

不同吸附基团聚羧酸减水剂对半水石膏分散机理

王学川¹, 王子明², 刘 晓², 孙红尧³, 郑春扬¹

(1. 江苏奥莱特新材料股份有限公司, 江苏省(奥莱特)混凝土高分子助剂工程技术研究中心, 南京 211505;

2. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124; 3. 南京水利科学研究院, 南京 210029)

摘 要: 为阐明不同吸附基团聚羧酸减水剂(PCE)在半水石膏体系中的分散性能与作用机制, 合成了 3 种具有不同吸附基团结构的 PCE, 分别含羧基(PCE-C)、磺酸基(PCE-S)和磷酸基(PCE-P)。通过流动度、吸附量、Zeta 电位及分子模拟等手段系统分析其分散性能与界面调控行为。结果表明, PCE-S 相较于 PCE-C 和 PCE-P, 展现出更高的吸附量、更强的 Ca^{2+} 络合作用、更优的构象展开能力及更显著的 SO_4^{2-} 竞争吸附优势, 显著提升净浆流动性与 24 h 抗压强度。尽管磺酸基团吸附能最低, 但可诱导石膏(001)表面发生显著电子重排与晶面重构, 增强界面协同吸附效应。本研究明确了吸附基团结构对 PCE 分散机制的调控作用, 为石膏专用高性能 PCE 的分子设计提供理论支撑。

关键词: 聚羧酸减水剂; 吸附基团; 半水石膏; 分子动力学模拟; 竞争吸附; 表面重构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3227-12

网络出版时间: 2025-10-17



半水石膏作为一种重要的建筑和工业用原材料, 被广泛应用于建筑墙体、装饰材料、模型制作和医用支架等领域^[1]。其加工和应用效果很大程度上取决于其分散性能, 良好的分散性能可以显著提高半水石膏浆体的流动性, 降低半水石膏的用水量, 从而提升结构的密实性和力学性能^[2]。研究初期, 半水石膏分散剂的研究主要是带有负电荷的聚合物, 如木质素磺酸盐^[3]、磺化萘甲醛缩合物^[4-5]、磺化三聚氰胺甲醛缩合物^[6-7]、聚丙烯酸钠^[8]、聚磷酸钠^[9]等, 通过改变半水石膏颗粒的界面结构和电化学性质^[10], 从而实现改善流动性和工作性的目的。随着聚羧酸减水剂(PCE)在水泥和混凝土领域的大规模应用, 研究人员开始探索其在半水石膏中应用。由于聚羧酸减水剂侧链较阴离子聚合物具备更高的空间位阻效应、提高表面石膏表面水膜厚度^[11], 从而增强半水石膏浆体的流动性和可操作性。

为了获得性能优异的半水石膏用聚羧酸分散剂, 研究人员开展了大量的工作。傅乐峰^[12]研究了 PCE 分子结构对半水石膏浆料分散性能的影响, 结果表明增加电荷密度对提高半水石膏浆的流动性和

分散性能至关重要。Guo^[13]通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合, 设计并合成了具有明确分子结构的 PCE, 与无规共聚 PCE 相比具有明显的优势, 并且进一步证实了羧基密度对半水石膏净浆分散的重要性。Kim 等^[14]制备了一种基于部分磺化聚苯乙烯的半水石膏减水剂, 通过其疏水性部分在半水石膏颗粒表面的有效吸附, 显著增强了半水石膏净浆的流动性。此外, 文献[15-16]报道了磺酸根可以作为半水石膏表面的有效吸附基团, 同时对半水石膏的水化速率有加速效果。文献[17]在 PCE 侧链中引入磷酸基团, 与羧基相比, 磷酸基团与 Ca^{2+} 表现出更强的络合能力, 显著提高 PCE 在半水石膏浆体中的分散性能。综上所述, PCE 的电荷特性对其吸附行为和阻滞效果影响很大, 引入与 Ca^{2+} 具有强络合能力的特殊官能团是提高 PCE 分散性能的重要途径^[18]。值得注意的是, 半水石膏净浆中 SO_4^{2-} 浓度远高于普通硅酸盐水泥体系。在水泥体系中, SO_4^{2-} 通过与 Ca^{2+} 、PCE 等组分竞争吸附界面位点, 已被证实是影响聚羧酸减水剂分散性能的关键因素之一^[19]。然而, 在高 SO_4^{2-} 浓度、弱酸性(pH 值为 6~7)的半水石膏浆体中, 吸附环境显著不同, 其对 PCE 分子吸附

收稿日期: 2025-04-14。 修订日期: 2025-05-05。

基金项目: 国家发改委重大专项(2024NDRC030200); 江苏省国际合作项目(SBZ2024000068)。

第一作者: 王学川(1991—), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2025-04-14. Revised date: 2025-05-05.

First author: WANG Xuechuan (1991—), male, master, Engineer.

E-mail: aritwxc@163.com

行为与分散性能的影响机制尚不明确。尤其对于含不同吸附基团的 PCE，其界面作用方式与响应差异仍缺乏系统研究，亟须深入探讨。为解决上述问题，合成了分别含羧酸基(PCE-C)、磺酸基(PCE-S)与磷酸基(PCE-P)的 3 种聚羧酸减水剂，通过流动度测试、吸附行为、电位变化及分子模拟等手段，系统研究其在半水石膏体系中的分散性能与界面作用机制。结合强度与密度分析，阐明了吸附基团结构对石膏颗粒稳定性和构象调控能力的影响，为开发适用于半水石膏的高性能 PCE 分子提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料

甲基丙烯酸(MAA, 纯度 $\geq 98.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司)、甲基丙烯磺酸钠(SMAS, 纯度 $\geq 98.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司)、甲基丙烯酸-2-羟乙基酯磷酸酯(HEMA-P, 美国 Polonier 公司)、聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(MPEGMA, 分子量 1200 g/mol, 工业级, 辽宁科隆精细化工股份有限公司)、过硫酸铵(APS, 纯度 $\geq 98\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、3-巯基丙酸(MPC, 纯度 $\geq 99\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硫酸钠(SS, 纯度 $\geq 99\%$, 德国达姆施塔特默克集团有限公司)、半水石膏(β -HH, 工业级, 北新集团建材股份有限公司, 化学组成如表 1 所示)。

表 1 半水石膏化学组成

w/%								
SO ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
48.65	36.21	3.88	1.95	0.34	0.17	0.11	0.04	8.62

1.2 聚羧酸减水剂制备

配置滴加料 A(由 120 g MPEGMA、17.2 g MAA、1.8 g MPC 和 80 g 去离子水组成)和滴加料 B(由 1.5 g APS 和 30 g 去离子水组成)。在 500 mL 的三口烧瓶中加入 50 g 去离子水，开启搅拌装置，水浴加热至 85 °C，同时滴加 A 料和 B 料，滴加时间为 3 h，保温 1 h，保温结束后将聚合物溶液用去离子水调整为 40% 的浓度，标记为 PCE-C。将 MAA 等物质的量替换成 SMAS 和 HEMA-P 单体，按照相同的工艺制备出对应的聚羧酸减水剂，分别标记为 PCE-S 和 PCE-P，3 种 PCE 的分子结构信息如表 2 所示。

表 2 组成及其分子量

Groups	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	PDI	Yield/%
PCE-C	14 255	26 590	1.87	92.7
PCE-S	12 654	22 417	1.77	90.6
PCE-P	13 524	25 169	1.86	92.1

2 方法与表征

2.1 PCE 分子结构表征

采用 Bruker ARX-400 核磁共振波谱仪(NMR 400MHz, 德国布鲁克公司)表征 PCE 分子结构。将 10 mg PCE 样品溶解于 0.6 mL 氘代水，经 0.22 μ m 尼龙滤膜(Millipore)过滤后转移至 5 mm NMR 样品管，于(25.0 $\pm$ 0.1) °C 条件下采集数据。

使用 Waters 1515 凝胶渗透色谱系统(美国 WATERS 公司)测定 PCE 分子量分布。将 1% PCE 水溶液经 0.22 μ m 聚醚砜滤膜(PES, Whatman)过滤后进样，流动相为 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液，流速 1.0 mL/min，示差折光检测器温度 35.0 °C，运行时间 30min，标准聚乙二醇(PEG)用于分子量标定。

取 4.00 mg 干燥 PCE 样品与 200.0 mg 光谱纯溴化钾(KBr, Merck)于玛瑙研钵中研磨至粒径小于 2 μ m，使用压片机在 10 MPa 压力下保持 60 s 制成透明薄片。采用 Bruker Vector 333 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司)进行测试，扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。

2.2 石膏净浆试验

为评估 PCE 对半水石膏基材料的分散作用，参考 GB/T 17669.4—1999《建筑石膏 净浆物理性能的测定》进行水泥净浆流动度测定。试验配比中，石膏比设定为 0.50，PCE 按半水石膏质量的 0.30% (以有效固体计)掺入。为构建合理空白(不添加 PCE)对照组，由于缺乏分散组分，浆体初始流动性极低，因此适当提高石膏比至 0.70，以保证浆体具备可测流动性。为评估高浓度 SO₄²⁻ 对 PCE 在石膏表面吸附行为的潜在干扰作用，本研究参考水泥体系中研究 SO₄²⁻ 影响 PCE 吸附机制的常用方法^[20–22]，即通过提高溶液中 SO₄²⁻ 浓度以探讨其与 PCE 在水化产物表面的界面竞争关系。在保持 PCE 掺量为 0.30% (以固体质量计)的条件下，向部分体系中同步添加等质量 Na₂SO₄，构建模拟高硫酸根环境的对比组(记作含 SS 组)。该实验设计旨在考察 SO₄²⁻ 背景下 PCE 分子的吸附构型与界面稳定性变化，进一步揭示石膏体系中离子环境对其吸附行为的调控作用。

为系统考察 PCE 对半水石膏基净浆凝结行为的影响,参考 GB/T 17669.4—1999《建筑石膏 净浆物理性能的测定》中关于初凝和终凝时间的测定方法开展试验。所用试样与流动度测试保持一致,各组净浆在充分混合后迅速装入标准凝结时间测试模具($\phi 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 圆柱形模具),放置于恒温恒湿箱中养护。使用标准维卡仪按规定时间间隔进行初凝和终凝时间的判定,所有数据取 3 次平行试验的平均值,结果精确到 1 min。

取不同浓度 PCE 溶液 25 mL (0~2.4 g/L)置于 50 mL 离心管中,加入 3.00 g 半水石膏粉体,立即置于恒温摇床[(25.0±0.5) °C]以 300 r/min 振荡 2 min 使吸附平衡。将混合液在 8000 r/min 离心 5 min (Hettich Rotina 380R),取上清液经 0.22 μm 尼龙滤膜过滤,使用 TOC-L 总有机碳分析仪(Elementar, 德国)测定残余 PCE 浓度,计算吸附量,同时测试了 1.5 g/L 的 Na_2SO_4 对 PCE 在半水石膏表面吸附量的影响。

分别取 25 mL 浓度为 1 g/L 不同 PCE 去离子水溶液和 1 g/L 不同 PCE 与 1.5 g/L 的 Na_2SO_4 组成的混合去离子溶液置于 50 mL 离心管中,加入 3.00 g 半水石膏粉体,在恒温摇床以 300 r/min 振荡 2 min 使吸附平衡。取 5 mL 悬浮液,用 45 mL 去离子水稀释,采用 Zetasizer Nano ZS 动态光散射仪(Malvern Instruments, 英国)测定半水石膏颗粒的 Zeta 电位。

2.3 硬化石膏性能试验

为进一步评估不同 PCE 对半水石膏净浆早期力学性能及结构致密性的影响,制备尺寸为 40 mm × 40 mm × 160 mm 的标准试件。净浆按水膏比 0.5 混合后立即灌注入模,无振实处理,自由流动成型,室温静置 2 h 后脱模,脱模后的试件继续在(20 ± 1) °C、相对湿度 ≥90% 条件下自然养护至 24 h,立即置于 40 °C 的烘箱中烘干至恒重,然后进行抗压强度测试。抗压强度测试加载速率为 200 N/s。表观密度通过测量干燥至恒重后的质量与几何体积计算得到。

2.4 模拟石膏孔隙溶液试验

根据文献[23]比例配置模拟孔隙溶液(44 mmol/L CaSO_4),取 25 mL 模拟石膏孔隙溶液,加入 0.5 g 的 PCE, 20 °C 条件下于恒温振荡器中振荡混合 2 min,随后取溶液过滤后使用动态光散射仪(DLS), Malvern 公司测定 PCE 分子的粒径分布及聚集状态。

取 60 mL 模拟石膏孔隙溶液,加入 PCE 确保吸

附基团浓度为 0.01 mol/L,使用自动电位滴定仪,在 25 °C 恒温条件下以标准 NaOH 溶液(0.01 mol/L)逐步滴定,实时记录溶液 pH 值的变化,绘制滴定体积-pH 曲线。近似的将 PCE 分子结构中的吸附基团当成相同的化学环境进行处理,即 PCE-C 中的羧基和 PCE-S 中的磺酸根均为一级电离,PCE-P 中的磷酸根为二级电离。根据 Henderson-Hasselbalch 方程,半当量点时的 pH 等于电离平衡常数的负对数($\text{p}K_a$),3 种 PCE 中的第一级电离度 α_1 按式(1)计算,PCE-P 中的磷酸根为二级电离,其第二级解离度 α_2 按式(2)计算。

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{a1} - \text{pH}}} \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}})(1 + 10^{\text{p}K_{a2} - \text{pH}})} \quad (2)$$

式中: $\text{p}K_{a1}$ 为第一级电离平衡常数的负对数, $\text{p}K_{a2}$ 为第二级电离平衡常数的负对数。

2.5 量子化学计算

半水石膏(001)晶面是其最低表面能,被广泛用于半水石膏表面模型构建^[24-25],分别构建了半水石膏(001)表面与羧酸根、磺酸根和磷酸根的吸附模型,并增加了 20 Å 的真空层用来降低周期性边界的影响。利用 Materials Studio 软件的 Castep 模块,通过第一性原理密度泛函理论(DFT)模拟了 3 种电离基团在半水石膏(001)晶面上的吸附。采用广义梯度近似(GGA)下的密度泛函(PBE),设置 k 点 3×3×3 采样,平面波截断能为 500 eV,优化吸附结构并计算吸附能。计算完成后,分析差分电子密度和不同吸附基团在半水石膏(001)表面的吸附机制及相互作用强弱。

2.6 分子动力学模拟

为模拟不同吸附基团 PCE 在半水石膏表面的吸附行为,构建 61 Å×63 Å×13 Å 半水石膏(001)表面模型,在其正上方构建一个 61 Å× 63 Å×61 Å 水溶液盒子,溶液密度为 1.0 g/cm³,溶液体系分别包含 PCE-C、PCE-S 和 PCE-P,其主链和侧链聚合度为实际分子的 1/5,吸附基团设置为电离状态(磷酸根二级电离程度微弱,只考虑一级电离),并用 Na^+ 中和体系电荷,同时引入 44 mmol/L Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 模拟溶液中其他离子干扰。力场参数方面,PCE 采用 CHARMM36 力场参数,该力场被广泛应用于在聚合物模拟体系^[26],半水石膏(001)表面模型采用 IFF 界面力场,CHARMM 力场与 IFF 力场具有良好的兼容性^[27-28],适用于高分子-无机界面体系

的计算。模拟流程包括能量最小化、10 ns 的正则系综(NVT)平衡、10 ns 的等温等压系综(NPT)密度调节, 随后进行 50 ns 的模拟以获取吸附平衡状态。吸附能(E_{ads})通过式(3)计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface}} - E_{\text{PCE}}) \quad (3)$$

式中: E_{total} 为体系总能量; E_{surface} 为半水石膏(001)表面能量; E_{PCE} 为孤立态 PCE 分子能量。回转半径则基于平衡轨迹中各 PCE 分子构象计算其质量分布加权均方根半径, 用于反映分子在溶液中的展开程度与柔顺性。最终结合径向分布函数 $g(r)$, 分析不同吸附基团 PCE 在半水石膏表面上的界面行为特征及其构象调控能力。

3 结果与讨论

3.1 PCE 分子结构表征

采用 ^1H NMR 对 3 种 PCEs 进行了结构表征。如图 1 所示, 位于 $\delta = 3.3 \sim 4.0$ 的多重峰为聚乙二醇单甲醚(MPEG)侧链中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元的特征峰, $\delta = 3.35$ 的峰归属于 MPEG 端基 $-\text{OCH}_3$ 中的氢。在 $\delta = 1.0 \sim 1.3$ 和 $\delta = 1.8$ 处出现的峰分别对应于主链中的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团。PCE-S 谱在 $\delta = 2.9$ 处的特征峰为磺酸钠基团 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 中的氢, 表明 SMAS 已成功引入主链。在 $\delta = 4.1 \sim 4.3$ 区域 3 种聚合物中均出现了明显的特征峰, 主要归因于聚乙二醇侧链中 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 片段的共振信号。尽管该区域也可能包含磷酸酯结构中 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ 的贡献, 但由于此信号在所有样品中均有出现, 尚不能作为 HEMAP 特征峰的唯一依据, 需要结合其他分析手段进一步确认。此外, 3 个样品中均未检测到 $\delta = 5.5 \sim 6.5$ 内的乙烯基特征峰, 说明单体聚合反应基本完全。

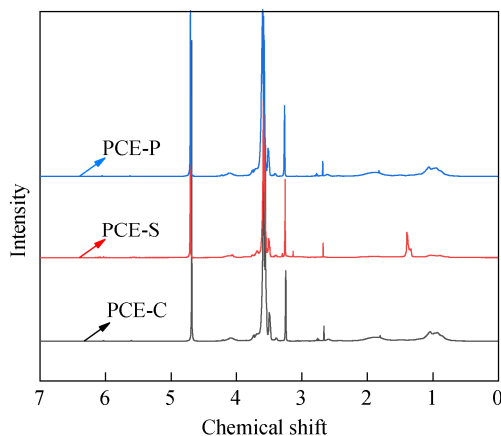


图 1 减水剂的核磁氢谱
Fig. 1 ^1H NMR spectrum of PCE

为验证吸附基团成功引入到减水剂分子中, 分别对 3 种 PCEs 样品的红外光谱进行了分析, 结果如图 2 所示, PCE-C 在 1724.69 cm^{-1} 处显示出强烈的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 进一步在 $1230 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 区域观察到 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 确认了羧酸基团的成功引入。PCE-S 在 1544.92 cm^{-1} 处出现 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 并在 621.50 cm^{-1} 处观察到 $\text{C}-\text{S}-\text{O}$ 弯曲振动峰, 这些特征峰表明磺酸基团的成功引入。PCE-P 在 514.27 cm^{-1} 处观察到 $\text{C}-\text{P}$ 弯曲振动吸收峰, 并在 944.99 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 验证了磷酸酯基团的引入。综上所述, 3 种吸附基团均成功引入到减水剂结构中。

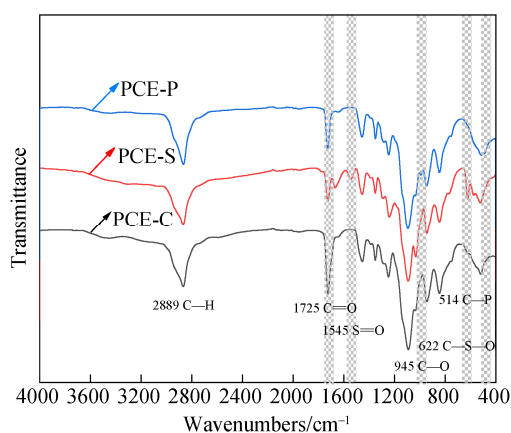


图 2 PCE 的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectrum of PCE

为了进一步考察所合成聚羧酸减水剂的分子量特性与分布, 采用凝胶渗透色谱(GPC)对 PCE-C、PCE-S 和 PCE-P 进行了分析, 结果如图 3 和表 2 所示。3 种样品的主峰均出现在 15 min 左右, 3 种 PCEs 数均分子量(M_n)相近。此外, 三者均表现出较窄的

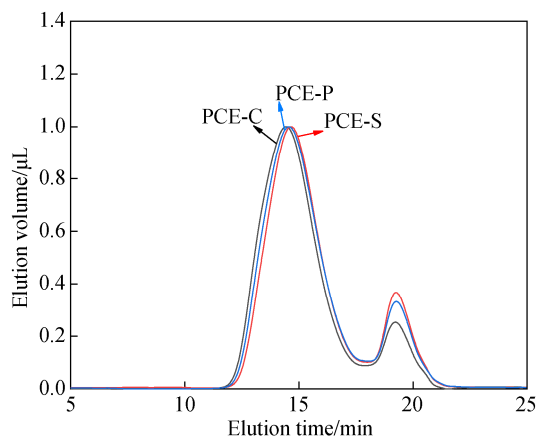


图 3 PCEs 的凝胶渗透色谱
Fig. 3 GPC spectrum of PCEs

分子量分布, 未发生显著的链增长不均或交联现象。图 3 中约 20 min 处的小峰主要是未反应的 MPEG 单体, 单体的转化率均在 90% 以上。

3.2 石膏净浆流动度

为评估不同类型 PCE 对半水石膏净浆塑化性能的影响, 分别测试了掺 PCE-C、PCE-S 和 PCE-P 时半水石膏净浆初始流动度和流动度经时损失, 同时考察了 Na_2SO_4 (含 SS 组) 对 PCE 塑化性能影响, 结果如图 4 所示。可知, 3 种 PCE 均能有效提升石膏净浆初始流动度, 其中 PCE-S 表现出最优的分散效果, 其次是 PCE-P, PCE-C 表现最差。随着水化龄期延长, 3 种减水剂的流动性均有所下降, 但 PCE-S 仍保持较高水平。引入 SS 后, PCE-C 和 PCE-P 的初始净浆流动度出现了大幅度下降, 而 PCE-S 的初始流动度变化较小, 随着水化龄期延长, 3 种 PCE 净浆流动度经时损失整体下降速率加快, 表明 SS 的存在加速了石膏体系的水化进程。尽管如此, PCE-S+SS 体系依然展现出相对较好的流动性, 显示其在 SS 环境中仍具有一定优势。

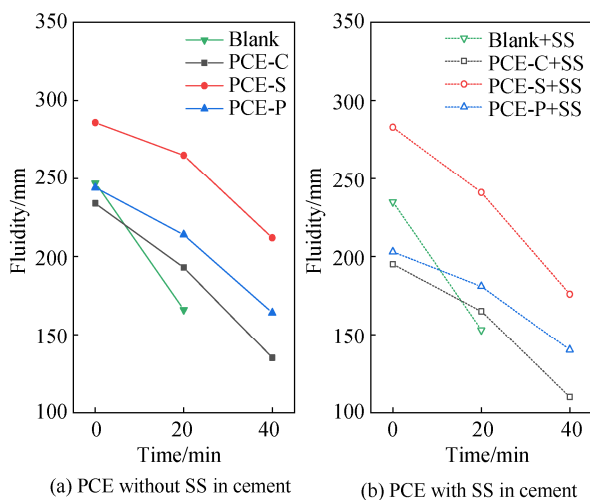


图 4 PCEs 对半水石膏净浆流动度影响

Fig. 4 Effect of PCE on the flowability of calcium sulfate hemihydrate paste

3.3 石膏净浆凝结时间

为了解不同类型 PCE 对半水石膏净浆凝结时间的影响, 结果如图 5 所示。可知空白组石膏净浆(水膏比为 0.7)的初凝时间为 42 min, 加入 PCE 后, 水膏比降低至 0.5 时可实现较好的塑化性能, 尽管较低的水膏比通常会使得石膏净浆具备更短的凝结时间, 但由于 PCE 的缓凝作用, 使得掺 PCE 的石膏净浆的凝结时间仍然要比空白组长, 其中 PCE-S 表现出最长的凝结时间, 这与

其在净浆流动度经时损失较慢一致。此外, 额外引入 SS 使得所有研究体系的凝结时间都出现一定程度缩短。

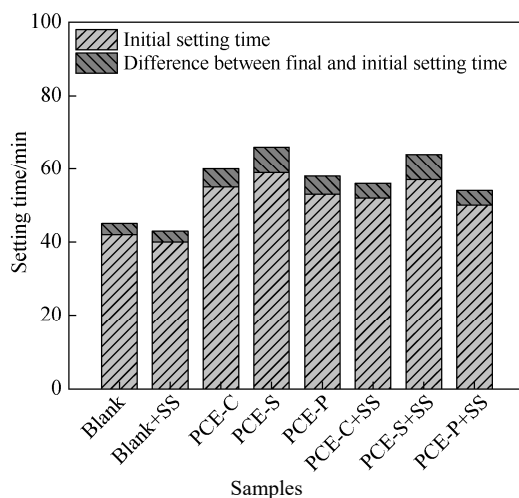


图 5 PCEs 对半水石膏净浆凝结时间影响

Fig. 5 Effect of PCE on the setting time of calcium sulfate hemihydrate paste

3.4 硬化石膏浆体物理性能

为进一步验证不同官能团聚羧酸减水剂对硬化半水石膏性能的影响, 测定了各组石膏净浆在 24 h 龄期下的抗压强度及表观密度(见图 6)。结果表明, 掺 PCE 的样品均显著提升了石膏净浆的强度与致密性。其中, PCE-S 体系展现出最优性能, 其 24 h 抗压强度达到 12.4 MPa, 较空白组提升约 65%, 同时表观密度提升至 1.37 g/cm^3 , 说明其在促进晶体致密堆积方面作用显著, PCE-P 组次之, PCE-C 表现最弱。外加 SS 对强度和密度的影响较小, 在高

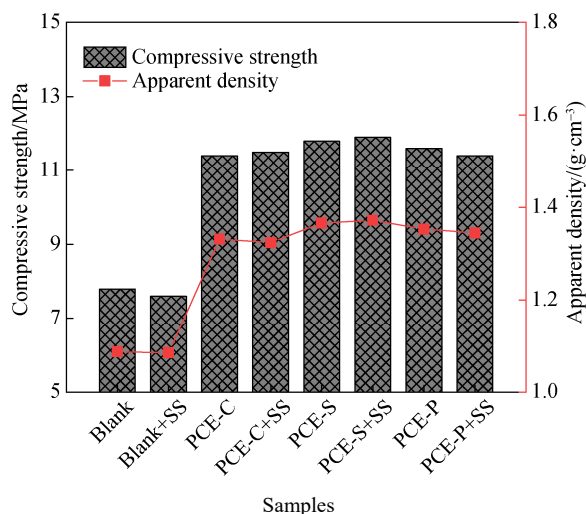


图 6 硬化石膏净浆抗压强度与表观密度

Fig. 6 Compressive strength and apparent density of hardened gypsum paste

SO_4^{2-} 浓度石膏体系中, PCE-S 仍表现出更高的抗压强度与致密性。Wang 等^[29]的研究表明, 羧基类聚合物和磷酸基聚合物与 Ca^{2+} 螯合能力强、抑制晶体粗大生长, 进而延缓了石膏水化进程; 而磺酸基聚合物表现出适中的 Ca^{2+} 螯合和晶体生长调控能力。该规律与本研究中所测试的 3 种 PCE 分子在 24 h 龄期下的抗压强度和干密度趋势高度一致, 表明吸附基团结构在调控半水石膏结晶演化与结构致密性方面具有决定性作用。

3.5 石膏净浆 Zeta 电位

为了解释不同 PCEs 对半水石膏塑化性能的差异, 对添加 PCE 前后半水石膏浆体的 Zeta 电位进行了测试, 结果如图 7 所示。未添加 PCE 的空白样品 Zeta 电位为正值(6.33 mV), 表明半水石膏颗粒在水溶液中表面带有正电荷。加入 3 种不同结构的 PCE 后, Zeta 电位均由正值转变为负值, 其中, PCE-C、PCE-S 和 PCE-P 的 Zeta 电位分别为 -8.89、-7.98 mV 和 -8.13 mV, 表明 3 种减水剂均具有较强的电荷反转效果。在加入 SS 后, 各体系的 Zeta 电位绝对值明显降低。PCE-C 的 Zeta 电位从 -8.89 mV 升至约 -6 mV 左右。这一变化主要归因于硫酸钠中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的电荷屏蔽作用, 压缩了颗粒周围的电双层, 进而导致 Zeta 电位的绝对值下降, 但 PCE-S 和 PCE-P 的 Zeta 电位绝对值下降较少, 表明这 2 种 PCE 在含硫酸钠环境中仍具有一定的吸附稳定性。

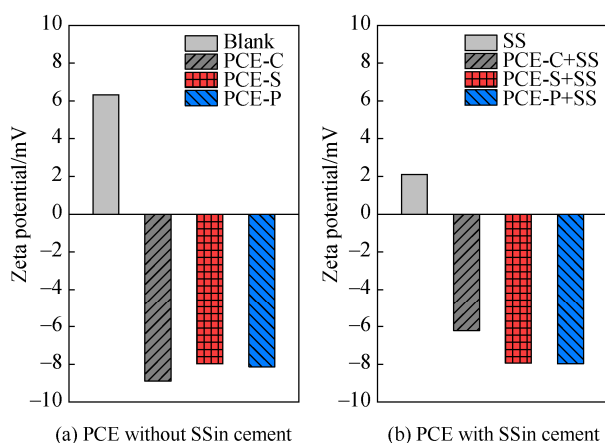


图 7 PCEs 对半水石膏净浆 Zeta 电位影响

Fig. 7 Effect of PCEs on the Zeta potential of calcium sulfate hemihydrate paste

3.6 吸附量

进一步探究了不同类型 PCE 在半水石膏体系中的吸附行为, 测定了 PCE 在不同质量浓度下的吸

附量变化情况, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 随着 PCE 浓度的增加, PCE 在石膏表面的吸附量均显著上升, 并在高浓度区域逐渐趋于饱和, 呈典型的 Langmuir 型吸附特征。其中, PCE-S 表现出最高的饱和吸附量, 其次为 PCE-P, PCE-C 最低, 表明磺酸基团在分子结构中有利于增强与石膏表面的相互作用。在引入 SS 后, 3 种 PCE 的吸附量整体下降, 尤其是在高浓度区间, 其饱和吸附量明显低于不加 SS 的对应样品。这主要是因为 SS 中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 对颗粒表面电荷环境的扰动, 值得关注的是 PCE-S 吸附量和饱和吸附量受到 SS 的扰动最低, 其次是 PCE-P, 降低最明显的是 PCE-C。这种吸附行为的变化与 Zeta 电位的绝对值变化和流动性下降趋势相一致, 表明 SS 的存在会影响 PCE 在石膏体系中的分散效率。

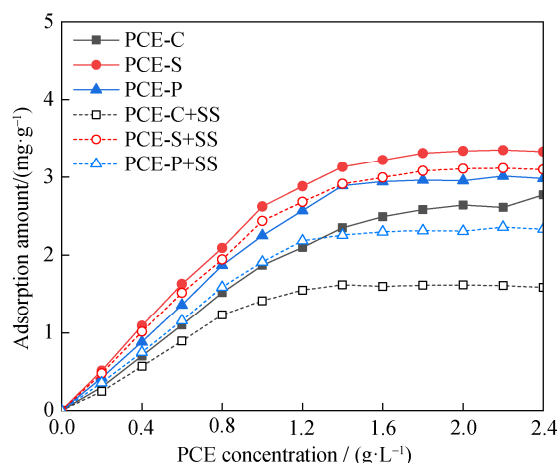


图 8 PCEs 吸附量曲线

Fig. 8 Adsorption amount curves of PCEs

3.7 流体力学半径

为揭示不同结构 PCEs 在半水石膏体系中性能差异的微观机制, 测试了 PCE 在模拟半水石膏孔隙溶液中的粒径分布, 如图 9 所示。结果显示, PCE-C 的粒径相对最小, PCE-S 次之, 而 PCE-P 的粒径最大。加入 SS 后, PCEs 的粒径均显著增大, 且粒径分布变宽, 表明 Na^+ 与 SO_4^{2-} 的加入压缩了电双层, 削弱了 PCEs 分子之间的静电稳定性, 增强了分子间聚集趋势, 尽管如此, PCE-C 仍维持最小的粒径水平。不同 PCEs 表现出来流体力学半径(Rh)的差异主要是 PCE 分子电荷密度和对 Ca^{2+} 的络合作用差异所致, 电荷密度越强, PCE 越容易因分子内电荷表现出舒展, 且更容易发生分子间 Ca^{2+} 桥接络合。

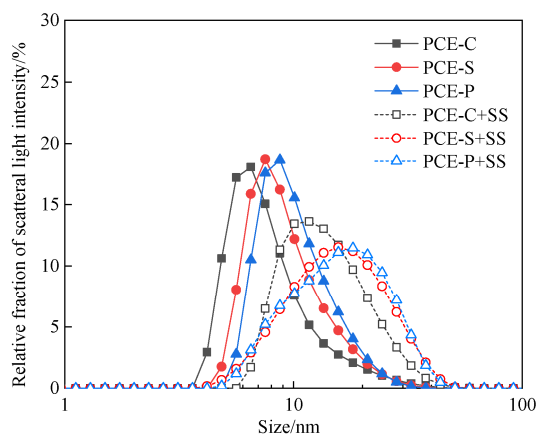


图 9 PCEs 在模拟半水石膏孔隙溶液中的流体力学半径(Rh)
Fig. 9 Hydrodynamic radius (Rh) of PCEs in simulated calcium sulfate hemihydrate pore solution

3.8 pH 滴定

为进一步揭示 PCE 在半水石膏体系中吸附行为与 Rh 变化的内在驱动机制, 需深入探讨其表观电荷密度的差异。PCE 的表观电荷密度由其结构中功能基团的电离程度决定, 而电离程度受系统 pH 显著影响。通过对 PCE 溶液进行 pH 滴定, 并结合 Henderson–Hasselbalch 方程, 在半当量点处获得吸附基团的 pK_a 值, 试验结果如图 10 所示, PCE-C 和 PCE-S 为一级电离, 而 PCE-P 存在两级电离。

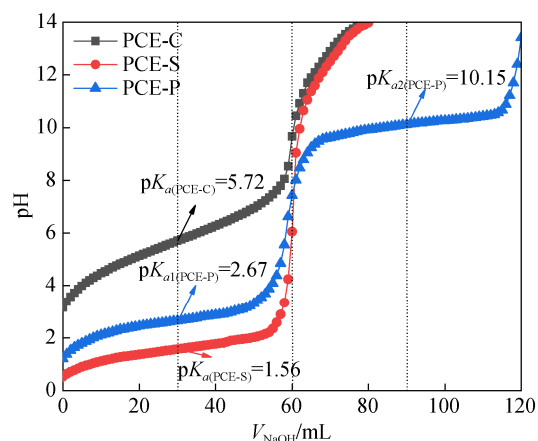


图 10 PCEs 在模拟半水石膏孔隙溶液中的 pH 滴定曲线
Fig. 10 pH titration curves of PCEs in simulated calcium sulfate hemihydrate pore solution

结合掺 PCE 的半水石膏净浆体系的实际 pH 计算了不同 PCEs 在实际环境下的电离程度与电荷密度, 结果如表 3 所示, PCE-C 的羧基电离程度为 0.8763; PCE-S 由于磺酸基为强酸, 几乎完全电离; 而 PCE-P 因其磷酸基具有 2 个可电离位点, 在实验 pH 下, 一级几乎完全电离, 二级极少部分电离, 因

此后续的研究将不考虑磷酸基的二级电离情况。由此可见, PCE-S 与 PCE-P 在石膏体系中具有更高的电荷密度, 这与其在 DLS 测试中粒径较大、吸附量较大的表现一致。相对而言, PCE-C 因电离程度较低、电荷密度不足, 导致分子蜷缩增强, 呈现出更小的粒径与较低的吸附效率。尽管 PCE-S 与 PCE-P 具有相近的电荷密度, 但其在石膏表面的吸附能力和分散效果仍明显优于 PCE-P, 说明电荷密度并非决定吸附性能的唯一因素。

表 3 PCE 吸附基团在模拟半水石膏孔隙溶液中电离程度
Table 3 Ionization degree of adsorbed groups of PCE in simulated calcium sulfate hemihydrate pore solution

Groups	pH	pK_{a1}	α_1	pK_{a2}	α_2	Per adsorption
						group total charge/eV
PCE-C	6.57	5.72	0.876 3			0.876 3
PCE-S	6.88	2.67	1.000 0			1.000 0
PCE-P	6.72	1.56	0.999 9	10.15	0.000 4	1.000 3

3.9 吸附基团与表面的作用机制

采用 DFT 方法, 对 3 种 PCEs 吸附基团在半水石膏(001)晶面上的相互作用进行了模拟分析, 并计算了几何优化后的电荷差分密度, 如图 11 所示。结果表明, PCE-C 主要在羧基位点与表面钙离子发生弱电荷转移, 电荷积累区域较为局限; PCE-S 中的磺酸基团与表面发生较强的静电耦合, 吸附构型较为松散, 部分分子段远离表面。相比之下, PCE-P 中的磷酸基团与石膏表面 Ca^{2+} 之间形成更强的电荷转移作用, 表现为明显的电子密度富集与耗散区域, 同时 PCE 骨架呈垂直构型, 靠近表面并保持稳定附着。

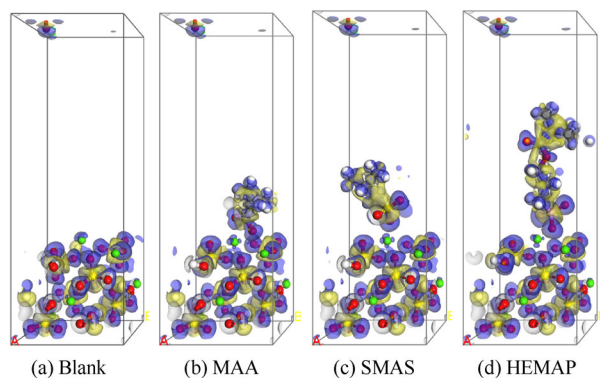


图 11 不同吸附基团在半水石膏(001)表面差分电荷密度图
Fig. 11 Differential charge density plots of different adsorbent groups on the (001) surface of calcium sulfate hemihydrate

定量计算了不同吸附基团在半水石膏(001)表

面的吸附能, 结果如表 4 所示。磷酸基团与半水石膏(001)表面之间具有最强的热力学吸附能力, 其次为羧基, 磺酸基最弱, 但该趋势与宏观实验结果存在一定偏差。实验中, PCE-S 在石膏体系中表现出最高的吸附量和分散性能, 显著优于 PCE-P 与 PCE-C。分析了吸附能计算的本征假设, 值得注意的是, 常规吸附能计算通常基于几何优化后的体系, 通过求解吸附体系总能量与吸附前 2 组分能量之差来估算吸附能, 该过程中忽略了吸附基团对石膏表面结构的重构效应。

表 4 吸附基团在半水石膏(001)表面吸附能

Table 4 Adsorption energy of adsorbed groups on the (001) surface of calcium sulfate hemihydrate

Groups	$E_{\text{total}}/\text{eV}$	$E_{\text{surface}}/\text{eV}$	$E_{\text{molecular}}/\text{eV}$	Adsorption energy/eV
PCE-C	-21 459.261 6	-19 832.757 3	-1623.7102	-2.7942
PCE-S	-22 233.240 9	-19 832.910 1	-2398.6732	-1.6576
PCE-P	-23 584.758 1	-19 832.765 4	-3748.9020	-3.0908

Note: E_{surface} is surface energy before adsorption; $E_{\text{molecular}}$ is molecular energy before adsorption; E_{surface} is total energy of the system after adsorption.

计算并分析了 3 种吸附构型下石膏(001)晶面的静态电荷密度分布, 如图 12 所示。与空白表面(图 12a)相比, 羧基吸附(图 12b)和磷酸基吸附(图 12d)对表面电荷分布影响有限, 主要表现为局部电荷密度增强。磺酸基吸附(图 12c)则诱导了石膏表面较为明显的电子云重排与结构重构, 出现多个高强度电荷积累区域, 说明其与表面形成了更复杂的电子协同与局部配位关系。这一现象归因于磺酸基团与石膏表面硫酸根结构的高度相似性, 在几何构型与电子对称性方面更易产生匹配, 从而触发表面重

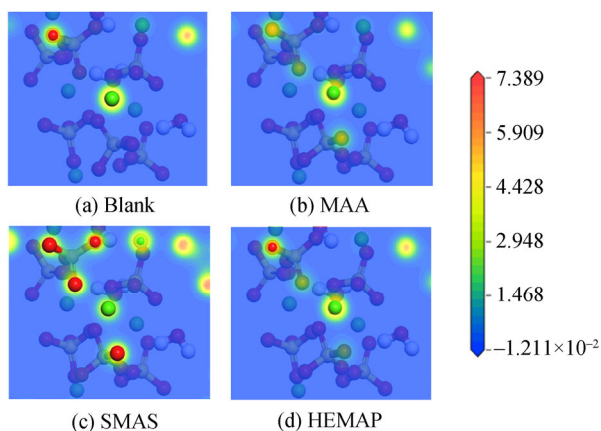


图 12 半水石膏(001)晶面的静态电荷密度分布

Fig. 12 Static charge density distribution on the (001) crystal plane of calcium sulfate hemihydrate

构行为。因此, 尽管磺酸基在静态计算中表现出相对较弱的吸附能, 但其通过诱导表面重构所带来的“协同吸附效应”可显著增强其宏观吸附能力与分散作用, 合理解释了 PCE-S 在实验中所展现出的最优性能。

3.10 分子动力学模拟

为进一步解释前述吸附行为及表面重构机制在动态环境下的稳定性与演化过程, 采用分子动力学模拟对 PCE 在半水石膏(001)表面上的界面行为进行了模拟, 图 13 为 50 ns 构型快照。结果显示, 3 种 PCEs 分子均能稳定吸附在石膏表面, 但其吸附构型与界面分布存在显著差异。其中, PCE-S 分子在界面区域分布最为松散, 表现出高度伸展的链段构型, 能提供更优异的空间位阻效应。PCE-P 分子虽表现出较强的吸附, 但其主链部分略高于表面, 部分侧链发生卷曲。相较之下, PCE-C 由于其较弱吸附能力和较大分子内聚力, 吸附构型较为紧凑, 这与 DLS 数据相对应。

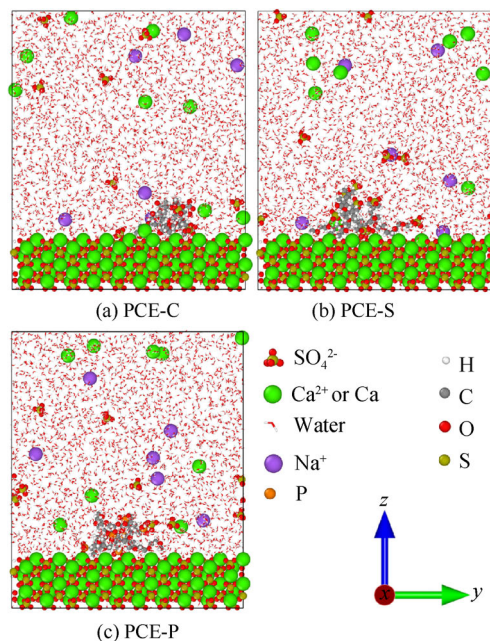


图 13 PCEs 在半水石膏表面吸附快照(50 ns)

Fig. 13 Adsorption snapshots of PCEs on the surface of calcium sulfate hemihydrate (50 ns)

为揭示不同 PCE 在半水石膏表面的吸附行为及其竞争机制, 基于分子动力学轨迹计算了多个关键离子与 PCE 吸附基团之间的径向分布函数($g(r)$), 结果如图 14 所示。图 14a 显示, PCE-S 中磺酸基的电离 O 与溶液 Ca^{2+} 的空间关联上均强于 PCE-C, 表现出更高的主峰高度, 表明 PCE-S 分子具有更强的 Ca^{2+} 络合作用。图 14b 中, Na^{+} 与 3 种 PCEs 吸附基

团的电离 O 均表现出一定程度配位, 且 PCE-P 与 Na^+ 之间的 $g(r)$ 峰值最高, 说明 Na^+ 更易聚集在 PCE-P 周围。这一现象表明, Na^+ 能通过静电屏蔽或竞争配位干扰磷酸基与 Ca^{2+} 之间的作用, 从而削弱 PCE-P 的吸附能力。而在 PCE-S 体系中, Na^+ 与吸附基团的空间关联相对较弱, 说明其吸附过程较少受到 Na^+ 干扰。从图 14c 可见, 在不同 PCEs 体系中, SO_4^{2-} 与表面 Ca^{2+} 之间的配位峰存在明显差异, PCE-S 体系最小, 其次是 PCE-P, PCE-C 体系中 SO_4^{2-} 最容易在半水石膏表面富集。结合图 14c 和图 14d 分析可知, PCEs 与 SO_4^{2-} 在半水石膏(001)表面的 $g(r)$ 呈现明显的此消彼长, 这说明 PCE 与 SO_4^{2-} 在半水石膏(001)表面存在明显的竞争吸附现象, PCE-S 在与 SO_4^{2-} 的竞争吸附过程较 PCE-C 和 PCE-P 表现出相对优势。

基于优化后的几何构型计算了 PCE 在半水石膏(001)表面的吸附能, 结果如图 15 所示, PCE-S 表现出最负的吸附能值, 表明其与表面之间存在最佳的热力学稳定性。PCE-P 吸附能略低于 PCE-S, PCE-C 则表现出最弱的吸附能。这一趋势与前期吸

附量测试一致, 尤其是 PCE-S 在实验中展现出最强的吸附与分散性能。

为研究不同结构 PCE 在半水石膏(001)表面吸附后的分子构象差异, 计算了各吸附平衡态下 PCE 分子的回转半径(R_g), 结果如图 16 所示。回转半径作为衡量高分子分子体积与空间舒展程度的重要参数, 能够反映其在吸附后的三维构型稳定性, 同时间接表征分子的空间位阻效应与分散潜力。从结果可见, PCE-S 在吸附状态下的 R_g 最大, 说明其吸附后分子链段舒展性最佳, 构型扩张程度高; PCE-P 次之, 而 PCE-C 的 R_g 最小。该趋势与 DLS 测试结果、分子动力学模拟快照以及径向分布函数分析结果高度一致, 进一步说明 PCE-S 在石膏表面形成了具有良好空间展布与构象稳定性的吸附层, 有助于提供更大的空间位阻效应, 从而有效阻碍颗粒间的聚集。而 PCE-C 较小的 R_g 也验证了其吸附后分子链段卷曲、团聚趋势较强, 导致空间位阻能力不足, 这与其在吸附量、Zeta 电位调控和分散性能上的劣势相一致。

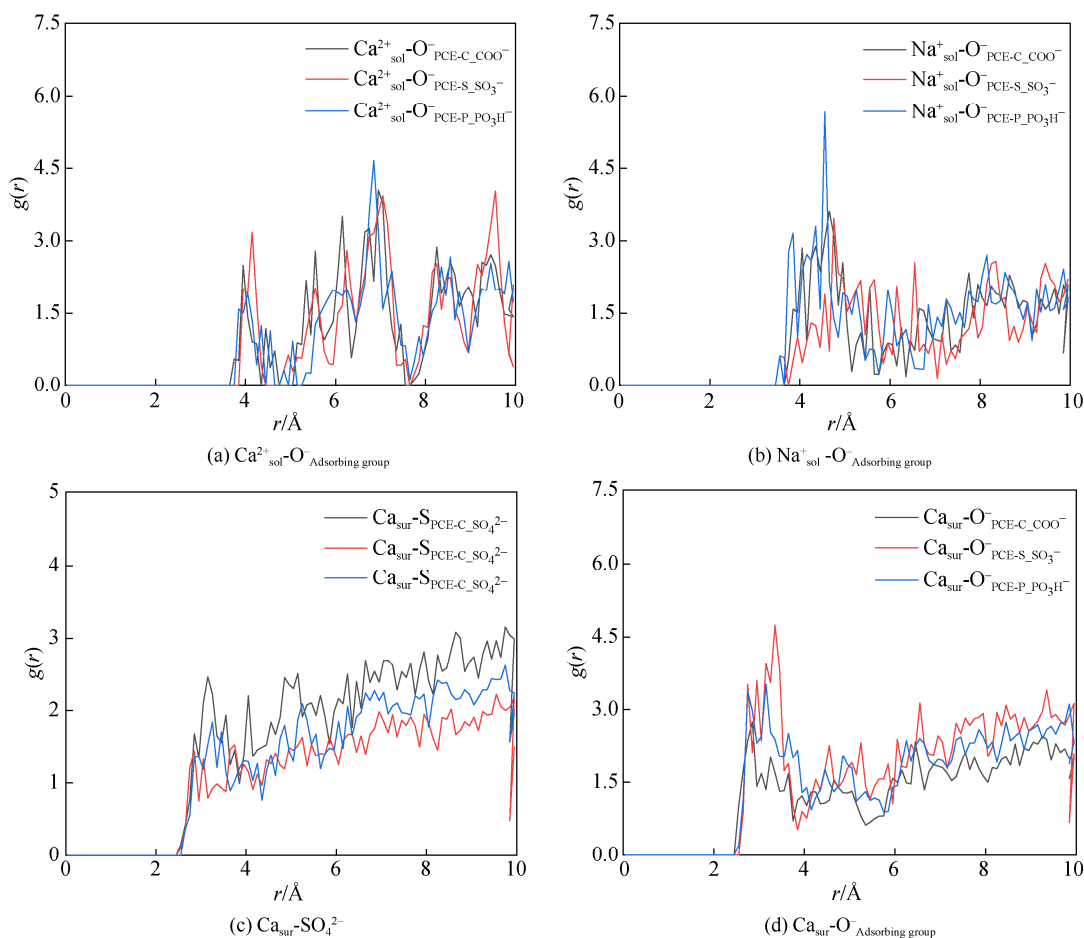


图 14 径向分布函数

Fig. 14 Radial distribution functions

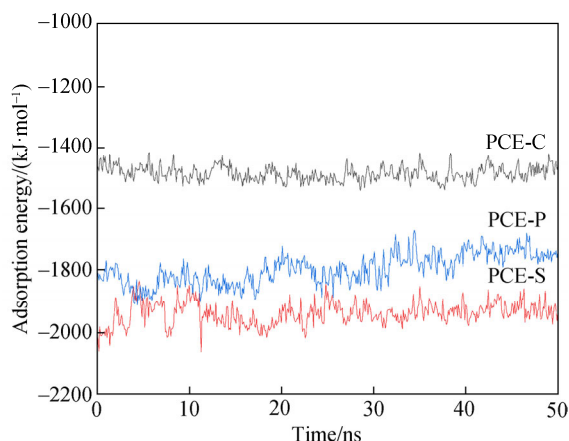


图 15 PCEs 在半水石膏(001)表面吸附能

Fig. 15 Adsorption energy of PCEs on the (001) surface of calcium sulfate hemihydrate

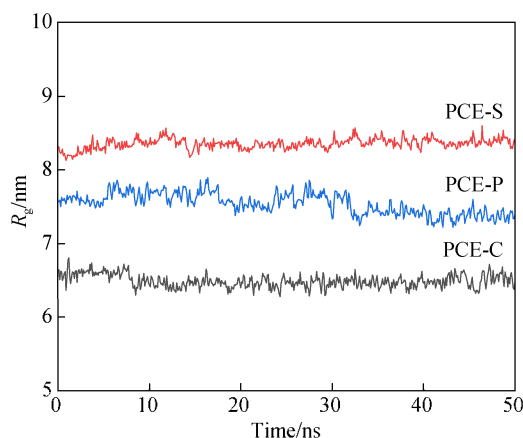


图 16 PCE 吸附在半水石膏(001)表面的回转半径

Fig. 16 Radius of gyration of PCE adsorption on the (001) surface of calcium sulfate hemihydrate

4 结论

1) PCE 吸附基团类型显著影响其在半水石膏体系中的分散性能, PCE-S 表现出最优的流动性提升效果和抗硫酸根干扰能力, 其次为 PCE-P, PCE-C 性能最差。

2) PCE 的电离程度与表观电荷密度在半水石膏环境中具有重要调控作用, PCE-S 和 PCE-P 在实验 pH 下几乎完全电离, 具有更高的表观电荷密度, 能够增强与 Ca^{2+} 的静电吸附及分子舒展程度, 从而提升其分散稳定性。

3) 磺酸基团通过诱导石膏(001)表面显著的电子重排和晶面重构, 实现了增强的“协同吸附效应”, 从而改善在宏观吸附量和分散性能中表现。此外, PCE-S 与 Ca^{2+} 具有更强的络合能力, 在与 SO_4^{2-} 的竞争吸附中具备显著优势。具备更强的空间位阻效应, 表面覆盖程度高, 进而提升分散效率。

参考文献:

- [1] MADEJA B, AVARO J, VAN DRIESSCHE A E S, et al. Tuning the growth morphology of gypsum crystals by polymers[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 164: 107049.
- [2] 张彪, 郑光亚, 刘家宁, 等. 减水剂对磷石膏基建筑石膏性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(5): 1540–1546.
ZHANG Biao, ZHENG Guangya, LIU Jianing, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(5): 1540–1546.
- [3] MATSUSHITA Y, IMAI M, TAMURA T, et al. Preparation and evaluation of a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(6): 2508–2513.
- [4] PENG J H, QU J D, ZHANG J X, et al. Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(3): 527–531.
- [5] CAO W X, YI W, YIN S H, et al. A novel low-density thermal insulation gypsum reinforced with superplasticizers[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 278: 122421.
- [6] GUAN B H, YE Q Q, ZHANG J L, et al. Interaction between α -calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(2): 253–259.
- [7] PUNDIR A, GARG M, SINGH R. Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance[J]. *J Build Eng*, 2015, 4: 223–230.
- [8] BOISVERT J P, DOMENECH M, FOISSY A, et al. Hydration of calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) into gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The influence of the sodium poly(acrylate)/surface interaction and molecular weight[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 220(4): 579–591.
- [9] BELLOTTO M, ARTIOLI G, DALCONI M C, et al. On the preparation of concentrated gypsum slurry to reuse sulfate-process TiO_2 byproduct stream[J]. *J Clean Prod*, 2018, 195: 1468–1475.
- [10] 彭家惠, 张建新, 陈明凤, 等. 石膏减水剂作用机理研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(11): 1031–1036.
PENG Jiahui, ZHANG Jianxin, CHEN Mingfeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2003, 31(11): 1031–1036.
- [11] WU L, TAO Z, HUANG R G, et al. Roles of water film thickness and polycarboxylate dosage in the flow spread of phosphorus building gypsum[J]. *J Build Eng*, 2023, 74: 106911.
- [12] 傅乐峰, 邓最亮, 张毅, 等. 聚羧酸类超塑化剂分子结构对石膏分散性能的影响[J]. *高分子学报*, 2011, 42(3): 294–301.
FU Lefeng, DENG Zuiliang, ZHANG Yi, et al. *Acta Polym Sin*, 2011, 42(3): 294–301.
- [13] GUO G M, GAO G H, JIANG W L, et al. Synthesis of triblock polycarboxylate superplasticizers with well-defined structure and its dispersing performance in β -hemihydrate gypsum[J]. *Molecules*, 2023, 28(2): 513.
- [14] KIM H, MOHANTY A K, LEE S, et al. Partially sulfonated polystyrenes: A new gypsum superplasticizer[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 418: 135297.
- [15] QI H H, MA B G, TAN H B, et al. Polycarboxylate superplasticizer modified by phosphate ester in side chain and its basic properties in gypsum plaster[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 271: 121566.
- [16] 陆亚运, 罗旭, 刘川北. 不同减水剂对高强石膏浆体工作性的影响与作用机理[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(1): 205–212.
LU Yayun, LUO Xu, LIU Chuanbei. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(1): 205–212.
- [17] 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.
- [18] SINGH N B, MIDDENDORF B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization[J]. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2007, 53(1): 57–77.
- [19] MISHRA R K, KANHAIYA K, WINETROUT J J, et al. Force field for calcium sulfate minerals to predict structural, hydration, and interfacial properties[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 139: 106262.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] MISHRA R K, DAROUICH S, IN 't Veld, Pieter J, et al. Understanding hydration reactions, mechanical properties, thermal expansion, and organic interfacial interactions of calcium sulfate hydrates from the atomic scale[J]. *Cem Concr Res*, 2025, 189: 107740.
- [24] CHOI Y K, PARK S J, PARK S, et al. CHARMM-GUI polymer builder for modeling and simulation of synthetic polymers[J]. *J Chem Theory Comput*, 2021, 17(4): 2431–2443.
- [25] JAVADI A, JAMIL T, ABOUZARI-LOTF E, et al. Working mechanisms and design principles of comb-like polycarboxylate ether superplasticizers in cement hydration: Quantitative insights for a series of well-defined copolymers[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(25): 8354–8371.
- [26] JAMIL T, JAVADI A, HEINZ H. Mechanism of molecular interaction of acrylate-polyethylene glycol acrylate copolymers with calcium silicate hydrate surfaces[J]. *Green Chem*, 2020, 22(5): 1577–1593.
- [27] PATWARDHAN S V, EMAMI F S, BERRY R J, et al. Chemistry of aqueous silica nanoparticle surfaces and the mechanism of selective peptide adsorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(14): 6244–6256.
- [28] EMAMI F S, PUDDU V, BERRY R J, et al. Prediction of specific biomolecule adsorption on silica surfaces as a function of pH and particle size[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(19): 5725–5734.
- [29] WANG Y W, MELDRUM F C. Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(41): 22055–22062.

Dispersion Mechanism of Calcium Sulfate Hemihydrate Using Polycarboxylate Superplasticizers with Varied Adsorption Groups

WANG Xuechuan¹, WANG Ziming², LIU Xiao², SUN Hongyao³, ZHENG Chunyang¹

(1. Jiangsu China ARIT New Materials Co., Ltd, Jiangsu Province Engineering Research Center (ARIT) of concrete polymer additives, Nanjing 211505, China; 2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Extended Abstract

Introduction Calcium sulfate hemihydrate is widely used in the construction and industrial fields, and its application effect largely depends on its dispersibility. Early studies mostly used anionic polymer dispersants to improve its performance. Later, with the application of polycarboxylate superplasticizers (PCE) in the cement and concrete fields, the exploration of its application in half-water gypsum began. Research shows that the charge characteristics and side chain structure of PCE have a significant impact on its adsorption behavior and dispersibility. Introducing functional groups using strong complexation ability of Ca^{2+} can improve its dispersibility. However, the mechanism of the influence of PCE molecules' adsorption behavior and dispersibility in calcium sulfate hemihydrate paste with high SO_4^{2-} concentration and weak acidity is still unclear. Therefore, three types of PCE containing carboxyl groups, sulfonic acid groups and phosphate ester groups were synthesized. Through various means, the dispersibility and interface interaction mechanism of these PCE in the calcium sulfate hemihydrate system were systematically studied, providing a theoretical basis for the development of high-performance PCE molecules.

Methods Using MAA, SMAS and HEMAP as the main chains, PCEs containing carboxylic acid groups (PCE-C), sulfonic acid groups (PCE-S) and phosphate groups (PCE-P) were synthesized. The synthesized water reducers were subjected to tests such as PCE molecular structure characterization, gypsum paste test, hardened gypsum performance test, simulated gypsum pore solution test, quantum chemical calculation and molecular dynamics simulation.

Results and discussion Through comprehensive analysis of ^1H NMR spectrum and FTIR spectrum, it can be known that carboxylic acid groups, sulfonic acid groups and phosphate groups were successfully introduced into the three PCEs respectively. GPC showed that the conversion rate of the monomers was above 90%. The performance test of gypsum paste showed that the three water-reducing agents all had dispersing effects on gypsum, among which the dispersing effect and retention effect of PCE-S were the best. After introducing Na_2SO_4 (SS), the influence on the other two water-reducing agents was significant, while PCE-S still showed good fluidity. The water-reducing agents prolonged the setting time of gypsum, while the introduction of SS reduced the setting time of gypsum to a certain extent. PCE-S exhibited better crystal growth regulation ability and had a relatively small impact on the strength of the gypsum hardened paste. The introduction of SS led to a slight decrease in the absolute values of the zeta potential of PCE-S and

PCE-P, indicating high adsorption stability in the presence of sodium sulfate. In the adsorption capacity test, PCE-S showed a higher saturated adsorption capacity, and it was least disturbed by SS. The introduction of SS significantly increased the particle size of PCE and broadened the particle size distribution, weakening the electrostatic stability between molecules. The pH titration test showed that PCE-S and PCE-P had higher charge density in the gypsum system. The static charge density distribution of gypsum crystal surfaces showed that the sulfonic acid groups induced obvious electron cloud rearrangement and structural reconstruction on the gypsum surface, and through the "cooperative adsorption effect" induced by surface reconstruction, its macroscopic adsorption capacity and dispersion effect could be significantly enhanced.

Conclusions The type of PCEs adsorption groups significantly affects its dispersion performance in the calcium sulfate hemihydrate system. PCE-S shows the best improvement in fluidity and resistance to sulfate interference, followed by PCE-P and PCE-C, with the poorest performance. The degree of ionization and apparent charge density of PCE in the calcium sulfate hemihydrate environment play an important regulatory role. PCE-S and PCE-P almost completely ionize at the experimental pH, for both having a higher apparent charge density and enhancing electrostatic adsorption with Ca^{2+} and the degree of molecular unfolding, thereby improving its dispersion stability. The sulfonic acid groups achieve enhanced "cooperative adsorption effect" by inducing significant electronic rearrangement and crystal plane reconstruction on the (001) surface of calcium sulfate hemihydrate, thereby improving its performance in macroscopic adsorption capacity and dispersion properties. Additionally, PCE-S possesses a higher affinity for Ca^{2+} , evidenced its stronger complexation capacity and superior competitive adsorption against SO_4^{2-} . Its increased steric hindrance and high surface coverage further lead to enhanced dispersion efficiency.

Keywords polycarboxylate superplasticizers; adsorption groups; calcium sulfate hemihydrate; molecular dynamics simulations; competitive adsorption; surface reconstruction