

选择性吸附对含磷酸基减水剂在水泥-微斜长石粉浆体中分散性能的影响

舒 鑫¹, 毛永琳¹, 张倩倩¹, 杨 勇¹, 周栋梁¹, 王 涛¹, 冉千平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: 石粉岩性和表面对聚羧酸减水剂吸附行为的影响是决定减水剂在机制砂混凝土中分散性能的关键因子。基于增强石粉界面减水剂吸附、改善浆体流动性的基本思路, 对比研究了常规聚羧酸减水剂和引入磷酸基的减水剂对水泥-微斜长石粉浆体流变行为的影响。引入磷酸基可以提高减水剂在微斜长石粉表面的吸附, 改善混合体系的堆积密度, 同时增加固体颗粒表面平均间距, 提高了减水剂在水泥-微斜长石粉浆体中的分散性能, 有效降低了浆体表观粘度。体系中微斜长石粉含量增加, 含磷酸基减水剂相比仅含羧基的减水剂性能更优异。

关键词: 含磷酸基减水剂; 选择性吸附; 微斜长石粉; 水泥浆料; 流变
中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1126-10
网络出版时间: 2023-04-14



Effect of Preferential Adsorption on Dispersing Performance of Phosphate-Containing Superplasticizer in Cement-Microcline Powder Paste

SHU Xin¹, MAO Yonglin¹, ZHANG Qianqian¹, YANG Yong¹, ZHOU Dongliang¹, WANG Tao¹, RAN Qianping²

(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: The performance of polycarboxylate (PCE) superplasticizer in concrete with machine-made sand greatly depends on the adsorption behavior on stone powder, which is concerned with the lithology and specific surface area. The workability can be improved via enhancing the adsorption of PCE on stone powder. In this regard, the rheological behavior of cement paste and cement/microcline paste with conventional PCE superplasticizer and phosphate-containing PCE superplasticizer was tested. The incorporation of phosphate group can enhance the adsorption of PCE molecule on the surface of microcline, thus improving the packing density of cement/microcline mixture. The average particle separation distance increases. Therefore, the dispersing performance of PCE superplasticizer in the mixture is obviously improved. The apparent viscosity of paste is reduced. The performance of phosphate-containing superplasticizer is even better when incorporating high content of microcline.

Keywords: preferential adsorption; phosphate-containing superplasticizer; microcline powder; cement paste; dispersing

随着天然砂石资源的迅速消耗以及人们对自然环境保护的逐步加强, 机制砂已替代天然砂成为混凝土砂石骨料的主要来源。然而, 机制砂的岩性、粒型和粒度分布差异显著, 不同的生产工艺导致机

制砂中的石粉含量波动巨大, 对混凝土工作性影响十分显著。

配合比设计中, 机制砂中的石粉通常作为骨料组分计算。在不同生产工艺条件下, 机制砂中石粉

收稿日期: 2022-09-30。 修订日期: 2022-10-08。

基金项目: 国家自然科学基金(52178215); 江苏省自然科学基金(BK20201075); 南京市科技计划项目(202002027)。

第一作者: 舒 鑫(1987—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

通信作者: 冉千平(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-30. Revised date: 2022-10-08.

First author: SHU Xin (1987—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: shuxin@cnjsjk.cn

Correspondent author: RAN Qianping (1973—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: 101012492@seu.edu.cn

的质量分数在 3%~15%, 考虑到骨料用量可达胶凝材料的 1.5~2.5 倍, 机制砂中石粉约为胶凝材料质量分数的 5%~30%^[1-2]。然而与胶凝材料相比, 石粉不仅具有相对高的比例, 而且其粒径与胶凝材料相当, 显著增加了体系的总表面积。机制砂中的石粉相当于对浆体外掺了矿物组分。由于石粉增加了浆体中固体颗粒体积分数, 增强了胶体吸引力(包括 van der Waals 力、静电相互作用等), 因此导致浆体屈服应力增加、流动性降低, 通常需要增加减水剂掺量来达到相同的流动度。

减水剂在固体颗粒表面的吸附是发挥空间位阻分散作用的前提, 其吸附水平与固体颗粒表面电性^[3]以及比表面积^[4]息息相关。不同岩性的石粉具有与胶凝材料不同的表面电性和电荷密度^[5-6], 导致减水剂在其表面的吸附亲和力与胶凝材料表面不同, 这种非均匀的选择性吸附行为使得减水剂表现出明显的“适应性”问题。常规的聚羧酸减水剂(PCE)在不同矿物相的表面吸附有差异^[3], 但在新结构 PCE 的构效关系及其作用机制(引入新官能团^[7-8]、调整拓扑结构^[9-10])的大量研究中, 研究者们认为提高水泥表面的吸附量则会提高减水剂的分散性能, 这种考量实际上默认减水剂在不同颗粒表面的吸附是均匀的。目前, 仅有少量文献报道了 PCE 的选择性吸附行为对水泥基材料流变性能的影响^[11-13]。Plank 等^[11]发现: 聚甲基丙烯酸主链的酯型减水剂在水泥颗粒表面吸附能力强但在硅灰表面吸附相对较弱, 而聚马来酸酐-烯丙基聚乙二醇醚则与其相反, 2 种减水剂在水泥浆体和纯硅灰浆体中分别具有最优的分散性能, 在水泥-硅灰混合浆体中采用 2 种减水剂的混合达到目标浆体流动性时所需的减水剂掺量最低。Zhang 等^[12]发现: 提高 PCE 在高表面积的硅灰颗粒上的吸附, 可以显著提高超高性能混凝土(UHPC)的流动性。有关选择性吸附在含石粉的体系的研究则鲜有报道。

Zhu 等^[2]研究表明: 石粉的本征特性中比表面积是影响浆体屈服应力的最重要因素, 对于指定的 PCE, 其在石粉表面的表面覆盖率(θ)是影响浆体流动性的关键, 即表面吸附性能好的石粉对浆体工作性的影响相对更小。因此, 提高减水剂在石粉表面的吸附水平有利于破坏含石粉浆体的絮凝结构, 从而改善流动性。

PCE 通过静电相互作用吸附于正电性颗粒表面, 其吸附能力较强^[3], 但在负电性表面, PCE 的吸附机制为 Ca(II)络合作用^[4], 其吸附能力较弱。水

泥浆体的溶液环境碱性强, 石粉颗粒往往显负电性, 仅含羧基的 PCE 吸附能力有限。磷酸基具有优异的 Ca(II)络合能力, 可以显著改善硅灰等固体颗粒表面的吸附特性^[5, 14-16]。因此, 向传统仅含羧基的聚羧酸减水剂中引入磷酸基, 有望改善减水剂在负电性石粉界面的吸附特性, 从而增强减水剂在含石粉浆体中分散性能。本工作研究了接近等电荷量取代的含磷酸基减水剂与普通羧基减水剂对含微斜长石粉浆体中分散性能的差异, 基于减水剂对不同体系中的吸附、表面电位以及颗粒堆积密实度变化的影响, 揭示了含磷酸基减水剂选择性吸附行为对水泥-微斜长石粉浆体流变行为的影响机制。

1 实验

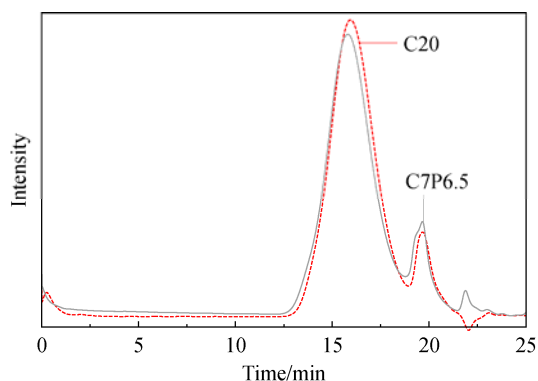
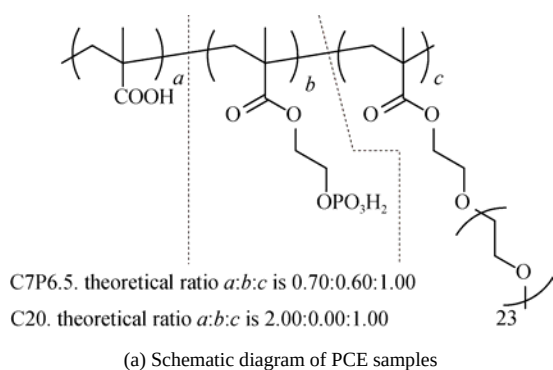
1.1 原材料

水泥为小野田 P·II 52.5 水泥, 化学成分包含 62.9% CaO (质量分数)、19.6% SiO₂、4.3% Al₂O₃、3.6% Fe₂O₃、2.6% SO₃、1.7% MgO、0.6% K₂O、0.3% TiO₂ 和 0.2% Na₂O, 烧失量 2.1%, 密度为 3.06 g·cm⁻³, 比表面积分别为 350 m²·kg⁻¹(勃氏法)和 0.93 m²·g⁻¹(BET 法)。长石粉主要成分为微斜长石(MCP, 质量分数大于 95%), 含微量石英, 密度为 2.58 g·cm⁻³, BET 法测得的比表面积为 2.75 m²·g⁻¹。

所用减水剂结构如图 1 所示, 样品均为水溶液自由基聚合制备, 所用单体为甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯(MAPhos)和聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯大单体(侧链聚乙二醇重均分子量为 1 000), 合成方法和步骤参照文献[17], 样品的分子量及其分布采用凝胶渗透色谱(GPC, 岛津 Shimadzu LC20A, 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液为淋洗液, 分子量为相对聚乙二醇基准)测定。

2 种减水剂侧链长度完全一致, 分子量基本一致, 其中: 吸附基团全部为羧基的 PCE, 其羧基单体与含聚乙二醇长链大单体的投料摩尔比为 2.00:1.00(C20); 含磷酸基的 PCE, 其羧基单体、磷酸基单体和含聚乙二醇长链大单体投料摩尔比为 0.70:0.65:1.00 (C7P6.5)。样品经水溶液透析纯化后经 Bruker AVANCE 500 MHz 核磁共振仪测定核磁共振氢谱(¹H NMR), C20 图谱参照图 2a^[11], C7P6.5 图谱参照图 2b。如图 2 所示, 0.9 左右和 1.8 左右的宽峰表示聚合物主链的 H 信号(包括末端的一CH₃和主链中间的一CH₂—, 分别是 d 和 e), 3.2 附近的单峰是侧链末端的一OCH₃的 H 信号(i), 3.4~4.8 的多重峰(h)是侧链中间的一CH₂—的 H 信号, 图 2a

中 4.1 左右的宽峰是与酯键相连接的侧链的 $-\text{CH}_2-$ 的 H 信号, 图 2b 中 3.8~4.5 中出现了 2 个峰, 分别对应大单体和 MAPHos 中与酯键相连的 $-\text{CH}_2-$ 的信号, 其中 j 峰是磷酸单体结构的特征峰, 说明磷酸单体被引入了聚合物结构。聚合物结构单元的比例 $a:b:c$ (a 为聚合物分子中含羧基结构单元的平均数, b 为含磷酸基结构单元的平均数, c 为含聚乙二醇长链结构单元的平均数) 可以根据上述各峰的积分计算得到, 参照文献[17], 计算摩尔比为 0.70:0.60:1.00, 样品的结构参数见表 1。



a , b , and c are average numbers of each chain unit within single polymer chain

图 1 PCE 减水剂样品结构与 GPC 谱

Fig. 1 Schematic diagram of polycarboxylate superplasticizer (PCE) samples and gel permeation chromatography (GPC) traces

为保持主链电荷密度一致, 将 C20 中 65% 的 MAA 单元用一半数量的 MAPHos 单元替换, 2 种聚合物分子的主链电荷量是接近的, 理论上 2 种聚合物与正电性表面具有相近的静电吸引相互作用。C7P6.5 的侧链接枝密度轻微提高, 单分子占有面积相当, 因此单位面积侧链吸附密度提高, 最大吸附层厚度有所提升(表 2)。由此可以推论, 当两者吸附量相当时, 可以认为 C20 和 C7P6.5 吸附在固体颗

粒表面的侧链量基本一致, 两者吸附层厚度相当, 空间位阻相当。而当两者在固体颗粒表面以单分子层吸附的形式达到完全饱和吸附($\theta=1$)时, 两者的吸附分子数量相当, 但 C7P6.5 的单分子质量更大一些, 其吸附量略高于 C20。

1.2 测试方法

1.2.1 流变性能 研究了不同配比下浆体的流变性能。基于实际应用的机制砂混凝土中石粉含量, 考察了水泥浆体中外掺 10% 和 20% 石粉(质量分数) 2 种情况, 共设置了 4 组配比: 1) 水泥净浆, 水灰比 0.3; 2) 在水灰比 0.3 的基础上额外添加 10% 水泥质量的 MCP, 实际水和全部固体粉末的质量比(水粉比)为 0.273; 3) 在水灰比 0.3 的基础上额外添加 20% 水泥质量的 MCP, 实际水粉比为 0.25; 4) 水泥净浆, 水灰比 0.25。

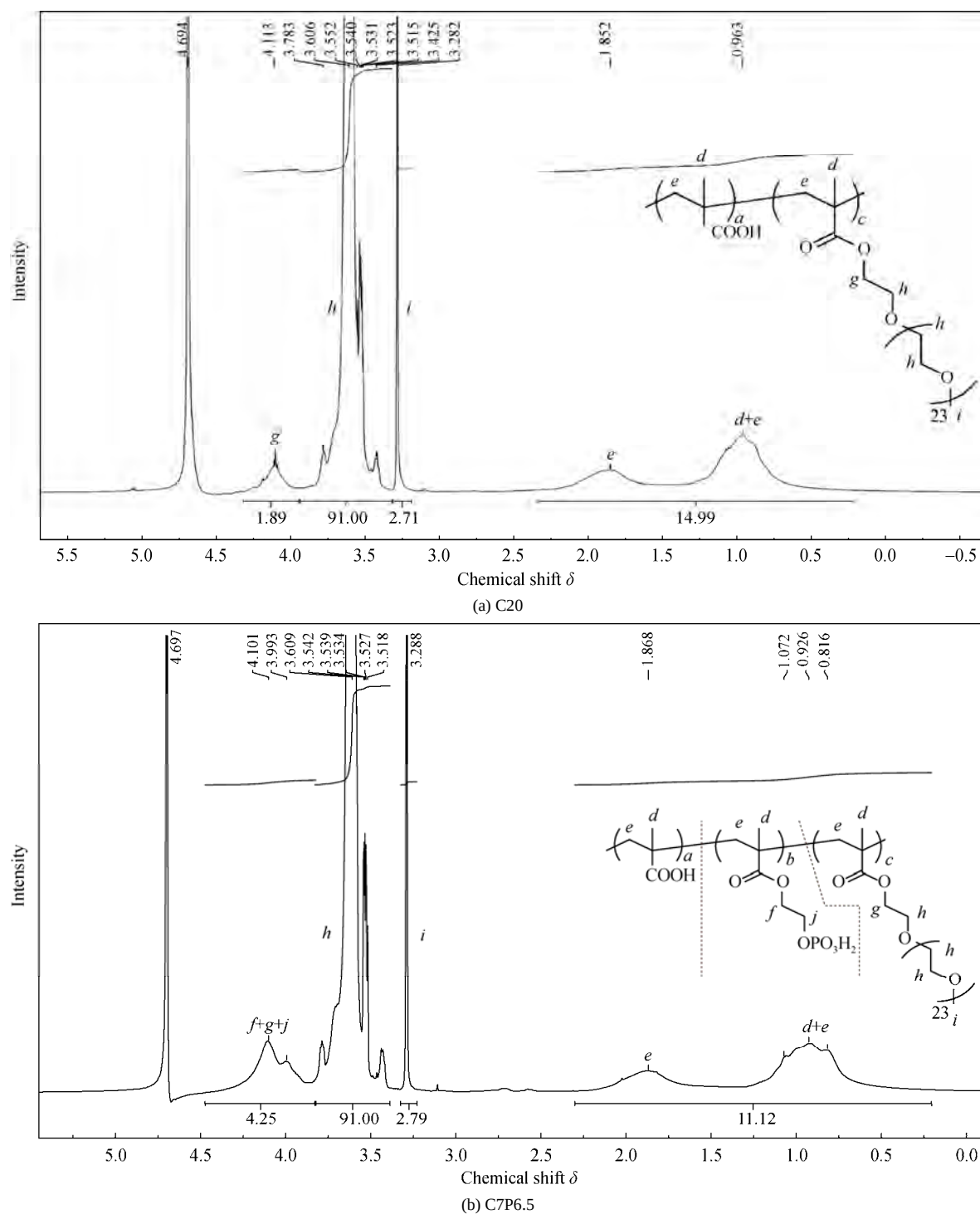
依据 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性测试方法》进行浆体拌合并测试流动度。浆体流变性能测试采用 Brookfield 流变仪(R/SP-SST, USA), 转子型号为 CC25, 测试程序如图 3 所示。具体过程如下: 以剪切速率 100 s^{-1} 匀速预剪切 30 s; 预剪切结束后, 10 s 内速率匀速下降至 0; 静置 30 s 后, 剪切速率以阶梯状从 0 增加至 100 s^{-1} , 然后再以阶梯状从 100 s^{-1} 下降到 0。各剪切速率平台持续时间为 10 s, 采用后 5 s 的剪切应力平均值作为相应剪切速率的数据。采用图中阶梯状下降段的数据拟合计算屈服应力(式 1), 拟合所用模型为 Herschel—Bulkley 模型。

$$\tau = \tau_0 + a \cdot \dot{\gamma}^b \quad (1)$$

其中: $\dot{\gamma}$ 为剪切速率(s^{-1}); τ 为剪切应力(Pa); τ_0 为拟合屈服应力(Pa); a 和 b 分别为稠度系数和非 Newton 指数。

根据实际水泥浆体中间隙液的离子组成配制模拟孔溶液 [$c(\text{KOH})=1.77 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=9.74 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=4.63 \text{ g/L}$ 和 $c(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=1.161 \text{ g/L}$, c 为浓度], 考察含不同浓度 PCE 的模拟液黏度。溶液黏度同样采用上述流变仪测定, 测试程序为剪切速率在 1 min 内从 0 线性增加至 100 s^{-1} , 实际上测试样品为稀溶液, 表观黏度恒定, 为 Newton 流体。

1.2.2 吸附性能 采用总有机碳(TOC)测试方法分析所有体系中减水剂的吸附量。为了减少早期水化引起的自由水消耗对 TOC 测试结果的影响以及提高操作的便利性, 吸附性能测试时所有体系的水灰比和水粉比固定为 0.6, 略高于流变性能测试时的浆体。吸附测试的粉末体系包括: 1) 纯水泥; 2) 外



Values below and above each peak are integral of peak area, and the chemical shift of each peak, respectively.

图 2 C20 和 C7P6.5 的核磁共振氢谱, D_2O
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of C20 and C7P6.5, D_2O

表 1 PCE 样品结构参数
Table 1 Structure parameters of PCE superplasticizers

PCE	$a:b:c$		$M_n/(kg \cdot mol^{-1})$	$M_w/(kg \cdot mol^{-1})$	PDI	Conversion rate/%
	Feeding ratio	Measured by ^1H NMR				
C7P6.5	0.70:0.65:1.00	0.70:0.60:1.00	11.8	23.3	1.97	88.9
C20	2.00:0:1.00	2.00:0:1.00	11.9	20.8	1.75	90.2

$a:b:c$ is the molar ratio of chain units in Fig. 1(a); M_n , M_w , and PDI are number-averaged molecular weight, weight-averaged molecular weight, and polydispersity index of polymer, respectively.

表 2 PCE 样品的吸附构象

Table 2 Adsorption conformation of PCE superplasticizers

PCE	<i>n</i>	<i>P</i>	<i>N</i>	Adsorption layer thickness/nm	Surface-occupied area/nm ²	Surface-adsorption density of side chain/nm ⁻²
C7P6.5	18.42	22.73	2.31	2.98	80.5	0.229
C20	16.77	22.73	3	2.91	79.3	0.211

Calculated by Flatt's model^[18], *n*, *P*, and *N* are structure parameters of polymer, which stand for number of smallest repeat unit (with single side chain), number of ethylene oxide unit in each side chain, and number of backbone structure unit in each repeat unit.

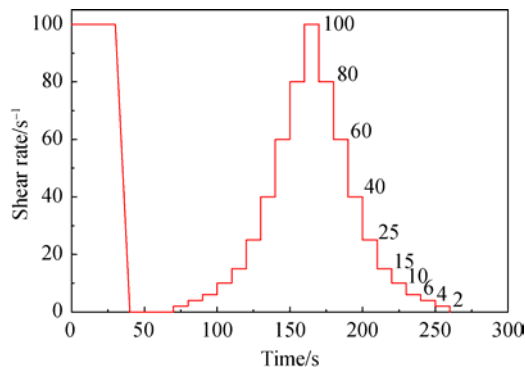


图 3 浆体流变测试程序

Fig. 3 Rheological test program for cement paste and cement-MCP paste

加 10% 的 MCP 混合物(质量分数, 相对于水泥的质量); 3) 外加 20% 的 MCP 混合物(质量分数, 相对于水泥的质量); 4) 纯石粉。需要说明的是, 在含有水泥的体系中拌合水为去离子水, 而纯石粉体系采用模拟孔溶液。

测试流程如下: 将含有所需量减水剂的溶液与所需粉末体系混合, 以与流变性能测试净浆相同的搅拌程序搅拌, 搅拌结束立即离心 10 min (10 000 r·min⁻¹)取上清, 采用浓度为 1mol/L HCl 溶液中和至酸性, 稀释, 测试有机碳(德国耶拿, Multi N/C3100 总有机碳分析仪), 吸附量根据减水剂溶液在与粉末体系混合前后 TOC 结果之差计算。

1.2.3 Zeta 电位 Zeta 电位采用 DT300zeta 电位测试仪(美国 Quantachrome)测定。在进行流变性能测试的同时开展浆体中 Zeta 电位测试。纯石粉体系采用与吸附试验相同的水粉比(0.6)以及浆体拌合程序, 搅拌结束后立即进行 Zeta 电位测试。

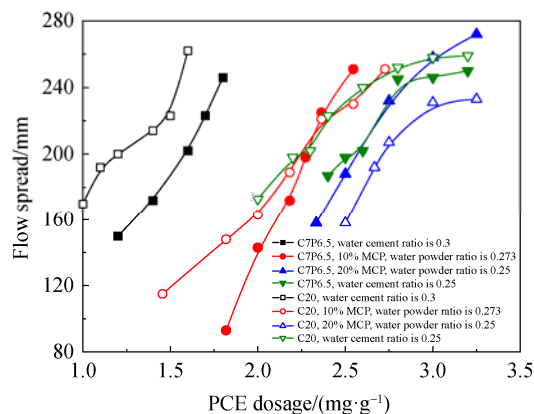
1.2.4 堆积密实度 采用湿堆积法测试不同减水剂掺量下颗粒堆积密实度, 该方法假定拌合体系中所有固体颗粒之间的间隙被液体填充而不包含气体。测试过程如下: 将含指定掺量减水剂的水溶液加入拌合锅, 再加入已经混合均匀的固体粉末, 慢速搅拌 1 min 后快速搅拌 1 min, 停止搅拌后将叶片、锅壁上粘结的拌合物块刮至体系中, 继续高速搅拌 5 min 并观察体系的状态变化。调整用水量直至 5 min 时体系可以从湿球、团块状态转变为均

匀浆体, 该用水量即为最小用水量。堆积密实度为该用水量下体系中固体颗粒的体积分数^[19]。测试的粉体体系包括纯水泥、水泥外加质量分数为 10% 的 MCP 混合物和水泥外加质量分数为 20% 的 MCP 混合物。

2 结果与讨论

2.1 减水剂对不同浆体流动性的影响

减水剂对不同浆体流动性的影响见图 4。在水灰比为 0.3 的条件下, C7P6.5 在纯水泥净浆中的分散能力弱于 C20; 当水灰比降低至 0.25, 达到相同流动度所需减水剂掺量显著增加, C7P6.5 分散能力依然低于 C20, 本研究掺量范围内两者的净浆流动度均接近最高“平台”; 在 MCP 掺量为 10% 的浆体中(水粉比为 0.273), 掺量小于 2.3 mg·g⁻¹ 时 C20 分散能力优于 C7P6.5, 但高于该掺量时 C7P6.5 更优; 在 MCP 含量为 20% 的浆体中(水粉比为 0.25), C7P6.5 在所有掺量下分散能力均优于 C20。



Note: MCP is microcline.

图 4 不同浆体中减水剂掺量对浆体流动度的影响

Fig. 4 Effect of PCE dosage on the flow spread of cement paste and cement-MCP paste

对比水灰比为 0.25 的水泥净浆和含 20% MCP 浆体, 两者粉体配比的差别在于将前者 1/6 的水泥使用等质量的 MCP 替换, C7P6.5 在这 2 种浆体中分散性能差异较小。在 MCP 含量为 20% 的浆体中, C7P6.5 在高掺量下(≥ 3.0 mg·g⁻¹), 其流动性高于水

灰比为 0.25 的水泥净浆, 对于 C20, 在含 20% MCP 的浆体中, 其所有掺量下流动性都小于水灰比为 0.25 水泥净浆。

C20 在水泥浆体中分散性能优异, 引入 MCP 分散性能下降; C7P6.5 在水泥浆体中分散性能弱于 C20, 在含 MCP 浆体中分散性能与 PCE 掺量有关, 高掺量下分散性能优于 C20, 且 MCP 含量提高, C7P6.5 优势更加显著。对比以上结果, 直观的推测为 C20 和 C7P6.5 在不同掺量下对水泥和 MCP 的分散程度不同, C7P6.5 对 MCP 的分散程度更高一些。

2.2 减水剂的吸附行为以及与固体颗粒表面的相互作用

为了对比减水剂与不同粉体颗粒的相互作用, 考察了 C7P6.5 和 C20 在不同体系中的吸附行为, 结果见图 5。在纯水泥颗粒表面和 MCP 表面, C7P6.5 吸附量均高于 C20, 随着掺量增加, 吸附量差异变大。尽管 MCP 表面积更高, 聚合物的吸附量却低于水泥颗粒, 这说明 2 种聚合物与 MCP 的相互作用弱于水泥颗粒。在含有 MCP 的体系中, 低掺量($\leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)条件下 C7P6.5 吸附略低于 C20, 但在高掺量下($\geq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C7P6.5 吸附量显著高于 C20, 且随着 MCP 含量增加和 PCE 掺量增加而更加显著。

基于吸附热力学原理^[20-22], 吸附驱动力包括:

- 1) 聚合物分子与固体颗粒表面的吸引相互作用;
- 2) 因聚合物分子吸附导致固体颗粒表面原本紧密附着的水分子和离子被释放到溶液中, 使得体系整体熵增加。阻碍吸附的作用力包括: 1) 吸附后的聚合物分子链自由活动的空间受到限制, 其主侧链构象熵损失; 2) 已经吸附的聚合物分子对后续聚合物分子吸附的空间位阻排斥作用。对比 C20 和 C7P6.5, 其主链电荷密度相同、分子量相当, 因此其与正电性固体颗粒相互作用时, 其静电吸引作用是相当的; 两者单分子占据面积(表 2)相当, 其水分子-离子释放引起的构象熵也是相当的; C7P6.5 的最大吸附层厚度更大, 其空间位阻作用更强一些, 因此阻碍作用更大, 理论上 C7P6.5 在正电性表面的吸附能力弱于 C20。测试结果表明 C7P6.5 在大部分测试条件下吸附量高于 C20, 这说明或者“吸附量”测试结果不代表真实的表面吸附量, 或者 2 种 PCE 分子与水泥、MCP 颗粒表面的相互作用并非仅取决于静电吸引相互作用。

在水泥表面, 基于 TOC 的吸附测试结果并不能视为“吸附量”, 其中包含了由于水化引起的消耗量, 因此该“吸附量”不能反映水泥、水化产物颗

粒表面的真实吸附量。C7P6.5 的“吸附量”中可能有更多的部分参与了水化, 而并未对水泥/水化产物颗粒产生有效的分散作用, 这也是 C7P6.5 在水泥中“吸附量”高, 但浆体流动性小的原因。由于 MCP 是一种惰性粉体, 其 TOC 测试结果应当视为表面吸附量。C7P6.5 的吸附量更大, 因此产生的空间位阻分散作用更强, 同时 C7P6.5 必定与 MCP 表面具有更强的相互作用, 而该相互作用不同于静电吸引相互作用。

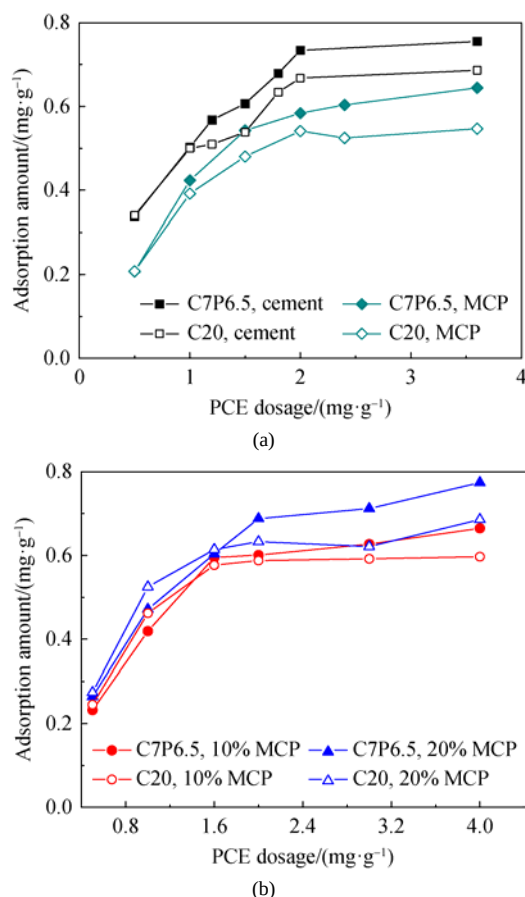


图 5 不同浆体中 PCE 的吸附量随其掺量变化

Fig. 5 Adsorption amount of PCE at varied dosages in different pastes

在水泥-MCP 混合体系中, C7P6.5 在低掺量($\leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)的条件下吸附量低于 C20, 这说明 MCP 的添加夺走了部分 C7P6.5, 使得 C7P6.5 被水化消耗的部分减少。在高掺量条件下($\geq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 聚合物添加量充足, 混合体系中 C7P6.5 无论是 MCP 吸附量还是水泥“吸附量”均高于 C20。

为了对比 PCE 与固体颗粒表面的相互作用, 对不同体系中固体颗粒的表面电位进行了测试。首先分别测试了纯水、NaOH 溶液(0.1 mol/L)和模拟孔溶液中 MCP 的表面电位, 结果分别为-79.6、-136.2 mV 和-13.0 mV。从-79.6 到-136.2 mV, 原

因来自碱性环境中 OH^- 的吸附, 碱性环境中促进了 MCP 表面水合羟基的电离, 产生了大量负电荷^[20]。从 -136.2 mV 到 -13 mV , 是由于模拟孔溶液中的阳离子以对离子形式削弱了固体颗粒表面的静电相互作用(双电层变薄), Ca^{2+} 附着于 MCP 表面, 直接中和了部分负电荷^[20], 作为二价阳离子, Ca^{2+} 与负电性表面的附着作用远强于 Na^+ 和 K^+ 等一价阳离子, 但其在孔溶液环境中依然未能逆转 MCP 的表面电性。由于 MCP 表面恒为负电性, 因此 PCE 在 MCP 表面吸附的驱动力主要来自 Ca^{2+} 络合作用而并非静电吸引相互作用。

加入 PCE 后, MCP 的表面电位发生了变化(图 6)。C20 并未改变 MCP 表面电荷特性, 随着掺量增加, 其电位绝对值降低, 这是由于梳型聚合物吸附后, 表面附着的侧链使得滑移面远离固体表面^[23], 表面吸附层越厚, 其滑移面离固体颗粒表面越远, 电位绝对值越低。而 C7P6.5 则完全不同, 其使得 MCP 表面电位变正, 固体颗粒表面通过 C7P6.5 中的磷酸基络合附着了更多的 Ca^{2+} , C7P6.5 与 Ca^{2+} 的强络合作用增强了其在 MCP 表面的吸附。

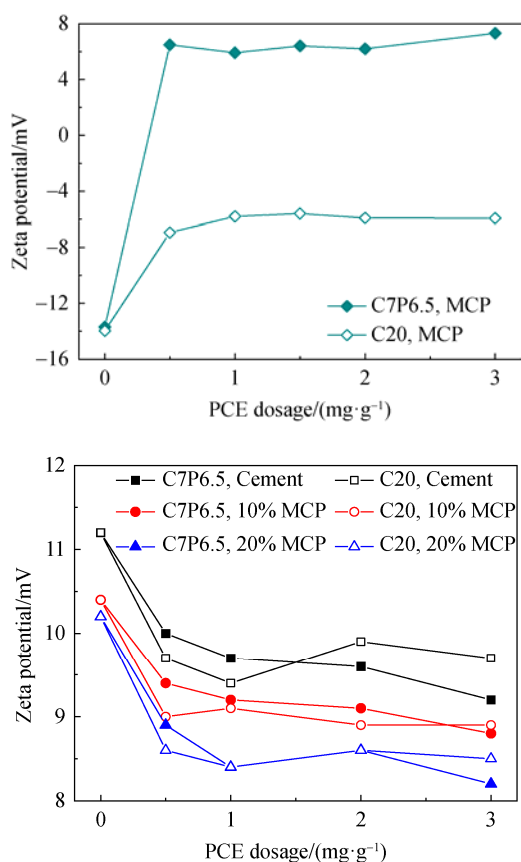


图 6 不同浆体中 PCE 掺量对表面电位的影响

Fig. 6 Effect of PCE dosage on the zeta potential of particles in cement paste and cement-MCP paste

在水泥浆体和水泥-MCP 混合浆体中, 加入减水剂都会使得原本显正电性的水泥颗粒电位绝对值下降, 一方面来自聚合物主链负电荷的中和效应, 另一方面也来自侧链的空间位阻作用。C7P6.5 和 C20 仅表现出轻微差异, C7P6.5 在较高掺量($\geq 3.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)下水泥颗粒表面电位绝对值似乎总是低于 C20 的。这说明在混合浆体中, C7P6.5 吸附后静电排斥作用相比 C20 更微弱, 空间位阻作用应当是其分散效应的关键。

2.3 堆积密实度

C7P6.5 在 MCP 表面的吸附强于 C20, 具有更高的吸附量、更大的吸附层厚度, 因此, 对 MCP 颗粒应当具有更高的分散能力。为了直接验证 C7P6.5 和 C20 对颗粒分散程度的差异导致了两者在不同浆体中性能的不同, 考察了 2 种 PCE 对不同体系堆积密实度的影响。当固体颗粒粘结在一起形成团状结构(浆体中为絮凝结构)时, 其颗粒分散程度较低, 在用水填充孔隙时, 大量水分会被絮凝结构包裹, 引起需水量增加, 堆积密实度降低。

在不同条件下测得的堆积密实度见图 7。无减水剂时, MCP 降低了堆积密实度, 10% MCP 体系最小需水量低于纯水泥体系, 但由于 MCP 密度较小, 计算堆积密实度结果更低一些。堆积密实度随 PCE 掺量增加而提高, 对于纯水泥颗粒, 低掺量下 C7P6.5 体系堆积密实度低于 C20 体系, 高掺量下 C7P6.5 高于 C20。对于水泥-MCP 混合物, 低掺量下 C7P6.5 体系堆积密实度与 C20 体系接近, 掺量达到 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, C7P6.5 体系的堆积密实度都高于 C20 体系。对比 3 种不同固体颗粒, 相同掺量下 C7P6.5 体系堆积密实度与 C20 体系的差值随 PCE 掺量增加和 MCP 含量增加而增加, 这说明 C20 在低掺量时($\leq 1.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)水泥颗粒分散程度更高, 而 C7P6.5 的增加可以提高 MCP 颗粒的分散程度。

2.4 减水剂对浆体流变行为的影响

为了更深入可靠的对比 C7P6.5 和 C20 对浆体工作性的影响, 对比了不同浆体的流变行为。首先将拟合得到的屈服应力与浆体流动度关联, 对比验证流变测试的可靠性(图 8a)。根据文献[24–26]报道, 在给定水胶比条件下, 浆体流动度与屈服应力存在定量关系。当浆体在自重作用下发生变形、流动时, 当且仅当抵抗变形的作用力与自重达到平衡时浆体才会停止变形和流动, 而抵抗变形的作用力包括浆体屈服应力以及浆体流动边界与测试底板和空气的三相界面界面张力, 界面张力较小, 在屈

服应力较大、流动度较小时可以忽略。浆体的自重和密度有关, 水灰比或水粉比越大, 则密度越小, 自重越轻, 此时测得的屈服应力略小一点。由图 8a 可知, 随着浆体流动度的增加, 测得的屈服应力逐渐减小, 虽然有所波动, 但相同配比下 C20 与 C7P6.5 体系的屈服应力基本一致。同时, 水灰比为 0.30 的水泥净浆(理论密度 $2.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)密度最低, 净浆屈服应力相比其他体系最小; 20% MCP (理论密度 $2.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和水灰比为 0.25 浆体(理论密度 $2.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)密度较高, 因而净浆屈服应力整体更高一些, 结果与图 8 一致, 说明流变测试是可靠的。

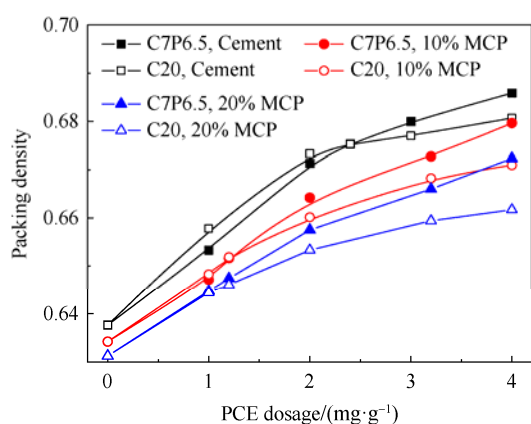


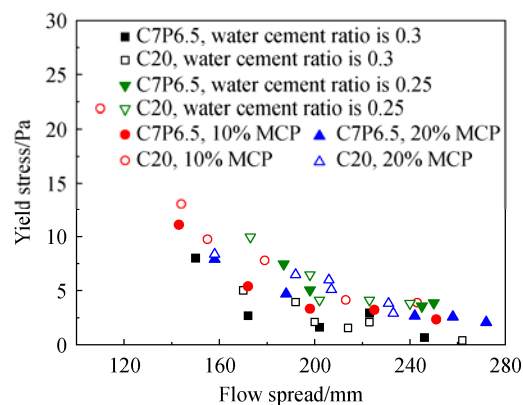
图 7 PCE 掺量对不同浆体体系颗粒堆积密度的影响
Fig. 7 Effect of PCE dosage on the particle packing density of cement paste and cement-MCP paste

选择流动度(200 ± 10) mm 的浆体对比浆体剪切应力和剪切粘度(图 8b 和图 8c), 该流动度一方面剪切阻力相对适中适于准确测量, 另一方面可以减小由于高速剪切后发生离析沉降的风险。当水灰比从 0.30 降低到 0.25 时, 浆体剪切阻力增加, 在高剪切速率($\geq 20 \text{ s}^{-1}$)条件下浆体逐渐表现出更强的剪切增稠行为。在水泥-MCP 混合浆体中, MCP 掺量越高, 浆体剪切阻力更高、剪切增稠行为相比水灰比 0.30 水泥净浆更加显著。即便对比水灰比和水粉比均为 0.25 的水泥净浆和水泥-20% MCP 混合浆体, 后者的剪切阻力更大。对比 C20 和 C7P6.5, 在水泥净浆中, 两者对浆体剪切阻力的影响差异不大; 在水泥-MCP 混合浆体中, C7P6.5 拌合的浆体剪切阻力和剪切粘度均小于 C20 浆体, 且差异随 MCP 用量增加而增大。

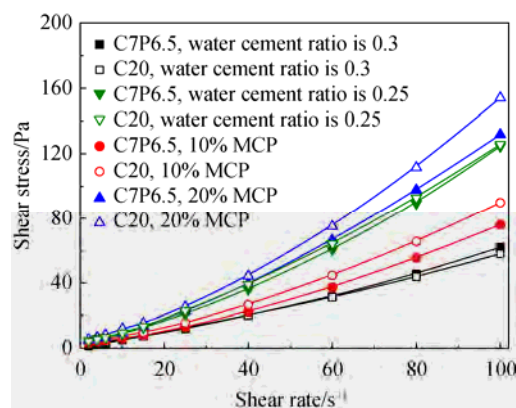
当对浆体进行剪切时, 剪切阻力来自 3 个方面^[27-28]: 1) 浆体屈服应力(τ_0), 该部分与剪切速率无关; 2) 来自间隙液(包括固体颗粒运动对间隙

液产生的剪切)的粘滞阻力(τ_{vis}), 与间隙液粘度正相关, 显然正比于剪切速率; 3) 固体颗粒运动的惯性力以及固体颗粒团簇中的摩擦(τ_{ine}), 这部分随着剪切速率增加呈现非线性增长(式 2)。

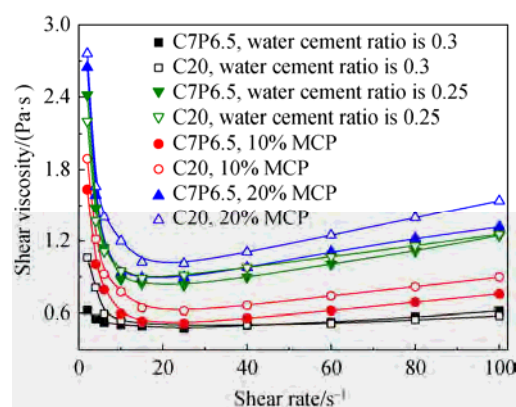
$$\eta_{\text{app}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \frac{\tau_{\text{vis}}}{\dot{\gamma}} + \frac{\tau_{\text{ine}}}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$



(a) Yield stress and flow spread of different pastes



(b) Rheological curves of pastes of (200±10) mm



(c) Shear viscosity at different shear rate for pastes of (200±10) mm

图 8 不同浆体流变性能

Fig. 8 Rheological property of different pastes, sample names are consistent with Fig. 4

因此, 随着剪切速率增加, 浆体剪切粘度(η_{app})的变化呈现 3 个阶段, 在较低剪切速率下, 屈服应

力主导,随着剪切速率增加,浆体絮凝结构被破坏,剪切粘度逐步降低;中等剪切速率下,屈服应力的贡献逐步减小,黏滞阻力主导,剪切黏度与一定范围内的剪切速率无关,呈现出类似 Newton 流体的剪切行为;高剪切速率下, τ_{ine} 随着剪切速率增加非线性增长,此时呈现剪切增稠行为。

所选浆体流动度一致,屈服应力相当,因此剪切阻力和剪切黏度的区别主要来自 τ_{vis} 和 τ_{ine} 。除剪切速率以外, τ_{ine} 与固体颗粒的总量直接相关,固体颗粒体积分数增加, τ_{ine} 的影响愈加显著,这也是水灰比和水粉比降低、MCP 含量增加体系剪切增稠行为增强的根本原因。 τ_{vis} 和间隙液黏度呈正比,同时,由于对间隙液的剪切集中于刚性固体颗粒之间,因此局部剪切速率($\dot{\gamma}_{\text{mic}}$)与固体颗粒的平均表面间距(H)呈反比^[28–29]:

$$\dot{\gamma}_{\text{mic}} = \frac{d+H}{H} \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

式中: d 为固体颗粒的平均粒径。Hot 等^[22]报道: H 越小,局部剪切强度越高,剪切阻力和剪切黏度越大,而平均表面间距取决于固体颗粒表面的吸附层厚度,当固体颗粒表面吸附层厚度增加时,其剪切强度-阻力下降。

为了揭示 2 种 PCE 拌合浆体剪切黏度的差异,选择图 8c 中各流变曲线剪切黏度最低点进行对比,相应剪切速率均位于 $10 \sim 15 \text{ s}^{-1}$ 之间,该剪切速率条件下一般为 τ_{vis} 主导。C7P6.5 浆体比 C20 浆体剪切黏度降低的幅度,在水灰比为 0.30 和水灰比为 0.25 的水泥净浆中约为 5%~7%;而在水泥-MCP 浆体中,C7P6.5 和 C20 浆体剪切黏度差异为 15%~30%。考虑到 C7P6.5 和 C20 在相应体系中的掺量和吸附率,最大的差异为 20% MCP 体系中,C7P6.5 所需掺量约 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 C20 所需掺量为 $2.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对应吸附率分别为 27%和 23%,间隙液中 C7P6.5 和 C20 的质量浓度分别应为 0.76%和 0.85%。考虑到吸附测试可能出现的偏差,将间隙液 C7P6.5 和 C20 的质量浓度放宽至 0.70%和 0.95%,由于该浓度较低,因此 2 种溶液表观黏度较为接近,均为 $1.16 \sim 1.27 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之间,差距不足 10%,因此水泥-MCP 浆体剪切黏度差异不仅与间隙液黏度有关,更重要的应当是固体颗粒平均表面间距的差别。

C7P6.5 在 MCP 表面的吸附量高于 C20,而 C7P6.5 和 C20 的单分子占据表面积几乎一致,单分

子侧链吸附密度分别为 0.229 nm^{-2} 和 0.211 nm^{-2} (表 2),因此 C7P6.5 在 MCP 表面吸附的侧链更多,理论吸附占据面积更大且吸附层更厚。这与 Zhang 的研究结果是一致的^[30],在较低水胶比条件下,颗粒平均间距的影响更加显著,当 PCE 最大吸附层厚度相当时,固体颗粒表面吸附的 PCE 越多(侧链越多),浆体表观黏度越低。在水泥-MCP 浆体中,C7P6.5 在 MCP 表面吸附量更大,因此单位表面积吸附的侧链数量越多,吸附层更厚,MCP 固体颗粒分散程度更高,因此水泥-MCP 颗粒平均表面间距更大,浆体剪切阻力和剪切黏度更低。

3 结论

1) 测试条件下引入磷酸基(接近等电荷量替代),增加了减水剂在水泥体系中的“吸附”水平,但其中被水化消耗的部分更多,分散性能下降。

2) 含磷酸基减水剂在水泥-MCP 浆体中分散性能优于仅含羧基的减水剂,在流动度相当的含 MCP 浆体中,含磷酸基减水剂浆体的剪切阻力和表观黏度相较仅含羧基的减水剂有所下降。随着浆体中 MCP 增加,含磷酸基减水剂的分散性能优势提高,粘度降低效应更显著。

3) 由于磷酸基与 Ca^{2+} 较强的络合能力,在水泥-MCP 浆体中,引入磷酸基显著提高了负电性表面的 MCP 的吸附量,MCP 分散程度提高,水泥-MCP 混合体系的堆积密实度改善,固体颗粒表面平均间距增加,浆体流动性提高,表观黏度降低。

参考文献:

- [1] QUIROGA P N, FOWLER D W. The effect of the aggregates characteristics on the performance of Portland cement concrete[R]. ICAR – 104-1F, Austin: The University of Texas at Austin, 2003.
- [2] ZHU J, SHU X, TANG J H, et al. Effect of microfines from manufactured sand on yield stress of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2021, 267: 120987.
- [3] YOSHIOKA K, TAZAWA E, KAWAI K, et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals[J]. Cem Concr Res, 2002, 32: 1507–1513.
- [4] DALAS F, NONA A, POURCHET S, et al. Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 21–30.
- [5] WESTERHOLM M, LAGERBLAD B, FORSSBERG E. Rheological properties of micromortars containing fines from manufactured aggregates[J]. Mater Struct, 2007, 40(6): 615–625.
- [6] DIEDERICH P, MOURET M, DE RYCK A, et al. The nature of limestone filler and self-consolidating feasibility—Relationships

- between physical, chemical and mineralogical properties of fillers and the flow at different states, from powder to cement-based suspension[J]. Powder Technol, 2012, 218: 90–101.
- [7] FAN W, STOFFELBACH F, RIEGER J, et al. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 166–172.
- [8] SHA S, ZHANG Y, MA Y, et al. Effect of molecular structure of maleic anhydride, fumaric acid – Isopentenyl polyoxyethylene ether based polycarboxylate superplasticizer on its properties in cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2021, 308: 125143.
- [9] EZZAT M, XU X, E L CHEIKH K, et al. Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization[J]. J Colloid Interf Sci, 2019, 553: 788–797.
- [10] LIU X, GUAN J, LAI G, et al. Performances and working mechanism of a novel polycarboxylate superplasticizer synthesized through changing molecular topological structure[J]. J Colloid Interf Sci, 2017, 504: 12–24.
- [11] SCHROFL C, GRUBER M, PLANK J. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 1401–1408.
- [12] 张倩倩, 舒鑫, 杨勇, 等. 减水剂吸附行为对水泥-硅灰浆体黏度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 121–127.
- ZHANG Qianqian, SHU Xin, YANG Yong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 121–127.
- [13] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 184–196.
- [14] TRAMAUX A, AZEMA N, DAVID C, et al. Synthesis of phosphonated comb-like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on CaCO_3 suspensions, Part I: Effect of an increasing phosphonic acid content[J]. Powder Technol, 2018, 333: 19–29.
- [15] TRAMAUX A, AZEMA N, DAVID C, et al. Synthesis of phosphonated comb-like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on CaCO_3 suspensions part II: Effect of macromolecular structure and ionic strength[J]. Powder Technol, 2018, 333: 19–29.
- [16] TRAMAUX A, AZEMA N, DAVID C, et al. Diphosphonated comb-like copolymers synthesis as suspensions dispersants and their resistance to ionic competition phenomenon[J]. Powder Technol, 2018, 335: 19–29.
- [17] HE Y, SHU X, WANG X M, et al. Effects of polycarboxylates with different adsorption groups on the rheological properties of cement paste[J]. J Disper Sci Technol, 2020, 41(6): 873–883.
- [18] FLATT RJ, SCHÖBER I, RAPHAEL E, et al. Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants[J]. Langmuir 2009, 25: 845–855.
- [19] DE LARRARD F. Concrete constituents: relevant parameters, in: F. De Larrard (Ed.), Concrete Mixture Proportioning[M]. A Scientific Approach, CRC Press, 1999: 222–249.
- [20] DE REESE J, PLANK J. Adsorption of polyelectrolytes on calcium carbonate—which thermodynamic parameters are driving this process?[J] J Am Ceram Soc, 2011, 94(10): 3515–3522.
- [21] PLANK J, SACHSENHAUSER B, REESE J. Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behavior and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2010, 40: 699–709.
- [22] 王衍伟, 舒鑫, 冉千平, 等. 固液界面聚羧酸系超塑化剂吸附理论研究进展[C]//中国建筑材料联合会混凝土外加剂分会第16次会员代表大会暨混凝土及外加剂可持续发展应用技术研讨会, 厦门, 2018: 20–32.
- WANG Yanwei, SHU Xin, RAN Qianping et al. Advances in the adsorption theory of polycarboxylate superplasticizer at solid-liquid interface[C]//The 16th member congress of the Concrete Admixture Branch of the China Building Materials Federation and the application technology seminar for the sustainable development of concrete and admixtures, Xiamen, China, 2018: 20–32.
- [23] PLANK J, VLAD D, BRANDL A, et al. Colloidal chemistry examination of the steric effect of polycarboxylate superplasticizers[J]. Cem Int, 2005, 3: 101–110.
- [24] ROUSSEL N. Correlation between yield stress and slump: comparison between numerical simulations and concrete rheometers results[J]. Mater Struct, 2006, 39: 501–509.
- [25] 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 (5): 817–822.
- [26] ROUSSEL N, COUSSOT P. “Fifty-cent rheometer” for yield stress measurements: From slump to spreading flow[J]. J Rheol, 2005, 49(3): 705–718.
- [27] ROUSSEL N, LEMAÎTRE A, FLATT R J, et al. Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art[J]. Cem Concr Res, 2010, 40: 77–84.
- [28] HOT J, BESSAÏES-BEY H, BRUMAUD C, et al. Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2014, 63: 12–19.
- [29] ZHU J, LIU J P, KHAYAT K H, et al. Mechanisms affecting viscosity of cement paste made with microfines of manufactured sand[J]. Cem Concr Res, 2022, 156: 106757.
- [30] ZHANG Q Q, SHU X, YU X H, et al. Toward the viscosity reducing of cement paste: optimization of the molecular weight of polycarboxylate superplasticizers[J]. Constr Build Mater, 2020, 242: 117984.