

PAM对含泥体系中聚羧酸减水剂分散作用的影响

丁向群¹,梁心语¹,沈洁²,房延凤¹

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 营口菱镁化工集团有限公司,辽宁 营口 115100)

摘要 目的 研究骨料中的泥对聚羧酸减水剂(PCE)分散作用的影响,并合成聚合物降低泥对聚羧酸减水剂的分散作用. 方法 以丙烯酰胺(AM)为单体,过硫酸铵(APS)为引发剂、甲基丙烯磺酸钠(SMAS)为链转移剂,合成一种低分子量的丙烯酰胺聚合物(PAM),并测试了不同含泥条件下水泥对聚羧酸减水剂的吸附量以及水泥的流动度,确定PAM的合理配比. 结果 自制的聚丙烯酰胺可明显改善泥对减水剂吸附,在细骨料含泥质量分数为5%、减水剂掺量为0.3%、水灰质量比为0.29条件下,PAM的最佳掺量为1.2%,泥对聚羧酸减水剂的影响可明显降低. 结论 泥与水泥相比对聚羧酸减水剂的吸附量较大,蒙脱石对于PCE的吸附导致减水剂失效;PAM与PCE之间存在吸附竞争,PAM可优先吸附,有利于水泥流动度的改善.

关键词 聚羧酸减水剂;聚丙烯酰胺;流动度;蒙脱石

中图分类号 TU528.1

文献标志码 A

Effect of PAM on Dispersion of Polycarboxylate Water Reducer in Mud-Containing System

DING Xiangqun¹, LIANG Xinyu¹, SHEN Jie², FANG Yanfeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;

2. Yingkou Magnesite Chemical IND Group Co. Ltd., Yingkou, China, 115100)

Abstract: The effect of mud in aggregate and synthetic polymer on the dispersion of polycarboxylate superplasticizer (PCE) was studied. Acrylamide (AM), Ammonium persulfate (APS) and sodium methacrylate sulfonate (SMAS) taken as monomer, initiator and chain transfer agent, a low molecular weight acrylamide polymer (PAM) was synthesized. The reasonable PAM ratio is determined by testing adsorption amount of the carboxylic acid water reducing agent and the fluidity of the cement under different mud conditions. As a result, the self-made polyacrylamide can obviously improve the adsorption of the mud to the water reducing agent. The optimum dosage of PAM is 1.2% when in the fine aggregate the mud is 5%, water reducing agent is 0.3% and water-mass ratio is 0.29, and the effect of mud on polycarboxylate superplasticizer can be significantly reduced. The adsorption amount of the mud to polycarboxylate water reducing agent is

收稿日期:2019-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51678374,51808354);辽宁省自然科学基金项目(20180550092)

作者简介:丁向群(1970—),男,教授,博士,主要从事水泥混凝土高性能化方面研究.

larger than that of cement. The adsorption of montmorillonite to PCE can cause the failure of the water reducing agent;; there is adsorption competition between PAM and PCE, and PAM can preferentially adsorb, which is beneficial to the improvement of cement fluidity.

Key words: polycarboxylate water reducing agent; polyacrylamide; fluidity; montmorillonite

聚羧酸减水剂是一种表面活性剂,在混凝土中有很高且相对持久的减水分散作用,具有减水率高、保塑性强、坍落度损失小、低收缩等特点,可以有效提高拌和物的和易性和混凝土的耐久性. 由于现在对砂石资源的过度开采,优质的砂石越来越少,在混凝土的骨料中混入泥已经是很常见的现象. 泥的引入不但会造成混凝土工作性、强度、耐久性降低,最主要的是聚羧酸减水剂对细骨料中的泥十分敏感,不仅与泥存在着相容性问题,在不同泥体系时会表现出不同的性能. 随着泥土含量增加,其对减水剂的吸附量也增多,降低了减水剂的有效利用率,这会直接影响商品混凝土的施工性能.

赵军丽等^[1]针对目前混凝土砂石中含泥量高的问题,在低温条件下通过水溶液自由基共聚合成一种两性聚羧酸减水剂抵御泥的吸附作用,当含泥量过高时,这种两性减水剂则失去了抗泥效果. 熊程等^[2-4]则是在聚羧酸分子骨架中引入季铵盐活性基团而合成抗泥型聚羧酸减水剂,当含泥量越高时,减水剂的抗泥效果越好,但在《聚羧酸系高性能减水剂》(JG/T 223—2007)中,减水剂性能提高并不是无限容许含泥量超标. 何廷树等^[5]利用季铵盐类黏土稳定剂配制出抗泥

泵送剂以降低混凝土流动性损失,同时基本不影响混凝土的强度. 目前的工程中,砂中的泥对聚羧酸减水剂的影响难以避免. 笔者研究不同砂中的泥及其矿物对聚羧酸减水剂的吸附作用,以丙烯酰胺为单体合成聚丙烯酰胺,研究其对水泥吸附聚羧酸减水剂性能的影响,并分析其组成、掺量及掺加方式对聚羧酸减水剂分散作用的影响,探索降低砂中的泥对聚羧酸减水剂作用效果影响的有效方法.

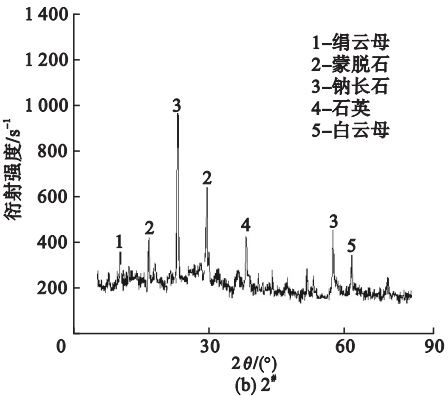
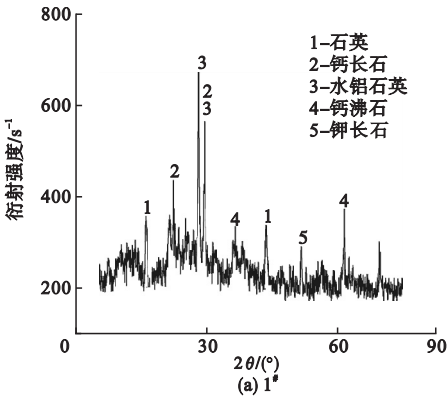
1 实验

1.1 泥的矿物组成分析

实验所用泥取自泥及有机质含量不同的4种砂(见表1),经过淘洗、自然干燥、粉磨、过筛获得,其编号为1[#]、2[#]、3[#]、4[#],泥的矿物组成分析如图1所示,4种不同地区来源的砂中的矿物组成存在差异.

表1 不同砂子的含泥及有机质质量分数
Table 1 Mud and organic matter mass fraction of different sands

砂子编号	泥质量分数/%	有机质质量分数/%
1 [#]	3.2	0.76
2 [#]	3.7	0.63
3 [#]	4.4	1.09
4 [#]	6.7	1.01



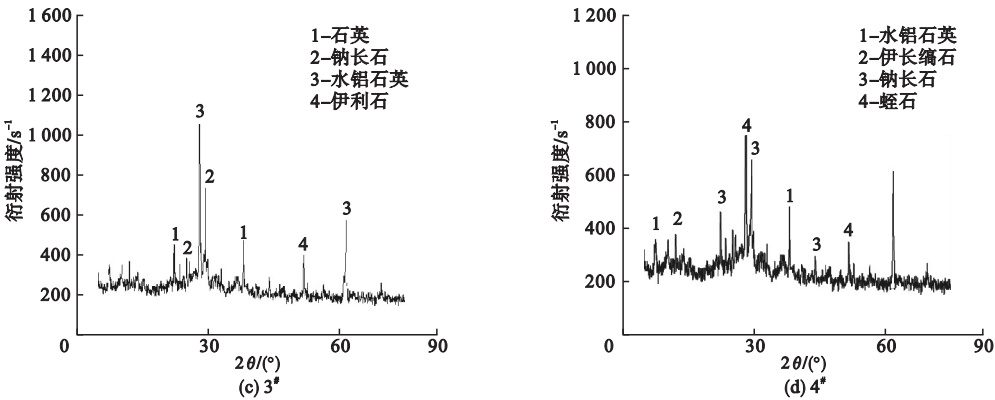


图1 不同泥的XRD衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of different muds

1.2 黏土矿物对聚羧酸减水剂的吸附

实验采用基准水泥(P·I 42.5);聚羧酸减水剂(PCE)料浆中的固体质量占总质量的40%,减水率为30%左右;水为自来水.取等量4种不同砂中的泥、基准水泥和4种单一的黏土矿物蒙脱石、高岭石、钠长石和伊利石,加入到相同的聚羧酸减水剂溶液中进行紫外可见分光光度计实验,测定其对聚羧酸减水剂的吸附量.实验参照《膨润土》(GB/T 20973—2007)中的吸水率测试方法进行测试.

1.3 PAM的合成

以丙烯酰胺(AM)为单体,在引发剂过硫酸铵(APS)和链转移剂甲基丙烯磺酸钠(SMAS)的作用下合成一种低分子质量的丙烯酰胺聚合物(PAM).

合成步骤:在装有搅拌器、冷凝装置、滴液漏斗和三口瓶装置的恒温水浴锅内加入一定量的去离子水,将水浴锅的温度调至40℃预热;将AM溶于水中,向其中分别滴加APS和SMAS,每10 min滴加一次在1 h内滴加完毕,将温度升高至60℃保温1 h;之后取出三口烧瓶冷却至室温并用质量浓度为30%的NaOH溶液调节pH值至7~8,得到无色透明溶液,溶液中的固体质量占总溶液质量的14.6%.单体AM、APS和SMAS的物质的量比如表3所示.

表3 合成原料的物质的量比

Table 3 Amount ratio of substance in synthetic raw materials

编号	$n(\text{AM}):n(\text{APS}):n(\text{SMAS})$
PAM1	3:0.6:0.8
PAM 2	3:0.6:1
PAM 3	3:0.8:0.8
PAM 4	3:0.8:1
PAM 5	3:1:0.8
PAM 6	3:1:1
PAM 7	3:1.2:0.8
PAM 8	3:1.2:1

采用乌氏黏度计对所合成的抗泥合成物PAM按规定进行分子质量的测定(见表4).

表4 PAM的黏均分子质量

Table 4 Viscosity average molecular weight of PAM

种类	黏均分子质量
PAM1	15 600
PAM2	13 400
PAM3	10 960
PAM4	8 700
PAM5	9 070
PAM6	11 870
PAM7	10 830
PAM8	9 920
PCE	20 000~30 000

1.4 水泥流动度测试

将不同条件下合成的PAM与聚羧酸减

水剂复配使用,未掺加 PAM 的减水剂为 PCE,掺加 PAM 的减水剂分别为 PCE1 – PCE8.称取水泥用量 5% 的泥掺入水泥中,水灰质量比为 0.29,减水剂掺量为 0.3%,选用混基准水泥进行水泥净浆流动度实验,分析自制的 PAM 对聚羧酸减水剂减水分散作用的影响.

2 结果与分析

2.1 黏土矿物对聚羧酸减水剂的吸附

紫外可见分光光度计吸光的光度值与溶液中聚羧酸减水剂的质量浓度相对应,而质量浓度的变化是泥或黏土矿物或水泥对聚羧酸减水剂吸附量的表征,根据比尔定律公

式^[6]计算可得到吸附量.根据实验测得的吸光光度值计算的不同种类泥或黏土矿物或水泥对聚羧酸减水剂吸附量结果如图 2 所示.

由图 2 可知,泥对聚羧酸减水剂的吸附量较大,并且不同种类的泥对于减水剂的吸附量有很大的差异.30 min 内 2[#]泥对聚羧酸减水剂的吸附量最大,4[#]泥对聚羧酸减水剂的吸附量相对较低但也远大于基准水泥.从黏土矿物对减水剂的吸附量来看,蒙脱石的吸附量最大,伊利石和高岭石次之.因此,以蒙脱石为主的 2[#]泥对聚羧酸减水剂的吸附量最大;以水铝英石和蛭石为主的 4[#]泥对聚羧酸减水剂的吸附量最低.

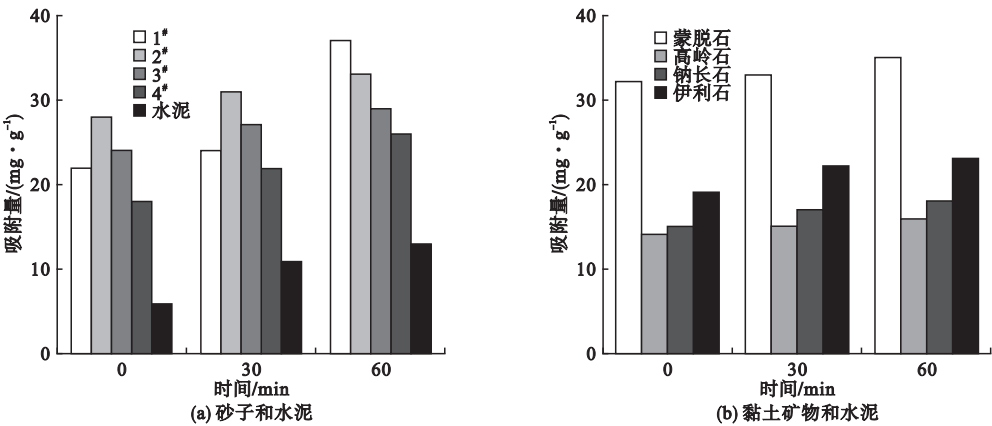


图 2 不同种类砂子、黏土矿物和水泥对减水剂的吸附量

Fig. 2 The adsorption of different types of sand, minerals and cement to water reducing agent

蒙脱石对减水剂的侧链的吸附如图 3 所示.

表面上,亲水性的侧链伸入到水中并在静电斥力和空间位阻的双重作用下发挥高效的减水分散作用^[7-8].黏土矿物内部层间距的可变化性是吸附水分、体积膨胀的重要指标,内部层间距的可变化范围越大,其对聚羧酸减水剂分子的吸附就会越多.以内部层间距可变化范围最大的蒙脱石为例,其内部层间距的变化在 0.96 ~ 2.14 nm,即使是充分卷曲的聚羧酸减水剂分子也远大于蒙脱石最大的层间距^[9],所以聚羧酸减水剂分子并不是整体被吸附到黏土矿物的层间结构当中的,而是侧链插入到层中,并且其基团上的 O 与蒙脱石层上的 -OH 在层间水的桥接作用下形

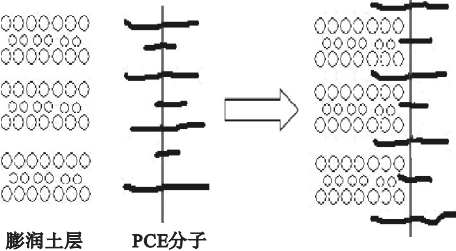


图 3 蒙脱石对减水剂侧链的吸附示意图

Fig. 3 The absorb schematic of montmorillonite to superplasticize side chain

聚羧酸减水剂分子呈梳状,在正常情况下,减水剂分子加入后主要吸附在水泥颗粒

成氢键络合^[9]. 聚羧酸减水剂分子,不会随着水分的流失而一起抽离出层间,这样就使用于分散水泥颗粒的有效静电斥力和位阻的作用力减小,进而对聚羧酸减水剂对水泥的分散能力下降^[10-11].

2.2 黏土矿物对水的吸附

水泥浆体中的泥除了对聚羧酸减水剂存在吸附外对体系中自由水的吸附量也存在,因此还应考虑到泥对浆体体系中自由水的吸附. 分别对4种泥和4种黏土进行吸水率实验,不同泥及黏土矿物的吸水率如表5所示.

表5 不同泥及黏土矿物的吸水率
Table 5 Water adsorption of different mud and minerals

砂子编号	黏土矿物	吸水率/%
1 [#]	蒙脱石	150
2 [#]	高岭土	61.2
3 [#]	钠长石	78.1
4 [#]	水云母	55.4

吸水率表征的是黏土颗粒表面和层间的空间膨胀大小,也可以表征出泥吸水的能力. 由表中的数据可得出2[#]泥的吸水率最大,1[#]泥次之,3[#]泥和4[#]泥接近也最低,同样也就说明了在浆体体系中2[#]泥对体系中的自由水的吸附量也最大,1[#]泥次之,3[#]泥和4[#]泥最低. 4种黏土矿物的吸水率蒙脱石最高可达到150%,其他3种黏土的吸水率比较接近也相对较低. 4种泥聚羧酸减水剂分散作用的影响主要为对减水剂吸附和对自由水吸附的能力的综合.

2.3 PAM对聚羧酸减水剂性能的影响

2.3.1 不同PAM对水泥净浆流动度的影响

为了检验PAM对聚羧酸减水剂的减水分散效果的影响,将合成好的8种PAM与聚羧酸减水剂复配使用,选用混凝土外加剂实验基准水泥进行水泥净浆流动度实验,结果如图4所示. 由图4可知,实验所合成的PAM对减缓泥对聚羧酸减水剂的吸附起到

了一定的效果. 掺入PAM后水泥净浆的流动性得到了改善,且经过不同时间后流动度损失减小. 在加入的引发剂APS相同时,链转移剂SMAS的量越多,合成的PAM对泥的抑制效果越好;链转移剂SMAS相同时,APS的量越多,合成的PAM对泥的抑制效果越差. 根据实验确定最佳的配比为PAM5.

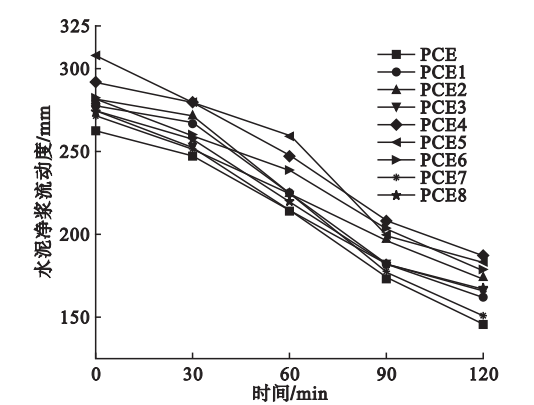


图4 掺加不同型号PAM的水泥净浆流动度
Fig. 4 Cement paste fluidity adding different PAM models

蒙脱石对于PCE长侧链的吸附是导致聚羧酸减水剂失效的重要原因^[11-14]. 从宏观效果上来看,加入小分子质量的泥抑制剂可以起到抵御泥副作用的作用. 其主要的机理就是在水泥浆体中泥抑制剂利用其所占空间小、分子质量低来达到泥中黏土矿物颗粒表面和层间对其的优先吸附,从而占据了颗粒的表面和层内空间,以此阻止泥对聚羧酸减水剂的吸附^[15-17]. 其作用效果如图5所示.

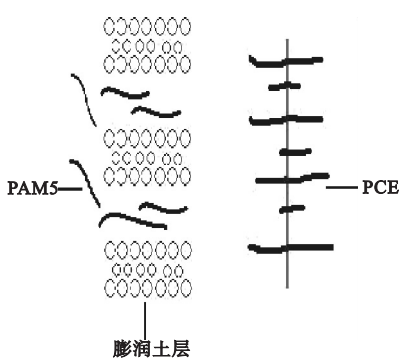


图5 PAM5作用效果图
Fig. 5 The action effect of PAM5

2.3.2 PAM 掺量对水泥净浆流动度的影响

选取实验效果最好的 PAM5,保持 5% 的含泥量,0.3% 的减水剂掺量,0.29 的水灰比的比例不变,改变 PAM5 的掺量,分析 PAM 掺量对聚羧酸减水效果的影响,结果如图 6 所示.由图 6 可得出,当 PAM5 的掺量小于 1.2% 时,相同各时间点的水泥净浆流动度值会随着 PAM5 掺量的增加而增大. PAM5 的掺量大于 1.2% 时,水泥净浆流动度值却随着 PAM5 掺量的增加而下降,这说明复配减水剂中, PAM5 存在最优掺量 1.2%,过小或过大的掺量都会使 PAM 不能更好地与泥进行优先吸附,从而对泥的抑制效果下降.

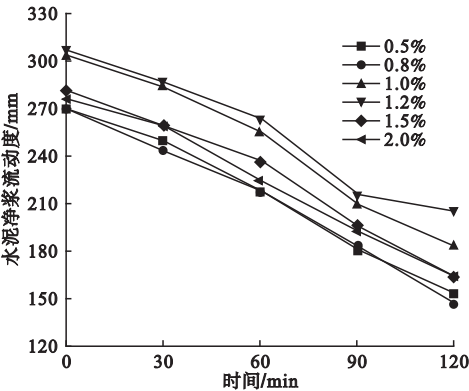


图 6 不同掺量 PAM5 的水泥净浆流动度

Fig. 6 Cement paste fluidity with different dosages of PAM5

2.3.3 PAM 掺加方式对水泥净浆流动度的影响

由于 PAM5 的所占空间小、分子质量低这样就导致了泥对其的优先吸附,对此进行 PCE 和 PAM5 掺入顺序不同的流动度实验.取泥按水泥用量的 5% 内掺法掺入,水灰质量比为 0.29,减水剂掺量为 0.3%,PAM5 掺量为 1.2%,选用混凝土外加剂实验基准水泥进行水泥净浆流动度实验,外加剂的加入方式分为 3 组:①P1:先加入 PCE 后加入 PAM;②P2:PCE 和 PAM 一起掺入;③P3:先掺入 PAM 后掺入 PCE.不同掺入顺序的水泥净浆流动度如图 7 所示.

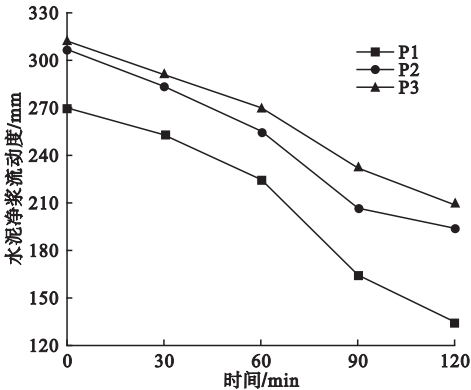


图 7 不同掺入顺序的水泥净浆流动度

Fig. 7 Cement paste fluidity with different adding order

聚羧酸减水剂与 PAM 的不同掺入顺序会对流动度结果产生影响.在先掺入 PCE 后掺入 PAM 的实验中,各时间点的净浆流动度值明显低于 PCE 和 PAM 一起掺入和先掺入 PAM 后掺入 PCE 的实验;而 PCE 和 PAM 一起掺入的净浆流动度值也要略低于先掺入 PAM 后掺入 PCE 的实验.实验的结果证明了由于 PAM 的优先掺入能够使泥中黏土矿物对其优先吸附,占据了黏土的层间,从而大大减少了泥对聚羧酸减水剂的吸附,提高了浆体流动性;而后掺入的 PAM 在泥已吸附 PCE 分子的情况下没有被泥充分的吸附,就导致 PAM 没有发挥作用,所以并没有改善泥对聚羧酸减水剂的影响.

3 结 论

- (1) 泥对聚羧酸减水剂的吸附量与水泥相比较,以蒙脱石为主的泥对聚羧酸减水剂的吸附量很大,以水铝英石和蛭石为主的泥对聚羧酸减水剂的吸附量最低.蒙脱石对于 PCE 的吸附导致减水剂失效.
- (2) 自制的聚丙烯酰胺可改善泥对减水剂吸附.在 5% 含泥量、0.3% 减水剂掺量、0.29 的水灰质量比的水泥浆体中 PAM5 对泥的抑制效果尤为明显,其最佳掺量为 1.2%.
- (3) PAM 和聚羧酸减水剂的掺加方式会对减水剂的减水效果产生影响.先加 PAM

后加 PCE 的顺序的流动度的值明显好于先加 PCE 后加 PAM 的流动度值,说明 PAM 与 PCE 之间存在吸附竞争。

参考文献

- [1] 赵军丽,邵华华.一种具有抗泥作用的两性聚羧酸减水剂的低温合成工艺研究[J].化学与生物工程,2017,34(6):45-50.
(ZHAO Junli,SHAO Huahua.Synthesid of a kind of amphoteric polycarboxylate superplasticizer with clay tolerance at low temperature[J].Chemistry & bioengineering,2017,34(6):45-50.)
- [2] 熊程,张平,王琴,等.一种抗泥型聚羧酸系减水剂的制备及性能研究[J].混凝土世界,2017,6:86-88.
(XIONG Cheng,ZHANG Ping,WANG Qin,et al.Preparation and properties of a mud-resistant polycarboxylic acid water reducing agent[J].China concrete,2017,6:86-88.)
- [3] 张光华,王爽,张策,等.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(2):178-183.
(ZHANG Guanghua,WANG Shuang,ZHANG Ce,et al.Effect of gemini quaternary ammonium salt on anti-clay properties of polycarboxylate water reducing agent[J].Journal of the Chinese ceramic society,2019,47(2):178-183.)
- [4] 陈国新,祝烨然,沈燕平,等.抗泥型聚羧酸系减水剂的合成及性能研究[J].混凝土,2014,4:87-89.
(CHEN Guoxin,ZHU Yeran,SHEN Yanping,et al.Study on the synthesis and performance of clay compatibility polycarboxylate superplasticizer[J].Concrete,2014,4:87-89.)
- [5] 何廷树,李扬,徐一伦,等.基于聚羧酸高效减水剂的抗泥泵送剂的研究[J].硅酸盐通报,2016,35(1):101-105.
(HE Tingshu,LI Yang,XU Yilun,et al.Anti-clay pumping agent based on polycarboxylate superplasticizer[J].Bulletin of the Chinese ceramic society,2016,35(1):101-105.)
- [6] 屈丽莉.偏离朗伯-比尔定律体系的红外光谱研究[C].广东:华南理工大学,2016.
(QU Lili.Study on infrared spectra of the non-lambert-beer-law system[C].Guangdong:South China University of Technology,2016.)
- [7] 程天朝,李琼.聚羧酸系高效减水剂的研究进展及应用[J].建材世界,2008,29(5):21-24.
(CHENG Tianchao,LI Qiong.Progress and application of polycarboxylate type superplasticizers[J].The world of building materials,2008,29(5):21-24.)
- [8] 李顺,余其俊,韦江雄,等.分子量及其分布对聚羧酸减水剂吸附行为的影响[J].硅酸盐学报,2011,39(1):80-86.
(LI Shun,YU Qijun,WEI Jiangxiong,et al.Effects of molecular mass and its distribution on adsorption behavior of polycarboxylate water reducers[J].Journal of the Chinese ceramic society,2011,39(1):80-86.)
- [9] 王智,胡倩文,王应,等.蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J].硅酸盐学报,2013,8:1100-1104.
(WANG Zhi,HU Qianwen,WANG Ying,et al.Interlayer absorption characteristics of montmorillonite to polycarboxylate superplasticizer[J].Journal of the Chinese ceramic society,2013,8:1100-1104.)
- [10] 谭洪波,李信,马保国,等.蒙脱石与聚羧酸减水剂的插层反应机理[J].武汉理工大学学报,2015,11:26-31.
(TAN Hongbo,LI Xin,MA Baoguo,et al.The intercalation reaction mechanism between montmorillonite and polycarboxylate[J].Journal of Wuhan university of technology,2015,11:26-31.)
- [11] 王子明,吴昊,徐莹,等.黏土对聚羧酸减水剂应用性能的抑制机理[J].建筑材料学报,2014,17(2):234-238.
(WANG Ziming,WU Hao,XU Ying,et al.Inhibition mechanism of clay on applying performances of polycarboxylate superplasticizer[J].Journal of building materials,2014,17(2):234-238.)
- [12] 李国新,曾志英,陈畅,等.泥粉对掺高效减水剂水泥浆体流动性的影响及对策研究[J].硅酸盐通报,2013,32(7):1340-1345.
(LI Guoxin,ZENG Zhiying,CHEN Chang,et al.Influence of clay powder on the fluidity of the pastes containing superplasticizers[J].Bulletin of the Chinese ceramic society,2013,32(7):1340-1345.)
- [13] 马保国,杨虎,谭洪波,等.水泥和黏土矿物对不同减水剂的吸附特性[J].硅酸盐学报,2013,41(3):328-333.
(MA Baoguo,YANG Hu,TAN Hongbo,et al.Adsorption characteristics of different superplasticizers on cement and clay minerals[J].Journal of the Chinese ceramic society,2013,41(3):328-333.)
- [14] 李有光,李苑,万煜,等.泥对掺聚羧酸减水剂的水泥浆体分散性的影响[J].重庆大学学报,2012,35(1):86-92.
(LI Youguang,LI Yuan,WAN Yu,et al.Effects of clay on the dispersibility of cement paste mixed with polycarboxylate superplasticizer[J].Journal of Chongqing university,2012,35(1):86-92.)
- [15] PASCAL B,LAURENT G,JEAN-FRANCOIS L,et al.Colloids and surfaces a:physicochem[J].Eng.Aspects,2005(260):173-182.
- [16] DOMBROWSKI K,BUCHWALD A,WELL M.The influence of calcium content on the structure and thermal perform acne of fly ash based geopolymers[J].Advances in geopolymer science and technology,2007(42):3033-3043.
- [17] 万甜明,王进春,刘昭洋,等.与聚羧酸减水剂复配的抗泥副作用的复合泥土吸附剂研究[J].新型建筑材料,2014,10:34-37.
(WAN Tianming,WANG Jinchun,LIU Zhaoyang,et al.Research on composite clay adsorbent inhibiting side-effects of clay combined use of polycarboxylate superplasticizer[J].New building materials,2014,10:34-37.)

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)