

聚羧酸减水剂的标记及其在竞争吸附研究中的应用

张倩倩¹, 李长城², 舒 鑫^{1,3}, 周栋梁¹, 杨 勇¹, 冉千平⁴, 黄 振¹

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室, 江苏苏博特新材料股份有限公司, 南京 211103;

2. 常州第六元素材料科技股份有限公司, 江苏 常州 213161;

3. 四川苏博特新材料有限公司, 四川 遂宁 629308; 4. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘 要: 工程应用中, 混凝土外加剂通常混合使用以解决不同的问题。然而, 由于缺乏有效的标记方法, 聚羧酸减水剂(PCE)之间的竞争表征困难。基于酰胺化反应, 将羰胺作为发色团、与氨基聚醚同时接枝到聚丙烯酸主链上, 制备了一种标记的聚羧酸, 且羰胺接枝均匀, 基于紫外吸收光谱-总有机碳联用方法可定量羰胺标记的 PCE 和常规 PCE 的混合物。研究了 2 种侧链长度不同的 PCE 同时掺加对浆体流动性的影响。在极低水灰比下(0.18), 随着短侧链 PCE 掺量的增加, 其吸附量逐步增加, 长侧链 PCE 吸附量逐步降低; 当长侧链 PCE 掺量较高时, 增加短侧链 PCE 的掺量会挤占部分原本可被长侧链 PCE 占据的位点, 使空间位阻作用变弱, 且钙矾石(Aft)形貌由棒状转变为长宽比更大的细针状使堆积劣化, 从而降低浆体流动性。

关键词: 聚羧酸减水剂; 标记; 紫外吸收光谱; 竞争吸附; 流动性; 钙矾石

中图分类号: TU528.042 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1155-10

网络出版时间: 2025-01-09



在实际应用中, 混凝土拌合用的“减水剂”产品通常包含多种外加剂成分, 如减水剂、坍落度保持剂、缓凝剂和增稠剂等。胶凝材料是组分复杂的混合物, 有机小分子或聚合物外加剂在不同矿相表面吸附能力的差异使其表现出“竞争”和“选择性”行为, 使外加剂之间的干扰或协同作用十分复杂。

缓凝剂、增稠剂以及减水剂之间存在竞争^[1], Bessaies-Bey 等^[2-3]研究发现, 当外加剂浓度较低(表面覆盖率较低)时, 聚羧酸(PCE)减水剂、缓凝剂和增稠剂之间互不干扰, 不存在竞争; 外加剂浓度提高, 强吸附外加剂优先占据吸附位点, 弱吸附外加剂占据剩余位点; 当外加剂浓度极高时, 只有强吸附外加剂可以吸附。PCE 之间的竞争也已被 Weckwerth 等直接证实^[4], 后添加的 PCE 可以部分替代已经吸附于表面的 PCE。Schröfl^[5]和 Zhang^[6]都报道, 在含硅灰的 UHPC 体系中, 使用在硅灰表面吸附较强与对水泥分散能力较强的 PCE 混合, 可以充分分散水泥-硅灰混合浆体, 相比单一 PCE, 可以提高浆体流动性^[5]、改善堆积并降低黏度^[6]。

探明外加剂混合效应的关键在于外加剂和矿相的区分, 即何种外加剂在哪个阶段与何种矿相发生了相互作用。目前与矿相的选择性作用多基于实验数据推断(如 Zeta 电位^[7]、总吸附量变化^[8-9]等), 不同矿相难以直接区分。而外加剂的准确测量需依据其特征信号, PCE 吸附行为一般采用总有机碳(TOC)方法测定, 因此混合外加剂还需结合其他信号测定。缓凝剂可采用凝胶渗透色谱(GPC, GPC 出峰比 PCE 靠后)-示差折光(RI)检测^[2], 也有文献报道小分子缓凝剂(葡萄糖酸钠、柠檬酸等)可以采用离子色谱^[10-11]或电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测定(含 P 缓凝剂等测量 P 浓度^[12]); 增稠剂重均分子量(M_w)一般为 $10^6 \sim 10^8$, 在溶液中尺寸显著大于 PCE($M_w \sim 10^4$), 通过光散射方法采集不同尺寸分布信号峰的强度可对增稠剂定量^[2, 13]。然而, 光散射方法对污染颗粒十分敏感, 在水泥净浆离心上清液中常含有纳米颗粒(钙矾石 Aft 和水合硅酸钙凝胶 C-S-H^[14]), 而过滤等方法存在同时去除部分增稠剂分子的风险; 离子色谱、ICP 等方法适用范围窄,

收稿日期: 2024-10-08。 修订日期: 2024-12-12。

基金项目: 国家自然科学基金(52178215, 52102022)。

第一作者: 张倩倩(1986—), 女, 硕士, 教授级高级工程师。

通信作者: 舒 鑫(1987—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2024-10-08. Revised date: 2024-12-12.

First author: ZHANG Qianqian (1986—), female, Master, Professor.

E-mail: zhangqianqian@cnjsjk.cn

Correspondent author: SHU Xin (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shuxin@cnjsjk.cn

对于 PCE 混合物的表征无能为力。

近年来,通过其他信号分子或官能团对 PCE 进行标记的方法得到了关注。Arend^[15]、Cao^[16]等采用荧光素(异硫氰酸荧光素)通过化学偶联、物理吸附等方法标记 PCE 分子,通过荧光显微镜可以直接观察减水剂在固体颗粒表面的吸附程度,但荧光分子标记可能不均匀,尚不能定量。Weckwerth 等^[4]采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合方法制备了分子量窄分布的 PCE,平均每个 PCE 分子末端都含有 1 个链转移剂或引发剂基团,利用该基团的紫外吸收可对这种 PCE 定量。结果直接证实了 PCE 之间的竞争行为,建立了其热力学模型,发现 M_w 较小的 PCE 不能替代已经吸附在颗粒表面的 PCE 分子,竞争能力较弱。然而 RAFT 合成条件相对苛刻,链转移剂种类稀少,吸收波长不易调节,标记官能团数量仅有 1 个,灵敏度有限($3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ PCE 溶液峰值吸光度 <0.5)。

为了解决上述问题,设计了一种简单的发色官能团标记 PCE 的合成方法,发色官能团具有强紫外吸收,信噪比良好,灵敏度较高。基于此 PCE 考察了 2 种 PCE 混合对浆体流动性的影响,并探明了其影响机制。

1 实验

1.1 原材料

所用水泥为江苏鹤林水泥有限公司生产的鹤林 P-II 52.5 水泥,化学成分包含 60.8% (CaO 质量分数)、20.5% SiO_2 、5.3% Al_2O_3 、2.9% Fe_2O_3 、3.2% SO_3 、2.2% MgO 、0.5% K_2O 、0.3% TiO_2 和 0.3% Na_2O , 烧失量 2.9%, 其密度为 $3.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 勃氏比表面积为 $408 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, N_2 吸附 BET(Brunauer, Emmett and Teller)比表面积为 $0.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。1-萘胺(99%, 提供标记官能团)和聚丙烯酸($M_w \sim 2000$)均来自阿拉丁试剂,聚醚胺(HM-2070MATC, M_w 为 2000, 结构见图 1)由浙江绿科安化学有限公司提供。

标记的聚羧酸 PCE-A 制备方法如图 1 所示,将聚醚胺和标记官能团通过酰胺化反应接枝于聚丙烯酸主链上,工艺条件参照文献[17]。向烧瓶中加入 52.2 g 水,搅拌条件下向其中加入聚丙烯酸 20.88 g(羧基总量为 0.29 mol)并充分溶解至澄清溶液,加入聚醚胺 100 g(0.05 mol)和 1-萘胺 5.72 g(0.04 mol),搅拌均匀后,再向烧瓶中加入浓硫酸 1.266 g(相当于反应物总质量的 1%),开启真空脱水,将反应体系逐步升温至 130°C , 反应 2 h 后停止,冷却、加

水溶解得到 PCE-A 的水溶液。PCE-A 使用纯水透析干燥后测量 ^1H NMR 谱(补充材料图 S1, D_2O), $M_w \sim 16\,000$ 。化学位移 7.0~8.0 之间的宽包为萘环上的 H 信号,证实萘环成功接枝,根据图 1 计算聚合物结构单元摩尔比为丙烯酸:萘胺:氨基聚醚=4.73:0.70:1.00(参照补充材料图 S1 及其说明)。

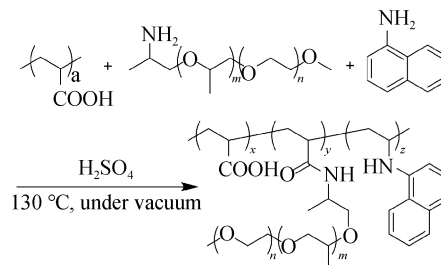


图 1 萘胺标记的聚羧酸 PCE-A 的合成

Fig. 1 Synthetic route of PCE labeled by naphthylamine (PCE-A)

PCE-B(聚甲基丙烯酸主链, 聚乙二醇单甲醚接枝, 侧链 M_w 为 1000, 摩尔比甲基丙烯酸/聚乙二醇单甲醚为 3:1, M_w 为 20 000)由江苏苏博特新材料股份有限公司提供,所有实验用水均为去离子水。

1.2 测试方法

1.2.1 紫外(UV)吸收光谱 为了验证采用紫外-可见吸收光谱对减水剂溶液定量的可行性,并选定定量用的吸收波长,采用普析通用 TU-1810SPC 紫外分光光度计测量了减水剂在纯水溶液以及在水泥浆体上清滤液中的紫外吸收光谱。由于溶剂的截止波长通常位于 200 nm 附近,而选择的标记官能团共轭结构较小,其吸收光谱通常处于紫外光范围,因此紫外吸收光谱测试的波长范围为 200~400 nm。

1.2.2 水泥净浆及相关测试 当 2 种减水剂竞争有限的固体颗粒表面时,其竞争行为较为显著,因此选择了较高的减水剂掺量;为了避免泌水,选择 0.18 的水灰比(w/c)。

依据国标 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性测试方法》制备水泥净浆,拌合出机(以下记作 4 min)测量浆体流动度和 pH 值。

取部分浆体离心,上清液分 3 份。一份稀释后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(德国斯派克 BLUE SOP)测量主要离子浓度;一份稀释并中和至酸性后(最终 HCl 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)采用 220 nm 滤膜过滤,测量滤液的紫外吸收光谱(方法同 1.2.1);另一份同样稀释、中和至酸性(最终 HCl 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)再过滤(220 nm 滤膜),采用德国耶拿 Multi N/C3100 总有机碳(TOC)分析仪测量上清液中

PCE 浓度。PCE 吸附量为投入 PCE 总量和上清液中 PCE 总量之差。

拌合出机同时取出部分浆体加入 50 倍体积 0 °C 异丙醇中, 混合均匀后立刻离心, 将下层浆体取出常温置于 N₂ 气流中晾干。将干燥的粉末分为 3 份。一份使用差示扫描量热法(DSC, 德国 NETZSCH DSC 214 分析仪)测量早期水化产物的含量, 温度范围为 25~200 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 40~105 °C 以内的吸热峰为钙矾石(Aft)的分解, Aft 的含量根据吸热峰积分面积(累积分解吸热量)与合成 Aft 分解吸热(960 J·g⁻¹)的比值计算^[18]; 第 2 份采用美国 FEI Quanta 250 扫描电子显微镜(SEM)观察早期水化产物形貌; 第 3 份使用 Tristar II 3020 物理吸附仪器(美国麦克)测量 N₂ 吸附 BET 比表面积, 测试前粉末在 40 °C N₂ 气氛中脱气 16 h。

剩余浆体静置至 30 min 后测量浆体 pH 值, 取部分浆体离心, 上清液稀释后测量主要离子浓度。

1.2.3 混合 PCE 的吸附行为 当 PCE-A 与 PCE-B 同时参加时, 根据 1.2.2 TOC 方法可以获得总 PCE 的溶液浓度。

制备一系列不同掺量 PCE-A 的水泥净浆, 参照 1.2.2 获取上清液紫外光谱, 建立 PCE-A 吸光度(305 nm)和 TOC 信号强度的比例关系。测量 PCE-A 和 PCE-B 同时参加的水泥浆体上清液的紫外光谱,

根据 305 nm 的吸光度计算 PCE-A 的 TOC 信号强度, 得到 PCE-A 的溶液浓度。PCE-B 的溶液浓度为上清液总 PCE 浓度与 PCE-A 溶液浓度之差。PCE-A 的吸附量为投入浆体的 PCE-A 总量和上清液中 PCE-A 总量之差, PCE-B 吸附量同理计算。

2 结果与讨论

2.1 聚羧酸的标记以及紫外光谱定量方法

合格的标记官能团应满足以下要求: 1) 对不同聚羧酸分子的标记是均匀的; 2) 其信号必须不同于背景信号, 特别是含有其他聚羧酸的浆体溶液; 3) 高灵敏度和准确性, 少量标记即可产生强烈信号; 4) 在碱性环境中标记不会脱落。

选择紫外标记官能团(荧光标记比紫外标记更灵敏, 可用的荧光分子标记包括氨基香豆素或者氨基荧光素系列, 由于缺少测试仪器, 仅研究紫外标记), 以聚醚胺接枝聚丙烯酸骨架, 通过酰胺化反应将萘胺接枝到聚丙烯酸主链上。相比自由基聚合反应, 接枝反应更加均匀, 且在水泥基材料的环境中, 酰胺键稳定。萘环共轭结构大于苯环(π 到 π^* 跃迁, 紫外吸收位于 230~270 nm), 其紫外吸收峰会向长波移动, 在水溶液中其吸收峰处于 250~320 nm 之间(见图 2), 且 PCE-A 在不同波长的吸光度与其溶液浓度表现出良好的线性关系。

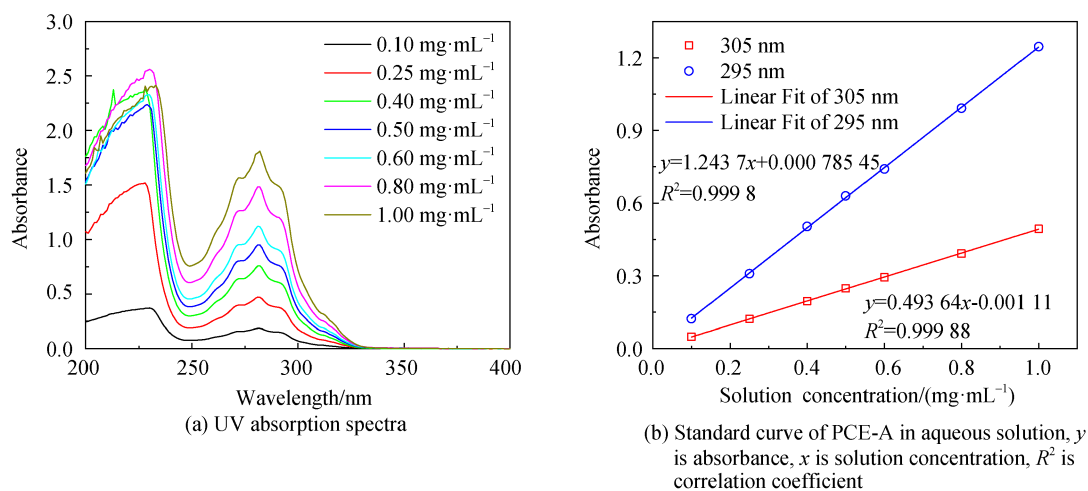


图 2 PCE-A 水溶液的紫外光谱以及以 305 nm 和 295 nm 吸光度与浓度的关系

Fig. 2 UV absorption spectra of aqueous solution of PCE-A, and the relationship of absorbance at 305 nm and 295 nm with solution concentration

紫外吸收是一种光信号, 非常容易受到干扰, 特别是背景溶液存在紫外吸收或者待测溶液中存在能产生散射而非吸收等其他行为的物质或颗粒。分别采用纯水、PCE-A 和 PCE-B 制备水泥净浆, 离心上清液的紫外光谱见图 3a。纯水浆体的上清液在

220 nm 以下有强烈的紫外吸收, 来自孔溶液中杂原子离子(n 到 π^* 跃迁), PCE-A 上清液在 250 nm 以上依然有较强烈的吸收峰, 而 PCE-B 上清液直到 300 nm 依然有较弱的“紫外吸收”, 选择相对长波吸收的萘环标记可以增加信噪比。

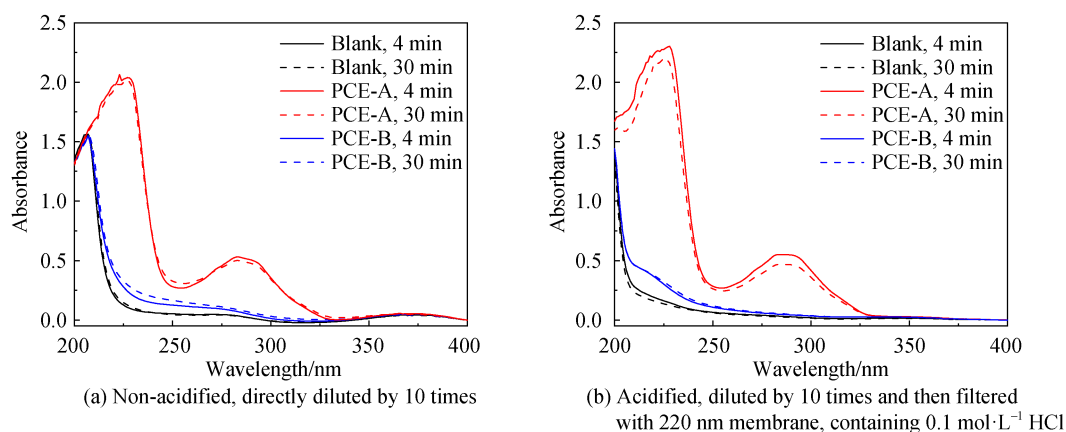


图3 纯水拌合水泥净浆(Blank, 水灰比为 0.6)、掺 PCE-A 水泥浆体离心上清液以及掺 PCE-B 水泥浆体不同时间的上清液紫外吸收光谱

Fig. 3 UV absorption spectra of supernatant of cement paste mixed with pure water (“Blank”, water/cement ratio=0.6), PCE-A solution, and PCE-B solution at different times

PCE 吸附量随时间缓慢增加,但掺 PCE-A 的浆体 30 min 后上清液紫外吸收与 4 min 几乎相当,这说明溶液中可能存在干扰。根据文献报道,当掺加 PCE 后,早期浆体中含有难以离心去除的纳米钙矾石(Aft)^[4](补充材料图 S2, 50~100 nm),特别是在高 PCE 掺量的条件下。而固体颗粒对其颗粒尺寸数倍波长的光都会产生散射,干扰了紫外光谱信号,采用酸化再过滤的方法去除这些颗粒后(DLS 测不到颗粒),PCE-B 浆体上清液在 250 nm 以上信号减弱,PCE-A 浆体 30 min 上清液紫外吸收弱于 4 min,这与 PCE-A 的吸附表现一致。

采用紫外光谱定量还须解决 2 个问题: 1) 上清液紫外信号是否能准确表征溶液中残留 PCE-A 的浓度; 2) 紫外光谱受溶液环境影响显著,不同水泥、不同水灰比的浆体溶液影响程度不明。紫外信号与萘环的浓

度是成正比的,若萘胺的酰胺化反应不均匀,则紫外信号与 PCE-A 的浓度不成正比;若酰胺化反应较为均匀,不同 PCE 分子上萘胺的数量应与羧基的数量成正比,然而,若 PCE 分子的结构单元比例不均匀(例如自由基聚合制备的聚羧酸,由于单体活性差异,聚合物的单体比例分布很宽),高羧基比例的 PCE 分子优先吸附,溶液中剩余羧基密度较低的 PCE 分子,吸附后上清液的紫外信号与 PCE-A 的浓度也不成正比。

考察不同掺量 PCE-A 制备水泥净浆后上清液的紫外光谱(见图 4),采用 TOC 对上清液 PCE-A 进行定量,并将上清液紫外吸收与 TOC 信号进行关联(见图 5,补充材料图 S3),发现两者线性相关,说明上清液紫外光谱与溶液中残留的 PCE-A 浓度成正比,因此萘环接枝、PCE 结构单元比例都是均匀的^[4],紫外光谱可定量 PCE-A 的浓度。

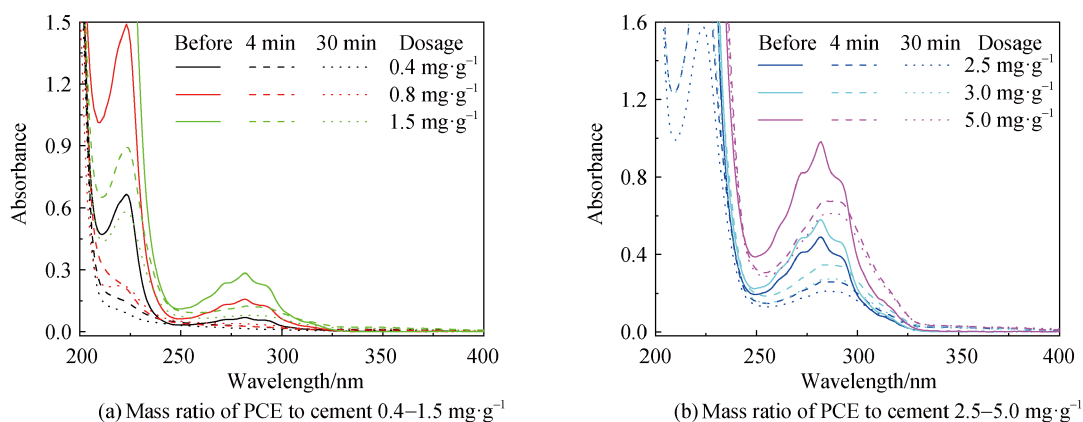
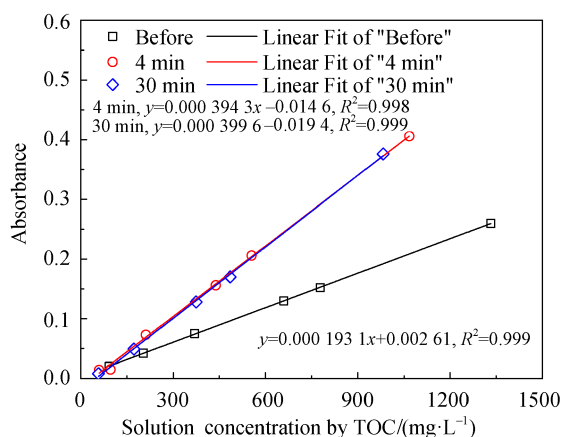


图4 PCE-A 水溶液(Before)以及掺入水泥净浆上清液的紫外光谱(0.1 mol·L⁻¹ HCl), 所有溶液稀释 20 倍

Fig. 4 UV absorption spectra of aqueous solution of PCE-A (Before), and the supernatant of cement paste with PCE-A (0.1 mol·L⁻¹ HCl). It should be noted that all the solutions were diluted (1/20 dilution)



Note: "Before" is aqueous solution of PCE-A before mixing with cement powder; "4 min" and "30 min" are supernatant of cement paste at different time (absorbance was recalculated to 1/5 dilution, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$).

图 5 PCE-A 紫外定量标准曲线(305 nm)

Fig. 5 Standard curves of PCE-A by UV absorption spectra (305 nm)

相比纯水溶液, PCE-A 在浆体溶液中的紫外吸收峰向长波移动。尽管 4 min 和 30 min 浆体溶液杂质离子浓度和 pH 均有所变化(补充材料表 S1), 但紫外信号和 TOC 信号的线性关系几乎完全一致, 说明轻微变化的溶液环境不影响紫外定量。

2.2 聚羧酸减水剂单独掺加对浆体流动性的影响

首先考察了 PCE-A 和 PCE-B 单独掺加对浆体

流动性的影响(见图 6a)。随着减水剂掺量的增加, 浆体流动度逐渐增加并达到最大值[PCE-A 和 B 均为 $\sim 6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (减水剂与水泥的质量比, 下同)], 此后增加掺量浆体流动度有轻微下降, 掺 PCE-A 水泥净浆的最大流动度显著高于 PCE-B。

浆体流动度取决于其屈服应力, 由水泥和水化产物颗粒之间相互作用的总和决定, 吸附的 PCE 分子通过空间位阻排斥作用削弱了水泥和水化产物颗粒之间的吸引相互作用, 降低了其屈服应力, 提高了流动性。根据 Flatt 等^[19]的模型, 对于惰性颗粒, 当 PCE 的表面覆盖率 θ 低于 70% 时, 浆体屈服应力主要由颗粒表面未吸附 PCE 的位点 $(1-\theta)$ 决定; 当 PCE 的表面覆盖率极高时, 浆体屈服应力主要取决于吸附层厚度。

PCE 吸附量随掺量的变化见图 6b, 当掺量低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, PCE-A 的吸附量低于 PCE-B; 当掺量不低于 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, PCE-A 吸附量高于 PCE-B。达到相同表面覆盖率所需 PCE-B 掺量更低, 因此其在水泥颗粒表面的吸附能力强于 PCE-A, PCE-B 在更低的掺量达到吸附平衡, 因此其达到浆体最大流动度所需掺量 ($4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 低于 PCE-A ($6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。但 PCE-A 侧链更长, 最大吸附量较高^[20]。在测试范围内, PCE-A 和 PCE-B 的表面覆盖率几乎都在 80% 以上, 因此 PCE-A 浆体最大流动度较大。

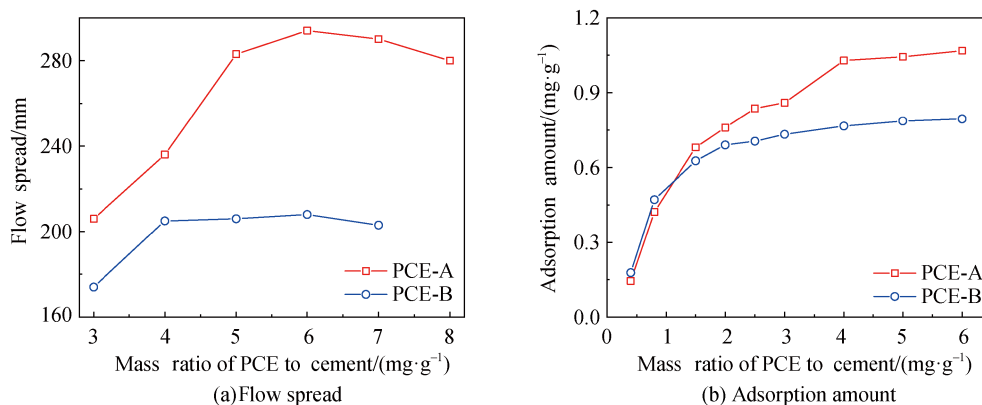


图 6 PCE 单独掺加时浆体流动性和吸附量随掺量的变化(w/c ratio=0.18)

Fig. 6 Flow spread of cement paste and adsorption amount of PCE as dosage of PCE changes when single PCE was used (w/c ratio = 0.18)

随着掺量继续增加, 浆体流动度降低的原因较为复杂, 目前尚无明确结论。Zhang 等^[6]报道了 PCE 可能吸附在多个水泥颗粒上使流动性降低, 但 PCE 尺寸较小, 且空间位阻对多颗粒吸附有阻碍作用,

在硅酸盐水泥净浆中的报道较少, 仅在硫铝酸盐水泥^[21]或碱激发体系^[22]中有所报道。另一种可能是溶液中残留的 PCE 由于渗透压产生的耗散力^[23], 由于聚合物分子尺寸较小, 一般需要较高溶液浓度才能

产生影响屈服应力的作用。在 $6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 掺量下, 浆体溶液中 PCE 浓度可达 2.5%, 但根据[23](PCE-B 聚合物结构几乎与[23]完全一致), PCE 掺量(相比水泥的质量分数)需要达到 >4%(溶液浓度几乎达到 12%以上)才能引起屈服应力轻微增加。第 3 种可能是 PCE 影响了早期水化, 使得水合硫铝酸钙(如钙矾石 AFt 等)形貌、含量发生了变化^[18, 24–25], 其表面大量吸附 PCE, 且影响颗粒堆积行为。减水剂对早期 AFt 的影响见下文。

2.3 聚羧酸减水剂同时参加对流动性的影响

同时参加两种减水剂对浆体流动性的影响见图 7a。当 PCE-A 的掺量为 $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 随着 PCE-B 掺量的增加, 浆体流动度逐步增加至最大值 ($4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$); 当 PCE-A 掺量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 随着 PCE-B

掺量的增加, 浆体流动度先增加再降低, 最大值出现在 PCE-B 掺量为 $3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 PCE-A 掺量为 $6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 随着 PCE-B 掺量的增加, 浆体流动度逐步降低。3 种条件下浆体最大流动度介于 PCE-A 和 PCE-B 单独参加的最大浆体流动度之间。

PCE 的吸附行为见图 7b~图 7d。随着 PCE-B 掺量的增加, PCE-A 的吸附量逐步降低, PCE-B 的吸附量逐步增加, 但总吸附量变化与 PCE-A 掺量有关。PCE-A 的掺量越高, PCE-B 吸附量随掺量的增加越慢。在 $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ PCE-A 条件下, 总吸附量随 PCE-B 掺量的增加表现为先增加后降低, 加入 $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ PCE-B 甚至可以将 PCE-A 的吸附量降低至接近 0。在 PCE-A 掺量 $4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 总吸附量随 PCE-B 掺量的增加而逐步降低。

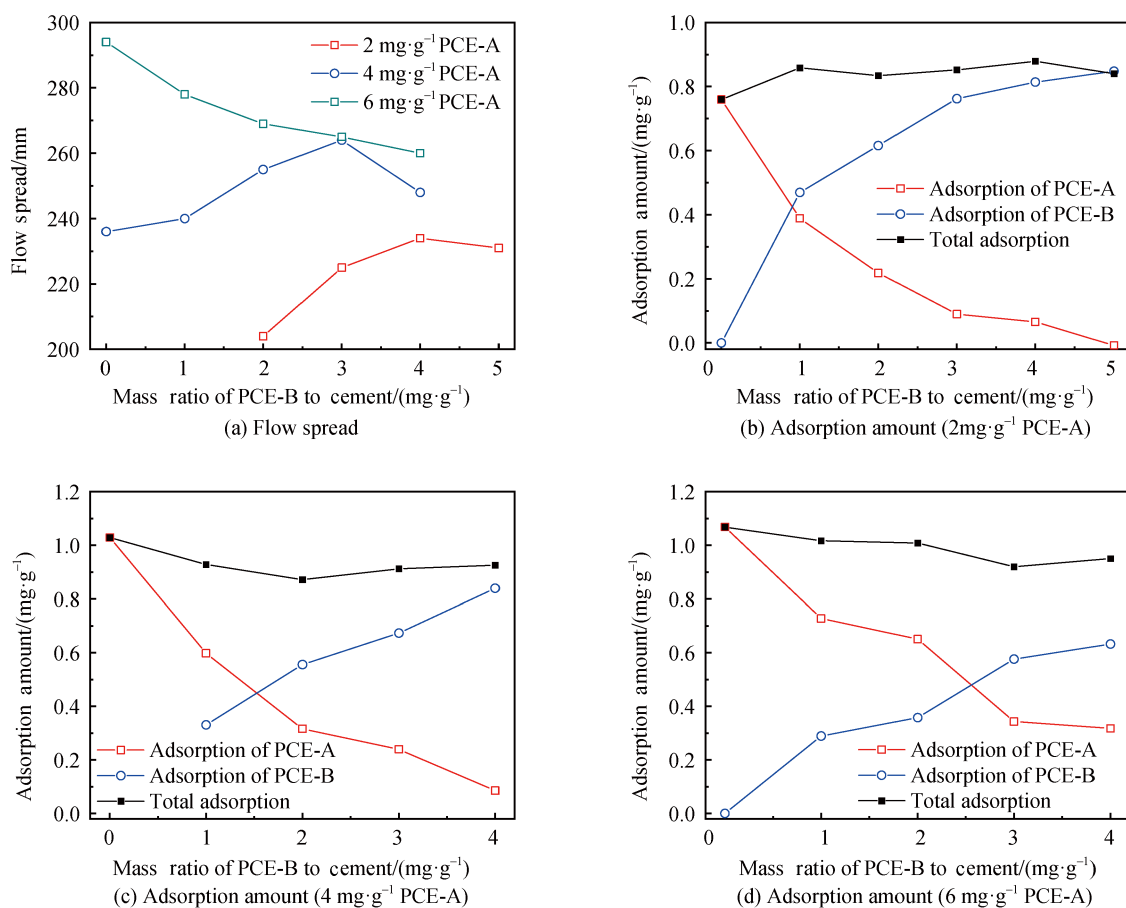


图7 PCE-A 和 PCE-B 同时参加时浆体流动性和吸附量随 PCE 掺量的变化(w/c ratio=0.18)

Fig. 7 Flow spread of cement paste and adsorption amount as the dosage of PCE changes(w/c ratio=0.18)

可能的原因为 PCE-B 的加入占据了部分原本由 PCE-A 吸附的位置。相比只掺加 PCE-A 的情形, 当 PCE-A 掺量较低时, 其表面覆盖率较低, 少量 PCE-B 同时掺入可以吸附于空白位置, 即便 PCE-B

可能挤占少量原本可能被 PCE-A 占据的位置, 但总表面覆盖率是增加的, 空间位阻效应增强, 流动度增加; 但当 PCE-A 掺量较高时, PCE-B 的同时掺入会大量挤占原本可被 PCE-A 占据的位置, 导致总吸

附量降低。由于 PCE-B 侧链长度较短, 总的空间位阻效应减弱, 浆体流动度降低。

2.4 钙矾石形貌与比表面积

根据文献[26]报道, PCE 在 C_3A 、AFt 等正电性表面吸附能力较强。在水泥浆体中, PCE 优先大量吸附于这些矿物相表面, 影响 C_3A 水化和 AFt 生长, 浆体中颗粒总表面积大幅增加(50%~100%^[27])。本工作对拌合出机浆体中 AFt 的含量、形貌等进行了表征。

干燥水泥浆的 DSC 和 XRD(局部)谱分别见补充材料图 S4 和 S5, 比表面积和 AFt 含量见表 1。从 DSC 和 XRD 谱可以看到, AFt 失水吸热峰和衍射峰强度随着任意一种 PCE 掺量的增加均不断减弱, 说明 AFt 生成量减少(见表 1)。这是由于 PCE

在 C_3A 颗粒表面的吸附会抑制矿物相溶解^[28](往往吸附于表面能较高的缺陷位点), 而 PCE 与[Ca]的络合提高了 AFt 沉淀所需浓度阈值, 且 PCE 吸附于 AFt 晶核表面抑制生长。

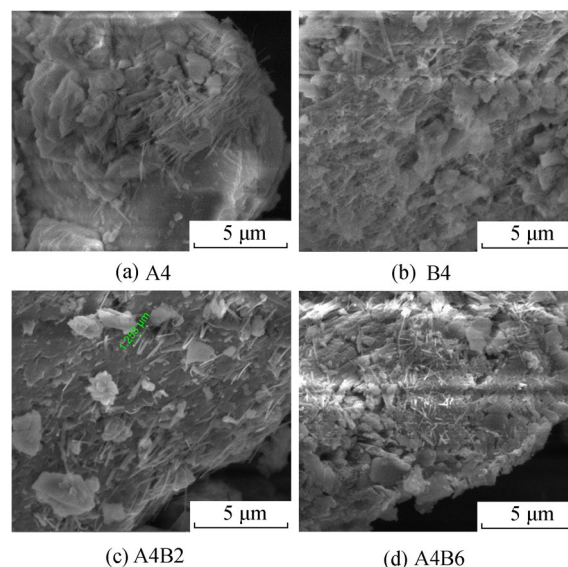
干燥浆体比表面积的变化与 AFt 含量不同, 在 PCE 单掺时, 随着掺量增加, 干燥浆体比表面积增加, 说明 AFt 颗粒变细或者变小了; 当 2 种 PCE 同时掺加时, PCE-A $2\sim 4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下, 随着 PCE-B 掺加, 干燥浆体比表面积增加, PCE-A $6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下, 干燥浆体比表面积总体随 PCE-B 掺量增加而降低。这是因为, 4 min 浆体颗粒总表面积的增加主要源于 AFt 的生成, 因此同时受 AFt 生成量和形貌影响, PCE 掺量增加导致 AFt 量降低, 但会增加 AFt 颗粒的比表面积。

表 1 水泥和干燥水泥浆(4 min)的比表面积和 AFt 含量
Table 1 BET specific surface area and AFt content of cement and dried cement paste (4 min)

Sample No.	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)				w(AFt)/%			
	B0	B2	B4	B6	B0	B2	B4	B6
A0	0.83		1.35	1.47			1.90	1.82
A2		1.01	1.13	1.37		1.77	1.68	1.47
A4	1.19	1.14	1.20	1.31	1.87	1.74	1.59	1.48
A6	1.35	1.12	1.24	1.11	1.60	1.66	1.49	1.30

‘A0~A6’ and ‘B0~B6’ indicate the dosage of PCE-A and PCE-B are $0\sim 6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. ‘A0-B0’ stands for cement powder. w is mass fraction.

根据文献报道, PCE 吸附于 AFt 表面, 抑制晶面生长, 当某个晶面抑制强于其他晶面时, 该晶面生长速度变慢, 使得 AFt 颗粒变细, 长宽比增加^[24, 29]。PCE 的吸附能力越强, AFt 颗粒数量越多, 但颗粒更细(长宽比变化呈现波动); 随着 PCE 掺量增加, 颗粒往往更细, 长宽比增加。干燥浆体中 AFt 的形貌见图 8。比较单掺 PCE-A 和 PCE-B, 由于 PCE-B 吸附能力强于 PCE-A, 掺 PCE-B 浆体中 AFt 颗粒更短小; 当 2 种 PCE 同时掺加时, 提高 PCE-B 掺量必会使得 AFt 表面附着的 PCE-B 更多。例如, 从 PCE-A $4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 PCE-B $2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 混合掺加(简称为 A4B2)到 A4B6, 表面积增加, 但 PCE 总吸附量是降低的, 见表 1 和图 7, AFt 由棒状变为细针状。图 8 中 A4B2AFt 长度和宽度分别为 $(1.48\pm 0.45)\mu\text{m}$ 和 $(0.140\pm 0.045)\mu\text{m}$, 长宽比 ~ 10.6 , 而 A4B6 中 AFt 长度和宽度分别为 $(0.93\pm 0.24)\mu\text{m}$ 和 $(0.066\pm 0.022)\mu\text{m}$, 长宽比 ~ 14.1 , 长宽比增加, 这可能会降低堆积密实度^[30-31], 使得浆体网络结构增强, 对流动性不利。



‘A4’ in the caption indicates the dosage of PCE-A $4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ cem, ‘A2B2’ in the caption indicates the dosage of PCE-A and PCE-B are both $2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ cem, the other captions are in similar pattern.

图 8 掺 PCE 水泥浆体固体颗粒形貌(4 min)
Fig. 8 Particle morphology in cement paste with PCE (4 min)

3 结论

1) 基于羧胺酰胺化接枝反应, 制备了一种羧环(紫外发色团)标记的 PCE, 在孔隙液中其紫外吸收位于 250~320 nm 之间, 并可通过紫外吸收光谱定量, 因此可用于研究与其他减水剂同时参加的微观行为;

2) 在极低水胶比条件下, 随着 PCE 掺量增加, 浆体流动度先增加至最大再缓慢减小, 浆体最大流动度由最大吸附层厚度决定, 掺长侧链 PCE-A 的浆体最大流动度高于短侧链 PCE-B。

3) 同时掺加 2 种 PCE, 2 种 PCE 之间存在竞争吸附行为, 随着 PCE-B 掺量增加, PCE-A 吸附量降低; 当 PCE-A 表面覆盖率较低时, 浆体流动度随 PCE-B 掺量增加先增加再降低; 当 PCE-A 掺量较高、接近最大吸附量时, 浆体流动度随 PCE-B 掺量增加而降低。

4) 同时掺加时, 随着 PCE-B 掺量增加, AFt 生成量逐步降低, 其形貌由棒状转变为细针状, 长宽比增加。PCE-B 较短的侧链和对颗粒堆积的劣化是造成同时掺加下浆体流动性降低的原因。

补充材料

本文的电子补充材料见网络版(<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20250109.1023.005>)。

参考文献:

- CONTRERAS E Q, REDDY B R. Adsorption affinity of linear and aromatic organic anions competing for cationic cement surfaces[J]. *Langmuir*, 2021, 37(37): 10924–10933.
- BESSAIES-BEY H, BAUMANN R, SCHMITZ M, et al. Organic admixtures and cement particles: Competitive adsorption and its macroscopic rheological consequences[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 80: 1–9.
- BEY H B, HOT J, BAUMANN R, et al. Consequences of competitive adsorption between polymers on the rheological behaviour of cement pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 54: 17–20.
- WECKWERTH S A, TEMME R L, FLATT R J. Experimental method and thermodynamic model for competitive adsorption between polycarboxylate comb copolymers[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 151: 106523.
- SCHRÖFL C, GRUBER M, PLANK J. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(11): 1401–1408.
- ZHANG Q Q, SHU X, YANG Y, et al. Preferential adsorption of superplasticizer on cement/silica fume and its effect on rheological properties of UHPC[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 359: 129519.
- TENG L, WEI J J, KHAYAT K H, et al. Effect of competitive adsorption between specialty admixtures and superplasticizer on structural build-up and hardened property of mortar phase of ultra-high-performance concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 141: 105130.
- TAN H B, ZOU F B, MA B G, et al. Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 144: 338–346.
- LI M Y, PAN L S, LI J C, et al. Competitive adsorption and interaction between sodium alginate and polycarboxylate superplasticizer in fresh cement paste[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2020, 586: 124249.
- PLANK J, WINTER C. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(5): 599–605.
- BELHADI R, GOVIN A, GROSSEAU P. Influence of polycarboxylate superplasticizer, citric acid and their combination on the hydration and workability of calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106513.
- TAN H B, LI X, HUANG J, et al. Effect of competitive adsorption between polycarboxylate superplasticiser and sodium triphosphate on cement paste fluidity[J]. *Adv Cem Res*, 2015, 27(10): 593–600.
- GOVIN A, BARTHOLIN M C, SCHMIDT W, et al. Combination of superplasticizers with hydroxypropyl guar, effect on cement-paste properties[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 215: 595–604.
- WANG J, LIAO J X, KONG X M, et al. Characterization of the nanoparticles formed in aqueous phase of hydrating cement pastes in the presence of PCEs[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 165: 107087.
- AREND J, WETZEL A, MIDDENDORF B. *In-situ* investigation of superplasticizers: From fluorescence microscopy to concrete rheology[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 113: 178–185.
- CAO L, LIU C, TIAN H Y, et al. Adsorption interaction between cement hydrates minerals with fluid loss additive investigated by fluorescence technique[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 223: 1106–1111.
- LIU X, WANG Z M, ZHU J, et al. Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2014, 448: 119–129.
- DALAS F, POURCHET S, RINALDI D, et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C_3A - $CaSO_4$ hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 69: 105–113.
- FLATT R J, ROUSSEL N, BESSAIES-BEY H, et al. From physics to chemistry of fresh blended cements[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107243.
- FLATT R, SCHÖBER I. Superplasticizers and the rheology of concrete[M]//*Understanding the Rheology of Concrete*. Amsterdam: Elsevier, 2012: 144–208.
- TIAN H W, KONG X M, SU T, et al. Comparative study of two PCE superplasticizers with varied charge density in Portland cement and sulfoaluminate cement systems[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 43–58.
- KASHANI A, PROVIS J L, XU J T, et al. Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste[J]. *J Mater Sci*, 2014, 49(7): 2761–2772.
- 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.
- SCHÖNLEIN M, PLANK J. Influence of PCE kind and dosage on ettringite crystallization performed under terrestrial and microgravity

- conditions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(8): 3575–3584.
- [25] CHOMYN C, PLANK J. Impact of different pH-values of polycarboxylate (PCE) superplasticizer solutions on their dispersing effectiveness[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 246: 118440.
- [26] YOSHIOKA K, TAZAWA E I, KAWAI K J, et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(10): 1507–1513.
- [27] MANTELLATO S, FLATT R J. Shifting factor—a new paradigm for studying the rheology of cementitious suspensions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(6): 3562–3574.
- [28] MARCHON D, JUILLAND P, GALLUCCI E, et al. Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(3): 817–841.
- [29] MEIER M, RINKENBURGER A, PLANK J. Impact of different types of polycarboxylate superplasticisers on spontaneous crystallisation of ettringite[J]. *Adv Cem Res*, 2016, 28: 310–319.
- [30] DENG X L, DAVÉ R N. Dynamic simulation of particle packing influenced by size, aspect ratio and surface energy[J]. *Granul Matter*, 2013, 15(4): 401–415.
- [31] ZHAO J, LI S X, ZOU R P, et al. Dense random packings of spherocylinders[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(4): 1003–1009.

Labeling of Polycarboxylate Superplasticizer and Applications in the Investigation of Competitive Adsorption

ZHANG Qianqian¹, LI Changcheng², SHU Xin^{1,3}, ZHOU Dongliang¹, YANG Yong¹, RAN Qianping⁴, HUANG Zhen¹

(1. State Key Laboratory of High-Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China; 2. The Sixth Element (Changzhou) Materials Technology Co., Ltd., Changzhou 213161, Jiangsu, China; 3. Sichuan Sobute New Materials Co., Ltd., Suining 629308, Sichuan, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Introduction In application, different types of concrete admixtures are usually mixed to solve different problems. The varying adsorption capacities of organic molecules or polymer additives on particle surface of different mineral phase result in “competitive” or “preferential” behaviors, leading to intricate interference or synergistic effects among the additives. Competitive adsorption occurs among retarders, viscosity modifying admixtures (VMA), and superplasticizers, especially when the surface coverage is relatively high. The investigation of competitive adsorption relies on the quantification of each type of admixture based on the special characteristic signal of each admixture (*e.g.* signal by light scattering or gel permeation chromatography due to the clear difference of solution size between VMA, polycarboxylate superplasticizer (PCE), and retarder molecules; signal of phosphorus in some P-containing retarders). Labeling of PCE molecule by chromophores is an effective strategy. However, the low signal intensity of the labeled PCE in the few former reports limited the universality. Herein the paper reported the synthesis of a labeled PCE by the grafting of naphthylamine onto backbone as chromophore. The mixture of naphthalene-ring-labeled PCE and conventional PCE could be quantified based on UV absorption spectra and total organic carbon (TOC) method. The effect of adding two PCEs with different side chain lengths on the fluidity of cement paste was studied.

Methods Jiangsu Helin P-II 52.5 Portland cement with density of 3.06 g/cm³ and BET specific surface area of 0.83 m²/g was used. The labeled PCE (PCE-A) was prepared by the simultaneously grafting naphthylamine (99%, Aladdin reagent) and polyetheramine (monofunctional, primary amine, with a terminal methyl group, from Zhejiang Lukean Chemical Co., Ltd) to polyacrylic acid (weight-averaged molecular weight M_w 2000) in the presence of 1% (in mass) H₂SO₄ under vacuum at 130 °C. The molar ratio of chain unit as confirmed by ¹HNMR spectra was acrylic acid/naphthylamine/polyetheramine = 4.73/0.70/1.00. PCE-B (poly(methacrylic acid) grafted with poly(ethylene glycol) monomethyl ether (MPEG, M_w 1000), molar ratio of methacrylic acid to MPEG was 3/1) was supplied by Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd.

The UV absorption spectra was recorded between 200–400 nm. All the cement pastes were prepared with water to cement ratio of 0.18. The flow spread of cement paste (GB/T 8077—2012) with the addition of only PCE-A, only PCE-B, and both PCEs was measured, respectively. The total adsorption amount of PCE was measured by TOC method. The adsorption amount of PCE-B when both PCEs were added, was calculated based on UV absorption spectra. The standard curve (UV absorbance at 305 nm against TOC concentration) was obtained by the supernatant of cement paste when only PCE-B was added. The amount of ettringite (AFt) was calculated based on total heat absorbed between (40–105 °C) in differential scanning calorimetry (DSC) as compared with synthetic AFt. The morphology of AFt was investigated by scanning electron microscope (SEM).

Results and discussion The main UV absorption band of PCE-A (naphthene ring) located between 250 nm and 320 nm, which enabled the differentiation with the background from the pore solution. The quantification by the UV method was confirmed by the supernatant of cement paste with only PCE-B. An excellent linear relationship (correlation coefficient of over 0.99) was found between absorbance at 295, 305 nm and TOC concentration.

When only one type of PCE was added, the flow spread of cement paste achieved a maximum value at ~6 mg/g, then slight

decrease could be observed at higher dosage. The maximum flow spread of cement paste with PCE-A (lower adsorption affinity, but higher saturated adsorption amount) is much larger than PCE-B, indicated a stronger steric hindrance, due to the longer side chain. When both PCE-A and PCE-B were added, at PCE-A of 2 mg/g and 4 mg/g, the flow spread of cement paste underwent a gradual increase and then decrease (especially after PCE-B of 4 mg/g) with the increase of dosage of PCE-B. At PCE-A of 6 mg/g, lower flow spread would be found at higher dosage of PCE-B. Regardless of PCE-A dosage, the adsorption amount of PCE-A would be lower at higher PCE-B dosage. The total adsorption amount always became lower at higher dosage of PCE-B, except for the condition of PCE-A 2 mg/g and PCE-B lower than 4 mg/g. The behind reason was, PCE-B could occupy the adsorption site for PCE-A. At fixed PCE-A dosage, the total surface coverage always increased with the addition of PCE-B. However, at high PCE-A dosage, the replacement of surface-adsorbed PCE-A would reduce the steric hindrance.

The increase of PCE dosage induced lower amount of AFt with finer morphology. The size of AFt particle with PCE-B is smaller than PCE-A, due to the even higher adsorption affinity for the inhibition of particle growth. When both PCEs were added, high amount of PCE-B would promote the transformation of AFt particles from rod-like to fine needle-like. The aspect ratio of AFt increased from ~10.6 (PCE-B 2 mg/g) to ~14.1 (PCE-B 6 mg/g). The increase of aspect ratio would result in worse particle packing and therefore lower flow spread.

Conclusions A PCE labeled with naphthalene ring (UV chromophore) was prepared based on the grafting reaction of naphthylamine, which enabled the quantification of solution concentration in cement paste by absorbance at ~300 nm and therefore the investigation of competitive adsorption with another PCE. At extremely low water to cement ratio (0.18), as the dosage of short side chain PCE increases, the adsorption amount gradually increases, while the adsorption amount of long side chain PCE gradually decreases. At high dosage of PCE with long side chain, with the increase of dosage of short side chain PCE, part of the sites that could have been occupied by long side chain PCE are occupied by short side chain PCE. In addition, the morphology of ettringite (AFt) changes from rod-like to finer needle-shaped, showing a larger aspect ratio, which will deteriorate the packing behavior. The fluidity of the cement paste is therefore reduced.

Keywords polycarboxylate superplasticizer; labeling; UV absorption spectra; competitive adsorption; flowability; ettringite