文章编号:1007-9629(2025)02-0103-08

PCEs分子结构对水泥浆体黏度的影响及机理

袁　禁[1,2]，　孙振平[1,2,3,*]，　杨海静[1,2]，　钱奕飞[4]，　唐兴涛[5]

(1.同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 201804; 2.同济大学 材料科学与工程学院,上海 201804; 3.上海市水务局城市管网智能评估与修复工程技术研究中心,上海 201900; 4.卫星化学股份有限公司,浙江 嘉兴 314050; 5.湖北江城子建材科技有限公司,湖北 鄂州 436032)

摘要:以异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG)和丙烯酸(AA)为原料,合成了具有不同分子结构的聚羧酸系减水剂(PCEs),通过对掺加PCEs水泥浆体的流动度、屈服应力、塑性黏度以及PCEs在水泥颗粒表面吸附量的分析,研究了PCEs分子结构对水泥浆体黏度的影响及机理.结果表明,TPEG的摩尔质量为2 000 g/mol、酸醚比为4.0、链转移剂用量为0.4%、单体为AA、重均分子量为49 600 g/mol中等侧链长度的PCEs可降低水泥浆体的黏度,且其在水泥颗粒表面具有适宜的吸附量.

关键词:聚羧酸系减水剂;吸附量;分散性能;分子结构;黏度

中图分类号:TU528.59　　**文献标志码**:A　　**doi**:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.02.002

Influence and Mechanism of Molecular Structure of PCEs on Viscosity of Cement Paste

YUAN Jin[1,2], *SUN Zhenping*[1,2,3,*], *YANG Haijing*[1,2], *QIAN Yifei*[4], *TANG Xingtao*[5]

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. Research Center of Intelligent Evaluation and Restoration Engineering Technology of Urban Pipe Network of Shanghai Water Bureau, Shanghai 201900, China; 4. Satellite Chemical Co., Ltd., Jiaxing 314050, China; 5. Hubei Jiangchengzi Building Material Technology Co., Ltd., Ezhou 436032, China)

Abstract: Polycarboxylate ether based superplasticizers(PCEs) with different molecular structures were synthesized using isoprene alcohol polyoxyethylene ether(TPEG) and acrylic acid(AA) as raw materials. The mechanism of molecular structure of PCEs on the viscosity of cement paste was investigated by the fluidity, yield stress and plastic viscosity of cement paste doped with PCEs and the adsorption amount of PCEs on the surface of cement particles. The results show that PCEs with medium side chain length, characterized by molar mass of TPEG is 2 000 g/mol, an acid-ether ratio of 4.0, a chain transfer agent dosage of 0.4%, weight-average molecular weight of 49 600 g/mol, and the monomer is AA, can reduce the viscosity of cement pastes and exhibit an appropriate adsorption amount of PCEs on the cement particle surface.

Key words: polycarboxylate ether based superplasticizer; adsorption amount; dispersion performance; molecular structure; viscosity

---

收稿日期:2024-02-26;修订日期:2024-05-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52278272, 52108240);上海市科委科技项目(23DZ1203500);上海市建委专项课题(住建管2021-001-002);重庆市科技局专项项目(cstc2020kqjscx-phxm1594);内蒙古自治区科技计划项目(2022YFDZ0063);云南省科技厅专家工作站项目(202105AF150243)

第一作者:袁　禁(1998—),女,贵州省遵义人,同济大学硕士生.E-mail:2130625@tongji.edu.cn

通讯作者:孙振平(1969—),男,新疆奇台人,同济大学教授,博士生导师,博士.E-mail:szhp@tongji.edu.cn

高性能混凝土和超高性能混凝土的生产应用，是超高大、复杂和耐久土木工程的重大需求，故高性能混凝土和超高性能混凝土成为水泥混凝土领域的研究热点[1-2]. 然而，因高性能混凝土和超高性能混凝土的胶凝材料用量大，水胶比极低，且超高性能混凝土常掺有硅灰，使拌和物黏度大幅增加，难以泵送和振捣密实[3-5].

作为配制高性能混凝土和超高性能混凝土必须使用的化学外加剂聚羧酸系减水剂(PCEs)，因其分子结构设计灵活，有望通过研究实现PCEs的功能化[6-8]. 若赋予PCEs降黏功能并成功研制出降黏型PCEs，则可以解决高性能混凝土和超高性能混凝土拌和物黏度过高的问题[9-11]. 然而，目前关于PCEs分子结构对水泥浆体黏度影响方面的工作非常缺乏，尚未总结出有指导性的规律与机理解释，亟需开展深入研究.

基于此，本文通过水溶液自由基共聚法合成了不同分子结构的PCEs，测试了掺有PCEs水泥浆体的流动度和流变参数，总结出PCEs对水泥浆体黏度的影响规律，并结合PCEs在水泥颗粒表面的吸附量，揭示了PCEs分子结构对水泥浆体黏度的影响机理.

1 试验

1.1 原材料

P·I 42.5基准水泥购自抚顺澳赛尔科技有限责任公司，其化学组成(质量分数，文中涉及的组成、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)与矿物组成见表1. 异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG)由上海东大化学有限公司提供，其摩尔质量M_{TPEG}分别为1 200、2 000、2 400、2 800 g/mol，对应的环氧乙烷单元数n分别为25、44、53、62；丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸丁酯(BA)和盐酸(HCl，固含量为36%)购自国药集团化学试剂有限公司，其中MAA和BA作为功能性单体可与AA组成单体组合，参与合成PCEs；双氧水(H_2O_2，固含量为30%)、抗坏血酸(L-VC)和链转移剂巯基丙酸(MPA)由上海晋同新材料科技有限公司提供；试验用水为去离子水.

表1 基准水泥化学组成与矿物组成

Table 1 Chemical and mineralogical compositions(by mass) of reference cement

Unit：%

Chemical composition								Mineralogical composition			
CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	f-CaO	SO_3	N_2O_{eq}	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
64.29	20.95	5.19	3.83	1.85	0.96	0.95	0.52	59.38	15.59	7.28	11.64

1.2 PCEs的制备

设置酸醚比n_{AA}/n_{TPEG}为3.5、4.0、4.5和5.0；链转移剂MPA的用量w_{MPA}为单体总质量(TPEG、AA、MAA、BA的质量和)的0.4%、0.5%和0.6%；单体组合为AA、AA+MAA、AA+BA. 以TPEG的摩尔质量(环氧乙烷单元数)、酸醚比、MPA用量和单体组合为变量，设计了11组方案进行试验.

PCEs合成过程为：(1)称量一定量的TPEG和去离子水，将TPEG配制成质量分数为55.0%的溶液，置于带有搅拌器的四口烧瓶中，将四口烧瓶置于水浴锅中搅拌并加热至30 ℃，使TPEG完全溶解.(2)当TPEG完全溶解且溶液温度达到30 ℃后，将H_2O_2加入四口烧瓶中，向四口烧瓶中同时均匀滴加A、B液.(3)A、B液分别滴加2.5、2.0 h，待滴加完毕后，继续保温并搅拌1.0 h，反应结束后冷却至室温，再加入去离子水调节产物质量分数至30.0%. 依据单体种类的不同，A液的配制方法有3种：(1)当单体为AA时，用去离子水将AA稀释成质量分数为55.0%的溶液；(2)当单体为AA+MAA时，用去离子水将AA和MAA配制成质量分数为55.0%的溶液，MAA用量为单体总质量的2.5%；(3)当单体为AA+BA时，因BA不溶于水，故称取AA和BA直接混合后作为A液，BA用量为单体总质量的1.0%. 按比例称取L-VC和MPA配制成质量分数为5.0%的B液，L-VC用量为单体总质量的0.15%. PCEs命名制度为：44TPEG4.0-M0.4为M_{TPEG}=2 000 g/mol(n=44)、n_{AA}/n_{TPEG}=4.0、w_{MPA}=0.4%、单体为AA的PCEs，其他类推；44TPEG4.0-M0.4-MAA和44TPEG4.0-M0.4-BA分别为单体组合AA+MAA、AA+BA的44TPEG4.0-M0.4. PCEs分子结构示意图见图1.

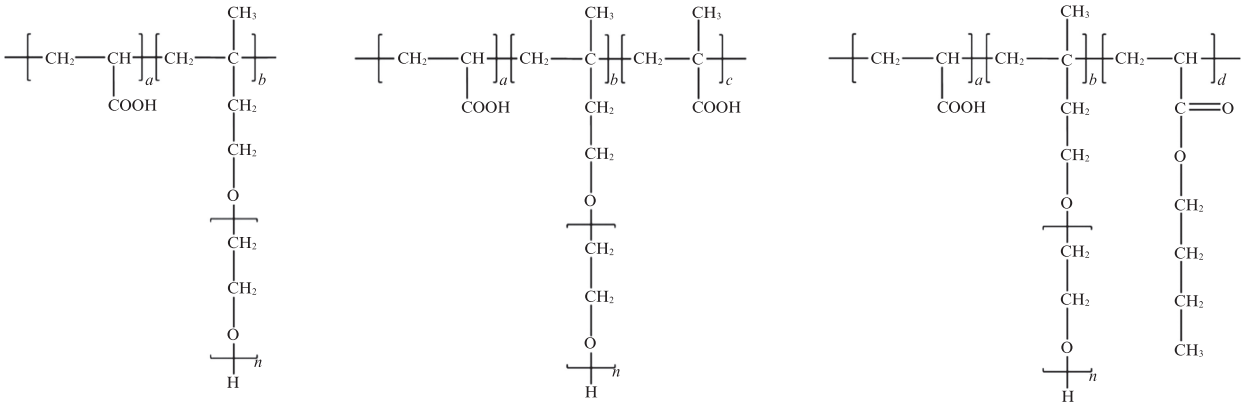
1.3 试验方法

1.3.1 凝胶渗透色谱分析

使用Agilent 1260 Infinity Ⅱ型凝胶渗透色谱仪测试PCEs的数均分子量M_w、重均分子量M_n、分散性指数PDI和大单体转化率α. 洗脱相为0.1 mol/L的$NaNO_3$溶液，流速为1 mL/min，柱温为40 ℃. 用0.1 mol/L $NaNO_3$溶液将PCEs稀释至1.0%，经0.22 μm滤膜过滤后进行测试.

1.3.2 流动度

按照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定掺PCEs的水泥浆体的流动度. 水胶比m_W/m_C为0.29，PCEs掺量w_{PCEs}为0.100%(PCEs



(a) PCEs　　(b) PCEs with MAA　　(c) PCEs with BA

图1　PCEs的分子结构示意图

Fig. 1　Molecular structure diagram of PCEs

的折固质量与水泥质量之比).

1.3.3　流变参数

使用Brookfield公司DV2T-LV型旋转黏度计测试水泥浆体的流变参数.采用同心圆轴法,转子型号为LV-3C,圆柱型转子直径6 mm、高43 mm.为避免流动度对水泥浆体流变参数的影响,通过调节PCEs的掺量使所有水泥浆体的流动度均达到(280±5)mm,再进行流变试验.对水泥浆体的剪切速率-剪切应力曲线进行Bingham模型拟合,得到浆体的塑性黏度η和屈服应力τ_0.

1.3.4　PCEs在水泥表面的吸附量

使用岛津V-CPN型总有机碳分析仪进行测试.先将30.0 g水泥分别与15.0 g不同质量分数的PCEs溶液于50 mL离心管中混匀并离心;再用0.45 μm滤膜过滤上清液,将滤液用0.1 mol/L的HCl进行酸化,以除去无机碳;最后用去离子水稀释一定倍数,将所得溶液进行总有机碳测试.根据PCEs溶液和水泥浆体上清液中有机碳含量之差,得到PCEs在水泥表面的吸附量.

2　结果与讨论

2.1　凝胶渗透色谱分析

通过凝胶渗透色谱测试,得到了PCEs的重均分子量、数均分子量、分散性指数和大单体转化率,结果见表2.由表2可见:PCEs的重均分子量在39 600～76 100 g/mol之间,数均分子量在21 000～58 860 g/mol之间,分散性指数在1.29～2.09之间,大单体转化率均大于80.0%.这表明PCEs有良好的聚合效率.

2.2　PCEs对水泥浆体性能的影响

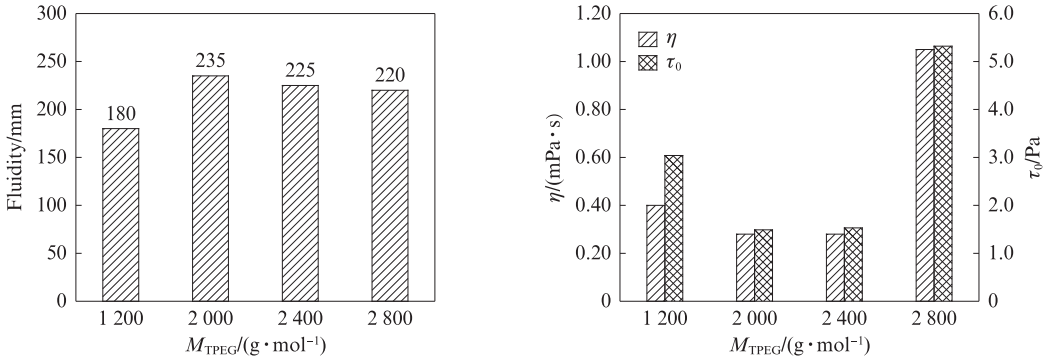
2.2.1　侧链长度对PCEs分散性能和水泥浆体黏度的影响

水泥浆体属于塑性流体,其黏度由两方面决定:一是破坏水泥颗粒间相互作用(絮凝等)形成网络结构所需的能量(屈服应力τ_0),二是克服剪切过程中溶液和颗粒惯性所消耗的能量(塑性黏度η)[12].可理解为,屈服应力的大小反映了水泥浆体从静止状态变为流动状态所需的能量,而塑性黏度代表维持水泥浆体流动所需的能量.单体TPEG的环氧乙烷单元数越多,其摩尔质量越大,合成的PCEs侧链长度越长.设定$n_{AA}/n_{TPEG}=4.0$、$w_{MPA}=0.4\%$,采用不同摩尔质量的TPEG单体和AA单体合成了不同侧链长度的PCEs.将其掺入水泥浆体后,对水泥浆体流动度和流变参数进行测试,结果见图2.由图2可见:随着TPEG摩尔质量的增大,掺加PCEs的水泥浆体流动度先增加后减小,当$M_{TPEG}=2\ 000$ g/mol时,水泥浆体流动度达到最大值235 mm;屈服应力和塑性黏度随TPEG摩尔质量增大先减小后增大,当$M_{TPEG}=2\ 000$ g/mol时,屈服应力和塑性黏度分别为1.49 Pa、0.28 mPa·s,此时水泥浆体开始流动所需的能量最小,在流动时的塑性黏度最小,故水泥浆体的流动度最大.

表2　PCEs的凝胶渗透色谱测试结果

Table 2　Gel permeation chromatography characterization of PCEs

PCEs	M_w/(g·mol^{-1})	M_n/(g·mol^{-1})	PDI	α/%
25TPEG4.0-M0.4	60 600	29 400	2.06	87.8
44TPEG3.5-M0.4	48 700	24 000	2.02	82.4
44TPEG4.0-M0.4	49 600	25 700	1.93	86.5
44TPEG4.0-M0.4-MAA	68 100	32 500	2.09	88.8
44TPEG4.0-M0.4-BA	39 600	25 100	1.58	93.8
44TPEG4.0-M0.5	47 800	27 500	1.73	91.5
44TPEG4.0-M0.6	76 100	58 860	1.29	87.5
44TPEG4.5-M0.4	53 500	28 900	1.85	85.6
44TPEG5.0-M0.4	54 300	29 500	1.84	87.5
53TPEG4.0-M0.4	42 100	21 000	2.00	82.8
62TPEG4.0-M0.4	48 900	26 700	1.83	80.9



(a) Fluidity (b) Rheological parameter

图2 PCEs侧链长度对水泥浆体流动度和流变参数的影响

Fig. 2 Effect of side-chain length of PCEs on fluidity and rheological parameters of cement pastes

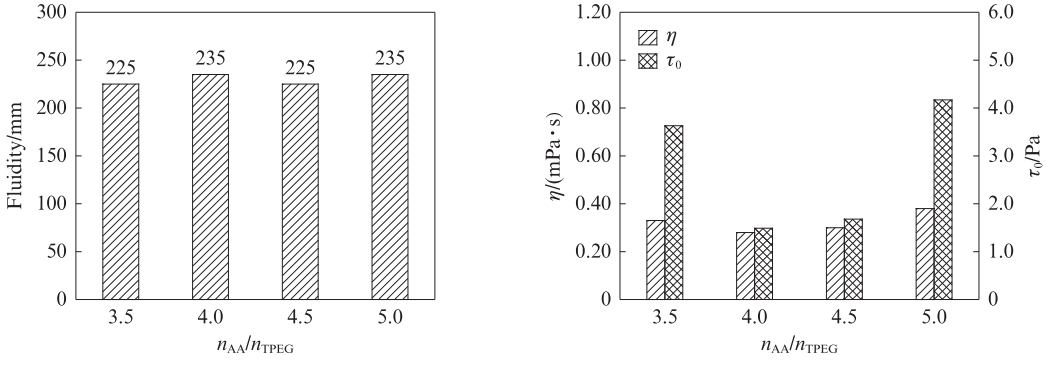
PCEs通过主链上的羧基与水泥颗粒表面的Ca^{2+}产生络合作用,吸附于水泥颗粒表面,通过同性电荷的排斥作用和侧链末端的空间位阻作用使相邻的水泥颗粒分散开,从而获得较好的流动性.若PCEs侧链过短,减水剂分散性能不佳,则水泥浆体的屈服应力和塑性黏度均较大;若PCEs侧链过长,吸附在水泥颗粒表面的PCEs的侧链末端发生明显蜷缩[13],侧链会通过氢键作用与部分自由水结合,限制侧链自由度,则使水泥浆体的屈服应力和塑性黏度仍较大;只有当PCEs的侧链长度合适时,水泥颗粒才能被PCEs较好地分散,此时浆体的屈服应力和塑性黏度最低,流动性最好.因此,在一定范围内,增加侧链长度可以使PCEs有更好的分散性能,有助于降低水泥浆体的屈服应力和塑性黏度,但若侧链过长,则不利于继续降低水泥浆体的屈服应力和塑性黏度.综上,当M_{TPEG}=2 000 g/mol(n=44)时,合成的PCEs具有中等侧链长度,水泥浆体流动度最大,屈服应力和塑性黏度最小,该PCEs的降黏效果最佳.

2.2.2 酸醚比对PCEs分散性能和水泥浆体黏度的影响

采用M_{TPEG}=2 000 g/mol的TPEG单体和AA单体,设定w_{MPA}=0.4%,酸醚比n_{AA}/n_{TPEG}为3.5、4.0、4.5和5.0,合成了不同酸醚比的PCEs.将其掺入水泥浆体后,对水泥浆体流动度和流变参数进行测试,结果见图3.由图3可见:随着PCEs酸醚比的增大,水泥浆体流动度无明显差异;当n_{AA}/n_{TPEG}=4.0、5.0时,水泥浆体的流动度达到最大值;水泥浆体的屈服应力和塑性黏度均随着酸醚比的增大先减小后增大;当酸醚比较小(n_{AA}/n_{TPEG}=3.5)时,PCEs的侧链较密集,主链负电荷密度降低,羧基与水泥表面Ca^{2+}的络合减少,使PCEs的吸附能力变差,分散性能不佳;当n_{AA}/n_{TPEG}=4.0时,水泥浆体的屈服应力和塑性黏度均最小;当n_{AA}/n_{TPEG}>4.0时,水泥浆体的屈服应力和塑性黏度均增加,尤其是当n_{AA}/n_{TPEG}=5.0时,虽然浆体的流动度较好,但浆体的塑性黏度增加幅度较大.可见,当n_{AA}/n_{TPEG}=4.0时,PCEs的降黏效果最佳.

2.2.3 MPA用量对PCEs分散性能和水泥浆体黏度的影响

采用M_{TPEG}=2 000 g/mol的TPEG单体和AA单体,设定n_{AA}/n_{TPEG}=4.0,MPA用量w_{MPA}为0.4%、0.5%和0.6%,合成了不同MPA用量的PCEs.将其

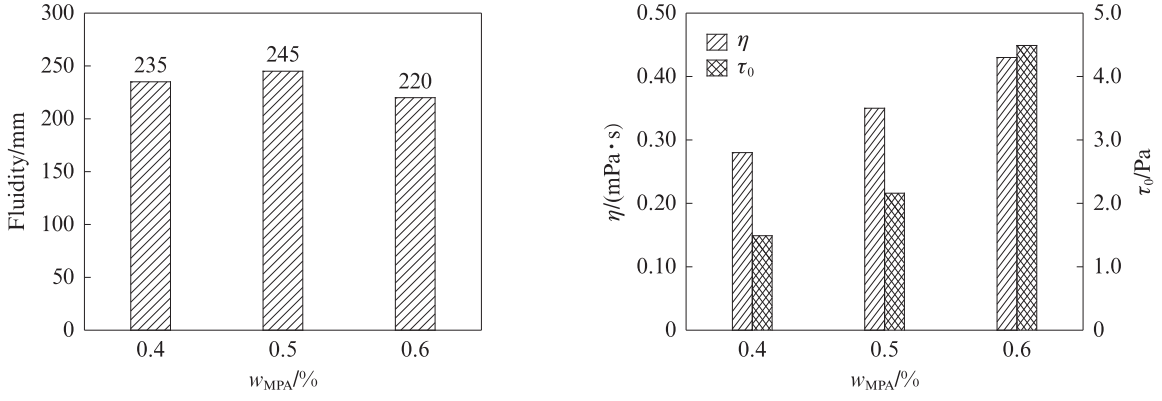


(a) Fluidity (b) Rheological parameter

图3 酸醚比对水泥浆体流动度和流变参数的影响

Fig. 3 Effect of acid ether-ratio of PCEs on fluidity and rheological parameters of cement pastes

掺入水泥浆体后,对水泥浆体流动度和流变参数进行测试,结果见图4.由图4可见:在本文测试范围内,水泥浆体流动度随着MPA用量的增加先增大后减小;当w_{MPA}=0.5%时,水泥浆体的流动度达到最大值245 mm,说明其初始分散性能最佳;随着MPA用量的增加,水泥浆体的屈服应力和塑性黏度均逐渐增加,当w_{MPA}=0.4%时,水泥浆体的塑性黏度最小.结合表2可知,与MPA用量为0.4%、0.5%的PCEs相比,w_{MPA}=0.6%的PCEs数均分子量和重均分子量增加了约1倍,由于三者侧链长度相同,故w_{MPA}=0.6%的PCEs主链长度较另外2种PCEs增长了1倍,降低了PCEs在达到相同流动度时在水泥表面的吸附量,增加了PCEs在水泥浆体液相中的相对含量,故w_{MPA}=0.6%时,水泥浆体的屈服应力和塑性黏度增加.综合考虑MPA用量对浆体分散性能和塑性黏度的影响,w_{MPA}取0.4%为宜.



(a) Fluidity　　(b) Rheological parameter

图4　MPA用量对水泥浆体流动度和流变参数的影响

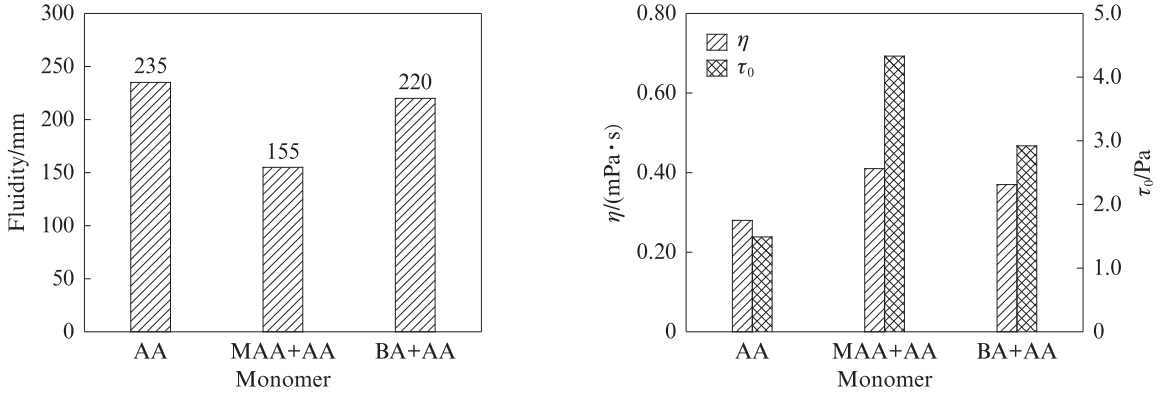
Fig. 4　Effect of MPA dosages of PCEs on fluidity and rheological parameters of cement pastes

2.2.4　功能性单体对PCEs分散性能和水泥浆体黏度的影响

采用M_{TPEG}=2 000 g/mol的TPEG单体,设定n_{AA}/n_{TPEG}=4.0、w_{MPA}=0.4%,单体组合为AA、MAA+AA、BA+AA,合成了不同主链结构的PCEs.将其掺入水泥浆体后,对水泥浆体流动度和流变参数进行测试,结果见图5.由图5可见:AA单体的PCEs分散性能最佳;与掺AA单体的PCEs浆体相比,掺MAA+AA、BA+AA单体组合的PCEs浆体流动度分别降低了34.0%、6.4%,MAA和BA的引入均使PCEs的分散性能下降;掺MAA+AA、BA+AA单体组合的PCEs浆体屈服应力和塑性黏度均比掺AA单体的PCEs浆体有较大幅度的增加,浆体流变参数与流动度有很好的相关性.综上,功能性单体MAA和BA的掺入会增大浆体的塑性黏度和屈服应力,对提高PCEs的分散性能和降黏效果无积极作用.

2.3　PCEs对水泥浆体黏度的影响机理

为探索PCEs分子结构对水泥浆体黏度的影响机理,测试了11种PCEs在不同掺量w_{PCEs}下在水泥颗粒表面的吸附量,结果见图6.



(a) Fluidity　　(b) Rheological parameter

图5　单体组合对水泥浆体流动度和流变参数的影响

Fig. 5　Effect of funtional monomers on fluidity and rheological parameters of cement pastes

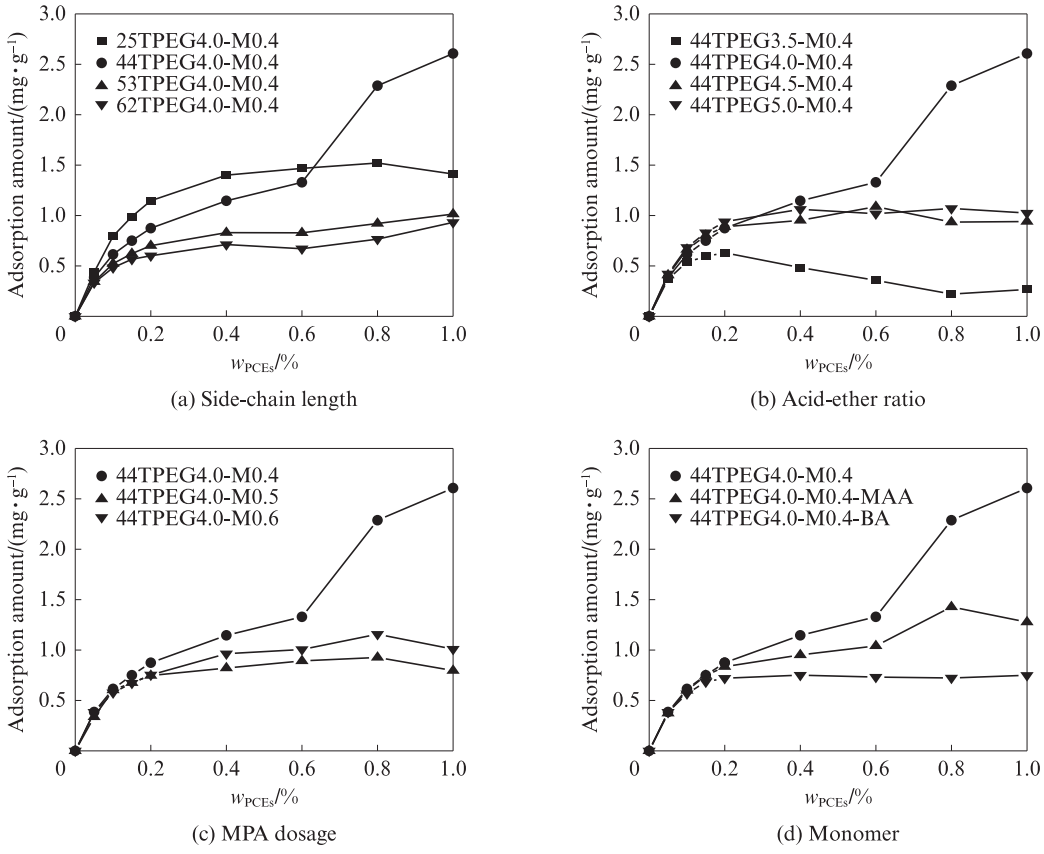


图6 PCEs在水泥颗粒表面的吸附曲线

Fig. 6 Adsorption curves of PCEs on surface of cement particles

PCEs在水泥浆体的碱性环境下脱去质子后带有负电荷,可通过静电引力吸附在水泥颗粒或水化产物表面带有正电荷的位置,当所有吸附位点被完全占据后,进一步增加PCEs的掺量,PCEs的吸附量不再继续增大,即认为达到饱和吸附,此时PCEs的吸附量即为饱和吸附量.由图6可见:当PCEs掺量从0%增加到0.200%时,PCEs在水泥颗粒表面的吸附量快速增加;当PCEs掺量从0.200%增加到0.400%时,PCEs的吸附量增长速率放缓;当PCEs掺量从0.400%增加至1.000%时,除44TPEG3.5-M0.4和44TPEG4.0-M0.4外,其他PCEs在水泥颗粒表面的吸附量趋于稳定,无显著变化;当酸醚比相同时,随着PCEs中侧链长度的增加,单位质量PCEs中羧基基团的占比逐渐降低,PCEs的负电荷量减少,导致PCEs在水泥表面的吸附量逐步减少.结合图2,对水泥浆体的屈服应力和塑性黏度来说,PCEs的侧链长度以及PCEs在水泥颗粒表面的吸附量共同起到重要作用.综上,当M_{TPEG}=2 000 g/mol时,合成的PCEs吸附量适宜.

此外,当w_{PCEs}>0.400%时,44TPEG4.0-M0.4在水泥颗粒表面的吸附量并未趋于饱和,而是持续增加;当w_{PCEs}=1.000%时,44TPEG4.0-M0.4在水泥颗粒表面的吸附量为2.607 mg/g.这可能是44TPEG4.0-M0.4在达到第一层饱和吸附后,出现了第二层吸附[14].PCEs分子在水泥颗粒表面达到第一层饱和吸附后,链间有尚未与水泥颗粒结合的COO^-,与溶液中水泥颗粒溶解出的游离Ca^{2+}进行络合,在水泥颗粒附近形成了Ca^{2+}层,这层Ca^{2+}成为溶液中PCEs的新吸附位点,形成双层吸附.

由图6还可以看出:当w_{PCEs}=0.200%时,44TPEG3.5-M0.4已在水泥颗粒表面达到饱和吸附;当w_{PCEs}>0.200%时,44TPEG3.5-M0.4在水泥颗粒表面的吸附量反而下降;与44TPEG4.0-M0.4相比,在相同流动度时,44TPEG3.5-M0.4的吸附量减少了0.108 mg/g.说明在酸醚比为3.5时,44TPEG3.5-M0.4与水泥颗粒的吸附并不牢固,吸附量不足导致水泥颗粒表面的水膜层厚度降低,水泥颗粒间的摩擦力增大.因此,当PCEs掺量增加时,水泥颗粒表面的44TPEG3.5-M0.4发生解吸附.

当水泥浆体流动度为(280±5)mm时,PCEs的掺量及其在水泥颗粒表面的吸附量见表3.结合图6和表3可见:随着MPA用量的增加,相同流动度的PCEs在水泥颗粒表面的吸附量及饱和吸附量下降;在相同流动度下,44TPEG4.0-M0.4在水泥颗粒表面

表3　水泥浆体流动度为(280±5)mm时PCEs的掺量及其在水泥颗粒表面的吸附量

Table 3　Dosages of PCEs and its adsorption amount on surface of cement particles under cement slurry fluidity of (280±5) mm

PCEs	w_{PCEs}/%	Adsorption amount/(mg·g^{-1})	PCEs	w_{PCEs}/%	Adsorption amount/(mg·g^{-1})
25TPEG4.0-M0.4	0.165	1.041	44TPEG4.0-M0.4-BA	0.118	0.618
44TPEG3.5-M0.4	0.118	0.572	44TPEG4.5-M0.4	0.124	0.744
44TPEG4.0-M0.4	0.120	0.680	44TPEG5.0-M0.4	0.105	0.704
44TPEG4.0-M0.5	0.112	0.638	53TPEG4.0-M0.4	0.124	0.581
44TPEG4.0-M0.6	0.115	0.616	62TPEG4.0-M0.4	0.127	0.536
44TPEG4.0-M0.4-MAA	0.140	0.723			

的吸附量增加,水膜层厚度适度增加,使颗粒间的移动较为容易,有利于降低浆体的塑性黏度;主链上MAA和BA的引入导致PCEs在水泥颗粒表面的饱和吸附量下降.在相同流动度下,MAA的引入使PCEs的酸醚比增大,主链的负电荷密度增大,进而导致PCEs在水泥颗粒表面的吸附量增加,而BA的引入实际上降低了主链的负电荷密度,减少了PCEs的吸附.

由此可见,当侧链长度相同时,PCEs的相对分子质量、酸醚比和功能性单体的改变,均影响其在水泥表面的吸附量.当吸附量适中时,水泥颗粒表面拥有适宜的水膜层厚度,水泥颗粒具有适宜的分散性且颗粒间摩擦力较小.

综上,当M_{TPEG}=2 000 g/mol、n_{AA}/n_{TPEG}=4.0、链转移剂用量为0.4%、单体为AA时,合成得到的PCEs分散性和降黏效果最佳.

3　结论

(1)聚羧酸系减水剂(PCEs)的空间位阻作用随着侧链长度的增加而增大,有较长侧链的PCEs的分散性能较强,但侧链长度超过一定值后易发生蜷缩,导致侧链末端的空间位阻作用减弱.且长侧链PCEs的负电荷量减少,减少了其在水泥颗粒表面的吸附量,从而使浆体塑性黏度增加.

(2)当在PCEs中引入功能性单体甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酸丁酯(BA)时,PCEs对水泥浆体的分散性能降低,PCEs在水泥颗粒表面的吸附量下降,颗粒间的摩擦力增大,浆体塑性黏度增加.

(3)当M_{TPEG}=2 000 g/mol、酸醚比n_{AA}/n_{TPEG}为4.0、链转移剂巯基丙酸(MPA)用量为0.4%以及单体为AA时,合成得到的重均分子量为49 600 g/mol的中等侧链长度PCEs具有良好的分散性能,且能有效降低水泥浆体的塑性黏度.

参考文献:

[1] WANG C, YANG C H, FANG L, et al. Preparation of ultra-high performance concrete with common technology and materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(4): 538-544.

[2] 王龙, 池寅, 徐礼华, 等. 混杂纤维超高性能混凝土力学性能尺寸效应[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(8):781-788.
WANG Long, CHI Yan, XU Lihua, et al. Size effect of mechanical properties of hybrid fiber ultra-high performance concrete[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8):781-788. (in Chinese)

[3] SHI C J, WU Z M, XIAO J F, et al. A review on ultra high performance concrete: Part Ⅰ. Raw materials and mixture design[J]. Construction and Building Materials, 2015, 101:741-751.

[4] 白静静, 王敏, 史才军, 等. 降粘性聚羧酸减水剂的设计合成及在低水胶比水泥-硅灰体系中的作用[J]. 材料导报, 2020, 34(3):6172-6179.
BAI Jingjing, WANG Min, SHI Caijun, et al. Design, synthesis of viscosity-reducing polycarboxylate superplasticizer and its influence on cement-silica fume paste with low water-binder ratio[J]. Materials Reports, 2020, 34(3):6172-6179. (in Chinese)

[5] 杨钱荣, 赵宗志, 张庆钊, 等. 若干因素对水泥砂浆流变性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(4):506-515.
YANG Qianrong, ZHAO Zongzhi, ZHANG Qingzhao, et al. Influence of several factors on rheological properties of cement mortar[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(4):506-515. (in Chinese)

[6] 高育欣, 杨文, 刘明, 等. 氨基酸改性耐泥聚羧酸减水剂的制备及其作用机理[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(6):1193-1199.
GAO Yuxin, YANG Wen, LIU Ming, et al. Preparation and mechanism of amino acid modified clay resistant polycarboxylate superplasticizers[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(6): 1193-1199. (in Chinese)

[7] 关文勋, 程冠之, 李旺, 等. 干燥条件对缓释型粉体聚羧酸减水剂性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(3):317-323.
GUAN Wenxun, CHENG Guanzhi, LI Wang, et al. Effect of drying condition on properties of slow-release powder polycarboxylate superplasticizers [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(3):317-323. (in Chinese)

[8] 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 Zhenping, LI Zuyue, PANG Min, et al. Slow-release effect of polycarboxylate superplasticizers with various functional groups[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3):263-269. (in Chinese)

(下转第117页)