

文章编号:1007-9629(2011)06-0824-05

# 氨基磺酸系减水剂 ASP 的吸附分散特性研究

刘加平<sup>1,2</sup>, 俞寅辉<sup>2</sup>, 冉千平<sup>1</sup>, 周栋梁<sup>1</sup>

(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, 江苏 南京 210008;  
2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210008)

**摘要:** 合成了不同苯酚(P)/对氨基苯磺酸钠(SS)摩尔比( $n(P)/n(SS)$ )的系列氨基磺酸盐高效减水剂(ASP),并研究了其吸附特性与分散及分散保持性能之间的关系.结果表明: $n(P)/n(SS)$ 越大,ASP在水泥颗粒上的吸附速率越快,分散及分散保持性能出现先增强后减弱的现象. $n(P)/n(SS)$ 相同的样品,其分散能力与吸附量线性正相关.分散保持性能受其他作用影响,与溶液中ASP的浓度非线性相关.

**关键词:** 氨基磺酸盐高效减水剂; 吸附; 分散; 分散保持

中图分类号:TU528.042.2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.020

## Investigation on Adsorption-Dispersion Characteristics of Aminosulfonic Acid-Based Superplasticizer

LIU Jia-ping<sup>1,2</sup>, YU Yin-hui<sup>2</sup>, RAN Qian-ping<sup>1</sup>, ZHOU Dong-liang<sup>1</sup>

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

**Abstract:** Various aminosulfonic acid-based superplasticizers(ASP) were synthesized with different mole ratios of phenol to sodium sulfanilate( $n(P)/n(SS)$ ). The effects of adsorption characteristics on dispersion and fluidity retention for cement suspensions were investigated to elucidate the action mechanism. It is found that the adsorption rate of ASP on cement grains increases with the increasing  $n(P)/n(SS)$  while dispersibility and slump retention-ability improve evidently at first and decline greatly afterward. A linear positive correlation between dispersion and adsorption amount is observed at the same  $n(P)/n(SS)$ , whereas no similar conclusion is drawn between fluidity retention and the concentration of ASP in the pore solution probability due to other mechanisms.

**Key words:** aminosulfonic acid-based superplasticizer; adsorption; dispersion; fluidity retention

高性能混凝土是 21 世纪混凝土材料的发展方向,而高效减水剂是配制高性能混凝土不可缺少的组成材料<sup>[1]</sup>.氨基磺酸盐高效减水剂(ASP)具有减水率高、保坍能力强的特点,是国内应用较广的一类高效减水剂<sup>[2]</sup>,目前针对该类减水剂的研究主要集中在化学改性和工程应用方面<sup>[3-6]</sup>.国内外学者普遍认为苯酚(P)与对氨基苯磺酸钠(SS)的摩尔比

( $n(P)/n(SS)$ )对产物的分散及分散保持性能有显著影响<sup>[5,7]</sup>,而造成这种现象的原因可能是由于产物的亲水亲油值<sup>[5]</sup>或相对分子质量<sup>[8]</sup>存在差异.高效减水剂要在水泥体系中发挥作用,必须首先吸附在水泥颗粒上,其吸附特性直接影响分散及分散保持性能,但尚未有学者从吸附的角度对此现象进行研究.本文合成了不同  $n(P)/n(SS)$  的系列 ASP,并对

其吸附分散特性进行了研究,期望能为该类减水剂的化学改性提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 原料

甲醛(F):分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;苯酚(P):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;对氨基苯磺酸钠(SS):分析纯;氢氧化钠:分析纯。水泥:江南小野田 52.5 P·II 硅酸盐水泥,其化学组成见表 1。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of cement %

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O |
|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|
| 66.60 | 21.74            | 1.60 | 3.56                           | 5.06                           | 0.81            | 0.50              |

### 1.2 ASP 的合成

保持甲醛/(对氨基苯磺酸钠+苯酚)的摩尔比 ( $n(F)/n(SS+P)$ ) 为 1.23 不变,采用图 1 所示的合成工艺制备了 5 种  $n(P)/n(SS)$  的 ASP(见表 2)。设计固含量为 35%(质量分数),其理想分子结构<sup>[9]</sup>见图 2。

表 2 苯酚与对氨基苯磺酸钠的摩尔比及合成 ASP 的固含量

Table 2 Molar ratio of P to SS and solid contents of synthesized ASP

| Sample code          | ASP100 | ASP125 | ASP150 | ASP175 | ASP200 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $n(P)/n(SS)$         | 1.00   | 1.25   | 1.50   | 1.75   | 2.00   |
| $w(\text{solid})/\%$ | 31.97  | 32.20  | 31.95  | 31.50  | 31.50  |

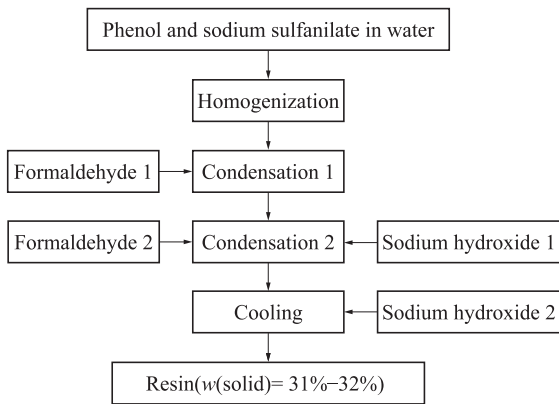


图 1 ASP 合成工艺

Fig. 1 Synthetic process of ASP

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 分散性能的评价

将不同掺量(质量分数,按水泥质量计)的 ASP 用水稀释至 87 g,倒入盛有 300 g 水泥的搅拌锅内,采用 SS-160A 双转双速水泥净浆搅拌机,低速搅拌 1 min,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

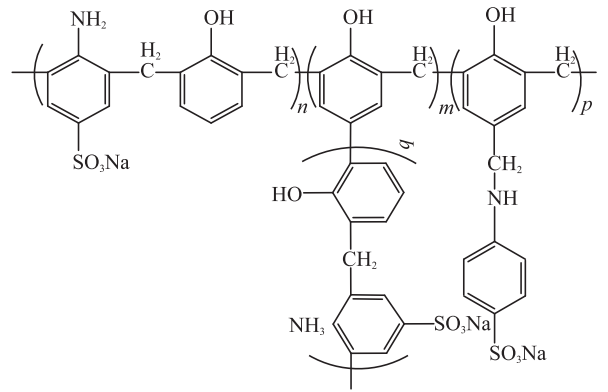


图 2 ASP 的分子结构示意图

Fig. 2 Schematic illustration of molecular structure of ASP

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,用直尺量取流淌部分相互垂直的两个方向的最大直径,取平均值作为水泥净浆流动度,并以此评价 ASP 的分散性能。

#### 1.3.2 分散保持性能的评价

测定水泥净浆的流动度后,将净浆倒入干净烧杯中,放在恒温恒湿标准箱内养护,每隔 0.5 h 将烧杯从养护箱中取出,用玻璃棒将其搅至均一后再测定其流动度。

#### 1.3.3 ASP 在水泥颗粒表面吸附等温曲线的测定

称取 10 g 水泥加入到各种浓度(g/L,下同)的 ASP 溶液 20 mL 中,拌和 5 min 后倒入离心管,采用高速离心机离心分离(转速 10 000 r/min,2 min),收集离心管上部的清液并用 2 mol/L 的 HCl 酸化后测定其浓度。采用德国耶拿公司生产的总有机碳分析仪 Multi N/C3100 分别测定清液与空白样(未拌和水泥)的有机碳含量,通过两者浓度差并结合 ASP 掺量可计算出水泥颗粒表面的吸附量,由此得到系列 ASP 的等温吸附曲线。

#### 1.3.4 ASP 在水泥颗粒表面吸附动力学的测定

称取 100 g 水泥加入到 200 mL ASP 溶液中(掺量为 0.35%),1 h 内持续拌和浆体,在设定的时间点取出部分并采用 1.3.3 小节所述的方法测定该时间点的吸附量,可得到系列 ASP 的吸附动力学曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ASP 分散及分散保持性能的研究

分散及分散保持性能是评价减水剂减水能力与保坍性能是否优异的两个重要参数。由于 ASP 对掺量敏感、泌水率高<sup>[2]</sup>,以不发生严重泌水(浆体泛白且发黏)为前提,考察初始净浆流动度与 ASP 掺量、净浆流动度与时间的关系。

由图3可见,相同掺量下,ASP的分散性能随 $n(P)/n(SS)$ 的增大先增强后减弱.增加ASP的掺量,其对水泥净浆的塑化作用逐渐增强,但各样品流动度的增长幅度存在较大的区别. $n(P)/n(SS)$ 越大,曲线越陡、有效掺量区间越小(即掺量越敏感).综合评定 $n(P)/n(SS)=1.50\sim 1.75$ 时ASP具有较佳的分散性能,这与陈国新等<sup>[9]</sup>的研究结果一致.

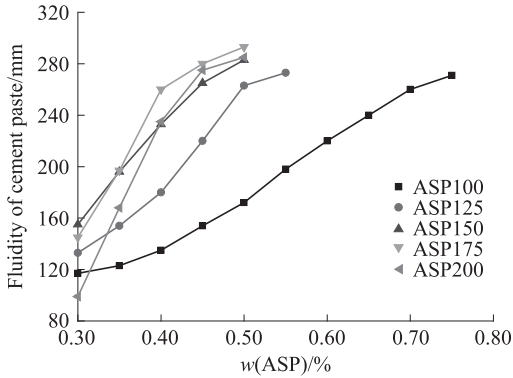


图3  $n(P)/n(SS)$ 对水泥净浆流动度的影响

Fig. 3 Fluidity of cement paste influenced by  $n(P)/n(SS)$

$n(P)/n(SS)$ 同样影响ASP的分散保持性能.以0.35%掺量下的净浆流动度及其1h损失为例(见图4),ASP的分散保持能力随 $n(P)/n(SS)$ 的增大也呈现出先增强后减弱的趋势.ASP200的净浆流动度在1h内损失较大,由初始的168 mm降为125 mm.其他ASP的分散能力随着时间的增加逐渐增强,表现出较佳的分散保持能力.其中ASP125的保塑性最大,1h内净浆流动度从154 mm增加到208 mm,流动度相对增加了35%.

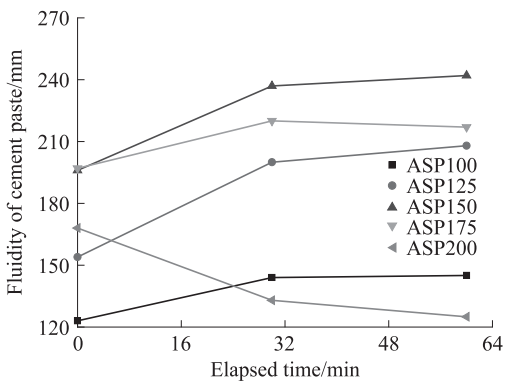


图4  $n(P)/n(SS)$ 对ASP分散保持性能的影响

Fig. 4 Fluidity retention influenced by  $n(P)/n(SS)$   
( $w(ASP)=0.35\%$ )

## 2.2 ASP吸附特性的研究

吸附是减水剂与水泥颗粒发生作用的第一步,也是产生其他界面物理化学作用的基础.研究ASP的吸附特性有助于深入了解其作用机理.

图5表述了ASP在0.35%掺量下吸附量随着时间的变化关系.水泥颗粒与减水剂溶液接触的开始阶段,水泥颗粒表面的吸附空位较多,吸附速率较快;随着时间的推移,水泥表面的吸附空位被逐渐占据后,吸附速率开始减慢,最后达到吸附平衡.由图5看出, $n(P)/n(SS)$ 越大,ASP聚合物分子中非主导性官能团—OH的含量越多,其吸附速率越快.其中ASP100在30 min时才达到吸附-脱附平衡;而ASP200在5 min时体系就已平衡,此后各ASP样品的吸附量在1h内均保持常数.除ASP100外, $n(P)/n(SS)$ 对各样品吸附-脱附平衡值的影响可以忽略(吸附平衡值最大相差不超过0.09 mg/g).

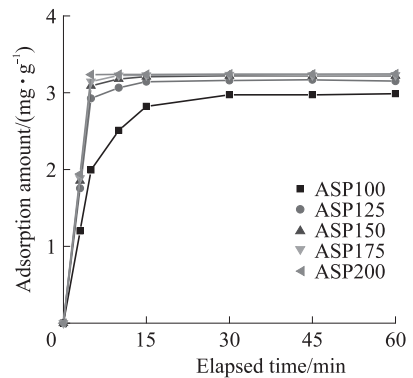


图5  $n(P)/n(SS)$ 对ASP吸附动力学的影响

Fig. 5 Adsorption kinetics for ASP influenced by  $n(P)/n(SS)$

总体上,系列ASP的等温吸附曲线具有相似的变化趋势,在0.30%~0.40%掺量区间内吸附量迅速增加,随后增速逐渐减缓并达到各自的饱和值(见图6). $n(P)/n(SS)$ 同样影响ASP吸附量的大小.当 $n(P)/n(SS)=1.00\sim 1.50$ 时,吸附量随 $n(P)/n(SS)$ 的变大而显著增加;此后仅ASP200在掺量大于0.40%时吸附量才出现较大变化,这可能与聚合物分子在水泥体系中的构象、吸附形态等有关,具体

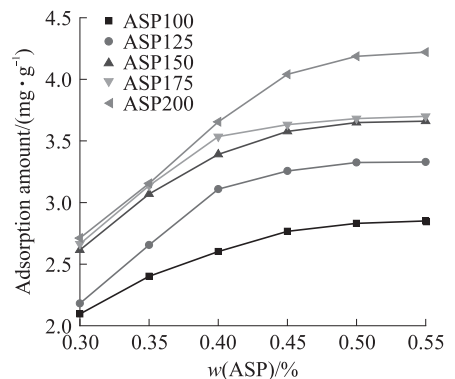


图6  $n(P)/n(SS)$ 对ASP等温吸附曲线的影响

Fig. 6 Adsorption isotherms for ASP influenced by  $n(P)/n(SS)$

原因有待进一步研究.

### 2.3 ASP 吸附分散特性的研究

一般认为高效减水剂在水泥-水悬浮体系中有 3 种存在状态. 一部分穿插在水泥水化产物中与水化产物形成有机矿物相(OMP), 一部分吸附在水泥颗粒表面, 主要起分散作用; 最后一部分储存在孔隙液中, 与吸附层保持动态平衡, 对分散保持作贡献<sup>[10]</sup>. 因此, 有必要探讨分散能力与吸附量、分散保持性能与溶液中减水剂浓度(g/L)的关系.

以 ASP175 为例, 考察相同  $n(P)/n(SS)$  时 ASP 分散性能与吸附量的关系(见图 7, 8). 如图 7 所示, ASP175 的分散能力与吸附量线性正相关. 吸附量越大, 起静电排斥与空间位阻共同作用<sup>[3,11]</sup>的分子数目越多, 相应的分散效果就越好. 当  $n(P)/n(SS)$  不同时, 同掺量下系列 ASP 的分散能力先随吸附量的增加逐渐增强, 达到极值后反而减弱(见图 8). 研究<sup>[12]</sup>表明分子质量或分子结构不同的减水剂, 其吸附构象存在较大差异, 这可能是造成上述变化的原因.

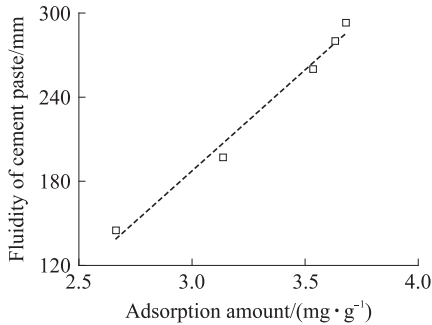


图 7 ASP175 分散能力与吸附量的关系

Fig. 7 Relationship between dispersity and adsorption amount of ASP175

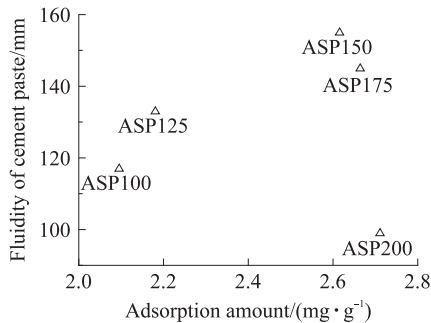


图 8 0.30% 掺量下不同组成 ASP 分散能力与吸附量的关系  
Fig. 8 Relationship between dispersity and adsorption amount of various ASP at the dosage of 0.30%

比较图 4 与图 5 可见, 尽管 ASP200 的吸附量在 1 h 内保持不变, 但其分散保持能力并不佳. 为进一步考察 ASP 的分散保持性能与溶液中 ASP 浓度

(g/L) 的关系, 用下式定量评价 1 h 分散保持性能的优秀.

$$\mu = \frac{D_{60} - D_0}{D_0} \times 100\%$$

其中:  $D_{60}$  为 1 h 的净浆流动度;  $D_0$  为初始净浆流动度;  $\mu$  值越大, 分散保持能力越好, 负值表示 1 h 内净浆流动度是减小的.

以各 ASP 与水泥颗粒接触 5 min 时清液中的浓度为研究对象(如图 9), 可以发现 ASP 的分散保持性能随溶液中 ASP 浓度的增加出现先增强后减弱的趋势, 两者呈非线性相关. ASP100 在溶液中浓度最大(0.753 g/L), 溶液中应该有足够的分子与其吸附层保持动态平衡, 但其分散保持能力并非最佳. 最近的研究<sup>[13]</sup>表明, 减水剂在水泥颗粒表面的吸附层厚度和吸附层结构影响其宏观分散保持能力. 可见, 减水剂在溶液中的浓度大小不是决定其分散保持性能优异的唯一因素.

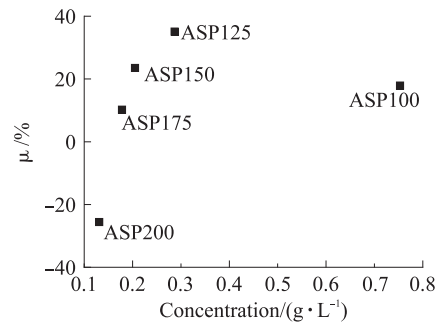


图 9 0.35% 掺量下分散保持与溶液中 ASP 浓度的关系  
Fig. 9 Relationship between fluidity retention and concentrations of ASP at the dosage of 0.35%

### 3 结论

(1) APS 的分散及分散保持性能均随  $n(P)/n(SS)$  增大而出现先增强后减弱的现象, 其中  $n(P)/n(SS) = 1.50 \sim 1.75$  时具有较佳的分散效果,  $n(P)/n(SS) = 1.25$  时具有最佳的分散保持性能.  $n(P)/n(SS)$  越大, ASP 对掺量越敏感.

(2) 当  $n(P)/n(SS) = 1.00 \sim 1.50$  时,  $n(P)/n(SS)$  越大, 减水剂在水泥颗粒表面的吸附速率就越快, 吸附量显著增加; 此后仅 ASP200 在掺量大于 0.40% 时吸附量才出现较大的变化. 0.35% ASP 掺量下  $n(P)/n(SS)$  的大小对各样品吸附-脱附平衡值的影响可以忽略(ASP100 除外).

(3)  $n(P)/n(SS)$  相同, APS 的分散效果与吸附量线性正相关. 分散保持性能随溶液中 ASP 浓度的增加表现出先增强后减弱的趋势. 减水剂在溶液中的浓度大小并非是决定其分散保持性能优异的唯一

因素.

### 参考文献:

- [1] AITCIN P C. Cements of yesterday and today, concrete of tomorrow[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10): 1349-1359.
- [2] 邱学青, 蒋新元, 欧阳新平, 等. 氨基磺酸系高效减水剂的研究现状与发展方向[J]. 化工进展, 2003, 22(4): 336-340.  
QIU Xue-qing, JIANG Xin-yuan, OUYANG Xin-ping, et al. Current research situation of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde condensate and its developing trend[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(4): 336-340. (in Chinese)
- [3] 赵晖, 邓敏, 吴晓明, 等. AH 高效减水剂制备及其作用机理研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 7-12.  
ZHAO Hui, DENG Min, WU Xiao-ming, et al. The synthesis of AH high range water reducer and study of mechanism[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4): 7-12. (in Chinese)
- [4] 林祖宏, 徐盛玉, 李金凤. 改性氨基磺酸盐系高效减水剂的合成与性能研究[J]. 新型建筑材料, 2008(12): 70-73.  
LIN Zu-hong, XU Sheng-yun, LI Jin-feng. Study on synthesis and property of modified sulfamate superplasticizer[J]. New Building Materials, 2008(12): 70-73. (in Chinese)
- [5] 孙振平, 蒋正武, 范建东, 等. 氨基磺酸盐高性能减水剂的合成及应用[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 864-870.  
SUN Zhen-ping, JIANG Zheng-wu, FAN Jian-dong, et al. Development and application of a sulphonated aminophenol based high performance plasticizer[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(7): 864-870. (in Chinese)
- [6] PEI Mei-shan, WANG Du-jin, HU Xian-bo, et al. Synthesis of sodium-sulfanilate-phenol-formaldehyde condensate and its application as a superplasticizer in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(11): 1841-1845.
- [7] 程玉光. 氨基磺酸系高效减水剂的合成、复配及工程应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2006.  
CHEN Yu-guang. Study on synthesis and modification of amino sulphonic acid-based superplasticizer and its application in projects[D]. Chongqing: Chongqing University, 2006. (in Chinese)
- [8] 刘娟. 氨基磺酸系高效减水剂 AH 的研制及减水机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.  
LIU Juan. Study on synthesis and mechanism of sulfonic acid series superplasticizer[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006. (in Chinese)
- [9] 陈国新, 祝烨然, 黄国泓, 等. 氨基磺酸系高效减水剂的合成及微观分析[J]. 混凝土, 2007(11): 85-88.  
CHEN Guo-xin, ZHU Ye-ran, HUANG Guo-hong, et al. Preparation and micro-structural analysis of aminosulfonic-based superplasticizer[J]. Concrete, 2007(11): 85-88. (in Chinese)
- [10] FLATT R J, HOUST Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(8): 1169-1176.
- [11] OUYANG Xin-ping, JIANG Xin-yuan, QIU Xue-qing, et al. Effect of molecular weight of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde condensate on the properties of cementitious system[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(4): 283-288.
- [12] PLANK J, SACHSENHAUSER B. Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxypolyethylene glycol-maleic anhydride superplasticizers[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2006, 4(2): 233-239.
- [13] 蒋新元, 邱学青. 氨基磺酸系高效减水剂保塑性能与机理研究[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(6): 636-641.  
JIANG Xin-yuan, QIU Xue-qing. Plasticity-retention performances and mechanism of aminosulfonic acid-based superplasticizer ASP[J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(6): 636-641. (in Chinese)