半纤维素共聚改性聚羧酸减水剂的合成及其性能

陈慕华[1]，周林晔[1]，嵇震[1]，黄凯健[2]，王芳[1]，孔凡志[3]，葛文越[4]，付博[1]，朱新宝[1]

(1. 南京林业大学 化学工程学院，江苏 南京 210037；2.南京林业大学 土木工程学院，江苏 南京 210037；3.江苏奥克化学有限公司，江苏 扬州 211400；4.上海凯鑫分离技术股份有限公司，上海 201206)

摘要：为探讨不同替代比的改性半纤维素聚醚对聚羧酸减水剂吸附行为、分散性能及混凝土力学性能的影响，以木聚糖类半纤维素为原料，通过环氧乙烷醚化和丙烯酸酯化制备改性半纤维素聚醚（ESBECs），并以 ESBECs 替代 5%～20%的甲基烯丁基聚氧乙烯醚（TPEG），经自由基共聚制备半纤维素共聚型聚羧酸减水剂（TBPCEs）。结果表明，在 0.12%折固掺量下，ESBECs 替代量为 5%～15%的 TBPCEs 样品均可使水泥净浆流动度达到 250 mm 左右(对照样无法有效扩展)，且 TBPCEs-15 初终凝时间间隔达到对比样 TPCEs 的 2.9 倍，兼具较好的分散性能和缓释特性。吸附行为分析表明，TBPCEs-15 在水泥颗粒表面的吸附层厚度为 2.53 nm，吸附后水泥颗粒悬浮体系的 Zeta 电位为-4.11 mV。混凝土性能测试表明，掺入 TBPCEs-15 的混凝土试样 7 d 抗压强度达到 28.6 MPa，较对照样提高 42.3%。综合分析表明，半纤维素结构中的多羟基刚性骨架有利于增强减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附锚定作用，其支链拓扑结构可通过空间位阻与静电斥力的协同作用改善体系分散性和缓凝效果，为生物质资源在高性能混凝土外加剂领域的高值化利用提供了有效途径。

关键词：半纤维素聚醚；丙烯酸酯化；聚羧酸减水剂；混凝土

聚羧酸减水剂（PCE）作为高性能混凝土的核心外加剂，通过静电斥力与空间位阻协同作用显著提升混凝土流动性与匀质性[1-2]，但其合成高度依赖石油基单体（如丙烯酸、烯丙醇醚），存在原料不可再生、成本高、与低水灰比水泥适应性差等问题。近年来，生物基减水剂的研发成为绿色建材领域的重要方向[3]。半纤维素作为农林废弃物中储量丰富的可再生资源，其分子链富含羟基与糖苷键，经化学改性后可构建多尺度拓扑结构，为开发低成本、高适应性减水剂提供了新途径。

目前，生物基聚羧酸减水剂的研究主要集中于淀粉、木质素、纤维素等天然高分子或生物质原料的功能化改性。吴井志等[4]以麦芽糊精为原料，通过醚化-羧基化复合改性制备了一种兼具减水与增稠功能的聚羧酸系减水剂（PCWR），较传统萘系减水剂（NWR），PCWR 在相同掺量下减水率更高，且抗泌水离析性更优。但 PCWR 的缓凝特性导致混凝土 3 天抗压强度较 NWR 低约 10%~15%，使得其在快硬工程中的应用受限。Zhong 等[5]通过木质素与丙烯酰氯酯化，合成木质素基不饱和酯，再与异戊烯基聚氧乙烯醚、丙烯酸共聚，制备了木质素接枝聚羧酸减水剂（PCE-ACLx），尽管 PCE-ACLx 在木质素含量较低时表现出优秀的分散和降粘效果，但木质素刚性结构导致分子体积过

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0142
收稿日期：2025-09-11
基金项目：国家重点研发计划项目子课题（2022YFD2200802）
通讯联系人：陈慕华，主要从事非均相催化、混凝土外加剂的研究，E-mail: chenmuhua@njfu.edu.cn

大，提高减水剂中木质素的含量会导致 PCE-ACLx 吸附能力下降，且增黏明显。付新建等[6]通过马来酸酐改性羟丙基甲基纤维素与聚醚单体 SPEG2400、丙烯酸等共聚，合成了一种兼具高效减水与缓凝保坍功能的改性聚羧酸减水剂（PES）。虽然 PES 缓凝效果优于传统聚羧酸减水剂，但改性羟丙基甲基纤维素含量增加，会增加浆体的黏度，降低其初始分散性能。现有研究多聚焦于木质素或糖类衍生物改性，而半纤维素的化学改性研究尚处于起步阶段。本课题组前期通过引入纤维素、半纤维素和木质素结构探索不同分子链结构对聚羧酸减水剂性能的影响，发现半纤维素因多羟基刚性结构与支链拓扑特性，可增强吸附并提升缓凝功能[7]，但相关共聚机制及其对减水剂构效关系的影响尚不明确。本研究通过“环氧乙烷醚化-丙烯酸酯化-自由基共聚”路线，成功将半纤维素引入聚羧酸减水剂主链。半纤维素特有的多羟基刚性结构能强化分子在水泥颗粒表面的锚定作用[8]，而其支链拓扑特性通过空间位阻与静电斥力的协同作用，实现了减水与缓凝性能的同步提升。本研究不仅为半纤维素的高值化利用提供了新途径，也为开发低掺量、高性能、生物基功能型减水剂提供了新的分子设计策略与实践依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

木聚糖类半纤维素（聚合度 DP≈28），上海凯鑫分离技术股份有限公司，工业级，其三素及单糖组成分析如 Tab.1 所示；甲基烯丁基聚氧乙烯醚（TPEG，*Mw*=2400）、环氧乙烷（EO），江苏奥克化学有限公司，工业级；二甲苯（DMB）、氢氧化钾（KOH）、丙烯酸（AA）、对甲苯磺酸（PTS）、环己烷（CYH）、巯基丙酸（MPA）、丙烯酸羟乙酯（HEA）、抗坏血酸（Vc）、过氧化氢（H_2O_2，质量分数为 30%），分析纯；溴化钾（KBr），光谱纯，均为国药集团化学试剂有限公司；普通硅酸盐水泥（P.O 42.5，仪征市高特水泥有限公司），砂（中砂，细度模数 2.8），石子（5-20 mm 连续级配碎石）。

Tab. 1　Chemical and monosaccharide compositions of the hemicellulose raw material

Chemical composition / %				Monosaccharide composition / %		
Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Sum	Glucose	Xylose	Arabinose
2.5	72.3	7.0	81.8	3.3	95.9	0.8

1.2 制备过程

首先将半纤维素 30 g 与环氧乙烷 150 g 投入高压釜进行醚化反应，选用二甲苯分散剂，4.5 g 氢氧化钾为催化剂，设置反应温度 100 ℃，初始压力 0.3 MPa，反应 4 h；反应结束后，釜液经 60 ℃旋蒸 30 min 回收溶剂后得到半纤维素聚醚（BECs）。接着以 PTS 为催化剂（添加量为 AA 的 5 wt.%），将 BECs 与 AA 在 CYH 溶剂体系中进行酯化反应，酯化温度 120 ℃，反应 8 h，待反应结束回收溶剂后得到改性半纤维素聚醚（ESBECs）。最后将 ESBECs 与 TPEG 共 166 g 加入烧瓶中，以去离子水作溶剂，在 40 ℃下开始搅拌直到溶解；加入 H_2O_2 引发剂 0.82 g，滴加 A 液（AA 10 g、HEA 24.25 g 与去离子水 8.5 g）和 B 液（Vc 0.275 g、MPA 0.81 g 与去离子水 50 g），待全部滴加结束后恒温恒压熟化 1 h，反应结束后补水得到半纤维素共聚改性聚羧酸减水剂（TBPCEs-X，X 为 ESBECs 在大

单体中的质量分数，X=5、10、15、20。未引入 ESBECs 的甲基烯丁基聚氧乙烯醚型聚羧酸减水剂记为 TPCEs，作为对照样）。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：将 100 mg KBr 压片，在压片上涂抹定量待测样后干燥脱水，采用 Thermo Scientific 公司的 Nicolet FT-IR-360 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析，扫描范围 400-4000 cm^{-1}。

1.3.2 相对分子质量及其分布测试：采用 0.1 mol/L 的硝酸钠溶液作为洗脱液，流速为 1 mL/min，色谱柱采用 SB-803/SB-804，测试前使用聚乙二醇与聚环氧乙烷混合标样（*Mn*:100-200000）校正；将聚羧酸减水剂样品配制成浓度为 1-5 mg/mL 的水溶液，使用 Agilent Technologies 公司 Agilent 1260 Infinity II 凝胶渗透色谱仪测定。

1.3.3 流体力学直径与 Zeta 电位测试：配制浓度为 10 g/L 的聚羧酸样品水溶液，用英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZS90 型动态光散射测定聚羧酸减水剂在水溶液中的表观流体力学直径，测试温度为 25 ℃。取 100 mL 上述溶液加入 1 g 水泥，搅拌 5 min 后静置 1 min，取上层悬浮液，测定吸附减水剂后水泥颗粒悬浮体系的表观 Zeta 电位。

1.3.4 吸附层厚度测定：称取 1 g 基准水泥置于 100 mL 浓度为 10 g/L 的不同样品溶液中，搅拌、抽滤、烘干、研磨后，采用岛津公司 X 射线光电子能谱仪（AXIS UltraDLD）测量 Si 峰信号，根据 XPS 光电子信号衰减关系计算吸附层厚度[9]，计算方法见式(1)~式(3)：

$$I\left(b\right)=I_0\exp\left[-b/\lambda\left(E_k\right)\right] \tag{1}$$

$$\lambda\left(E_k\right)=49E_k^{-2}+0.11\left(E_k\right)^{1/2} \tag{2}$$

$$E_k=h\nu-E_b \tag{3}$$

式中：*I(b)*—穿过厚度为 *b* 的吸附层后光电子强度，cps；I_0—初始光电子强度，cps；*b*—吸附层厚度，nm；$\lambda(E_k)$—光电子的平均逸出深度，nm；E_k—光电子穿过吸附层后的光电子动能，eV；E_b—电子结合能，eV，激发源为 Al *Kα*时光子能量 hv 为 1486.6 eV。

1.3.5 羟值及碘值测试：羟值测定按照 GB/T 12008.3-2009《塑料聚醚多元醇 第 3 部分:羟值的测定》，经检测醚化反应制备的半纤维素聚醚 BECs 羟值为 226.2 mg KOH/g；碘值测定按照 GB/T 13892-2020《表面活性剂碘值的测定》。

1.3.6 固含量及水泥净浆性能测试：母液固含量与水泥净浆性能试验按照 GB/T 8077-2023《混凝土外加剂匀质性试验方法》、GB/T 50080-2016《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》、JC/T 1083-2008《水泥与减水剂相容性试验方法》测试。制备水泥净浆时，水灰比为 0.29，所用减水剂为液体减水剂，折固掺量按式(4)计算：

$$D_s=D_a\times\omega_s \tag{4}$$

式中：D_s—减水剂折固掺量，%；D_a—液体减水剂实际掺量，%；ω_s—减水剂母液固含量，以质量分数计。

1.3.7 凝结时间测定：按照 GB/T 1346-2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》采用维卡仪测定水泥标准稠度净浆的凝结时间。水灰比为 0.29，减水剂折固掺量为 0.12%。

1.3.8 混凝土抗压强度及坍落度测试：按照 GB/T 50081-2019《普通混凝土力学性能试验方法标准》，所用混凝土配方为水泥 2.7 kg，水 1.3 kg，砂 5.4 kg，石子 7.35 kg，减水剂掺量 24.3 g（折固掺量 0.36%）。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸用量对改性半纤维素聚醚碘值的影响

碘值可用于表征产物中不饱和双键含量。如 Fig.1 所示，随着 BECs 羟基量与丙烯酸投料摩尔比由 1:1 降至 1:0.25，ESBECs 的碘值呈下降趋势，说明可参与后续自由基共聚的不饱和双键含量逐渐降低。丙烯酸用量过低会导致双键含量不足，限制共聚反应的链增长；反之，用量过高则易诱发自聚及副反应，致使产物分子量分布变宽、结构均一性变差。综合比较可见，当 BECs 羟基量与丙烯酸的投料摩尔比为 1:0.5 时，改性产物碘值（97.4 mg/g）与共聚大单体 TPEG 的碘值（96.0 mg/g）最为接近，表明二者双键含量匹配度最优。

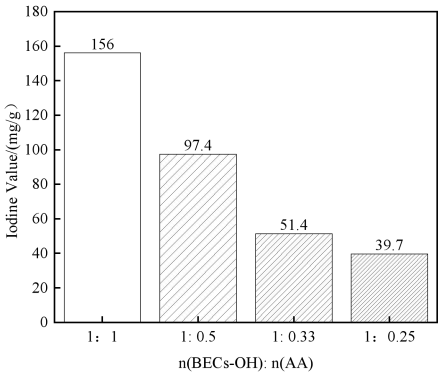


Fig. 1 Effect of acrylic acid dosage on iodine value of ESBECs

2.2 红外光谱分析

如 Fig.2(a)所示，酯化改性前后的半纤维素聚醚（BECs/ESBECs）均在 800-1400 cm^{-1}范围内出现的宽幅吸收峰，主要来源于半纤维素中糖环骨架振动（C-O/C-C 伸缩）及糖苷键（C-O-C）的叠加信号，3200-3700 cm^{-1} 范围则是-OH 的特征伸缩振动峰。1640 cm^{-1}处增强的 C=C 特征吸收峰及新出现的 1740 cm^{-1}C=O 伸缩振动峰，证实酯化反应有效引入了碳碳双键。如 Fig.2(b)所示， ESBECs 参与自由基共聚后产物的红外谱图显示，共聚目标产物 TBPCEs-X 在 3500 cm^{-1} 附近出现羟基（-OH）的宽吸收峰，1750 cm^{-1} 处为羧酸羰基（C=O）的特征吸收峰，1650 cm^{-1} 处为残留双键(C=C)的吸收峰。此外，2900 cm^{-1} 处观察到亚甲基（-CH_2-）的不对称伸缩振动峰，1100-1300 cm^{-1} 范围内出现醚键（C-O-C）的特征吸收峰。这些特征峰的出现表明所合成的减水剂分子结构中成功引入了预期的羧基、羟基等官能团，与目标分子结构设计相符。

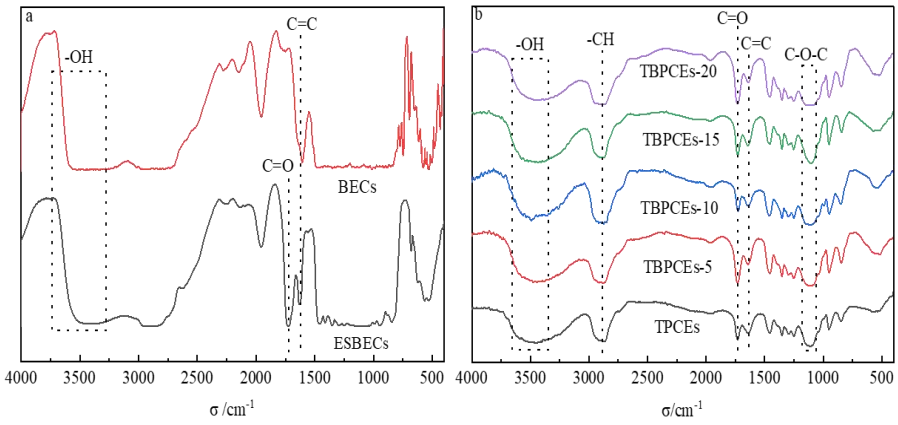


Fig. 2　FT-IR spectra of (a) BECs and ESBECs, (b) TPCEs and TBPCEs-X

2.3 相对分子质量及其流体力学直径

当 ESBECs 引入共聚体系时(Fig.3)，产物（TBPCEs-X）呈现双峰分子量分布特征，主峰对应高分子量组分（*Mn*>54,000，*Mw*>75,000），次峰则为低分子量组分（*Mn*≈15,000，*Mw*≈18,000）。多分散指数（*PDI*）结果显示，半纤维素结构引入后高分子量组分 *PDI* 值从对照样的 1.10 增至 1.33-1.65(Tab.2)，表明改性半纤维素的引入导致产物分子量分布变宽。这种分布特征与半纤维素聚醚的支链拓扑结构密切相关，其多羟基官能团易引发链转移反应，可能形成嵌段-接枝共聚物。当 ESBECs 的质量占比≤10%时，半纤维素聚醚的链缠结效应抑制了大分子链的生长，因而低分子量产物占主导，其峰面积占比超过 60%；当 ESBECs 的质量占比≥15%时，高分子量产物的比例回升至 40%以上，这可能归因于半纤维素结构中分子间氢键形成局部交联微区，促进了大分子链的延伸。

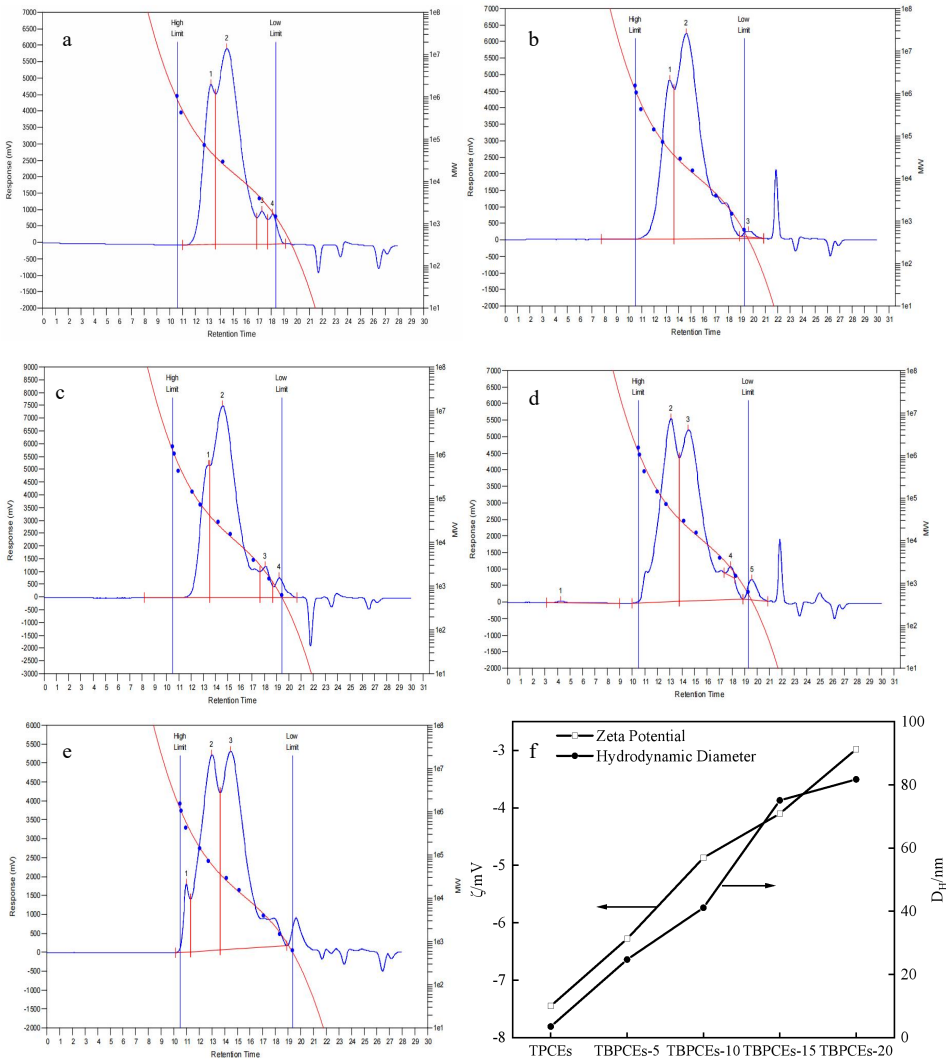


Fig. 3 Molecular weight distribution of polycarboxylate superplasticizer: (a) TPCEs; (b) TBPCEs-5; (c) TBPCEs-10; (d) TBPCEs-15; (e) TBPCEs-20; (f) hydrodynamic diameter and zeta potential variation of TBPCEs-X

Tab. 2 Molecular-weight distributions of TPCEs and TBPCEs-X

Sample	Mn	Mw	PDI(Mw/Mn)	S*/%
TPCEs	55270	61190	1.10	27.68
	15770	19360	1.23	64.54
TBPCEs-5	54740	90120	1.65	26.99
	8120	15550	1.91	72.24
TBPCEs-10	56620	75280	1.33	19.91
	13230	17940	1.36	72.65
TBPCEs-15	59650	92180	1.55	44.08
	9950	15570	1.56	52.57
TBPCEs-20	66410	88980	1.34	40.39
	10910	16980	1.56	54.84

S*：Relative peak area percentage of each molecular-weight fraction from GPC.

由 **Fig.3(f)**可见，随着 ESBECs 质量占比的增大，分子链的缠结概率增加且糖苷键更易引发链段卷曲和团聚，聚羧酸减水剂分子在水溶液中的流体力学直径由 3.5 nm（TPCEs）显著增至 81.75 nm（TBPCEs-20）。减水剂的分散性能与流体力学直径和分子量相关，通常在一定范围内流体力学直径和分子量越大其初始分散性越好[10]。由此可见半纤维素的加入在一定程度上会增加减水剂初始分散性能。根据 Flory-Huggins 理论，支化度升高会增大分子链流体力学半径[11]，可见 GPC 与流体力学直径测试结果一致。

2.4 Zeta 电位与吸附层厚度分析

聚羧酸系减水剂通过其电负性吸附基团与水泥颗粒表面发生静电吸附作用，本文测得的 Zeta 电位为吸附减水剂后水泥颗粒悬浮体系的表观 Zeta 电位。由 Fig.3(f)可知，随着 ESBECs 质量占比从 0%增至 20%，半纤维素分子结构对羧酸基团的包覆作用导致有效吸附位点密度降低，致使体系 Zeta 电位由−7.45 mV 升高至−2.98 mV，其绝对值逐渐减小。值得注意的是，尽管电荷密度降低，但 TBPCEs-X 样品仍保持了良好的吸附性能(Fig.4)，Si 2p 的结合能逐渐向高能位移即羟基与水泥颗粒表面 Al^{3+}形成配位键增强，其中 TBPCEs-15 的水泥吸附层厚度达到 2.53 nm。这一表观矛盾可通过协同机制阐释：ESBECs 的引入显著提高了减水剂的分子量，高分子量聚合物促进界面吸附动力学，饱和吸附量更大[12-13]；ESBECs 的支化结构改变了减水剂分子的构型位阻，多羟基结构可通过氢键增强与水泥颗粒的锚定作用，使得位阻效应取代静电斥力成为主导吸附行为的关键因素，二者协同维持了吸附层厚度[14-16]。

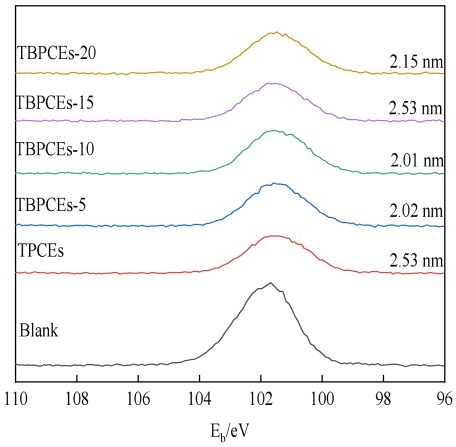


Fig. 4　Si 2p XPS spectra of cement particles before and after adsorption of different superplasticizers

2.5 水泥净浆流动度、经时净浆流动度与凝结时间

通过对比不同掺量条件下的减水性能发现(Tab.3)，TBPCEs-10 和 TBPCEs-15 样品的减水效果均显著优于传统 TPCEs 样品。在 0.12%的低掺量条件下，ESBECs 替代量为 5%～15%的减水剂样品均能显著改善浆体流动性，使净浆流动度达到 250 mm，而对照组则无法实现有效流动扩展。这种性能提升主要归因于改性半纤维素聚醚所引入的亲水性官能团，这些极性基团显著增强了减水剂分子的水化能力，使其在水相中的分散性和界面润湿性得到明显改善，并且低掺量下的高效性在 1 h 静置后仍可保持。当 ESBECs 替代比例提高至 20%时，TBPCEs-20 在 0.12%掺量下的净浆流动度仅为 175 mm，低于 TBPCEs-5 和 TBPCEs-10。这可能由于过高的半纤维素含量导致分子链缠结加剧，部

分羧基被包覆，有效吸附位点减少（Zeta 电位绝对值减小），从而削弱了初始分散能力。然而，随着掺量提高至 0.24%和 0.36%，各样品净浆流动度的差异逐渐缩小，说明在高掺量下，减水剂分子足以覆盖水泥颗粒表面，半纤维素的结构效应被稀释，体系性能趋于接近。

Tab. 3　Effect of TBPCEs-X superplasticizers on fluidity variation of cement paste

Samples	Solid content/%	Flowability at different dosage /mm					
		0.12% (0 min)	0.12% (60 min)	0.24% (0 min)	0.24% (60 min)	0.36% (0 min)	0.36% (60 min)
TPCEs	40.00	0	0	254	265	278	305
TBPCEs-5	38.60	245	275	274	300	280	310
TBPCEs-10	39.60	251	289	278	295	283	312
TBPCEs-15	39.30	263	299	281	305	289	315
TBPCEs-20	39.50	175	205	261	285	285	301

在 TBPCEs-X 系减水剂初期分散过程中丙烯酸羟乙酯（HEA）水解生成的羟基快速吸附于水泥颗粒表面，提供初始分散动力，随着半纤维素多糖链在水化环境中逐步水解，释放包裹的活性基团，延缓水化产物的成核速率[17-19]。实验结果显示(Tab.4)，TBPCEs-X 使水泥凝结时间显著延长，终凝与初凝时间间隔均增加至 2 倍以上，具备良好缓释性能。

Tab. 4　Effect of TBPCEs-X superplasticizers on the setting time of cement paste

Samples	Solid dosage/%	Initial setting time /min	Final setting time /min	Initial-to-final setting time gap /min
Blank	/	225	248	23
TPCEs	0.12	245	267	22
TBPCEs-5	0.12	252	300	48
TBPCEs-10	0.12	260	335	75
TBPCEs-15	0.12	241	305	64
TBPCEs-20	0.12	244	299	55

2.6 坍落度与混凝土抗压强度

如 Fig.5 所示，随着 ESBECs 质量占比从 5%增加到 15%，混凝土坍落度从 15 mm 提升至 160 mm，说明在混凝土体系下减水剂与胶凝材料相容性显著改善，这与前述 TBPCEs-15 较好的吸附性能结论相符。此外，掺入 TBPCEs-X 的混凝土抗压强度均显著高于传统 TPCEs 对照组(Fig.6)。其中，TBPCEs-15 的 7 d 和 28 d 抗压强度分别为 28.6 MPa 和 35.5 MPa，较对照样分别提高 42.3%和 19.5%。

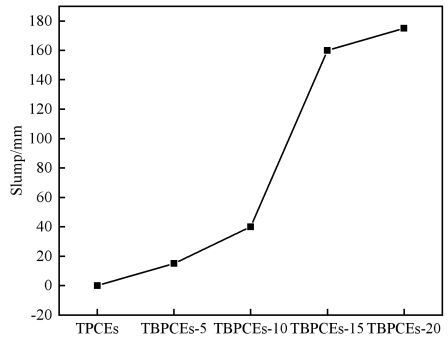


Fig. 5　Effect of TBPCEs-X on concrete slump

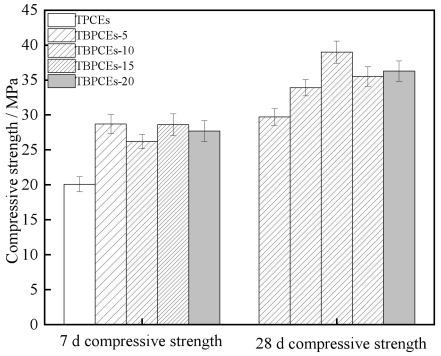


Fig. 6　Compressive strength of concrete with TBPCEs-X

由此可见，半纤维素提供的高度支化结构在水化过程中使得空间位阻增强，促进了水泥颗粒表面水化产物的致密化生长，其分子链的缓释特性延长了分散作用时间，抑制水泥颗粒团聚，减少局部应力集中导致的微裂纹萌生，因而进一步提高抗压强度[20-21]。

3 结论

(1) 以木聚糖类半纤维素为原料，经环氧乙烷醚化、丙烯酸酯化及自由基共聚反应，成功制备了半纤维素共聚改性聚羧酸减水剂（TBPCEs-X）。红外光谱证实，改性半纤维素聚醚（ESBECs）中的不饱和双键可有效参与共聚反应，表明半纤维素结构被稳定引入聚羧酸减水剂分子骨架。

(2) ESBECs 的引入显著改变了减水剂分子构型和界面作用。随着 ESBECs 替代量增加，糖苷键诱导链段卷曲，减水剂分子的流体力学直径由 3.5 nm（TPCEs）增至 81.75 nm（TBPCEs-20）；同时，支化结构降低了羧基的有效暴露度，Zeta 电位由-7.45 mV 升至-2.98 mV，静电作用减弱。然而，TBPCEs-15 在水泥颗粒表面吸附层厚度达到 2.53 nm，证实多羟基锚定与支链空间位阻协同维持了界面吸附与分散能力。

(3) TBPCEs-X 在低掺量下兼具良好的分散性能和缓释特性。0.12%掺量下，TBPCEs-15 初终凝时间间隔达到 TPCEs 的 2.9 倍；混凝土试样 7 d 和 28 d 抗压强度分别达到 28.6 MPa 和 35.5 MPa，较对照组分别提高 42.3%和 19.5%。结果表明，适量引入半纤维素结构有助于实现减水剂分散性能、缓释性能和混凝土力学性能的协同提升。

参考文献：

[1] Plank J, Sachsenhauser B. Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α-allyl-ω-methoxypolyethylene glycol - maleic anhydride superplasticizers[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2006, 4: 233-239.

[2] Yoshioka K, Sakai E, Daimon M, et al. Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80: 2667-2671.

[3] Cheng Y, Ai T, Pang H, et al. Preparation and properties of retarded cellulose-based polycarboxylic superplasticizers[J]. Journal of Polymer Research, 2025, 32: 45.

[4] 吴井志，乔敏，高南箫，等. 用麦芽糊精制备聚羧酸系减水剂[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11) : 1658-1664.

Wu J Z, Qiao M, Gao N X, et al. Preparation of polycarboxylate superplasticizer water-reducing agent using maltodextrin[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(11): 1658-1664.

[5] Zhong D, Liu Q, Zheng D. 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.

[6] 付新建, 张战营, 朱孔赞, 等. 羟丙基纤维素改性聚羧酸减水剂的合成及性能研究[J]. 混凝土, 2014(11) : 111-114.
Fu X J, Zhang Z Y, Zhu K Z, et al. Synthesis of polycarboxylate type superplasticizer modified by hydroxypropyl cellulose[J]. Concrete, 2014(11) : 111-114.

[7] 嵇震. 生物质共聚型聚羧酸减水剂合成与性能研究[D]. 南京:南京林业大学, 2024.
Ji Z. Research on the synthesis and performance of biomass copolymer polycarboxylate superplasticizers[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2024.

[8] Wang J, Qian Y, Zhou Y, et al. Atomic force microscopy measurement in the lignosulfonate/inorganic silica system: from dispersion mechanism study to product design[J]. Engineering, 2021,7:1140-1148.

[9] 郑大锋, 邱学青, 楼宏铭. XPS 测定减水剂吸附层厚度[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 256-259.
Zheng D F, Qiu X Q, Lou H M. Measurement of adsorption layer thickness of water reducer by using XPS[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(1): 256-259.

[10] 俞晓涵, 张倩倩, 刘加平, 等. 聚羧酸分子量对净浆流变性能的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2020, 50(3): 482-487.
Yu X H, Zhang Q Q, Liu J P, et al. Effects of molecular weight of polycarboxylate superplasticizers on rheological properties of cement paste[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2020, 50(3): 482-487.

[11] Burchard W. Solution properties of branched macromolecules[M]//Roovers J. Branched polymers II. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999: 113-194.

[12] 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(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(1): 80-86.
Li S, Yu Q J, Wei J X, 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.

[13] Feng P, Zhang G, Zhang W, et al. Comparison of ester-based slow-release polycarboxylate superplasticizers with their polycarboxylate counterparts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 633: 127878.

[14] 钱珊珊, 陈烽, 彭蓉影, 等. 不同吸附基团的减水剂对水泥浆体塑性黏度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(8): 85-95.
Qian S S, Chen F, Peng J Y, et al. Effect of superplasticizers with different adsorption groups on the plastic viscosity of cement paste[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(8): 85-95.

[15] Tan H, Zou F, Ma B, et al. Effect of sodium tripoly-phosphate on adsorbing behavior of polycarboxylate superplasticizer[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 617-623.

[16] Kanchanason V, Plank J. Role of pH on the structure, composition and morphology of CSH-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 102: 90-98.

[17] 孙振平, 李祖悦, 庞敏, 等. 聚羧酸系减水剂的缓释效应及机理[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(3): 263-269.
Sun Z P, Li Z Y, Pang M, et al. Slow-release effect of polycarboxylate superplasticizers with various functional groups[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3): 263-269.

[18] 王栋民, 张川川, 张力冉, 等. 马来酸酐聚羧酸减水剂的合成、表征与缓释机理[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 3045-3050.
Wang D M, Zhang C C, Zhang L R, et al. Synthesis, characterization and slow-release mechanism of maleic anhydride polycarboxylate-type superplasticizers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(8): 3045-3050.

[19] Jiang J, Wang F, Wang L, et al. Experimental investigation on effects of polyaniline-modified-lignin on cement-based materials: Strength, hydration and dispersion[J]. Construction and Building Materials, 2023, 394: 131853.

[20] 纪宪坤, 汪源, 汪苏平, 等. 酯化改性抗泥型聚羧酸减水剂的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 596-600.
Ji X K, Wang Y, Wang S P, et al. Preparation and application of esterification modified anti-mud polycarboxylic acid water reducer[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 596-600.

[21] Zhang M, Wang L, Zhang X, et al. Synthesis and characterization of a polycarboxylate superplasticizer modified by sodium hypophosphite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33: 1442-1456.

Synthesis and Performance of a Hemicellulose-Copolymerized Polycarboxylate Superplasticizer

Muhua Chen[1], Linye Zhou[1], Zhen Ji[1], Kaijian Huang[2], Fang Wang[1],

Fanzhi Kong[3], Wenyue Ge[4], Bo Fu[1], Xinbao Zhu[1]

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. College of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. Jiangsu Oxiranchem Co., Ltd., Yangzhou 211400, China; 4. Keysino Separation Technology Inc., Shanghai 201206, China)

ABSTRACT: The effects of modified hemicellulose polyethers with different substitution ratios on the adsorption behavior, water-reducing performance, and mechanical properties of polycarboxylate superplasticizers were investigated. Using xylan-type hemicellulose as the raw material, modified hemicellulose polyethers (ESBECs) were synthesized through ethylene oxide etherification and acrylic acid esterification. ESBECs were then used to replace 5%~20% of methylallyl polyoxyethylene ether (TPEG) in free-radical polymerization to prepare hemicellulose-copolymerized polycarboxylate superplasticizers (TBPCEs). The results show that, at a solid dosage of 0.12%, the samples with 5%~15% ESBECs substitution achieve a cement paste fluidity of approximately 250 mm, whereas the control sample fails to spread effectively. In particular, the interval between the final and initial setting time of the sample with 15% ESBECs substitution, namely TBPCEs-15, is 2.9 times that of the methylallyl polyoxyethylene ether-based polycarboxylate superplasticizer control sample (TPCEs), indicating both high water-reducing efficiency and slow-release characteristics. The adsorption layer thickness of TBPCEs-15 on cement particles reaches 2.53 nm, and the apparent zeta potential of the cement particle suspension is −4.11 mV, suggesting that its dispersion performance is mainly dominated by steric hindrance. In addition, the 7 d compressive strength of the concrete specimen containing TBPCEs-15 reaches 28.6 MPa, which us 42.3% higher than that of the control sample. These results indicate that the unique multi-hydroxyl rigid structure of hemicellulose enhances the anchoring effect of superplasticizer molecules on cement particle surfaces, while its branched topological characteristics improve both dispersion performance and retarding effect through the synergistic action of steric hindrance and electrostatic repulsion.

Keywords: hemicellulose polyether; acrylic acid esterification; polycarboxylate superplasticizer; concrete