

http://pmse.scu.edu.cn

混凝土高性能减水剂的绿色与节能制备方法研究进展

刘 晓¹, 赖光洪¹, 夏春蕾², 宋建荣³, 王子明¹, 崔素萍¹, 管佳男⁴, 迟碧川⁵

(1. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124; 2. 北京市市政工程研究院, 北京 100037; 3. 特种功能防水材料国家重点实验室 北京东方雨虹防水技术股份有限公司, 北京 101111; 4. 河南工程学院 土木工程学院, 河南 郑州 451191; 5. 中国建筑标准设计研究院有限公司, 北京 100048)

摘要: 随着“双碳”战略目标和“节能环保”理念的实施, 近年来基于绿色材料代替石化原料以及利用新技术手段实现高性能减水剂的节能制备与应用得到了显著进步和飞速发展, 展现出巨大的应用潜能。为此, 文中从绿色制备及低能耗合成技术两大方面系统综述了高性能减水剂的绿色与节能制备的优势特点, 归纳了化学方法和技术原理, 分析了其应用效果并展望了未来发展方向, 为高性能减水剂材料的绿色与节能制备方法的研究开发提供设计依据。

关键词: 绿色; 节能; 高性能减水剂; 制备; 混凝土; 应用

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)03-000-

高性能减水剂作为混凝土的重要组分, 具有显著改善混凝土工作性, 体积稳定性和耐久性的能力, 起着不可替代的作用^[1]。近年来, 随着混凝土应用技术的快速发展以及工程需求的提升, 高性能减水剂越来越向功能化、多样化、高性能化等方向转变^[2], 促进了减水剂合成技术的进步。然而, 高性能减水剂在改善应用性能的同时, 也带来了石化资源消耗和环境污染与危害, 这就迫使研究者们更多地考虑化学过程的绿色与节能化问题。

传统高性能减水剂是在水溶剂或有机溶剂体系中制备, 存在温度高、耗时长、工艺复杂、能源消耗大、原料及产品绿色化程度不够等问题^[3,4], 面临着严峻的考验。例如, 以化工产品为主要原料, 大量消耗石化资源; 高温合成会增加仪器设备的维护保养与损耗; 生产和长距离运输成本高, 溶剂的不合理使用造成环境二次污染等。因此, 如何克服传统合成工艺存在的诸多弊端, 做到绿色与性能兼顾是当前高性能减水剂节能环保与可持续发展的关键。

为解决上述问题, 已有不少研究者利用木质素或淀粉为主要原料, 设计了简单高效的绿色合成路线, 以及通过微波合成、低温合成或本体聚合等方

式制备高性能减水剂, 显著提升了绿色环保与高效节能效果。本文从合成工艺、化学原理、制备技术等方面总结了高性能减水剂的绿色与节能制备的最新研究进展, 探讨了其在混凝土工程中的应用, 并展望了绿色与节能制备方法的未来发展方向。

1 绿色制备高性能减水剂

高性能减水剂的绿色制备包括绿色原料、绿色合成和绿色应用过程, 通过在原料采取、产品制造和使用环节中选用对环境负荷最小和有利于人类健康的材料或工艺以实现产品的满意性能和优良的环境协调性。

1.1 绿色原料

1.1.1 木质素: 尽管木质素制备减水剂的研究很早就已起步^[5,6], 但由于其具有原料绿色、储量丰富和包含多种活性官能团等优势, 近些年又再度引起了研究者的重视, 特别是最近在对木质素进行深度改性以制备优异减水性能的高性能减水剂产品方面引起了研究者的关注。

Zheng 等^[7]通过改性的木质素聚氧乙烯醚、异戊烯基聚氧乙烯醚(TPEG)和丙烯酸共聚制备得到了

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0028

收稿日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578025); 特种功能防水材料国家重点实验开放课题基金(SKWL-2021KF29)

通讯联系人: 刘晓, 主要从事建筑材料用化学外加剂及功能材料研究, E-mail: liux@bjut.edu.cn;

宋建荣, 主要从事建筑防水材料及应用技术研究, E-mail: sjr599@iCloud.com

木质素基聚羧酸减水剂(PCE-Ls),如Fig.1所示。研究表明当掺量为0.15%时,PCE-Ls的分散性能略高于传统聚羧酸减水剂(PCE-B),表现出更优的净浆流动,更低的屈服应力和塑性黏度。这主要是因为PCE-Ls具有特殊支化爪形结构,在水泥颗粒表面可形成更厚的吸附层,提供了更强的空间位阻和“球效应”(Fig.1(c)),有效阻止了水泥颗粒之间的聚集,表现出更优的工作性能。邱峰等^[8]进一步探讨了PCE-Ls的混凝土力学性能,1 d,3 d,7 d和28 d的抗压强度比分别为189%,183%,170%和155%,与PCE-B基本一致,均满足实际施工要求。

木质素基PCE具有较强的亲水性,不利于水泥浆体中自由水的释放,难以降低新拌混凝土高黏度的问题,因此近期研究者在木质素结构中接枝不饱和和疏水分子,以制备新型降黏木质素基PCE。郑大峰^[9]通过不饱和和木质素酯化物单体与不饱和和单体共聚制备了一种降黏型木质素基PCE。Zhong等^[10]利用两步法合成了降黏型木质素基PCE,研究发现其水泥净浆减水率可达25%以上,排空时间为13.9 s,优于PCE的18.2 s,表现出良好的分散性和降黏性。

根据生命周期评估(LCA),相比PCE,木质素基PCE的制备可节省石化资源30%~62%,减少污染物排放28%~60%,表现出木质素基PCE绿色低碳的优势,具有良好的经济效益与环保效益。但木质素结构中含有对羟基苯丙烷、愈创木基苯丙烷和紫丁香基苯丙烷3种组分^[11],导致产品结构复杂,分子量分布较宽,导致产品性能不稳定。而如何降低化学改性成本,充分发挥木质素绿色低碳优势的同时提高产品的性价比,将是后续木质素基高性能减水剂开发与利用的研究方向。

1.1.2 淀粉:淀粉是除纤维素以外自然界储量最丰富的天然有机碳水化合物,分为直链和支链结构,属于可再生资源,其来源丰富、价格低廉、环境友好。利用淀粉开发制备高性能减水剂,有利于缓解石化资源危机,减少碳排放,实现减水剂制备的绿色化、生态化和可持续化。

由于淀粉的树枝状结构具备较大的空间效应,加之淀粉分子链含有大量的活性羟基基团,有研究者尝试了通过化学改性淀粉部分取代不饱和大单体制备淀粉基PCE。王万金^[12]利用酯化淀粉部分取

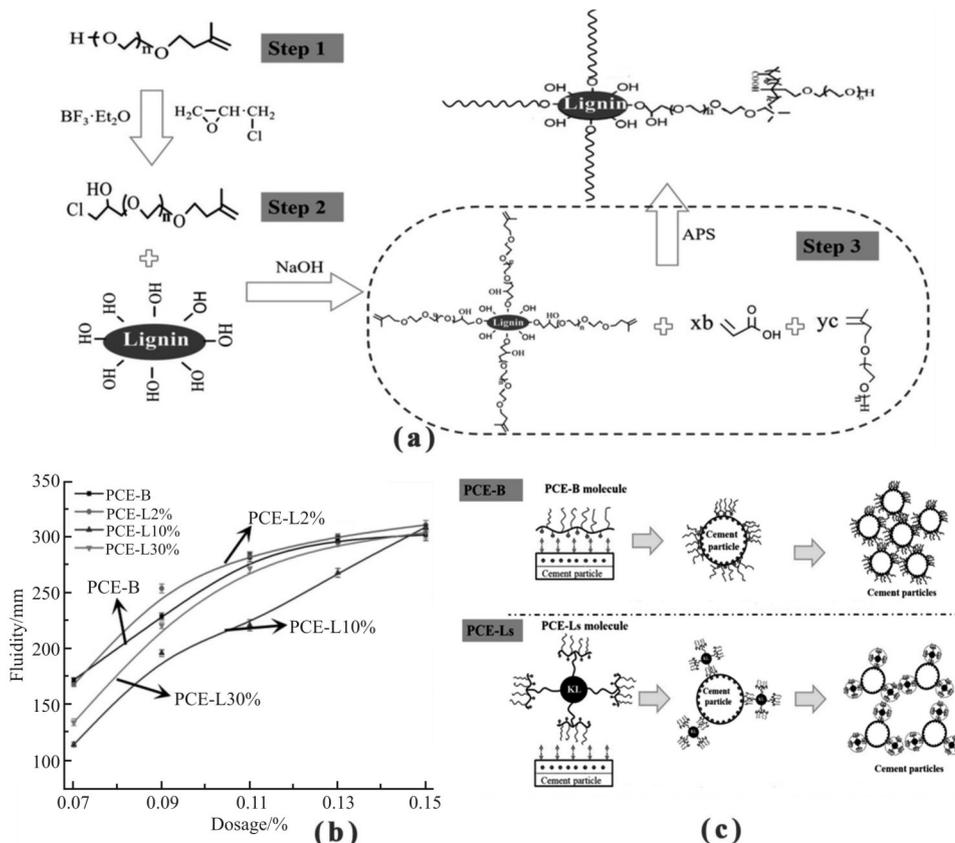


Fig.1 (a) Synthetic routes of PCE-Ls, and (b) dispersion performance and (c) dispersion mechanism of PCE-Ls in cement paste^[7]

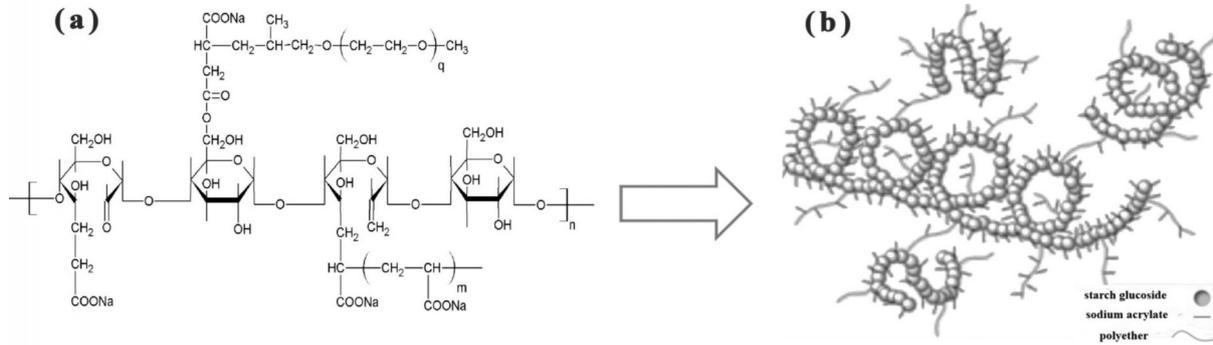


Fig.2 (a) Synthetic route and (b) molecular morphology of starch-based PCE^[12]

代单体制备了一种淀粉基 PCE 伴侣, 如 Fig.2 所示。研究表明, 淀粉基 PCE 伴侣与 PCE 复配后, 水泥浆体分散状态良好, 可改善混凝土工作性; 同时, 根据包浆试验还发现淀粉基 PCE 伴侣对浆体具有很好的包裹性, 包浆率达 50% 以上, 高于传统 PCE, 显著改善了浆体泌黄浆、抓底的现象。

还有研究者通过氧化和氧化-酸化-醚化的方式改性淀粉以制备淀粉基 PCE。廖国胜等^[13]利用氧化后的淀粉制备了高性能减水剂, 当取代量为 10%、掺量为 0.3% 时, 流动达 300 mm, 提升了浆体工作性的同时, 降低了合成成本和石化资源消耗; 何廷树等^[14]经过氧化-酸化-醚化得到的羧甲基淀粉醚代替 15% 的 TPEG 制备了一种新型 PCE, 相比市售 PCE, 其流动性提升了 6.67%, 28 d 抗压强度提升了 5.97%, 表现出良好的水泥适应性。这也说明淀粉基高性能减水剂的合成不仅降低了原材料成本, 改善了浆体的分散性, 同时保证了混凝土的力学性能, 达到了高性能减水剂的使用要求。

自淀粉基减水剂报道伊始^[15], 其减水率仅介于萘系减水剂与 PCE 之间, 如磺化淀粉减水剂^[16]、羧甲基淀粉减水剂^[17]和淀粉磺酸酯减水剂^[18], 远未达到实际工程的使用要求, 虽然近几年已有部分学者开始开发淀粉基高性能减水剂, 但化学改性手段繁琐且所得产品性能相对单一; 分子结构信息如改性基团取代位置、改性后支链/直链含量等难以明确; 尚未建立起“树枝”结构与分散性能的关系。以上因素影响了淀粉基高性能减水剂在实际工程中的广泛应用, 均是后续研究中需重点解决的难题。

1.1.3 其他类:除了上述较常见的木质素和淀粉类外, 还有研究者综述了利用壳聚糖和纤维素醚作为制备减水剂的生物质原料^[19], 但其减水率低于高性能减水剂的使用标准; 另外, 有研究者探讨了 β -环糊精 (β -CD) 侧基对减水剂性能的影响^[20], 研究发现

β -CD 侧基的引入可提高减水剂的分散性能, 且减水率与 PCE 相当, 但依然存在原料溶解性较差, 改性技术复杂, 产品分子结构信息不明确等问题。

1.2 绿色合成

要实现混凝土高性能减水剂的绿色低碳, 消除或降低人类健康及环境安全的风险, 采用绿色合成技术也同等重要, 具有重要意义。

有研究者从减少危害试剂的使用进行了探索。Wang 等^[21]利用脂肪酶 Novozym 435 为催化剂, 在压力为 0.1 MPa、反应温度为 55~60 °C 的无溶剂体系中酶法合成了 PCE 单体聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (MPEGMA)。克服了工业生产 MPEGMA 高温 (100~120 °C)、负压 (-0.0095 MPa)、有毒催化剂和有毒抑制剂的工艺缺点, 获得了高纯度和高产率的产品, 且具有环境友好方面的优势, 这也为合成绿色无毒的高性能减水剂提供了保障。赵樑等^[22]引入第三单体代替链转移剂, 通过单体间共聚活性的匹配制备了高性能减水剂, 表现出良好的减水分散和保坍效果, 达到了传统 PCE 的使用要求。该工艺避免了有毒链转移剂的使用, 降低了人类健康风险, 是一种绿色安全的制备工艺。

还有研究者通过优化合成工艺路线来达到高性能减水剂绿色制备的目的。Chomyn 等^[23]分别采用“一锅法”和“分步滴加”的方法制备了 PCE。研究发现“一锅法”制备的 PCE-M1 多分散系数 (3.8~4.0) 高于“分步滴加”制备的 PCE-M2 (2.9~4.1) 和传统 PCE (2.2~2.7), 但其分散性能与传统 PCE 相似, 且优于 PCE-M2。王万林等^[24]则通过一次性加料方式在常温合成了高性能减水剂, 该方法简化了合成工艺, 且合成过程无明显刺激性气味, 无“三废”排放, 生产工艺绿色环保, 极大地改善了生产环境, 对人体健康和环境保护有利。

目前, 高性能减水剂的绿色合成技术的研究仍

处于初级阶段。所使用催化剂主要以有毒、重金属或刺激性气味产品为主,并未实现真正意义的绿色化;聚合效率参差不齐,产生副产物,未实现“零排放”。因此,后续研究中应开发应用高效、高选择性的绿色催化剂,以最大限度地利用原料分子的每一个原子,使反应达到“零排放”,其中生物催化剂是一类高效、高选择性的绿色催化剂,将来可以成为一种绿色制备高性能减水剂的有效途径。

1.3 绿色应用

为实现“双碳”国家战略的发展目标,实现高性能减水剂的绿色应用也成为近几年关注的重点。

延长建筑工程使用寿命,减少大拆大建,就是最显著地减少碳排放,对推动建材行业的可持续发展具有非常重要的作用。高性能减水剂可显著提高混凝土的耐久性、力学性能等,从而增加混凝土服役寿命,最终达到减碳的目的,实现高性能减水剂的绿色应用。Zhang 等^[25]合成了一种具有减缩和减水功能的新型高性能减水剂(SR-PCA),研究发现,含 SR-PCA 的水泥净浆的 28 d 抗压强度显著高于传统高性能减水剂 PCA,并且较好抑制了水泥浆体的干燥收缩。焦宝龙等^[26]则利用自制减缩组分与不饱和单体共聚制备了低收缩聚羧酸减水剂(SRPC),混凝土早期自收缩率显著降低 59%,1 d 混凝土抗压强度提高了 197%,显著提高了水泥基材料的耐久性能和使用寿命。本课题组通过末端功能化单体制备了一种新型的 PCE^[27],相比传统 PCE,该聚合物的抗硫酸盐能力提高了 24%,表现出优异的抗硫酸盐性能,改善了混凝土的耐久性和寿命。

减少水泥技术的应用也是实现“双碳”的重要手段,如多用矿物掺合料代替水泥,而这些均需要相匹配的高性能减水剂提升与矿物掺合料等原料的相容性,以满足实际工程的性能需求。Huang 等^[28]制备了一种新型高性能减水剂 SC-PCE,研究发现 SC-PCE 增加了与硅灰的相容性,相比传统 PCE,初始流动性提高了 61%,7 d 水泥浆体抗压强度提高了 38.1%。Tang 等^[29]则通过引入阳离子单体合成了两性 PCE,当掺入含有钠基膨润土的水泥浆体中,其浆体分散性能及混凝土强度均优于传统 PCE,表现出良好的抗黏土性能,从而增加含泥等砂石的使用。

绿色原料、绿色合成技术制备高性能减水剂及其在混凝土中的绿色应用有着广阔的应用前景,是代替石化资源、降低安全和环保的理想方式,对环境保护和资源效益最大化具有重大意义。同时,目前存在的共性问题成分是复杂不稳定,产品性能较

单一,混凝土工程的开裂、腐蚀等问题依然存在,相容性不高,应以“创新提取工艺、拓展改性手段”为指导,探究高效安全、绿色环保、简单经济的新技术路径。

2 节能合成技术制备高性能减水剂

“三传一反”作为化工生产过程的全部特征,描述了化工生产过程中能量的传递形式,其中,微波合成为传质过程,低温合成和本体聚合均为传热过程,显示了不同的能量传递路径。因此,充分利用“三传一反”理念,了解高性能减水剂制备过程中的能量传递,对减少能量损耗及设计高效节能的合成工艺具有重要的指导意义。

2.1 微波合成

相比传统加热合成(CH),微波加热合成(MW)的加热方式为由内而外的反向传热,具有传热快速均匀、反应时间短、产品收率和纯度高以及能量无损耗等优点^[30]。

微波技术制备高性能减水剂可简化合成工艺,缩短反应时间,提高产品转化率,是减水剂节能制备的重要手段。与 CH 相比,MW 反应时间至少可缩短 50%,大大缩短了制备周期,提高了制备能效^[31]。张力冉^[32]通过聚合动力学研究发现,MW 的反应活化能(E_a)从 46.83 kJ/mol 降至 35.07 kJ/mol,聚合速率相应提升 10~80 倍,并且电磁作用因子(I_r)大于 1,提高了反应体系中粒子间的有效碰撞概率,增加了反应活性位点数,产率显著提高。

相比 CH 合成,MW 合成的高性能减水剂表现出更优的浆体分散性能、经时保持和水泥砂浆力学性能。掺量为 0.2% 时,其初始和 1 h 水泥净浆流动度分别为 275 mm 和 255 mm,优于 CH 合成的 260 mm 和 230 mm^[31]。Zhang 等^[33]介绍了一种基于微波诱导合成高性能减水剂 PCE-M 的绿色高效制备方法,合成工艺如图 3 所示。研究发现,与传统加热合成的 PCE-C 相比,微波合成的聚合效率提高了 25.7%,酸醚比更接近理论投料比;性能上,PCE-M 的净浆流动度可达 336 mm,优于 PCE-C 的 318 mm,表现出良好的分散能力。

MW 作为一种节能、高效的合成技术,已受到广泛关注 and 认可,但其热解所需的能量输入仍存争议。例如,从能源供给角度,MW 热解的能量必须由电力提供,使得能源的提供量可能会高于传统热解^[34]。因此,微波技术制备高性能减水剂虽然简化了整个系统的工艺流程,一定程度上满足了节能的

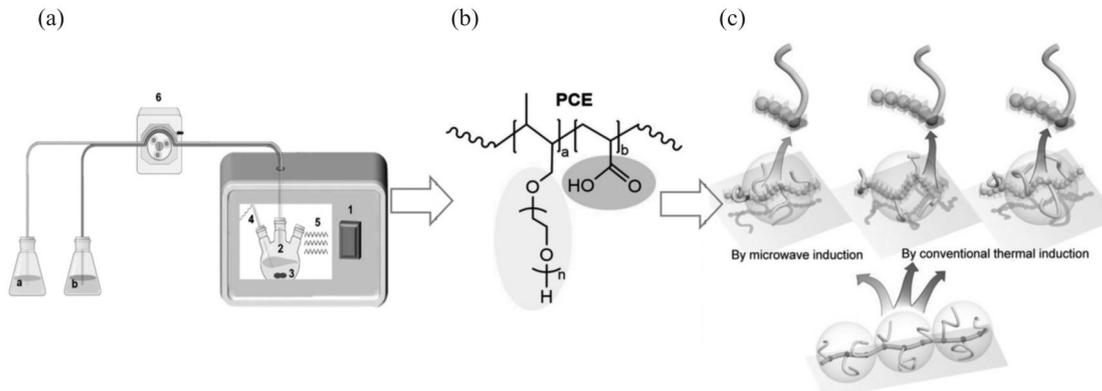


Fig.3 (a) Reaction scheme, (b) structure diagram and (c) molecular morphology of PCE-M^[33]

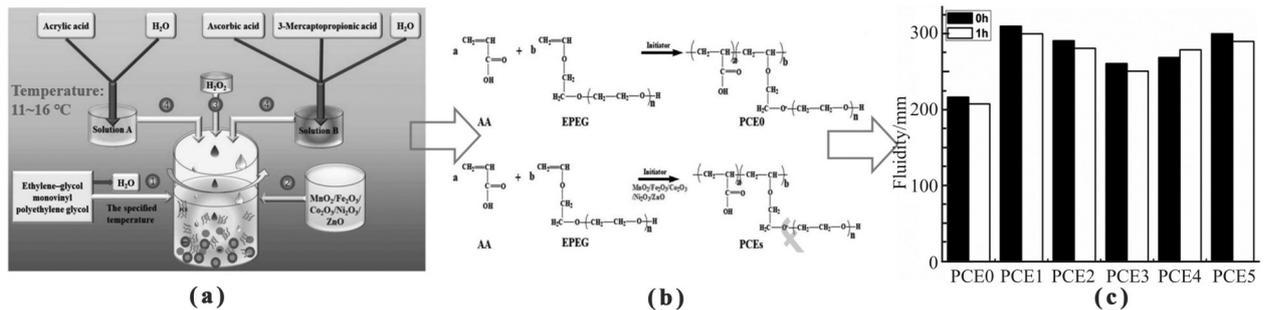


Fig.4 (a) Synthesis flow chart, (b) reaction scheme and dispersion performance of PCEs^[36]

制备需求,但在机理研究以及实现低成本、可持续创新技术等方面,仍需进一步深入探索,这将成为微波合成高性能减水剂的重要研究方向。

2.2 低温合成

在早期合成工艺中,高性能减水剂多在较高温度(30~80 °C)制备而得,导致能耗大,不属于节能降耗技术。因此,随着新催化技术及新型聚合单体的研发,在更低温度(0~25 °C)制备高性能减水剂,对实现产品的降本增效及节能降耗具有重要意义。

Sun 等^[35]首次利用机械化学合成法制备了一系列 PCE,作为对比样,在高温(75 °C)及水溶剂条件下合成了高性能减水剂 TPCE。其合成特色主要为无溶剂研磨合成、低温(25 °C)且高效;在掺量为 0.3% 时,净浆流动度为 280 mm,与 TPCE 的分散性能相当。Zhang 等^[36]则利用催化技术在低温制备了一种高性能 PCEs,如 Fig.4 所示。研究发现,相比传统 PCE,PCEs 的转化率达 99.81%,提高了 27.47%;在水泥颗粒表面具有更厚的吸附层,表现出更优的分散性和减水率(提高了 18%~40%),此外硬化后的水泥浆体表现出更致密的孔隙结构,28 d 混凝土抗压强度高达 60.19 MPa,增加了 33%。在低温聚合下,新

催化技术的开发提升了聚合效率和产品性能稳定性,且展现节能降耗的优势。

近几年,还有研究者开发出适合在低温条件下制备的新型聚合单体,其中研究较多的为乙烯基醚类 2+2 型大单体^[37]、乙烯基类 2+3 型大单体^[38]和乙烯基类 2+4 型大单体^[39]。研究发现,新型单体低温制备高性能减水剂具有反应温度低(-10~20 °C)、转化率高(>91%)且分散性能优的特性。

利用新技术制备高性能减水剂不仅降低了聚合温度,减少了反应活化能,提高了聚合速率,同时还降低了能耗、生产成本和环境负荷,提升了技术竞争力。然而,目前关于这方面的研究相对较少,高效的催化体系及低温聚合的单体种类较缺乏,节能降耗技术的深度机理研究还未有报道。因此,低温合成的关键是新催化体系的创新拓展,未来研究需要深入探索引发自由基生成机理与手段,为高效催化体系和单体的选择及聚合技术的完善提供理论与实践指导。

2.3 本体聚合

传统高性能减水剂的合成主要在溶剂体系中进行,不仅需要消耗额外热能以供给溶剂加热升温,

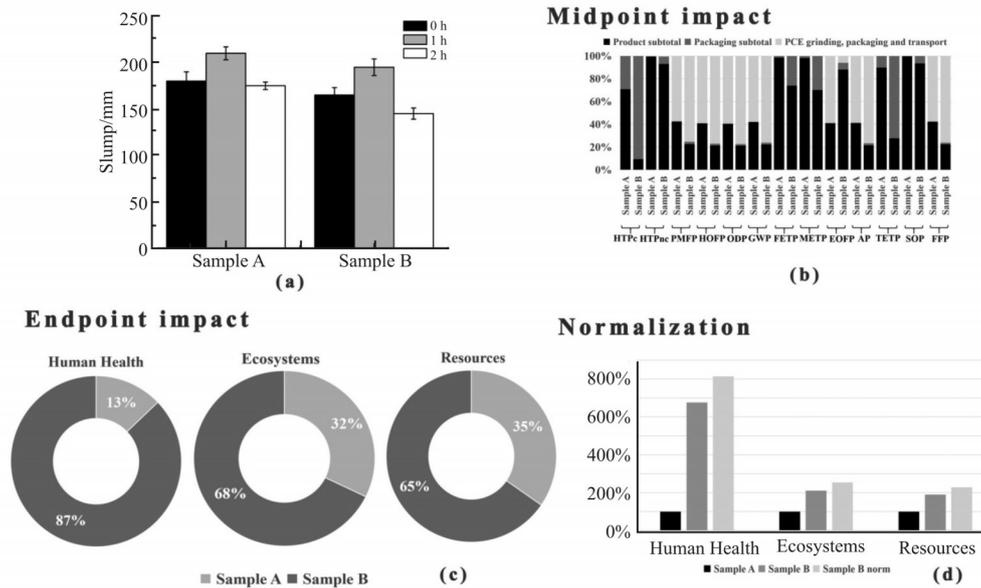


Fig.5 (a) Slump properties of concrete with PCE, and (b) midpoint impact, (c) endpoint impact and (d) normalization of the environmental impacts of PCE in different physical states^[43]

还需要专用储罐、包装和运输车辆,给长距离运输带来不便,导致生产能耗及运输成本增加。因此,开发固体减水剂合成技术是建筑行业实现节能降耗的重要手段。

本体聚合制备固体高性能减水剂是在不加分散介质的体系中直接聚合的方法。刘美丽^[40]研究发现,本体聚合法制备的固体产品在初始坍落度、坍落度保持和抗压强度等指标已达到市售液体产品的性能标准。周普玉^[41]比较了固体和液体PCE的性能发现,固体PCE的混凝土坍落度/扩展度(220 mm/470 mm)高于液体产品(190 mm/440 mm),力学性能强于液体PCE,表现出与液体产品相当甚至更优的应用性能。Liu等^[42]探讨了不同引发剂对固体PCE性能的影响。研究发现采用偶氮二异庚腈为引发剂对应的水泥净浆流动度为220 mm,远优于偶氮二异丁腈和过氧化二苯甲酰,过硫酸铵引发的固体产物甚至没有流动度。

本体聚合法制备的固体高性能减水剂还可获得显著的环境效应。本课题组基于LCA计算,评估了固态PCE从合成、包装到最终产品运输的环境影响^[43],结果如图5所示。固态PCE的环境影响低于液态PCE,其中使用塑料编织袋包装和运输固态PCE有助于减少环境影响。此外,固态PCE对人类健康、生态系统和资源的损害低于液态PCE。通过混凝土2 h坍落度的性能归一化发现,在达到相同性能下,固态PCE具有更优的环境效益。上述结果

表明,本体聚合制备的PCE不仅确保了建筑材料的良好应用性能,还实现了低能耗和高经济效益,促进了建筑材料的绿色节能发展。

本体聚合没有复杂的溶剂分离回收等过程,生产工艺流程短,操作简单,易于连续化生产。但聚合热效应相对较大,无溶剂导致体系黏度会逐渐增加,散热困难,有时还会出现聚合速率自动加速现象,容易引起爆聚;同时,分子扩散困难还会导致产物分子量分布较宽,未反应单体难以除尽等问题。这些均会影响本体聚合技术在固体高性能减水剂合成中的应用。

发展至今,微波合成虽然聚合效率高,但能量供给过高,在降低成本方面未见成效;低温合成已经实现了量产,但采用高效的催化模式,提高聚合效率也有待解决;本体聚合简化了合成工艺,降低了运输成本和运输过程中能源的损耗,但在产品的稳定性方面还有所欠缺。因此,在现有研究基础上不断探索创新,开发节能制备新技术,继续推进减水剂制备技术再上新台阶,并获得更大规模的精深应用是未来高性能减水剂实现绿色与节能制备、践行国家“双碳”战略的关键途径。

3 结语

高性能减水剂作为提升优化混凝土材料性能的关键组分,创新开发其绿色与节能制备技术对于全面落实“双碳”战略至关重要,国内外学者也对此进

行了大量研究,并取得许多成果。综合其化学方法和技术原理来看,利用绿色原料与低能耗合成技术制备高性能减水剂能够大幅减少石化资源消耗,降低生产成本,减少环境污染和生态破坏,同时,对工作性能和力学性能提升效果明显,满足实际工程需求,符合环境和经济可持续发展理念,显示出巨大的应用潜力。关于未来发展方向建议从以下几个方面继续深入研究:(1)明确并发展高性能减水剂原料绿色、工艺绿色及绿色应用的作用机理,优化其高值化过程工艺,降低回收及生产成本,选择无毒、绿色和可持续的反应体系,减少二次污染对环境的危害;(2)提升绿色原料制备的高性能减水剂材料品质一致性,利用物理或化学手段得到结构类似的绿色原料,控制源头质量均一,配合工艺技术控制,制备出性能稳定的高性能减水剂;(3)完善优化现有节能制备技术,提升环保工艺的合理性,在低成本、绿色清洁和可持续发展方面进一步深入研究,形成系统完备的节能制备工艺,实现真正的全方位节能;(4)建立绿色节能工艺与性能的联系,提升高性能减水剂材料的目标性能,并发挥分子结构设计合成优势,创新提升性能与作用功效,引入LCA评价体系,系统解决环境负荷与能耗难题,可以预见,绿色节能的混凝土高性能减水剂材料必将引领未来低碳建筑领域的新方向。

参考文献:

- [1] Plank J, Sakai E, Miao C, *et al.* Chemical admixtures-chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. *Cement Concrete Research*, 2015, 78: 81-99.
- [2] Pundienė I, Pranckevičienė J, Kligys M, *et al.* The synergetic interaction of chemical admixtures on the properties of eco-friendly lightweight concrete from industrial technogenic waste [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 256: 119461.
- [3] Stecher J, Plank J. Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 119: 36-43.
- [4] 范士敏, 张磊, 刘江, 等. 含环氧丙烷结构单元的聚羧酸减水剂的合成及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(10): 38-44.
Fan S M, Zhang L, Liu J, *et al.* Synthesis and performance of polycarboxylate superplasticizer containing propylene oxide[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(10): 38-44.
- [5] 刘青, 张海彬, 吴玲英, 等. 造纸竹浆黑液的接枝磺化工艺及高效减水剂[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(06): 103-106.
Liu Q, Zhang H B, Wu L Y, *et al.* Graft sulfonation process of bamboo pulp back liquor used as superplasticizer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(06): 103-106.
- [6] 王小萍, 易聪华, 魏民, 等. 磺化木质素密胺甲醛超塑化剂对水泥颗粒的分散稳定机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(6): 134-136.
Wang X P, Yi C H, Wei M, *et al.* Action mechanism of lignosulfonate modified sulfonated melamine formaldehyde resin on the dispersion and stabilization of cement particles in water[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(6): 134-136.
- [7] Zheng T, Zheng D F, Qiu X Q, *et al.* A novel branched claw-shape lignin- based polycarboxylate superplasticizer: preparation, performance and mechanism[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 119: 89-101.
- [8] 邱峰, 范雷. 木质素改性聚羧酸减水剂研究(I)-合成、表征与性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(12): 2512-2520.
Qiu F, Fan L. Lignin modified polycarboxylate superplasticizer (I)-synthesis, characterization and properties[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(12): 2512-2520.
- [9] 郑大峰. 一种基于木质素的聚羧酸减水剂及其制备方法和应用: 中国, 202011483933.2[P]. 2021-04-13.
- [10] Zhong D M, Liu Q D, Zheng D F. Synthesis of lignin-grafted polycarboxylate superplasticizer and the dispersion performance in the cement paste[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 642: 128689.
- [11] Gadhav R V, Mahanwar P A, Gadekar P T. Lignin-polyurethane based biodegradable foam[J]. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2018, 8: 1-10.
- [12] 王万金. 一种淀粉基聚羧酸减水剂伴侣、其制备方法及使用方法: 中国, 202010558508.9[P]. 2020-08-28.
- [13] 廖国胜, 吴琼, 汪琰皓. 玉米淀粉改性聚羧酸减水剂试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(7): 139-142.
Liao G S, Wu Q, Wang Y H. Experimental study on corn starch modified polycarboxylate superplasticizer[J]. *New Building Material*, 2018, 45(7): 139-142.
- [14] 何廷树, 杨仁和, 徐一伦, 等. 掺加改性淀粉制备聚羧酸减水剂及其应用[J]. *材料导报*, 2018, 32(4): 646-649.
He T S, Yang R H, Xu Y L, *et al.* Synthesis and application of polycarboxylate superplasticizer with modified starch[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(4): 646-649.
- [15] Kolaian J H, Park J H. Chemically oxidized starch dispersant: US, 3493561[P]. 1970-02-03.
- [16] Zhang D F, Ju B Z, Zhang S F, *et al.* The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 70: 363-368.
- [17] Zhang D F, Ju B Z, Zhang S F, *et al.* Dispersing mechanism of carboxymethyl starch as water-reducing agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105: 486-491.
- [18] Crépey L, Petit J Y, Wirquin E, *et al.* Synthesis and evaluation of

- starch-based polymers as potential dispersants in cement pastes and self leveling compounds[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 45: 29-38.
- [19] 何辉, 陈志健, 吴家瑶, 等. 天然高分子混凝土减水剂研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(11): 178-183.
- He H, Chen Z J, Wu J Y, *et al.* Advances in concrete water-reducing agents based on natural polymers[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(11): 178-183.
- [20] Li Y W, Guo H L, Zhang Y F, *et al.* Synthesis of copolymers with cyclodextrin as pendants and its end group effects as superplasticizer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102: 278-287.
- [21] Wang J, Ying H X, Ma J L, *et al.* Lipase-catalyzed synthesis of MPEG methyl acrylates in solvent-free system[J]. *Journal of Molecular Catalysis: Enzymatic*, 2015, 122: 305-313.
- [22] 赵樑, 陈国伟, 方迪. 无链转移剂合成聚羧酸减水剂的工艺研究[J]. *广东建材*, 2015(10): 45-46.
- Zhao L, Chen G W, Fang D. Study on synthesis of polycarboxylate superplasticizer without chain transfer agent[J]. *Guangdong Building Materials*, 2015(10): 45-46.
- [23] Chomyn C, Plank J. Impact of different synthesis methods on the dispersing effectiveness of isoprenol ether-based zwitterionic and anionic polycarboxylate (PCE) superplasticizers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 119: 113-125.
- [24] 王万林, 刘益军, 章玲, 等. 全固体原料聚羧酸减水剂一次性加料工艺研究[J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(6): 10-13.
- Wang W L, Liu Y J, Zhang L, *et al.* Research on one-off input method preparation of polycarboxylate superplasticizer by all solid kind of raw materials[J]. *New Building Material*, 2014, 41(6): 10-13.
- [25] Zhang J, Ma Y F, Wang J, *et al.* A novel shrinkage-reducing polycarboxylate superplasticizer for cement-based materials: synthesis, performance and mechanisms[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 321: 126342.
- [26] 焦宝龙, 仇影, 蒋青青, 等. 低收缩型混凝土用聚羧酸减水剂的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(7): 42-49.
- Jiao B L, Qiu Y, Jiang Q Q, *et al.* Preparation and performance of low-shrinkage for concrete by polycarboxylate superplasticizer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(7): 42-49.
- [27] Guan J N, Liu X, Lai G H, *et al.* Effect of sulfonation modification of polycarboxylate superplasticizer on tolerance enhancement in sulfate[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 273: 122095.
- [28] Huang J, Zhao Y T, Wang X, *et al.* Dispersing silica fume in cementitious materials by silane copolymerized polycarboxylate superplasticizer: on role of dispersion effectiveness as a function of silane concentration[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 326: 1268322.
- [29] Tang X D, Zhao C L, Yang Y Q, *et al.* Amphoteric polycarboxylate superplasticizers with enhanced clay tolerance: preparation, performance and mechanism[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 252: 119052.
- [30] Schanche J S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry[J]. *Molecular Diversity*, 2003, 7: 293-300.
- [31] 王栋民, 房奎圳, 张力冉, 等. 酯类聚羧酸减水剂的微波制备与性能表征[J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(3): 345-351.
- Wang D M, Fang K Z, Zhang L R, *et al.* Process and performance of ester-based polycarboxylate superplasticizer by microwave-assisted synthesis[J]. *Journal of Building Materials*, 2017, 20(3): 345-351.
- [32] 张力冉. 微波合成聚羧酸超塑化剂性能/热-非热效应研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.
- Zhang L R. Study on the performance/thermal-athermal effect of microwave synthesis of polycarboxylate ether superplasticizer [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2015.
- [33] Zhang L R, Du W Q, Wang D M, *et al.* Synthesis of polycarboxylate superplasticizers: microwave induction versus conventional thermal induction[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 207: 108560.
- [34] Huang Y F, Chiueh P T, Kuai W H, *et al.* Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: heating performance and reaction kinetics[J]. *Energy*, 2016 100: 137-144.
- [35] Sun W T, Pan L S, Li J C, *et al.* Enhancing the application of mechanochemistry in the synthesis of high-concentration polycarboxylate superplasticizer: is aqueous copolymerization need?[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021, 8: 1-9.
- [36] Zhang H T, Liu C L, Ren X Y, *et al.* Synthesis of polycarboxylate ether superplasticizers based on the high conversion of EPEG in a transition metal oxide heterogeneous catalytic system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128780.
- [37] Liu G J, Wei X H, Wang Z W, *et al.* Study on the activity difference of macromonomers for preparing polycarboxylic superplasticizers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 2-10.
- [38] Liu G J, Qin X, Wei X H, *et al.* Study on the monomer reactivity ratio and performance of EPEG-AA (ethylene-glycol monovinyl polyethylene glycol-acrylic acid) copolymerization system[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2020, 57: 646-653.
- [39] Chen W H, Deng L, Jiang Y, *et al.* Synthesis of the VPEG polycarboxylate superplasticizer with controllable activity and its properties[J]. *Earth and Environmental Science*, 2021, 647: 012064.

- [40] 刘美丽. 本体聚合制备固体聚羧酸减水剂及其性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2018.
Liu M L. The preparation of solid polycarboxylate superplasticizer by bulk polymerization and study on its properties[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018.
- [41] 周普玉. 保坍型固体聚羧酸减水剂的制备工艺及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(3): 53-56
Zhou P Y. Preparation and investigation of a slump retaining solid polycarboxylate superplasticizer[J]. New Building Material, 2019, 46(3): 53-56.
- [42] Liu X, Bai X B, Xu Q, *et al.* Synthesis and application performances of solid polycarboxylate superplasticizers using different initiators[J]. Materials Science Forum, 2020, 993: 1367-1372.
- [43] Liu X, Lai G H, Guan J N, *et al.* Technical optimization and life cycle assessment of environment- friendly superplasticizer for concrete engineering[J]. Chemosphere, 2021, 281: 130955.

Progress on Green and Energy- Saving Preparation Methods of Concrete High Performance Water Reducer

Xiao Liu¹, Guanghong Lai¹, Chunlei Xia², Jianrong Song³, Ziming Wang¹, Suping Cui¹, Jianan Guan⁴, Bichuan Chi⁵
(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Municipal Engineering Research Institute, Beijing 100037, China; 3. State Key Laboratory of Special Functional Waterproof Materials, Beijing Oriental Yuhong Waterproof Technology Co., Ltd, Beijing 101111, China; 4. College of Civil Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 5. China Institute of Building Standard Design and Research Co., Ltd, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: With the implementation of the strategic goal of “carbon peak and carbon neutrality” and the concept of “energy saving and environmental protection”, the energy-saving preparation and application of high performance water reducer based on green materials instead of petrochemical raw materials and novel technologies have achieved significant progress and rapid development, showing great application potential. Therefore, in this paper, the advantages of concrete high performance water reducer prepared from green preparation and low energy consumption process were systematically reviewed, and the chemical methods and technical principles were summarized, the application effects were analyzed, and its future application and development of green and energy-saving chemical admixtures were also prospected. This paper provides a theoretical guidance for the research and development of green and energy- saving preparation methods of concrete high performance water reducer materials.

Keywords: green; energy-saving; high performance water reducer; preparation; concrete; application