

doi:10.3969/j.issn.1674-4764.2013.02.025

聚羧酸系超塑化剂分子结构对 C₃S 水化行为的影响

刘加平^{1,2,3}, 俞寅辉^{1,2}, 冉千平^{1,2}, 乔敏^{1,2}, 高楠箫^{1,2}

(1. 江苏省建筑科学研究院有限公司 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 210008;
2. 江苏博特新材料有限公司, 南京 210008; 3. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:采用等温量热仪、热分析、扫描电镜等测试手段,研究了 3 种聚羧酸系超塑化剂(PCs)对硅酸三钙(C₃S)水化行为的影响;采用总有机碳测定了不同分子结构的 PCs 在 C₃S 颗粒上的吸附动力学。结果表明:PCs 的掺入大大增加了 C₃S 的诱导期;减缓了 C₃S 的早期水化,但对水化后期发展有利,其中主链为马来酸酐的 PC1 对 C₃S 水化 3 d 的减缓作用最强;共聚物大部分残留在孔隙液中,其所含的羧酸根含量与对 C₃S 的减缓作用呈线性关系;对 C₃S 诱导期的增加可能是改变了氢氧化钙的临界饱和度。

关键词:聚羧酸系超塑化剂; 硅酸三钙; 水化; 机理

中图分类号: TU528.042.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2013)02-0153-06

Impact of Molecular Structure of Polycarboxylate Based Superplasticizer on Hydration Behavior of C₃S

Liu Jiaping^{1,2,3}, Yu Yinhui^{1,2}, Ran Qianping^{1,2}, Qiao Min^{1,2}, Gao Nanxiao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Research Institute of Building Science, Nanjing 210008, P. R. China;
2. Jiangsu Bote New Material Co. Ltd., Nanjing 210008, P. R. China;
3. College of Material Science and Technology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Isothermal calorimeter, thermal analysis and scanning electron microscope were employed to investigate the impact of 3 polycarboxylate-based superplasticizers (PCs) on the hydration behavior of tricalcium silicate (C₃S). In addition, adsorption isotherm was measured by total organic carbon. The results indicate that PCs extends the induction period of C₃S. Initial hydration process of C₃S is markedly retarded, whereas acceleration is observed in the period of 28 d. And it is found that PC1, with maleic anhydride for its main chain, has the strongest retardation effect. The majority of the copolymer dispersants is remained in the pore solution. Moreover, linear relationship between the content of COO⁻ and its retardation effect is established. Accordingly it is presumed that the critical supersaturation with respect to portlandite can be expected to have a profound impact because of the addition of PCs.

Key words: polycarboxylate-based superplasticizer; tricalcium silicate; hydration; mechanism

聚羧酸系超塑化剂(PCs)具有优异的分散及分散保持性能,是混凝土外加剂重要的组成^[1-2]。传统理论认为,PCs 主要改善水泥的流动性^[3],对水泥水

化的影响有限。事实上 PCs 显著改变水泥的早期水化行为。Zingg^[4]认为,随着主侧链摩尔比的增加,PCs 对中、低 C₃A 含量的水泥水化减缓作用增强,

收稿日期:2012-08-21

基金项目:国家重点基础研究计划(973)项目(2010CB735801),国家自然科学基金(51278232)

作者简介:刘加平(1967-),男,高级工程师,博士,主要从事混凝土外加剂与耐久性研究,(E-mail)liujiaping@cnjsjk.cn。

Winnefeld^[5]也得到类似的结论; Yamada^[6]认为溶液中残留的主链吸附官能团(磺酸根、羧酸根)越多,对水泥的缓凝作用越强。冉千平^[7-8]的研究表明,随着接枝共聚物侧链长度的增加,水泥浆体凝结时间缩短,其他学者的结论相似^[5]。

硅酸三钙(C₃S)是波特兰水泥的主要成分之一,影响水泥的强度发展及水化特性,因此常用于模拟研究水泥的水化行为。探讨不同分子结构的 PCs 对 C₃S 水化行为的影响,简化水泥水化进程,势必有利于为新型早强 PCs 的分子设计提供相应理论基础。笔者制备了 3 种具有相同侧链长度,但主链类型与侧链桥接基团不同的 PCs。研究了共聚物在 C₃S 上的吸附动力学及对矿物水化行为的影响,建立了共聚物羧酸根含量与其减缓能力之间的关系,并用“溶解理论”阐述了 PCs 对 C₃S 水化行为影响的机制。

1 实验

1.1 原材料

1.1.1 PCs 控制 PCs 的酸/大单体摩尔比为 3,具体分子结构如图 1 所示,其中大单体的重均分子量 $M_w = 2\ 400$,共聚物均由江苏博特新材料有限公司提供。共聚物的分子量采用 Wyatt technology corporation生产的 mini DAWN Tristar 水性凝胶渗透色谱进行测定,具体分子结构特性见表 1。

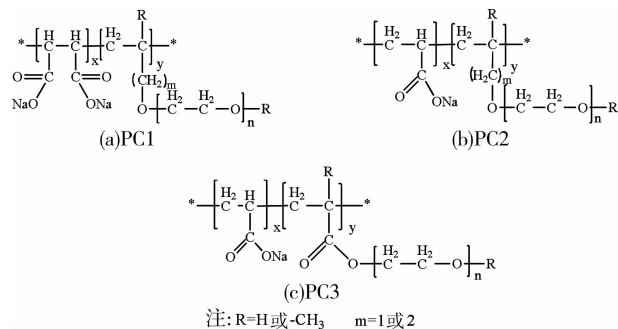


图 1 PCs 的分子结构

表 1 PCs 分子特性

样品编号	$M_n /$ (g · mol ⁻¹)	$M_w /$ (g · mol ⁻¹)	n_p (M_w / M_n)	COO ⁻ 含量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
PC1	26 900	78 100	2.90	2 227
PC2	26 550	93 600	3.53	1 147
PC3	30 500	128 700	4.22	1 147

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量; n_p 为多分散性; COO⁻ 含量为理论计算值。

1.1.2 C₃S 将 CaCO₃ 与 SiO₂ 按照 3:1 的摩尔比混均,压成小试饼后在 1 500 °C 反复煅烧,直至测得游离氧化钙小于 1.0%,由 X 射线衍射(X-ray diffraction,

XRD)分析证实产物为所需 C₃S。产物经磨细后过 0.08 mm 的筛,并储存于干燥器中备用。采用干湿两用激光粒度仪(SYMPATEC, German)对制备的 C₃S 的粒度进行分析,结果见图 2。

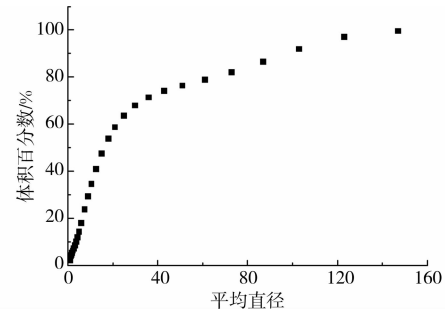


图 2 C₃S 颗粒的体积百分数与平均直径的分布关系

1.2 实验方法

1.2.1 水化热 水化热的测定选择等温微量热仪(TAM Air 08 Isothermal Calorimeter)。实验前将仪器在设定温度下稳定(6~8 h),放入装有待测样品的安培瓶,将不同 PCs 浓度的水溶液注入仪器自带的注射器中,并将金属搅拌装置等仪器安装完毕,开始记录数据。当系统达到稳定状态时,再由注射器注入水进行水化,同时打开搅拌器,搅拌 30 s。由于水化开始前系统已处于稳定状态,由此可以测定加入水后第一分钟的放热速率。

1.2.2 水化产物 将 C₃S 粉末倒入密封袋中,加入一定浓度(0.2%)的 PCs 溶液(水/固比为 2)。迅速挤出密封袋中的空气并将样品置于(20±1)°C 的养护箱中养护至预定龄期(按照水化热的结果,分别设定为 3、7 及 28 d),用无水乙醇终止水化,在 30 °C 真空烘箱中烘至恒重,样品磨细后过 0.08 mm 的筛。采用 TA Q600 热分析仪(TA instruments, USA)对产物进行分析。升温速率为 10 °C/min,温度范围为 0~600 °C。根据 Ca(OH)₂ 的分解方程(1),由 Ca(OH)₂ 吸热峰对应的质量损失可计算得到产物中 Ca(OH)₂ 的含量。



采用日本 JEOL JSM-5900LV 型扫描电镜观察样品形貌。

1.2.3 吸附量 采用总有机碳分析仪 Multi N/C3100(Analytik Jena AG, German)分别测定与单矿拌合前后的有机碳含量,通过两者浓度差并结合共聚物的掺量计算出吸附量,为避免环境温度对吸附量的影响,所有实验均在(20±1)°C 完成(水/固比为 10)。

2 结果与讨论

2.1 PCs 分子结构对 C₃S 水化热的影响

图3为PCs对C₃S水化放热速率及放热量的影响。PCs的掺入不同程度地减小了C₃S初始水化阶段的放热速率,大大延长了C₃S的诱导期,160h内

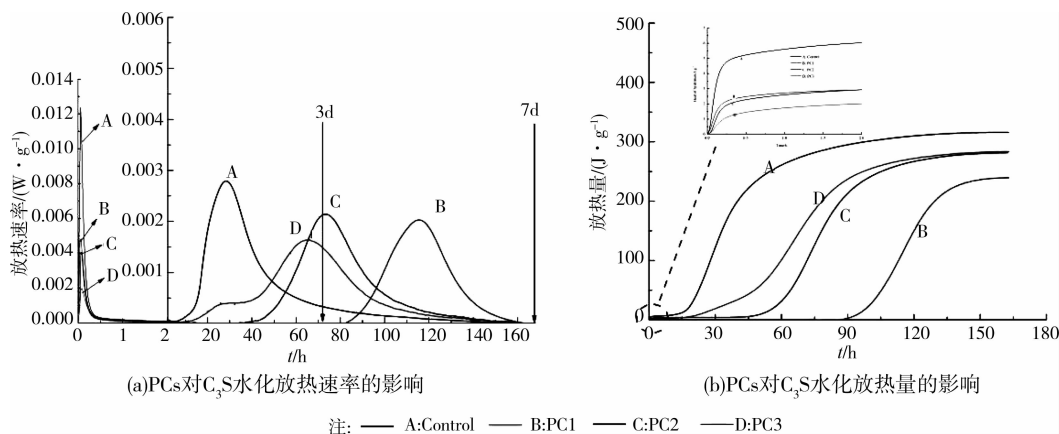


图3 PCs对C₃S水化放热速率及放热量的影响

2.2 PCs 分子结构对 C₃S 水化产物的影响

水化热的结果表明,PCs均延长了C₃S的诱导期。为定量研究共聚物对C₃S水化产物的影响,采用同步DSC/TG测定水化产物Ca(OH)₂的量。与图3的水化热结果一致,不同分子结构的PCs均减缓了C₃S的水化进程,其中PC1对C₃S水化3d的影响最大,此时体系中仅有0.376%的Ca(OH)₂生成。PCs促进了C₃S浆体水化28d的反应程度,28d时掺有PCs的Ca(OH)₂生成量均大于空白样。

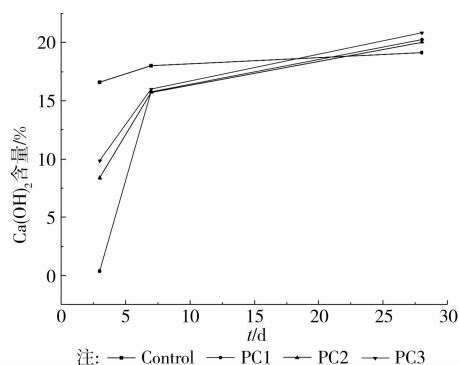


图4 C₃S水化产物中Ca(OH)₂的百分含量

2.3 PCs 分子结构对 C₃S 水化形貌的影响

PCs减缓了C₃S浆体的水化程度,势必改变水化产物的形貌。C₃S浆体水化3、7、28d的微观结构如图5。水化3d时,C₃S颗粒之间结合得较为松散(图5(a)、(b)),大量纤维状的C—S—H凝胶从颗粒表面辐射状生成(图5(c));水化7d时,明显看到

的总放热量相应有所减小。由图3可知,PCs对C₃S水化延缓的能力(水化7d)为:PC1>PC2>PC3。由于各共聚物的侧链长度一致,PC1主链为马来酸酐结构,分子中羧酸根数目最多,相应的减缓能力最强。而PC2与PC3的羧酸含量相同,两者160h的总放热量接近(PC2为281.54 J/g, PC3为283.49 J/g)。

板状氢氧化钙大晶体沉积在颗粒表面(图5(d)),C₃S颗粒表面的C—S—H凝胶继续生长(图5(e)),有部分颗粒因C—S—H的持续生长相互黏结在一起(图5(f));水化28d时,Ca(OH)₂晶体的厚度变大(图5(g)),C—S—H凝胶呈辐射状,水化产物簇拥在一起,交结形成网状结构(图5(h)、(i))。

图6为掺有PC1的C₃S浆体水化3、7、28d的微观结构。与空白样相比,水化3d时(图6(a)),C₃S颗粒表面并没有出现纤维状的C—S—H凝胶,这与水化热及热分析的结果一致;水化7d时(图6(b)),长絮状物质搭接在颗粒表面;水化28d(图6(c))时颗粒表面形貌与空白样没有显著差别。

图7(a)~(c)为掺有PC2的C₃S浆体水化3、7、28d的微观结构。与掺有PC1的浆体不同,水化3d时,即发现颗粒表面覆盖纤维状凝胶(图7(a)),此后凝胶继续生长,直至生成三维空间网络(图7(b)、(c))。掺有PC3的C₃S浆体形貌与此相似(图7(d)~(f))。

2.4 PCs在C₃S上的吸附动力学

有机物在C₃S上的吸附能力与其对C₃S的水化进程息息相关^[9],因此考察PCs在C₃S上的吸附动力学。如图8所示,共聚物与C₃S接触30min后,吸附量均达到饱和,但饱和和吸附值相对较小,有超过3/4的共聚物残留在溶液中。对于侧链桥接基团为醚类的PCs(PC1与PC2),PC1具有更多的吸附官

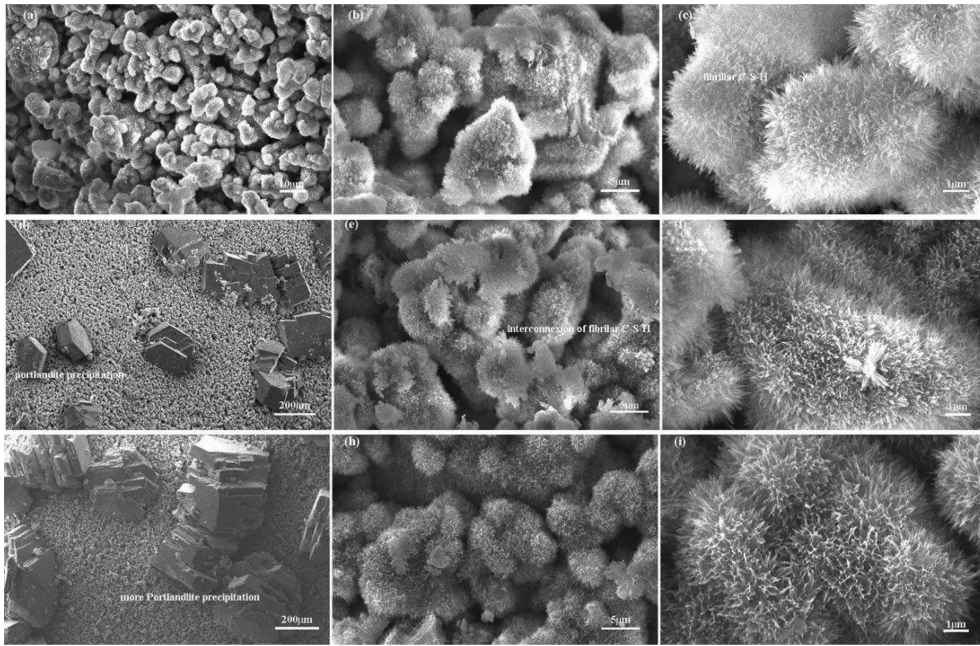


图 5 C_3S 水化 3、7、28 d 产物的微观形貌

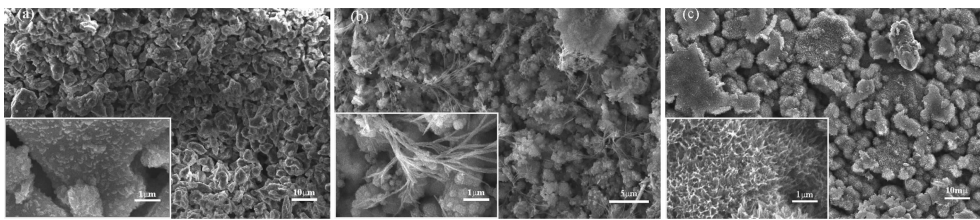


图 6 PC1 对 C_3S 水化微观形貌的影响

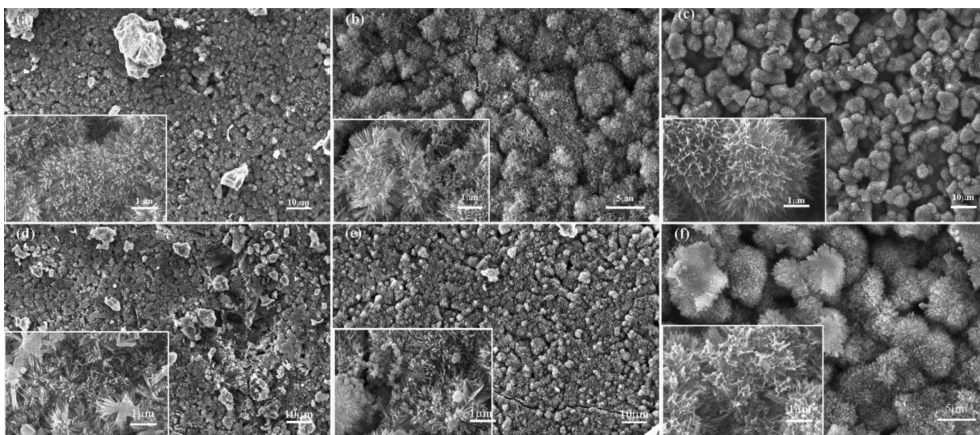


图 7 PC2 及 PC3 对 C_3S 水化微观形貌的影响

能团(COO^-),饱和吸附值大于 PC2;而侧链桥接基团为酯基的 PC3 具有最大的饱和吸附值。图 9 为引入共聚物所含的羧酸根含量与减缓 C_3S 水化能力间的关系,对于相同侧链长度的 PCs,电荷密度(即羧酸根含量)越高,对 C_3S 的减缓作用越强。

2.5 PCs 分子结构对 C_3S 水化行为影响的机制

长期以来,人们将 C_3S 诱导期的出现归咎于在

颗粒表面生成不稳定的保护薄膜^[10-11]。这个假设看似合理,但存在 2 个问题^[12]:1)迄今为止,没有任何表征手段能观察到这一假想中的保护膜,相反在颗粒表面找到很多侵蚀点;2)从形貌的角度来看,纤维状的水化产物 C-S-H 凝胶很难在 C_3S 颗粒表面形成“致密的渗透膜”。

Patrick Juilland^[13]提出了“溶解理论”,阐述了

C_3S 水化诱导期形成的可能原因:任何对 $Ca(OH)_2$ 临界饱和度或 C_3S 溶解的影响因素均能显著改变 C_3S 的水化过程。大量研究表明^[14-15] PCs 通过主链的 COO^- 与 Ca^{2+} 发生螯合作用,进而吸附在水泥颗粒上。残留在孔隙液中的 PCs 可能减小了体系中 Ca^{2+} 浓度,增加了 $Ca(OH)_2$ 晶体形成的临界饱和度(见图 10),最终使 C_3S 诱导期延长。

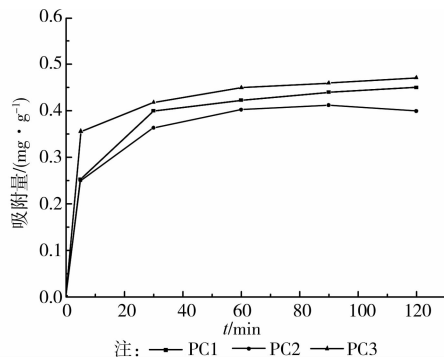


图 8 PCs 在 C_3S 上的吸附动力学

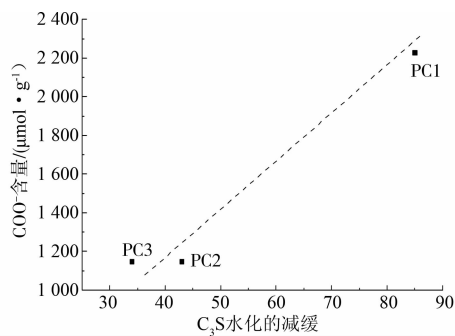


图 9 羧酸根含量与减缓 C_3S 水化的关系

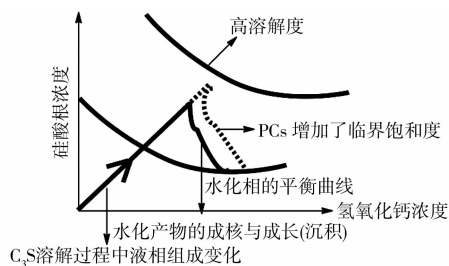


图 10 PCs 对 C_3S 水化影响机制

3 结 论

1) PCs 的掺入增加了 C_3S 的诱导期;减缓了 C_3S 的早期水化,但对后期发展有利。

2) 共聚物与 C_3S 接触 30 min 后,吸附量均达到饱和,但饱和吸附值相对较小,有超过 3/4 的共聚物残留在溶液中。

3) 相同侧链长度的 PCs 所含羧酸含量与其对

C_3S 的减缓作用呈线性关系。PCs 的减缓作用是减小了 $Ca(OH)_2$ 的临界饱和度。

参考文献:

- [1] Aitcin P-C. Cement of yesterday and today; concrete of tomorrow [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30 (9): 1349-1359.
- [2] 缪昌文,冉千平,洪锦祥,等.聚羧酸系高性能减水剂的研究现状及发展趋势[J].中国材料进展,2009,28 (11): 36-45.
Miao C W, Ran Q P, Hong J X, et al. Present situation and development trends of polycarboxylate type superplasticizers [J]. Materials China, 2009, 28 (11): 36-45.
- [3] 张智强,余斌,胡向博.一种聚羧酸系高效减水剂的实验研究[J].土木建筑与环境工程,2009,31(1): 136-140.
Zhang Z Q, Yu C, Hu X B. Experimental study of polycarboxylate high range water reducing agent [J]. Journal of Civil, Architectural and Environment Engineering, 2009, 31(1): 136-140.
- [4] Zingg A, Winnefeld F, Holzer L. Interaction of polycarboxylate based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts [J]. Cement and Concrete Composite, 2009, 31(3): 153-162.
- [5] Winnefeld F, Becker S, Pakusch J. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems [J]. Cement and Concrete Composite, 2007, 29 (4): 251-262.
- [6] Yamada K, Takahashi T, Hanehara S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2): 197-207.
- [7] Ran Q P, Liu J P, Miao C W, et al. Effect of the side chain length of comb-like copolymer superplasticizer on early hydration properties of concentrated cement suspensions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(9): 1718-1722.
- [8] Ran Q P, Liu J P, Miao C W, et al. Development of new ultra high early strength superplasticizer and its application [C]// Malhotra V M. 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. USA: American Concrete Institute, SP-262, 2009: 187-200.
- [9] Pourchez J, Grosseau P, Ruot B. Changes in C_3S hydration in presence of cellulose ether [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(2): 179-188.

- [10] Brown P W, Franz E, Frohnsdorff G, et al. Analyses of the aqueous phase during early C_3S hydration [J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(2): 257-262.
- [11] Jennings H M, Pratt P L. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period [J]. Cement and Concrete Research, 1979, 9(4): 501-506.
- [12] Scrivener K L, Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7): 651-665.
- [13] Juilland P, Gallucci E, Flatt R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(6): 831-844.
- [14] Plank J, Sachsenhauser B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(1): 1-5.
- [15] Yamada K, Hanehara S. Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics[C]//Proceeding of 11th International Congress on the Chemical of Cement, 2003, 2: 538-549.

(编辑 胡英奎)

(上接第 146 页)

- [14] 秦克刚,李淑珍. 水玻璃模数的快速测定[J]. 理化检验-化学分册,2000,36(10):472-473.
Qin K G, Li S Z. Rapid determination of modulus of water glass [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2000,36(10):472.
- [15] Rao A V, Rao A P, Kulkarni M M. Influence of gel aging and Na_2SiO_3/H_2O molar ratio on monolithicity and physical properties of water-glass-based aerogels dried at atmospheric pressure [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 224-229.
- [16] 史非,王立久,刘敬肖. 纳米介孔 SiO_2 气凝胶的常压干燥制备及表征[J]. 硅酸盐学报,2005,33(8):963-974.
Shi F, Wang L J, Liu J X. Preparation and characterization of nano-mesoporous SiO_2 aerogel via ambient pressure drying [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8):963-974.
- [17] Wang L J, Zhao S Y, Yang Mei. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009,113(1):485-490.
- [18] Wang L J, Zhao S Y. Synthesis and characteristics of mesoporous silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2009,24(4):613-618.
- [19] Shi F, Wang L J, Liu J X. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process [J]. Materials Letters, 2006, 60(29/30):3718-3722.
- [20] 李贵安,朱庭良,叶录元,等. 原位法常压干燥制备疏水 SiO_2 气凝胶及其热稳定性[J]. 物理化学学报,2009,25(9):1811-1815.
Li G A, Zhu T L, Ye L Y, et al. Hydrophobic silica aerogel prepared in-situ by ambient pressure drying and its thermal stability [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2009, 25(9):1811-1815.

(编辑 吕建斌)