http://pmse.scu.edu.cn

# 水相可逆加成-断裂链转移聚合诱导自组装制备纳米微球型缓释聚羧酸减水剂

彭芯影[1], 钱珊珊[1], 陈 烽[1], 刘 晓[2], 王 玲[3], 姚 燕[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 材料科学与工程学院, 北京 100124;
3. 中国建筑材料科学研究总院 非金属材料创新中心, 北京 100124)

**摘要**:以 4-氰基-4-(硫代羰基苯甲酰)戊酸(CPADB)为链转移剂,偶氮二氰基戊酸(ACVA,或 V501)为引发剂,通过水相可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合诱导自组装(PISA)成功制备了聚(甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-r-丙烯酸)-b-聚甲基丙烯酸甲酯(P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA)纳米微球型缓释聚羧酸减水剂。通过与普通聚羧酸减水剂对比,系统揭示了其微球型结构在调控水泥水化及提升混凝土性能方面的作用。核磁共振氢谱、红外光谱和凝胶渗透色谱等表征手段证实聚合物成功合成。透射电镜结果显示,随着疏水链段 PMMA 增长,纳米微球粒径从(12.5±1.3)nm 逐渐增大至(31.8±2.5)nm;X 射线光电子能谱分析进一步表明,其在水泥颗粒表面的吸附层厚度也相应增加。性能研究表明,该减水剂的缓凝效果随粒径增大而减弱,能够有效降低水泥浆体中 20~200 nm 有害孔的体积。此外,该材料在保持优异保坍性能的同时,对混凝土抗压强度也具有提升作用。

**关键词**:可逆加成-断裂链转移聚合;聚合诱导自组装;缓释;聚羧酸减水剂;纳米微球
**中图分类号**:TU528.042$^+$.2 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)05-0023-13

随着混凝土技术及混凝土外加剂的发展,大量高分子材料以水溶性聚合物、聚合物乳液等形式应用于混凝土材料中[1]。其中,减水剂由于能提高混凝土的流动性、工作性和强度等各项性能指标,成为混凝土外加剂中最重要的成分之一。聚羧酸减水剂是一种具有梳型结构的水溶性高分子,由含有吸附基团的主链和提供空间位阻的聚氧乙烯醚侧链组成,可利用静电排斥和空间位阻作用分散水泥颗粒,释放自由水,从而提高浆体的流动性能[2,3]。建设要求的提高对混凝土保坍能力的需求逐渐提高,通过在分子结构中引入可水解为羧基的官能团来提高其在水化中后期在水泥颗粒表面吸附-分散能力的缓释型聚羧酸减水剂[4]成为重要需求。聚合物乳液是由乳液聚合得到的一种乳浊液,聚合物颗粒在乳化剂作用下稳定分散于介质中,广泛应用于水泥混凝土及砂浆中,可改善混凝土和砂浆的黏结力、抗折强度、抗渗性能及耐久性能等[5,6]。将聚羧酸减水剂和聚合物乳液相结合,有望实现优势互补,或者开发出新的特性。

孔祥明等[7,8]采用微乳液聚合法,以烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠盐(MS-1)和烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)为乳化剂,丙烯酸、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯和苯乙烯为主要原料,通过自由基聚合制得纳米粒子乳液。调整亲水性和疏水性单体的共聚比例逐渐改变共聚分子的水溶性,当疏水单体苯乙烯掺量占到总单体的 50% 及以上时,所合成的共聚分子通过疏水相互作用自组装形成高分子纳米颗粒。净浆流动度试验结果表明,掺入纳米粒子乳液可显著提

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0074
收稿日期: 2025-05-22
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52372020)
通讯联系人: 钱珊珊, 主要从事高性能混凝土、混凝土外加剂、混凝土耐久性及相关材料的研究与开发, E-mail: qianshanshan4410@163.com

高水泥浆体的流动性,并表现出良好的缓释性和流动性保持能力,但与常用的亲水聚羧酸减水剂相比,分散效率要低的多。上述研究成功制备了聚合物乳液型的聚羧酸减水剂,但苯乙烯单体的引入主要起到成核作用,无吸附基团,对于分散或分散保持性能无明显助益,需要提高掺量才能达到较好的分散效果。此外,大量乳化剂的引入可能会导致混凝土含气量高,影响混凝土性能。

近年来,聚合诱导自组装[9,10](PISA)作为一种制备聚合物纳米材料的新方法,由于具有简便、普适和可控等优点广受研究者的青睐。其主要过程为可溶的大分子链转移剂起稳定剂作用的同时引发另一单体聚合,初始时嵌段聚合物能溶解在聚合体系中,但随着第 2 段链长增加,不溶性聚合物的体积分数逐渐变大,聚合物开始不溶,达到临界值时析出并组装成一定形貌,如球状胶束、蠕虫状胶束、囊泡等。相较于其它活性自由基聚合方法(LRPs),可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合无需复杂的催化剂体系或高温条件,适用于大多数单体包括丙烯酸、对乙烯基苯磺酸钠、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯等质子性单体和酸、碱性单体,温和的反应条件和广泛的单体应用范围等优势使其适合应用于聚合诱导自组装体系中。此外,RAFT 聚合诱导自组装属于无皂乳液聚合方法[11],乳化剂的剔除能保证产品的纯净。

因此,本文采用 RAFT 聚合诱导自组装制备纳米微球型缓释聚羧酸减水剂乳液,以获得优异的性能,为聚羧酸减水剂的合成提供了新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(PEGMA):$\overline{M}_n$ = 500,分析纯,Sigma-Aldrich 公司;丙烯酸(AA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;4-氰基-4-(硫代羰基苯甲酰)戊酸(CPADB):98%,苏州朗格生物科技有限公司;偶氮二氰基戊酸(ACVA,或 V501):98%,安耐吉化学;基准水泥 P. I 42.5,粉煤灰(比表面积 440 $m^2/kg$),河砂(细度模数 2.63,表观密度 2635 $kg/m^3$),碎石(表观密度 2705 $kg/m^3$,符合连续级配 5~25 mm)。

### 1.2 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂的合成

以 CPADB 为链转移剂,ACVA 为引发剂,摩尔比为 $n$(PEGMA):$n$(AA):$n$(CPADB):$n$(ACVA) = 20:40:1:0.2,采用水相 RAFT 聚合法制备 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂(如 Fig.1 所示)。操作如下,将 PEGMA(20 g, 0.04 mol)、AA(5.76 g, 0.08 mol)、CPADB(0.56 g, 0.002 mol)、ACVA(0.11 g, 0.0004 mol)和 30 mL 水加入到装有磁力搅拌子的 Schlenk 管中,进行 3 次冷冻-抽气-解冻操作,除去体系中的氧气后,拧紧旋塞,将 Schlenk 管放入温度为 70 ℃的油浴锅中进行反应。每隔一定时间,取出少量反应液,溶解在 DMSO 中进行核磁测试,以确定其转化率,待转化率较高时,取出 Schlenk 管并放入冰水浴中冷却以淬灭反应。随后打开 Schlenk 管,取少量聚合物溶液,冷冻干燥 24 h 得到固体样品,留待其他测试。

### 1.3 RAFT 聚合诱导自组装制备 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 纳米微球型缓释聚羧酸减水剂

在第 2 段聚合中,以 MMA 为疏水性单体,1.2 小节中合成的 P(PEGMA-r-AA)水溶性无规共聚物为大分子 RAFT 试剂,摩尔比为 $n$(MMA):$n$(P(PEGMA-r-AA):$n$(ACVA) = 100:1:0.2,采用 RAFT 聚合诱导自组装法制备 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 纳米微球型缓释聚羧酸减水剂(如 Fig.1 所示)。操作如下,取 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂溶液(28.225 g,其中大分子 RAFT 试剂含量为 0.001 mol)、MMA(10.0 g, 0.1 mol)和引发剂 ACVA(0.056 g, 0.0002 mol)加入到装有磁力搅拌子的 Schlenk 管中,进行 3 次冷冻-抽气-解冻操作,除去体系中的氧气后,拧紧旋塞,将 Schlenk 管放入温度为 70 ℃的油浴锅中进行反应。可溶的 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂起稳定剂作用的同时能引发 MMA 单体聚合,反应初期,嵌段聚合物能溶解在水相中,但随着第 2 段疏水链段增长,不溶性聚合物的体积分数逐渐增大,聚合物开始不溶,达到临界值时,聚合物析出并组装成一定形貌。自反应开始后每隔一定时间,取出部分反应液放入冰水浴中冷却以淬灭反应,取少量样品溶解在 DMSO 中进行核磁测试,以确定其转化率。另取少量样品冷冻干燥 24 h 得到固体样品,留待其他测试。

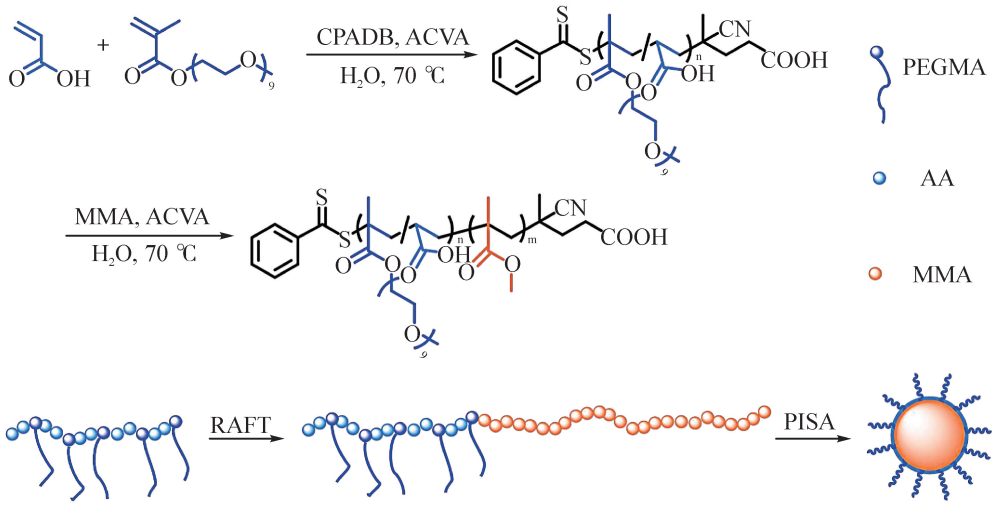



**Fig. 1　Preparation of P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA slow-release polycarboxylate superplasticizer nano-particles by RAFT polymerization-induced self-assembly**

### 1.4　测试与表征

**1.4.1**　*结构表征*:采用德国 Bruker TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外测试,扫描范围为 400~4000 $cm^{-1}$。采用美国 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪(GPC)测试 P(PEGMA-r-AA)的相对分子质量($\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$)和分子量分布(PDI),测试时以溶有 0.1 mol/L 硝酸钠($NaNO_3$)的水溶液为流动相,流速为 1.0 mL/min。采用日本 TOSOH HLC-8320 凝胶渗透色谱仪测得 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 的相对分子质量和分子量分布,测试时以溶有 0.1 mol/L 溴化锂(LiBr)的 DMF 溶液为流动相,流速为 0.35 mL/min。所得聚合物的 $^1$H-NMR 谱图采用德国 Bruker 300 MHz 核磁共振仪测试,以 DMSO-$d_6$ 为溶剂,TMS 为内标。

**1.4.2**　*形貌表征*:微球形貌通过日本 HITACHI HT7700 透射电子显微镜(TEM)观察。加速电压为 120 kV。将稀释后的样品滴在铜网上,放置 1 min 后,用滤纸从下方吸走过量液体,再滴加 1.0% 的磷钨酸水溶液进行染色,30 s 后用滤纸吸走多余溶液,放置在室温条件下自然干燥。

**1.4.3**　*吸附层厚度测试*:采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪测试减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附层厚度,激发源为 Al Kα 射线($h\nu$ = 1486.6 eV),以 C 1s = 284.80 eV 结合能为能量标准进行荷电校正。将 1 g 水泥置于 100 mL 1 g/L 减水剂溶液中搅拌 1 h,使聚合物在水泥表面充分吸附。抽滤得到滤饼,用去离子水冲洗,将滤饼在 75 ℃的干燥箱中烘 24 h。采用美国 TA TAM Air 八通道微量热仪测试样品的水泥水化放热量,水灰比为 0.5,减水剂掺量为水泥质量的 0.2%。采用美国麦克 Autopore Ⅱ 9220 压汞仪测试硬化水泥浆体的孔隙结构,减水剂掺量为水泥质量的 0.2%,龄期 28 d。

**1.4.4**　*水泥净浆流动度测定*:参照国标 GB/T 8077—2023《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行净浆检测。水灰比为 0.29,减水剂折固掺量为 0.15%。参照国标 GB 8076—2008《混凝土外加剂》进行混凝土检测。

## 2　结果与讨论

### 2.1　P(PEGMA-r-AA)聚合产物分析

Fig.2 是在不同反应时间收集的一系列 P(PEGMA-r-AA)样品的 $^1$H-NMR 谱图。由于 RAFT 试剂 CPADB 中含有苯环,在化学位移 $\delta$7.5~8.0 处有特征峰,PEGMA 单体和 AA 单体的双键峰有所区分,且双键的峰在聚合后消失,以此来计算 2 种单体的转化率,计算公式如式(1, 2)所示

$$\text{Conversion}(AA_t) = \frac{\frac{(H_a)_0}{(H_c)_0} - \frac{(H_a)_t}{(H_c)_t}}{\frac{(H_a)_0}{(H_c)_0}} \qquad (1)$$

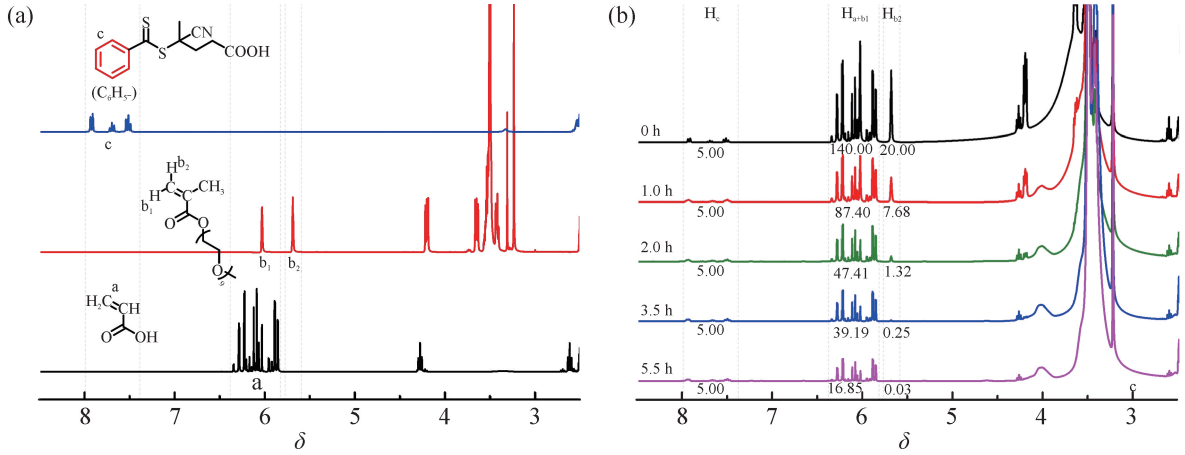



**Fig. 2 $^1$H-NMR spectra of (a) raw materials or (b) P(PEGMA-r-AA) for different polymerization time**

$$\text{Conversion}(\text{PEGMA}_t)=\frac{\dfrac{(H_{b2})_0}{(H_c)_0}-\dfrac{(H_{b2})_t}{(H_c)_t}}{\dfrac{(H_{b2})_0}{(H_c)_0}} \quad (2)$$

式中：$(H_a)_0$，$(H_{b1})_0$ 和 $(H_c)_0$——分别代表反应未开始时相应峰的积分面积；$(H_a)_t$，$(H_{b1})_t$ 和 $(H_c)_t$——分别代表不同反应时间 $t$ 时相应峰的积分面积。由于峰 a 和峰 b1 重叠，只能积出峰面积 $H_{a+b1}$，由于 $H_{b1}=H_{b2}$，所以 $H_a=H_{a+b1}-H_{b2}$，转化率数据如 Tab.1 所示。

根据单体转化率绘制了动力学曲线，结果如 Fig.3(a)所示。2 种单体的 $\ln([M]_0/[M])$ 值均随着聚合时间延长呈线性增长，表明聚合过程具有“活性”。Fig.3(b)是聚合物的 GPC 谱图。随着聚合时间延长，聚合物相对分子质量不断增加，且分子量分布相对较窄，说明反应过程中聚合物链具有“活性”。

**Tab. 1 Conversion and GPC results of P(PEGMA-r-AA) for different polymerization time**

| Entry | Polymerization time /h | Conversion(AA) /% | Conversion(PEGMA) /% | $\overline{M}_n$ | $\overline{M}_w$ | PDI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.0 | 33.57 | 61.59 | 5033 | 6417 | 1.28 |
| 2 | 2.0 | 40.61 | 93.40 | 8773 | 10897 | 1.24 |
| 3 | 3.5 | 67.55 | 98.74 | 10540 | 13093 | 1.24 |
| 4 | 5.5 | 85.98 | 99.84 | 11366 | 13912 | 1.22 |

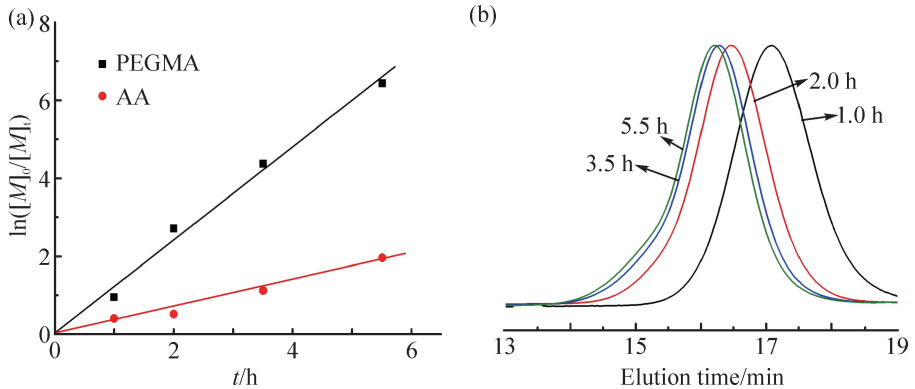



**Fig. 3 (a) Changing curve of $\ln([M]_0/[M]_t)$ with time and (b) GPC traces for different polymerization time**

### 2.2　P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 聚合产物分析

Fig.4 是在不同反应时间收集的一系列 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 样品的 $^1$H-NMR 谱图。由于 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂中含有苯环,在化学位移 $\delta$7.5~8.0 处有特征峰,MMA 单体的双键峰在聚合后消失,以此来计算单体 MMA 的转化率,计算公式如式(3)所示

$$\text{Conversion}(\text{MMA}_t)=\frac{\dfrac{(H_{d2})_0}{(H_c)_0}-\dfrac{(H_{d2})_t}{(H_c)_t}}{\dfrac{(H_{d2})_0}{(H_c)_0}} \qquad (3)$$

式中:$(H_c)_0$ 和 $(H_{d1})_0$——分别代表反应未开始时相应峰的积分面积;$(H_c)_t$ 和 $(H_{d1})_t$——分别代表不同反应时间 $t$ 时相应峰的积分面积。由于第 1 段反应残余的 PEGMA 单体的双键峰(峰 a)和 MMA 单体双键峰中的峰 d1 重叠,因此,只积分 MMA 单体双键峰中峰 d2,转化率数据如 Tab.2 所示。

PCE 代表 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂,PCE-NP1,PCE-NP2,PCE-NP3,PCE-NP4 和 PCE-NP5 分别代表聚合 0.5 h,1.0 h,2.0 h,3.0 h 和 5.0 h 的嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA。聚合诱导自组装过程中,MMA 单体转化率随时间的变化趋势如 Fig.5(a)所示,反应 5.0 h 时,转化率已达到 92% 左右。由于 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 为两亲性嵌段聚合物,不能采用水相 GPC 测试,改用 DMF 相 GPC 测试,相应聚合物的 GPC 谱图如 Fig.5(b)所示。与 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂($\overline{M}_{n,GPC}$ = 8800, PDI = 1.36)相比,嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 的相对分子质量有明显增长。

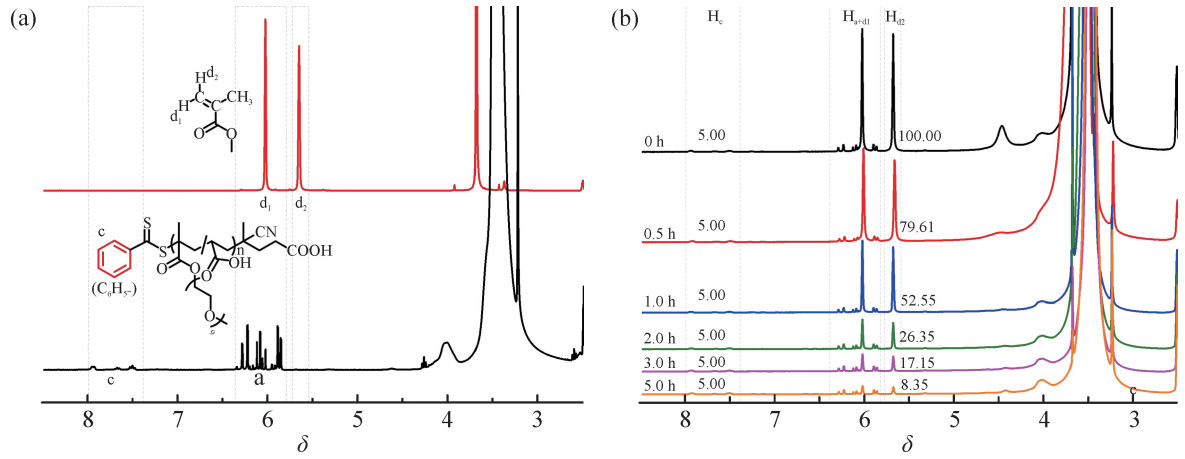



**Fig. 4　$^1$H-NMR spectra of (a) raw materials or (b) P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA for different polymerization time**

**Tab. 2　Conversion and GPC results of P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA for different polymerization time**

| Entry | Samples | Polymerization time /h | Conversion(MMA) /% | $\overline{M}_n$ | $\overline{M}_w$ | PDI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | PCE | 0 | 0 | 8800 | 12100 | 1.36 |
| 2 | PCE-NP1 | 0.5 | 20.39 | 12700 | 22600 | 1.78 |
| 3 | PCE-NP2 | 1.0 | 47.45 | 17300 | 25400 | 1.47 |
| 4 | PCE-NP3 | 2.0 | 73.65 | 20500 | 31000 | 1.51 |
| 5 | PCE-NP4 | 3.0 | 82.85 | 21700 | 32800 | 1.51 |
| 6 | PCE-NP5 | 5.0 | 91.65 | 23700 | 35600 | 1.50 |

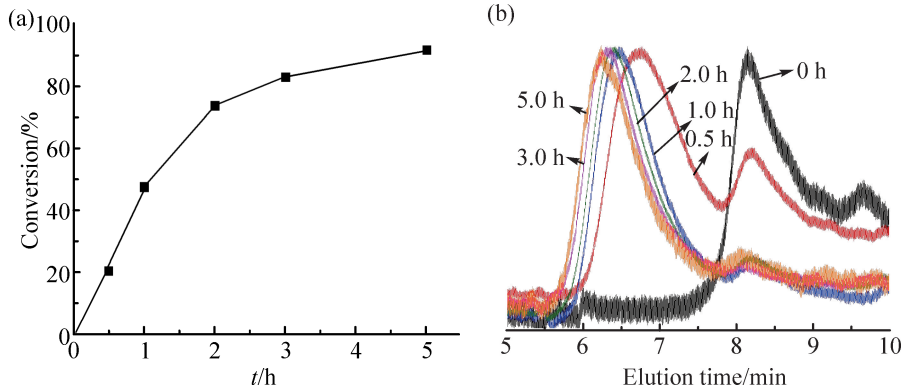



**Fig. 5 (a) Changing curve of conversion of MMA with time and (b) GPC traces for different polymerization time**

### 2.3 聚合物结构分析

Fig.6(a)是大分子 RAFT 试剂 P(PEGMA-r-AA)和两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 的 FT-IR 谱图。对于聚合物 P(PEGMA-r-AA)来说,2887 $cm^{-1}$ 和 1460 $cm^{-1}$ 处的吸收峰分别是由 —$CH_2$— 的伸缩振动和弯曲振动产生的,1733 $cm^{-1}$ 处的吸收峰为 —C═O 的伸缩振动峰,1110 $cm^{-1}$ 处的吸收峰为 PEGMA 侧链上醚键 —C—O—C— 的伸缩振动峰。扩链后的聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 多出了 755 $cm^{-1}$ 处由 MMA 末端 —$CH_3$ 面外变形产生的吸收峰,及 1240 $cm^{-1}$ 处由 MMA 中 —C—O—C— 伸缩振动产生的吸收峰。以上结果表明,两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 成功合成。

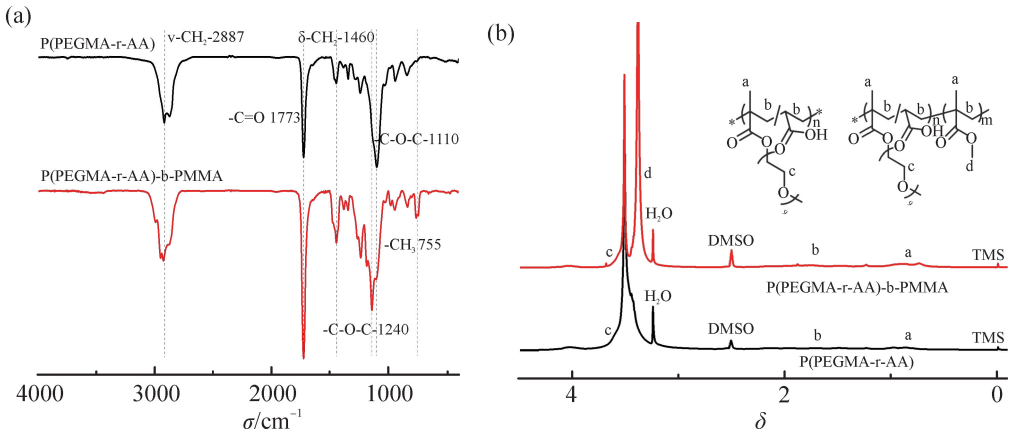



**Fig. 6 (a) FT-IR spectra and (b) $^1$H-NMR spectra of polymers**

Fig.6(b)是大分子 RAFT 试剂 P(PEGMA-r-AA)和两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 的$^1$H-NMR 谱图。化学位移 $\delta$2.5 处的峰为 DMSO 的溶剂峰,化学位移 $\delta$3.3 处的峰为水峰,化学位移 $\delta$3.5 处的峰(peak c)对应侧链上 —$CH_2CH_2O$— 的氢,化学位移 $\delta$0.6~1.2 区域的峰对应于主链上 —$CH_3$ 的氢(peak a),化学位移 $\delta$1.3~2.3 区域的峰对应于主链上 —$CH_2$— 的氢(peak b),两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 中 PMMA 末端甲氧基上的氢(peak d)化学位移为 $\delta$3.4。图中所有峰均有明确归属,进一步表明两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 的成功合成。

### 2.4 微球型缓释聚羧酸减水剂形貌分析

第 1 步合成的 P(PEGMA-r-AA)大分子 RAFT 试剂为亲水性聚合物,能为后续原位形成纳米组装体提供稳定性的同时引发 MMA 单体聚合,随着 PMMA 链段增长,两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 变得不溶,逐渐析出组装形成纳米微

球。通过透射电子显微镜观察了聚合得到的一系列两亲性嵌段聚合物形成的组装体的形貌,结果如 Fig.7 所示。

通过数学统计的方法[12],从 TEM 图中随机选取 100 个组装体统计其粒径,得到粒径分布图(如 Fig.8 所示)。从 Fig.8 中可以看出,两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 自组装形成的纳米微球尺寸较为均匀。随着 PMMA 链段增长,P(PEGMA-

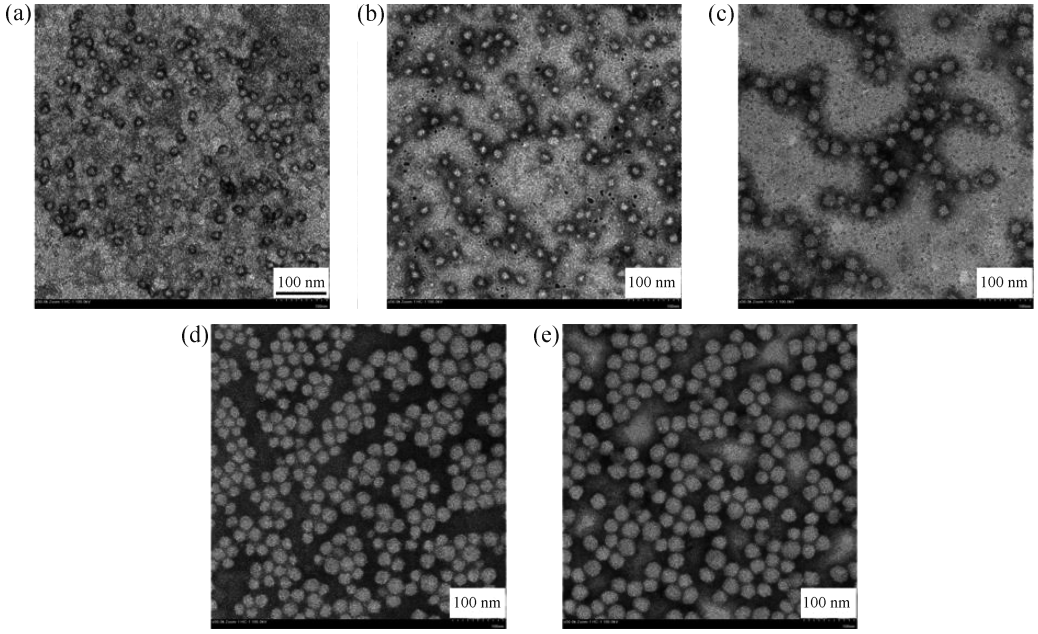



**Fig. 7　TEM images of slow-release polycarboxylate superplasticizer nano-particles: (a) PCE-NP1; (b) PCE-NP2; (c) PCE-NP3; (d) PCE-NP4; (e) PCE-NP5**

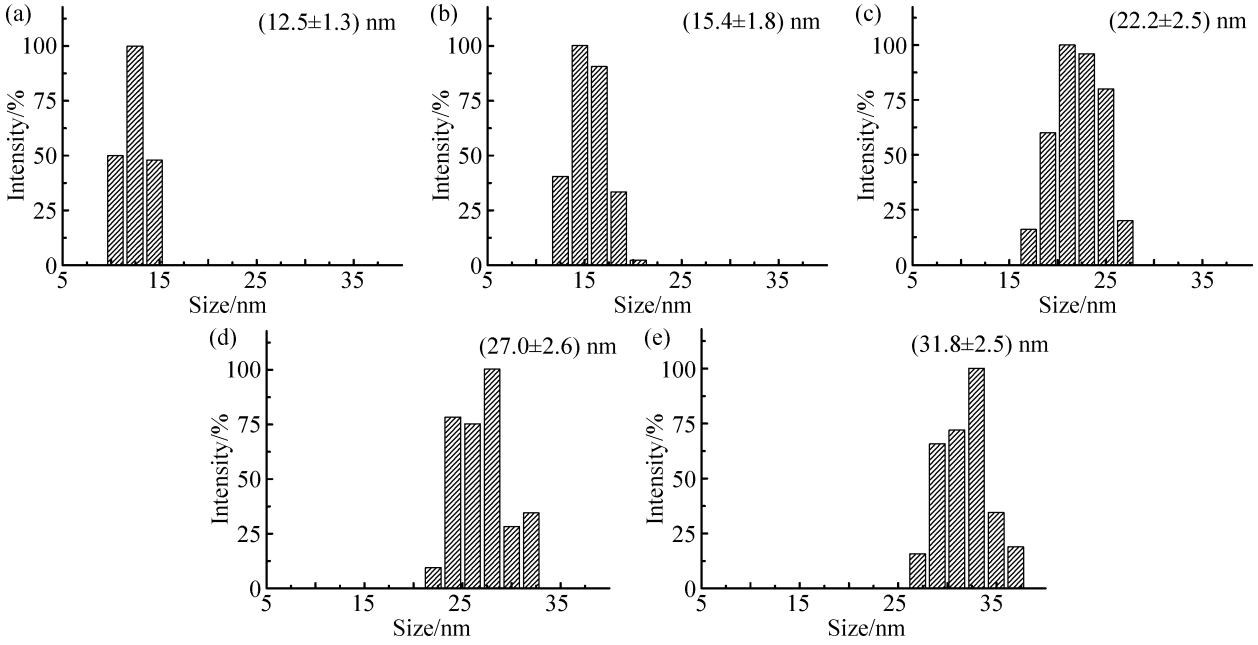



**Fig. 8　Size distribution of slow-release polycarboxylate superplasticizer nano-particles from TEM images: (a) PCE-NP1; (b) PCE-NP2; (c) PCE-NP3; (d) PCE-NP4; (e) PCE-NP5**

r-AA)-b-PMMA 纳米微球粒径逐渐增大,PCE-NP1 粒径最小,为(12.5±1.3)nm,PCE-NP5 粒径则达到了(31.8±2.5)nm。

### 2.5 微球型缓释聚羧酸减水剂吸附层厚度分析

由于聚羧酸减水剂中不含 Si 元素,因此,可以将 Si 作为特征元素,通过测试 Si 2p 光电子经过聚羧酸减水剂吸附层后强度的衰减来计算减水剂的吸附层厚度[13,14]。减水剂吸附前后水泥颗粒表面 Si 2p XPS 谱图如 Fig.9 所示。

由 Fig.9 可知,与空白样相比,Si 2p 光电子通过吸附了聚羧酸减水剂的水泥颗粒表面后,强度明显降低,通过对吸附前后的峰面积进行积分,可计算出初始光电子强度($I_0$)和通过吸附层后的光电子强度($I$(b)),根据文献[13,14]提供的方法计算相应减水剂的吸附层厚度,结果如 Tab.3 所示。从 Tab.3 可见,P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 纳米微球型缓释聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附层厚度大于 P(PEGMA-r-AA)常规聚羧酸减水剂在水泥表面的吸附层厚度($b$=0.78 nm),且随着 PMMA 链段增长,微球型缓释聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附层厚度逐渐增大,尤其是 PCE-NP5,吸附层厚度达到 2.65 nm。这一趋势与 TEM 中测得的粒径变化规律相一致,表明纳米微球型缓释聚羧酸减水剂具有较大的空间尺寸。

### 2.6 微球型缓释聚羧酸减水剂水化热分析

研究表明,聚羧酸减水剂的加入一般会延缓水泥水化进程,通常表现为延长诱导期、降低水化峰放热速率等。这是因为聚羧酸减水剂中的羧基等吸附基团会与水泥浆体孔隙溶液中的钙离子发生络合,从而导致缓凝效应的产生[15]。采用等温量热法研究了所合成的纳米微球型缓释聚羧酸减水剂对水泥浆体水化进程的影响,结果如 Fig.10 所示。

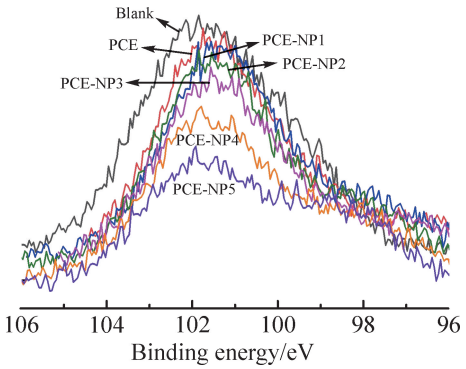



**Fig. 9 XPS spectra of the cementitious surface with the adsorption of water reducers**

从 Fig.10(a)可知,与空白样相比,减水剂的加入都导致水泥浆体水化诱导期延长,其中减水剂 P(PEGMA-r-AA)(PCE)的缓凝作用最强。随着疏水段 PMMA 增长,两亲性嵌段聚合物 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 的缓凝作用逐渐减弱。这主要是因为从 PCE-NP1 到 PCE-NP5,聚合物链中羧基含量逐渐降低,根据文献可知[16],缓凝作用的强弱与聚羧酸减水剂分子中的羧基密度有关。此外,随着 PMMA 链段增长,纳米微球型缓释聚羧酸减水剂的水化峰放热速率也逐步提高。从以上结果可知,与常规聚羧酸减水剂相比,纳米微球型缓释聚羧酸减水剂对水泥水化的抑制作用显著降低。

**Tab. 3 Si 2p data of XPS and adsorption layer thickness of water reducer on cementitious surface**

| Entry | $h\upsilon$/eV | $E_b$/eV | $I_0$ | $I$(b) | $b$/nm |
|---|---|---|---|---|---|
| Blank | | 101.70 | 19716.67 | | |
| PCE | | 101.48 | | 16260.32 | 0.78 |
| PCE-NP1 | | 101.29 | | 15167.25 | 1.07 |
| PCE-NP2 | 1468.6 | 101.49 | | 14168.29 | 1.34 |
| PCE-NP3 | | 101.45 | | 13211.12 | 1.63 |
| PCE-NP4 | | 101.63 | | 11715.87 | 2.12 |
| PCE-NP5 | | 101.56 | | 10288.25 | 2.65 |

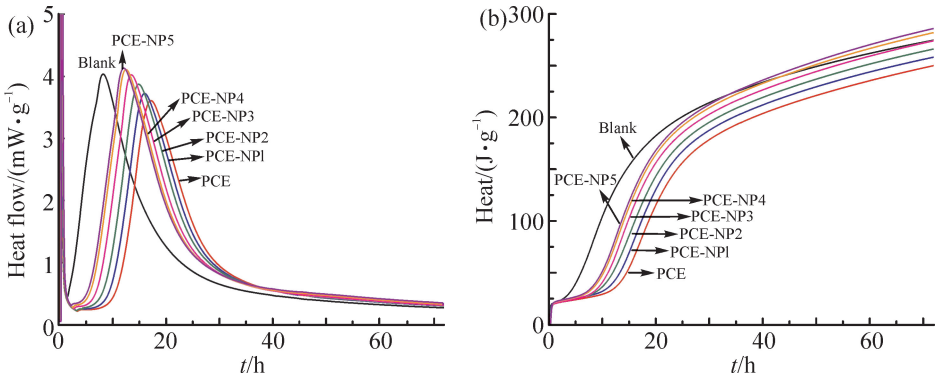



**Fig. 10　(a) Rate of hydration heat evolution and (b) total amount of hydration heat of cement pastes with the addition of the prepared polymers**

Fig.10(b)为相应样品的水泥水化放热总量。由图可见,随着 PMMA 链段增长,纳米微球型缓释聚羧酸减水剂的水化放热总量逐渐提高。其中,PCE-NP4 和 PCE-NP5 的 72 h 水泥水化放热总量较空白样略有增加,表明水化反应更为充分。

### 2.7　微球型缓释聚羧酸减水剂孔隙结构分析

采用压汞法测试掺不同减水剂的净浆试件的孔隙结构,分别绘制出相应的孔径-孔体积分布积分曲线和微分曲线,结果如 Fig.11 所示。从 Fig.11 中可以看出,试件 PCE-NP5 的阈值孔径(孔径-孔体积分布积分曲线上斜率突变时所对应的孔径,即压入的汞体积明显增加时所对应的孔径)和最可几孔径(孔径-孔体积分布微分曲线峰值所对应的孔径,即孔隙尺度变化致体积变化最大时所对应的孔径)均为所有试件的最小值,表明该试件的平均孔径最小,密实度最高。

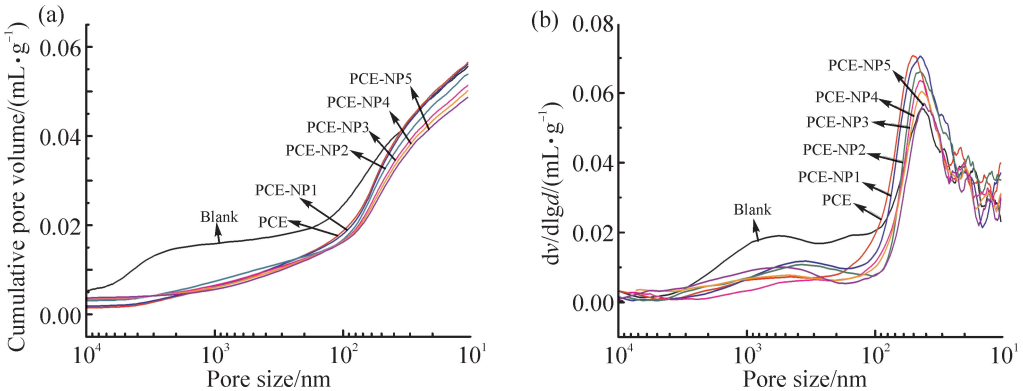



**Fig. 11　(a) Integral curves and (b) differential curves of pore diameter distribution**

吴中伟等[17]根据孔径大小对混凝土性能的影响,将孔大致分为 4 类,分别为无害孔级($d$<20 nm)、少害孔级($d$ = 20 ~ 50 nm)、有害孔级($d$ = 50 ~ 200 nm)和多害孔级($d$>200 nm),该研究认为,增加孔径在 50 nm 以下的孔,减少孔径在 100 nm 以上的孔,能够改善混凝土的性能。按照该分类方法,对压汞数据进行处理[18,19],得到不同净浆试件在 28 d 龄期时的孔级配直方图,如 Fig.12 所示。

从 Fig.12 可以看出,空白试件的多害孔体积远大于其他试件,这可能是由于未掺减水剂时水泥颗粒絮凝,分散效果不佳,导致硬化后缺陷较多。随着 PMMA 链段增长,试件的总孔隙体积和有害孔体积逐渐下降,结合孔径-孔体积分布积分曲线和微分曲线分析可知,纳米微球型缓释聚羧酸减水剂的加入能够明显改善水泥浆体的孔级配,更多的有害孔被填充,使得孔径分布向小孔径范围移动,降低平均孔径,从而达到良好的密实度。

### 2.8 水泥净浆流动度

采用净浆流动度试验研究了 P(PEGMA-r-AA)常规聚羧酸减水剂(PCE)和 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 微球型缓释聚羧酸减水剂(PCE-NP)对水泥浆体分散及分散保持性能的影响,结果如 Fig.13 所示。

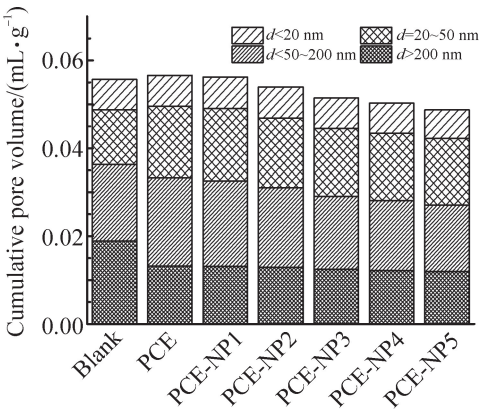



**Fig. 12 Pore gradation distribution of cement paste samples**

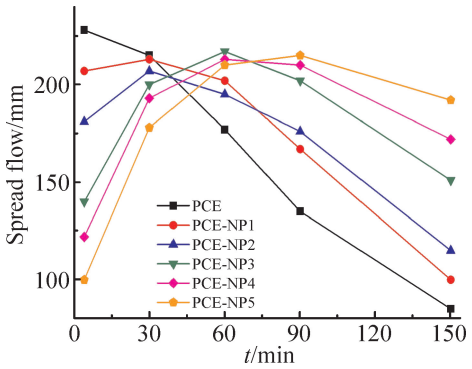



**Fig. 13 Fluidity versus elapsed time of the fresh cement pastes**

从图中可以看出,随着 PMMA 链段增长,微球型缓释聚羧酸减水剂的初始流动度逐渐降低,但保持性能得到明显提升。这主要是因为 PCE-NP 中羧基吸附基团含量降低,导致其对水泥浆的初始分散性能下降。纳米微球型缓释聚羧酸减水剂中 PMMA 链段聚集在微球内部,在水泥孔隙溶液碱性环境中,微球结构缓慢破坏后才逐步水解,所以水解速率相对较慢,从而获得优异的分散保持能力。

### 2.9 混凝土性能分析

将 P(PEGMA-r-AA)常规聚羧酸减水剂和 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 微球型缓释聚羧酸减水剂进行混凝土应用性能测试,混凝土配比(kg/m$^3$)为水泥∶粉煤灰∶砂∶小石∶大石∶水=304∶76∶741∶422∶634∶160,试验结果见 Tab.4。

由 Tab.4 可知,纳米微球型缓释减水剂的初始坍落度/扩展度较小,但坍落度保持性能优异,这一结论与净浆测试结果相一致,这主要是由于 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 中羧基相对含量降低、可水解的酯基官能团增加所致。此外,抗压强度数据显示,掺有 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA 纳米微球型缓释聚羧酸减水剂的混凝土试块抗压强度较掺 P(PEGMA-r-AA)的试块略有提升。主要原因是纳米微球型缓释减水剂能够改善水泥浆体的孔级配,如 MIP 测试结果所示,降低混凝土的孔隙率,从而提高混凝土试块的密实度。

### 2.10 微球型缓释聚羧酸减水剂的作用机理

首先以 PEGMA 和 AA 为聚合单体,通过 RAFT 溶液聚合制备了水溶性大分子 P(PEGMA-r-AA);随后以 MMA 为疏水性单体进行扩链,通过 RAFT 聚合诱导自组反应成功制备了 P(PEGMA-r-AA)-b-

**Tab. 4 Workability and mechanical properties of concrete**

| Entry | Dosage /% | Slump/extensibility/mm | | | | Compressive strength/MPa | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Initial | 1 h | 2 h | 3 h | 3 d | 7 d | 28 d |
| PCE | 0.19 | 230/610 | 220/540 | 190/380 | | 31.9 | 40.7 | 46.5 |
| PCE-NP1 | | 200/570 | 215/560 | 190/420 | | 32.5 | 42.3 | 46.9 |
| PCE-NP2 | | 215/520 | 220/550 | 205/490 | 190/400 | 32.3 | 42.8 | 47.5 |
| PCE-NP3 | | 200/455 | 225/555 | 210/515 | 205/435 | 33.5 | 43.7 | 48.6 |
| PCE-NP4 | | 190/405 | 210/550 | 210/530 | 210/470 | 33.7 | 43.3 | 49.1 |
| PCE-NP5 | | 190/370 | 230/560 | 225/560 | 205/520 | 34.5 | 43.9 | 49.2 |

PMMA 纳米微球型缓释聚羧酸减水剂。疏水链段 PMMA 聚集成核,亲水链段 P(PEGMA-r-AA)分散在外起到稳定作用,微球表面既包含起空间位阻作用的长侧链,又包含吸附基团,可以起到吸附分散的作用,但由于微球本身的空间位阻关系,吸附作用有限。水泥孔隙溶液呈碱性,逐渐破坏微球结构使得包裹在内的 PMMA 链段暴露并水解,释放出羧基,起到持续补充的作用,从而表现出较为优异的坍落度保持性能,如 Fig.14 所示。

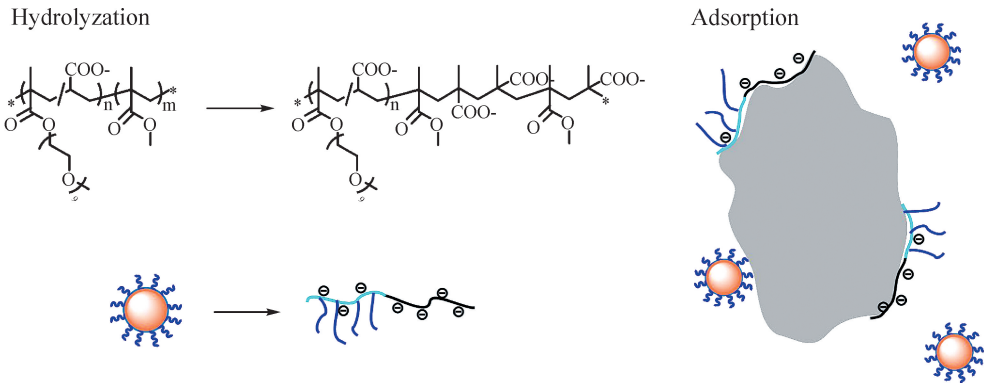



**Fig. 14　Mechanism of slow-release polycarboxylate superplasticizer nano-particles on cement particles**

## 3　结论

(1)成功合成了粒径可控的纳米微球型缓释聚羧酸减水剂 P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA,其粒径随疏水链段 PMMA 的增长可在(12.5±1.3)nm 至(31.8±2.5)nm 范围内调控,且其在水泥颗粒表面的吸附层厚度变化规律与之一致,表明材料具备明确的纳米结构与空间效应。

(2)该纳米微球型缓释聚羧酸减水剂表现出粒径依赖的水化调控作用,随着粒径增大,其对水泥水化的延缓效果逐渐减弱,具体表现为水化诱导期缩短和放热峰提前,这与常规聚羧酸减水剂的行为显著不同。

(3)该材料可有效优化水泥浆体孔隙结构,显著减少 20~200 nm 有害孔体积,促使孔径分布向更小尺寸范围集中,从而提升基体的密实性。

(4)在应用性能方面,该减水剂展现出优异的坍落度保持能力,并能一定程度上提高混凝土的抗压强度,表现出良好的综合性能。

**参考文献:**

[1] 赵美丽, 王子明, 刘晓, 等. 聚羧酸减水剂结构改进与性能提升的聚合工艺优化[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(11): 93-103.
Zhao M L, Wang Z M, Liu X, *et al*. Optimization of polymerization process for structural and property improvement of polycarboxylate superplasticizer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2023, 39(11): 93-103.

[2] Lei L, Palacios M, Plank J, *et al*. Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: a review[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 154: 106717.

[3] 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.

[4] Feng P C, Zhang G H, Zhang W B, *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.

[5] Mo J, Zeng L, Guo F, *et al*. Experimental study on damping properties of rubber powder modified styrene-acrylic emulsion concrete beam[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 32: 101728.

[6] 李崇智, 孙箫然, 邓松文, 等. 苯丙乳液与聚丙烯酸酯乳液对透水混凝土性能影响的试验研究[J]. 材料导报, 2023, 37(S1): 579-582.
Li C Z, Sun X R, Deng S W, *et al*. Experimental study on the effect of styrene acrylic emulsion and polyacrylate emulsion on the properties of permeable concrete[J]. Materials Reports, 2023, 37(S1): 579-582.

[7] Kong X M, Shi Z H, Lu Z C. Synthesis of novel polymer nano-particles and their interaction with cement[J]. Construction and

Building Materials, 2014, 68: 434-443.

[8] 孔祥明, 史志花, 王栋民. 聚合物纳米粒子型减水剂的合成与性能[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(6): 939-944.
Kong X M, Shi Z H, Wang D M. Preparation and properties of nano-particle polymer superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(6): 939-944.

[9] Ma L, Xiong W X, Yu K W, *et al*. Liquid-phase condensation via macromolecular crowding in polymerization-induced electrostatic self-assembly[J]. ACS Macro Letters, 2021, 10: 1410-1415.

[10] Li C, Wang Y, Wang X Y, *et al*. Nanostructured multiphase condensation of complex coacervates in polymerization-induced electrostatic self-assembly[J]. ACS Macro Letters, 2021, 10: 780-785.

[11] Cai W B, Yang S Q, Zhang L Q, *et al*. Efficient synthesis and self-assembly of segmented hyperbranched block copolymers via RAFT-mediated dispersion polymerization using segmented hyperbranched macro-RAFT agents[J]. Macromolecules, 2022, 55: 5775-5787.

[12] 韩冬, 黄霞, 李波, 等. 透射电镜多图像拼接法测量纳米氧化镍的颗粒粒径[J]. 电子显微学报, 2009, 28(3): 200-203.
Han D, Huang X, Li B, *et al*. Determination of particle size and distribution of NiO nanoparticle by multiple image alignment with TEM[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2009, 28(3): 200-203.

[13] Ren J, Guo J Y, Jin Y, *et al*. Enhancing workability of high-volume calcined clay blend cement pastes through optimized addition sequences of PCE superplasticizer[J]. Case Studies in Construction Materials, 2024, 21: e03541.

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

[15] Petit J Y, Khayat K H, Wipquin E. Coupled effect of time and temperature on variations of plastic viscosity of highly flowable mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39: 165-170.

[16] Winnefeld F, Becker S, Pakusch J, *et al*. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cement & Concrete Composites, 2007, 29: 251-262.

[17] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.

[18] 申嘉荣, 徐千军. 高温对混凝土孔隙结构改变和抗压强度降低作用的规律研究[J]. 材料导报, 2020, 34(2): 2046-2051.
Shen J R, Xu Q J. Characteristics of pore structure change and compressive strength reduction of concrete under elevated temperatures[J]. Materials Reports, 2020, 34(2): 2046-2051.

[19] 韩笑, 冯竟竟, 孙传珍, 等. 50 ℃养护下超细粉煤灰-水泥复合胶凝材料的性能研究[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(3): 473-482.
Han X, Feng J J, Sun C Z, *et al*. Research on properties of ultrafine fly ash and cement cementitious materials under curing at 50 ℃[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3): 473-482.

# Preparation of Slow-Release Polycarboxylate Superplasticizer Nano-Particles by RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly

Jinying Peng[1], Shanshan Qian[1], Feng Chen[1], Xiao Liu[2], Ling Wang[3], Yan Yao[3]

(*1. Anhui Conch Material Technology Co., Ltd, Wuhu 241000, China;*
*2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;*
*3. Nonmetallic Excellence and Innovation Center for Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100124, China*)

**ABSTRACT:** A kind of P(PEGMA-r-AA)-b-PMMA slow-release polycarboxylate superplasticizer nano-particles was synthesized by aqueous reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization-induced self-assembly (PISA), using 4-cyano-4-(thiobenzoylthio) pentanoic acid (CPADB) as chain transfer agent and 4,4′-azobis (4-cyanovaleric acid) (ACVA) as initiator. By comparison with conventional polycarboxylate superplasticizers, the role of its unique microsphere structure in regulating cement hydration and improving concrete performance was systematically revealed. The successful synthesis of the polymer was confirmed by $^{1}$H-NMR, IR and GPC. The results of TEM show that the diameter of polycarboxylate superplasticizer nano-particles increases gradually from (12.5±1.3)nm to (31.8±2.5)nm with the growth of the hydrophobic PMMA block. The XPS analysis further indicate a corresponding increase in its adsorption layer thickness on the surface of cement particles. Performance studies demonstrate that the retarding effect of this superplasticizer becomes weakened as the particle size increases, and it can effectively reduce the volume of harmful pores (20 ~ 200 nm) in cement paste. Moreover, while maintaining excellent slump retention, the material also contributes to a certain improvement in the compressive strength of concrete.

**Keywords:** reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization; polymerization-induced self-assembly; slow-release; polycarboxylate superplasticizer; nanospheres