第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190645

化学外加剂对砂浆流变性能的影响

张朝阳，喻建伟，孔祥明，蔡 熠

(清华大学土木工程系建筑材料所，北京 100084)

摘 要：研究了水胶比、聚羧酸减水剂(PCE)分子结构、高吸水性树脂(SAP)及阴离子型黏度调节剂(VMA)对砂浆流变性能的影响。结果表明：提升水胶比能降低砂浆的屈服应力和塑性黏度并提高其流动度保持能力。PCE 的掺入可显著降低砂浆的屈服应力且 PCE 侧链的空间位阻作用是一个主要原因。侧链抑制 PCE 在水泥颗粒表面的吸附。增加 PCE 侧链长度对水泥浆初始流变性影响较小。SAP 通过降低砂浆中自由水含量来提高其屈服应力和塑性黏度，其作用机理与降低水胶比的作用相似。VMA 在低掺量下通过桥接作用提高砂浆的屈服应力，但对塑性黏度影响不大；高掺量下，VMA 的桥接作用减弱却能大幅提高液相的黏度，因而对砂浆屈服应力的提升作用减弱而大幅提高其塑性黏度。

关键词：砂浆；流变性能；水胶比；聚羧酸减水剂；黏度调节剂
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0622–10
网络出版时间：2020–03–05



Effect of Chemical Admixtures on Rheological Properties of Mortars

ZHANG Chaoyang, *YU Jianwei*, *KONG Xiangming*, *CAI Yi*
(Institute of Building Materials, Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Effects of water-binder ratio, polycarboxylate superplasticizers (PCEs) with different molecular structures, super-absorbent polymer (SAP) and an anionic viscosity modifying agent (VMA) on the rheological properties of mortar were investigated. The results show that increasing the water-binder ratio simultaneously reduces the yield stress and plastic viscosity of mortar and increases the fluidity retention capacity. The addition of PCE reduces the yield stress of mortar and the steric hindrance induced by the side carbon chains is one of the main reasons for the dispersion effect of PCE. The side carbon chains inhibit the adsorption of PCE on the surface of cement particles. Increasing the length of the side chains of PCE has little effect on the initial rheology. SAP increases the yield stress and plastic viscosity of mortar by reducing its free water content, and its action mechanism is the same as reducing the water-binder ratio. VMA improves the yield stress of mortar due to the bridging effect at low dosages, but has little effect on the plastic viscosity. At high dosages, the bridging effect of VMA weakens but the viscosity of liquid phase greatly increases, thus decreasing the enhanced effect on the yield stress of mortar and greatly increasing the plastic viscosity of mortar.

Keywords: mortar; rheological property; water-to-binder ratio; polycarboxylate superplasticizers; viscosity modifying agent

对混凝土工作性能的调控是保证施工和后期性能的关键一环[1]。混凝土的工作性包括拌和、成型过程中的流动性、均匀性和稳定性[2]。混凝土可以看成一种由基质为砂浆，悬浮颗粒为大小不同、形状各异的粗骨料组成的悬浮体系，其流变性能主要由砂浆的性能来决定。因此，对于砂浆流变性能的调控是调控混凝土工作性的基础。

目前，描述砂浆流变性能的主要模型有 Bingham 模型($\tau=\tau_0+\mu\gamma$)和 H-B 模型($\tau=\tau_0+K\gamma^n$)。在 H-B 模型中，n>1 时，即浆体的黏度随着剪切速率的增加而上升，呈现剪切增稠的特性；n<1 时，浆体呈现剪切变稀的特性；n=1 时，H-B 模型就简化

收稿日期：2019–09–22。　修订日期：2019–11–27。
基金项目：科技部重点研发计划(2017YFB0310002)：长寿命混凝土制品关键材料及制备技术；国家自然科学基金面试项目(51778333)。
第一作者：张朝阳(1994—)，男，博士。
通信作者：孔祥明(1974—)，男，副教授。

Received date: 2019–09–22.　**Revised date:** 2019–11–27.
First author: ZHANG Chaoyang (1994–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 2223838237@qq.com
Correspondent author: KONG Xiangming (1974–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: kxm@mail.tsinghua.edu.cn

为 Bingham 模型[3]。砂浆的工作性能与两个流变参数密切相关，即屈服应力(τ_0)与塑性黏度(μ)。屈服应力代表了混凝土开始流动或者保持流动所需要的力，塑性黏度则代表了在混凝土剪切过程中剪切应力随剪切速率的增长率。通常，水泥基材料的流动度用新拌浆体流平后相互垂直方向上的直径的平均值来表示，且与其屈服应力的 5 次方呈倒数关系[4]，即屈服应力越大，流动度越小。对于水泥基材料而言，塑性黏度由分散相体积分数、粒径分布、颗粒间相互作用力、液相性质、水化程度等[5−6]决定，对浆体的流动速度[7]、抗离析性能[8]、泵送性能[9]以及成型后的表观质量[10]等有重要的影响。

Flatt 等[11]提出的 Yodel 模型给出了悬浮体系中屈服应力与分散体体积分数、颗粒形状及颗粒间作用力的关系。Krieger 与 Dougherty[12]给出半经验-半理论的 K-D 公式可用于描述黏度与分散体体积分数的关系。可以看出，悬浮体系的屈服应力主要由分散体体积分数、颗粒形状及颗粒间作用力决定，而塑性黏度则主要由分散体体积分数、颗粒形状及悬浮介质的黏度决定。

目前，化学外加剂是调控混凝土工作性的基本手段，常用的化学外加剂有减水剂和黏度调节剂。减水剂是一种能保持流动性不变时减少用水量，或保持用水量不变时改善流动性的混凝土外加剂[13]。高吸水性树脂(SAP)常用作混凝土内养护剂拌和掺入混凝土中，可有效减小混凝土的自收缩[14]。然而由于 SAP 极高的吸水性，其常对新拌混凝土的流变性产生显著影响。混凝土黏度调节剂(VMA)又称增黏剂，能够增加新拌混凝土的黏聚性和黏结力，减少组分的分离率，提高匀质性和硬化混凝土的性能[15]。常用的增黏剂有纤维素乙醚、聚乙烯醇、苯乙烯羟基聚合物、丙烯酸乳液、膨润土、硅灰等[16]。

在清楚认识减水剂特别是聚羧酸减水剂(PCE)以及黏度调节剂(VMA)的结构与应用性能的前提下，减水剂和 VMA 的应用，结合水灰比的调整，在理论上可以设计出满足各种流变要求的混凝土[1]。已有大量的文献报道了聚羧酸分子(PCE)结构对水泥基材料流变性能的影响规律及机理[17−20]。通过改变聚羧酸分子的主链长度、侧链密度和长度，Winnefeld 等[17]发现侧链密度低的 PCE 分散能力高，侧链较长的 PCE 分散能力低，而主链长度对 PCE 分散能力没有明显的影响。Yamada[18]则发现相同掺量时，长侧链 PCE 分子比短侧链 PCE 分子对水泥浆的分散能力更高，而较短的主链对 PCE 的分散性能有利。Ferrari[19]发现侧链短的 PCE 分散力强，但作用效果受离子强度影响大。此外，在方解石浆体中掺入一些吸附性不高、分散作用不强的 PCE 之后浆体的屈服应力降低，Ferrari 认为是游离在液相中的 PCE 分子起到了润滑作用。Lange[20]发现了类似的现象。蒋凌飞[1]的研究表明，浆体液相中的二价阳离子(如钙离子)会影响 PCE 的分散性能。较高浓度的钙离子通过产生 PCE 分子交联而导致其分散能力降低。PCE 结构中的聚氧乙烯侧链不仅起到引入水泥颗粒间空间位阻的作用，同时能有效地抑制因与钙离子络合而产生的 PCE 分子间的交联作用。侧链越长、侧链密度越大，抑制 PCE 分子交联作用越强。

Brumaud[21]研究了纤维素醚在水溶液中的流变行为。发现，在低于临界浓度时，纤维素醚只是起到吸水而增加水溶液黏度的作用，高于临界浓度后则在溶液中形成相互缠绕的结构，从而达到很强的保水作用。Sonebi[22]比较了韦伦胶和糖胶对水泥浆流变的影响，发现掺有糖胶的水泥浆的剪切变稀现象更明显，作者将其归因为糖胶的分子量比韦伦胶更高。同时作者还发现韦伦胶和糖胶对水泥浆黏度的提高比对屈服应力的提高更明显。Isik[23]发现黄原胶和淀粉醚的加入都能降低混凝土的泌水离析倾向。蒋凌飞[1]通过研究不同分子结构的 VMA 发现，VMA 对水泥颗粒的吸附以及 VMA 分子本身的流体力学体积是影响其保水调黏的两个关键因素。VMA 分子中应有较强的吸附锚固官能团以及较大流体力学体积的水化链段，以达到较高的保水调黏的作用。

目前关于聚羧酸分子(PCE)结构、黏度调节剂对砂浆流变的影响的研究多停留在对砂浆工作性、流动性等表观性能影响规律的描述。本工作中研究了不同分子结构的 PCE、SAP 和黏度调节剂 VMA 等几类典型化学外加剂对砂浆流变性的调控规律，进一步揭示其作用机理。

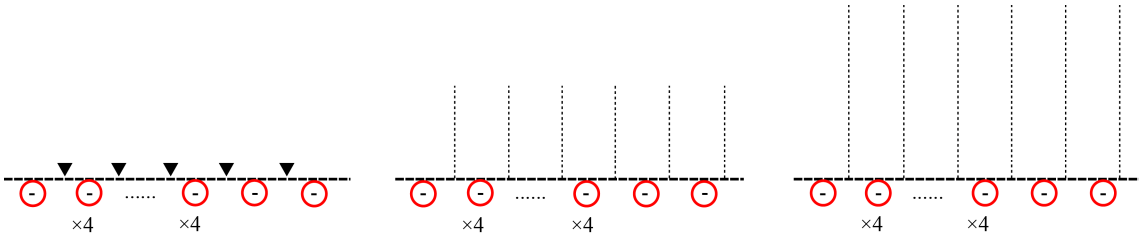
1　实验

1.1　原材料

使用了 3 种不同分子结构的聚羧酸减水剂(PCE)，吸附官能团均为羧基，分子结构和基本性质分别如图 1 和表 1 所示。图 1a 中 LPCE 为没有侧链的线性分子。图 1b 中 PCE2400 为侧链分子量为 2400 的梳型分子。图 1c 中 PCE4000 为侧链分子量为 4000 的梳型分子。此外，本研究中使用的超吸水树脂(SAP)粉末是丙烯酸与丙烯酰胺共聚的交联高分子，粒径为 180~420 μm。黏度调节剂 VMA 是

本研究组自行合成的一种丙烯酸阴离子共聚物，其分子量约 250.8 万。

所用的水泥是的 P·I 42.5 基准水泥(中联水泥有限公司)，符合 GB8076—2008 标准，其 Blaine 比表面积为 358 m^2/kg，化学组成和矿物组成如表 2 所示。水泥的矿物相组成通过 XRD Rietveld 精修定量方法来测定，化学成分通过 XRF 法分析测定。本研究采用的粉煤灰为 II 级粉煤灰。其化学组成如表 3 所示。采用的砂子由细砂(40~70 目，212~380 μm)、中砂(20~40 目，212~830 μm)及粗砂(10~20 目，830~1 700 μm)等质量配制而成，粒径筛分曲线见图 2。所有的实验都使用去离子水。



(a) LPCE (b) PCE2400 (c) PCE4000

LPCE: Without side chain; PCE2400 and PCE4000: molecular mass of side chain are 2 400 and 4 000 respectively.

图 1 聚羧酸减水剂分子结构示意图[24]

Fig. 1 Schematic diagrams of PCEs

表 1 减水剂的基本性质

Table 1 Basic properties of PCEs

PCE	Solid content/%	Average particle size/nm	M_w/(g·mol^{-1})	[COO$^-$]/(mmol·g^{-1})
LPCE	31.84	8.2	31 264	18.52
PCE2400	41.91	10.5	160 755	2.33
PCE4000	42.80	11.8	154 804	1.50

表 2 水泥的化学组成和矿物组成

Table 2 Chemical and mineralogical compositions of cement

Chemical composition	Mass fraction/%	Mineralogical composition	Mass fraction/%
SiO_2	22.15	C_3S	56.54
Al_2O_3	4.51	C_2S	20.87
Fe_2O_3	3.39	C_3A	6.22
CaO	65.36	C_4AF	10.31
MgO	2.31	$CaSO_4·nH_2O$	5.20
Na_2O_{eq}	0.49		
SO_3	0.46		
LOI	1.33		

表 3 粉煤灰的化学组成

Table 3 Chemical compositions of fly ash

Chemical composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2Oeq
Mass fraction/%	59.46	24.38	5.99	1.86	3.02	0.11	0.17

1.2 方法

1.2.1 新拌水泥浆流动度 新拌水泥浆的流动度根据 GB/T 8077—2012 测量。水泥净浆的水灰比均为 0.4，PCE 固体掺量为 0.1%~0.5%。净浆搅拌完毕后即倒入微坍落度仪中，提起微坍落度仪后浆体不再流淌时测量相互垂直方向的两个直径取平均值即为新拌水泥浆的流动度。

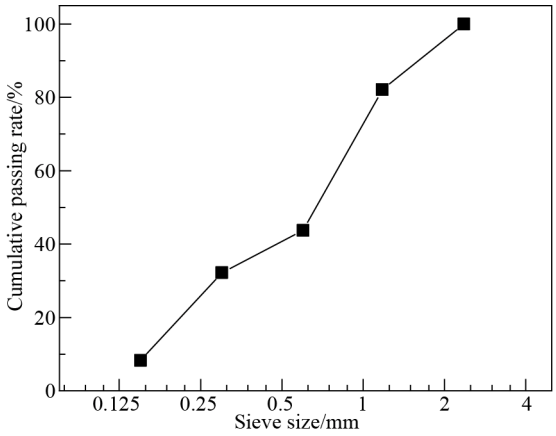


图 2 砂子的粒径筛分曲线

Fig. 2 Grain size distribution of sand

1.2.2 吸附量测试 使用离心机和总有机碳测定仪(TOC)测量 PCE 和 VMA 在水泥颗粒表面的吸附性能。PCE 各组净浆水灰比为 0.4，掺量分别为 0.1%，0.15%，0.2%，0.25%，0.3%，0.5%。VMA 各组净浆水灰比为 0.6，掺量分别为 0.02%，0.04%，0.1%，0.2%，0.4%，0.5%。具体操作流程如下：取 50 g 拌和均匀的净浆放入离心机中以 10 000×g 的加速度离心 5 min。取得上清液后用去离子水稀释一定倍数后放入 TOC 测定仪中测试有机碳含量，然后通过计算得出减水剂和 VMA 在水泥颗粒表面的吸附量。

1.2.3 砂浆流变性 砂浆的胶凝材料由基准水泥和粉煤灰按照 4:1 的质量比配置，胶砂比为 1.0:1.5。

研究水胶比对砂浆流变性能的影响时，水胶比分别为 0.40，0.45 和 0.60。研究 PCE 对砂浆流变性能的影响时，水胶比为 0.4，PCE 固体质量与胶凝材料的质量比分别为 0.1%、0.2%和 0.4%。研究 VMA 对砂浆流变性能的影响时，水胶比为 0.6，VMA 固体质量与胶凝材料的质量比分别为 0.1%、0.2%和 0.4%。拌和后的砂浆密封放置在 25 ℃的环境下养护，3 min 和 28 min 后各进行 1 次测试，加上搅拌的 2 min 时间，测试时间可认为分别为 5 min 和 30 min。

试验所用的流变仪为 BrookField RST 型流变仪，转子型号为 VT-40-20，测试程序如图 3 所示。减速段的剪切速率和剪切应力数据用于绘制流变曲线，然后使用 Bingham 模型拟合得到砂浆的屈服应力和塑性黏度。

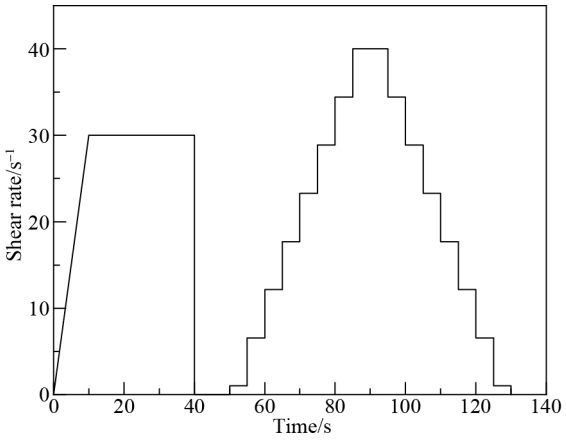


图 3　流变测试程序

Fig. 3　Measuring procedure of rheological curve

1.2.4　液相的黏度　　使用 NDJ-8S 型电子显示黏度计测试了 PCE 和 VMA 溶液的黏度与浓度的关系。溶液的浓度根据吸附量测量中 TOC 测试得到的结果确定，然后测量该浓度下溶液的黏度。

2　结果与讨论

2.1　水胶比对砂浆流变性的影响

不同水胶比的砂浆拌和 5 min 和 30 min 后的流变曲线和流变参数分别如图 4 和表 4 所示。可以看出，水泥砂浆是一种典型的 Bingham 流体，水胶比的增加同时降低砂浆的屈服应力和塑性黏度，这两个参数之间保持近似线性的关系。根据 Yodel 模型[11]和 K-D 公式[12]可以看出，悬浮分散体系的屈服应力和塑性黏度均随着固相体积分数降低而降低。用水量的增加显著降低了砂浆的固相体积分数，是砂浆屈服应力和塑性黏度降低的最主要原因。

同时，3 个水胶比的砂浆的塑性黏度在拌和 5 min 和 30 min 后基本不变。但砂浆的屈服应力随时间的变化与水胶比有关，水胶比为 0.4 时，砂浆的屈服应力随时间明显增加，表明砂浆的流动度降低；而水胶比为 0.6 时，砂浆的屈服应力在 30 min 内几乎不变，表明砂浆的水胶比越高，其早期流动度变化越小。

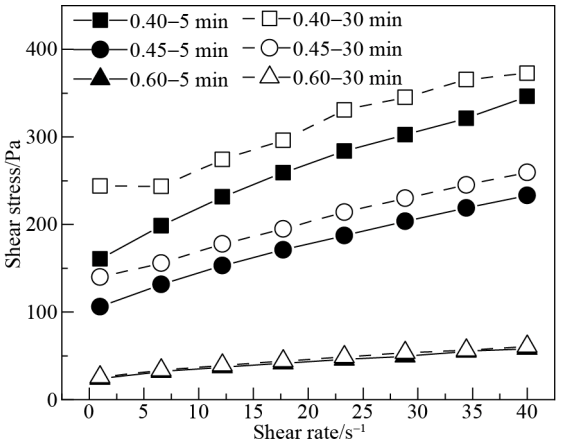


图 4　水胶比对砂浆流变曲线的影响

Fig. 4　Influence of water-binder ratio on rheology of mortar

表 4　水胶比对砂浆流变参数的影响

Table 4　Influence of water-binder ratio on rheological parameters of mortar

Water-binder ratio	τ/Pa		μ/(Pa·s)	
	5 min	30 min	5 min	30 min
0.40	188.64	257.16	4.01	4.20
0.45	121.23	153.88	2.90	2.84
0.60	26.13	27.28	0.82	0.86

τ and μ are yield stress and plastic viscosity, respectively.

2.2　PCE 对新拌水泥浆流动度的影响

PCE 对新拌水泥浆流动度的影响如图 5 所示。新拌水泥浆的流动度随着 PCE 掺量的升高先线性增加，之后趋于平缓，达到饱和掺量后维持不变。此外，带侧链的 PCE2400 和 PCE4000 分散效果优于无侧链的 LPCE，这是因为伸长在溶液中的侧链起到空间位阻的作用，阻碍水泥颗粒相互靠近。PCE2400 和 PCE4000 的分散效果差异不大，说明侧链长度的影响不明显。

根据流动度测试结果，选取 0.1%、0.2%和 0.4%的 PCE 掺量作为研究砂浆流变性的掺量。这 3 个掺量分别对应着线性上升阶段的不饱和掺量点、临近平台的临界点以及饱和掺量点。

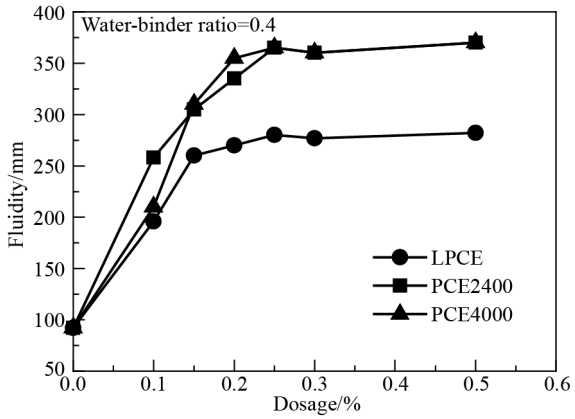


图 5 PCE 对新拌水泥浆流动度的影响

Fig. 5 Effect of PCEs on the fluidity of fresh cement pastes

2.3 PCE 在水泥颗粒表面的吸附

图 6 为 PCE 在水泥颗粒表面的吸附曲线。可以看出，不带侧链的 LPCE 吸附量大于带侧链的 PCE2400 和 PCE4000，而短侧链的 PCE2400 吸附量大于长侧链的 PCE4000。这说明侧链起到空间位阻作用的同时，还起到抑制 PCE 分子在水泥颗粒表面吸附的作用。在掺量为 0.5%时，LPCE 在水泥颗粒表面的吸附量为 4.48 mg/g，吸附率接近 90%。同掺量下，PCE2400 和 PCE4000 的吸附率分别为 50%和 40%。

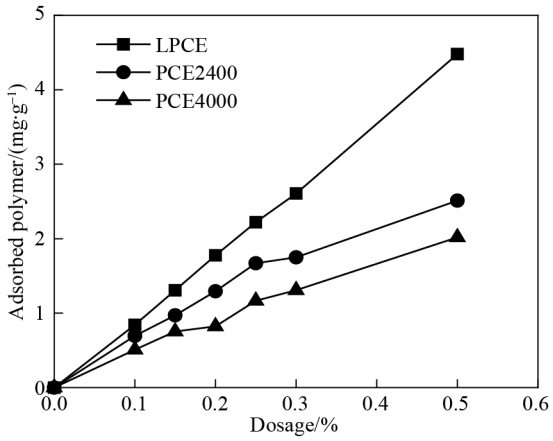
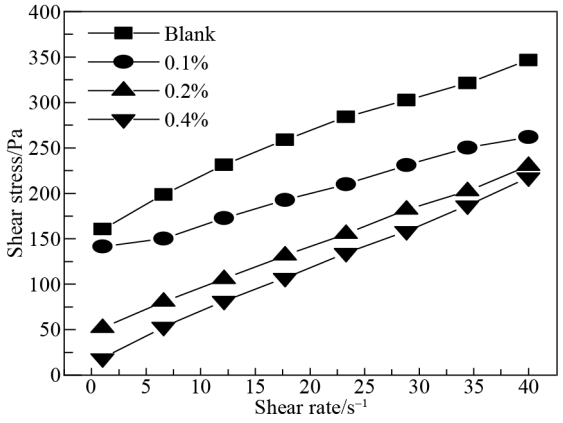


图 6 PCE 在水泥颗粒表面的吸附曲线

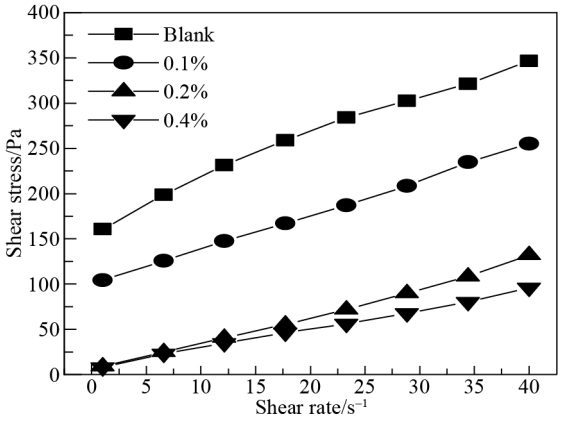
Fig. 6 Adsorption isotherms of PCEs on the surface of cement grains

2.4 PCE 对砂浆流变性能的影响

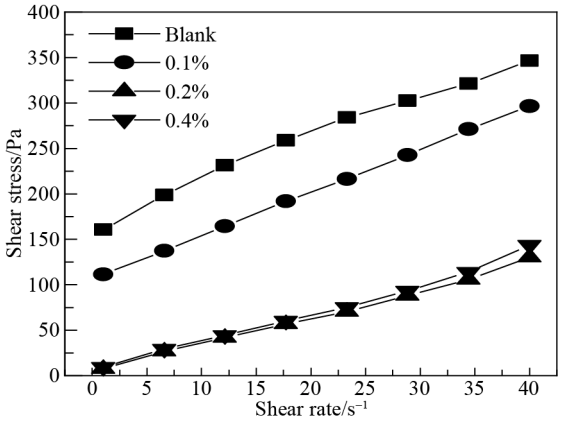
含有 PCE 的砂浆拌和 5 min 后的流变曲线和流变参数分别如图 7 和表 5 所示。可以看出，掺量为 0.1%时，PCE 的掺入明显降低砂浆的屈服应力。掺量增加到 0.2%时，砂浆的屈服应力进一步降低，且含有 PCE2400 和 PCE4000 的砂浆的屈服应力已经



(a) LPCE



(b) PCE2400



(c) PCE4000

图 7 含有 PCE 的砂浆拌和 5 min 后的流变曲线

Fig. 7 Rheological curves of mortars containing PCEs after 5 min

表 5 含有 PCE 的砂浆拌和 5 min 后的流变参数

Table 5 Rheological parameters of mortars containing PCEs after 5 min

Dosage/%	τ/Pa			μ/(Pa·s)		
	LPCE	PCE2400	PCE4000	LPCE	PCE2400	PCE4000
0.1	134.04	99.02	106.63	3.28	3.88	4.75
0.2	50.10	3.29	4.39	4.51	3.08	3.00
0.4	18.04	7.07	4.25	4.95	2.16	3.26

T and μ of blank sample are 188.64 Pa and 4.01 Pa·s, respectively.

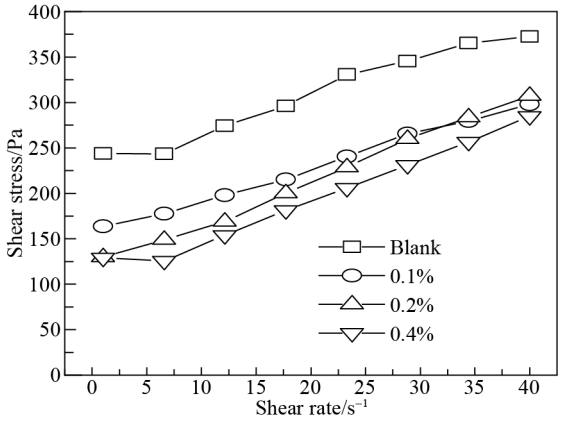
接近于零。掺量增加到 0.4%时，含有 PCE2400 和 PCE4000 的砂浆的屈服应力不再随掺量的增加而变化，这与流动度曲线的平台段一致。总的来说，PCE 降低屈服应力的能力依次为：PCE2400≈PCE4000> LPCE。PCE 对砂浆塑性黏度的影响规律与其分子结构和掺量有关。如表 5 所示，线性分子 LPCE 在低掺量(0.1%)下略微降低砂浆的塑性黏度，高掺量(0.2%，0.4%)下提高砂浆的塑性黏度。梳形分子 PCE2400 和 PCE4000 在低掺量(0.1%)下对砂浆的塑性黏度影响不大。但在高掺量下，PCE2400 和 PCE4000 在降低砂浆屈服应力的同时也明显降低了砂浆的塑性黏度。这是因为 PCE2400 和 PCE4000 分子的侧链增大水泥颗粒间距并阻止钙矾石棒状晶体之间的搭接，从而降低固体颗粒之间的相互作用力。

图 8 和表 6 所示为含有 PCE 的砂浆拌和 30 min 后，PCE 的分子结构对砂浆流动性保持能力的影响。对比表 5 和表 6 可以看出，空白砂浆的屈服应力 30 min 内由 189 Pa 增加到 257 Pa，说明流动度随着时间降低，这可能是棒状钙矾石的生成和交错导致的。含有 LPCE、PCE2400 以及 PCE4000 的砂浆的屈服应力在 30 min 内也随着掺量增加而表现出不同程度的提高，但是含有高掺量(0.2%，0.4%)聚羧酸减水剂的砂浆 30min 的屈服应力仍然远低于空白砂浆。这说明含有减水剂的砂浆 30 min 时仍保持较大的流动度，作用效果顺序为 PCE2400≈PCE4000>LPCE。

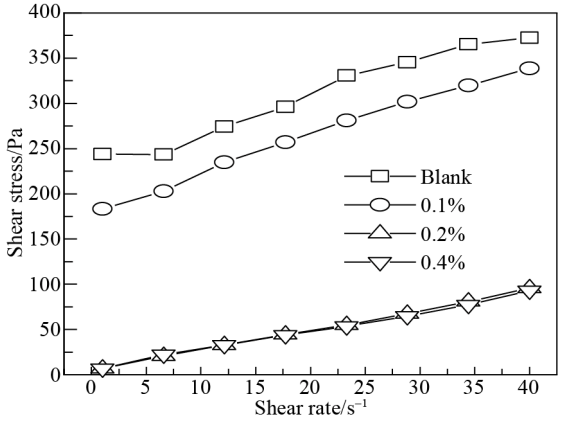
水泥基材料流变性随时间的变化与水泥水化进程密切相关[6]。由于聚羧酸减水剂对水泥水化有明显抑制作用[25]，因此含有 PCE 的砂浆在 30 min 时仍有较大的流动度。此外，3 种 PCE 中，含有 LPCE 的砂浆的屈服应力在 30 min 内提高最明显。这是因为 LPCE 是没有侧链的线性分子，吸附在钙矾石表面以后无法阻止其形成物理搭接。而 PCE2400 和 PCE4000 均为梳形分子，吸附在钙矾石上以后减水剂分子的侧链能有效地阻止棒状晶体的搭接，因此砂浆的流动度变化更小。

2.5　SAP 对砂浆流变性的影响

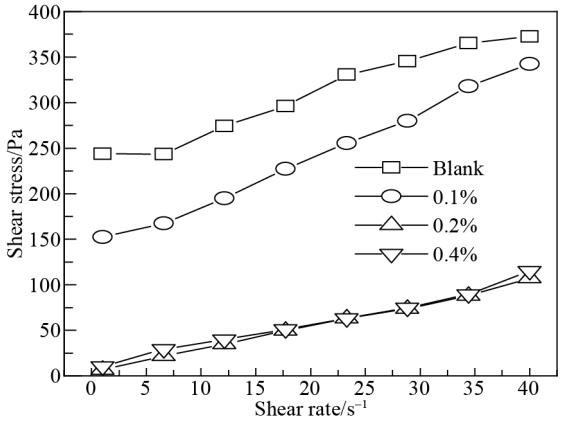
图 9 和表 7 给出了含有高吸水性树脂(SAP)的砂浆的流变曲线和流变参数。可以看出，在水胶比 0.6 的砂浆中掺入 SAP 之后，屈服应力和塑性黏度都随着其掺量的增加而升高，而且 SAP 的掺入对砂浆的流动度保持能力没有明显影响。SAP 的成分是丙烯



(a) LPCE



(b) PCE2400



(c) PCE4000

图 8　含有 PCE 的砂浆拌和 30min 后的流变曲线

Fig. 8　Rheological curves of mortars containing PCEs after 30 min

表 6　含有 PCE 的砂浆拌和 30 min 后的流变参数

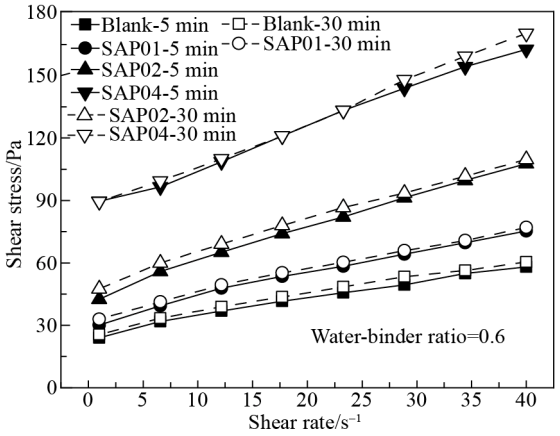
Table 6　Rheological parameters of mortars containing PCEs after 30 min

Dosage/%	τ/Pa			μ/(Pa·s)		
	LPCE	PCE2400	PCE4000	LPCE	PCE2400	PCE4000
0.1	156.27	181.62	138.61	3.58	4.06	5.05
0.2	118.67	4.92	4.63	4.75	2.22	2.49
0.4	96.31	6.22	8.75	4.70	2.10	2.46

τ and μ of blank sample are 257.16 Pa and 4.20 Pa·s, respectively.

酸-丙烯酰胺的共聚物，有很强的吸水性能。张珍林[14]研究发现 SAP 在饱和石灰水中的吸水量为其自身质量的 25 倍，并观测到吸水 25 倍后的 SAP 颗粒粒径约为 1 mm。可以认为在砂浆中加入 SAP 后，起到降低砂浆中自由水含量的作用。

按照 25 倍的吸水量可以算出水泥质量 0.1%、0.2%、0.4%的 SAP 掺入水胶比 0.6 的砂浆后对应的分别是水胶比为 0.57、0.55 以及 0.50 的砂浆。从图 10 可以看出，将掺有 SAP 的砂浆流变参数与不同水胶比的砂浆流变参数相比，掺入 SAP 的砂浆的屈服应力-黏度曲线略低于不同水胶比的砂浆的屈服应力-黏度曲线。这说明 SAP 主要通过降低砂浆中的自由水含量来改善其流变性能，此外吸水后的 SAP 凝胶也起到了轻微的润滑作用。



SAP01, SAP02, SAP04 are mortars with 0.1%, 0.2% and 0.4% super-absorbent polymer (SAP), respectively.

图 9 含有 SAP 的砂浆的流变曲线

Fig. 9 Rheological curves of mortars containing SAP

表 7 含有 SAP 的砂浆的流变参数

Table 7 Rheological parameters of mortars containing SAP

Dosage/%	τ/Pa		μ/(Pa·s)	
	5 min	30 min	5 min	30 min
0.0	26.13	27.28	0.82	0.86
0.1	31.99	34.25	1.11	1.09
0.2	43.91	48.95	1.63	1.55
0.4	84.11	85.42	2.01	2.12

2.6 VMA 在水泥颗粒表面的吸附

图 11 为 VMA 在水泥颗粒表面的吸附曲线。可以看出，VMA 在水泥颗粒表面的吸附量随着掺量的增加而升高，这是因为 VMA 分子带有大量的负电荷。但随着掺量的增加，VMA 吸附的比例逐渐降低。在掺量为 0.5%时，水泥颗粒表面吸附量为 3.56 mg/g，吸附率为 71%。此时既有大量的分子吸附在水泥颗粒表面，也有相当量的 VMA 分子游离在液相中。VMA 是大分子聚合物，会对液相的性质产生明显的影响。

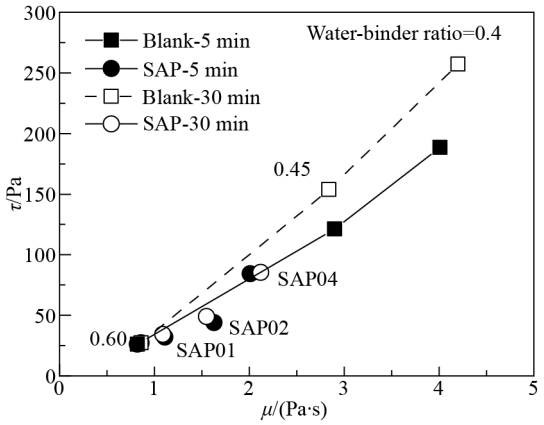


图 10 SAP 和水胶比对砂浆流变参数的影响

Fig. 10 Effects of SAP and water-binder ratio on the rheological parameters of mortar

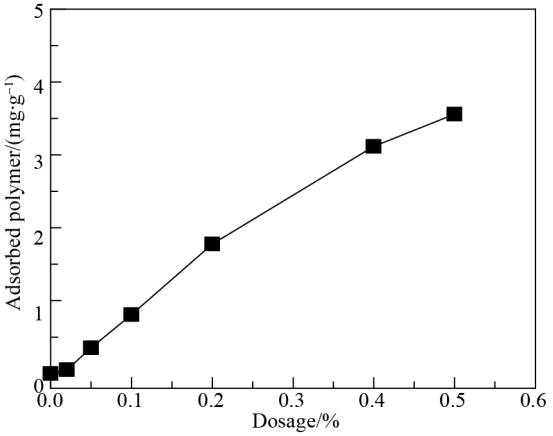


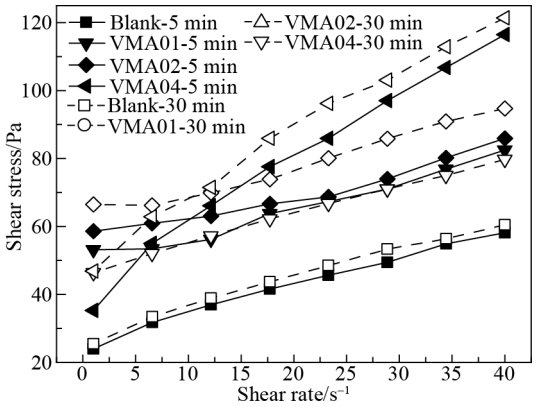
图 11 VMA 在水泥颗粒表面的吸附曲线

Fig. 11 Adsorption isotherms of VMA on the surface of cement grains

2.7 VMA 对砂浆流变性的影响

图 12 和表 8 给出了含有 VMA 的砂浆的流变曲线和流变参数。可以看出，在低掺量下(0.1%)，VMA 明显提高砂浆的屈服应力而对其塑性黏度没有明显影响。掺量达到 0.2%后，砂浆的屈服应力没有明显提升，反而随着 VMA 掺量提高而略有降低；而砂浆的塑性黏度随着 VMA 掺量的增加显著提高。此外，VMA 对砂浆的流动度保持能力影响不大。

VMA 是一种大分子吸附型增黏剂，加入浆体中以后会吸附到水泥颗粒表面。VMA 在水泥浆体中的吸附形式如图 13 所示。低掺量下，VMA 在水泥颗粒间起到桥接作用，使水泥浆的屈服应力提高。



VMA01, VMA02, VMA04 are mortars with 0.1%, 0.2%, 0.4% viscosity modifying agent (VMA), respectively.

图 12　含有 VMA 的砂浆的流变曲线

Fig. 12　Rheological curves of mortars containing VMA

表 8　含有 VMA 的砂浆的流变参数

Table 8　Rheological parameters of mortars containing VMA

Dosage/%	τ/Pa		μ/(Pa·s)	
	5 min	30 min	5 min	30 min
0.0	26.13	27.28	0.82	0.86
0.1	47.08	47.27	0.87	0.82
0.2	49.27	62.07	0.90	0.80
0.4	39.36	49.17	1.98	1.87

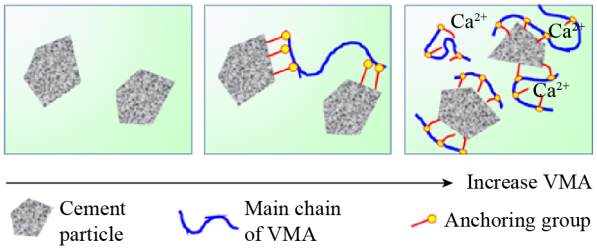


图 13　VMA 在水泥颗粒上吸附形式示意图

Fig. 13　Schematic diagram of the adsorption form of VMA on cement particles

随着掺量的增加，增加的 VMA 更多的存在于液相中，而原本在多个水泥颗粒表面桥接的聚合物分子链卷曲到少量颗粒甚至只在一个颗粒的表面。颗粒间桥接作用减弱后，砂浆的屈服应力随之降低。卷曲的 VMA 分子增加了悬浮基质间的摩擦，且分散在液相中的 VMA 分子也增加了液相的黏度，进而使砂浆的塑性黏度上升。

悬浮分散体系的黏度与分散相的体积分数和分散介质的黏度密切相关[26–28]。在不改变水胶比的情况下，分散相的体积分数不会因少量化学外加剂的掺入而明显改变，液相的黏度则有可能受到化学外加剂的影响进而改变砂浆的塑性黏度。因此，我们测量了 PCE 和 VMA 溶液的黏度，如图 14 所示。可以看出，随着 PCE 浓度的增加，溶液的黏度几乎不发生变化。而随着 VMA 浓度的增加，溶液的黏度快速增加。这说明了高掺量下 VMA 明显增大砂浆塑性黏度的原因是残存在液相中的 VMA 分子提高了砂浆中液相的黏度，从而增加了整个体系的黏度。

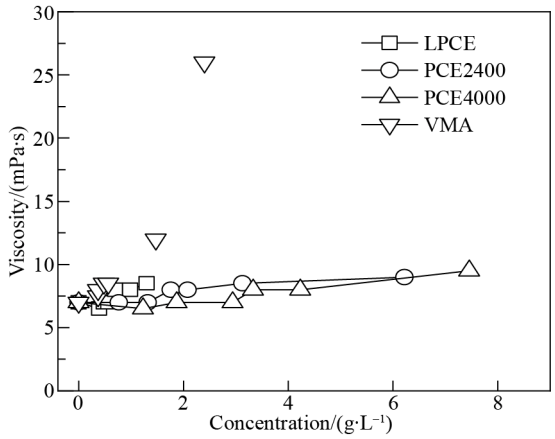


图 14　PCE 和 VMA 溶液的黏度

Fig. 14　Viscosity of PCEs and VMA solutions

2.8　讨论

综合以上结果与讨论，列出了水胶比以及化学外加剂对砂浆流变性能调控示意图，如图 15 所示。水胶比和 SAP 通过改变砂浆中自由水的含量来改变其流变性能，水胶比的降低或者 SAP 的掺入都会减少砂浆中自由水的含量，进而提高其屈服应力和塑性黏度。PCE 则吸附在水泥颗粒表面，通过静电作用打开絮凝结构而改善砂浆的流动性。此外，PCE 中的侧链的空间位阻作用也是其改善流动性的一个重要原因，这一点在不带侧链的 LPCE 与带侧链的 PCE2400 和 PCE4000 分散效果的差异中得到明显地体现。

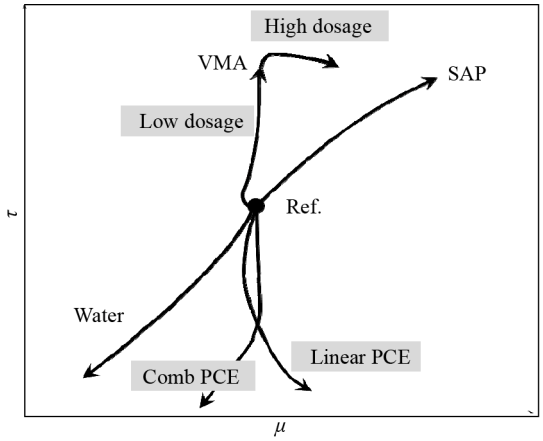


图 15　不同因素对砂浆流变性能的影响示意图

Fig. 15　Schematic graph of effect of different constituents on the rheological properties of mortar

增黏剂 VMA 的作用效果与其掺量有关。低掺量下，VMA 通过桥接水泥颗粒而增加砂浆的屈服应力。随着掺量的提高，VMA 分子由在多个颗粒表面桥接转变为卷曲到少量颗粒甚至只在一个颗粒的表面的状态，导致其对砂浆屈服应力的增强作用有所降低。此外，随着掺量的升高，越来越多的 VMA 分子存在于液相，使液相的黏度大幅提高，进而导致砂浆的黏度增加。

水胶比、SAP、PCE 以及 VMA 等各种因素对砂浆的屈服应力、塑性黏度等流变参数的影响不尽相同，从而导致砂浆表现出不同的工作性。水胶比的增大、带侧链的 PCE 减水剂的掺入均降低砂浆的屈服应力和塑性黏度，意味着砂浆的流动速度更快。但屈服应力和塑性黏度过低则容易导致砂浆出现泌水、离析的现象。SAP 以及足量 VMA 的掺入提高砂浆的塑性黏度，使得砂浆的黏度更高、匀质性更好，但不利于混凝土拌和过程中气泡的排出，也不利于泵送施工。因此，合理运用水胶比以及掺加多种化学外加剂来调控砂浆、混凝土的工作性能至关重要。

3 结论

1) 水泥砂浆是典型的 Bingham 流体。随着水灰比的提高，砂浆中固相体积分数减小，从而导致砂浆的屈服应力和塑性黏度减小。此外，水胶比越高，砂浆的流动度经时损失越小。

2) 梳状 PCE 侧链产生的空间位阻作用是 PCE 分散作用的一个重要因素。梳状 PCE 分子中的侧链会抑制 PCE 在水泥颗粒表面的吸附。

3) SAP 通过降低砂浆中自由水含量而提高砂浆的屈服应力和塑性黏度。SAP 对砂浆流变性的影响主要是由于其快速大量吸水，改变了新拌砂浆的实际水胶比所致。阴离子型增粘剂 VMA 在低掺量下通过桥接作用提高砂浆的屈服应力，但对塑性黏度影响不大；高掺量下，VMA 对水泥颗粒间的桥接作用减弱，但大幅提高砂浆中液相的黏度，因而对砂浆屈服应力的增强作用减弱而大幅提高砂浆的塑性黏度。

参考文献:

[1] 蒋凌飞. 聚羧酸减水剂、调粘剂和成核早强剂的结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
JIANG Lingfei. Study on the structure-property relationships of polycarboxylate superplasticizer, viscosity modifying agent on nucleation accelerator (dissertation, in Chinese). Beijing: Tsinghua University, 2017.

[2] 黄大能, 谢尧生. 新拌混凝土的流变概念[J]. 硅酸盐学报, 1984(3): 35–39.
HUANG Daneng, XIE Yaosheng. J Chin Ceram Soc, 1984(3): 35–39.

[3] PAPO A. Rheological models for cement pastes[J]. Mater Struct, 1988, 21(1): 41–46.

[4] ROUSSEL N, STEFANI C, LEROY R. From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests[J]. Cem Concr Res, 2005, 35: 817–822.

[5] 张艳荣. 水泥—化学外加剂—水分散体系早期微结构与流变性[D]. 北京: 清华大学, 2014.
ZHANG Yanrong. Study on the microstructure and rheological properties of cement-chemical admixtures-water dispersion system at early stage (dissertation, in Chinese). Beijing: Tsinghua University, 2014.

[6] KONG Xiangming, ZHANG Yanrong, HOU Shanshan. Study on the rheological properties of Portland cement pastes with polycarboxylate superplasticizers[J]. Rheol Acta, 2013, 52: 707–718.

[7] KOVLER K, ROUSSEL N. Properties of fresh and hardened concrete[J]. Cem Concr Res, 2011, 41: 775–792.

[8] LIU Yu, HAN Jianguo, LI Mengyuan, et al. Effect of a nanoscale viscosity modifier on rheological properties of cement pastes and mechanical properties of mortars[J]. Constr Build Mater, 2018, 190: 255–264.

[9] 晏吉卫, 李立辉, 田波. 降粘剂对混凝土拌合物流变性及可泵性影响的研究[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2017(8): 34–37.
YAN Jiwei, LI Lihui, TIAN Bo. J Highw Transp Res Dev (in Chinese), 2017(8): 34–37.

[10] 尉洪利, 秦佳, 吴德通, 等. 砂浆塑性黏度对自密实清水混凝土表观性能的影响[J]. 土木工程, 2018, 7(1): 109–116.
WEI Hongli, QIN Jia, WU Detong, et al. J Civil Eng (in Chinese), 2018, 7(1): 109–116.

[11] FLATT R J, BOWEN P. Yodel: A yield stress model for suspensions[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 89(4):1244–1256.

[12] KRIEGER I M, DOUGHERTY T J. A Mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. Trans Soc Rheo, 1959, 3(1): 137–152.

[13] 孔祥明, 曹恩祥, 侯珊珊. 聚羧酸减水剂的研究进展[J]. 混凝土世界, 2010(5): 28–37.
KONG Xiangming, CAO Enxiang, HOU Shanshan. China Concr (in Chinese), 2010(5): 28–37.

[14] 张珍林. 高吸水性树脂对高强混凝土早期减缩效果及机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
ZHANG Zhenlin. Investigation on the shrinkage-reducing effect of super-absorbent polymer in high-strength concrete and its mechanism (dissertation, in Chinese). Beijing: Tsinghua University, 2013.

[15] 宋作宝. 混凝土增粘剂的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.
SONG Zuobao. the research of viscosity-modifying admixture of concrete (dissertation, in Chinese). Beijing: Beijing University of Technology, 2003.

[16] 钟世云, 袁华. 聚合物在混凝土中的应用[M]. 化学工业出版社, 2003.

[17] WINNEFELD F, BECKER S, PAKUSCH J. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cem Concr Comp, 2007, 29(4): 251–262.

[18] YAMADA K, TAKAHASHI T, HANEHARA S, MATSUHISA M.

Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 197–207.

[19] FERRARI L, KAUFMANN J, WINNEFELD F, et al. Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(10): 1058–1066.

[20] LANGE A, HIRATA T, PLANK J. The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism[J]. ACI Spec Publ, 2012, 288: 435–449.

[21] BRUMAUD C, BESSAIES-BEY H, MOHLER C. Cellulose ethers and water retention[J]. Cem Concr Res, 2013, 53: 176–184.

[22] SONEBI M. Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash[J]. Cem Concr Res, 2006, 36: 1609–1618.

[23] ISIK I E, OZKUL M H. Utilization of polysaccharides as viscosity modifying agent in self-compacting concrete[J]. Constr Build Mater, 2014, 72: 239–247.

[24] 蔡熠. 混凝土工作性及早期强度调控外加剂的应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.
CAI Yi. Study on the Application of Admixtures for Adjusting Workability and Early Strength of Concrete (dissertation, in Chinese). Beijing: Tsinghua University, 2018.

[25] KREPPELT F, WEIBEL M, ZAMPINI D, ROMER M. Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces—a study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures[J]. Cem Concr Res, 2002, 32: 187–198.

[26] BRINKMAN H C. The viscosity of concentrated suspensions and solutions[J]. J Chem Phys, 1952, 20(4): 571–571.

[27] VAND V. Viscosity of solutions and suspensions. II. Experimental determination of the viscosity–concentration function of spherical suspensions[J]. J Phys Chem C, 1948, 52(2): 300–314.

[28] THOMAS D G. Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles[J]. J Colloid Sci, 1965, 20(3): 267–277.