

磺化改性聚羧酸减水剂吸附行为的分子动力学模拟

管佳男¹, 刘少静¹, 刘 晓², 朱海堂¹

(1. 河南工程学院土木工程学院, 郑州 451191; 2. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 聚羧酸减水剂(PCE)的吸附行为是其性能发挥的关键, 但现有的研究缺少从原子或分子尺度上揭示其吸附机制。采用全原子分子动力学(MD)模拟研究磺化改性 PCE(PAA-g-PALS)和传统结构 PCE(PAA-g-HPEG)在水泥浆体环境下的构象及界面连接的结构、动力学和稳定性的差异。结果表明: 水泥浆环境下 PAA-g-HPEG 和 PAA-g-PALS 分别趋于梳状和网络状构象; 磺化改性分散了 PCE 与基底的结合点的分布, 提高了 PCE 与基底的结合力, 使聚合物朝远离基底方向伸展, 显著增大渗透体积(增大约 132.64%)。本研究结果不仅从原子水平上为 PCE 的作用机制提供新的见解, 还为促进水泥基材料高性能发展提供理论依据。

关键词: 聚羧酸减水剂; 磺化改性; 吸附; 界面; 分子动力学模拟

中图分类号: TU528.042.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3283-08

网络出版时间: 2024-08-29



聚羧酸减水剂(PCE)由聚电解质主链(带有阴离子基团)和非离子聚乙二醇(PEG)侧链^[1-2]组成, 具有较高的分散性和优异的减水率^[3], 是混凝土的重要组成部分。PCE 主要通过主链上的吸附基团吸附在水泥颗粒表面, 侧链向溶液中伸展提供的空间位阻作用打破絮凝结构, 从而改善了水泥基材料的分散性。因此, PCE 的吸附行为是其性能发挥的关键因素。

PCE 的吸附过程受电荷密度^[4]和 PCE 分子与 Ca^{2+} ^[5]的结合强度的控制, 因此较多的研究通过实验或者经验公式去理解 PCE 在颗粒表面的吸附过程^[6-7], 且聚合物的构象特点被认为是影响吸附过程的重要因素^[8-9]。从作用机理方面来说, PCE 侧链提供的空间排斥效应是其分散及其稳定性的主要作用机制^[10-11], 因此侧链特征是影响 PCE 性能的重要影响因素。尽管之前的研究报道了磺化改性 PCE 具有更优异的分散保持性^[12], 但是并未深入研究侧链磺化改性对吸附行为的影响机制。另外, PCE 的吸附行为涉及有机相和无机相之间的界面相互作用(决定材料性能的主导因素)。因此, 为了更有效的实现 PCE 对水泥基材料的性能控制, 仍然需要更深入的

原子或分子尺度上的研究(尤其是 PCE 侧链变化引起的界面相互作用的改变)。

PCE 尺寸相对较小, 很难以实验和经验的方式确定 PCE 与水泥基材料的界面作用机理, 因此越来越多的研究者关注到了分子动力学(MD)模拟这一微观水平上研究溶液和液-固界面上聚合物分子的构象性质的有力工具。然而, 模拟系统中包含许多原子和环境因素, 需要非常庞大的计算才能得出可靠的结果, 因此现有的研究较多采用缩小 PCE 分子量^[13-14]或个别离子(如 Ca^{2+})环境下^[15]进行的。因此, 采用 MD 模拟研究完整尺寸 PCE 分子在水泥孔隙溶液中的构象以及颗粒界面上的吸附行为是十分必要的。

基于本课题组之前报道的磺化改性 PCE(PAA-g-PALS)和传统结构 PCE(PAA-g-HPEG)性能的研究结果^[12], 通过 MD 模拟研究了 2 种 PCE 在水泥浆体溶液环境中的分子构象变化, 并采用表面特征与水泥类似且性能稳定的方解石(104)作为基底研究了颗粒和聚合物之间的界面连接的组成、结构、稳定性和机制。所进行的 MD 模拟完整体现了 PCE 分子结构的全尺寸特征和浆体实际环境, 为更好地

收稿日期: 2024-02-11。 修订日期: 2024-04-18。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52302020); 国家自然科学基金面上基金项目(52372020); 河南省高等学校重点科研项目(24A560004); 河南省科技攻关项目(242102230138);

第一作者: 管佳男(1988—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2024-02-11. Revised date: 2024-04-18.

First author: GUAN Jianan (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jiananguan@yeah.net

理解 PCE 和水泥颗粒之间的界面相互作用提供了理论参考。

1 实验

1.1 聚合物

具有相同重复单元数的磺化改性 PCE 及传统结构 PCE 的分子结构式及分子结构参数分别如图 1 和表 1 所示^[12]。

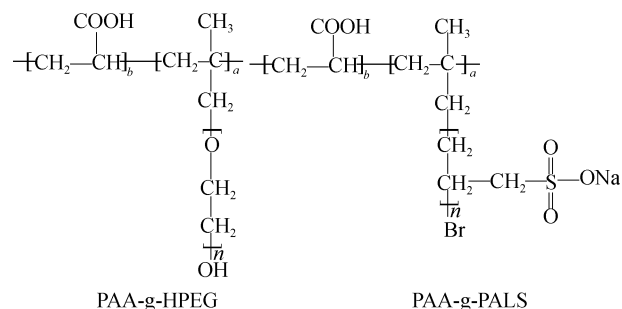


图 1 PAA-g-PALS 和 PAA-g-HPEG 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of PAA-g-PALS and PAA-g-HPEG

表 1 不同聚合物的分子量参数

Table 1 Molecular mass(M_w)parameters of different polymers

Sample	$M_w/$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w of backbone/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Repeating unitschain n
HPEG	1 496		32
PALS-C=C	4 015		32
PAA-g-HPEG	39 844	6 432	22
PAA-g-PALS	93 697	6 271	22

1.2 全原子分子动力学模拟

采用方解石(104)作为基底, 所有全原子分子动力学模拟(MD)均是使用 Gromacs-4.6.7 软件包进行, 选用带有 RESP 电荷^[16]的 Oplsaa 力场^[17], 基底采用 UFF 力场。该系统配置是 298 K 的松弛液体^[18]。将 2 个程序生成的聚合物分子放入溶液盒子中, 系统平衡 MD 模拟的总运行时间为 20 ns(依据势能曲线确定)的 NPT 过程。溶液环境模拟采用 3 000 个水分子。使用松弛系统作为初始配置。正如在系统松弛 MD 之前一样, 使用终止梯度为 100 kJ/(mol·nm)的最陡下降复合方案进行能量最小化。用 Nose'-Hoover 恒温器^[19]将平衡温度维持在 298 K, 并在 3 个维度上施加周期性边界条件。粒子网格-Ewald 方法^[20-21]用于计算相对容差为 1×10^{-6} 的远距离静电。将 1 nm 的截止距离应用于实际空间 Ewald 相互作用(van der Waals 相互作用也使用相同的截止距离)。LINCS 算法^[22]被应用于约束氢原子的键长。使用跳越算法^[23], 时间步长为 1 fs。

模拟孔溶液的离子质量浓度参考文献[24]设

定, 主要的离子及其质量浓度设置如表 2 所示。为使溶液中电荷平衡采用 Cl^- 进行平衡。

表 2 模拟孔溶液主要离子种类及其质量浓度(pH=12)

Table 2 Types and mass concentrations of main ions in simulated pore solution (pH=12)

Ca^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}
2 216	95	555	1 220

2 结果与讨论

2.1 水泥孔溶液环境下 PCE 的分子构象

由于 PCE 分子的实际构象除了与其自身的结构特点有关, 外部环境对其构象的变化也具有重要的影响, 因此, 在进行 MD 模拟时选取水泥孔溶液环境条件。

2.1.1 PCE 的回转半径及构象 把 PCE 链放入水泥溶液环境盒子中进行 20 ns 的动力学模拟, 做出模拟构型图如图 2a 所示。其中蓝色为 C 原子, 红色为 O 原子, 黄色为 S 原子, 白色为 H 原子, 为便于观察构象已省略去水分子及离子。

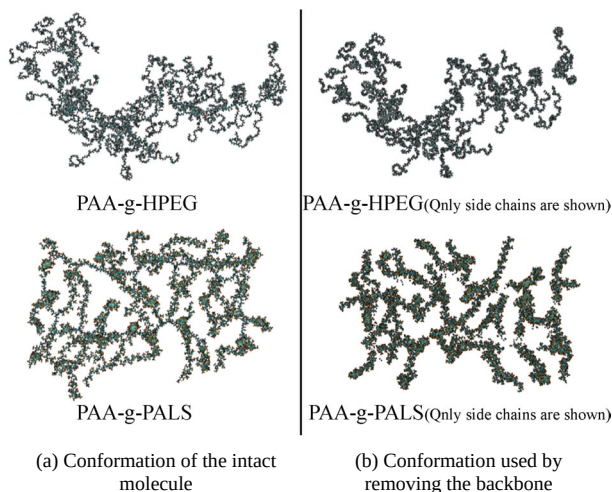
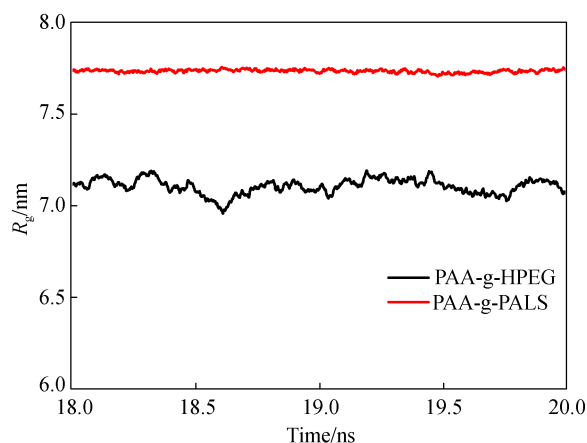


图 2 梳形聚合物在水泥溶液中的构象

Fig. 2 Conformation of comb polymer in cement solution

由图 2a 可见, PAA-g-HPEG 分子的少部分侧链会卷曲到主链上, 大部分会形成卷曲的蘑菇状, 主要是由于 HPEG 在离子浓度较高的条件下渗透压增大导致的蜷缩。PAA-g-PALS 分子的所有侧链均没有卷曲到主干上, 主链弯曲整体呈现网状分布, 主要是分子内存在 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 与钙结合导致侧链与侧链、侧链与主链可能存在相互搭接、大量未与钙结合的阴离子基团相互间的静电排斥作用最终导致成网络状构象。

在水泥溶液环境下, 通过 MD 模拟 2 种 PCE 的回转半径(R_g)如图 3 所示。

图 3 PCE 的 R_g 值Fig. 3 Turning radius (R_g) of PCE

由图 3 可见,在水泥溶液条件下, PAA-g-HPEG 和 PAA-g-PALS 的回转半径分别为 7.1 nm 和 7.8 nm,主要是由于 PAA-g-PALS 的侧链上因带有大量的 $-\text{SO}_3^-$ 具有较强的静电斥力阻碍链间的团聚,而 PAA-g-HPEG 的侧链不具有带电基团无法形成较强的静电斥力作用,因此 PAA-g-PALS 的回转半径大于 PAA-g-HPEG。

2.1.2 PCE 的侧链与主链的相互作用 正如 2.1.1 节结果所示,侧链的卷曲、侧链与主链的相互缠结导致聚合物的构象和回转半径有差异。为更清晰的观察侧链与主链的相互作用,现将在水泥溶液条件下模拟的聚合物构象存在和省略主链的构象如图 2b 所示。由图 2b 可见, PAA-g-HPEG 分子显示全部和仅显示侧链时,其整体构象略有差别,出现较少的侧链和主链相互分离,大部分的侧链卷曲呈“蘑菇”状甚至相互叠加,说明溶液条件下侧链 HPEG 呈现卷曲并与主链缠结的趋势。PAA-g-PALS 分子显示全部和仅显示侧链时,其整体构象也略有不同,侧链与侧链间既存在连接部分也有独立存在部分,溶液条件使侧链之间、侧链与主链间出现少量的缠结现象。综上可知,在溶液条件下, PAA-g-PALS 主链与侧链彼此作用较小表现出更大的主侧链分离,而 PAA-g-HPEG 主链与侧链由于络合作用、氢键或渗透压变化导致作用力稍大表现为侧链弯曲甚至覆盖主链。

尽管离子盐对带相反电荷表面上多离子吸附的影响已在实验^[25]和理论^[26]中得到了广泛的研究,但关于离子盐的添加,特别是多价反离子的添加如何影响类似带电表面附近的多离子吸附的研究报道很少。图 4 显示了在 MD 模拟中钙离子与聚合物作用的构型,其中棒状结构中蓝色为 C 原子,红色为 O

原子,黄色为 S 原子,白色为 H 原子,黄色球为 Ca 离子,为了方便观察,作图时水分子和其他离子溶质已经隐去。

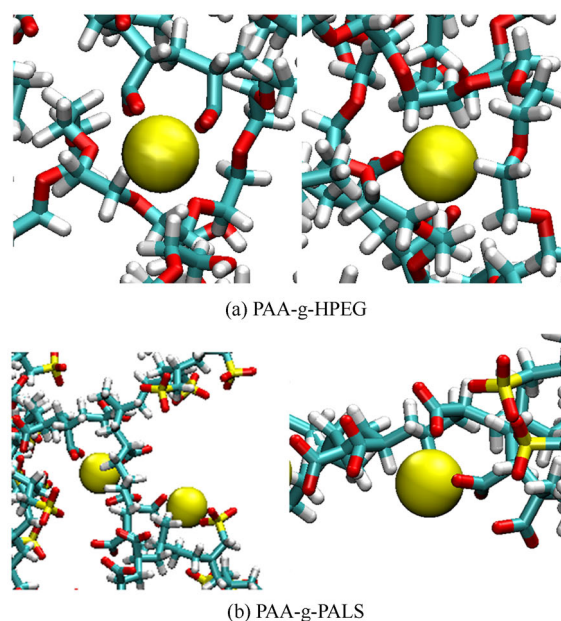


图 4 钙离子与聚合物作用的构型

Fig. 4 Configuration of interaction between calcium ion and polymer

根据先前的研究^[27],水与高亲水性 $-\text{COO}^-$ 基团之间通过氢键的形成而产生的强相互作用可能直接或间接地影响聚合物链周围反离子的分布。当在水和 $-\text{COO}^-$ 之间形成氢键时,水的氢原子和 COO^- 的氧原子之间的距离小于正常氢键长度。这意味着水和高度亲水的 $-\text{COO}^-$ 之间通过氢键的形成和 $-\text{COO}^-$ 周围形成的贝壳状水分子层进行了强烈的相互作用。当链溶剂化程度较弱时,则 Ca^{2+} 更容易穿过贝壳状水层与 $-\text{COO}^-$ 相互作用,使链段间彼此接近的概率增大。由图 4 可知, PAA-g-HPEG 主要是主链上的 $-\text{COO}^-$ 与 Ca^{2+} 相互作用,因此 PAA-g-HPEG 侧链与主链的缠结并不是由于侧链与 Ca^{2+} 的相互作用使其彼此接近,更可能是渗透压条件下的链段卷曲或链段间和链段内形成氢键键导致的交织^[28]。PAA-g-PALS 仅有少量吸附基团与 Ca^{2+} 结合(有极少的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 结合同一个钙离子),较多的吸附基团并未与 Ca^{2+} 结合,同时其分子内具有相当多的同种电荷基团使其具有更大的分子内斥力,因此在溶液中主侧链呈彼此更远离的网络状。

2.2 PCE 与基底的界面连接

2.2.1 PCE 与基底的界面连接构象 MD 模拟的一个优点是 PCE 构象的时间演化可以在原子水平

上可视化。图 5a 显示了水泥孔溶液环境下, 吸附稳定后界面处 PCE 的构象。构型图中蓝色为 C 原子, 红色为 O 原子, 黄色为 S 原子, 白色为 H 原子, 为了方便观察, 作图时溶剂和其他离子溶质已经隐去。

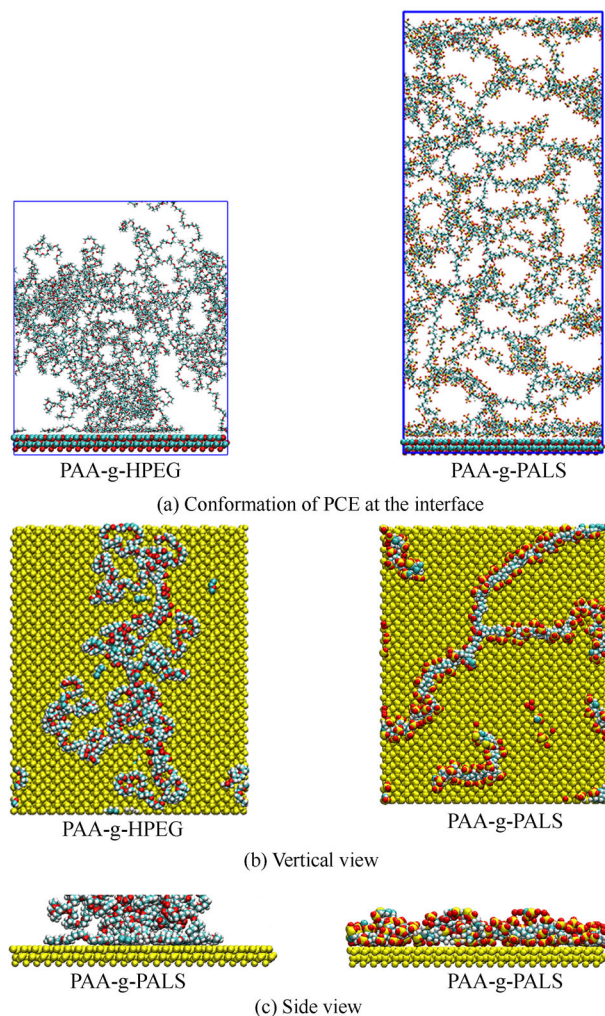


图 5 PCE 与基底的界面连接

Fig. 5 Interface connecting the PCE with the substrate

由图 5a 可见, 2 种同为梳形聚合物的 PCE 在基底表面的吸附构象显现出显著差异, 主要原因是侧链离子属性的改变引起构象的变化。PCE 的吸附是由聚合物、水分子、反离子和表面原子之间熵相互作用与聚合物、水分子和反离子的熵变化之间的一种相当微妙的竞争决定的。因此, 虽然在本工作的模拟设置中, 所有的单键 COOH 基团或 $\text{—SO}_3\text{Na}$ 都以单键 —COO^- 或 —SO_3^- 的形式脱质子化, 但并非所有的 —COO^- 或 —SO_3^- 都吸附在基底表面。

此外, 侧链 HPEG 也会吸附在基底上(尽管数量很少), 可能是 HPEG 上的 —C—O—C 与基底表面的羟基钙形成较弱的氢键所致。有意思的是, 在 PAA-g-PALS 分子结构上吸附能力较强的 —COO^- 并

没有比吸附能力较弱的 —SO_3^- 表现出更有利的吸附, 显现出单独侧链(带有 —SO_3^-)平躺吸附而主链(带有 —COO^-)和其他侧链均向溶液中伸展。出现上述现象的原因可能是由其构象导致的, PAA-g-PALS 在溶液中呈网络状构象, 具有 —COO^- 的主链被大量具有 —SO_3^- 的侧链包围, 尽管 —SO_3^- 与钙离子的络合能力较弱, 但其静电引力足以让其优先吸附在基底表面(位置优势)。

为详细地了解聚合物在基底表面的二维维度的结合, 取与基底结合的链段的水平剖面图如图 5b 所示。其中构型图中棒状结构中蓝色为 C 原子, 红色为 O 原子, 黄色为 S 原子, 白色为 H 原子, 基底上黄色球为 Ca 原子, 为了方便观察, 作图时溶剂、其他离子溶质及基底除钙原子外的其他原子已经隐去。

由图 5b 可见, 在视野范围内, PAA-g-HPEG 几乎看不到单独的链段存在, 基本趋于多个链段重叠出现, 主要与主侧链的缠结相关。相对于 PAA-g-HPEG, PAA-g-PALS 链段趋于更分散的状态(彼此距离较远), 甚至是以单独的链段存在, 可能是其内部同种电荷的静电斥力导致相邻的吸附基团很难就近吸附。基于上述结果, 可知 PAA-g-HPEG 与基底的结合点趋于集中分布, 而 PAA-g-PALS 与基底的结合点呈现较为分散的分布(尽管与基底结合位点较少, 但是其分布的范围较广), 上述结果可以通过吸附构象的不同来理解。

为更清晰地观察 PCE 与基底的连接, 选取连接部分的垂直剖面图如图 5c 所示。其中构型图中棒状结构中蓝色为 C 原子, 红色为 O 原子, 黄色为 S 原子, 白色为 H 原子, 基底上黄色球为 Ca 原子, 为了方便观察, 作图时溶剂、其他离子溶质及基底除钙原子外的其他原子已经隐去。

由图 5c 可见, PAA-g-HPEG 的部分羧基较为平整地紧贴在基底表面, 一部分羧基在远离基底方向分布, 更直观地证明了部分羧基并未吸附。从吸附 PAA-g-PALS 的剖面图可以直观地看到, 视野中仅看到大量的 —SO_3^- 紧挨着基底表面, 并未看到 —COO^- 出现, 意味着 —COO^- 均在远离基底表面存在, 即 PAA-g-PALS 的主链并未吸附。另外, 结合能是影响解吸的重要因素, 而 PCE 在水泥颗粒表面的吸附符合 Langmuir 动态吸附, 因此 PAA-g-PALS 与基底的解吸过程的受结合能的影响可能更显著。

2.2.2 PCE 与基底界面连接的结合力 吸附在方解石表面上的 PCE 分子的相互作用强度可以通过

结合能表示, 其模拟计算公式如(1)和式(2)所示。

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{base} + \text{water} + \text{ions}} + E_{\text{PCE} + \text{water} + \text{ion}}) + E_{\text{water} + \text{ion}} \quad (1)$$

$$E_{\text{binding energy}} = -E_{\text{total}} \quad (2)$$

其中: E_{total} 为模拟系统的总势能; $E_{\text{base} + \text{water} + \text{ions}}$ 和 $E_{\text{PCE} + \text{water} + \text{ion}}$ 分别为没有 PCE 分子的系统和没有方解石晶体的系统的势能; $E_{\text{water} + \text{ion}}$ 为溶液中离子和水分子的势能。当结合能的值较大时, 表示 PCE 分子与方解石晶体之间的相互结合更强。根据式(1)和式(2)计算 2 种 PCE 与基底的结合能如图 6 所示。

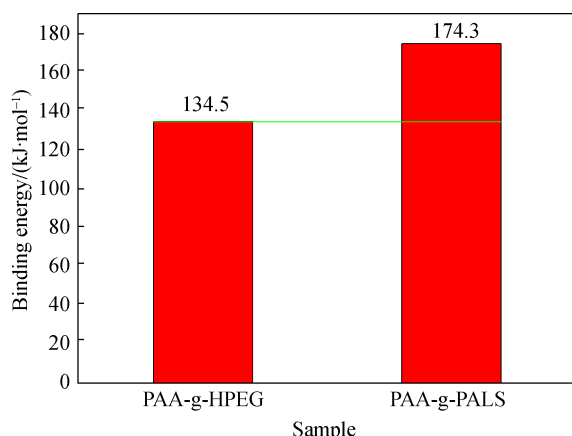


图 6 PCE 与基底的结合能

Fig. 6 Binding energy between PCE and substrate

由图 6 可以清楚地看出, 2 种 PCE 与基底的结合能由大到小顺序为 PAA-g-PALS, PAA-g-HPEG。根据图 5b 可见, PAA-g-PALS 主要靠侧链上—SO₃⁻ 的静电引力吸附在方解石表面, 且多以整条侧链平躺式吸附, 具有多个吸附位点, 因此, 具有较强的结合能。另外, PCE 在水泥颗粒表面的吸附符合 Langmuir 动态吸附, PAA-g-HPEG 在水泥颗粒表面上吸附-解吸循环的速率大于 PAA-g-PALS(结合能越大越不容易脱附)。

2.2.3 PCE 在基底表面的溶剂化层 尽管通过吸附模型可以计算出 PCE 在颗粒表面的吸附层厚度(b), 但是这种计算仍是一个平均值, 很难在分子水平上反应 PCE 在颗粒表面的真实形貌, 因此, 通过 MD 模拟计算出单个 PCE 分子在颗粒表面厚度(z)及吸附的 PCE 对整个基底表面的覆盖率(c)如表 3 所示。

由表 3 可知, 颗粒表面上单个 PAA-g-HPEG 和 PAA-g-PALS 分子的垂直高度分别为 6.8 nm 和 19.7 nm, 即磺化改性 PCE 的厚度显著高于传统结构 PCE, 证明了聚合物构象对其吸附层至关重要。

另外, 上述面积覆盖率结果: PAA-g-PALS 覆盖率小于 PAA-g-HPEG。相对于 PAA-g-HPEG, 尽管在图 5c 中 PAA-g-PALS 的结合点面积较大, 但是却表现出较小的面积覆盖率, 主要是因为其在垂直与颗粒表面方向的伸展更显著(单个分子厚度显著增大, 19.7 nm)。

表 3 基底表面 PCE 的尺寸及面积覆盖率

Table 3 Size and coverage rate of PCE on substrate surface

Sample	z/nm	Coverage rate/%
PAA-g-HPEG	6.8	26.4
PAA-g-PALS	19.7	21.2

z is vertical height.

由于 PCE 在水泥颗粒表面既有水平方向的覆盖又有垂直方向的伸展, 为进一步评价 PCE 在水泥颗粒表面的覆盖, 可以同时考虑平行和垂直于表面的 PCE 跨维度尺寸^[29], 称为 H_{xy} 与 H_z , 它们由式(3)和式(4)给出:

$$H_{xy} = \left[\langle \max(x_i) - \min(x_i) \rangle + \langle \max(y_i) - \min(y_i) \rangle \right] / 2 \quad (3)$$

$$H_z = \langle \max(z_i) - \min(z_i) \rangle \quad (4)$$

其中: $\max(x_i/y_i/z_i)$ 和 $\min(x_i/y_i/z_i)$ 分别为 $x_i/y_i/z_i$ 的最大值和最小值; i 为运行指标。渗透体积(V)用于进一步估计被吸附的 PCE 的厚度, 其定义为表面占有面积和吸附层厚度的乘积。用一个长方体近似它:

$$V_p = H_{xy}^2 H_z \quad (5)$$

从概念上讲, V 比 b 、 z 更接近于吸附层厚度的通用概念。因此, 基于上式中渗透体积的概念, 结合单个聚合物的厚度和覆盖面积 S (基数选为 1, 原理上与 H_{xy}^2 一致)计算 PCE 在基底表面的渗透体积计算公式为:

$$V = z \times S \quad (6)$$

其中: V 是渗透体积; z 是单个聚合物分子在颗粒表面厚度; S 是单个聚合物在颗粒表面的覆盖面积。尽管上述基底的覆盖面积与实际不同, 但统一基准仍是对比 2 种 PCE 渗透体积变化的有效方法。根据式(6)计算出不同 PCE 的渗透体积如图 7 所示。

由图 7 可见, 相比于 PAA-g-HPEG, PAA-g-PALS 表现出更大的渗透体积。聚合物吸附厚度的大小是分散性的重要影响因素^[30], 而上述渗透体积的结果与本课题组之前关于含 PAA-g-PALS 的水泥浆分散保持的研究报道相一致^[12], 即相对于传统

PCE(PAA-g-HPEG), 磺化改性 PCE 的渗透体积更大、分散保持性更优。

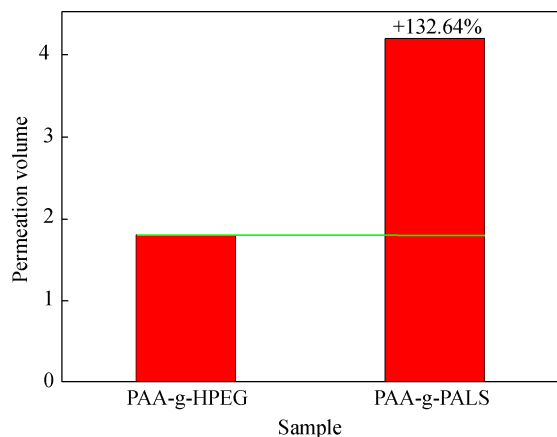


图7 PCE 的渗透体积

Fig. 7 Permeation volume of PCE

另外, 由于 PCE 中 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 均可与水形成氢键, 且 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 形成氢键的能力显著强于 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 。因此, 相对于 PAA-g-HPEG, PAA-g-PALS 具有更厚的溶剂化层。而溶剂化层是其性能稳定的重要保障, 因此 PAA-g-PALS 具有比 PAA-g-HPEG 更优异的分散保持能力^[12]。从 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 向 $-\text{SO}_3^-$ 变化也是亲水程度的增大, PCE 向亲水方向修饰时渗透体积增大。且向疏水方向修饰时其构象趋于更紧密(即渗透体积更小)^[31]。

3 结论

采用 MD 模拟, 研究了磺化改性对 PCE (PAA-g-PALS) 构象及在固-液界面上吸附行为的影响机制, 得到的主要结论为:

1) 水泥孔溶液条件下, PAA-g-HPEG 的侧链大多呈卷曲状甚至与主链缠结, 而 PAA-g-PALS 的侧链与侧链、侧链与主链间较少存在搭接, 最终展现出网络状构象。

2) PAA-g-HPEG 部分主链吸附在颗粒上(侧链卷曲并包裹主链), 而 PAA-g-PALS 主要是靠单独侧链的“平躺”式吸附在基底表面(主链和其他侧链均向溶液中伸展)。磺化改性使 PCE 与基底的结合点呈现较为分散分布的趋势, 且增大了与基底的结合面, 这与结合力的计算结果一致 PAA-g-PALS (174.3 kJ/mol) > PAA-g-HPEG (134.5 kJ/mol)。

3) 吸附后基底表面上单个 PAA-g-HPEG 和 PAA-g-PALS 分子的垂直高度分别为 6.8 nm 和 19.7 nm, 面积覆盖率分别为 26.4% 和 21.2%。考虑平行和垂直于颗粒表面的聚合物跨维度尺寸时, 相对于

PAA-g-HPEG, PAA-g-PALS 在基底表面形成的渗透体积增大了 132.64%。

参考文献:

- [1] MEZHON A, BEN SHIR I, SCHMIDT A, et al. Retardation mechanism of cement hydration by a comb polyphosphate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2022, 352: 128698.
- [2] KAPELUSZNA E, KOTWICA L. The effect of various grinding aids on the properties of cement and its compatibility with acrylate-based superplasticizer[J]. Materials, 2022, 15(2): 614.
- [3] HUANG H L, SONG X F, SONG X M, et al. A migrating and reactive polycarboxylate superplasticizer with coupled functions of new/old concrete interfacial agent and water reducer[J]. Cem Concr Res, 2023, 172: 107218.
- [4] RAN Q P, SOMASUNDARAN P, MIAO C W, et al. Adsorption mechanism of comb polymer dispersants at the cement/water interface[J]. J Dispers Sci Technol, 2010, 31(6): 790–798.
- [5] 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.
- [6] BESSAIES-BEY H, PALACIOS M, PUSTOVGAR E, et al. Non-adsorbing polymers and yield stress of cement paste: Effect of depletion forces[J]. Cem Concr Res, 2018, 111: 209–217.
- [7] LANGE A, PLANK J. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion[J]. Cem Concr Res, 2016, 79: 131–136.
- [8] FLATT R J, SCHÖBER I, RAPHAEL E, et al. Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants[J]. Langmuir, 2009, 25(2): 845–855.
- [9] WU B, CHUN B W, GU L, et al. Adsorption properties of poly(carboxylate ether) to negatively charged surfaces in high-salt conditions[J]. Cem Concr Res, 2019, 118: 102–110.
- [10] HE Y, ZHANG X, HOOTON R D. Effects of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration properties of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2017, 132: 112–123.
- [11] MADSEN F, PEPPAS N A. Complexation graft copolymer networks: Swelling properties, calcium binding and proteolytic enzyme inhibition[J]. Biomaterials, 1999, 20(18): 1701–1708.
- [12] GUAN J N, LIU X, LAI G H, et al. Effect of sulfonation modification of polycarboxylate superplasticizer on tolerance enhancement in sulfate[J]. Constr Build Mater, 2021, 273: 122095.
- [13] GHELICHI M, QAZVINI N T. Self-organization of hydrophobic-capped triblock copolymers with a polyelectrolyte midblock: A coarse-grained molecular dynamics simulation study[J]. Soft Matter, 2016, 12(20): 4611–4620.
- [14] TURESSON M, NONAT A, LABBEZ C. Stability of negatively charged platelets in calcium-rich anionic copolymer solutions[J]. Langmuir, 2014, 30(23): 6713–6720.
- [15] RAN Q P, ZHAO H X, SHU X, et al. Molecular dynamics study of the effects of calcium ions on the conformational properties of comb-like poly(acrylic acid-co-methyl allyl polyoxyethylene ether)[J]. Comput Mater Sci, 2015, 109: 90–96.
- [16] BAYLY C I, CIEPLAK P, CORNELL W, et al. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model[J]. J Phys Chem, 1993, 97(40): 10269–10280.
- [17] JORGENSEN W L, MAXWELL D S, TIRADO-RIVES J.

- Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(45): 11225–11236.
- [18] HESS B, KUTZNER C, VAN DER SPOEL D, et al. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation[J]. *J Chem Theory Comput*, 2008, 4(3): 435–447.
- [19] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *J Chem Phys*, 1984, 81(8): 3684–3690.
- [20] ESSMANN U, PERERA L, BERKOWITZ M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method[J]. *J Chem Phys*, 1995, 103(19): 8577–8593.
- [21] ASTRAKAS L G, GOUSIAS C, TZAPHLIDOU M. Structural destabilization of chignolin under the influence of oscillating electric fields[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(7): 074702.
- [22] HESS B, BEKKER H, BERENDSEN H J C, et al. LINC: A linear constraint solver for molecular simulations[J]. *J Comput Chem*, 1997, 18(12): 1463–1472.
- [23] VAN GUNSTEREN W F, BERENDSEN H J C. A leap-frog algorithm for stochastic dynamics[J]. *Mol Simul*, 1988, 1(3): 173–185.
- [24] SHU X, RAN Q P, LIU J P, et al. Tailoring the solution conformation of polycarboxylate superplasticizer toward the improvement of dispersing performance in cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 116: 289–298.
- [25] MIURA N, DUBIN P L, MOOREFIELD C N, et al. Complex formation by electrostatic interaction between carboxyl-terminated dendrimers and oppositely charged polyelectrolytes[J]. *Langmuir*, 1999, 15(12): 4245–4250.
- [26] FLOOD C, COSGROVE T, ESPIDEL Y, et al. Sodium polyacrylate adsorption onto anionic and cationic silica in the presence of salts[J]. *Langmuir*, 2007, 23(11): 6191–6197.
- [27] CHUNG Y T, HUANG C I. Ion condensation behavior and dynamics of water molecules surrounding the sodium poly(methacrylic acid) chain in water: A molecular dynamics study[J]. *J Chem Phys*, 2012, 136(12): 124903.
- [28] ZHOU Y, HOU D S, MANZANO H, et al. Interfacial connection mechanisms in calcium-silicate-hydrates/polymer nanocomposites: A molecular dynamics study[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(46): 41014–41025.
- [29] WANG Y W, TERAOKA I, HANSEN F Y, et al. Mean span dimensions of ideal polymer chains containing branches and rings[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(2): 403–412.
- [30] FERRARI L, KAUFMANN J, WINNEFELD F, et al. Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(10): 1058–1066.
- [31] ZHAO H X, WANG Y W, YANG Y, et al. Effect of hydrophobic groups on the adsorption conformation of modified polycarboxylate superplasticizer investigated by molecular dynamics simulation[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 407: 8–15.

Molecular Dynamics Simulation of Adsorption Behavior of Sulfonation Modification of Polycarboxylate Superplasticizer

GUAN Jianan¹, LIU Shaojing¹, LIU Xiao², ZHU Haitang¹

(1. College of Civil Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Extended Abstract

Introduction Relying on their advantages of high water reducing rate, low dosage, and strong molecular structure design ability, polycarboxylate superplasticizers (PCEs) have become the most widely used admixture in the field of concrete admixtures. Adsorption of PCEs onto the surfaces of cement particles is the prerequisite for the dispersing performance of PCE molecules. Therefore, the influences of PCE molecules with different structures on the dispersion properties of cement slurry can be understood by revealing the adsorption process of PCE and the conformation characteristics of PCE after adsorption.

It should be noted that both the adsorption process and the conformation of the adsorbed PCE involve interfacial interactions between the organic and inorganic phases, which is the dominant factor determining the overall properties of the material. Recently, molecular dynamics (MD) simulations have been applied to the PCEs to elucidate its working mechanism. However, the molecular size of these model PCEs was much smaller than those typically used for industrial applications in order to reduce computation cost. Furthermore, only pure water was used, or only Na⁺, Ca²⁺ and Cl⁻ were additionally added to mimic a cement pore solution. The above methods make the results unable to accurately reflect the adsorption mechanism of PCE. Therefore, to better understand and effectively control the performance of PCE, more in-depth studies at the atomic and molecular scales are needed. Our research team innovatively used MD simulations in which the molecular size of the model PCE is consistent with that of PCE commonly used for industrial applications and simulates cement pore solutions. In addition, the adsorption mechanism of sulfonation modification of PCE was studied by combining the structure, dynamics and stability of interfacial connections.

Methods The MD simulations used the Gromacs-4.6.7 software package and a conventional oplsa force field with RESP charges. The UFF force field was used for the substrate. The equilibrium MD simulation was conducted under the NPT ensemble for a total run time of 20 ns at a relaxed liquid configuration (25 °C). The solution environment simulations were performed using 3000 water molecules. A relaxation system was selected and the energy was minimized by the steepest descent method with a termination gradient of 100 kJ/(mol·nm) before the relaxation. The system temperature maintained constant through a Nosé-Hoover thermostat, and periodic boundary conditions were applied to all three dimensions. Long-range electrostatics within a relative tolerance of 1×10⁻⁶

is calculated by the particle mesh Ewald method and a cut-off distance of 1 nm was used as the Ewald interaction and van der Waals interactions. The bond lengths of hydrogen atoms were constrained by the LINCS algorithm. A leap-frog algorithm was used with a time step of 1 fs.

Results and discussion Under cement solution conditions, the side chains of PAA-g-PALS molecules were not entangled with the backbone (present a network-like conformation), while a small part of the side chains of PAA-g-HPEG molecules will curl onto the backbone (most of the side chains curled into a mushroom shape). In addition, the rotation radius of PAA-g-PALS (7.8 nm) was significantly larger than PAA-g-HPEG (7.1 nm) due to the large amount of $-\text{SO}_3^-$ with strong electrostatic repulsion.

Part of the backbone of PAA-g-HPEG was adsorbed to the particles (the side chains curl and wrap the backbone), while PAA-g-PALS was adsorbed to the substrate surface by the "flat" mode of the individual side chains (the backbone and other side chains extend into the solution). Compared with PAA-g-HPEG, the binding point of sulfation modified PCE and the substrate is relatively scattered and increases the binding surface with the substrate, which is consistent with the calculation of binding force PAA-g-PALS (174.3 kJ/mol) > PAA-g-HPEG (134.5 kJ / mol).

The vertical heights of the individual PAA-g-HPEG and PAA-g-PALS molecules on the substrate surface were 6.8 nm and 19.7 nm, respectively, and the coverage rate was 26.4% and 21.2%, respectively. When considering the polymer cross-dimensions parallel and perpendicular to the particle surface, the penetration volume formed by PAA-g-PALS on the substrate surface increased by 132.64% relative to PAA-g-HPEG.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. PAA-g-HPEG and PAA-g-PALS tend to be comb and network conformations in cement slurry environment, respectively. Sulfonated modification dispersed the distribution of binding points between PCE and the substrate, improved the binding force between PCE and the substrate, extended the polymer far away from the substrate, and significantly increase the permeability volume (by about 132.64%). The present results not only provide new insights into the action mechanism of PCE at the atomic level, but also provide a theoretical basis for promoting the development of high performance cement-based materials.

Keywords polycarboxylate superplasticizer; sulfonation modification; adsorption; interface; molecular dynamics simulation