

聚羧酸减水剂侧链密度对水泥早期水化特性的影响

马保国, 张慢, 谭洪波, 李亮

(武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:通过对减水剂作用下水泥浆体的流动性、凝结时间、 Ca^{2+} 浓度、化学收缩、XRD的研究分析,讨论了减水剂侧链上羧基($-\text{COOR}$)和聚氧乙烯基($-\text{OC}_2\text{H}_4-$)的相对密度对水泥早龄期水化特性的影响。结果表明,随着侧链上聚氧乙烯基密度的增大,凝结时间延长,水泥浆体的流动性增大,分散效果增强,而分散保持性逐渐减小;当 $n(-\text{COOR}):n(-\text{OC}_2\text{H}_4-) = 1:3$ 时,水化 1 min 和 1 h 的水泥塑性浆体溶液中的 Ca^{2+} 浓度呈现较高值,水泥净浆早期化学收缩相对最大;1 d 及 28 d 的硬化浆体的 XRD 分析结果也显示,当 $n(-\text{COOR}):n(-\text{OC}_2\text{H}_4-) = 1:3$ 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰最明显,水泥颗粒水化充分。因此,合理地控制 $-\text{COOR}$ 与 $-\text{OC}_2\text{H}_4-$ 的摩尔比,可以提高聚羧酸减水剂的分散性及分散保持性,调整水泥的凝结时间及早期的化学收缩特性。

关键词:聚羧酸减水剂;侧链密度;羧基;聚氧乙烯基;水泥早期水化

中图分类号:TU528.042.2

文献标识码:A

文章编号:1001-702X(2008)06-0041-03

Influence of side chain density of polycarboxylate type superplasticizer on characteristics of cement early hydration

MA Baoguo, ZHANG Man, TAN Hongbo, LI Liang

(Key Laboratory for Silicate Materials Science & Engineering of Ministry of Education,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: Polycarboxylate type superplasticizers with different side chain structures are studied by analyzing fluidity, setting time, concentration of Ca^{2+} , chemical shrinkage of cement paste and XRD of hydrated cement blended with water reducer. The result shows that the density of carboxyl($-\text{COOR}$) and polyethylene glycol($-\text{OC}_2\text{H}_4-$) of polycarboxylate type superplasticizer produces an effect on cement early hydration process. As the density of $-\text{OC}_2\text{H}_4-$ increases, the setting time of cement paste is elongated, its fluidity is increased, dispersivity is enhanced while the retentivity is gradually decreased. The concentration of Ca^{2+} in cement paste hydrated for 1 min and 1 h is the highest when the mol ratio of $(-\text{COOR}):(-\text{OC}_2\text{H}_4-) = 1:3$, and the chemical shrinkage of the paste is relatively the largest. At the same time, the XRD analysis of setting paste at 1 d and 28 d also shows that when the mol ratio of $(-\text{COOR}):(-\text{OC}_2\text{H}_4-) = 1:3$, the diffraction peak of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is the sharpest. That is to say the hydration process of the cement is sufficient. Therefore, if the mol ratio of $(-\text{COOR}):(-\text{OC}_2\text{H}_4-)$ is controlled reasonably, the dispersivity and retentivity of polycarboxylate type superplasticizer can be improved, the setting time and early chemical shrinkage of cement can be adjusted.

Key words: polycarboxylate type superplasticizer; side chain density; carboxyl; polyethylene glycol; cement early hydration

高效减水剂自研发以来,经过木质素磺酸盐、萘系和蜜胺系^[1],逐渐发展到目前以聚羧酸系为主要代表。与传统的减水剂相比,聚羧酸高效减水剂主要由含羧基($-\text{COOR}$)和聚氧乙烯基接枝链($-\text{OC}_2\text{H}_4-$)的梳型共聚物组成,这些与水亲和力强的极性基团通过吸附、静电斥力、润湿等表面活性作用,对水泥颗粒提供分散性和分散保持性,即使在低水胶比下也

能表现出良好的分散能力,大大提高了混凝土的流动性和流动性保持能力^[2-3]。

本文在甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(MAAMPEA)与甲基丙烯酸(MAA)二元系统中合成几种不同侧链密度的聚羧酸减水剂,探讨侧链羧基($-\text{COOR}$)与聚氧乙烯基接枝链($-\text{OC}_2\text{H}_4-$)的分布情况对减水剂分散性影响,揭示了聚羧酸减水剂侧链上接枝官能团的密度对水泥净浆早期水化特性的影响。

1 实验

1.1 主要原料

水泥:基准水泥(P·O42.5),水泥的成分分析见表1。

基金项目:国家“973”项目资助(2001CB610704-3)

收稿日期:2007-10-11

作者简介:马保国,男,1957年生,博导,教授。地址:武汉市洪山区珞狮路122号,电话:027-87160951,E-mail:mbgjob@163.com。

表 1 水泥的化学成分及矿物组成

| 化学成分 | | | | | | | | 矿物组成 | | | % |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------|-------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | f-CaO | LSF | C ₂ S | C ₃ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| 21.79 | 4.38 | 2.89 | 62.95 | 1.72 | 2.80 | 0.53 | 95.31 | 54.67 | 23.94 | 6.33 | 11.06 |

聚羧酸减水剂: 固含量 20%, 其中主要官能团羧基($-COOR$)与聚氧乙烯基接枝链($-OC_2H_4-$)的摩尔比分别为 1:2、1:3、1:4。

1.2 性能测试

水泥净浆流动度按 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试。

凝结时间按 GB 8076—1997《混凝土外加剂》进行测试。化学收缩的测试采用排液法, 试验参照文献[4]进行。

水泥水化 1 min 和 1 h 塑性净浆的 Ca^{2+} 浓度采用原子吸收光谱进行分析, 仪器为澳大利亚 Varian-Spectraa-30A 型原子吸收光谱仪。

采用 X 射线衍射分析水化 1 d、28 d 水泥硬化浆体的物相组成, 仪器为日本 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 减水剂侧链对水泥净浆流动性的影响

聚羧酸共聚物的减水效果主要取决于水泥颗粒的分散性和分散保持性^[5]。表 2 为聚羧酸减水剂侧链上 $-COOR$ 与 $-OC_2H_4-$ 的摩尔比对水泥净浆流动度的影响。

表 2 聚羧酸减水剂侧链对水泥净浆流动度的影响

| $n(-COOR)$: $n(-OC_2H_4-)$ | 水泥净浆流动度/mm | | | |
|--------------------------------|------------|-------|-----|-----|
| | 0 | 0.5 h | 1 h | 2 h |
| 1:2 | 240 | 235 | 220 | 215 |
| 1:3 | 250 | 240 | 230 | 210 |
| 1:4 | 270 | 255 | 250 | 200 |
| 空白 | 140 | | | |

从表 2 可知, 当 $n(-COOR):n(-OC_2H_4-)=1:4$ 时, 即聚羧酸减水剂侧链上接枝的聚氧乙烯基长侧链的密度最大时, 水泥净浆初时流动度最大; 当 $n(-COOR):n(-OC_2H_4-)=1:2$ 时, 即聚羧酸减水剂侧链上接枝的短链羧基的密度最大时, 水泥浆体的流动保持性最好。这主要是因为长侧链越多, 空间位阻效应越大, 水泥颗粒越不容易凝聚, 从而使水泥浆体的塑性黏度越小, 流动性越好; 但是长侧链越多, 减水剂在水泥颗粒表面就越难吸附, 因此, 水泥浆体的流动度随时间的损失也就越大。

聚羧酸减水剂的减水效果关键取决于大分子链上的中性聚氧乙烯基长侧链的空间位阻效应和羧基短侧链产生的静电斥力作用。长侧链有较大的空间位阻使其分散性得以提高, 而

短侧链则有较好的保塑性^[6]。因此, 合理地控制长侧链与短侧链的比例, 可以有效提高聚羧酸减水剂的分散性和分散保持性。

2.2 减水剂侧链对水泥凝结时间的影响(见图 1)

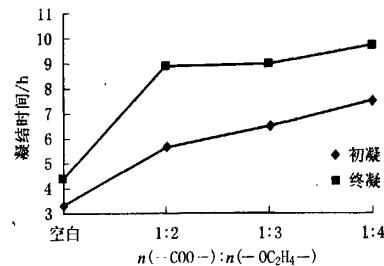


图 1 聚羧酸减水剂侧链对水泥凝结时间的影响

由图 1 可以看出, 聚羧酸减水剂具有显著的缓凝作用, 并且侧链上羧基与聚氧乙烯基所占的比例不同, 水泥的凝结时间也不同。随着羧基密度的减小, 初凝和终凝时间都有所延长, 且延长的程度逐渐增大。

水泥的凝结取决于 C_3A 与石膏水化作用后反应物彼此交叉搭接所形成的网络结构^[7]。对比空白样而言, 引入聚羧酸减水剂有效地延长了水泥的凝结时间。这主要是由于减水剂中 $-COO-$ 基对 Ca^{2+} 的吸附、络合作用^[8]以及 $-OC_2H_4-$ 基的空间位阻效应。虽然聚羧酸减水剂中的羧基起到一定的缓凝作用, 但是并不是侧链上接枝的羧基含量越高, 缓凝效果越好。如图 1 所示, 当侧链上 $n(-COO-) : n(-OC_2H_4-)$ 为 1:2 时, 凝结时间比 1:4 时短, 其主要原因一方面是由于 $-COO-$ 基络合了大量的 Ca^{2+} , 溶液中 Ca^{2+} 浓度较低, 加速了石膏溶解析出 SO_4^{2-} , 促进了 AFt 的形成, 由于 AFt 的架桥作用, 促进水泥浆体凝结; 另一方面侧链上羧基密度大, 聚氧乙烯长链相对较少, 空间位阻效应较弱, 不能很好地发挥其分散保持作用, 因此, 合理调整减水剂侧链上接枝的羧基与聚氧乙烯基的比例, 可以调节水泥浆体的凝结时间。

2.3 减水剂侧链对水泥净浆化学收缩的影响

图 2 反映了加入 3 种不同聚羧酸减水剂水泥的化学收缩特性。从图 2 可以看出, 随着水化时间的延续, 化学收缩的量逐渐增大; 前期化学收缩发展较快, 主要集中在水化第 1 天, 此阶段水泥浆体基本保持塑性状态; 水泥形成硬化体后水化发展趋缓。 $n(-COO-) : n(-OC_2H_4-)=1:3$ 时, 化学收缩值略高于 1:2 和 1:4 两组。羧基是聚羧酸减水剂的主要官能团, 其作用主要表现在, 一方面 $-COO-$ 与 Ca^{2+} 作用形成络合物, 降低溶液中 Ca^{2+} 的浓度, 延缓水化产物的形成从而抑制水化^[9];

另一方面由于络合物的形成,一定程度上加速了 C_3A 的溶解。对 1~28 d 的化学收缩来说,减水剂侧链上的 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 时,化学收缩最大。当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:2 时,羧基较多,对水泥水化的抑制作用表现比较明显,化学收缩较小;而当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:4 时,聚氧乙烯基侧链含量较多,在水泥颗粒表面较难吸附,对水化产生一定的屏蔽作用,从而延缓了水泥的水化,化学收缩也较小。因此,合理调整—COOR 与—OC₂H₄—的摩尔比,可控制水泥早期的化学收缩。

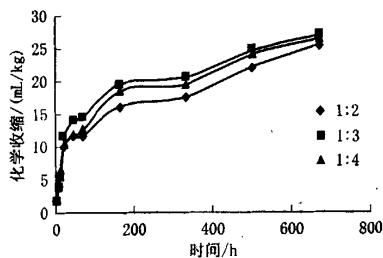


图 2 聚羧酸减水剂侧链对水泥净浆化学收缩的影响

2.4 减水剂侧链对 Ca^{2+} 浓度的影响

水泥拌水后会产生一系列复杂的物理化学变化, Ca^{2+} 浓度的变化可以反映水泥水化的程度。表 3 为聚羧酸减水剂侧链对 Ca^{2+} 浓度的影响,通过测试水化 1 min 和 1 h 的水泥浆体抽滤液中 Ca^{2+} 浓度来说明水泥水化前期(水泥浆体基本保持塑性状态时)聚羧酸减水剂对水泥水化程度的影响。

表 3 聚羧酸减水剂侧链对 Ca^{2+} 浓度的影响 mg/L

| $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ | 1:2 | 1:3 | 1:4 | 空白 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 水化 1 min | 226.8 | 236.5 | 216.4 | 167.1 |
| 水化 1 h | 204.0 | 253.8 | 189.5 | 140.9 |

从表 3 可以看出,当侧链上接枝的 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ 为 1:3 时, Ca^{2+} 浓度相对空白样和其他 2 组略高,说明此时水泥的水化程度较高;除 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 一组水化 1 h 的 Ca^{2+} 浓度比水化 1 min 的 Ca^{2+} 浓度略有升高,其他 2 组包括空白样的 Ca^{2+} 浓度都有所降低,这说明当聚羧酸减水剂侧链上接枝的 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 时,相对更能促进水泥颗粒的溶解。不含减水剂时,水泥颗粒逐渐团聚,水化活点较少,水化程度较低;当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:2 时,羧基含量较多,由于—COOR 基的吸附、络合,从而使 Ca^{2+} 的浓度相对较低;当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:4 时,由于长侧链空间位阻和水膜保护,一定程度上也阻碍了 Ca^{2+} 的溶出;当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 时,水泥颗粒分散较好,水泥的水化活点较多,因此 Ca^{2+} 的溶出量较多。

2.5 减水剂侧链对水泥水化产物的影响

对掺有不同侧链密度聚羧酸减水剂的 1 d、28 d 龄期的水泥硬化浆体进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。

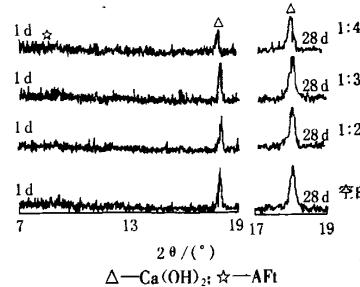


图 3 聚羧酸减水剂侧链对水泥水化产物的影响

从图 3 可以看出,当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:4 时,1 d 和 28 d 水化样的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰明显减弱,说明—OC₂H₄—的量增加到一定程度时可以有效抑制 C₃S 的水化;当侧链上接枝的 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 时,1 d 和 28 d 的水化样都具有极其明显的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰,这说明当聚羧酸减水剂侧链上接枝的羧基短链与聚氧乙烯长链的密度之比为 1:3 时,最能促进 C—S—H 的生成,水化程度较高。这与化学收缩的试验结果基本一致。

3 结论

(1) 随着侧链上聚氧乙烯基密度的增大,凝结时间延长,水泥浆体的流动性增大,分散效果增强,但分散保持性逐渐减小。

(2) 当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 时,水化 1 min 和 1 h 的水泥塑性浆体溶液中的 Ca^{2+} 浓度较高,水泥颗粒的水化活点较多,有利于水化的进行;水泥净浆的 28 d 化学收缩值相对最大。

(3) XRD 分析也显示,当 $n(-\text{COOR})$: $n(-\text{OC}_2\text{H}_4)$ =1:3 时,1 d、28 d 龄期的水泥硬化浆体的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰最明显,水化程度较高。

(4) 合理地控制—COOR 与—OC₂H₄—的摩尔比,可以提高聚羧酸减水剂的分散性及分散保持性,调整水泥的凝结时间以及早期的化学收缩特性。

参考文献:

- [1] 冯浩,朱清江.混凝土外加剂工程应用手册[M].北京:中国建筑工业出版社,2001.
- [2] 杨修明,王智,王华.聚羧酸系超塑化剂的最新研究进展[J].混凝土,2006(8):37~40.
- [3] 王宝民,王立久.超缓凝剂对硅酸盐水泥水化的影响[J].建筑材料学报,2003,3(1):90~94.

玻纤网格布用有机硅改性聚丙烯酸酯乳液的制备与表征

付强,范雪荣,王强

(江南大学纺织服装学院 教育部生态纺织重点实验室,江苏 无锡 214122)

摘要:用于混凝土工程的玻纤网格布,需要具有柔软、定位好、强度高及耐碱腐蚀等优点,现有的玻纤网格布用聚丙烯酸酯乳液涂层存在着“热黏冷脆”、强度及耐碱性不高的缺点。通过核壳乳液聚合的方法,在壳层聚合中引入有机硅,制备一种改性聚丙烯酸酯乳液。制得的乳液涂层具有较好的柔韧性、不黏连、强度高、耐碱强度保留率可达 84.2%。利用红外光谱(FT-IR)对共聚物进行表征,表明有机硅与丙烯酸酯发生了共聚;共聚物胶膜 DSC 测试结果表明,有机硅用量较大时聚合物的 T_g 较理论值有所偏高;利用透射电子显微镜(TEM)观察改性聚丙烯酸酯胶膜,确认成功制备出了具有典型核壳结构的硅改性聚丙烯酸酯乳液。

关键词:核壳聚合;玻纤网格布;有机硅;聚丙烯酸酯;耐碱强度保留率

中图分类号:TQ331.4

文献标识码:A

文章编号:1001-702X(2008)06-0044-04

Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyacrylate emulsion for fiberglass mesh fabric

FU Qiang, FAN Xuerong, WANG Qiang

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile of Ministry of Education, School of Textiles & Clothing Southern Yangtze University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Fiberglass mesh fabric as reinforced material in concrete should have properties such as softness, good positioning, high strength and good alkali-resistivity. The conventional emulsion coating for fiberglass mesh fabric is tacky in hot circumstance and brittle in cold circumstance. It is also poor in strength and alkali-resistivity. A modified polyacrylate emulsion was prepared by core-shell polymerization and introducing an alkoxy silane to copolymerize with shell polymer. The emulsion coating showed good softness, high blocking resistance and high strength, and the retention rate of alkali-resistivity up to 84.2%. The copolymer was characterized by means of FT-IR spectrum which showed that alkoxy silane and acrylate were polymerized; the results of DSC tests showed that the T_g of polymer was slightly higher than theoretical value when the amount of alkoxy silane was higher; it was conformed that alkoxy silane modified polyacrylate emulsion with typical core-shell structure was prepared successfully by TEM observation.

Key words: core-shell polymerization; fiberglass mesh fabric; alkoxy silane; polyacrylate; retention rate of alkali-resistivity

玻璃纤维制品是一种性能优异的无机非金属材料,其具有不燃、耐高温、电绝缘、拉伸强度高、化学稳定性好等优良性能^[1]。玻纤网布可以部分地替代钢筋浇注于混凝土中,具

有质轻、耐腐蚀、使用简便等优点,能显著地减轻高层建筑物墙体的自重。但玻璃纤维硬而脆,通常需要涂覆柔软剂或柔性树脂,涂层可赋予玻纤网布一定的强度及耐酸碱性能。水乳型聚丙烯酸酯乳液不含有机溶剂、无毒、无污染、耐酸碱性好、使用简便、耐老化性能优越^[2]。但普通聚合方法制得的聚丙烯酸酯乳液不能很好的解决手感柔软与黏连性之间的矛盾。本文通过种子乳液聚合,以低 T_g 共聚物为核,高 T_g 共聚物为壳合成核壳型聚丙烯酸酯,充分发挥低 T_g 共聚物

高技术发展项目:国家高技术研究发展计划(2007AA02Z218)

收稿日期:2008-02-27

作者简介:付强,男,1982 年生,山东淄博人,硕士研究生。联系人:范雪荣,地址:江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号,E-mail:wxfr@163.com。

[4] 许永和.高性能水泥应用的关键转化技术研究[D].武汉:武汉理工大学,2006.

[5] 黄雪虹,郑木霞,翁荔丹,等.聚羧酸共聚物侧链结构对水泥水化及硬化过程的影响[J].分子科学学报,2007,4(2):123-128.

[6] 肖雪清,黄雪红,胡玉娟.聚羧酸共聚物侧链结构对水泥分散性

的研究[J].化学研究与应用,2005,17:825-828.

[7] 袁润章.胶凝材料学[M].武汉:武汉工业大学出版社,1996:119-120.

[8] 唐必豪.混凝土外加剂译文集[M].北京:中国建筑工业出版社,1978.

