第 48 卷第 8 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 8
2020 年 8 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　August，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190868

季铵盐对聚羧酸减水剂在水泥-蒙脱土表面吸附的影响

黄　振[1]，杨　勇[1]，舒　鑫[1,2]，冉千平[1,2]

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室，江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103；
2. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189)

摘　要：采用紫外标记技术对聚羧酸分子的紫外吸收进行增强，进而采用紫外吸收光谱与总有机碳分析联用的技术，有效地区分聚羧酸分子与季铵盐阳离子分子同时存在时各自的吸附行为，并对 3 种典型结构的季铵盐阳离子与聚羧酸减水剂在水泥-蒙脱土体系吸附行为的相互影响进行了系统研究。结果表明：小分子季铵盐对聚羧酸在水泥表面的吸附无影响，双子型季铵盐掺量达到 2.5×10^{-4} 后会促进聚羧酸吸附，聚合物季铵盐则会抑制聚羧酸减水剂在水泥表面的吸附；3 种季铵盐在达到一定掺量后，均能有效抑制聚羧酸减水剂在蒙脱土表面的吸附，其中双子型季铵盐和聚合物季铵盐效果更加明显，双子型季铵盐在低掺量下的抑制效果更明显，高掺量下聚合物季铵盐则体现出更优的抑制效果。

关键词：聚羧酸减水剂；黏土；季铵盐；吸附牺牲剂；吸附
中图分类号：TU528.042.2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)08–1310–07
网络出版时间：2020–06–23



Effect of Quaternary Ammonium Salt on Adsorption Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizers on Surface of Cement and Montmorillonite

HUANG Zhen[1], *YANG Yong*[1], *SHU Xin*[1,2], *RAN Qianping*[1,2]
(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211103, China; 2. School of Materials Science and Engineering. Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Ultraviolet labeling technology was used to enhance the ultraviolet absorption of polycarboxylate, and then the technology of ultraviolet absorption spectrum and total organic carbon analysis is used together to effectively distinguish respective adsorption behavior of polycarboxylate and quaternary ammonium salt cation molecules when they exist at the same time, and the interaction between three typical quaternary ammonium salt cations and polycarboxylate in cement montmorillonite system is studied systematically. The results show that the adsorption of polycarboxylate on the cement surface is not affected by the small molecular quaternary ammonium salt, the Gemini quaternary ammonium salt can promote the adsorption of polycarboxylate, the polymer quaternary ammonium salt can inhibit the adsorption of polycarboxylate water reducer on the cement surface. And the three quaternary ammonium salts can effectively inhibit the adsorption of polycarboxylate water reducer on the surface of montmorillonite when doped as 2.5×10^{-4}. The effect of Gemini quaternary ammonium salt and polymer quaternary ammonium salt is more obvious. The inhibition effect of Gemini quaternary ammonium salt is stronger at low dosage, while the inhibition effect of polymer quaternary ammonium salt at high dosage is better.

Keywords: polycarboxylate superplasticizer; clay; quaternary ammonium; adsorption sacrificial agent; adsorption

聚羧酸减水剂自从 20 世纪 90 年代问世以来，以其减水率高、保坍性能好，易于功能化，生产过程绿色环保等诸多优点得到了广泛应用[1–2]。多年来的学界研究及应用实践也发现聚羧酸具有的一些制约其进一步应用的缺陷，比如聚羧酸减水剂的分散性能受黏土，主要是蒙脱土的影响巨大[3]。近年来随着优质砂石材料的不断消耗，低品位骨料和机制砂的使用率越来越高，这些骨料中含有大量黏

收稿日期：2019–12–30。　修订日期：2020–02–15。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310100)。
第一作者：黄　振(1986—)，男，硕士，高级工程师。
通信作者：杨　勇(1983—)，男，硕士，教授级高级工程师。

Received date: 2019–12–30.　**Revised date:** 2020–02–15.
First author: HUANG Zhen (1986−), male, Senior Engineer.
E-mail: huangzhen@cnjsjk.cn
Correspondent authors: YANG Yong (1983−), male, Professor.
E-mail: yangyong@cnjsjk.cn

土，对聚羧酸减水剂的分散性造成了严重影响，如何抑制黏土对聚羧酸减水剂的负面效应已成为亟待解决的科学问题[4]。

研究表明，聚羧酸分子结构中的聚氧乙烯侧链与黏土的插层结合是其分散性降低的主要原因[5]。对此，学界和工业界均提出了一些解决手段，有报道称开发出不含聚氧乙烯侧链的减水剂，对黏土有一定抵抗效果，但这种减水剂的侧链太短，空间位阻小，分散性能较差[6]。工业界一般采用水洗骨料或添加过量减水剂的办法，但这些手段一方面会增加施工环节和成本，另一方面也极易造成混凝土的离析泌水，影响其后期的抗压强度和耐久性。添加少量的抗泥剂，与减水剂复配作为吸附牺牲剂，可以产生不错的效果，目前已经进行了广泛研究[7–8]。

目前关于吸附牺牲剂(主要为一些阳离子季铵盐小分子或聚合物)的研究主要关注于分子结构合成以及其抗黏土性能测试，对于其对聚羧酸分子吸附行为的影响的报道尚不多见[9–10]。这是由于目前的吸附测试一般采用总有机碳分析方法，对两种有机物复配使用时，只能测得总体的吸附情况，对减水剂及牺牲剂独自的吸附行为难以给出答案。但是，实际使用时，减水剂的吸附行为如何受到牺牲剂的影响是应关注的重要问题。吸附是分散的前提，厘清牺牲剂对聚羧酸吸附的影响不仅具有理论价值，对于牺牲剂的结构设计、合成开发、正确使用也具有重要的现实意义。

通过聚羧酸紫外标记技术，在减水剂分子结构中引入极少量的紫外生色团，在不影响其基本吸附行为的前提下，显著增强了其紫外吸收强度，这样可以通过紫外吸收光谱测出两种有机分子复配时聚羧酸的吸附量，而联合使用总有机碳分析则能得到减水剂分子与牺牲剂分子总体吸附量，通过二者差减可得到牺牲剂分子的吸附量，这样就能够对牺牲剂分子与减水剂分子各自的吸附行为以及相互影响规律进行分析。

1　实验

1.1　原料

甲基三乙基氯化铵(MTECl，98%)、氯化六甲二铵二水合物(HMTCl，99%)、聚二烯二甲基氯化铵溶液[PDADMC，M_w<100 000，35%，100~200 cP (25 ℃)]，购自于阿拉丁试剂。PCE 聚羧酸减水剂(M_w=30 400，固体含量 50%)江苏苏博特新材料股份有限公司。

水泥，江南小野田 P·O 52.5 水泥，其勃氏比表面积为 354 m^2/kg，Zeta 电位为 2.05 mV，化学成分见表 1。

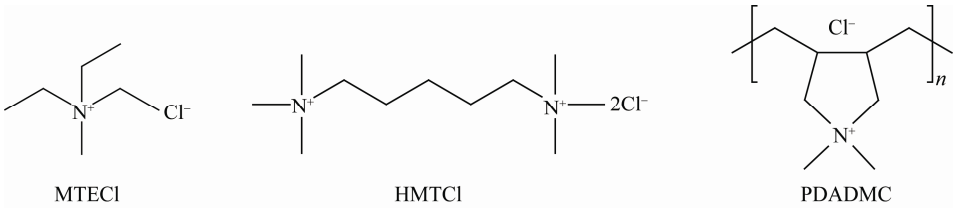


图 1　季铵盐的分子结构式

Fig. 1　Molecular structure of three quaternary ammonium salts

表 1　水泥的化学成分

Table 1　Chemical composition of cement　　*w*/%

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O_{eq}	SO_3	Loss
21.29	4.97	61.68	2.68	3.33	0.41	2.61	2.71

w is mass fraction.

蒙脱土，购自于麦克林试剂，其 BET 比表面积为 322 m^2/g，Zeta 电位为–17.67 mV，化学成分见表 2。

1.2　测试方法

采用差减法测定了 3 种季铵盐牺牲剂与聚羧酸减水剂在蒙脱土和水泥粒子表面的吸附，为了与实际测试净浆条件相一致，测试蒙脱土和水泥粒子表面的吸附采用不同水灰比。

表 2　蒙脱土的物理性能和化学成分

Table 2　Physical property and chemical composition of montmorillonite

BET surface/(m^2·g^{-1})	Chemical composition *w*/%					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O
322	68.1	19.0	3.67	2.44	2.7	3.02

1) 在水泥粒子表面的相互吸附行为称取 300 g 水泥，加入适量减水剂及牺牲剂(用水稀释到 87 g)，磁力搅拌 4 min 后，离心处理(10 000 r/min，2 min)吸取上清液，用紫外光谱仪测试出增强后的聚羧酸在水泥粒子上的吸附量。同时，将上清液稀释 10 倍后，用总有机碳分析仪测量总有机碳含量，同时测试空白对比样的总有机碳含量，两者差值即为聚羧酸和牺牲剂在水泥粒子上的总吸附量。总吸附量减去聚羧酸吸附量即得到牺牲剂的吸附量。

2) 在蒙脱土表面的相互吸附行为称取 3 g 蒙脱土，加入适量减水剂及牺牲剂(用水稀释到 87 g)，磁力搅拌 4 min 后，离心处理(10 000 r/min，2 min)吸取上清液，用紫外光谱仪（TU-1800 紫外可见分光光度计，北京普析仪器）测试出增强后的聚羧酸在蒙脱土上的吸附量。同时，将上清液稀释 10 倍后，用总有机碳分析仪(multi N/C 3100 TOC，德国耶拿)测量总有机碳含量，同时测试空白对比样的总有机碳含量，两者差值即为聚羧酸和牺牲剂在蒙脱土上的总吸附量。总吸附量减去聚羧酸吸附量即得到牺牲剂的吸附量。

水泥净浆流动度测试按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中规定的相关标准执行(将 300 g 水泥替换 3 g 为蒙脱土(内掺法)，水灰比仍 0.29，减水剂掺量均为 0.22%)。3 种季铵盐分别以 0.01%、0.02%和 0.03%的掺量与减水剂复配掺入。上述所有掺量均为折固掺量。

2 结果与讨论

2.1 紫外增强技术对聚羧酸吸附行为及紫外吸收的影响

图 2 为紫外增强前后聚羧酸的分子结构对比。在聚羧酸分子结构中引入极少量的紫外生色团，在不影响聚羧酸减水剂本身吸附特性的情况下，大幅增强了其紫外吸收能力，从而即使与季铵盐有机分子复配，也能够被检测出来，进而可以确定聚羧酸减水剂单独的吸附行为，通过总有机碳得到的总吸附量减去减水剂吸附量还能得到季铵盐有机分子的吸附行为。

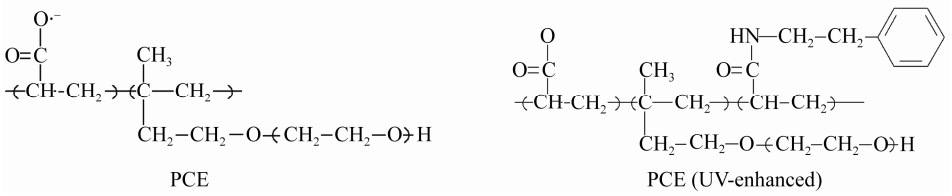


图 2 紫外增强前后聚羧酸的分子结构对比

Fig. 2 Comparison of molecular structure of polycarboxylate before and after UV enhancement

因而，该方法的关键是选择合适的紫外吸收单体，需要在较低用量的情况下能极大增强紫外敏感性，同时对聚羧酸本身的构象和吸附行为影响小，并且水溶性好，容易通过自由基聚合引入到聚羧酸分子结构中。选择(N-苯乙基)丙烯酰胺作为紫外生色团。由图 3 可见，聚羧酸分子和季铵盐有机分子本身的紫外吸收较弱，两者通过紫外强度也难以区分。但是在加入 0.5% (质量分数，下同)紫外功能单体后，聚羧酸分子在 217 nm 处的紫外吸收得到超过 20 倍的增强，在加入 1%紫外功能单体的条件下，增强接近 50 倍，故通过紫外吸收测试，可以有效区分出聚羧酸分子与季铵盐有机分子。

不同用量紫外功能单体对聚羧酸分子本身吸附行为的影响(采用总有机碳方法测试)见图 4。可以看出：当功能单体用量低于 1%时，对聚羧酸本身吸附行为几乎没有影响；随着紫外功能单体用量的逐渐增多，其吸附量相对原聚羧酸有所提高，在 5%用量时，有比较明显的偏离。

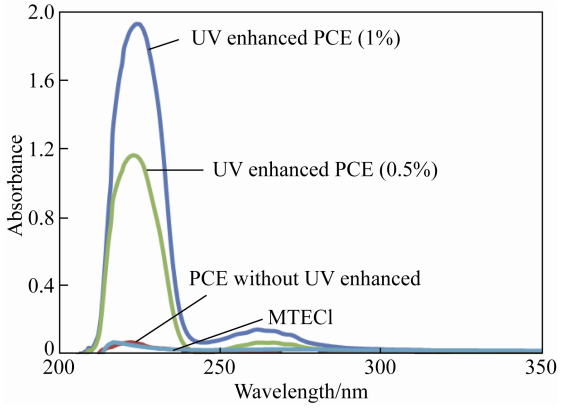


图 3 紫外增强前后聚羧酸分子以及季铵盐的紫外吸收光谱

Fig. 3 Comparison of UV absorption spectra of polycarboxylate before and after UV enhancement

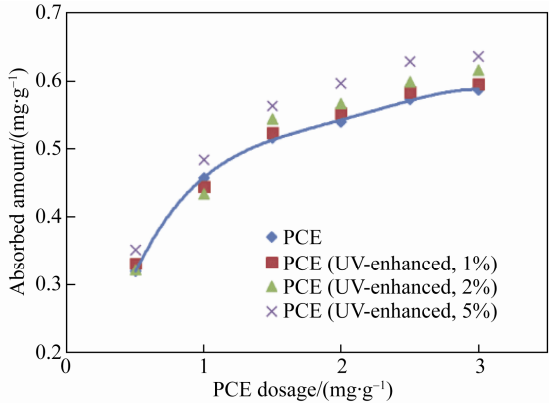


图 4　紫外增强前后聚羧酸分子的吸附特性

Fig. 4　Comparison of UV adsorption performance of polycarboxylate before and after UV enhancement

从上述讨论可见，在聚羧酸分子中引入 1%的紫外功能单体，对其本身吸附影响可以忽略，却显著增加了紫外吸收强度，从而可以有效区分出聚羧酸分子与季铵盐有机分子，确定复配季铵盐对聚羧酸减水剂吸附行为的影响机制。

2.2　减水剂与季铵盐在水泥粒子表面吸附行为的相互影响

图 5 为 3 种季铵盐与聚羧酸减水剂独立存在时在水泥粒子表面的吸附曲线。总体来说，相对聚羧酸减水剂而言，季铵盐分子在水泥粒子上的吸附能力要弱一些，其中又以双子型季铵盐的吸附能力最弱，聚合物季铵盐在掺量较低时吸附较强，达到甚至超过聚羧酸减水剂的水平，但之后随掺量增加较易达到吸附平衡。

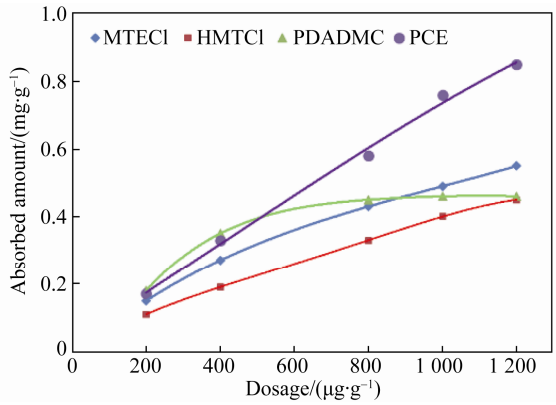
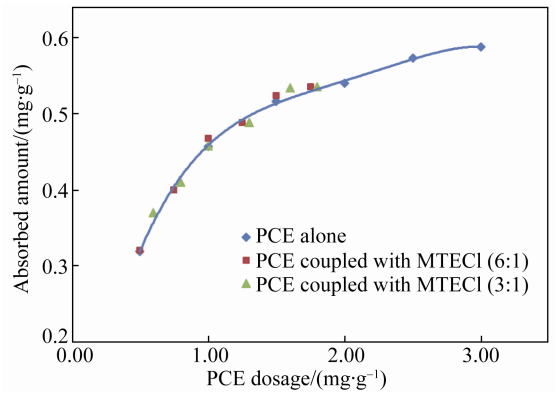


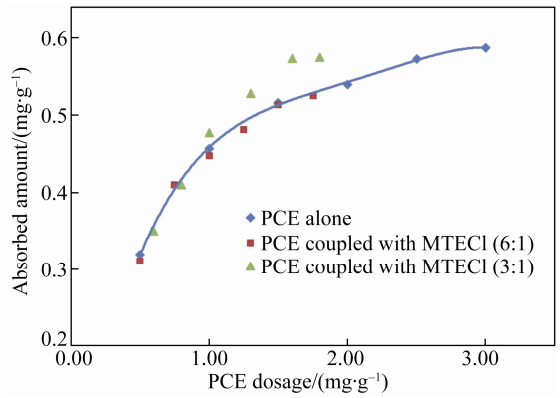
图 5　三种季铵盐和减水剂独立存在时在水泥粒子表面吸附行为

Fig. 5　Adsorption behavior of three quaternary ammonium salts and polycarboxylate on the surface of cement particles

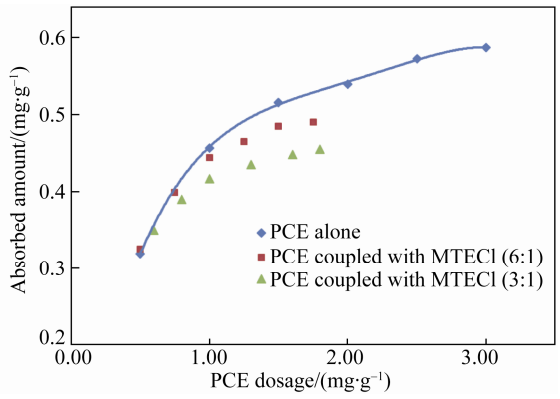
将这 3 种季铵盐分别以不同比列与减水剂复配，研究其对减水剂在水泥粒子表面吸附行为的影响，见图 6。图 6 中曲线为聚羧酸单独存在时的吸附曲线，而其他数据点为复配不同量季铵盐后的吸附量。由图 6 可见：MTECl 在高低两种复配比例下，对聚羧酸减水剂在水泥粒子表面的吸附均没有影响，因此在水泥体系中，复配掺入 MTECl，对聚羧酸的减水性能并无影响；HMTCl 在低复配比例下不



(a) MTECl



(b) HMTCl



(c) PDADMC

图 6　复配加入季铵盐对减水剂在水泥粒子表面吸附行为的影响

Fig. 6　Effect of quaternary ammonium salt on the adsorption behavior of polycarboxylate on the surface of cement particles

影响聚羧酸减水剂的吸附，在较高复配比例下会促进聚羧酸减水剂的吸附，在水泥体系中，复配掺入HMTCl，低掺量时对聚羧酸的减水性能并无影响，当掺量较高时，对聚羧酸的减水性能有促进作用；PDADMC 则无论在那种复配比例下，均削弱了聚羧酸在水泥粒子表面的吸附，在聚羧酸掺量较高和高复配比例下尤其明显，因此在水泥体系中，复配掺入 PDADMC，会对聚羧酸的减水性能产生不利影响。

图 7 为掺入聚羧酸减水剂后对季铵盐在水泥粒子表面吸附行为的影响。固定季铵盐的掺量为 3×10^{-4}，改变不同减水剂用量，考察对季铵盐吸附的影响。由图 7 可见，MTECl 和 HMTCl 的吸附均不受聚羧酸减水剂的影响，PDADMC 在聚羧酸用量低于 10^{-3} 时不受影响，但高于 1.2×10^{-3} 用量时吸附受到抑制。

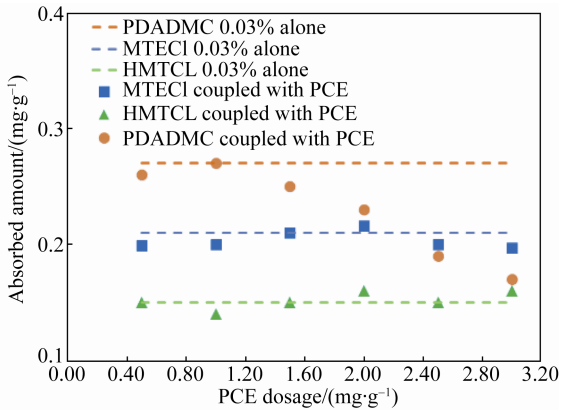


图 7 复配加入聚羧酸对季铵盐在水泥粒子表面吸附行为的影响

Fig. 7 Effect of polycarboxylate on the adsorption behavior of quaternary ammonium salt on the surface of cement particles

2.3 减水剂与季铵盐在蒙脱土表面吸附行为的相互影响

3 种季铵盐与聚羧酸减水剂独立存在时在蒙脱土表面的吸附曲线如图 8 所示。相对聚羧酸减水剂，季铵盐分子在蒙脱土上的吸附能力明显更强，其中又以双子型季铵盐的吸附能力最强，小分子季铵盐吸附能力最弱，聚合物季铵盐在掺量较低时吸附介于两者之间，但其随掺量增加达到吸附平衡点更晚。

将这 3 种季铵盐分别以 1:6 与减水剂复配，研究其对减水剂在蒙脱土表面吸附行为的影响，见图 9。图 9 曲线为聚羧酸单独存在时的吸附曲线，而其他数据点为复配不同季铵盐后的吸附量。由图 9 可见，3 种季铵盐在达到一定掺量后，均能有效抑制聚羧酸减水剂在蒙脱土表面的吸附，其中 HMTCl 和 PDADMC 的效果比 MTECl 更加明显，尤其是 HMTCl 在低掺量下的抑制效果明显强于另外两种，高掺量下 PDADMC 则体现出更优的抑制效果。这说明，在水泥蒙脱土-体系中，掺入 3 种季铵盐，均能有效抑制聚羧酸减水剂在蒙脱土表面的无效吸附，提高聚羧酸减水剂在水泥粒子上的吸附比例，进而提高其对浆体的分散性能，低掺量下 HMTCl 抗黏土效果明显，高掺量下 PDADMC 则体现出更优的抑制效果。

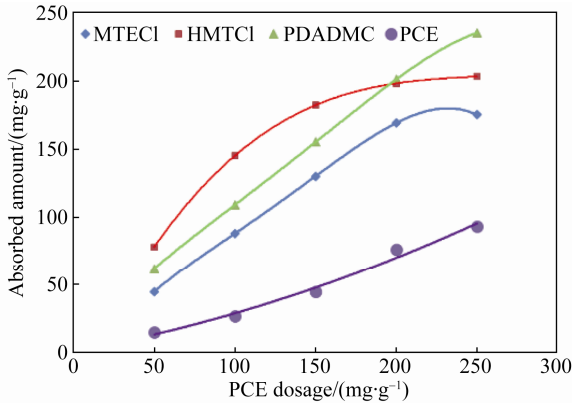


图 8 三种季铵盐和减水剂独立存在时在蒙脱土表面吸附行为

Fig. 8 Adsorption behavior of three quaternary ammonium salts and polycarboxylate on surface of montmorillonite particles

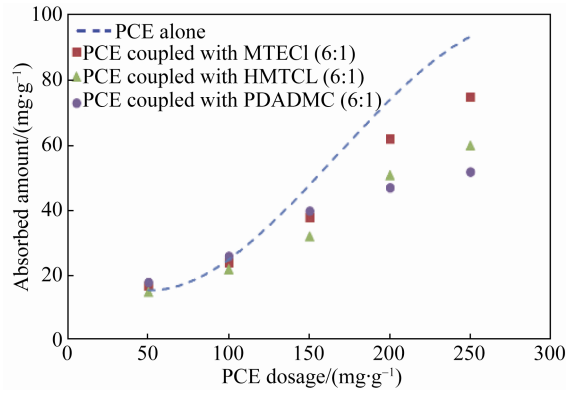


图 9 复配加入季铵盐对减水剂在蒙脱土表面吸附行为的影响

Fig. 9 Effect of quaternary ammonium salt on the adsorption behavior of polycarboxylate on surface of montmorillonite particles

2.4 三种季铵盐对含蒙脱土水泥净浆流动度的影响

图 10 为 MTECl 掺量对含 1%蒙脱土的水泥净浆流动度的影响。随着 MTECl 掺量的增加，其初始

流动度相比未加入季铵盐的空白样逐步提升，当掺量为 3×10^{-4} 时可以从 222 mm 提高到 247 mm，相应的后续流动性也有所增加，但主要源于初始流动度的增大，流动保持性无太大差别。

HMTCl 掺量对含蒙脱土的水泥净浆流动度的影响见图 11。随着 HMTCl 掺量的增加，其初始流动度相比未加入季铵盐的空白样也逐步提升，而且效果比 MTECl 更加明显，在 10^{-4} 掺量时即产生明显的效果，当其掺量为 3×10^{-4} 时可以从 222 mm 提高到 267 mm，后续流动保持性差异不大。

PDADMC 掺量对含蒙脱土的水泥净浆流动度的影响见图 12。随着 PDADMC 掺量的增加，其初始流动度相比未加入季铵盐的空白样也逐步提升，但效果弱于前述两种小分子季铵盐，在较高的 0.03%掺量下，流动度也仅能提高到 236 mm，但需注意的是 PDADMC 高掺量下对后期的分散保持性能有一定的改善作用。

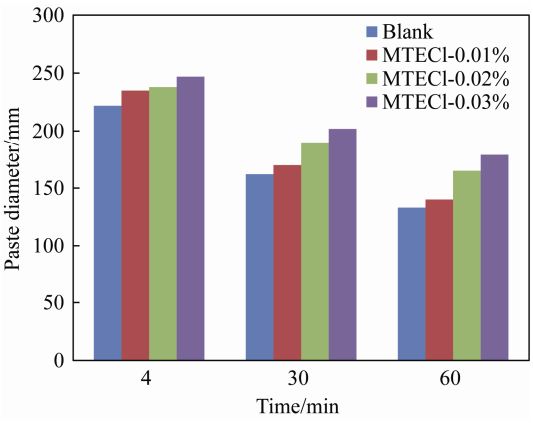


图 10　MTECl 掺量对含蒙脱土的水泥净浆流动度的影响

Fig. 10　Effect of MTECl on fluidity of cement/montmorillonite system

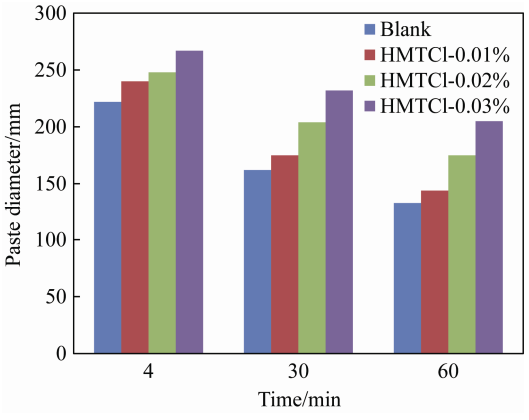


图 11　HMTCl 掺量对含蒙脱土的水泥净浆流动度的影响

Fig. 11　Effect of HMTCl on the fluidity of cement/montmorillonite system

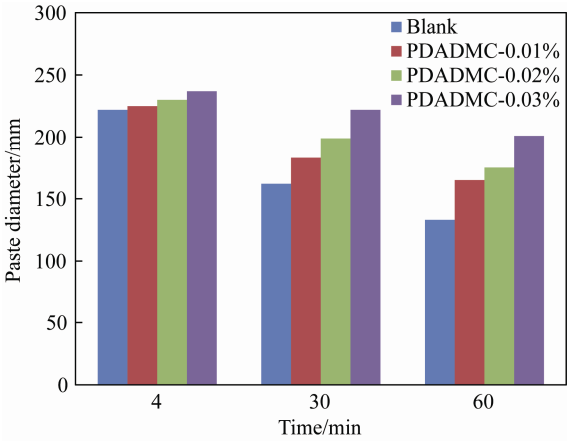


图 12　PDADMC 掺量对含蒙脱土的水泥净浆流动度的影响

Fig. 12　Effect of PDADMC on the fluidity of cement/montmorillonite system

3　结论

1) MTECl 对聚羧酸减水剂在水泥粒子表面的吸附均没有影响；HMTCl 复配量低于 1.5×10^{-4} 不影响聚羧酸减水剂吸附，高于 2.5×10^{-4} 时会促进聚羧酸减水剂吸附；PDADMC 会削弱聚羧酸在水泥粒子表面的吸附。

2) MTECl 和 HMTCl 的吸附行为均不受聚羧酸减水剂影响，PDADMC 在聚羧酸用量低于 1.0×10^{-3} 不受影响，聚羧酸用量高于 1.2×10^{-3} 吸附收到抑制。

3) 3 种季铵盐分子在蒙脱土上的吸附量均明显高于聚羧酸，其中又以双子型季铵盐的吸附最强；3 种季铵盐在达到一定掺量后，均能有效抑制聚羧酸减水剂在蒙脱土表面的吸附，其中 HMTCl 和 PDADMC 的效果相比，MTECl 更加明显，尤其是 HMTCl 在低掺量下的抑制效果明显更强，高掺量下 PDADMC 则体现出更优的抑制效果。

4) HMTCl 对高蒙脱土含量的水泥体系的分散性能的提升效果最明显，MTECl 也有一定的提升效果，PDADMC 对初始分散性能的改善不如两种小分子季铵盐，但在较高掺量下，对后期的分散保持性能有明显改善作用。

参考文献:

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

[2] 冉千平, 游有鲲, 周伟玲. 聚羧酸类高效减水剂现状及研究方向[J]. 新型建筑材料, 2001(12): 25–27.

RAN Qianping, YOU Youkun, ZHOU Weiling. New Build Mater (in Chinese), 2001(12): 25–27.

[3] NG S, PLANK J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(6): 847–854.

[4] 陈友治, 张迈, 董瑀. 磺化木质素对蒙脱土吸附聚羧酸减水剂的抑制作用及机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 212–217.
CHEN Youzhi, ZHANG Mai, DONG Yu. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 212–217.

[5] ZHANG L, LU Q, XU Z. Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions[J]. J Colloid Interface Sci, 2012, 378(1): 222–231.

[6] LEI L, PLANK J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(10): 1299–1306.

[7] 张光华, 王爽, 张策. 双子季铵盐对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(02): 32–37.
ZHANG Guanghua, WANG Shuang, ZHANG Ce. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(02): 32–37.

[8] XU H, SUN S, WEI J. β-Cyclodextrin as pendant groups of a polycarboxylate superplasticizer for enhancing clay tolerance[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(37): 9081–9088.

[9] ZHENG T, ZHENG D, LI X. Synthesis of quaternized lignin and its clay-tolerance properties in montmorillonite-containing cement paste[J]. ACS Sust Chem Eng, 2017, 5(9): 7743–7750.

[10] 马保国, 杨虎, 谭洪波. 水泥和黏土矿物对不同减水剂的吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013(3): 54–59.
MA Baoguo, YANG Hu, TAN Hongbo. J Chin Ceram Soc, 2013(3): 54–59.