http://pmse.scu.edu.cn

不同吸附基团的减水剂对水泥浆体塑性黏度的影响

钱珊珊[1]，陈 烽[1]，彭苡影[1]，刘 晓[2]，崔素萍[2]，王 玲[3]

（1.安徽海螺材料科技股份有限公司，安徽 芜湖 241000；2.北京工业大学 材料与制造学部，北京 100124；
3.中国建筑材料科学研究总院 绿色建筑材料国家重点实验室，北京 100124）

摘要：为揭示主链不同吸附基团对水泥吸附与分散和水泥浆体流变性能的影响，分别以单羧酸吸附基团的丙烯酸（AA）、双羧酸吸附基团的马来酸酐（MA）、磷酸吸附基团的异丙烯膦酸（IPPA）与异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚（$IPE_{12}PP_3G$，M_w=762）进行自由基聚合反应制备了酸醚比、主链聚合度、侧链长度和侧链相同，但吸附基团不同的3种减水剂，并对其性能进行凝胶渗透色谱、红外光谱和核磁共振氢谱的分析获得了合成产物的相对分子质量及其分布等结构信息。同时测试了合成减水剂的络合能力、流体力学半径、水泥颗粒表面的吸附量、Zeta电位、吸附层厚度和水泥水化放热速率。结果显示，双羧酸吸附基团的马来酸酐合成的减水剂表现出更强的络合能力（Ca2p结合能与空白样发生化学位移分别为0.17 eV和0.07eV）、更小的流体力学半径（5.46 nm）、更大的吸附量（2.65 mN/m^2）、Zeta电位（−26.507 mV）和吸附层厚度（1.16 nm），水泥水化放热速也相对最慢。

关键词：吸附基团；聚羧酸减水剂；降黏；塑性黏度

中图分类号：TU528.042$^+$.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0085-11

聚羧酸减水剂主链吸附基团的种类和结构对混凝土的流变性能具有显著影响，不同的主链吸附基团可以调节减水剂与水泥颗粒之间的相互作用力，从而影响混凝土的流动、坍落度保持、流变等性能。如Janowska-Renkas[1]和汪源等[2]在减水剂主链引入马来酸酐，研究发现，与传统的聚羧酸型减水剂相比，马来酸系高效减水剂表现出更高的亲水性，能够在很大程度上减缓水泥水化进程，减少水泥颗粒间絮凝结构的形成，使未被絮凝结构包裹的部分自由水参与流动，增加水泥浆体的分散性和流动性，有效降低水泥净浆塑性黏度，且不影响混凝土的抗压强度。Du[3]和Plank等[4]在减水剂主链引入含磷酸基团单体，研究发现，与传统的聚羧酸型减水剂相比，聚膦酸酯减水剂表现出优越的分散性能，能够大大提高低水灰比混凝土的流速，有效降低混凝土塑性黏度。这些研究为降黏型减水剂的设计提供有力的依据，有助于解决高强混凝土存在的黏度大、流速慢和自收缩大等问题，进一步推动高强混凝土技术的发展和应用。

为进一步了解主链吸附基团对新拌混凝土流变性能的影响，本文分别以单羧酸吸附基团的一元酸丙烯酸（AA）、双羧酸吸附基团的二元酸马来酸酐（MA）、磷酸吸附基团的二元酸异丙烯膦酸（IPPA）为小单体与异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚（$IPE_{12}PP_3G$，M_w=762）进行自由基聚合制备了不同吸附基团的减水剂。为了便于对比，其中小单体与大单体的摩尔比设定为4:1，合成主链聚合度和侧链长度相同、吸附基团不同的3种减水剂。研究分析3种不同吸附基团减水剂在水泥颗粒表面的吸附量、络合能力、Zeta电位、流体力学半径、分子构象与水泥悬浮体系流变性能和分散性能之间的关系，揭示主链不同吸附基团对水泥吸附与分散和水泥浆体流变

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0156
收稿日期：2023-09-25
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51578025）
通讯联系人：钱珊珊，主要从事绿色建材研究，E-mail: qianshanshan4410@163.com

性能的影响，为降黏型减水剂主链吸附基团的选择提供理论依据和指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚：M_w=762，工业级，宁波海螺新材料科技有限公司；丙烯酸、马来酸酐、巯基丙酸(MPC)、过硫酸铵(APS)、重水（D_2O）：均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；异丙烯膦酸：依据参考文献[5]制备。

水泥：P·I 42.5基准水泥，其化学组成与矿物组成见Tab.1；中砂：表观密度2550 kg/m^3、松散堆积密度1460 kg/m^3、细度模数为2.7，属于II区中砂，级配合理，清洗并晒干；碎石：5~20 mm的连续级配碎石，密度为2630 kg/m^3，堆积密度为1540 kg/m^3，清洗并晒干。实验用水为自来水。

为了便于测试不同减水剂的混凝土性能，混凝土坍落度、含气量和强度采用C60混凝土配合比（见Tab.2）。

1.2 不同吸附基团减水剂的制备

称取$IPE_{12}PP_3G$和APS倒入500 mL四口烧瓶中，搅拌20 min，升温至65 ℃，分别滴加A料(AA/MA/IPPA）和B料(MPC混合液)，滴加3.5 h，然后保温反应1.5 h，再用40% NaOH溶液调节pH为6～7，即得3种不同吸附基团的减水剂。其中原料APS，MPC，AA/MA/IPPA和$IPE_{12}PP_3G$的摩尔比为0.03:0.02:4:1。

1.3 测试与表征

模拟水泥孔隙溶液的pH值为12.8，由1.720 g $CaSO_4\cdot 2H_2O$，6.959 g Na_2SO_4，4.757 g K_2SO_4和7.120 g KOH溶于1 L去离子水中组成[6]。

1.3.1 *结构分析*：将样品烘干至质量恒定，与KBr粉末混合压片，置于德国Bruker公司的VERTEX70型Fourier红外光谱仪中记录红外光谱；将样品烘干至质量恒定，溶于重水中待完全溶解后，倒入核磁管中，置于德国Bruker公司的ARX-400型核磁共振波谱仪中记录^{1}H-NMR谱。

1.3.2 *相对分子质量及其分布测定*：用美国Waters公司的Waters1515型凝胶渗透色谱仪测定合成样品的相对分子质量及其分布，流动相为0.1 mol/L $NaNO_3$溶液，流速为1.0 mL/min，固定相为凝胶状多孔性填充剂。

1.3.3 *表面张力测试*：表面张力试验按照GB/T8077－2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行，采用德国Dataphysics公司的OCA40 Micro型表面接触角测试仪测定不同吸附基团的减水剂溶液的表面张力。

1.3.4 *粒径及粒径分布测定*：采用马尔文纳米粒度仪(Malvern Nano2S90)通过减水剂分子在悬浮液中发生Brown运动原理测试不同吸附基团的减水剂在模拟孔隙溶液中的流体力学半径。参考相关文献[7, 8]通过测试结果计算相应平均粒径及粒径分布，计算公式如式(1)和式(2)，

$$\bar{D} = \left(\sum_{i=1}^{n} D_i\right)/n \tag{1}$$

Tab. 1 Chemical composition and mineral composition of reference cement* **%**

SiO_2	A_2O_3	F_2O_3	CaO	MgO	SO_3	N_2Oeq	f-CaO	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
22.91	4.29	2.89	66.23	1.93	0.34	0.71	0.63	58.68	21.48	6.49	8.79

*: mass fraction

Tab. 2 Mix proportion of concrete (C60)

Cement/(kg·m^{-3})	Sand/(kg·m^{-3})	Gravel/(kg·m^{-3})	Water/(kg·m^{-3})	PCE/(kg·m^{-3})
496	589	1252	130	5.0

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n}(D_i - \bar{D})^2}{n-1}}}{\bar{D}} \quad (2)$$

式中：$\bar{D}$——平均粒径，nm；D_i——每个粒子的粒径，nm；n——粒子的个数；ε——粒径分布标准偏差。

1.3.5 吸附量测定：采用德国Elementar公司的TOC-II全有机碳测定仪测定减水剂原溶液与吸附平衡后溶液的浓度，再根据浓度差计算出不同吸附基团的减水剂在水泥颗粒表面的吸附量。

1.3.6 水化热测定：采用德国Toni Technik公司生产的Toni CAL7399水泥水化热测定仪。称量2 g基准水泥样品于安瓿瓶中，按水灰比0.5加入减水剂(折固0.05%)搅拌均匀，用铝箔密封盖密封后置于仪器的盛样器中，随后开始测量。通过电脑软件每60 s自动记录并输出测量矿物的水化放热数据，得到水化放热曲线。

1.3.7 吸附层厚度测定：采用日本UIVAC公司生产的PHI 5000 Versa Probe X射线光电子能谱测定水泥颗粒表面不同吸附基团的减水剂分子的吸附层厚度。将10 g水泥置于1000 mL 1 g/L减水剂溶液中常温机械搅拌1 h(转速200 r/min)，使聚合物在水泥表面充分吸附，然后，通过抽滤得到滤饼，用去离子水冲洗3次，以冲走未被吸收的聚合物，将滤饼在75 ℃的干燥箱中烘24 h，随后压制成粉末，进行XPS分析，并用同样的方法制备不加减水剂的空白样品，由于减水剂没有Si元素，因此可将Si作为特征元素来测定Si2p光电子通过吸附层后的强度变化来计算吸附层厚度，计算方法参考文献[9, 10]。

1.3.8 流变性能分析：采用Brookfield LVDV-S旋转流变仪测定水泥净浆流变性能。水灰比为0.29按GB/T 8077－2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中规定的方法测定水泥净浆流动度，水灰比为0.29，以减水剂掺量(折固0.08%)检测的水泥净浆流动度。混凝土试验参照GB/T 8076－2008《混凝土外加剂》、GB/T 50080－2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》、GB/T 50081－2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》、JGJ 55－2011《普通混凝土配合比设计规程》规定进行。

2　结果与讨论

2.1　凝胶渗透色谱分析

3种不同吸附基团减水剂的相对分子质量及分子量分布系数如Fig.1和Tab.3所示。从Fig.1中GPC流出曲线上几乎观察不到聚醚峰，说明转化率高，体系内残余反应物或低分子量产物较少，表明合成的3种不同吸附基团减水剂具有良好的合成效率。从Tab.3可以看出，分子量分布均较窄，表明相对分子质量主要集中在一个较窄的范围内。

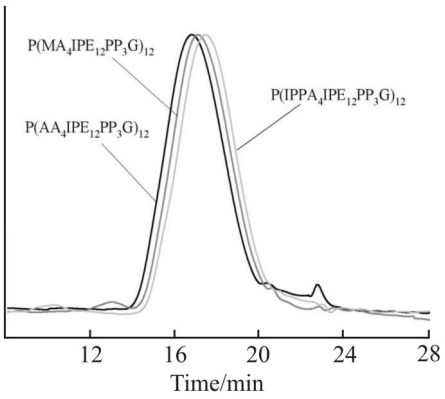


Fig. 1 GPC curves of PCEs with different adsorption groups

2.2　红外光谱分析

采用红外光谱对合成的3种不同吸附基团减水剂的结构进行表征，结果如Fig.2所示。

依据参考文献[11~14]分析，与$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$相

Tab. 3 GPC results of PCEs with different adsorption groups

Sample	PCEs	GPC results		
		M_n	M_w	PDI
1	$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	7509	11257	1.50
2	$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	9100	13800	1.52
3	$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	10300	15100	1.48

比，$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 在 2300 cm^{-1} 处为 P-OH 的伸缩振动峰，1252 cm^{-1} 处为 P=O 的伸缩振动峰；$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 在 1636 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处的峰为马来酸酐中 C=O 基团的对称吸收振动峰；其中 1093 cm^{-1} 处为大分子聚醚侧链聚氧化乙烯长链上的 C—O—C 醚键的吸收峰，1370 cm^{-1} 处为结构中主链和侧链上甲基中的 C—H 振动峰。通过红外光谱的分析可以得到，所合成的 $P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 包含磷酸根、甲基、醚基等功能基团，证明了合成产物具有预期设计的分子结构。所合成的 $P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 包含马来酸酐中羰基、甲基、醚基等功能基团，证明了合成产物具有预期设计的分子结构。

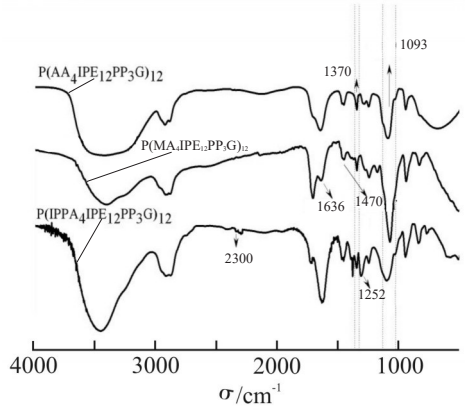


Fig. 2 IR resonance spectroscopy of PCEs with different adsorption groups

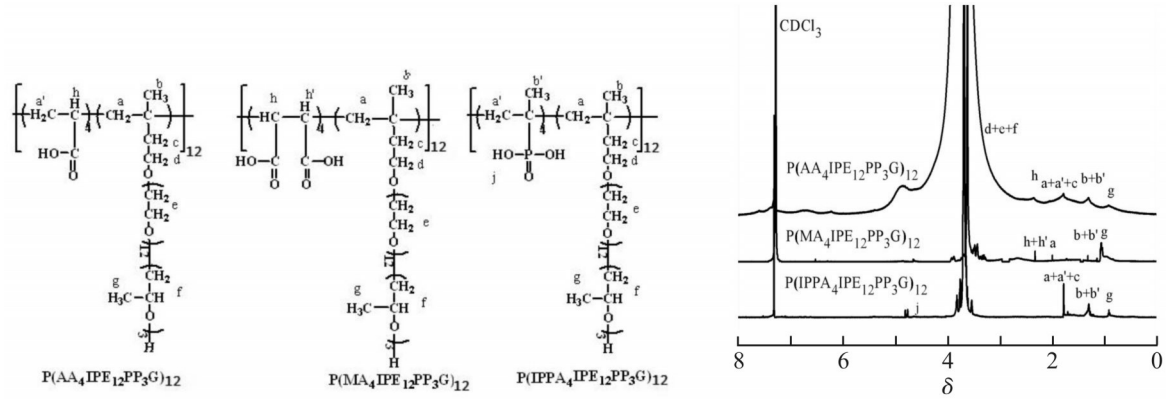


Fig. 3 ^{1}H-NMR resonance spectroscopy of PCEs with different adsorption groups

2.3 核磁共振氢谱分析

通过核磁共振波谱测试对合成的减水剂的结构进行进一步表征，结果如Fig.3所示。

依据文献[11~14]进行分析，δ3.5～3.8 处的峰对应于减水剂侧链聚氧乙烯和聚氧丙烯中亚甲基上的 H，由于在分子结构中所占比重较大而明显高于其他峰；与 $P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 相比，$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 的 δ0.8，1.7 和 2.3 处的峰分别对应与主链相连的甲基的 H、主链上亚甲基的 H 和主链中次亚甲基的 H。$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ 的 δ1.2 左右的是主链上甲基所带的 H，δ1.5~2.0 之间的为主链上亚甲基的 H，δ2.0 ~2.5 之间的为主链上次亚甲基的 H，该峰值也证明各类单体已经合成进入减水剂分子结构中。通过上述分析，证明了合成产物的分子结构同预期设计相符，也与上述红外谱图分析的结果相一致。

GPC，IR 和 ^{1}H-NMR 的分析结果表明，3 种不同吸附基团减水剂成功合成且分子结构符合预期设计。

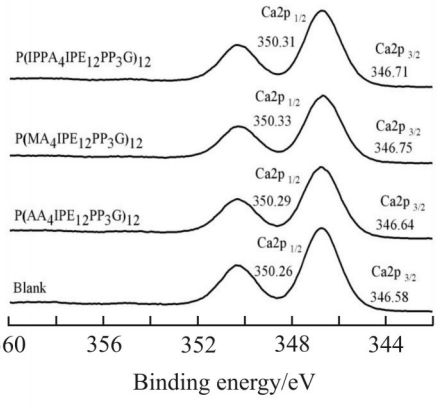


Fig. 4 XPS spectra of calcium for the cement pastes containing PCEs with different adsorption groups

2.4 不同吸附基团减水剂对络合能力的影响

通过PCEs与水泥颗粒表面上的 Ca^{2+} 发生络合行为，进行XPS分析，得到Ca2p的键能变化，研究3种

减水剂中吸附基团的络合能力,如Fig.4所示。

由Fig.4可以看出,掺$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的水泥体系中Ca2p的结合能为346.75 eV和350.33 eV,相比空白样的346.58 eV和350.26 eV,发生的化学位移为0.17 eV和0.07 eV,$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$相比空白样发生的化学位移分别为0.13 eV和0.05 eV,0.06 eV和0.03 eV,这主要是由于减水剂中的吸附基团与水泥颗粒表面上的Ca^{2+}发生络合作用,形成螯合物,使化学位移发生偏移[15,16]。因此,3种不同吸附基团减水剂络合能力大小的顺序为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ > $P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ > $P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。从3种不同吸附基团减水剂的聚合结构单元可以看出,$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的每个结构单元有2个羧酸基团,$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$有1个羧酸基团,$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$有1个磷酸基团但带2个负电荷,故$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$与$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的络合能力大于$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$磷酸基团中的一个负电荷与$Ca^{2+}$发生络合后,由于位阻效应,容易屏蔽另一个负电荷,而2个羧酸基团的$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$相互独立,既可以进行分子间络合,也可以进行分子内络合,故络合能力最强。

2.5　不同吸附基团减水剂对流体力学半径的影响

为了研究不同吸附基团对减水剂流体力学半径的影响,测试了3种减水剂在水泥孔隙溶液中的流体力学半径,如Fig.5所示。

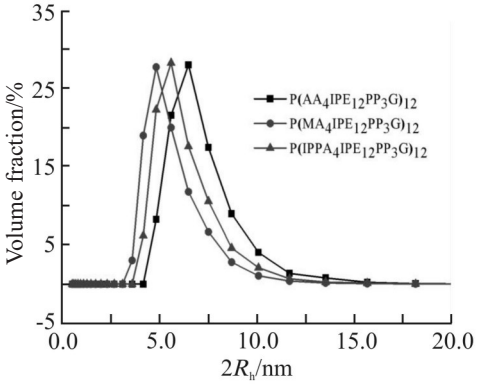


Fig. 5 Hydrodynamic radius of PCEs with different adsorption groups

根据式(1)和式(2)计算得到不同吸附基团的PCEs的平均粒径和粒径分布标准偏差,如Tab.4所示。

由Tab.4可知,流体力学半径大小的顺序为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ < $P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ < $P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$表现出更低的流体力学半径的主要原因是其结构中的吸附基团与水泥孔隙溶液中的Ca^{2+}等阳离子发生络合,形成螯合物,导致孔溶液中阳离子强度降低,从而减小了相邻单体之间的排斥力,表现出较低的流体力学半径[16]。$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$吸附基团的数量大于$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$,故$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的流体力学半径都小于$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的流体力学半径比$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$更小,是因为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$分子自由度高,更容易与水泥孔隙溶液中的$Ca^{2+}$等阳离子发生络合。虽然$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$分子结构中的磷酸基团有2个负电荷,但都与磷原子相连接,一个负电荷与Ca^{2+}等阳离子发生络合后,由于空间位阻作用,另一个的自由度就降低了。这一研究结果与Villetti[17]和Schartl等[18]描述相一致。

Tab. 4 DLS data of PCEs with different adsorption groups

Sample	D/nm	ε
$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	8.06	0.502
$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	5.46	0.741
$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	6.06	0.800

2.6　不同吸附基团减水剂对吸附量的影响

为了研究合成的不同吸附基团减水剂的吸附能力,测试了它们在不同浓度下对水泥的吸附行为(25 ℃)的影响,如Fig.6所示。

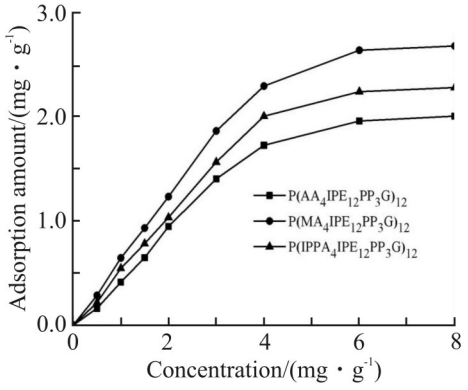


Fig. 6 Adsorption of PCEs with different adsorption groups on cement

吸附量大小为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$>$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$ > $P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。主要原因是:(1)$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$分子结构中

吸附基团的数量大于$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$；（2）与$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$相比，$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$在水泥孔隙溶液中表现出更小的流体力学半径，空间位阻小，故其自由度更高，与水泥表面发生吸附以及与体系中Ca^{2+}发生络合的概率更高；（3）$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的磷酸基团中一个负电荷与水泥表面发生吸附后，由于屏蔽效应，另一个负电荷很难再发生吸附，故表现出相对较低的吸附量.上述结论与Yamada所得到的实验结果相吻合[19]。

2.7 不同吸附基团减水剂对Zeta电位的影响

为了研究不同吸附基团减水剂对水泥颗粒吸附能力的影响，测试了3种不同吸附基团减水剂不同浓度时的水泥颗粒Zeta电位。由Fig.7可知，饱和掺量下水泥胶粒的Zeta电位大小为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。结果表明，$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$，$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$对水泥颗粒表面Zeta电位的影响与其在水泥颗粒表面的吸附量大小有非常好的相关性和一致性。

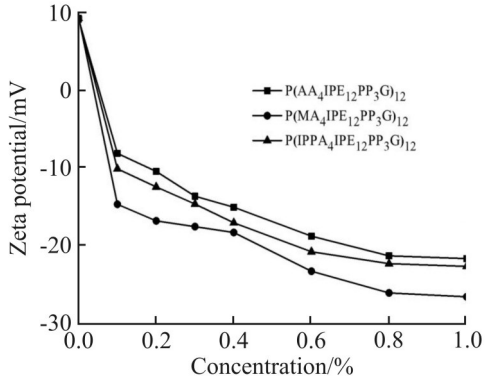


Fig. 7 Influence of different concentration of PCEs with different adsorption groups on Zeta potential

这也与$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$在水泥颗粒上具有更强的络合能力和更大的吸附量结果相一致。

2.8 不同吸附基团减水剂对吸附层厚度的影响

通过XPS分析得到不同吸附基团的减水剂的吸附层厚度，结果如Tab.5所示。

通过XPS分析得到了如Fig.8的XPS谱图。

从Fig.8可以得到，吸附不同吸附基团减水剂的水泥颗粒的Si2p强度有不同程度的降低，强度排序为Blank＞$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$，故吸附层厚度大小为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。在主链聚合度、酸醚比、侧链长度和侧链相同的条件下，一元酸丙烯酸、二元酸马来酸酐和二元酸异丙烯膦酸为主链对应合成的减水剂的理论电荷密度大小应为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$= $P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$，但由于$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$的流体力学半径最小，在水泥孔隙溶液中自由度更高，易于吸附在水泥颗粒表面上，故吸附层厚度最大；$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$主链上的磷酸基中的一个负电荷被吸附，由于空间位阻、自由度降低以及部分负电荷被屏蔽的关系，吸附层厚度有所减小[20, 21]。

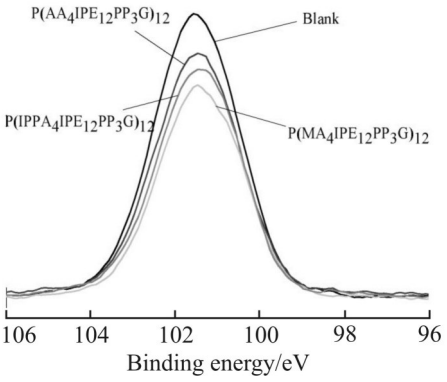


Fig. 8 Si_2p XPS spectra for cement pastes with PCEs with different adsorption groups

Tab. 5 XPS data of cement grain and adsorption layer thickness of PCEs with different adsorption groups

	Blank	$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$
$h\upsilon$/eV	1486.6	1486.6	1486.6	1486.6
E_b/eV	101.68	101.58	101.38	101.48
E_k/eV	1384.92	1385.02	1385.22	1385.12
I_0	37863.92	-	-	-
$I_{(b)}$	-	29919.16	28526.71	28395.57
b/nm	-	0.97	1.16	1.06

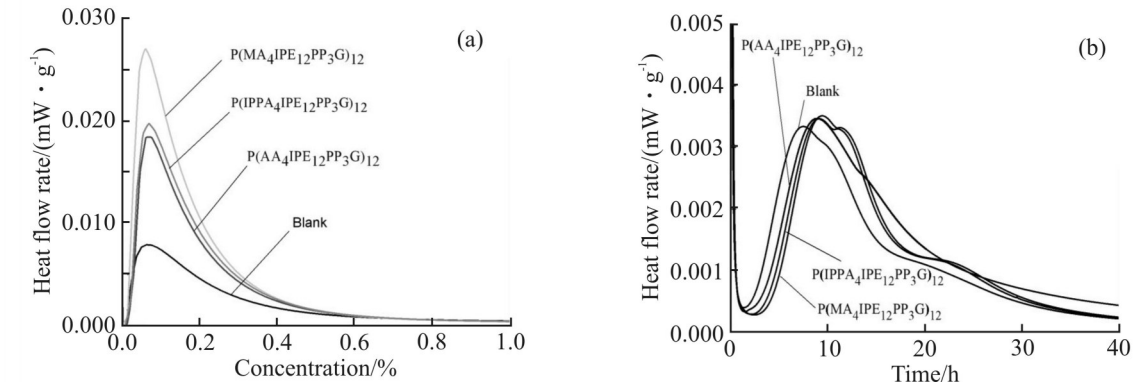


Fig. 9 Heat flow evolution during cement hydration in presence of PCEs with different adsorption groups: (a)1 h; (b) 40 h

Tab. 6 Effects of PCEs with different adsorption groups on cement paste fluidity

Entry	PCEs	Dosage/%	Fluidity/mm		
			Initial	0.5 h	1 h
A	$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	0.10	218	190	170
B	$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$		230	210	185
C	$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$		220	205	180

2.9　不同吸附基团减水剂对水泥水化放热速率的影响

为了进一步研究不同吸附基团对水泥水化放热速率的影响,测试了3种不同吸附基团减水剂在水泥净浆中的水化放热速率,如Fig.9所示。

Fig.9(a)中显示在300 s处的最大放热速率顺序为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞Blank。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$分子结构中含有大量吸附基团羧基,快速吸附在水泥颗粒表面,形成水膜层,加速水化。

Fig.9(b)中显示在0～40 h的放热速率顺序为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＜$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＜$PAA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＜Blank。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$缓凝作用原因:(1)$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$易与溶液中的$Ca^{2+}$离子络合,通过络合作用降低水化反应初期的$Ca^{2+}$离子浓度,抑制$Ca(OH)_2$的溶出速率,延缓$C_3S$水化,使得水化反应速率变慢;(2)$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$吸附到水泥颗粒的表面,在表面形成一定厚度的水膜层,产生钙矾石,覆盖在水泥颗粒表面,阻碍了水泥颗粒与孔溶液的离子交换,使C_3S的水化诱导期延长,最终导致水泥颗粒的水化反应变慢,这一结果与Dalas等[22]研究结果相一致。

2.10　不同吸附基团减水剂对水泥净浆流动度的影响

通过水泥净浆测试,研究不同吸附基团的减水剂对初始流动度和流动度保持性能的影响,结果如Tab.6所示。

从Tab.6可以看出,初始净浆流动度和流动度保持能力为$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$＞$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$表现出良好的初始流动性能的原因为:(1)从流体力学半径、吸附量、Zeta电位分析可知,与$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$相比,$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$表现出的较强吸附能力,同时具有更小的流体力学半径,空间位阻小,自由度高,能够快速吸附到水泥颗粒表面,使水泥颗粒快速分散;(2)从Zeta电位、吸附层厚度分析可知,Zeta电位绝对值和吸附层厚度越大,表示水泥颗粒表面的阴离子电荷强度越大,水泥颗粒间的静电斥力随之增大,对水泥的分散能力也逐渐增强。并且随静电斥力的增大,水泥颗粒间的自由水被释放出来,分散性能得到进一步的改善。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$表现出良好的流动度保持性能的原因为:(1)从吸附层厚度分析可知,$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$吸附到水泥颗粒表面形成一

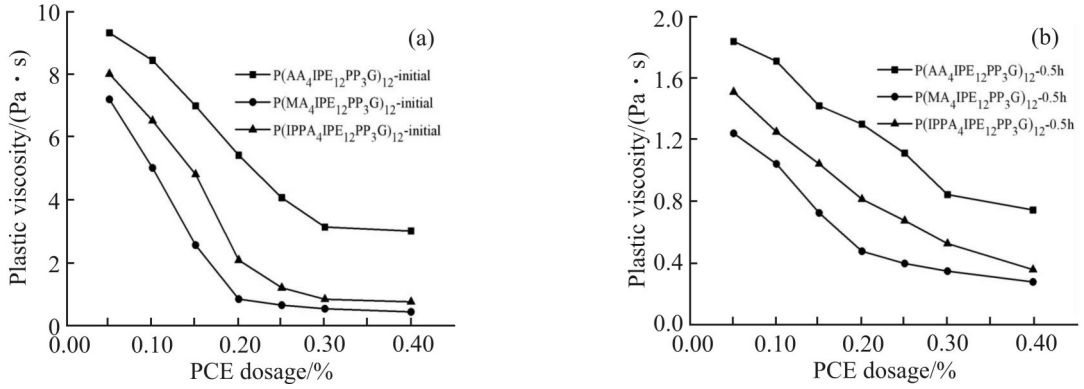


Fig. 10 Influence of different concentration of PCEs with different adsorption groups on plastic viscosity of cement paste: (a) initial; (b) 0.5 h

Tab. 7 Workability and mechanical properties of concrete of PCEs with different adsorption groups

PCEs	(Slump/Slump flow)/(mm·mm^{-1})		Air content/%	Compressive strength/MPa		
	0 h	1 h		3 d	7 d	28 d
$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	235/560	210/500	4.0	54.3	63.1	85.7
$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	240/580	215/530	3.8	55.3	63.8	84.7
$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$	235/570	210/515	3.6	55.6	62.1	83.5

定厚度的水膜层，阻碍了水泥颗粒与水溶液的离子交换，延长C_3S的水化诱导期，水化反应变慢；(2)从水泥水化放热速率分析可知，$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$分子结构中含有大量吸附基团羧基，通过络合作用降低$Ca^{2+}$离子浓度，抑制$Ca(OH)_2$的溶出速率，使得水化反应速率变慢，具有缓凝作用，提高分散保持性能。

2.11 不同吸附基团减水剂对水泥净浆流变性能的影响

为了进一步研究不同吸附基团对水泥净浆塑性黏度的影响，测试了3种减水剂在水泥净浆中的初始和0.5 h的塑性黏度，如Fig.10所示。

由Fig.10可以得到，随着掺量增加，减水剂能够有效降低水泥净浆的塑性黏度，初始和0.5 h的塑性黏度都呈现先下降后平缓的趋势，但$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$下降趋势更加明显。主要原因为：(1)$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$流体力学半径小，在水泥孔隙溶液中有着更高的自由度，能够在混凝土中快速吸附和分散，表现出较低的塑性黏度和较高的流动性；(2)$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$加入到水泥体系中时，除了与正电位的水泥颗粒表面发生电荷吸引之外，还能通过Ca^{2+}离子与负电位的水泥颗粒表面发生络合，使其在水泥颗粒表面上的吸附效率更高，表现出更强的排斥力，减少絮凝结构的形成，使未被絮凝结构包裹的部分自由水参与流动，有效降低水泥净浆塑性黏度；(3)$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$能够延缓水泥水化，减少对自由水的消耗，提高流动度保持能力，故0.5 h的水泥净浆也表现出较低的塑性黏度。

2.12 不同吸附基团减水剂对混凝土性能的影响

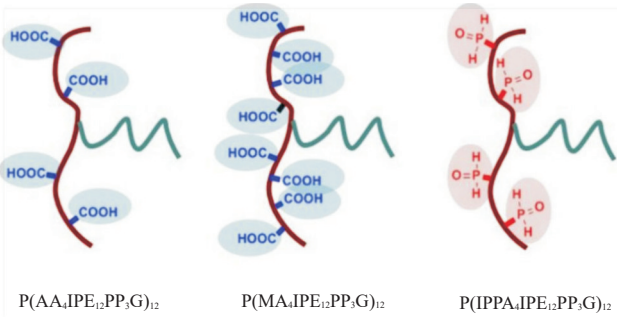
为了进一步研究不同吸附基团对混凝土应用性能的影响，测试了3种不同吸附基团减水剂在C60混凝土(配合比见Tab.2)中的含气量、坍落度/坍落扩展度及经时损失和抗压强度，结果如Tab.7所示。

从Tab.7中数据可以看出，掺$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$，$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$对混凝土3 d，7 d和28 d龄期的抗压强度和含气量影响不大，均表现出较优的力学性能。$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$初始坍落度/坍落扩展度240 mm/580 mm，1 h损失至215 mm/530 mm，表现出较好的初始坍落度/坍落扩展度、坍落度保持性能及和易性。通过上述络合作用、流体力学半径、吸附量、Zeta电位、吸附层厚度和水泥水化放热速率分析可知，与$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$和$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$相比，$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$表现出

较强的络合能力，较小的流体力学半径，较大的吸附量、Zeta电位和吸附层厚度，以及较慢的水泥水化放热速率，使其在混凝土中表现出优异的工作性能。这一结果与其在水泥净浆中表现相一致。

2.13　不同吸附基团改善水泥浆体流变行为的作用机理

Fig.11展示了3种不同吸附基团减水剂的聚合结构单元，其中$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$有4个羧酸基团，即4个吸附电子，1个聚醚侧链；$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$有8个羧酸基团，即8个吸附电子，1个聚醚侧链；$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$有4个磷酸基团，即8个吸附电子，1个聚醚侧链。



$P(AA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$　$P(MA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$　$P(IPPA_4IPE_{12}PP_3G)_{12}$

Fig. 11 Structural unit of PCEs with different adsorption groups

对酸醚比、主链聚合度、侧链长度和侧链相同，但吸附基团不同的3种减水剂进行机理分析，可以得到：（1）马来酸酐的2个羧基吸附基团表现出较强的络合能力，可以降低减水剂的流体力学半径，使其具有更高的自由度，有利于进一步发生吸附与络合作用；（2）马来酸酐的2个羧基吸附基团能够提高吸附量，Zeta电位和吸附层厚度，在水泥颗粒表面快速、大量吸附，使水泥颗粒能够快速分散；（3）马来酸酐的2个羧基吸附基团易与溶液中的Ca^{2+}离子络合，并吸附到水泥颗粒的表面，抑制$Ca(OH)_2$的溶出速率，阻碍了水泥颗粒与孔隙溶液的离子交换，使得C_3S的水化诱导期延长，最终导致水泥颗粒的水化反应变慢，减少自由水的消耗，有效降低水泥净浆的塑性黏度。

3　结论

（1）设计小单体（丙烯酸、马来酸酐、异丙烯膦酸）与聚醚大单体（异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚，$IPE_{12}PP_3G$）的摩尔比为4:1，合成主链聚合度、侧链长度和侧链相同，吸附基团不同的3种减水剂，GPC结果表明合成产物的分子量分布较窄，反应物转化率高，生成的产物具有理想的分子结构，IR和^{1}H-NMR谱图都充分证明了特征官能团的存在，表明合成产物具有预期设计的分子结构。

（2）测试了3种不同吸附基团减水剂的络合能力、流体力学半径、水泥颗粒表面的吸附量、Zeta电位、吸附层厚度和水泥水化放热速率。结果表明，双羧酸吸附基团的马来酸酐合成的减水剂表现出更强的络合能力，最小流体力学半径，最大的吸附量、Zeta电位和吸附层厚度，最慢水泥水化放热速，能够有效降低水泥净浆的塑性黏度。

（3）通过研究3种不同吸附基团减水剂对水泥颗粒吸附、分散性能、水泥水化以及对水泥浆体流变性能的影响，筛选马来酸酐作为最优主链吸附基团，并揭示了3种不同吸附基团降低水泥浆体塑性黏度的作用机理。为降黏型减水剂的主链设计提供理论依据和指导。

参考文献：

[1] Janowska- Renkas E. The effect of superplasticizers chemical structure on their efficiency in cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 1204-1210.

[2] 汪源, 汪苏平, 张亚利, 等. 降粘型聚羧酸减水剂的制备及性能[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 646-650.
Wang Y, Wang S P, Zhang Y L , *et al*. Preparation and properties of viscosity- reducing polycarboxylic acid water reducer[J]. Materials Reports, 2019, 33(S2): 646-650.

[3] Du K, Hou H, Liu Z, *et al*. Preparation and properties of anti-mud and viscosity reducing polycarboxylate superplasticizer[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 358: 052008.

[4] Stecher J, Plank J. Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 119: 36-43.

[5] 汪源, 汪苏平, 纪宪坤. 抗泥缓释型聚羧酸保坍剂的制备及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(5): 134-137.
Wang Y, Wang S P, Ji X K. Research on the synthesis and

performance of an anti-mud slow-released polycarboxylate slump retaining agent[J]. New Building Materials, 2020, 47(5): 134-137.

[6] Qian Y, Lesage K, Cheikh E K, *et al.* Effect of polycarboxylate ether superplasticizer(PCE) on dynamic yield stress, thixotropy and flocculation state of fresh cement pastes in consideration of the critical micelle concentration(CMC)[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 107: 75-84.

[7] Abdul M K, Bin C, Jame G, *et al.* Li^+ promotion of Pd/SiO_2: the effect on hydrogenation, hydrogenolysis, and methanol synthesis [J]. Journal of Catalysis, 1995, 157:1-13.

[8] 李金艳. 无定形MoS_2和MoS_2@Ag异质结构的制备及其SERS性能研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2023.

Li J Y. Performance study of SERS based on amorphous MoS_2 and MoS_2@Ag heterostructures[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2023.

[9] 王小妹, 孔繁荣, 徐树英, 等. 梳型长短侧链聚羧酸减水剂对水泥早期水化行为的影响及作用机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 28-35.

Wang X M, Kong F R, Xu S Y, *et al*. Early hydration behavior of comb-Like polycarboxylate superplasticizers with long and short side chain and its mechanism[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 28-35.

[10] Tan H B, Zou F B, Ma B G. Effect of sodium tripolyphosphate on absorbing behavior of polycarboxylate superplasticizer[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 617-623

[11] Becker L W. Isopropenyl phosphonic acid copolymers used to inhibit scale formation: US, 4446028 A[P]. 1984-05-01.

[12] 赵彦生, 李万捷, 温亚龙, 等. 异丙烯膦酸的合成及表征[J]. 太原工业大学学报, 1996, 27(2): 11-14.

Zhao Y S, Li W J, Wen Y L, *et al*. Synthesis and characterization of isopropenyl phosphonic acid[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1996, 27(2): 11-14.

[13] Poupot M, Griffe L, Marchand P, *et al*. Design of phosphorylated dendritic architectures to promote human monocyte activation [J]. The FASEB Journal, 2006, 20: 2339-2351.

[14] Qi S, Wang T, Fan S, *et al*. Dispersion, adsorption and retardation effects of phosphonated small molecule superplasticizers in cement hydration[J]. Advances in Cement Research, 2018, 31: 399-410.

[15] He T, Shi C, Li G, *et al*. Effects of superplasticizers on the carbonation resistance of C3S and C3A hydration products[J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 954-959.

[16] Zou F, Tan H, Cuo Y, *et al*. Effect of sodium gluconate on dispersion of polycarboxylate superplasticizer with different grafting density in side chain[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 55: 91-100.

[17] Villetti M A, Borsali R, Crespo J S, *et al.* Static and dynamic light scattering of polyelectrolyte/surfactant solutions: the Na-hyaluronate/(C_{10}TAB) system[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205: 907-917.

[18] Schartl W. Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions[M]. Berlin: Springer, 2007.

[19] 赖光洪. 星形结构聚羧酸减水剂的可控合成及其微观机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2019.

Lai G H. Controllable synthesis and microscopic mechanism of star-shaped polycarboxylate superplasticizer[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2019.

[20] Mosquet M, Chevalier Y, Brunel S, *et al*. Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65: 2545-2555.

[21] Tramaux A, Azéma N, David G, *et al*. Synthesis of phosphonated comb- like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on $CaCO_3$ suspensions. Part I: effect of an increasing phosphonic acid content[J]. Powder Technology, 2018, 333: 19-29.

[22] Dalas F, Pourchet S, Rinald D, *et al*. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A-$CaSO_4$ hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 69: 105-113.

Effect of Polycarboxylate Superplasticizer with Different Adsorption Groups on Plastic Viscosity of Cement Paste

Shanshan Qian[1], Feng Chen[1], Jinying Peng[1], Xiao Liu[2], Suping Cui[2], Lin Wang[3]

（*1. Anhui Conch Material Technology Co., Ltd, Wuhu 241000, China; 2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100124, China*）

ABSTRACT: In order to reveal the effects of different adsorption groups of the main chains on cement adsorption and dispersion and rheological properties of cement paste, polycarboxylate superplasticizer with different adsorption groups were prepared by radical polymerization of acrylic acid (AA) of monocarboxylic acid adsorption group, maleic anhydride (MA) of dicarboxylic acid adsorption group, isoacrylphosphonic acid (IPPA) of phosphoric acid adsorption group and isoprenyl alcohol polyoxyethylene-polyoxypropylene ether ($IPE_{12}PP_3G$, M_w=762). Three kinds of superplasticizer with the same acid-ether ratio, main chain polymerization degree, side chain length and side chain but different adsorption groups were prepared. The molecular weight, molecular distribution and structural information of the synthetic products were analyzed by gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (FT- IR), and nuclear magnetic hydrogen spectroscopy (^{1}H- NMR). And its complexing capacity, hydrodynamic radius, adsorption capacity, Zeta potential, adsorption layer thickness and hydration heat release rate were determined. The results show that the superplasticizer synthesized with maleic anhydride of dicarboxylic acid adsorption group shows stronger complexation ability (the chemical shift between Ca2p binding energy and blank sample is 0.17 eV and 0.07 eV, respectively), smaller hydrodynamic radius (5.46 nm), higher adsorption capacity (2.65 mN/m^2), bigger Zeta potential (-26.507 mV) and thicker adsorption layer thickness (1.16 nm), and the hydration heat release rate of cement is still relatively slower than other two superplasticizers.

Keywords: adsorption group; polycarboxylate superplasticizer; viscosity-reducing; plastic viscosity