

聚羧酸系高效减水剂：结构设计、应用技术与展望

张 岳¹, 肖宇翀², 马陈宇², Johann Plank³, 雷 蕾², 史才军²

(1. 西安高技术研究所, 西安 710025, 中国;

2. 湖南大学土木工程学院, 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082, 中国;

3. 慕尼黑工业大学, TUM 自然科学学院, Garching 85748, 德国)

摘 要: 当前全球混凝土行业正致力于推动降碳、节能与减排, 这一趋势加速了低碳胶凝材料的广泛应用。随着低碳胶凝材料技术的不断进步, 开发适用于低熟料或无熟料胶凝体系的聚羧酸系减水剂(PCE)变得尤为重要。基于此, 本文首先概述了 PCE 的分类、结构设计原理、合成方法及性能特点, 探讨了 PCE 的最新应用进展与技术创新, 特别强调了 PCE 在低碳掺合料胶凝体系中面临的应用挑战。最后, 本文展望了 PCE 的技术前景及其在实现混凝土行业低碳转型中的重点发展方向。

关键词: 聚羧酸系减水剂; 低碳掺合料胶凝体系; 分子设计; 工作性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0574-12

网络出版时间: 2025-01-16



化学外加剂作为现代混凝土不可或缺的组分, 其重要性已被广泛认同。在大多数工业化国家, 使用化学外加剂生产的混凝土已占混凝土总产量的 80% 以上。化学外加剂种类丰富, 涵盖了减水剂、缓凝剂、早强剂、稳定剂、消泡剂、发泡剂和收缩抑制剂等。这些外加剂的应用极大地提升了混凝土的施工性能, 增加了构件的机械强度与耐久性, 使其能够更好地适应复杂多变的环境条件和工程需求, 其中, 聚羧酸系减水剂(PCE)的表现尤为突出, PCE 技术的持续创新推动着混凝土性能不断提升。PCE 灵活的分子设计与结构调控特性, 不仅为超高性能混凝土、自流平混凝土及自密实混凝土等应用体系的研发提供了强有力支持, 还能根据应用需求, 定制出缓凝、保坍、降粘、引气等多种功能助剂。同时, PCE 技术对推动建材行业低碳化发展具有重要意义。随着低碳胶凝材料的兴起, 研发适用于低熟料或无熟料胶凝体系的 PCE 已成为当前研究重点。基于此, 本文首先探讨了 PCE 技术的发展历程, 详细阐述了 PCE 的设计原理及合成与改性方法, 强

调了其在低碳掺合料胶凝体系中的关键应用, 最后展望了对 PCE 技术的应用前景和优先发展方向。

1 PCE 分子结构及合成理论

本节将围绕甲基丙烯酸酯、烯丙基醚、异戊烯醇聚乙二醇醚等传统型 PCE 和聚乙烯基醚、交联型、酰(亚)胺型及阳离子型等新型 PCE 展开介绍, 重点阐述 PCE 的分子结构和合成技术, 探究单体活性差异、结构稳定性和反应温度等参数对合成目标分子结构的具体影响。

1.1 传统型 PCE

甲基丙烯酸酯聚羧酸减水剂(MPEG-PCE), 作为第一代 PCE, 其合成方法主要有 2 种: 1) 利用甲基丙烯酸(MAA)与 MPEG 大单体在水相中进行自由基聚合^[1]; 2) 基于聚甲基丙烯酸(PMAA)与甲氧基聚乙二醇的酯化反应, 即“接枝”合成法^[2]。2 种方式在产物结构及性能上存在明显差异: 自由基聚合形成的梯度共聚物, 其支链密度沿主链方向递减^[3], 因其较高的 PMAA 含量, 在水泥颗粒表面表现出优

收稿日期: 2024-09-24。 修订日期: 2024-10-23。

基金项目: 湖南大学建筑安全与节能教育部重点实验室开放基金项目(2022BSEE00X)。

第一作者: 张岳(1992—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 雷蕾(1988—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-09-24.

Revised date: 2024-10-23.

First author: ZHANG Yue (1992—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: cn_yuezhang@163.com

Correspondent author: LEI Lei (1988—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: lei.lei@hnu.edu.cn

异的吸附性能; 相比, “接枝”法制备的共聚物, 其支链在主链方向上呈现均匀分布, 但该聚合物稳定性较差, 通过酯键相连的链段结构易发生水解, 此现象在使用丙烯酸(AA)作为单体时更为突出。同时, 为了降低 MPEG-PCE 交联, 需严格控制原料中的二醇和二酯含量小于 1%^[4]。

烯丙基醚聚羧酸减水剂(APEG-PCE)以 α -烯丙基- ω -甲氧基/ ω -羟基聚乙二醇醚与马来酸酐(MA)或 AA 作为单体, 在本体或水溶液中通过自由基聚合反应制得^[5]。当以 MA 作为单体时, 共聚物结构单元呈现严格的交替排列特征(ABAB), 这主要因为 MA 的反应活性较低, 抑制了 APEG 大单体的均聚倾向。需要指出的是, 本体聚合法仅适用于 APEG 支链长度 ≤ 34 [乙二醇(EO)重复单元]; 相比, 水溶液中制备的 APEG-PCE 易形成短链的星形聚合物(支链长度约为 10), 产物表现出优异的分散性能, 但该合成方法存在反应时间长、转化率低等问题。同时, APEG-PCE 还会造成水泥浆体初期“塑化延迟”(即坍落度先增后减), 针对于此, Satoh 等^[6]提出向 PCE 分子结构引入空间位阻单体(如苯乙烯、顺丁烯二酸烯丙酯等)增强结构延展性, 从而加速 PCE 在水泥颗粒表面的吸附速率, 有效消除塑化延迟现象。

甲基烯丙基聚羧酸减水剂(HPEG-PCE), 一般通过 α -甲基烯丙基- ω -甲氧基或 ω -羟基聚乙二醇大单体与 AA 共聚而成^[7], 王子明等^[8]通过室温共聚技术实现了其规模化生产。相比 MPEG 和 APEG 型 PCE, HPEG 表现出更高的分散性能, 同时兼具优异的保坍性能^[9]。

异戊烯醇聚羧酸减水剂(TPEG-PCE), 由异戊烯醇聚乙二醇醚大单体与 AA 通过自由基共聚制备而成^[10], 因其合成工艺简单、分散效果显著, 在全球高性能混凝土领域, 尤其在中国和日本等亚洲市场, 得到广泛应用。但是, TPEG-PCE 同样存在稳定性问题, 在其贮存过程中易分解产生异戊二烯等副产物, 因此, 需要避免大量固态存储, 优选水溶液形式存放以延长有效期^[11]。

1.2 新型分子结构 PCE

1.2.1 乙烯基醚型 PCE 乙烯基醚聚羧酸减水剂(VPEG-PCE)主要通过水相自由基反应, 如表 1 所示, 由 4-羟丁基聚乙二醇乙烯基醚与 MA 或 AA 聚合形成^[12]。由于 VPEG 单体高温下不稳定, 聚合反应必须在低温($\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行, 由此促进了低温引发剂, 如 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐的

研发与应用。相比 VPEG-PCE, 乙二醇单乙烯基(EPEG)与乙二醇单乙烯基(GPEG)是 2 种新型乙烯基醚型 PCE。EPEG 采用 2-羟乙基聚乙二醇乙烯基醚作为大单体与 AA 发生共聚反应^[13], 由于乙二醇比 VPEG 中的丁烷二醇活性更高, 反应条件更为温和; GPEG 大单体由二甘醇乙烯基醚与环氧乙烷构成, 该结构明显降低了聚醚侧链分子摆动的空间阻力, 有效提高了聚醚侧链的包裹性和缠绕性, 因此保坍性和相容性更好^[14]。另外, 相比传统烯丙基醚类单体, 辅以低温专用的引发剂, 乙烯基醚可以在低温条件下中实现更宽的分子量调控, 这主要因为在乙烯基醚结构中, 不饱和双键与氧原子直接相连, 导致电子云分布发生偏移, 进而提高了双键的反应活性和聚合速率, 共聚物结构调控性能得到增强。但是, 低温合成条件对生产设备提出了更高要求, 同时, 乙烯基醚单体的存储条件也更为严格。因此, 下一步应重点优化该类 PCE 的合成工艺, 改善其结构稳定性, 为应用推广奠定理论基础。

1.2.2 交联型 PCE 通过引入二酯类化合物(如聚乙二醇与 MAA 或 MA 的衍生物)合成轻微交联型(XPEG) PCE (图 1), 不仅使 PCE 的结构稳定性得到提高, 在水泥颗粒界面的吸附作用也得到增强, 从而使浆体流动度显著提高^[15]; 另外, 以多羧基化聚甘油为基体, 制备超支化结构的 XPEG-PCE, 具有较大的空间位阻效应, 明显提高了其分散性能, 在较低掺量条件下, 也能有效分散浆体颗粒, 这对实现混凝土高性能化具有重要意义^[16]。

1.2.3 聚酰(亚)胺型 PCE 聚酰胺/聚酰亚胺型聚羧酸减水剂(PAAM-PCE)具有聚酰胺与聚环氧乙烷(PEO)混合侧链结构, 显著区别于仅含有 PEO 或聚环氧丙烷(PPO)侧链的传统型 PCE。关于其制备工艺, 已有多方研究报道^[17-19], 通过实验分析, 该型 PCE 在极低水灰比条件下(0.12)仍能维持较高的浆体流动度, 同时, 兼具良好的保坍性能和早期强度。图 1 给出了一种 PAAM-PCE 结构, 酰(亚)胺官能团比醚和酯键更为稳定, 同时, 该官能团上的氮原子通过孤对电子可以与水泥颗粒形成更强的锚固作用, 也可与水分子形成氢键提高水泥颗粒间的“润滑”作用, 从而显著提高其分散性能。需要指出的是, PAAM-PCE 极易形成多枝化交联结构, 大量非离子基团的引入也会对 PCE 分子的稳定性和分散性能造成影响。

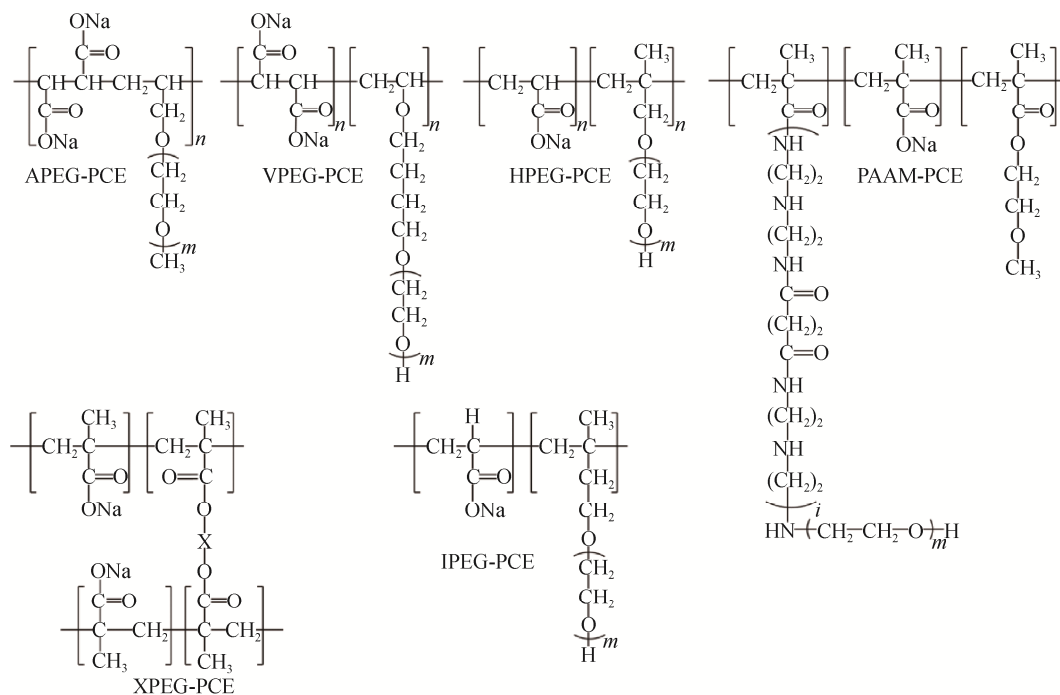


图1 常见的PCE分子类型和化学结构

Fig. 1 Common chemical structures of PCE

1.2.4 阳离子型PCE 由于水泥颗粒表面电荷分布不均,一方面可以通过阴离子锚固基团实现有效吸附,理论上阳离子以同样可行。基于此,Plank等通过合成阳离子PCE乳液,揭示了该带电胶体在水泥颗粒表面的吸附作用机制^[20]。孔祥明等^[21]进一步对比研究了阴、阳离子苯乙烯-丙烯酸酯PCE乳液,发现阴离子型PCE的缓凝作用更为显著,这主要归因于其更强的表面吸附能力,同时,PCE吸附层阻断了水化产物的成核位点,进而延缓了水化进程。鉴于水泥颗粒表面电荷的非均匀特性以及Ca离子的桥联作用,阴离子型PCE能够广泛吸附于带正电(如C₃A、AFt)和带负电[如C₃S、水化硅酸钙(C-S-H)]的颗粒表面,而阳离子型PCE则主要局限于负电荷颗粒表面。这表明,在表面电荷整体呈负电位的胶凝体系中,阳离子型PCE更具优势。但是,由于阳离子单体制备的高成本及高掺量需求,无法进行规模化商业应用。

1.3 PCE合成技术及结构调控

为适配PCE不同性能需求,需要对PCE分子结构进行精准调控,以实现无序、梯度、嵌段及星形等特定结构合成。目前,PCE合成技术主要有自由基聚合、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)及原子转移自由基聚合(ATRP)等。自由基聚合工艺最简单,但无法实现对分子量及结构序列的精准控制,RAFT工艺通过RAFT试剂可以实现PCE分子结构

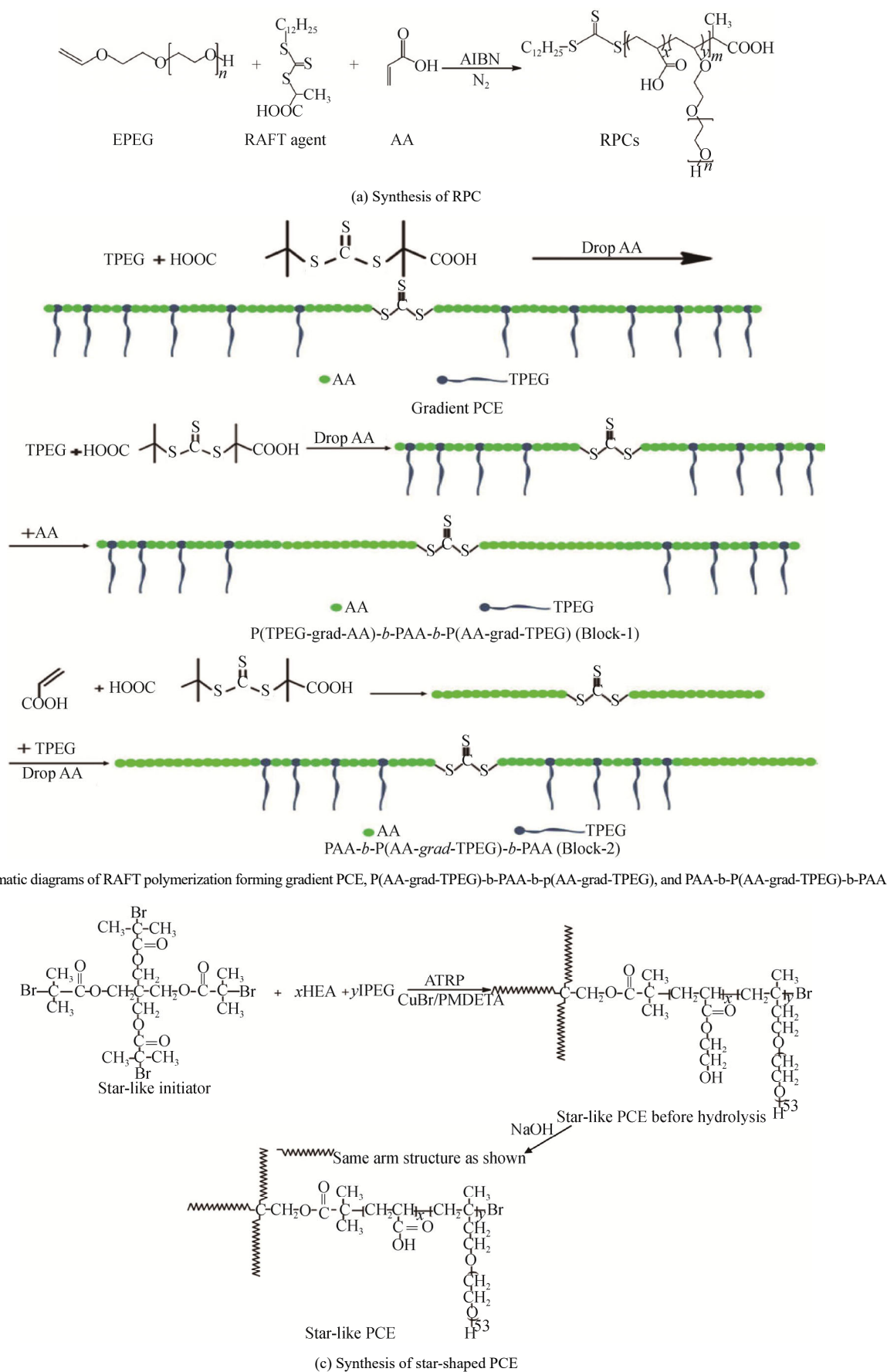
的精确调控。如Ezzat等^[22]成功合成了短支链、高电荷密度以及窄分子量分布的PCE,如图2a所示:通过调节单体比例、控制反应温度及时间,RAFT技术成功应用于EPEG-PCE的合成,并有效提升了PCE的吸附性能与分散能力^[23]。同时,基于RAFT工艺,通过控制单体添加速率,形成浓度梯度,成功实现了梯度与嵌段PCE的合成(图2b),该型PCE具备优异的分散与抗硫酸盐性能^[24]。此外,利用ATRP技术,可精准实现梳状与星形PCE的合成(图2c),通过精细控制聚合起止时间、单体种类及催化剂浓度,Lai等^[25]揭示了ATRP聚合反应机理,建立了分子结构与PCE性能之间的构效关系。通过不断开发RAFT与ATRP等先进PCE合成技术,可实现PCE结构与性能的精准调控,为设计高效环保的新型PCE提供技术支撑。

2 PCE结构改性及功能衍生物

按照PCE主链、侧链、拓扑结构、结构框架等进行分类,主要涉及引入特定官能团、调控分子链长、优化空间构型以及制备功能衍生物等改性方式,着重阐述结构改性在提升PCE特定性能方面的实例应用。

2.1 主链结构改性

2.1.1 硅烷基PCE 对PCE进行硅烷基改性,通过引入特定共聚单体,如甲基丙烯酰氧丙基三



(三甲基硅氧烷基)硅烷(MAPTMS)或 N-马来酰亚胺丙基三乙氧基硅烷(MAPS)来实现,其中硅烷醇基团(—Si—OH)会与 C-S-H 凝胶发生缩合反应,形成化学键,如图 3a 所示^[26]。冉千平等^[27]以硅烷化 PCE 和纳米 SiO_2 胶体为原料,采用“接枝”法合成了纳米 SiO_2 @PCE 核壳颗粒,研究发现,掺入该纳米颗粒能有效改变水泥水化热的峰型序列,对 AFt 转化形成 AFm 的相变过程具有显著影响,为调节水泥早期水化提供了新的视角。另外,硅烷化 PCE 还能增强其在硅灰等低碳掺合料以及含粘土水泥体系中的相容性^[28–29],通过形成化学键,可以增强 PCE 分子的锚固特性,有效抵御硫酸根等阴离子对 PCE 吸附位点的竞争吸附,减少 PCE 分子脱附,进而提升其在浆体中的稳定性和分散性能。

2.1.2 磷酸基 PCE PCE 的分散性能很大程度取决于其在水泥颗粒表面的吸附行为,而实现有效吸附主要通过羧基锚固基团。由于磷酸基比羧基表现出更强的锚固力^[30],已有研究成功实现了以磷酸基为锚固基团对 PCE 进行结构改性^[31–32],如图 3b 所示,通过 MPEG 大单体与磷酸酯发生共聚反应。磷酸基 PCE 在水泥颗粒表面能够迅速完成吸附,这在特定混凝土及干混砂浆应用中具有显著优势。相比传统羧酸基 PCE,该型 PCE 除了具备优异的吸附性能,缓凝作用也较小,同时对硫酸盐和粘土矿物具有很强的耐受性。

2.2 结构框架改性:褐煤基 PCE

为了促进混凝土外加剂生产过程的低碳化,从普通褐煤(即“苛性褐煤”)提取碱性成分作为 PCE 合成原料表现出巨大的应用潜力。此项技术符合绿色化学理念,不仅拓宽了原料供应来源、降低了化石能源依赖,还促进了资源循环利用。通过将 AA 或 MAA 等酸性单体和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)接枝至褐煤主链,如图 3c 所示,形成了独特的梳状结构框架,该型聚合物表现出与传统缩聚型减水剂(如 BNS、MFS)相当的分散性能^[33]。由于褐煤结构的复杂性,在性能设计指标上可能无法对标常规 PCE,但得益于其广泛易得且成本低廉,在经济性上优势显著。

2.3 拓扑结构改性:保坍型 PCE

阴离子改性 PEG 侧链,如羧基^[34]和磺酸盐^[35]等,合成的 PCE 共聚物在混凝土中表现出优异的减水率、含气量、保坍性及后期强度等。相比非离子型 PEG 的“蘑菇”构象,带电荷聚电解质链段,在水溶液中由于分子内排斥效应,易形成“梳型”构象,

使空间位阻进一步增强,从而使 PCE 具备优异的分散和保坍性能。如图 3d 所示,王子明等^[36]采用两步法制备了离子型侧链 PCE (ISC-PCE),先以 ATRP 法制备丙烯酸羟乙酯(HEA),经末端功能化制得聚丙烯酸羟乙酯(PHEA),水解后得到 ISC,再与丙烯酸(AA)共聚,得到主侧链均为 PAA 的梳状聚合物。经研究发现,ISC-PCE 可以实现连续多层吸附,吸附层厚度较传统 PCE 增加了 103.1%。

2.4 侧链结构改性:抗粘土 PCE

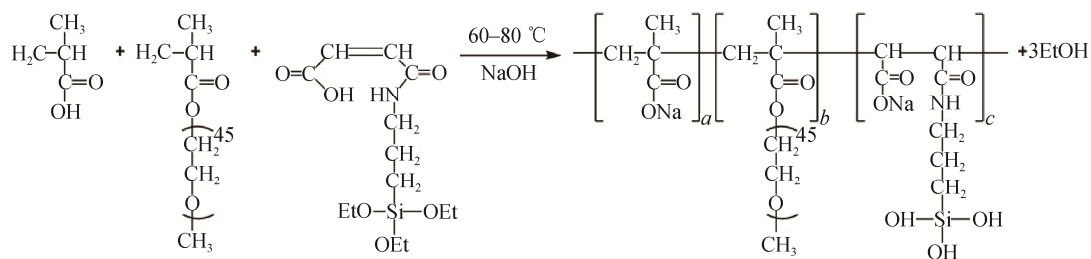
低品质砂石、骨料中的粘土杂质会造成 PCE 分散性能大幅降低,这主要源于在“梳状”PCE 结构中,PEG 支链能自发嵌入层状粘土,如蒙脱石(MMT)。基于此,可利用季铵盐、 β -环糊精、苯基等基团取代 PEG 侧链进行结构改性^[37],这是因为带正电荷的季铵盐,特别是长链烷基与聚季铵盐,会与粘土铝硅酸盐层发生键合以强化静电吸附,还可以增强粘土颗粒的疏水性,通过形成保护性疏水膜减少层间距,从而抑制 PEG 侧链插层^[38]。另外,图 4a 呈现了一种苯基改性 PCE 结构^[39],而图 4b 则是在 PCE 侧链引入 β -环糊精基团进行结构改性^[40],2 种方式均通过复杂侧链结构形成空间位阻效应,有效抑制了 PCE 侧链插层粘土趋势,使 PCE 抗粘土性能得到明显提高,从而在“含泥”浆体中仍具有足够的分散能力。

2.5 功能化衍生物:早强型 PCE

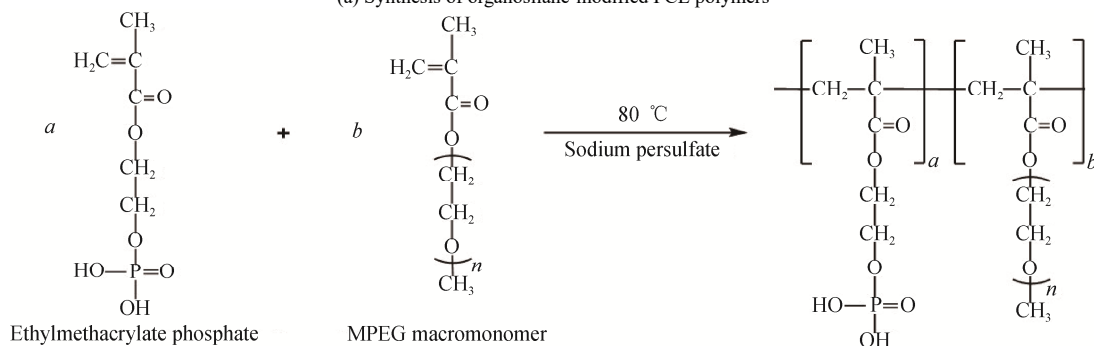
传统早强剂,如硝酸钙、硅酸钠等,虽然能加速水泥早期水化,但会导致后期耐久性能降低,并影响最终强度。研究表明,C-S-H 作为早强剂,能有效避免力学性能降低^[41],但该纳米粒子极易发生团聚,导致早强功能失效。为有效抑制团聚问题,冉千平等^[27]提出纳米 SiO_2 接枝 PCE 策略,制备早强型 PCE 衍生物。黄伟等^[42]进一步研究发现,采用 PCE 辅助共沉淀法制备 C-S-H-PCE 纳米籽晶,能有效加速早期水化,且不影响最终强度。该籽晶材料因表面富含活性位点,能有效降低 C-S-H 成核活化能,不仅可以促进 C_3S 和 C_2S 水化,还能增强火山灰效应,这对提升早强至关重要。基于此,史才军等^[43]深入研究了 C-S-H-PCE 的合成、成核及转化机制,并发现 PCE 类型和 pH 值等因素对籽晶结构、粒径分布及成核速率有明显影响。优化 pH 值可以高效制备籽晶材料,促进 C-S-H 凝胶形成,细化孔隙结构,从而提升早强并保持优异的耐久性能。王子明等^[44]进一步发现,PCE 改性 C-S-H 晶核会增大表面接触角,导致晶格失配,抑制水化产

物外延生长, 但 C-S-H-PCE 通过 PCE 吸/脱附过程会在 C-S-H 表面形成新的生长位点, 进而促进水

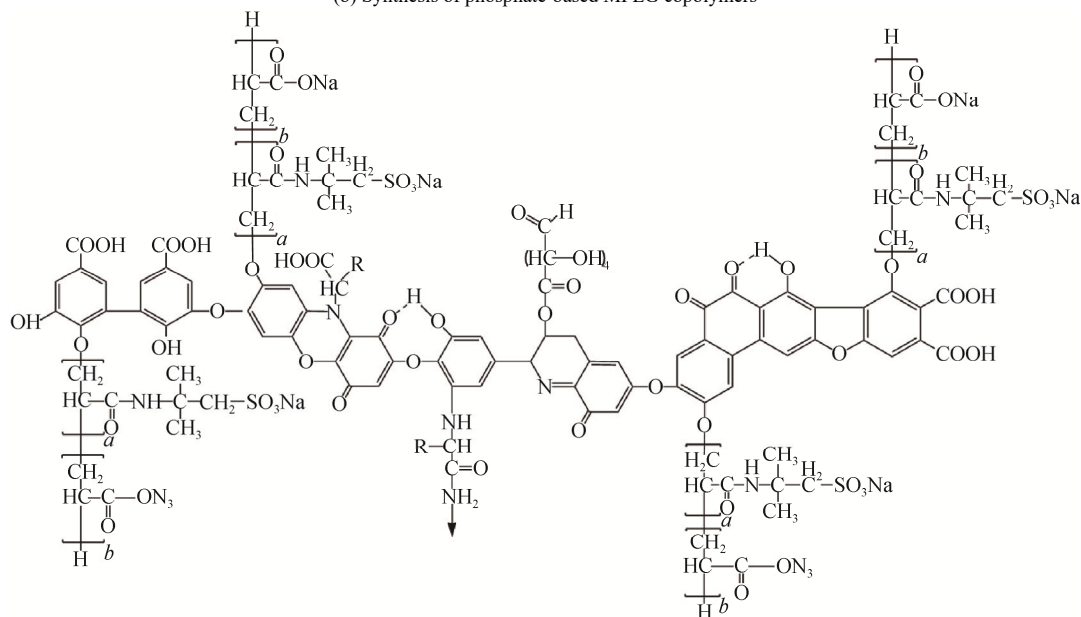
化。这些发现对加深理解 C-S-H-PCE 早强机制具有重要意义。



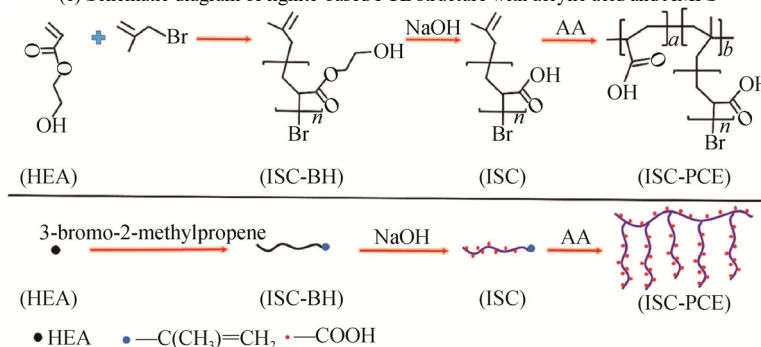
(a) Synthesis of organosilane-modified PCE polymers



(b) Synthesis of phosphate-based MPEG copolymers



(c) Schematic diagram of lignite-based PCE structure with acrylic acid and AMPS



(d) Synthesis of anionically branched modified PCE (ISC-PCE)

图 3 PCE 结构改性示例

Fig. 3 Structural modification for PCE

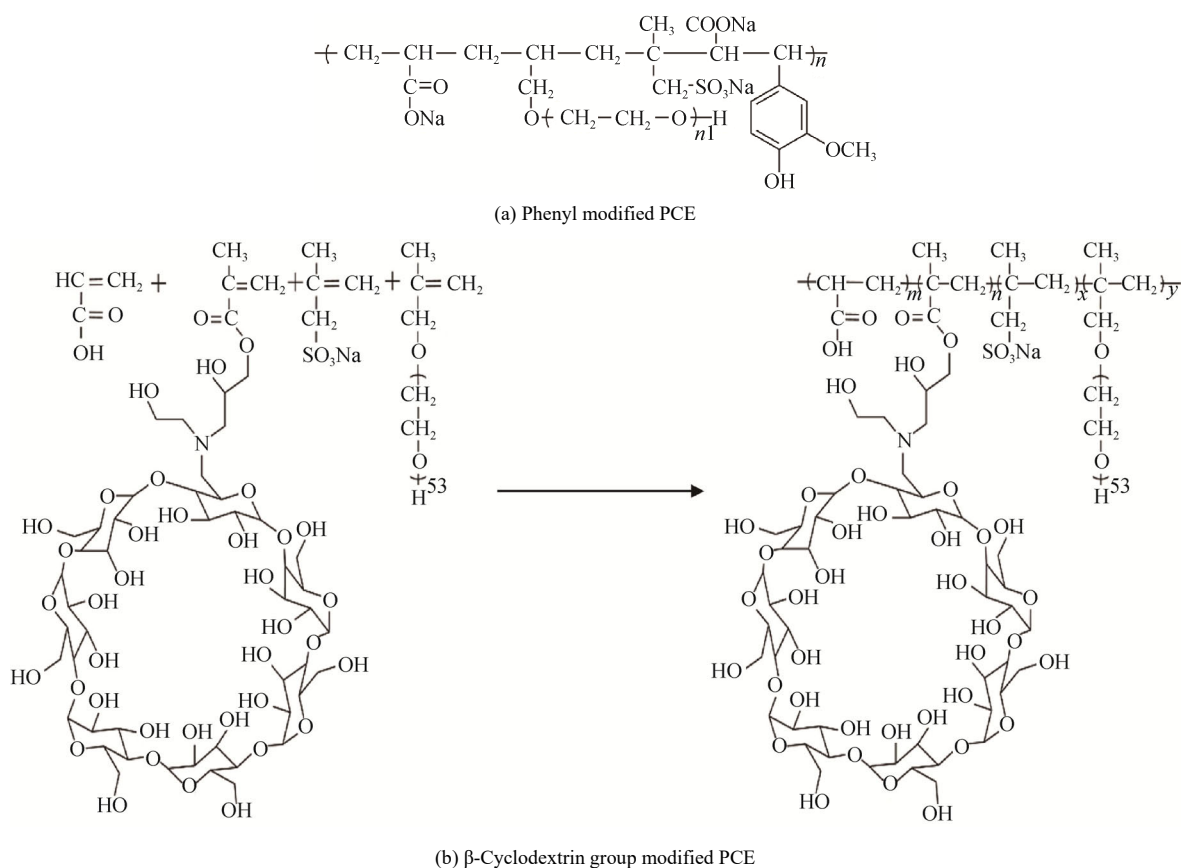


图 4 PCE 侧链结构改性

Fig. 4 Structure modification of PCE side chain

3 PCE 在混凝土低碳化进程中的实例应用

本节通过实例，着重阐述 PCE 在加速混凝土低碳化进程中的关键作用。首先，从原料获取至加工生产全链条对 PCE 进行碳足迹评估，旨在精确量化其环境负荷。随后，具体考察 PCE 在低碳掺合料胶凝体系(如低碳烧粘土水泥和低碳碱激发矿渣)中的工作性能以及进行适配型分子设计面临的主要挑战。

3.1 PCE 碳足迹评估

碳足迹的评估方式主要包括：全寿命周期评估(LCA)、联合国政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change)能源矿物燃料排放计算、投入产出法及 Kaya 碳排放恒等式。刘加平院士在第四届中国混凝土大讲堂主题报告“混凝土低碳发展新路径”中指出，构建合理的碳足迹计算模型对推动混凝土低碳化至关重要^[45]。PCE 高效减水剂，作为混凝土添加剂的核心产品，全球年产量已超 1500 万 t，目前普遍采用 LCA 方法来估算其生产过程中的碳排放。基于此，Plank 等^[46]针对中国、欧盟、美国和日本等主

要 PCE 生产国，对主流 PCE 产品进行了碳足迹量化分析，全面评估了从原料采集至产品合成的全链条碳排放。研究发现，CO₂ 主要排放源为环氧乙烷、不饱和酸(如 MAA 和 AA)及 NaOH 等，同时指出 PCE 类型、分子结构及其生产地域会显著影响其碳足迹。MPEG、HPEG 和 IPEG 等 PCE 的 CO₂ 排放量分别为每千克 CO₂ 为 2.98、2.48 kg 和 2.40 kg，其中，MPEG 碳排量最高，主要因为在其生产过程中选用了 MAA 单体，而 HPEG 和 IPEG 选用了 AA，基于此推测，新型 VEPG-或 EPEG-PCE 的碳足迹会更低。对于传统混凝土，PCE 掺量较低(质量分数 < 0.2%)对混凝土整体全球变暖潜势(GWP)影响有限，而对于低碳掺合料胶凝体系，PCE 用量能达到 0.5%~1.0% (质量分数)，其对 GWP 的影响则不可忽视，但这并不意味着高掺量 PCE 一定会导致 GWP 增加，因为低碳掺合料本身已大幅降低了混凝土整体 GWP。

3.2 低碳烧粘土水泥用 PCE

煅烧粘土石灰石水泥作为新型低碳胶凝材料，熟料比降至 50% (质量分数，下同)，余下由烧粘土(30%)、石灰石(15%)和石膏(5%)组成^[47]。粘土的煅

烧温度为 650~850 °C, 远低于水泥熟料的 1450 °C, 显著降低了能耗和碳排放。由于烧粘土粒径分布、孔隙度以及表面特性与熟料颗粒差别显著, 造成需水量急剧增加; 另一方面, 粘土矿的异质性, 会导致煅烧后矿物相多变, 造成火山灰活性差异巨大。因此, 开发适配型 PCE 分子结构对提高烧粘土水泥工作性能尤其重要。为研究 PCE 与烧粘土复合水泥的作用机制, Akhlaghi 等^[48]以 AA、AMPS 与 MPEG 为原料合成了一系列不同分子量的 AMPS-PCE, 结果显示, 该系列 PCE 能有效改善浆体流变特性, 但相比硅酸盐水泥体系, 达到相同流动度所需 PCE 用量明显增加, 且提高石灰石组分含量会进一步导致流动性下降。孔祥明等^[49]设计合成了丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AA-co-AMPS)共聚物, 并发现其在复合水泥颗粒表面具有较高的吸附量, 且线性结构能有效抑制多价阳离子的交联作用。Plank 等^[50]进一步发现, 提高烧粘土比例会导致 PCE 用量激增, 这主要是烧粘土的高吸水性所致。通过研究比较不同类型的 PCE, HPEG 型 PCE 分散效率最佳且性能显著, 两性离子共聚物(如 MAA-45MPEG- MAPTAC)比纯阴离子型 PCE(如 MPEG)分散性能更好, 这主要是因为烧粘土表面丰富的活性位点有利于前者实现有效吸附。另外, 传统缩聚型减水剂(如 BNS、AFS 等)在该体系中用量大且效果不佳, 而阳离子型聚合物(如 PAH、TMAEMC-co-IPEG 等)则完全失效。因此, 烧粘土水泥虽然具备显著的减碳潜力, 但由于其高细度和高需水量特性, 特别是偏高岭土含量高的烧粘土体系, 设计与之兼容且经济高效的 PCE 减水剂仍是当前的技术难点。

3.3 低碳碱激发矿渣用 PCE

碱激发矿渣(AAS)是当前广泛关注的另一类低碳胶凝材料, 由于强碱度和高离子强度等体系特点, PCE 在该体系的分散效能受到显著影响。首先, PCE 的分散性能与其在特定激发剂体系中的溶解度紧密相关^[51]。通过测定 PCE“浊点”(即引发溶液透光率变化的临界激发剂用量)发现, 只有当其高于碱激发剂实际用量时, PCE 才能完全溶解, 进而实现有效分散。但是, Paillard^[52]指出, 在接近“浊点”时, PCE 由溶化向聚合态的转变不足以完全解释流动度损失, 即溶解度降低并非 PCE 分散失效的唯一原因。

基于此, Paillard 等对 PCE 在 AAS 体系中的分散失效机制进行了深入研究, 并提出多种假设, 如

图 5a 所示, 核心原因可归纳为缺乏有效吸附和分散斥力不足等两类。关于 PCE 吸附力减弱, 主要有 2 点原因: 1) 由于 AAS 颗粒与熟料表面化学性质的显著差异, 在硅酸盐水泥体系中, 钙浓度相对较高, 而在 AAS 体系中钙离子浓度较低且波动性大, 对 PCE 吸附难以发挥有效的桥联作用; 2) PCE 分子与溶液中阴离子(如 CO_3^{2-} 、 OH^-)或矿渣颗粒与水化产物间的竞争吸附, 导致 PCE 在 AAS 颗粒表面的吸附效率降低。虽然碱激发剂, 如 NaOH 的加入促进了 AAS 水化, 可以释放出更多钙离子增强 PCE 分子吸附, 但同时也掩盖了潜在的竞争吸附效应。Flatt 等^[53]通过对比研究发现, 在无 NaOH 激发的矿渣体系中, 约有 56%(质量分数, 下同)的 PCE 存在于孔隙液中; 在 NaOH 激发后, 在孔隙液中的残留量上升至 93%, 表明 PCE 吸附量显著减少, 所以其分散性能急剧降低, 据推测, 正是与 OH^- 的竞争性吸附所致。空间斥力不足也是造成 PCE 分散性能失效的关键因素, 主要体现在 2 个方面: 1) 分子结构转变: 强碱性环境和高离子强度会诱导 PCE 分子结构发生变化, 如 MPEG 酯类 PCE 在碱性条件下会发生水解^[54], 如图 5b 所示; 2) 吸附构象变化: 经试验测定, 在 NaOH 和 Na_2CO_3 等激发剂溶液中, PCE 分子的水力半径相比水溶液明显减小, 表明其在矿渣颗粒表面的吸附构象延展性较小, 因此削弱了矿渣颗粒间的空间斥力。

针对上述分散失效机制, 开展适配于 AAS 体系的 PCE 分子设计, 还需要考虑碱激发剂类型。例如, 对于 Na_2CO_3 和 Na_2SiO_3 激发体系, 常见类型 PCE, 包括 MPEG、APEG、HPEG、IPEG/TPEG 等, 均不能实现有效分散。对于 NaOH 激发体系, 短支链、高电荷密度的 HPEG 和 IPEG 型 PCE 具备良好的分散能力, 但相同结构的 PCE 在硅酸盐水泥体系中却完全失效, 这表明开展适配型 PCE 分子设计时, 需要重点考虑胶凝体系特定的表面化学与离子环境^[55]。同样, 短支链且重均分子量 $M_w > 30\,000$ 的 APEG-PCE 在该体系下也表现出优异的相容性和分散性能, 这主要基于该型 PCE 的高溶解度和对 Ca^{2+} 的强亲和力。进一步研究发现, 携带不同结构羧基单元(AA、MAA、MA)的 APEG-PCE, 即使控制电荷密度、支链长度和分子量分布等结构参数一致时, 在 NaOH-AAS 体系中的分散能力差异也十分明显^[56-57], 这突出表明在开展适配型 PCE 分子设计时, 需要结合考虑 PCE 主链锚固基团的结构特性。

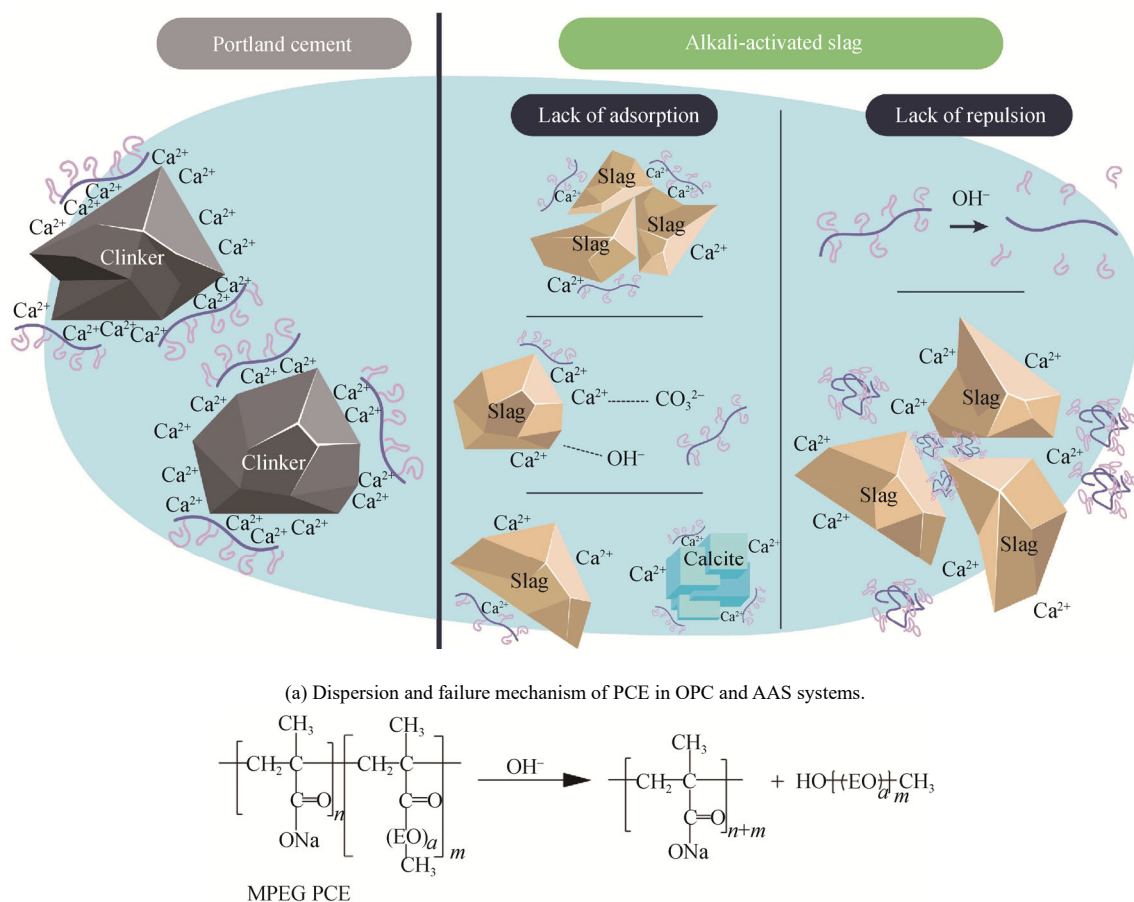


图 5 聚羧酸失效机制

Fig. 5 Failure mechanism of PCE

4 PCE 未来技术展望

聚羧酸系减水剂,作为现代混凝土技术的核心,将进一步拓宽外加剂的应用边界,推动建筑行业绿色革命,引领行业向低碳高性能转型。

针对当前混凝土行业发展实际和低碳转型的现实需求,PCE 技术发展应首先立足于:

1) 解决优质砂和骨料资源匮乏问题,实现低品质含泥水泥的高效利用。为有效解决该问题,需要进一步加强 PCE 抗粘土性能研究:其一,需要深入探究插层机制,利用可视化技术及分子动力学模拟,结合定量分析方法,解析聚乙二醇侧链与羧酸主链在插层过程中的作用特点,基于第一性原理和密度泛函理论构建动力学插层模型,精准预测 PCE 的插层程度,为设计强粘土耐受性的 PCE 分子结构提供理论指导;其二,解决常见类型 PCE 因 PEO 侧链引发的粘土敏感性问题,探索新型支链结构,通过增强空间位阻效应,抑制粘土插层效应。

2) 寻求新兴低碳胶凝材料替代传统硅酸盐熟

料,比如加入高掺量工业副产物(如矿渣、粉煤灰等)形成低碳掺合料胶凝体系,从源头降低建材行业的碳足迹。针对该类胶凝体系,特别是碱激发矿渣,未来研究应聚焦于研发适配于多元碱激发剂体系(如碳酸钠、水玻璃、硫酸钠等)的 PCE,构建 PCE 分子结构与工作性能间的构效关系,优化调控 AAS 体系的水化进程和力学强度发展。

除此之外,PCE 技术发展还应注重提升混凝土的高性能与耐久性、延长建筑寿命、减少全生命周期能耗与维护成本,例如,研发自密实混凝土安全应用的智能响应型外加剂,通过监测搅拌能耗,建立与 PCE 掺量之间的数值模型,实现混凝土流变特性的动态调控,大幅提高施工效率。

参考文献:

- [1] 王小明,王晓丰,郝利炜,等. 聚合工艺对聚羧酸高性能减水剂性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2008, 35(7): 67–70.
WANG Ziming, WANG Xiaofeng, HAO Liwei, etc. New Build Mater, 2008, 35(7): 67–70.
- [2] 冉千平, 缪昌文, 刘加平, 等. 梳形接枝共聚物水泥分散剂及复合

- 水泥分散剂[P]. CN Patent, 101659529, 2010-03-03.
- RAN Q P, MIAO C W, Liu J P, etc. Dispersants of comb grafted copolymer for cement and cement composites[P] (in Chinese). CN Patent, 101659529, 2010-03-03.
- [3] POURCHET S, LIAUTAUD S, RINALDI D, et al. Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(2): 431-439.
- [4] PAAS J, MÜLLER M, PLANK J. Influence of diester content in macromonomers on performance of MPEG-based PCEs[C]//ACI Special Publication, 2015, 302: 199-210.
- [5] AKIMOTO S I, HONDA S, YASUKOHCHI T. Additives for cement[P]. US Patent, 4946904, 1990-08-07.
- [6] SATOH H, MINO H, IZUMI T, et al. Concrete admixture[P]. US Patent, 6462110, 2002-10-08.
- [7] 戚龙娟, 王立艳, 李修固, 等. 聚羧酸系高效减水剂合成工艺的优化研究[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(1): 219-224.
- QI Longjuan, WANG Liyan, LI Xiugu, et al. *Chem Res Appl*, 2022, 34(1): 219-224.
- [8] 王子明, 徐莹, 吴昊, 等. 聚羧酸减水剂的常温合成方法[P]. CN Patent, 101974135A, 2011-02-16.
- WANG Z M, XU Y, WU H, et al. Synthesis of polycarboxylate superplasticizer at room temperature[P] (in Chinese). CN Patent 101974135A, 2011-02-16.
- [9] 孙振平, 杨海静, 吴乐林, 等. 含不同酯基官能团的 PCE 的缓释保塑效应及机理[J]. *建筑材料学报*, 2024. <https://link.cnki.net/urlid/31.1764.TU.20240809.1938.006>.
- SUN Z P, YANG H J, WU L L, et al. *J Build Mater*, 2024. <https://link.cnki.net/urlid/31.1764.TU.20240809.1938.006>.
- [10] 董楠, 金一丰, 万庆梅, 等. 一种异戊烯醇聚醚低温合成聚羧酸减水剂的方法[P]. CN Patent, 104262547A, 2015-01-07.
- DONG N, JIN Y F, WAN Q M, etc. A method of low temperature synthesis of polycarboxylate superplasticizer[P](in Chinese). CN Patent, 104262547A, 2015-01-07.
- [11] NAGARE K. Storage and/or transportation method of polyalkylene glycol monomers[P]. US Patent, 7030282, 2006-04-18.
- [12] 曾珣, 陈杰, 方世昌, 等. 一种新型 VPEG 聚醚合成高性能聚羧酸减水剂的制备方法[P]. CN111825373A, 2020-10-27.
- ZENG X, CHEN J, FANG S C, etc. Preparation of a new type of polycarboxylate superplasticizer copolymerized with VPEG polyether[P] (in Chinese). US Patent, 111825373A, 2020-10-27.
- [13] LIU G J, QIN X, WEI X H, et al. Study on the monomer reactivity ratio and performance of EPEG-AA (ethylene-glycol monovinyl polyethylene glycol-acrylic acid) copolymerization system[J]. *J Macromol Sci Part A*, 2020, 57(9): 646-653.
- [14] 梁华鹏, 张家如, 傅曹辉, 等. 新型 GPEG 聚醚单体聚羧酸减水剂及其制备工艺[P]. CN Patent, 114195955A, 2022-03-18.
- LIANG H P, ZHANG J R, FU C H, etc. A new type of GPEG PCE and its preparation process[P](in Chinese). CN Patent, 114195955A, 2022-03-18.
- [15] TANAKA Y. Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers[C]//ACI Special Publication, 1997, 173: 359-378.
- [16] TAHARA H, ITO H, MORI Y, et al. Cement additive, method for producing the same, and cement composition[P]. US Patent, 5476885, 1995-12-19.
- [17] MIAO C W, QIAO M, RAN Q P, et al. Preparation method of hyperbranched polycarboxylic acid containing copolymer cement dispersant[P]. US Patent, 9175122, 2015-11-03.
- [18] BANDO H. Cement dispersant and concrete composition contain the dispersant[P]. US Patent, 20070039515, 2007-02-22.
- [19] 王秀梅, 杨勇, 舒鑫, 等. 一种酰胺/酰亚胺结构的聚羧酸减水剂及其制备方法[P]. CN Patent, 107652405B, 2020-04-24.
- [20] PLANK J, GRETZ M. Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2008, 330(2-3): 227-233.
- [21] LU Z C, KONG X M, ZHANG C Y, et al. Effects of two oppositely charged colloidal polymers on cement hydration[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 96: 66-76.
- [22] EZZAT M, XU X W, EL CHEIKH K, et al. Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 553: 788-797.
- [23] CHEN X D, TANG X D, ZHANG C Z, et al. Synthesis and property of EPEG-based polycarboxylate ether superplasticizers via RAFT polymerization[J]. *Polym Eng Sci*, 2022, 62(9): 2769-2778.
- [24] FANG X Y, SHI Y, YAN C F, et al. Polycarboxylate ether superplasticizer with gradient structure: Excellent dispersion capability and sulfate resistance[J]. *Colloid Polym Sci*, 2022, 300(10): 1113-1127.
- [25] LAI G H, LIU X, SONG X F, et al. A mechanistic study on the effectiveness of star-like and comb-like polycarboxylate superplasticizers in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 175: 107389.
- [26] FAN W, STOFFELBACH F, RIEGER J, et al. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 166-172.
- [27] GU Y, RAN Q P, SHU X, et al. Synthesis of nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 114: 673-680.
- [28] HUANG J, ZHAO Y T, WANG X, et al. Dispersing silica fume in cementitious materials by silane copolymerized polycarboxylate superplasticizer: On the role of dispersion effectiveness as a function of silane concentration[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 326: 126832.
- [29] WANG R, HAN K, LI Y, et al. A novel anti-clay silane-modified polycarboxylate superplasticizer: Preparation, performance and mechanism[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 331: 127311.
- [30] MOSQUET M, CHEVALIER Y, BRUNEL S, et al. Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(12): 2545-2555.
- [31] KRAUS A, DIERSCHKE F, BECKER F, et al. Method for producing phosphated polycondensation products and the use thereof[P]. US Patent, 9156737, 2015-10-13.
- [32] 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.
- [33] ILG M, PLANK J. A novel kind of concrete superplasticizer based on lignite graft copolymers[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 123-130.
- [34] LU S H, LIU G, MA Y F, et al. Synthesis and application of a new vinyl copolymer superplasticizer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(1): 273-280.
- [35] 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.
- [36] GUAN J N, LIU X, LIU S J, et al. Comb polymer with ionic side chains as a novel dispersant for cement slurries: Synthesis, characterization and working mechanism[J]. *Adv Powder Technol*, 2024, 35(2): 104323.
- [37] LIU X, GUAN J N, LAI G H, et al. Novel designs of polycarboxylate superplasticizers for improving resistance in clay-contaminated concrete[J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, 55: 80–90.
- [38] 张光华, 王爽, 张策, 等. 双季铵盐对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 178–183.
- ZHANG Guanghua, WANG Shuang, ZHANG Ce, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 178–183.
- [39] 吕生华, 曹强, 李第, 等. 新型含苯环聚羧酸系减水剂的制备与性能[J]. *精细化工*, 2013, 30(6): 696–700.
- LÜ Shenghua, CAO Qiang, LI Di, et al. *Fine Chem*, 2013, 30(6): 696–700.
- [40] XU H J, SUN S M, WEI J X, et al. β -cyclodextrin as pendant groups of a polycarboxylate superplasticizer for enhancing clay tolerance[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(37): 9081–9088.
- [41] BEAUDOIN J J, DRAMÉ H, RAKI L, et al. Formation and properties of C-S-H-PEG nano-structures[J]. *Mater Struct*, 2009, 42(7): 1003–1014.
- [42] 黄伟, 方云辉, 衷从浩, 等. 一种纳米 C-S-H-PCE 早强剂及其制备方法[P]. CN Patent, 115196903A. 2022-10-18.
- HUANG Wei, FANG Yunhui, ZHONG Conghao, et al. CN Patent, 115196903A. 2022-10-18.
- [43] 雷凤珍, 雷蕾, 康阳阳, 等. 聚羧酸减水剂的酸酐比对水化硅酸钙晶种早强作用的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1649–1659.
- LEI Fengzhen, LEI Lei, KANG Yangyang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1649–1659.
- [44] 王学川, 王子明, 刘晓, 等. 聚羧酸减水剂改性水化硅酸钙晶核对水泥水化进程的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(8): 1979–1986.
- WANG Xuechuan, WANG Ziming, LIU Xiao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(8): 1979–1986.
- [45] 刘加平, 混凝土低碳发展新路径[C]//第四届中国混凝土大讲堂, 南京, 2022.
- [46] SCHIEFER C, PLANK J. CO₂ emission of polycarboxylate superplasticizers (PCEs) used in concrete[J]. *J Clean Prod*, 2023, 427: 138785.
- [47] SCRIVENER K, MARTIRENA F, BISHNOI S, et al. Calcined clay limestone cements (LC3)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 49–56.
- [48] AKHLAGHI O, AYTAS T, TATLI B, et al. Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 101: 114–122.
- [49] TIAN H W, KONG X M, MIAO X, et al. A new insight into the working mechanism of PCE emphasizing the interaction between PCE and Ca²⁺ in fresh cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 275: 122133.
- [50] LEI L, HIRATA T, PLANK J. 40 years of PCE superplasticizers - History, current state-of-the-art and an outlook[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 157: 106826.
- [51] CONTE T, PLANK J. Impact of molecular structure and composition of polycarboxylate comb polymers on the flow properties of alkali-activated slag[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 95–101.
- [52] PAILLARD C, CORDOBA M A, SANSON N, et al. The role of solvent quality and of competitive adsorption on the efficiency of superplasticizers in alkali-activated slag pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 163: 107020.
- [53] MARCHON D, SULSER U, EBERHARDT A, et al. Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(45): 10719–10728.
- [54] PALACIOS M, PUERTAS F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(7): 1358–1367.
- [55] LEI L, ZHANG Y. Preparation of isoprenol ether-based polycarboxylate superplasticizers with exceptional dispersing power in alkali-activated slag: Comparison with ordinary Portland cement[J]. *Compos Part B Eng*, 2021, 223: 109077.
- [56] ZHANG Y, LEI L, PLANK J, et al. Boosting the performance of low-carbon alkali activated slag with APEG PCEs: A comparison with ordinary Portland cement[J]. *J Sustain Cem Based Mater*, 2023, 12(11): 1347–1359.
- [57] ZHANG Y, CHAN H K, HAN Z Y, et al. Why do conventional MAA-MPEG PCEs not work in alkali-activated slag systems?[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 184: 107599.

Polycarboxylate Superplasticizers: Structural Design, Application Technology, and Future Directions

ZHANG Yue¹, XIAO Yuchong², MA Chenyu², Johann Plank³, LEI Lei², SHI Caijun²

(1. Xi'an Hi-Tech Res. Inst., Xi'an 710025, China; 2. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. TUM School of Natural Sciences, Technical University of Munich, Garching 85748, Germany)

Extended Abstract

The global concrete industry is actively committed to promoting energy conservation and carbon emission reduction. This trend accelerates the widespread application of low-carbon binders. As a technology of low-carbon binders continues to advance, the development of polycarboxylate-based superplasticizer (PCE) suitable for low-clinker or clinker-free binding systems becomes increasingly important. This review represents the classification, the principle of structural design, synthetic methods, and performance characteristics of PCE. The latest development and technological innovation of PCE are described, in particular

emphasizing on some challenges faced by PCE in specific application scenarios of low carbon blended cementitious system. The review also looks ahead to the technological prospects of PCE and its key development directions in achieving the low-carbon transformation of the concrete industry.

PCE is a polymer designed *via* introducing different monomer types into its molecular main chain. These monomers include methoxy polyethylene glycol methacrylate (MPEG), allyl polyoxyethylene ether (APEG), methallyl polyoxyethylene ether (HPEG), isopentenyl polyethylene glycol ether (IPEG), and 4-hydroxybutyl vinyl polyoxyethylene ether (VPEG), each imparting distinct physical and chemical properties to PCE. For instance, MPEG-based PCE exhibits a remarkable water reduction rate and has a higher viscosity, thus restricting its application due to time-consuming synthesis. In contrast, VPEG-based PCE requires shorter synthetic time and lower reaction temperature, which demonstrates superior flowability and slump retention, making it suitable for application scenarios requiring prolonged water retention. Besides the choice of monomer types, the structural design of PCE involves other factors, *i.e.*, molecular weight, charge density, and side chain length, *etc.*. These factors collectively determine the performance of PCE in cement-based materials, including workability, strength development, and long-term durability. The modifications to the main chain of PCE such as silane or phosphate groups can enhance sulfate resistance and adsorption capacity. Lignin-based framework modification of PCE employs readily available raw materials but performs better than traditional PCEs. Anionic side chain modifications and those with large terminal groups can significantly alter PCE's slump retention and clay tolerance. The development of C-S-H-PCE greatly improves the early strength performance of concrete.

Regarding the synthesis methods, PCE is typically prepared through free radical polymerization, which can be conducted in aqueous solution or via emulsion or microemulsion. The determination of synthesis conditions, *i.e.*, temperature, pressure, catalyst type, and agent concentration are crucial for achieving high-performance PCE. Also, adjusting the monomer ratio of polymer formulation can further enhance PCE performance to meet specific engineering requirements. Other PCE synthesis techniques encompass reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and atom transfer radical polymerization (ATRP). Compared to the simplest approach of free radical polymerization that cannot precisely control molecular weight and structural sequences, the RAFT process allows for customized PCE molecular structures through RAFT agents. The structure-activity relationship between molecular architecture and dispersion performance can be established *via* continuously innovating PCE synthesis methods *e.g.*, RAFT and ATRP, thus facilitating the development of highly efficient and eco-friendly PCE polymers.

In response to the increasing demands for the sustainability of construction industry, the carbon footprint of PCE additives is accurately assessed, whereby the sources of carbon emissions during PCE production and application are identified. Consequently, green high-performance PCEs begin to be developed, delivering remarkable water-reducing efficiency and obtaining other properties such as improvement of early strength and reduction in dry-shrinkage cracks. Particularly for the development of low carbon cementitious systems, the application of PCE is crucial but currently encounters serious compatibility issues. For instance, some issues related to dispersion failure of PCE in alkali-activated cementitious materials remain unclear. Ensuring desirable workability and adaptability of PCE in low carbon binders is a challenge posed in these systems.

Summary and Prospects To address these challenges, some solutions are explored. On one hand, the molecular structure of PCE is improved to enhance its stability and adaptability in complex environments. On the other hand, some concepts from nanotechnology and smart materials are proposed to develop self-healing PCE products. These innovative studies can improve the overall performance of concrete and pave some effective pathways for the green development of the construction industry. Polycarboxylate superplasticizers play a vital role in driving the concrete industry towards energy saving and emission reduction. A future research will focus on enhancing PCE performance, cost reduction, and expanding its application fields. With the advancement of technology and the guidance of innovative thinking, we can believe that PCE will play an even greater role in promoting sustainable development in the construction industry.

Keywords polycarboxylate-based superplasticizer; low-carbon blended cementitious system; molecular design; workability