

## 减缩型聚羧酸系减水剂的制备及机理

葛好升<sup>1,2</sup>, 孙振平<sup>1,2</sup>, 杨海静<sup>1,2</sup>, 郑琨鹏<sup>3</sup>, 张 挺<sup>1,2</sup>, 曹 永<sup>4</sup>

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;  
3. 中铁二院重庆勘察设计研究院有限责任公司, 重庆 400023; 4. 江苏诚意集团有限公司, 江苏 徐州 221699)

**摘 要:** 为了减少混凝土的收缩开裂、促进减缩型聚羧酸系减水剂的发展和应用, 采用水溶液自由基聚合法, 将异戊烯基聚氧乙烯醚(IPEG)、丙烯酸(AA)和丙烯酸丁酯(BA)等不饱和单体共聚合成了一种兼具分散性能和减缩性能的减缩型聚羧酸系减水剂(SR-PCE)。利用凝胶渗透色谱法和 Fourier 红外光谱法对 SR-PCE 的分子结构进行了表征, 并对其减缩机理进行了分析。结果表明: 所制备的 SR-PCE 的分子结构符合预先的设计; 在保证优良分散性能的前提下, 当 SR-PCE 分子结构中 IPEG、AA 和 BA 三者的摩尔比为 1:5:4 时, 减缩性能最佳。SR-PCE 发挥优良减缩作用的机理主要在于 2 个方面: 首先, 相比普通型聚羧酸系减水剂, SR-PCE 可以进一步降低水溶液的表面张力; 其次, SR-PCE 可以减少水泥石孔溶液中水的蒸发速率, 提高浆体对孔隙水的保持能力。

**关键词:** 分子结构设计; 自由基聚合; 减缩型聚羧酸系减水剂; 作用机理; 表面张力

中图分类号: TU528.024 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1293-09

网络出版时间: 2023-02-28



## Synthesis and Mechanism of Shrinkage-Reducing Polycarboxylate Superplasticizer

GE Haosheng<sup>1,2</sup>, SUN Zhenping<sup>1,2</sup>, YANG Haijing<sup>1,2</sup>, ZHENG Kunpeng<sup>3</sup>, ZHANG Ting<sup>1,2</sup>, CAO Yong<sup>4</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. CREEC (Chongqing) Survey, Design and Research CO., Ltd., Chongqing 400023, China; 4. Jiangsu Chengyi Group Co., Ltd., Xuzhou 221699, Jiangsu, China)

**Abstract:** To provide a theoretical reference for reducing the shrinkage and cracking of concrete and promoting the development and application of the shrinkage-reducing polycarboxylate superplasticizer, a shrinkage-reducing polycarboxylate superplasticizer (SR-PCE) with dispersion and shrinkage reducing properties was synthesized via free radical polymerization with isopentenyl polyoxyethylene ether (IPEG), acrylic acid (AA), butyl acrylate (BA) and other monomers. The molecular structure of SR-PCE was characterized by gel permeation chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy, and its shrinkage reduction mechanism was analyzed. The results show that the molecular structure of SR-PCE is a designed structure. The optimum shrinkage reducing performance of the synthesized PCE can be obtained at a molar ratio of IPEG:AA:BA of 1:5:4. The mechanism of SR-PCE with the optimum shrinkage reducing performance mainly is since SR-PCE can further reduce the surface tension of the solution rather than ordinary PCE, SR-PCE can reduce the evaporation rate of the pore solution of cement paste and improve the pore water retention.

**Keywords:** molecular structure design; free radical polymerization; shrinkage reducing polycarboxylate superplasticizer; mechanism; surface tension

随着土木建设工程对混凝土新拌阶段施工性能, 硬化后力学性能、体积稳定性和耐久性能要求

的不断提高, 聚羧酸系减水剂(PCE)除了要满足高减水率、高保坍等基本性能外<sup>[1-2]</sup>, 还需要积极应对和

收稿日期: 2022-10-26。 修订日期: 2022-11-03。

基金项目: 国家自然科学基金(52278272); 国家自然科学基金(52108240);  
上海市科学技术委员会(19DZ1202702 和 19DZ1201404); 上海市住房和城乡建设管理委员会(2021-001-002); 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: 葛好升(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 孙振平(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-26. Revised date: 2022-11-03.

First author: GE Haosheng (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1044703776@qq.com

Correspondent author: SUN Zhenping (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: grtshp@163.com

满足混凝土工程不断提出的其它新要求,如低引气性、抗泥性、降黏性、早强性、减缩性等<sup>[3-9]</sup>。其中,为减少混凝土因体积收缩而导致的开裂,提高混凝土结构的耐久性<sup>[10-13]</sup>,研制具有减小混凝土体积收缩功能的减缩型聚羧酸系减水剂,正在成为当前混凝土科研工作者研究的热点<sup>[14-15]</sup>。

很多研究结果和工程实践表明,PCE 相比传统高效减水剂(如萘系减水剂、氨基磺酸盐系减水剂等)对减少混凝土收缩开裂有较好的效果,但减少的幅度不大,减缩效果也难以同减缩剂相比,其减缩性能有待进一步提升<sup>[16-18]</sup>。路芳<sup>[19]</sup>研究了 PCE 溶液的表面张力和掺 PCE 水泥砂浆收缩的关系,发现降低 PCE 溶液的表面张力能够有效减小水泥砂浆的体积收缩,在此研究基础上制备了一种具有较低表面张力的减缩型聚羧酸系减水剂,发现掺加该减水剂制备的砂浆相比不掺减水剂的空白组砂浆和掺普通型 PCE 拌制的砂浆,28 d 干燥收缩分别降低了 19.7% 和 6.2%。Sugiyama 等<sup>[20]</sup>、缪昌文等<sup>[21]</sup>和李崇智等<sup>[22]</sup>等也利用 PCE 分子结构的可设计性,通过在 PCE 分子结构中接枝酯类、醚类等不同种类的减缩单体,制备了具有一定减缩性能的 PCE。然而,现有的研究中,有关减缩型聚羧酸系减水剂分子构效关系的研究较少,对减缩型聚羧酸系减水剂减水性能与减缩性能关系的研究以及作用机理的认识不够深入,产品减缩效果不理想。因此,针对减缩型聚羧酸系减水剂的研制与作用机理开展系统研究,具有重要的理论价值和现实意义。

本工作基于混凝土的收缩机理和聚羧酸系减水剂的合成理论<sup>[23-26]</sup>,选取了具有聚合活性且表面张力较低的丙烯酸丁酯(BA)[BA 分子中含有不饱和双键,其表面张力仅为 26.7 mN/m,远低于水的表面张力(约 72 mN/m)]作为减缩功能单体,通过水溶液自由基聚合法,制备一种兼具良好分散性能和优良减缩功能的减缩型聚羧酸系减水剂(SR-PCE),并对其分子结构进行了表征。通过对比分析 SR-PCE 与普通型聚羧酸系减水剂(O-PCE)的性能差异,对 SR-PCE 的减缩机理进行了详细探究。

## 1 实验

### 1.1 原材料

用于合成 PCE 的原料包括:异戊烯基聚氧乙烯醚(IPEG,数均分子量为 2 800),工业级;丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、巯基丙酸(3-MPA)、抗坏血酸(VC)和过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,质量分数为 30%),均

为分析纯;氢氧化钠(NaOH)溶液,去离子水。

用于制备水泥净浆和水泥胶砂的原材料主要包括:基准水泥,比表面积为 346 m<sup>2</sup>/kg,其主要化学组成和主要矿物相组成如表 1 所示;标准砂,细度模数为 2.7;市售仅具有减水功能的普通型聚羧酸系减水剂(O-PCE),固含量为 40%,推荐掺量为胶凝材料用量的 0.1%~0.2%;自制不同分子结构的 PCE,固含量为 40%;自来水。

采用饱和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液模拟水泥浆体的碱性孔溶液,用于测试掺有不同 PCE 碱溶液的蒸发速率。

表 1 基准水泥的化学组成和矿物相组成

Table 1 Chemical and mineralogical composition of cement

| Oxides                         | Mass fraction/% | Minerals                             | Mass fraction/% |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
| CaO                            | 62.98           | C <sub>3</sub> S                     | 59.38           |
| SiO <sub>2</sub>               | 22.28           | C <sub>2</sub> S                     | 15.59           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.12            | C <sub>3</sub> A                     | 7.28            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.19            | C <sub>4</sub> AF                    | 11.64           |
| SO <sub>3</sub>                | 2.39            | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 5.14            |
| MgO                            | 1.78            | Others                               | 0.97            |
| K <sub>2</sub> O               | 0.58            |                                      |                 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.24            |                                      |                 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.21            |                                      |                 |
| Others                         | 0.23            |                                      |                 |

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 PCE 的合成及结构表征

##### 1) 合成方法

按照  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})=1:1:3$ 、 $1:2:3$ 、 $1:3:3$ 、 $1:4:3$ 、 $1:5:3$ 、 $1:6:3$ 、 $1:7:3$  ( $n$  为物质的量)的比例分别称取 IPEG、AA 和 BA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、VC 和 3-MPA 的用量分别为单体总质量的 1.00%、0.15% 和 0.35%。向四口烧瓶中加入称量好的 IPEG 和去离子水,将其置于 45 °C 恒温水浴锅中,搅拌转速为 200~400 r/min,启动搅拌器使 IPEG 充分溶解;将 AA 和 BA 配制成“A 液”,3-MPA、VC 和去离子水配制成“B 液”;待 IPEG 完全溶解后,向四口烧瓶中一次性加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,启动自动滴加仪向四口烧瓶中均匀地滴加 A 液和 B 液;滴加完成后,补充去离子水使体系的固含量略大于 40%,继续保温搅拌 30 min;待体系冷却至室温,采用 NaOH 溶液调节 pH 值至 6~7,补充去离子水调节固含量为 40%,最终得到 PCE 母液。

##### 2) 结构表征

利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定 PCE 样品的重均分子量( $M_w$ )、数均分子量( $M_n$ )、多分散性指数( $\text{PDI}=M_w/M_n$ )和 IPEG 的转化率。采用 0.1 mol/L

$\text{NaNO}_3$  溶液作为洗脱液, 流速为 0.6 mL/min; 采用不同分子量的聚乙二醇(PEG)作为标准物质; 测试环境温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

利用 Fourier 变换红外光谱法(FTIR), 通过衰减全反射(ATR)对 PCE 的官能基团进行了分析, 仪器型号为 EQUINOX55, 波数范围为  $570 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。预先采用截留分子量为 7 000 的半透膜将 PCE 样品进行透析提纯, 然后置于  $45^\circ\text{C}$  的真空烘箱内烘至样品呈半固体状再进行测试。

**1.2.2 水泥净浆流动度** 按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》的规定测定水泥净浆的初始流动度。制备水泥净浆时, 水灰比为 0.29, PCE 的折固掺量分别为水泥质量的 0.10%、0.15%和 0.20%。

**1.2.3 水泥胶砂干燥收缩率** 制备水泥胶砂时, 灰砂比为 0.5, 调节用水量将基准组(掺 O-PCE 组)砂浆流动度控制在 130~140 mm 后, 固定水灰比为 0.24, O-PCE 及实验室自制 PCE 的折固掺量均为水泥质量的 0.15%。将水泥胶砂成型于两端带有铜钉、尺寸为  $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$  的试模中, 在标准养护室中[温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度大于 90%]带模养护 1 d 后脱模, 采用 SP-175 立式砂浆收缩膨胀仪测试试件的初始长度( $L_0$ ), 然后将试件置于干缩养护箱[温度为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(50 \pm 4)\%$ ]养护至规定龄期, 测量试件长度, 并计算干燥收缩率, 干燥收缩率的计算公式为:

$$S_t = \frac{(L_0 - L_t)}{144} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $S_t$  为水泥胶砂试体  $t(\text{d})$  龄期的干燥收缩率;  $L_0$  为试体脱模后 1 d 龄期的测量长度, mm;  $L_t$  为试体  $t$  龄期的测量长度, mm; 144 为试体有效长度, mm。

**1.2.4 PCE 溶液表面张力** 采用去离子水将 O-PCE 和 SR-PCE 分别配制成浓度为 0.1%、0.3%、0.5%、1.0%、3.0%、5.0%和 10.0%的溶液, 采用 QBZY 系列全自动表面张力仪通过铂金板法测定 PCE 溶液的表面张力值。

**1.2.5 水泥浆体孔溶液的蒸发速率** 将 PCE 溶解于饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中以模拟含有 PCE 的水泥浆体孔溶液。本研究中, 分别将 O-PCE 和 SR-PCE 溶解于饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中配制成浓度为 2%的溶液, 取 50 g 溶液加入直径为 105 mm 的培养皿中, 并置于 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(65 \pm 2)\%$ 的干燥箱中, 测试不同时间溶液的质量, 并通过下式计算溶液的蒸发

速率:

$$v = \frac{m_0 - m_a}{S \cdot a} \quad (2)$$

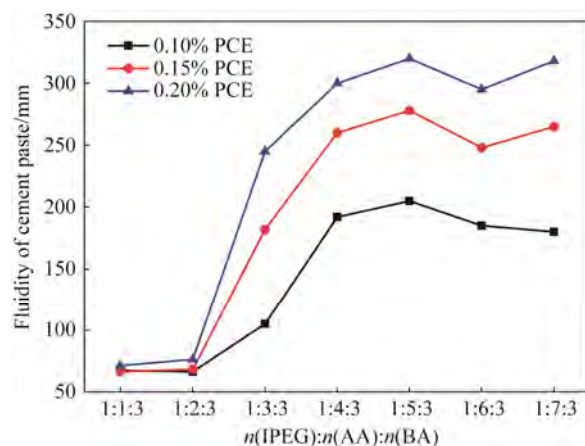
式中:  $v$  为溶液的蒸发速率,  $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ;  $m_0$  为溶液初始测试质量, g;  $m_a$  为溶液从初始开始,  $a$  时间段后的测试质量, g;  $S$  为培养皿的内口径面积,  $\text{cm}^2$ ;  $a$  为距离初始测试的间隔时间, h。

**1.2.6 孔隙水的迁移行为** 采用上海纽迈电子科技有限公司生产的型号为 PQ-001 低场核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )分析仪, 分别对掺加 O-PCE 和 SR-PCE 的水泥浆体以及参照组的水泥浆体在不同水化阶段孔隙水的存在状态及其变化进行分析。水泥浆体的水灰比为 0.29, O-PCE 和 SR-PCE 的折固掺量均为水泥质量的 0.15%。将向水泥中加入拌合水的时间记为 0 时刻, 水泥浆体制备完毕后, 立即取 12 g 水泥浆体加入核磁试验瓶中并密封, 在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下养护至规定时间后进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AA 对 PCE 分散性能影响

在水泥浆体碱性环境中, PCE 主链上的羧酸等基团电离脱去质子荷负电, 可锚固在水泥颗粒及水化产物表面荷正电的区域, PCE 的聚醚长侧链会产生空间位阻作用使颗粒相互排斥<sup>[27-30]</sup>, 因此, PCE 中羧酸等吸附基团是影响其分散性能的先决条件。为控制试验变量, 保证探究 AA 最佳用量时反应单体的体系为存在 BA 的三元体系, 故先引入一定量的 BA, 并固定  $n(\text{IPEG}):n(\text{BA})$  为 1:3, 进而探究 AA 用量对 PCE 分散性能的影响。试验结果如图 1 所示。



$n$  is in mole.

图 1 AA 对 PCE 分散性能的影响

Fig. 1 Effect of AA on dispersion performance of PCE

可以看出,当  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  分别为 1:1:3 和 1:2:3 时,水泥净浆在不同 PCE 掺量下均没有流动度,表明 AA 含量较低的 PCE 不具备分散性能。提高 AA 的用量后,水泥净浆流动度逐渐增大,且随着 PCE 掺量的提高,水泥净浆流动度显著增大。当  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  为 1:5:3 时,水泥净浆流动度在 3 种 PCE 掺量下均达到最大值,表明此合成工艺下所制备的 PCE 分散性能最好。进一步提高 AA 用量时,水泥净浆流动度变化不大,甚至出现小幅下降,这是因为此时 PCE 中 IPEG 的含量相对降低,空间位阻作用有所减弱。

## 2.2 BA 对 PCE 分散性能和减缩性能的影响

在 2.1 节的基础上,保持  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA})$  为 1:5,进一步详细探究合成工艺中 BA 用量对 PCE 分散性能和减缩性能的影响,结果分别如图 2 和图 3 所示。

由图 2 可以看出,当  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  为 1:5:0 时,水泥净浆流动度最大,随着 BA 用量的增加,水泥净浆流动度逐渐降低,当  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  为 1:5:5 时,水泥净浆流动度最小。不同 PCE 掺量下水泥净浆流动度的变化规律基本一致。这一试验结果表明,PCE 分子结构中 BA 占比超过一定范围后,其分散性能会显著降低。

由图 3 可以看出,在 PCE 分子结构中引入 BA 单体后,掺加 PCE 砂浆的干燥收缩率显著减小,且 PCE 分子结构中 BA 比例越大,砂浆的干燥收缩率越小,与掺加不含 BA 的 PCE [ $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  为 1:5:0] 的砂浆相比,当  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  为 1:5:4 时,掺加该 PCE 的砂浆其 3 d 和 7 d 干燥收缩率均减少 40% 以上,28 d 干燥收缩率减少 21.52%,60 d 干燥收缩率减小 9.80%。

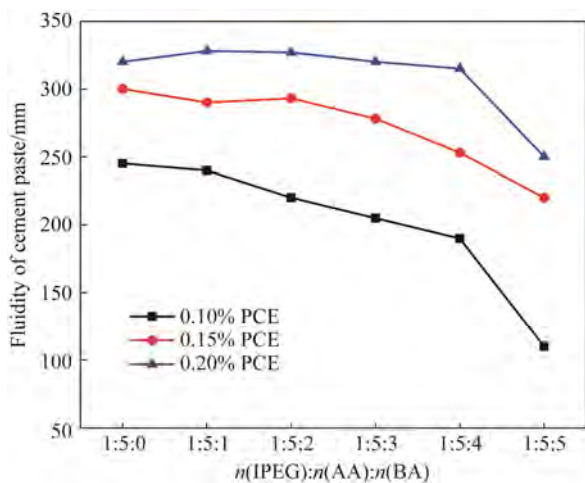


图 2 BA 对 PCE 分散性能的影响

Fig. 2 Effect of BA on dispersion performance of PCE

上述试验结果表明,当  $n(\text{IPEG}):n(\text{AA}):n(\text{BA})$  为 1:5:4 时,所制备的 PCE 兼具良好的分散性能和减缩性能,将其作为实验室自制的减缩型聚羧酸系减水剂(SR-PCE),进一步与市售 O-PCE 的减缩性能进行对比,试验结果如图 4 所示。可以看出,与掺加 O-PCE 的砂浆相比,掺加 SR-PCE 的砂浆其 3 d 和 7 d 干燥收缩率均减少约 60%,28 d 干燥收缩率减少了 20.76%,60 d 干燥收缩率减少了 10.31%,证明其减缩效果是优良的。

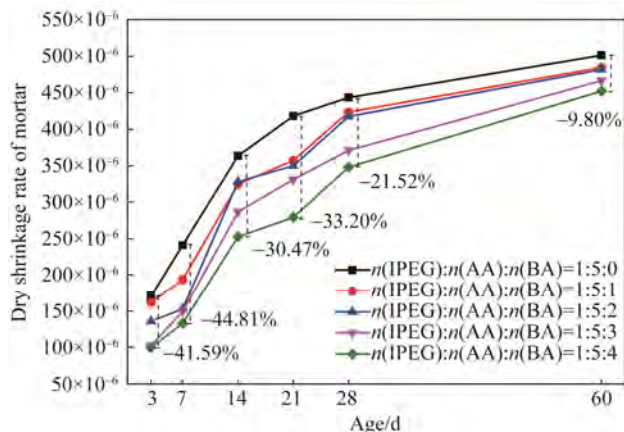


图 3 接枝不同 BA 比例的 PCE 对砂浆干燥收缩的影响

Fig. 3 Effect of PCE grafted with different BA ratio on drying shrinkage of mortar

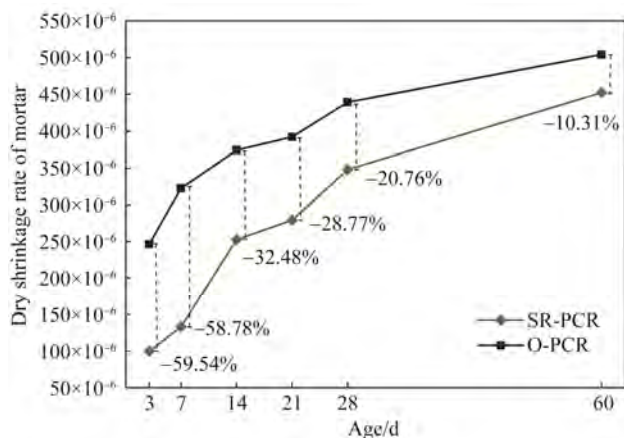


图 4 不同 PCE 对砂浆干燥收缩的影响

Fig. 4 Effect of different PCE on drying shrinkage of mortar

## 2.3 SR-PCE 分子结构表征

GPC 和 FTIR 对 SR-PCE 的分子结构表征结果分别如表 2 和图 5 所示。

由表 2 可知,所制备的 SR-PCE,其数均分子量和重均分子量分别为 30 500 和 51 900,处于 PCE 的常见分子量范围;多分散性指数为 1.7,表明 SR-PCE 的分子量分布较为集中,均一性良好;大单体 IPEG 的转化率为 88.3%,表明聚合反应进行得较为完全。

表 2 SR-PCE 的 GPC 表征结果  
Table 2 GPC test results of SR-PCE

| $M_n$  | $M_w$  | $PDI(M_w/M_n)$ | Conversion rate of IPEG/% |
|--------|--------|----------------|---------------------------|
| 30 500 | 51 900 | 1.7            | 88.3                      |

图 5 中, 在  $3\ 000\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$  范围内, 未出现不饱和烯烃 C—H 吸收峰, 表明未发生聚合反应的单体在提纯过程中已被完全去除。在  $3\ 200\sim 3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 882\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 112\ \text{cm}^{-1}$  处, 分别出现了存在于 IPEG 单体中的羟基(—OH)、甲基(—CH<sub>3</sub>)和醚基(—C—O—C—)的特征吸收峰, 表明 IPEG 单体成功接枝到 PCE 分子中;  $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$  处为 AA 中羧酸基团(—COO<sup>-</sup>)的伸缩振动峰, 表明 AA 成功接枝到 PCE 分子中; 与不含 BA 的 PCE[n(IPEG):n(AA):n(BA)] 为 1:5:0 相比, SR-PCE 在  $1\ 145\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 BA 中酯羰基(—COOC—)的反对称伸缩振动峰。

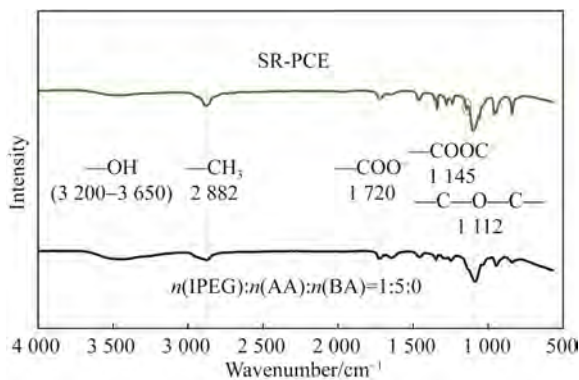


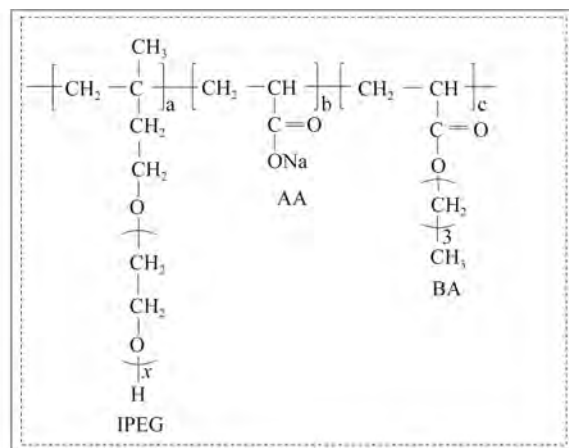
图 5 SR-PCE 的 FTIR 谱  
Fig. 5 FTIR spectra of SR-PCE

上述表征结果充分表明, IPEG、AA 和 BA 成功发生聚合反应, 所制备的 SR-PCE 的分子结构如图 6 所示。

## 2.4 SR-PCE 减缩机理分析

根据混凝土收缩理论中的毛细管张力学说<sup>[31-32]</sup>: 在混凝土的浆体内部和集料—浆体界面存在大量直径为  $0.03\sim 1\ 000\ \mu\text{m}$  的毛细孔; 毛细孔中的水会随着水泥水化的消耗或者水分迁移扩散而减少。一方面, 当毛细孔中的水由水饱和状态变为水不饱和状态时, 会导致毛细孔产生负压引起混凝土体积收缩; 另一方面, 随着孔溶液液面下降形成弯月面, 由于表面张力的存在, 孔溶液会对毛细孔壁施加一个与毛细管力大小相等、方向相反的反作用力, 也会导致混凝土发生体积收缩<sup>[33]</sup>。图 7 为毛细管张力学说示意图<sup>[34]</sup>。

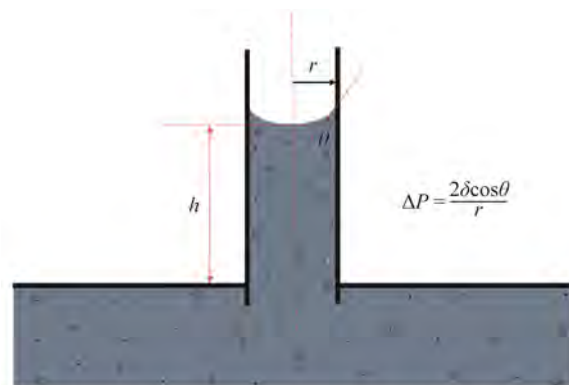
根据已有的文献[8, 15, 19, 24]推断 SR-PCE 是通过改变水泥浆体中液相的表面张力和蒸发速率并



“a”, “b” and “c” are the polymerization number of each polymerization monomer in PCE, and “x” is the polymerization degree of polyethylene glycol in IPEG, and all of them are positive integer.

图 6 SR-PCE 的分子结构示意图

Fig. 6 Molecular structure schematic of SR-PCE



In the formula:  $\Delta P$  is the additional pressure produced by meniscus;  $\delta$  is the surface tension of pore solution;  $\theta$  is the contact angle between pore solution and capillary wall;  $r$  is the pore radius.

图 7 毛细管张力学说示意图

Fig. 7 Schematic diagram of capillary tension theory

影响水泥浆体中液相的迁移变化行为来实现其减缩效果的。

2.4.1 表面张力 由 Laplace 方程<sup>[34]</sup>可知, 毛细孔中孔溶液弯月面产生的附加压力大小为  $\frac{2\delta\cos\theta}{r}$ 。

在毛细孔半径和接触角一定的情况下, 降低孔溶液的表面张力可以有效降低孔溶液对毛细孔的作用力, 进而减少混凝土的体积收缩。不同浓度的 O-PCE 和 SR-PCE 溶液的表面张力测试结果如图 8 所示。

可以看出, 掺加 2 种 PCE 均可以大幅降低水的表面张力, 与 O-PCE 溶液相比, SR-PCE 溶液的表面张力更低。因此, SR-PCE 溶液较低的表面张力是其具有减缩性能的主要原因之一。进一步地, 当

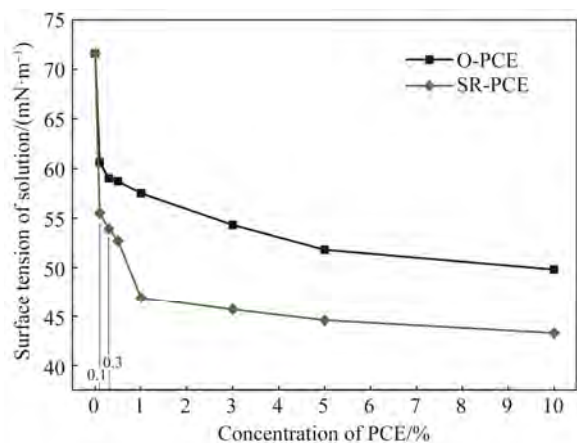


图8 不同浓度的 O-PCE 和 SR-PCE 溶液的表面张力

Fig. 8 Surface tension of O-PCE and SR-PCE solutions in different concentrations

溶液浓度小于 1% 时, SR-PCE 溶液的表面张力随着浓度的增加而显著降低; 当溶液浓度大于 1% 时, 随着浓度的增加, SR-PCE 溶液的表面张力降低幅度趋缓。这一结果表明, SR-PCE 在某一最佳掺量范围内即可提供较好的减缩效果, 这也解释了为何随着 PCE 掺量的增加, 混凝土的收缩性能并不能得到进一步的改善<sup>[35]</sup>。

**2.4.2 蒸发速率** 采用饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液模拟水泥浆体孔溶液的碱性环境, 分别向其中加入 O-PCE 和 SR-PCE, 探究 2 种 PCE 对水泥浆体孔溶液蒸发速率的影响, 结果如从图 9 所示。

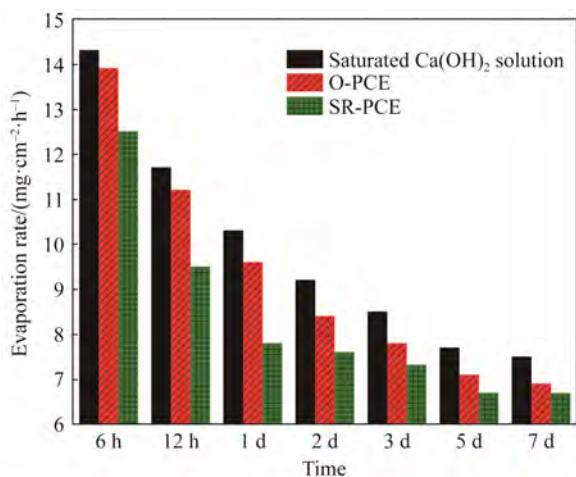


图9 掺有 SR-PCE 和 O-PCE 的碱溶液蒸发速率测试

Fig. 9 Evaporation rate test of alkali solution mixed with SR-PCE and O-PCE

从图 9 可以看出, O-PCE 和 SR-PCE 的加入均减少了饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液的蒸发速率, 且 SR-PCE 的作用效果更为显著。PCE 作为一种表面活性剂,

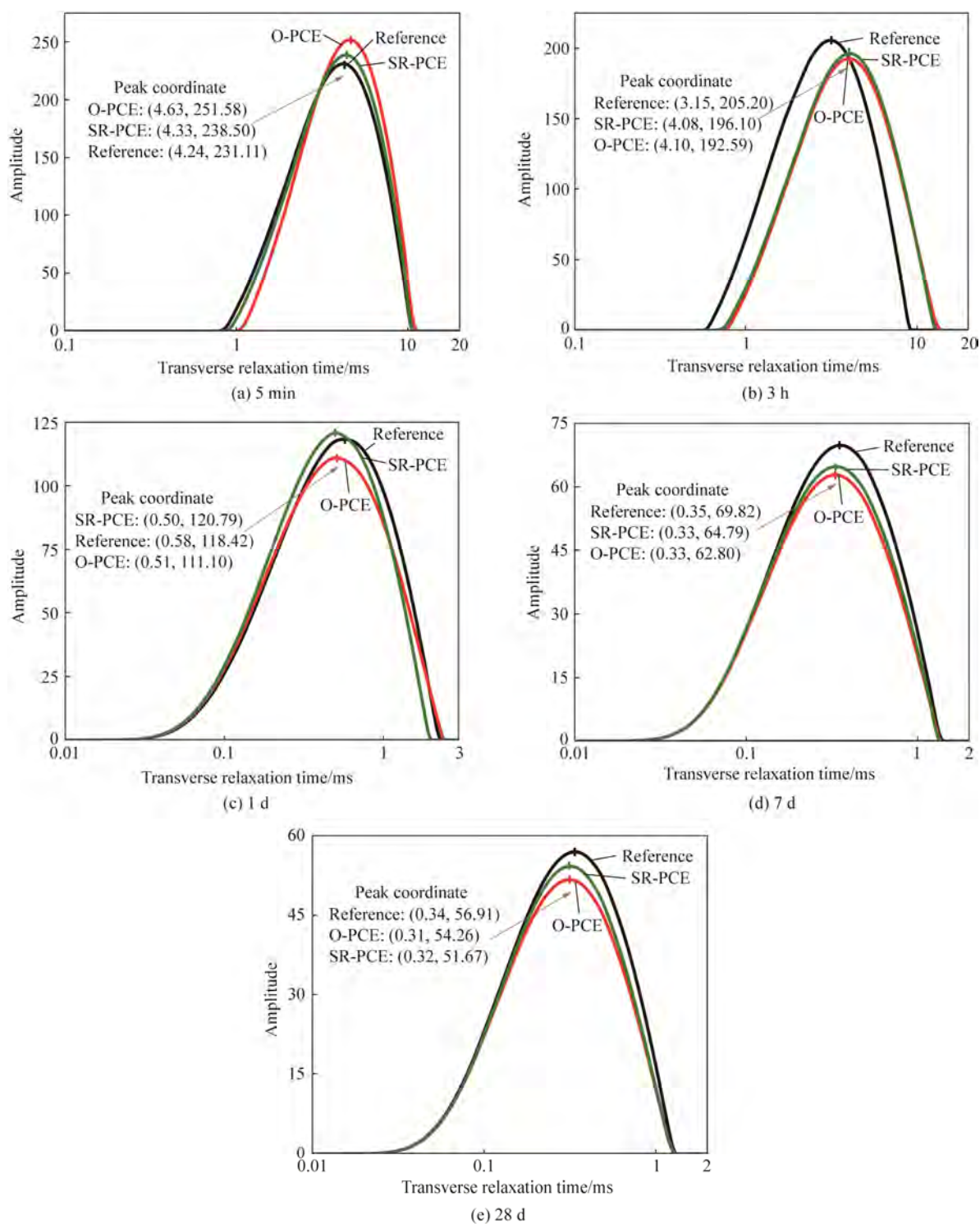
其分子结构中含有羧酸基团和羟基等亲水性基团, 可与水分子结合形成氢键, 从而抑制水分子向空气中逸散, 减少水分的蒸发。此外, 在 SR-PCE 中, 由 BA 单体引入的酯基在碱性环境下会发生水解, 生成丁醇和丙烯酸盐, 释放出更多的羧酸基团和羟基, 因此其作用效果更为显著<sup>[36–37]</sup>。

从图 9 还可以看出, 随着测试时间的延长, 3 组饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液的蒸发速率均逐渐降低, 并且 2 组含有 PCE 的饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液的蒸发速率逐渐接近。一方面, 随着测试时间的增加, 非密闭环境下空气中的  $\text{CO}_2$  会与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生化学反应生成  $\text{CaCO}_3$  (监测过程中发现 3 组溶液逐渐变得浑浊), 抵消了部分水分蒸发的质量损失, 导致测得的蒸发速率逐渐降低。另一方面, SR-PCE 中酯基的水解是可逆反应, 随着水解程度的提高, 溶液中羧酸根离子和丁醇的浓度逐渐增大, 水解反应最终达到动态平衡, 溶液中羧酸根离子和羟基的数量趋于稳定, 含有 SR-PCE 的饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液的蒸发速率不再显著减缓。

**2.4.3 孔隙水迁移变化** 根据先前的研究结果<sup>[38–39]</sup>,  $^1\text{H-NMR}$  可以很好地表征水泥浆体中不同微环境中的水的信息, 可以用来识别化学结合水、吸附水、孔隙水以及自由水的含量及其变化情况。其中, 信号峰的强度及峰面积可以反映水的多少, 横坐标  $T_2$  弛豫时间可以反映不同微环境中的水的自由度, 可以据此对所测试水所处的微环境进行鉴别研究。 $^1\text{H-NMR}$  中,  $T_2$  弛豫时间越短, 表明所测试的水分子在其所处环境中的自由度越小, 水分子所在孔隙的孔径也就越小。由于混凝土的体积收缩与其孔结构和孔隙水变化密切相关, 因此对  $T_2$  弛豫时间小于 20 ms 的孔隙水的  $^1\text{H-NMR}$  进行测试分析, 结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出, 随着水化的持续, 3 个试样孔隙水的峰值强度逐渐减小, 峰位置也在逐渐左移, 这分别表明 3 个试样的孔隙水含量在不断减少, 孔径也在不断变小。由水泥水化硬化过程可知, 随着水泥的水化, 浆体中的孔隙水被不断地消耗变少, 水化产物不断生成, 并进行互相搭接、填充孔隙, 使得浆体结构逐渐变得密实, 孔径也逐渐减小。

从细节来看, 图 10a 中, 当水泥与水混合 5 min 时, 3 组试样的信号峰峰强从大到小依次为掺加 O-PCE 的试验组、掺加 SR-PCE 的试验组和不掺加 PCE 的参照组, 分析其原因, 这是因为掺加 O-PCE 和 SR-PCE 的水泥浆体具有更好的分散性, 水泥颗

图 10 掺加 SR-PCE 和 O-PCE 的水泥浆不同水化阶段的  $^1\text{H-NMR}$  测试Fig. 10  $^1\text{H-NMR}$  test of cement slurry mixed with SR-PCE and O-PCE at different hydration stages

粒在水中得以充分分散, 因此  $^1\text{H-NMR}$  测试的“孔隙水”(此时水泥浆还处于浆体状态, 未形成真正意义上的孔隙,  $^1\text{H-NMR}$  测试的水分子为包裹在水泥颗粒上并填充于水泥颗粒间的水分子)也就更多, 峰强也就更大。之后, 随着水化时间增加, 参照组的峰值强度逐渐超过了掺加 O-PCE 和 SR-PCE 试验组

的, 这是由于参照组的水泥颗粒由于分散性较差, 参与水化的水泥颗粒少于掺加 PCE 试验组的, 对孔隙水的消耗较少,  $^1\text{H-NMR}$  测得的剩余孔隙水也就更多, 因此, 随着时间的增加, 参照组的孔隙水的峰值强度高出了掺 PCE 试验组的峰值强度。从图 10b 可以看出, 水泥与水拌合后 3 h 时, 参照组峰位置

对应的  $T_2$  弛豫时间相比于掺加 PCE 的试验组的更短, 表明此时“孔隙水”所在的孔隙孔径更小。分析认为这是因为 PCE 具有一定的缓凝效果<sup>[40–43]</sup>。3 h 时, 参照组的水泥浆体相比于掺加 PCE 试验组更接近“凝结”状态, “孔隙水”的自由度程度更小, 因此  $^1\text{H-NMR}$  测试结果表征出的参照组的“孔径”也就越小。之后, 参照组峰位置对应的  $T_2$  弛豫时间逐渐大于掺加 PCE 的试验组的。这是因为随着水泥的凝结硬化, 掺加 PCE 的试验组由于水泥颗粒分散性好水化更充分。因此硬化后的结构更密实, 孔径更小。

对比掺加 SR-PCE 试验组和掺加 O-PCE 试验组的  $^1\text{H-NMR}$  测试结果可以发现: 水泥与水拌合后 5 min 时, 掺加 SR-PCE 试验组的峰值强度低于掺加 O-PCE 试验组的峰值强度; 3 h 后, 掺加 SR-PCE 试验组的峰值强度开始逐渐高于掺加 O-PCE 试验组的。其峰位置对应的  $T_2$  弛豫时间始终略小于或者等于掺加 O-PCE 试验组的, 表明掺加 SR-PCE 的试验组在保证浆体内部具有较小孔径和较密实的结构下对孔隙水的消耗更少, SR-PCE 可以提高孔隙水的保持能力。这也是 SR-PCE 具有较好减缩效果的一个重要原因。

### 3 结论

1) 采用 IPEG、AA 和 BA 等原料通过自由基共聚合成了一种兼具分散性能和减缩性能的减缩型聚羧酸系减水剂。采用 GPC 和 FTIR 对其分子结构进行表征, 表明合成的减缩型聚羧酸系减水剂符合预先设计的分子结构, 且其分子均一性好, 合成转化率高。

2) 分子结构设计表明, 在保证优良分散性能的前提下, 当分子结构中 IPEG、AA 和 BA 三者的摩尔比为 1:5:4 时, 合成的减缩型聚羧酸系减水剂减缩性能最佳, 且其减缩效果要优于普通型聚羧酸系减水剂的减缩效果。

3) 减缩型聚羧酸系减水剂具备优良减缩性能的原因主要包含 2 个方面: 首先, 相比普通型聚羧酸系减水剂, 减缩型聚羧酸系减水剂能够进一步降低水溶液的表面张力; 其次, 减缩型聚羧酸系减水剂可以减少水泥浆体孔溶液中水的蒸发速率, 提高水泥浆体对孔隙水的保持能力。

#### 参考文献:

[1] 廖昌文, 冉千平, 洪锦祥, 等. 聚羧酸系高性能减水剂的研究现状及发展趋势[J]. 中国材料进展, 2009, 28(11): 36–45, 53.

- MIAO Changwen, RAN Qianping, HONG Jinxiang, et al. Mater China (in Chinese), 2009, 28(11): 36–45, 53.
- [2] 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. J Build Mater (in Chinese), 2022, 25(3): 263–269.
- [3] 赵苏, 吴娇颖, 张晓. 低引气缓凝型聚羧酸减水剂的性能研究[J]. 混凝土, 2012(9): 43–46.
- ZHAO Su, WU Jiaoying, ZHANG Xiao. Concrete (in Chinese), 2012(9): 43–46.
- [4] 李彬, 王玲. 聚羧酸减水剂抗泥性的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1852–1858.
- LI Bin, WANG Ling. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1852–1858.
- [5] 刘尊玉, 杜可禄, 侯欢欢. 抗泥降黏型聚羧酸减水剂的制备与性能研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(5): 138–141.
- LIU Zunyu, DU Kelu, HOU Huanhuan. New Build Mater (in Chinese), 2020, 47(5): 138–141.
- [6] WEN X D, FENG L, HU D Y, et al. Effect of side-chain length in polycarboxylic superplasticizer on the early-age performance of cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2019, 211: 26–32.
- [7] 黄伟, 周佳敏, 衷从浩, 等. 早强型聚羧酸系减水剂对基准水泥早期水化的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(4): 1211–1221.
- HUANG Wei, ZHOU Jiamin, ZHONG Conghao, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2022, 41(4): 1211–1221.
- [8] 冉千平, 刘加平, 廖昌文, 等. 减缩抗裂型混凝土超塑化剂的性能及其作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2006(12): 1537–1541, 1546.
- RAN Qianping, LIU Jiaping, MIAO Changwen, et al. J Chin Ceram Soc, 2006(12): 1537–1541, 1546.
- [9] 张建, 毛倩瑾, 王子明, 等. 减缩型聚羧酸减水剂提高混凝土早期抗裂性的作用研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(10): 3359–3365.
- ZHANG Jian, MAO Qianjin, WANG Ziming, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(10): 3359–3365.
- [10] 徐峰. 混凝土开裂的原因及预防[J]. 混凝土及加筋混凝土, 1988(6): 21–24.
- XU Feng. Concr Reinf Concr (in Chinese), 1988(6): 21–24.
- [11] 彭卫兵, 何真, 梁文泉. 粉煤灰对混凝土开裂行为的影响及评价[J]. 建筑材料学报, 2004(3): 317–322.
- PENG Weibing, HE Zhen, LIANG Wenquan. J Build Mater (in Chinese), 2004(3): 317–322.
- [12] 李飞, 詹炳根. 内养护剂、膨胀剂、减缩剂对高强混凝土早期收缩的影响[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2016, 39(9): 1254–1259.
- LI Fei, ZHAN Binggen. J Hefei Univ Technol: Nat Sci Ed (in Chinese), 2016, 39(9): 1254–1259.
- [13] 钱晓倩, 詹树林, 方明晖. 减缩剂与减水剂的相容性研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005(1): 77–81, 108.
- QIAN Xiaolian, ZHAN Shulin, FANG Minghui. J Zhejiang Univ: Eng Sci (in Chinese), 2005(1): 77–81, 108.
- [14] 孙振平, 张建锋, 王家丰. 本体聚合法制备保塑-减缩型聚羧酸系减水剂[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2016, 44(3): 389–394.
- SUN Zhenping, ZHANG Jianfeng, WANG Jiafeng. J Tongji Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2016, 44(3): 389–394.
- [15] 张妮. 减缩型聚羧酸减水剂的合成与作用机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- ZHANG Ni. Research on synthesis and reaction mechanism of shrinkage-reducing polycarboxylate superplasticizer (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

- [16] 钱晓倩, 詹树林, 方明晖, 等. 减水剂对混凝土收缩和裂缝的负影响[J]. 铁道科学与工程学报, 2004, 1(2): 19–25.  
QIAN Xiaolian, ZHAN Shulin, FANG Minghui, et al. J Railway Sci Eng (in Chinese), 2004, 1(2): 19–25.
- [17] 刘丽霞, 杨长辉. 掺聚羧酸减水剂的高强混凝土塑性收缩与抗裂性能研究[J]. 混凝土, 2009(10): 80–82.  
LIU Lixia, YANG Changhui. Concrete (in Chinese), 2009(10): 80–82.
- [18] 钱晓倩, 詹树林, 方明晖, 等. 减水剂对混凝土早期收缩和总收缩的影响[J]. 混凝土, 2004(5): 17–20.  
QIAN Xiaolian, ZHAN Shulin, FANG Minghui, et al. Concrete (in Chinese), 2004(5): 17–20.
- [19] 路芳. 减缩型聚羧酸减水剂的制备与作用机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013.  
LU Fang. The preparation and action mechanism of the shrinkage-reducing polycarboxylate based superplasticizer. (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2013.
- [20] SUGIYAMA T, OHTA A, TANAKA Y. Shrinkage reduction type of advanced superplasticizer[C]//CANMET/ACI/JCI international conference on recent advances in concrete technology, Tokushima, Japan, 1998: 189–200.
- [21] 缪昌文, 冉千平, 刘加平, 等. 减缩、抗裂型接枝共聚物混凝土超塑化剂及其制备方法[P]. CN Patent, CN100526248C, 2006-04-30.  
MIAO C W, RAN Q P, LIU J P, et al. Shrinkage-reducing and anti-cracking concrete superplasticizer and its preparation (in Chinese). CN Patent, CN100526248C, 2006-04-30.
- [22] 李崇智, 曹莹莹, 牛振山, 等. 减缩型聚羧酸系减水剂 SRPC-7 的合成与性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2021(2): 5–7, 12.  
LI Chongzhi, CAO Yingying, NIU Zhenshan, et al. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2021(2): 5–7, 12.
- [23] TRAN N P, GUNASEKARA C, LAW D W, et al. A critical review on drying shrinkage mitigation strategies in cement-based materials[J]. J Build Eng, 2021, 38: 102210.
- [24] 刘凯. 含不同减缩基团减缩型聚羧酸减水剂研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.  
LIU Kai. Study on shrinkage reducing polycarboxylate superplasticizer with different shrinkage reducing monomers (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [25] RAJABIPOUR F, SANT G, WEISS J. Interactions between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solution[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(5): 606–615.
- [26] 屈晓玲, 姜振生, 王世生, 等. 丙烯酸丁酯接枝改性汉麻秆芯粉的研究[J]. 化学与粘合, 2020, 42(6): 409–413.  
QU Xiaoling, JIANG Zhensheng, WANG Shisheng, et al. Chem Adhesion (in Chinese), 2020, 42(6): 409–413.
- [27] WINNEFELD F, BECKER S, PAKUSCH J, et al. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29(4): 251–262.
- [28] YAMADA K, TAKAHASHI T, HANEHARA S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 197–207.
- [29] 高瑞军, 吕生华. 聚羧酸系减水剂的构性关系及其作用机理研究[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 57–60.  
GAO Ruijun, LV Shenghua. Mater Rep (in Chinese), 2012, 26(3): 57–60.
- [30] DALAS F, NONAT A, POURCHET S, et al. Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 21–30.
- [31] 宋少民, 王林. 混凝土学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2013: 118–121.  
SONG Shaomin, WANG Lin. Concrete Technology (in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2013: 118–121.
- [32] TAZAWA E I, MIYAZAWA S. Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(2): 281–287.
- [33] 唐晓博, 孙振平, 赵国强, 等. 混凝土减缩剂的研究现状与发展前景[J]. 粉煤灰综合利用, 2017(4): 54–58, 68.  
TANG Xiaobo, SUN Zhenping, ZHAO Guoqiang, et al. Fly ash Comprehen Util (in Chinese), 2017(4): 54–58, 68.
- [34] 王中平, 孙振平, 金明. 表面物理化学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2015: 20–25.
- [35] 缪昌文, 冉千平, 刘加平, 等. 多功能型梳形共聚物超塑化剂的减缩机理[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(3): 320–324.  
MIAO Changwen, RAN Qianping, LIU Jiaping, et al. J Build Mater (in Chinese), 2010, 13(3): 320–324.
- [36] 李慧群, 姚燕, 王子明, 等. 羧酸酯水解速率对缓释型聚羧酸超塑化剂分散性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 246–252.  
LI Huiqun, YAO Yan, WANG Ziming, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 246–252.
- [37] 王芳, 张力冉, 孔祥明, 等. 聚羧酸减水剂分子结构中丙烯酸酯单元的缓释机理及其温度敏感性[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 173–180.  
WANG Fang, ZHANG Liran, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 173–180.
- [38] JI Y L, SUN Z P, YANG X, et al. Assessment and mechanism study of bleeding process in cement paste by <sup>1</sup>H low-field NMR[J]. Constr Build Mater, 2015, 100: 255–261.
- [39] JI Y L, SUN Z P, YANG J B, et al. NMR study on bleeding properties of the fresh cement pastes mixed with polycarboxylate (PCE) superplasticizers[J]. Constr Build Mater, 2020, 240: 117938.
- [40] 王子明. 聚羧酸系高性能减水剂制备性能与应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 153–154.  
WANG Ziming. Synthesis Performance and Application of Polycarboxylate Superplasticizer (in Chinese). Beijing: China Building Industry Press, 2009: 153–154.
- [41] 卢子臣. 不同官能团有机外加剂对水泥水化的影响规律及机理分析[D]. 北京: 清华大学, 2017.  
LU Zichen. Effect of chemical admixtures with different functional groups on cement hydration and the mechanisms (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [42] 刘从振, 范英儒, 王磊, 等. 聚羧酸减水剂对硫铝酸盐水泥水化及硬化的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(4): 625–629.  
LIU Congzhen, FAN Yingru, WANG Lei, et al. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(4): 625–629.
- [43] 王成启, 高海浪, 田峻源. 聚羧酸高性能减水剂对水泥水化热的影响[J]. 混凝土, 2018(11): 1–4, 8.  
WANG Chengqi, GAO Hailang, TIAN Junyuan. Concrete (in Chinese), 2018(11): 1–4, 8.