

侧链电离能力对聚羧酸减水剂的硫酸盐耐受性的影响

管佳男¹, 程 博¹, 刘 晓², 朱海堂¹, 钱珊珊³, 石建军⁴(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;
3. 安徽海螺材料科技股份有限公司, 安徽 芜湖 241000; 4. 安徽理工大学化工与爆破学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要: 聚羧酸减水剂(PCE)的侧链电离能力是影响其性能的关键结构参数, 然而侧链电离能力发生变化导致 PCE 对硫酸盐在敏感性(硫酸盐耐受性)方面的影响尚不清楚。本工作基于非电离侧链 PCE(NSC-PCE)和可电离侧链 PCE(ISC-PCE), 通过流动度、流变性能、流体学半径(R_h)、吸附行为和 Zeta 电位测试, 对比研究了硫酸盐对这两种 PCE 性能的影响规律。结果表明, 提高 PCE 的侧链电离能力可显著提高其硫酸盐耐受性和浆体的分散稳定性, 降低其对硫酸盐竞争吸附和离子强度的敏感性。在此基础上, 定量评估了 2 种 PCE 的硫酸盐耐受性(ISC-PCE 的硫酸盐抗性指数比 NSC-PCE 提高了 32%), 并通过全原子分子动力学模拟进行了验证。本研究结果不仅揭示了硫酸盐对 PCE 性能的影响, 还为开发优异相容性的 PCE 提供了新的方向。

关键词: 聚羧酸减水剂; 侧链电离能力; 吸附; 分散性; 硫酸盐耐受性

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2320-08

网络出版时间: 2025-03-24



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)基侧链组成^[1-2], 主要通过主链上的吸附基团附着在水泥颗粒表面, 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。然而, 众所周知, PCE 对水泥的分散力及其时间变化受到许多参数的影响, 如水泥组分^[3], 混合条件^[4-5]。而这种不稳定性可以用水泥与 PCE 之间的相容性解释^[6]。近年来, 为了控制含 PCE 混凝土的流动性, 许多学者研究了水泥与 PCE 不相容的原因^[7-8]。而溶解在水泥浆孔隙溶液中的 SO_4^{2-} 似乎是对其性能产生不利影响的最重要的参数之一^[9-10]。

聚合物对硫酸盐的敏感性(硫酸盐耐受性)主要体现在 SO_4^{2-} 和吸附基团的竞争吸附^[11]及聚合物空间构象卷曲或收缩^[12]。为了避免 SO_4^{2-} 和吸附基团之间的竞争, 常用的解决方案是在聚合物主链中加入能够形成足够强化学键的官能团, 从而抵御硫酸盐离子的影响, 如硅烷化改性 PCE 与水泥颗粒形成

不可逆吸附^[13-14], 具有强吸附能力的磷酸化改性 PCE^[15-16], 或高羧基浓度 PCE^[17]。然而, 上述方法均表现出迅速、大量吸附的特点, 过度吸附的聚合物对于流动性保持随时间变化是不利的, 这是因为未吸附聚合物的残留浓度太低而不能补偿因水合作用而导致的固体表面增加^[18]。

从作用机理方面来说, 聚合物侧链的空间排斥效应是其分散及稳定性的主要作用机制^[19-20], 而聚合物的空间构象对空间排斥效应起决定性作用。聚合物在颗粒表面吸附后的构象可以分为 3 种形式: “蘑菇”状、“薄饼”状、“刷”状^[21]。构象形态的差异与梳形聚合物的侧链接枝密度、链间的排斥效应及链的亲水性有关^[22-23], 因此侧链特征是影响梳形聚合物构象的重要影响因素。相对于非电离的 PEG 形成的“蘑菇”状构象^[24-25], 具有电离能力的侧链更易形成“刷”状构象, 能够形成更厚的水化膜层^[26-27]。尽管之前的研究报道了侧链电离能力发生变化可以显著改善 PCE 的分散保持性^[28]

收稿日期: 2025-01-06。 修订日期: 2025-02-14。

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); 安徽博士后科研项目(2025B1078); 河南省科技攻关项目(242102230138); 河南省 2024 年大学生创新创业训练计划省级项目(202411517010)。

第一作者: 管佳男(1988—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 刘 晓(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-06. Revised date: 2025-02-14.

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

E-mail: jiananguan@yeah.net

Correspondent author: LIU Xiao (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liux@bjut.edu.cn

和吸附机制^[29], 但是并未深入研究侧链电离能力对其抵御硫酸盐作用(硫酸盐耐受性)的影响。因此, 为了更有效地实现 PCE 对水泥基材料的性能控制, 需要深入研究侧链电离能力的变化导致 PCE 对硫酸盐耐受性的影响。

本工作基于之前报道的具有可电离侧链的 PCE(ISC-PCE)^[29]和传统结构具有不可电离侧链的 PCE(NSC-PCE), 通过添加硫酸钠控制硫酸盐的浓度, 在此条件下测试新拌水泥浆流动度及其保持性、流变性能以评估分散作用。结合溶液中 PCE 的尺寸、吸附聚合物的量和 Zeta 电位来评估 PCE 对 SO_4^{2-} 的耐受性。改变添加盐种类, 通过流变学分析 SO_4^{2-} 竞争吸附和离子浓度对 PCE 性能的影响。本工作的主要目的是揭示侧链电离能力发生变化时, PCE 对硫酸盐耐受性的影响机制, 结果有助于理解当离子竞争存在时, PCE 对水泥分散的影响, 为开辟相容性好的新型结构 PCE 提供了新方向。

1 实验

1.1 原材料

NaCl 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 和 KOH 均为分析纯, 来自北京某化工厂。先以丙烯酸羟乙酯和 3-溴-2-甲基丙烯为主要原料得到功能化聚合产物, 水解后与丙烯酸共聚得到具有强电离侧链的 PCE(ISC-PCE); 通过丙烯酸与 IPEG 共聚得到具有不可电离侧链的传统结构 PCE(NSC-PCE), 具体合成过程详见之前的报道^[29]。不同聚合物的分子结构式及分子量参数分别如图 1 和表 1 所示。

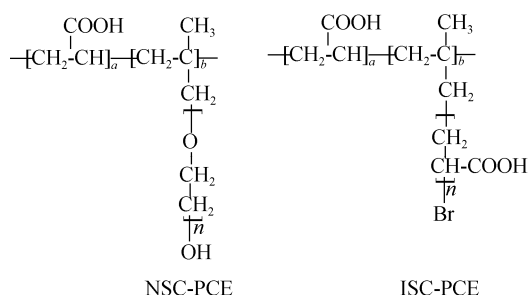


图 1 NSC-PCE 和 ISC-PCE 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of NSC-PCE and ISC-PCE

表 1 不同聚合物的分子量参数

Sample	$M_w/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_n/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	Repeating unitschain chain
NSC-PCE	39 844	22 013	22
ISC-PCE	57 693	36 284	22

1.2 测试方法

1.2.1 流体力学半径(R_h) 根据普通硅酸盐水泥孔隙溶液中存在的特征离子浓度, 溶解 $1.72 \text{ g/L CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mol/L , $6.959 \text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$ 0.049 mol/L , $4.757 \text{ g/L K}_2\text{SO}_4$ 0.027 mol/L 和 7.12 g/L KOH 0.127 mol/L 于去离子水中合成水泥孔隙溶液^[30]。采用 Malvern Zeta/sizer Nano ZS90 分析仪(英国 Malvern 公司), 在上述盐水条件下, 通过添加硫酸钠来检测硫酸盐对聚合物的流体力学半径(R_h)的影响。

1.2.2 水泥净浆流动度 根据 GB/T 8077—2012 方法^[31]测定水泥净浆流动度。先将 $0.000 01 \text{ mol/L}$ 的 NSC-PCE 与 ISC-PCE 的聚合物溶液与水泥搅拌均匀(水灰比=0.35), 再将混合物倒入玻璃板上的规定尺寸的截锥圆模中, 然后垂直提起截锥圆模, 30 s 之后记录铺开净浆的直径作为净浆流动度, 分 2 次垂直方向测定并取平均值。测试结束后可将浆体收集在烧杯中, 密封后放在养护室, 在设定的时间点(1 h 和 2 h)取出并重复之前的测试, 记录数据。

1.2.3 Zeta 电位 先将 $0.000 01 \text{ mol/L}$ 的 NSC-PCE 与 ISC-PCE 的聚合物充分溶解于去离子水中, 再将 300 g 水泥颗粒置于 105 mL 已知浓度的聚合物溶液中连续搅拌(25 °C, 聚合物保持与水泥净浆流动度测试实验相同浓度)。在设定的时间取样离心(转速: 3000 r/min, 时间: 3 min)后取上层清液稀释 100 倍^[32]。将上述稀释液样品注入 Malvern Nano2S90 Zeta 电位仪(英国 Malvern 公司)的电泳槽中, 测试 3 次/样, 取平均值。

1.2.4 吸附量 准确称取 105 g 水于烧杯中, 加入 $0.000 01 \text{ mol/L}$ 的 NSC-PCE 与 ISC-PCE 的聚合物搅拌均匀(与流动度测试一致), 再加入 300 g 水泥颗粒进行搅拌[水灰比(W/C 比)=0.35], 分别在 5、30、45、60、90、120、180 min 和 240 min 取一定量的水泥浆离心(转速: 6000 r/min, 时间: 5 min)后取上层清液。将上述清液稀释 100 倍后在 TOC-II 全有机碳测定仪(德国布鲁克公司)测试下, 吸附量计算见公式(1)。

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{1000 m} \quad (1)$$

式中: Γ 为单位质量水泥吸附减水剂的质量(mg/g); C_0 为减水剂溶液的初始浓度(mg/L); C_t 为吸附平衡后溶液的浓度(mg/L); V 为溶液总体积(mL); m 为水泥质量(g)。

1.2.5 流变特性 通过对水泥浆料的流变学测量, 评价了宏观层面的流变行为。水泥浆的制备与流动度试验一致。使用 RST-SST 旋转流变仪(美国

Brookfield 公司), 采用 VT40-20 的桨叶旋转器(剪切速率: $10\text{ s}^{-1} \rightarrow 50\text{ s}^{-1} \rightarrow 10\text{ s}^{-1}$)。采用减速段的剪切速率和剪切应力数据, 在 Rheology 3000 软件上进行处理, 使用 Bingham 模型拟合得到屈服应力。

1.2.6 SO_4^{2-} 在颗粒表面的梯度分布 采用方解石(1 0 4)作为基底, 所有原子、分子的动力学模拟(MD)均通过 Gromacs-4.6.7 软件包进行, 选用带有 RESP 电荷^[33]的 Oplsaa 力场^[34], 基底采用 UFF 力场。该系统配置是 298 K 的松弛液体^[35]。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)。溶液环境模拟采用 3000 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 $100\text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm})$ 的最陡下降复合方案进行能量最小化。用 Nosé-Hoover 恒温器^[36]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^[37–38]用于计算相对容差为 1×10^{-6} 的远距离静电。实际空间 Ewald 相互作用采用 1 nm 的截止距离(范德华相互作用也使用相同的截止距离)。LINCS 算法^[39]被应用于约束氢原子的键长。跳越算法^[40]被用于更新原子位置, 时间步长为 1 fs。

模拟孔溶液的离子浓度参考有关文献^[41]设定, 主要的离子及其浓度设置如表 2 所示。为维持溶液中电荷平衡, 采用 Cl⁻进行平衡。

表 2 模拟孔溶液主要离子种类及其浓度(pH=12)

Table 2 Type and concentration (c) of main ions in simulated pore solution (pH=12) c/(mol·L ⁻¹)			
Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻
0.0554	0.0041	0.0142	0.0127

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐对 PCE 分子构象的影响

在添加 1%硫酸盐(与水泥质量的比)的条件下, PCE 分子的卷曲或收缩是导致其性能不稳定的重要因素, 因此本研究分别测试了添加/不添加硫酸盐时 PCE 在水泥孔溶液环境中的流体力学半径, 如表 3 所示。

表 3 硫酸盐对不同聚合物流体力学半径 R_h 的影响

Table 3 Effect of sulfate on the R_h of different polymers

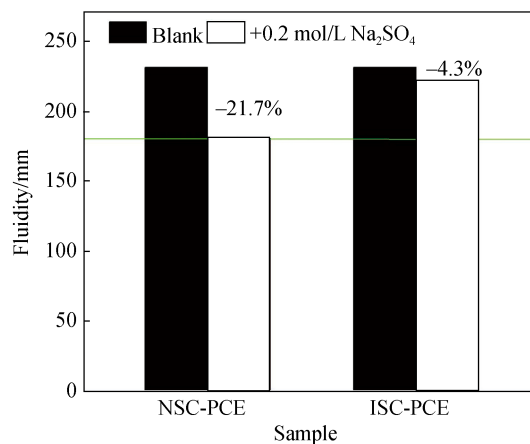
Sample	R_h/nm	
	Blank	With 0.2 mol/L Na ₂ SO ₄
NSC-PCE	13.32	8.40
ISC-PCE	17.38	15.98

Mass ratio of Na₂SO₄ to cement is 1%, the same below.

由表 3 可知, 虽然 2 种 PCE 具有相同数量的重复单元, 但 ISC-PCE 具有更高的 R_h 值, 这可能是因为 ISC-PCE 中大量同种电荷的离子基团之间产生的静电斥力导致其分子处于更为扩展的状态^[21]。加入硫酸盐后, 2 种 PCE 的流体力学半径均不同程度地减小, 可能是由于加入硫酸盐引起聚合物内、外渗透压升高, 从而导致聚合物空间结构坍塌^[42]。NSC-PCE 和 ISC-PCE 的流体力学半径分别降低了 36.9%(至 8.40 nm)和 8.1%(至 15.98 nm)。相对而言, 由于 ISC-PCE 含有大量具有相同电荷特性的基团, 其具有较强的斥力, 在一定程度上降低了分子空间结构的可压缩性。聚合物分子在溶液中的伸展对附着在水泥颗粒上的分子所表现出的空间位阻起着决定性作用, 因此, ISC-PCE 可以有效地提高 PCE 在富含盐离子孔溶液中的性能稳定性。

2.2 硫酸盐对含 PCE 水泥浆体流动度的影响

本工作模拟水泥浆离子环境, 在添加 1% Na₂SO₄ 的情况下测试聚合物对硫酸盐的耐受性。图 2 为初始流动度相同(NSC-PCE 和 ISC-PCE 的掺量分别为 0.15%、0.25%)时, 含或不含硫酸盐时水泥浆流动性。



Dosage of NSC-PCE and ISC-PCE is 0.15%, 0.25%, respectively.

图 2 硫酸盐对水泥浆体流动度的影响

Fig. 2 Effect of sulfate on fluidity of cement paste

由图 2 可见, 加入硫酸盐后, 所有水泥浆体的流动性均降低, 但降低的程度不同。含不可电离侧链聚合物 NSC-PCE 的水泥浆流动度降低了 21.7%, 而含有可电离侧链聚合物 ISC-PCE 的水泥浆流动度仅降低了 4.3%, 说明侧链电离能力的提高能显著增强 PCE 对于硫酸盐的耐受性。这可能是由于可电离侧链 PCE 与硫酸盐离子之间的静电排斥作用, 阻止了硫酸盐离子占据水泥表面的吸附位置。此外, 可电离侧链 PCE 吸附后产生的强静电斥力和致密的

保护膜可能会阻碍硫酸根离子进入, 从而避免已被吸附的聚合物从颗粒表面解吸。

由图 3 可见, 所有水泥浆体的流动性均随时间的延迟而降低。相比于初始流动度, 含 NSC-PCE 和 ISC-PCE 的水泥浆在 1 h 和 2 h 时流动度分别降低了 16.7% 和 38.9%、6.8% 和 18.2%, 说明在硫酸盐条件下, ISC-PCE 具有更优异的流动度保持性, 能长期抵御硫酸盐的影响。

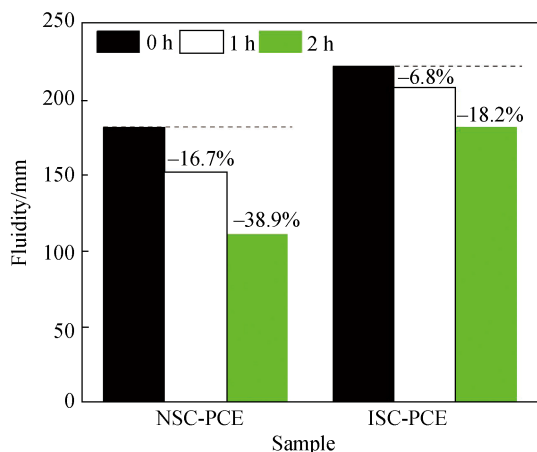


图 3 硫酸盐对水泥浆体流动度保持性的影响

Fig. 3 Effect of sulfate on fluidity of cement paste over time

2.3 硫酸盐对 PCE 吸附量的影响

PCE 对硫酸盐的敏感性主要体现在 SO_4^{2-} 和吸附基团的竞争吸附, 因此吸附量是呈现 PCE 对硫酸盐耐受性的直观证据。在含或不含硫酸盐时不同 PCE 上聚合物的吸附量如图 4 所示。

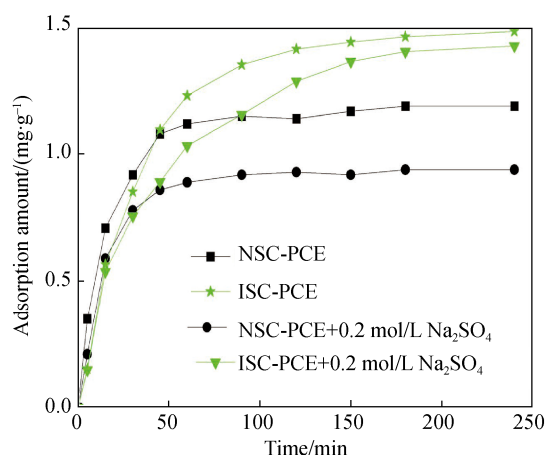


图 4 硫酸盐对 PCE 吸附量的影响

Fig. 4 Effect of sulfate on PCE adsorption capacity

由图 4 可见, 在不添加 SO_4^{2-} 的情况下, 不可电离侧链聚合物 NSC-PCE 在吸附初期的吸附速率明

显高于可电离侧链聚合物 ISC-PCE, 达到吸附饱和的顺序为 NSC-PCE 先于 ISC-PCE。添加硫酸盐后, NSC-PCE 和 ISC-PCE 的吸附量均出现下降, 分别减少了 21.7% 和 3.9%。这与水泥浆体在含或不含硫酸盐时流动性维持的结果相一致(见图 2), 证实了 PCE 的对硫酸盐的耐受性能与其吸附特性有关。

2.4 硫酸盐对含 PCE 颗粒表面性质的影响

Zeta 电位作为一种重要的表面性质, 在胶体体系稳定性研究中起着重要作用。硫酸盐可能会破坏水泥表面的双电层, 从而减少双电层的厚度, 影响吸附量并导致 Zeta 电位的变化。图 5 显示了含或不含硫酸盐的 PCE 水泥颗粒随时间的 Zeta 电位。

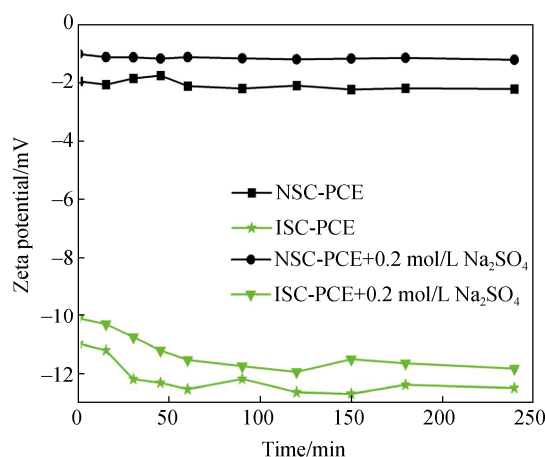


图 5 硫酸盐对水泥颗粒表面 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Effect of sulfate on Zeta potential of cement particle surface

由图 5 可见, 相比于不可电离侧链聚合物 NSC-PCE, 吸附可电离侧链聚合物 ISC-PCE 的水泥颗粒呈现出持续较高的 Zeta 电位(绝对值), 表明可电离侧链 PCE 具有较强的静电斥力, 主要是由于可电离侧链 PCE 的侧链富含大量的阴离子基团。加入硫酸盐后, 含 NSC-PCE 和 ISC-PCE 水泥颗粒的 Zeta 电位分别降低 46.27% 和 7.90%, 说明侧链电离能力的提高可促进稳定的 PCE 吸附层的形成。

2.5 竞争吸附和离子强度对浆体稳定性的影响

离子强度和与 SO_4^{2-} 的竞争吸附似乎都会影响 PCE 的分散性能。假设 NaCl 的加入只涉及离子强度, 而 Na_2SO_4 的加入同时涉及离子强度和与硫酸根离子的竞争吸附^[12], 通过比较加盐前后浆液的屈服应力来评估竞争吸附和离子强度对浆液稳定性的影响 (1.00% Na_2SO_4 相当于 0.82% NaCl, 以保证相同的离子浓度)。添加 0.4 mol/L NaCl 和 0.2 mol/L Na_2SO_4 对含有 PCE 的浆液屈服应力的影响如图 6 所示。

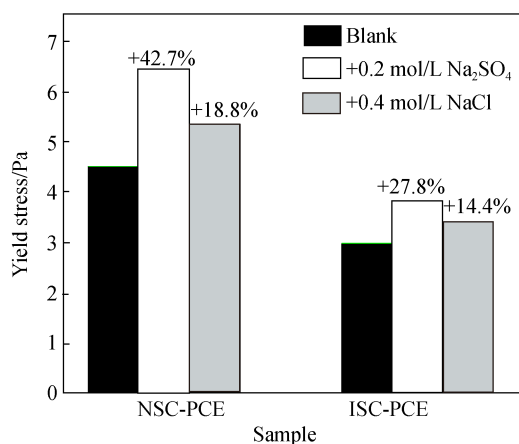


图6 添加 NaCl 或 Na₂SO₄ 对水泥浆体屈服应力的影响
Fig. 6 Effect of NaCl or Na₂SO₄ on yield stress of cement paste

由图 6 可见, 添加 NaCl 对水泥浆屈服应力的影响明显低于添加 Na₂SO₄ 的影响, 这与上述加入 NaCl 只涉及离子强度, 而加入 Na₂SO₄ 同时涉及离子强度和与硫酸根离子的竞争吸附的假设是一致的。更重要的是, 可电离侧链聚合物 ISC-PCE 抵抗硫酸盐对水泥浆屈服应力影响的能力显著强于不可电离侧链聚合物 NSC-PCE。为了比较竞争吸附和离子强度对屈服应力的影响, 将 ω_i 定义为一个影响指标, 即单个因素引起的屈服应力增加与总屈服应力增加的比率。在此实验条件下, 竞争吸附和离子强度对含 PCE 的浆液屈服应力的影响指标如图 7 所示。

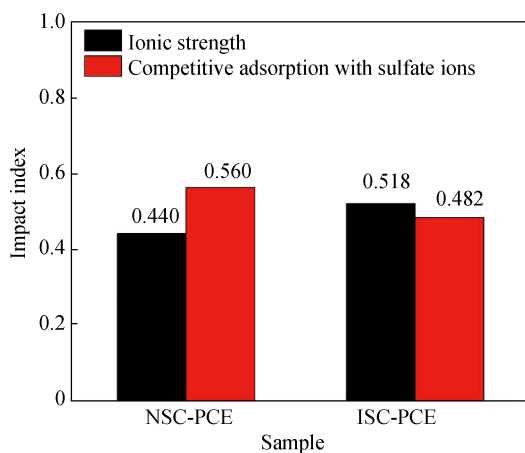


图7 竞争吸附和离子强度对水泥浆体屈服应力的影响指标
Fig. 7 Indexes of the impacts of competitive adsorption and ionic strength on the yield stresses of cement pastes

由图 7 可见, 竞争吸附对含可电离侧链聚合物 ISC-PCE 水泥浆的屈服应力的影响明显低于 NSC-PCE。当聚合物中具有等量的吸附基团时, 孤立的吸附基团对抵抗水泥颗粒上 SO_4^{2-} 的吸附效果

较差。当吸附基团数量不同时, 阴离子含量高的聚合物更耐受硫酸盐。在此条件下, 可电离侧链聚合物 ISC-PCE 具有更大、更均匀的吸附空间和更多的吸附位点, 因此具有更强的抗硫酸盐离子能力, 表现出更显著的性能稳定性。

2.6 侧链电离能力对 PCE 耐盐性效率提高的评估

为了更明确的对比 PCE 对硫酸盐的耐受性, 定义了 ω_a 、 ω_c 和 ω_f 3 个参数。

ω_a 是一个吸附指数, 它是含硫酸盐 PCE 的吸附量与不含硫酸盐 PCE 的吸附量之比。

ω_c 是一个构象指标, 它是含硫酸盐 PCE 的回转半径与不含硫酸盐 PCE 回转半径的比值。

ω_f 是一个流化指数, 它是 1 减去添加硫酸盐后悬浮液屈服应力的增加与不添加硫酸盐的悬浮液屈服应力的比值。

此外, 为了更直接地评价 PCE 对硫酸盐的耐受性, 定义了 ω_s 。

ω_s 是由 ω_a 、 ω_c 和 ω_f 得出的耐硫酸盐指数, 其定义如下:

$$\omega_s = \frac{A_{acf}}{A_0} \quad (2)$$

式中, A_{acf} 是指由 ω_a 、 ω_c 和 ω_f 组成的三角形的面积; A_0 是原三角形的面积。本研究使用的 PCE 的 ω_a 、 ω_c 和 ω_f 如图 8 所示。

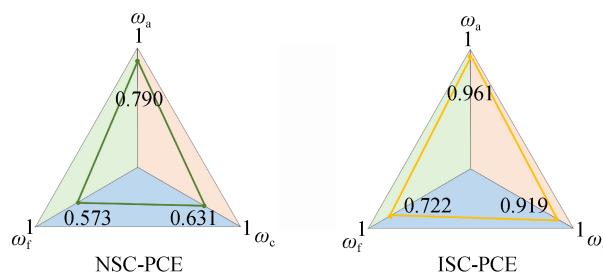


图8 不同聚合物的 ω_a 、 ω_c 和 ω_f 值
Fig. 8 Values of ω_a , ω_c and ω_f of different polymers

如图 8 所示, 与不可电离侧链聚合物 NSC-PCE 相比, 可电离侧链 PCE 即 ISC-PCE 能更好地保持空间构型, 抵抗 SO_4^{2-} 的竞争吸附, 并在硫酸盐条件下使水泥浆保持良好的性能稳定性。由式(2)计算, PCE 的耐硫酸盐指数如图 9 所示。

由图 9 可见, NSC-PCE 和 ISC-PCE 的硫酸盐耐受性指数分别为 0.566 和 0.747。更重要的是, 与抗硫酸盐指数为 0.566 的传统 PCE(即 NSC-PCE)相比, 可电离侧链聚合物 ISC-PCE 的耐受指数提高了 32.0%, 表现出更强的耐受性。这项工作提供了一

种可以显著改善 PCE 性能稳定性的有效分子设计方法。

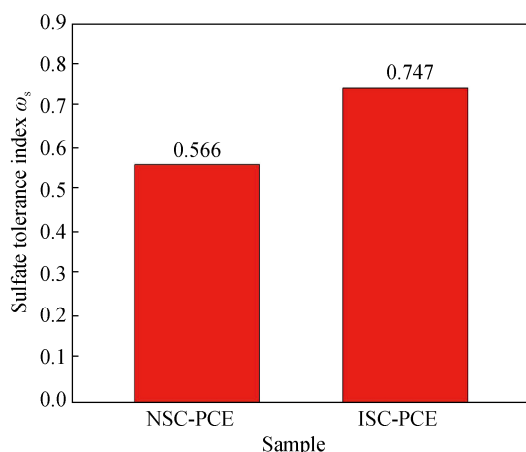
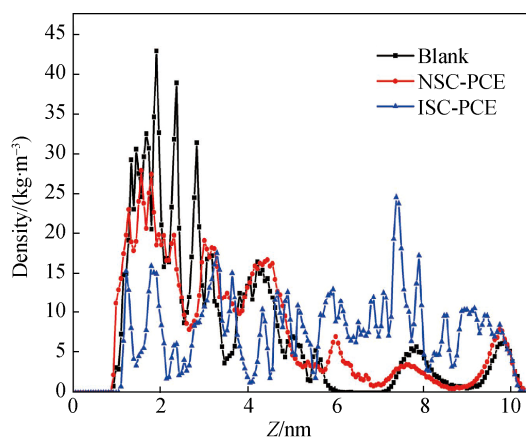


图 9 不同聚合物的硫酸盐耐受性指数

Fig. 9 Sulfate tolerance indexes of different polymers

2.7 分子动力学模拟验证

垂直水泥颗粒表面 SO_4^{2-} 浓度的变化可以直观地反映 PCE 与 SO_4^{2-} 竞争吸附的能力。现有的测试方法很难直接测量垂直颗粒表面的离子浓度的变化。因此, 以与水泥颗粒表面特征相似的方解石 (1 0 4) 作为衬底物, 并采用 MD 模拟计算垂直衬底物表面 SO_4^{2-} 浓度的变化, 如图 10 所示。



Z is distance perpendicular to the substrate.

图 10 垂直于底物的 SO_4^{2-} 浓度

Fig. 10 SO_4^{2-} concentration perpendicular to the substrate

由于受模拟计算的限制, 无法模拟完整的水泥矿物相, 因此, 在模拟计算中没有出现从基质中溶解的离子。然而, 根据底物的性质, 溶液中的 SO_4^{2-} 有吸附在底物上的趋势, 其中靠近底物的 SO_4^{2-} 数量越多, PCE 与 SO_4^{2-} 竞争吸附的能力就越弱。由图 10 可见, 空白样品中的 SO_4^{2-} 浓度最高, 说明 SO_4^{2-}

在基底处有聚集的趋势, 这也与之前的推测一致。PCE 溶液中 SO_4^{2-} 浓度顺序为 NSC-PCE > ISC-PCE, 这说明侧链电离能力的提高会显著增强 PCE 与 SO_4^{2-} 竞争吸附的能力, 这也验证了上述 ISC-PCE 表现出更强的抗硫酸盐性的规律。

3 结论

通过实验和模拟计算相结合的方法, 研究了侧链电离能力发生变化导致 PCE 对硫酸盐耐受性的影响机制, 评估了不同侧链电离能力 PCE 的硫酸盐耐受性, 得出主要结论如下。

1) 在硫酸盐条件下, NSC-PCE 和 ISC-PCE 的 ω_a 、 ω_c 和 ω_f 值分别为 0.790、0.631、0.573、0.961、0.919、0.722, 结果表明侧链电离能力增大可以显著提高 PCE 在 SO_4^{2-} 存在下的性能稳定性。

2) 竞争吸附与离子强度对屈服应力关系的定量研究表明, 影响 NSC-PCE 耐受性的主要因素是竞争吸附(影响指数为 0.56), 而影响 ISC-PCE 的主要因素是离子强度(影响指数为 0.518)。

3) 侧链电离能力的提高可显著提高 PCE 的竞争吸附和改善水泥颗粒表面电位的能力, 最终可电离侧链聚合物 ISC-PCE 的耐硫酸盐指数为 0.747, 比耐硫酸盐指数为 0.566 的不可电离侧链聚合物 NSC-PCE 表现出更强的抗硫酸盐能力。

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] FLATT R J, HOUST Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(8): 1169–1176.
- [4] AGARWAL S K, MASOOD I, MALHOTRA S K. Compatibility of superplasticizers with different cements[J]. Constr Build Mater, 2000, 14(5): 253–259.
- [5] HARUNA S, FALL M. Time- and temperature-dependent rheological properties of cemented paste backfill that contains superplasticizer[J]. Powder Technol, 2020, 360: 731–740.
- [6] HANEHARA S, YAMADA K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(8): 1159–1165.
- [7] HE Y, ZHANG X, SHUI L L, et al. Effects of PCEs with various carboxylic densities and functional groups on the fluidity and hydration performances of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2019, 202: 656–668.

- [8] ALONSO M M, PALACIOS M, PUERTAS F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 35(1): 151–162.
- [9] YAMADA K, HANEHARA S. Interaction mechanism of cement and superplasticizers - the roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase[J]. *Concr Sci Eng*, 2001, 3: 135–145.
- [10] ANDERSEN P J, KUMAR A, ROY D M, et al. The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption studies[J]. *Cem Concr Res*, 1986, 16(2): 255–259.
- [11] HAN S, PLANK J. Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticisers in cement[J]. *Adv Cem Res*, 2013, 25(4): 200–207.
- [12] YAMADA K, OGAWA S, HANEHARA S. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(3): 375–383.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] FLATT R J, ZIMMERMANN J, HAMPEL C, et al. The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition[C]// SP-262: Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures. American Concrete Institute, 2009: 153–164.
- [18] BOUKENDAKDJI O, KADRI E H, KENAI S. Effects of granulated blast furnace slag and superplasticizer type on the fresh properties and compressive strength of self-compacting concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(4): 583–590.
- [19] GUO Y D, HAN K D, GUO T F, et al. Synthesis and effect of polycarboxylate superplasticizer-contained silica-matrix-microcapsules on the flow behavior of cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 443: 137697.
- [20] MADSEN F, PEPPAS N A. Complexation graft copolymer networks: Swelling properties, calcium binding and proteolytic enzyme inhibition[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(18): 1701–1708.
- [21] RAVIV U, GIASSON S, KAMPF N, et al. Lubrication by charged polymers[J]. *Nature*, 2003, 425(6954): 163–165.
- [22] KOBAYASHI M, TAKAHARA A. Tribological properties of hydrophilic polymer brushes under wet conditions[J]. *Chem Rec*, 2010, 10(4): 208–216.
- [23] KOBAYASHI M, ISHIHARA K, TAKAHARA A. Neutron reflectivity study of the swollen structure of polyzwitterion and polyelectrolyte brushes in aqueous solution[J]. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2014, 25(14–15): 1673–1686.
- [24] COLLEPARDI M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 1998, 20(2–3): 103–112.
- [25] LI C Z, FENG N Q, LI Y D, et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(5): 867–873.
- [26] NAWA T. Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate-based superplasticizer[J]. *J Adv Concr Technol*, 2006, 4(2): 225–232.
- [27] KJELDSEN A M, FLATT R J, BERGSTRÖM L. Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(7): 1231–1239.
- [28] 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.
- [29] GUAN J N, LIU S J, LIU X, et al. Effect of side chain ionizability on the adsorption behavior of polycarboxylate superplasticizer[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2025, 708: 136058.
- [30] FENEUIL B, PITOIS O, ROUSSEL N. Effect of surfactants on the yield stress of cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 32–39.
- [31] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 8077—2012 混凝土外加剂匀质性试验方法[S].北京: 中国标准出版社, 2012.
- [32] LEWIS J A, MATSUYAMA H, KIRBY G, et al. Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 83: 1905–1913.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] ESSMANM U, PERERA L, BERKOWITZ M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method [J]. *J Chem Phys*, 1995, 103 (19): 8577–8593.
- [38] 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.
- [39] HESS B, BEKKER H, BERENDSEN H J C, et al. LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations[J]. *J Comput Chem*, 18(12): 1463–1472.
- [40] VAN GUNSTEREN W F, BERENDSEN H J C. A leap-frog algorithm for stochastic dynamics[J]. *Mol Simul*, 1988, 1(3): 173–185.
- [41] 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.
- [42] YAO G, ZHAO J, RAMISSETTI S, et al. Atomistic molecular dynamic simulation of dilute poly(acrylic acid) solution: Effects of simulation size sensitivity and ionic strength[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(50): 17129–17141.

Effect of Side Chain Ionizability on Sulfate Tolerance of Polycarboxylate Superplasticizer

GUAN Jianan¹, CHENG Bo¹, LIU Xiao², ZHU Haitang¹, QIAN Shanshan³, SHI Jianjun⁴

(1. College of Civil Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Anhui Conch Material Science and Technology Co., Ltd. Wuhu 241000, Anhui, China; 4. School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction Polycarboxylate superplasticizer (PCE) is commonly used in cement-based materials, which has the advantages of low dosage, high water reduction and strong molecular designability, which has been widely concerned by many researchers. PCE adsorbs on the surface of cement particles, and then breaks the cement flocculation structure, playing the effect of dispersing cement particles. However, it is known to all that the capacities of dispersing and dispersing retention of PCE to cement slurry are influenced by many parameters, such as cement components and mixing conditions. The polymer adsorption was shown to be very sensitive to the concentration of divalent ions like sulfate ions, so the sulfate ions of the cement slurry appear to be one of the most important parameters that adversely affect performances. In addition, the molecular structure parameters of PCE have an important influence on the adsorption behavior. Therefore, molecular structure parameters are important factors affecting PCE sensitivity to sulfate.

Although previous studies have found that PCE with ionizable side chains (ISC-PCE) has better dispersion retention than PCE with nonionizable side chains (NSC-PCE), the effect of changes in side chain ionizability on its sensitivity to sulfate (sulfate tolerance) is unclear. Therefore, to more effectively realize the performance control of PCE on cement-based materials, the influence of side chain ionizability on sulfate tolerance of PCE is needed. Based on the previously reported ISC-PCE and NSC-PCE, the sulfate concentration was controlled by adding sodium sulfate, under which the new mixed cement slurry flow and its retention and rheological properties were tested to assess the dispersion. The size of PCE in solution, the amount of adsorbed polymer and zeta potential were combined to assess PCE tolerance to SO_4^{2-} . The salt added species were changed and the effects of SO_4^{2-} competitive adsorption and ion concentration on PCE performance were analyzed by rheology. The results can help to understand the effect of PCE on cement dispersion in the presence of ion competition and provide a new direction for opening up new structural PCE with good compatibility.

Methods The fluidities of cement slurries were measured according to the Chinese standard GB/T 8077—2012. A RST-SST rotational rheometer with a paddle rotator of VT40-20 was used (shear rate: $10 \text{ s}^{-1} \rightarrow 50 \text{ s}^{-1} \rightarrow 10 \text{ s}^{-1}$). The data was processed with Rheology 3000 software to obtain the yield stress. The hydrodynamic radii (R_h) of the polymers were determined in saline conditions by dynamic light scattering experiments. The adsorbed capacities of the PCEs on cement surfaces, which were calculated from the difference in the concentration of polymers, were measured on a Vario Total Organic Carbon (TOC) analyzer by testing the PCE adsorption after different adsorption times. The zeta potentials of the cement pastes were measured at 25°C on a Malvern Zetasizer Nano ZS90 analyzer. The MD simulations used the Gromacs-4.6.7 software package and a conventional opslaa 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 $100 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm})$ before the relaxation. The system temperature is 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 Compared with no salt, the hydrodynamic radius of NSC-PCE and ISC-PCE decreased by 36.9% (to 8.40 nm) and 8.1% (to 15.98 nm), the cement slurry mobility decreased by 21.7% and 4.3%, the adsorption volume decreased by 21.7% and 3.9%, and the yield stress increased by 42.7% and 27.8%, respectively.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. The improved side chain ionizability of PCE can significantly improve the dispersion stability and sulfate tolerance, and reduce its sensitivity to sulfate competitive adsorption and ionic strength. Based on the above results, sulfate tolerance of both PCE was quantitatively assessed (the sulfate resistance index of ISC-PCE was increased by 32% as compared to that of NSC-PCE) and verified by all-atom molecular dynamics simulations. The present results not only deepen the understanding of the impact of sulfate on PCE performance, but also provide a new direction for the development of new PCE with good compatibility.

Keywords polycarboxylate superplasticizer; side chain ionizability; adsorption; dispersion; sulfate tolerance