

文章编号:1007-9629(2011)06-

温度对丙烯酸酯类聚羧酸超塑化剂性能的影响

周栋梁^{1,2}, 冉千平^{1,2}, 江 姜², 刘加平^{1,2}, 缪昌文^{1,2}

(1. 江苏省建筑科学研究院 高性能土木工程材料国家重点实验室,江苏 南京 210008;
2. 江苏博特新材料有限公司,江苏 南京 210008)

摘要:系统研究了丙烯酸酯类聚羧酸超塑化剂(PAAE)在水泥体系中的分散性能、吸附行为以及分子结构稳定性与温度的依赖关系,并探讨了分散与吸附和水解速率的关系.结果表明:PAAE 的初始分散能力随温度升高逐渐增加,但分散保持能力随温度的升高而降低,显示出很强的温度依赖性;PAAE 在水泥颗粒表面的吸附量随温度的升高逐渐增加,30 ℃ 条件下出现吸附量明显下降的现象. PAAE 在碱性环境下发生部分水解反应,水解率随温度升高而增加.水解反应使聚合物分子结构遭到严重破坏,这直接影响 PAAE 的分散性能.

关键词:丙烯酸酯类聚羧酸超塑化剂(PAAE);温度敏感性;分散性能;吸附行为;结构稳定性
中图分类号: **文献标志码:** **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Influence of Temperature on Properities of Ester-type Acrylate Polycarboxylate Superplasticizer

ZHOU Dong-liang^{1,2}, RAN Qian-ping^{1,2}, JIANG Jiang², LIU Jia-ping^{1,2}, MIAO Chang-wen^{1,2}

(1. Jiangsu Academy of Building Science, State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China; 2. Jiangsu Bote New Materials Co. Ltd., Nanjing 210008, China)

Abstract: Effects of temperature on dispersability, adsorption behavior and chemical structural stability of acrylate-type polycarboxylate superplasticizer(PAAE) were investigated systematically and the relationships between these properties and temperature were further analyzed. The results show that the initial dispersability of PAAE increased as the temperature increased, but the time of dispersion retention gradually decreased with increasing temperature. The adsorption amount of PAAE increased as the temperature increased below 30 ℃ but decreased significantly when the temperature up to 30 ℃. The ester bond in PAAE was partly broken in the alkaline environment and at higher temperature. The hydrolyzed ratio of PAAE increases with increasing temperature. This hydrolysis of acrylate-type polycarboxylate has directly an adverse effect on dispersion properties.

Key words: acrylate-type polycarboxylate superplasticizer(PAAE); temperature sensitivity; dispersability; adsorption behavior; structural stability

新一代聚羧酸超塑化剂克服了传统减水剂的一些弊端,具有掺量低、保坍性能好、混凝土收缩率低、分子结构上可调性强、高性能化的潜力大、生产过程中不使用甲醛等突出优点,是高性能混凝土外加剂的发展方向和世界性的研究热点^[1-5].然而,为了开

发高性能超塑化剂,已有构效关系的研究重点集中在侧链长度、电荷密度、主链聚合度等分子参数对吸附、分散性能的影响规律.聚羧酸超塑化剂作为一种高分子聚合物,环境温度必然会影响到其分子形态和构象,从而影响到其分散及分散保持性能.为了在不同

环境温度下更稳定的使用聚羧酸超塑化剂,研究温度对聚羧酸超塑化剂性能的影响就显得十分必要. 目前国内外学者关于温度对超塑化剂作用过程的影响规律的研究较少,日本学者 T. Nawa 等^[6]研究了温度对不同侧链长度的超塑化剂流变性能的影响,并提出了 20 ℃ 下分散能力最差的结论. 本文在不同的温度下采用净浆流动度的方法测试了丙烯酸酯类聚羧酸超塑化剂(PAAE)的分散性能,采用总有机碳分析仪(TOC)测试了其吸附动力学曲线,并在模拟水泥环境下测试了其水解动力学曲线,总结了丙烯酸酯类聚羧酸超塑化剂在高温条件下失效加速的原因.

1 试验部分

1.1 原材料

丙烯酸酯类聚羧酸超塑化剂(PAAE):本项目组研制,其化学结构式见图 1,其中 $x/y=2,n=23$,分子摩尔质量为 37 000(GPC 方法测定).

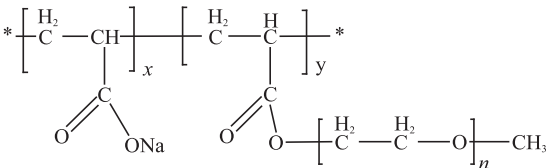


图 1 聚羧酸超塑化剂的化学结构
Fig. 1 Chemical structure of polycarboxylate superplasticizer

水泥:P·I 42.5 水泥,由华新水泥股份有限公司提供,其化学组成及矿物组成见表 1.

表 1 水泥的化学矿物组成

Table 1 Chemical and mineral composition by mass of cement									
Chemical composition									
Phase composition									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ Oeq	Loss	C ₂ S	C ₃ S
C ₃ A	C ₄ AF								
20.22	4.83	64.5	3.25	3.62	2.44	0.53	0.84	14.86	57.25
6.68	11.0								

1.2 试验方法

将试验所需的水泥、PAAE 溶液、水等材料分别置于不同温度(10,20,30 ℃)恒温箱中预恒温,分别从分散性能、吸附性能、分子结构稳定性三个方面描述 PAAE 的温度敏感性.

1.2.1 分散性能评价

准确称取水泥 300 g 和含有 PAAE(占水泥质量 0.2%)的水溶液 87 ml,采用 SS-160A 双转双速水泥净浆搅拌机,低速搅拌 1 min,再高速搅拌 2 min,将拌好的净浆注入圆锥模内(上口直径 36 mm,下口直径 60 mm,高 60 mm),用刮刀刮平,将圆锥模按垂直方向提起,任水泥浆体在玻璃板上流动至

平稳,用直尺取流淌部分到相垂直的两个方向的最大直径平均值作为水泥净浆流动度,并测定 30,60,90 和 120 min 后的流动度变化情况.

1.2.2 吸附动力学测试

准确称取 100 g 水泥试样加入到 200 ml 含有 0.2 g PAAE 的溶液中,充分混合后置于不同温度恒温箱中,分别在 3,5,10,15,20,30 和 60 min 后,用吸滤器滤出部分液体,将滤液分别倒入已编号的离心管中,采用高速离心机离心分离滤液(转速 13 000 rpm,2 min),收集离心管上部清液作浓度测定.采用德国耶拿公司生产的总有机碳分析仪 Multi N/C 3100 来测定滤液中有有机碳的含量.

1.2.3 分子结构稳定性评价

称取 1 000 g 水泥和 2 000 g 水,搅拌 1 h,过滤,获得 $M_w/M_c=2:1$,pH=12.8 的水溶液^[7].称取一定量的 PAAE 溶液混合在上述液体中,均匀搅拌,控制水解温度分别为 10,20,30 ℃,在 0,3,5,10,15,20,30,45,60,90,120 min 时吸取一定质量的液体用已知浓度的 HCl 溶液滴定至中性,采用酚酞作为指示剂,记录消耗的 HCl 体积.设定 0 min 时为水解反应的起始点,计算其余时间内的水解速率,并作出水解动力学曲线.本试验水解率的测定是在假设 PAAE 合成过程中侧链接枝率为 100%,0 min 时初始水解率为 0 的前提下进行的,试验目的是为了验证 PAAE 在不同温度下的水解反应趋势,曲线中具体的数值不代表实际水解率.

2 试验结果与讨论

2.1 环境温度对分散性能的影响

图 2 是掺 PAAE 的水泥浆体在不同温度下分散性能的变化曲线.从图 2 可以看出,温度对掺 PAAE 水泥浆体的分散性能和分散保持性能有明显的影响,PAAE 的初始分散能力随着温度的升高而逐渐增强,但其分散保持能力随温度升高呈现逐

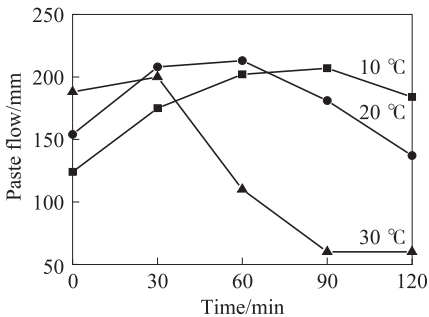


图 2 温度对掺 PAAE 新拌水泥浆体分散性能的影响
Fig. 2 Effect of temperature on dispersion ability of fresh cement paste with PAAE

渐下降的趋势. 低温(10 ℃)条件下,PAAE 的分散能力在 0~90 min 内逐渐增强,90 min 后出现流动性损失;随着温度的升高,20 ℃下 PAAE 的分散性能曲线出现短暂上升后持平再下降的趋势,水泥浆体流动性损失出现在 60 min 附近;30 ℃下,水泥浆体在短时间内就出现严重的流动性损失. 这种分散能力大小和分散作用持续时间长短随温度的变化趋势应该是水泥水化速率变化和 PAAE 分子结构稳定性变化共同作用的结果.

2.2 环境温度对吸附行为的影响

任何一种超塑化剂要在水泥体系中发挥其分散作用,都必须首先在水泥颗粒上进行吸附. 聚合物在水泥颗粒表面的吸附与温度密切相关,温度升高会增加聚合物分子的活性,并使分子有更伸展的构象,更有利于吸附基团的暴露,从而更有利于吸附^[8-11]. 同时,温度升高加速了水泥水化,水泥表面吸附点增加,聚合物吸附量也会增加. 试验通过测定不同温度下的吸附量曲线来表述温度对 PAAE 吸附性能的影响,结果见图 3.

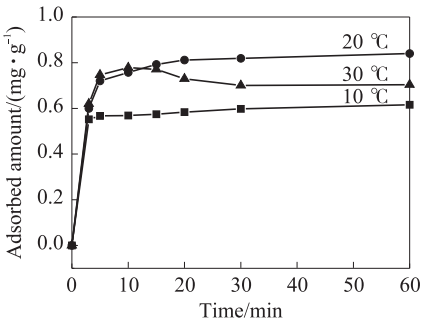


图 3 温度对 PAAE 吸附行为的影响
Fig. 3 Effect of temperature on adsorption behavior of PAAE

图 3 是 PAAE 在不同温度下的吸附动力学关系曲线,揭示了 PAAE 在水泥颗粒表面吸附能力与温度的关系. 通过分析吸附量随时间的变化规律可以发现,PAAE 在吸附过程初期(<10 min)的吸附量随着温度的升高逐渐增加. 初期吸附速率很快,并在 5 min 附近出现明显的转折点,随后吸附速率逐渐减慢,吸附曲线趋于平缓. 随着吸附时间的延长,低温条件下吸附量仅有小幅度的上升,20 ℃下吸附量在吸附前期随时间有逐渐增加的趋势,20 min 后基本达到吸附平衡. 在高温条件下,吸附率经过一个短暂的上升后于 15 min 处出现下降的趋势,并且总体吸附量低于 20 ℃环境下的吸附量. 理论上,温度的升高会增加聚合物分子活性以及会增大水泥水化速率从而导致吸附量增加,但 PAAE 在高温条件下出现吸附量明显下降的现象,由此可以推测 PAAE

分子中酯键在碱性环境下发生了部分水解反应,部分接枝侧链发生脱落并残留在水泥溶液中,而 PAAE 分子结构中侧链占有的质量远远大于主链,从而出现吸附量降低的现象.

根据 PAAE 在不同温度下吸附曲线的变化规律,结合图 2 所示的分散性能曲线,可以得出 PAAE 吸附与分散的作用关系. 在低温条件下,PAAE 的吸附速率较慢,大量的超塑化剂分子残留在水泥体系中,有利于其逐渐被吸附,从而使其分散能力在较长时间内得以保持. 在 20 ℃条件下,PAAE 的吸附量明显增加,使其在体系中的残留量降低,同时考虑到超塑化剂分子出现的部分水解现象,使分散能力在后期出现较大幅度的降低. 在高温条件下,吸附曲线出现不升反降的现象更能有力地解释分散性能在短时间内丧失的现象.

2.3 环境温度对分子结构稳定性的影响

PAAE 的主链与侧链是通过酯键连接的,Velt-en^[12]证实了这种类型的酯键在碱性环境下会发生水解反应,侧链从分子中脱落,同时生成新的羧基,造成分子结构的破坏. PAAE 在碱性环境下的水解模型见图 4.

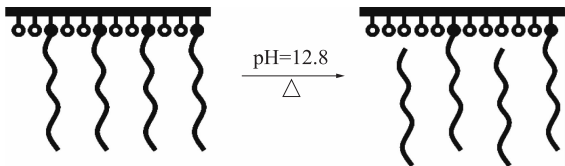


图 4 PAAE 水解模型
Fig. 4 Hydrolysis model of PAAE

本试验选择水泥清液模拟水泥环境,进行了不同温度条件下 PAAE 的水解动力学测试,得到 PAAE 水解速率曲线见图 5. 由图 5 显示在 3 个温度下 PAAE 结构中的酯键均出现不同程度的水解,水解率随时间逐渐增加,并有很好的线性关系. 比较 3 条水解速率曲线可见,温度对 PAAE 水解反应的催化作用非常明显,水解率随着温度的升高而增加. 聚羧酸类超塑化剂在水泥体系中发挥分散作用主要是通过分子结构中侧链的空间位阻而达到分散效果的. PAAE 在碱性环境中由于连接基团发生断裂,导致分子结构中侧链脱落. 这种分子结构上的破坏会导致已经吸附在水泥表面的超塑化剂不能继续发挥其分散作用,同时会导致残留在水泥溶液中的超塑化剂分子结构主链上生成新的羧基,从而增加了分子结构中吸附基团的相对数量,使吸附速率加快,进一步降低体系中剩余超塑化剂的量,最终造成如图 2 所示的后期流动性损失现象.

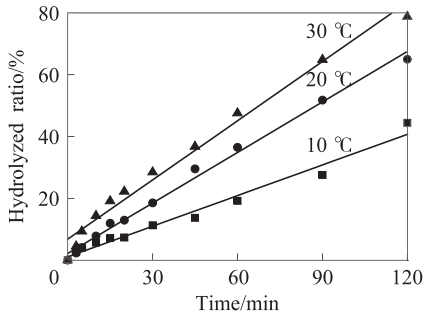


图 5 温度对 PAAE 分子结构稳定性的影响
Fig. 5 Effect of temperature on stability of molecular structure of PAAE

3 结 论

- 1. 随着温度的升高,PAAE 的初始分散能力逐渐增强,分散保持能力呈逐渐下降的趋势,分散作用持续时间逐渐缩短. PAAE 的分散性能对温度有很强的依赖性,有很强的温度敏感性.
- 2. PAAE 在水泥颗粒表面的吸附量随着温度的升高而增加,高温条件下吸附量随时间延长而降低.这主要是温度升高加速了水泥早期水化和 PAAE 在水泥体系中出现结构变化共同作用的结果. 吸附曲线很好地解释了 PAAE 在不同温度下出现的分散能力波动的现象,同时可以推测 PAAE 在水泥体系中发生了侧链脱落现象.
- 3. PAAE 分子中酯键在碱性环境中发生了水解作用造成聚合物分子侧链脱落,并且水解率随着温度升高逐渐增加,使 PAAE 分散能力降低甚至完全丧失.

参考文献:

[1] RAN Q. P,SOMASUNDARAN P,MIAO C. W et al. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2009,326(2):624-633.

[2] COLLEPARDI M,VALENTE M. Recent developments in superplasticizers[C]//8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. USA: American Concrete Institute, SP-239, 2006: 1-14.

[3] SAKAI E,ISHIDA A,OHTA A. New trends in the development of chemical admixtures in Japan[J]. Journal of Advanced Concrete Technology,2006,4(2):1-13.

[4] SPIRATOS N,JOLICOEUR C. Trends in chemical admixtures for the twenty-first century[C] //6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. USA: American Concrete Institute, SP-195,2000:1-16.

[5] 孙振平,赵磊. 聚羧酸系减水剂的合成研究[J]. 建筑材料学报,2009,12(2):127-131.

SUN Zhen-ping,ZHAO Lei. Study of synthesis of polycarboxylate based superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2009,12(2):127-131. (in Chinese)

[6] NAWA T,ICHIBOJI H,KINOSHITA M. Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains[C]//6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. USA: American Concrete Institute, SP-195,2000:195-210.

[7] Irene Schober, Theodor A. Bürge, Ulf Velten, et al. Cement admixture for improved slump life[G],US7046402.

[8] ZINGG A,WINNEFELD F,HOLZERA L, et al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases[J], Journal of Colloid and Interface Science, 2008,323(2): 301-312.

[9] YAMADA K. 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):375-383.

[10] 瞿金东,彭家惠,陈明凤,等. 减水剂在水泥颗粒表面的吸附特性研究进展[J]. 建筑材料学报,2005,8(4):410-416.

QU Jin-dong,PENG Jia-hui,CHEN Ming-feng, et al. Review on the adsorption characteristics of superplasticizers on the surface of cement particles[J]. Journal of Building Materials, 2005,8(4):410-416. (in Chinese)

[11] RAN Q. P,SOMASUNDARAN P,MIAO C. W et al. Adsorption mechanism of comb polymer dispersants at the cement/water interface[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2010,31(6):790-798.

[12] Velten, U. Blends of polycarboxylate-type supeplasticizers in use for concrete admixtures[C]//Proceedings of the second international symposium on self-compacting concrete. American Concrete Institute,2001:187-194.