

## 聚合物(AA-AMPS-AM)对硫铝酸盐水泥基注浆材料性能的影响

李海艳<sup>1,2</sup>, 王雨欣<sup>1,2</sup>, 张会利<sup>1,2</sup>, 管学茂<sup>1,2</sup>, 焦华喆<sup>3</sup>

(1. 河南理工大学, 河南省深地材料科学与技术重点实验室, 河南 焦作 454000; 2. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 3. 河南理工大学土木工程学院, 河南 焦作 454000)

**摘 要:** 本工作合成了丙烯酸-2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸-丙烯酰胺聚合物(AA-AMPS-AM), 研究聚合物合成过程中链转移剂 3-巯基丙酸(MPA)用量对 AA-AMPS-AM 分子量以及聚合物对硫铝酸盐水泥基注浆材料(SAGMs)水化硬化性能的影响规律。结果表明: 随着 MPA 用量由 0.6% (质量分数)降低至 0.2%, AA-AMPS-AM 的分子量逐渐降低, 由 124 276 Da 降至 60 431 Da。SAGMs 的初始流动度由 345 mm 提高至 370 mm, 并且浆体流动度保持能力显著提高, 在 60 min 时仍然具有 100 mm 的扩展度。随着 AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量的降低, 初终凝时间延长, 抗压强度下降, 浆体水化放热速率降低, 在水泥颗粒表面的吸附量由 4.5 mg/g 增至 12.5 mg/g。AA-AMPS-AM 对主要矿物的溶解及主要产物的形成过程均产生了影响。随着 AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量的减少, 对无水硫酸钙和无水硫铝酸钙矿物的溶解过程的抑制作用增强; 钙矾石逐渐由长棒状转变为短柱状且生成量减少, 但铝胶生成量增多。基于以上原因, AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量的减少, 可以有效延缓 SAGMs 的水化, 从而提高了流动度和流动度保持能力。

**关键词:** 硫铝酸盐水泥; 注浆材料; 3-巯基丙酸; 吸附; 水化; 流动性能

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3683-14

网络出版时间: 2026-07-20



水泥基注浆材料由于原材料广泛、对环境无污染和抗压强度高等优点在修复加固工程中应用广泛<sup>[1]</sup>。硫铝酸盐水泥基注浆材料(SAGMs)主要包括硫铝酸盐水泥熟料、硬石膏和生石灰等<sup>[2]</sup>, 因其水化速率快、早期强度高、抗腐蚀性好等特点受到越来越多的关注<sup>[3]</sup>。为了提高浆料前期的流动及渗透性能, 往往会在大水灰比( $w/c \geq 0.6$ )及添加减水剂的情况下进行施工。减水剂包括木质素磺酸盐类、萘系和聚羧酸减水剂(PCE)等<sup>[4]</sup>, 其中聚羧酸减水剂(PCE)由于减水率高、不污染环境、结构可调整等特点被广泛应用于硅酸盐水泥基材料中<sup>[5]</sup>。

研究发现, PCE 的结构如主链分子量<sup>[6]</sup>、酸酐比<sup>[7]</sup>、侧链长度及密度<sup>[8]</sup>等均会影响其性能。目前市售的减水剂多是针对硅酸盐水泥的结构进行设

计, 当其应用于 SAGMs 时, 效果并不理想。Yuan 等<sup>[9]</sup>将商用 PCE 掺入硫铝酸盐水泥中, 当  $w/c$  为 0.25 时, PCE 掺量由 0.20% (质量分数)增加至 1.40%, 流动度仅能从 60 mm 提高至 245 mm。Wu 等<sup>[10]</sup>研究发现当  $w/c$  为 0.35 时, 当 PCE 掺量为 0.08%, 浆体初始流动度仅为 110 mm, 随着 PCE 掺量提高到 0.20% 时, 初始流动度提高至 195 mm, 但随着掺量增加, 浆体在 15 min 失去流动度。Ma 等<sup>[11]</sup>研究发现当  $w/c$  为 0.26 时, PCE 掺量为 0.075%, 初凝时间和终凝时间分别为 17 min 和 25 min, 当 PCE 浓度超过 0.075% 时, 才表现出缓凝作用。综上, PCE 对水泥基材料的流动性能具有一定的影响, 仅在硫铝酸盐水泥基材料中提高 PCE 的掺量, 浆体的流动度保持能力提升不大, 而 SAGMs 在实际应用时需要具备良好的流动度保持能力。因此,

收稿日期: 2025-09-01。 修订日期: 2025-11-18。

基金项目: 河南省自然科学基金重点项目(262300421255); 河南省自然科学基金面上项目(252300420031); 河南理工大学 2025 创新研究团队(T2025-3); 河南省科技研发计划联合基金重点项目(235200810016); 河南省深地材料科学与技术重点实验室开放课题(MDE2025-09)。

第一作者: 李海艳(1983—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-09-01. Revised date: 2025-11-18.

First author: LI Haiyan (1983—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hpulihy@163.com

研究出适用于 SAGMs 的外加剂是十分必要的。

近年来有学者发现线性聚合物能够显著提升硫铝酸盐水泥的分散性能。Su 等<sup>[12, 13]</sup>合成丙烯酸与 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AA: AMPS)比例为 2(PAS-2)、4(PAS-4)、6(PAS-6)线性聚合物, 当 w/c 为 0.35, 线性聚合物掺量 1.0%时, 其初始流动度分别增加至 280、275 mm 和 265 mm, PAS 的添加能够明显延缓第二水化放热峰出现的时间, 其中 PAS-6 延缓效果最好。可以看出线性聚合物的结构影响其对硫铝酸盐水泥的分散性能。目前线性聚合物对 SAGMs 的影响作用机理尚不清楚, 线性聚合物对主要矿物的溶解、对主要产物形成过程的影响也需要深入研究。

本工作通过调节 3-巯基丙酸(MPA)用量, 以 AA、AMPS、丙烯酰胺(AM)为原料, 采用自由基聚合合成聚合物(AA-AMPS-AM), 研究了 MPA 用量对 AA-AMPS-AM 分子量的影响规律, 基于 Zeta 电位和总有机碳吸附(TOC)研究了不同 MPA 用量下 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 表面吸附过程的影响规律, 通过  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 及电导率测试, 研究不同 MPA 用量下 AA-AMPS-AM 对主要矿物溶解过程的影响规律, 基于液相中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 浓度的变化以及电导率, 固相中 XRD 定性分析、热分析以及水化产物形貌的改变, 研究了不同 MPA 用量下 AA-AMPS-AM 对主要产物沉淀过程的影响规律。在上述实验的基础上, 提出 AA-AMPS-AM 能够提高 SAGMs 流动度以及流动度保持能力的原因, 为开发新型水泥基外加剂奠定一定的理论基础。

## 1 实验

### 1.1 原料

本工作采用的 SAGMs 材料包括采购自中国河北省唐山市的硫铝酸盐水泥熟料、采购自中国河南省焦作市的达州市通川区力石建材有限公司的硬

石膏和生石灰。它们质量比为 5 : 2 : 1。硫铝酸盐水泥熟料中的矿物主要包含无水硫铝酸钙( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ )和  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , 其中  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  约占 65%。硬石膏中含有的硫酸钙约占 91.66%。生石灰中含有 70.30%的氧化钙和 7.35%的碳酸钙。硫铝酸盐水泥熟料和石膏的化学组成见表 1, 硫铝酸盐水泥熟料的矿物组成见表 2。聚合物合成原料, 如丙烯酸(AA)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)、丙烯酰胺(AM)、3-巯基丙酸(MPA)、抗坏血酸(Vc)、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、氢氧化钠(NaOH), 均为分析纯。聚合物透析采用截留分子量为 7000 的透析袋, 购买于江苏麦格生物科技有限公司。

### 1.2 AA-AMPS-AM 的合成与表征

**1.2.1 AA-AMPS-AM 的制备** 0.001 mol 的 AA、0.099 mol 的 AMPS 和 0.030 mol 的 AM 加入 30 mL 去离子水中直至溶解配制得到 A 液; 0.033 g 的 Vc、0.083 g 的 MPA 加入 20 mL 去离子水中配制得到 B 液; 将上述 A 液和 B 液使用蠕动泵(BW100, 保定创锐泵业有限公司)滴加到三颈烧瓶中, 三颈烧瓶中含有 0.093 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 5 mL 去离子水, 滴加时间为 1 h, 滴加结束后, 保温反应 2 h, 最后使用 30%的 NaOH 溶液调节 pH 值至 6~7 即得聚合物母液, 记为 B0。调节 AA-AMPS-AM 中的 MPA 用量, 分别为 0.2%、0.6%, 聚合物分别命名为 B1 和 B2。AA-AMPS-AM 的分子结构如图 1 所示, 其中  $m=1$ ,  $n=99$ ,  $l=30$ 。

**1.2.2 AA-AMPS-AM 的纯化** 自由基聚合反应后可能会存在未反应完全的单体, 通过透析操作可以去除, 具体步骤如下: 将聚合物溶液装入截留分子量为 7000 的透析袋(江苏麦格生物科技有限公司)中并封住两端, 将其浸泡在去离子水中, 分子量较小的单体可以通过半透膜, 而分子量大的聚合物留在膜内。通过不断地更换去离子水, 直至电导率接近于纯水, 透析操作结束。将透析纯化后的 AA-AMPS-AM 分别记为 polymer-2、polymer-4 和 polymer-6。

表 1 硫铝酸盐水泥熟料和硬石膏化学组成

Table 1 Chemical composition of sulphoaluminate cement clinker and anhydrite

w/%

| Materials      | CaO   | SO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | TiO <sub>2</sub> | Loss |
|----------------|-------|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------|
| Cement clinker | 42.69 | 8.34            | 7.91             | 1.84                           | 34.03                          | 0.98 | 1.71             | 1.21 |
| Anhydrite      | 41.99 | 52.81           | 1.02             | 0.04                           | 0.08                           | 2.49 |                  | 1.57 |

w is mass fraction.

表 2 硫铝酸盐水泥熟料矿物组成

Table 2 Mineral composition of sulphoaluminate cement clinker

w/%

| C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\bar{\text{S}}$ | $\beta\text{-C}_2\text{S}$ | C <sub>4</sub> AF | f-CaO | CaO-TiO <sub>2</sub> | f-SO <sub>3</sub> |
|------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|-------|----------------------|-------------------|
| 65.50                                          | 21.80                      | 5.37              | 4.06  | 2.93                 | 0.26              |

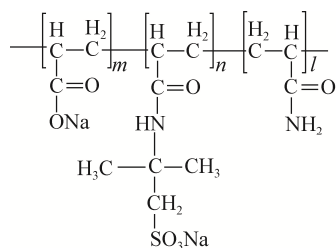


图 1 AA-AMPS-AM 的结构式

Fig. 1 Structural formula of AA-AMPS-AM

**1.2.3 AA-AMPS-AM 结构表征** 采用配备激光光散射(LS)探测器和折射率(RI)探测器的凝胶渗透色谱(Waters 2695, 美国沃特世公司)表征了聚合物的分子量以及分子量分布等情况。采用热红外光谱仪[PerkinElmer Frontier, 珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司, 扫描范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ]对样品中主要官能团的特征吸收峰进行表征。操作方法: 把样品研磨成 200 目的粉末, 将试样与纯溴化钾以 1:99 比例混合, 研磨至均匀。用压片机在 7 MPa 压力下保持 3 min 压制成片, 然后将其置于热红外光谱仪中进行测试。采用 AVANCE-III 400 MHz NMR 波谱仪(Bruker Biospin GmbH, 德国布鲁克公司)对聚合物(AA-AMPS-AM)样品进行了  $^1\text{H}$  NMR 波谱测量, 实验前需将聚合物透析纯化后干燥成粉末, 随后将聚合物粉末溶解于  $\text{D}_2\text{O}$  中进行测试。

### 1.3 性能测试及表征方法

**1.3.1 性能测试** SAGMs 的流动度、凝结时间及抗压强度测试均采用  $w/c=1.0$ 。称取 500 g SAGMs, 聚合物掺量为 SAGMs 质量的 1.5%, 按照中国国家标准 GB/T 8077—2012 测量分布直径。将新鲜混合的浆料倒入玻璃板上高 60 mm、上径 36 mm、底径 60 mm 的铜锥中。垂直轻轻地拿起锥体, 30 s 后, 记录两个相互垂直的直径。在聚合物与水泥接触后约 5 min 测试初始流动度, 并测试 10、30 min 和 60 min 的流动度。在测试前, 用湿布擦拭玻璃和锥体, 以确保表面湿润, 但没有可流动的水。将 AA-AMPS-AM 以 1.5% 掺量加入 SAGMs 中。按照国家标准 GB/T 1346—2011, 使用维卡仪测试凝结时间。按国家标准 GB/T 7897—2008 进行抗压强度测试。将 SAGMs 搅拌均匀, 倒入  $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$  的模具, 将脱模的样品放置于标准固化室[温度:  $(20\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度:  $>90\%$ ]中固化 4 h、12 h、1 d、7 d 和 28 d。

**1.3.2 Zeta 电位和吸附量** 为了更深入地了解 AA-AMPS-AM 与水泥颗粒之间作用, 使用高浓度

Zeta 电位分析仪(Zetaprobe TM, 美国 Colloidal Dynamics 公司)测定了水泥悬浮液的 Zeta 电位, 制备  $w/c$  为 100 的 SAGMs 悬浮液, 分别加入 1.5% 的 polymer-2、polymer-4 和 polymer-6 聚合物, 将溶液混合均匀进行 30 min 的测试, 测定颗粒表面的带电情况。使用 TOC [Sievers InnovOx, 德国元素-艾力蒙塔贸易(上海)有限公司]测定了聚合物的吸附量。将 1.5% 聚合物和 80 g 的去离子水混合均匀, 取出 60 g 的聚合物溶液和 60 g 的 SAGMs 均匀搅拌 120 s, 然后在 8000 r/min 和  $20\text{ }^\circ\text{C}$  下离心 10 min。在 TOC 测试之前, 将上清液浓度稀释为原来浓度的 1/10。根据吸附前和吸附后上清液的 TOC 含量, 计算聚合物的吸附量。每个样品测量四次, 并取平均值。

**1.3.3 水化热** 采用八通道等温热量计(TA/TAM air, 美国 TA 仪器有限公司)测定水泥浆的水化动力学,  $w/c=1.0$ , 实验精度为  $20\text{ }\mu\text{W}$ 。在测试前, 称重 4 g SAGMs, 其中 2.5 g 水泥熟料, 1 g 硬石膏和 0.5 g 石灰, 按照水泥质量的 1.5% 称取 polymer-2、polymer-4 和 polymer-6 聚合物, 将 SAGMs 和聚合物倒入 20 mL 安瓿瓶中。搅拌混合均匀后加入热量计中, 进行水化热试验, 记录 SAGMs 的水化热释放速率。

**1.3.4 硬化浆体组成分析** 将 AA-AMPS-AM 以 1.5% 的掺量加入 SAGMs,  $w/c$  为 1.0, 水化 1 h 后, 浸泡在 75% 的无水乙醇溶液中中止水化, 放入  $45\text{ }^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中干燥 48 h, 研磨后得到样品进行 XRD 和 TG 测试。使用  $\text{Cu-K}_\alpha$  辐射( $\lambda=0.154\text{ nm}$ )的 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, 德国布鲁克公司)对硬化浆体样品进行了分析, 扫描范围  $5^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速率  $10\text{ }^\circ/\text{min}$ ; 使用 PerkinElmer STA 8000 同步热分析仪[珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司], 以  $10\text{ }^\circ/\text{min}$  升温速率在  $40\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  范围内测量样品的重量损失。

### 1.4 矿物溶解实验

排除其他因素的干扰, 用单矿无水硫酸钙和无水硫铝酸钙进行实验, 在  $\text{N}_2$  气氛下, 在 500 mL 饱和氢氧化钙溶液中分别加入 0.1 g 无水硫酸钙和 0.01 g 无水硫铝酸钙, 采用极大  $w/c$  (5000:1 和 50 000:1)使其在实验过程中只溶解不沉淀, 并在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下分别加入单矿质量 1.5% 的聚合物(AA-AMPS-AM), 使用电导率仪[DDSJ-308F, 梅特勒托利多国际贸易(上海)有限公司]记录溶液每间隔 5 min 的电导率, 每间隔 5 min 取一次溶液, 并将

所取溶液进行过滤,得到的上清液用 5%的稀硝酸稀释 10 倍,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Pro X ICP-OES, 赛默飞世尔科技有限公司)对溶液中离子浓度进行测试。通过测量溶液中的电导率和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度来探究 AA-AMPS-AM 对矿物溶解速率的影响。

### 1.5 AA-AMPS-AM 对水化产物的影响

#### 1.5.1 AA-AMPS-AM 对钙矾石沉淀过程的影响

称取 0.3 g 透析后的 AA-AMPS-AM,溶解在 100 mL 去离子水中,配制成 3 g/L 聚合物溶液放入 500 mL 三颈烧瓶中,在  $\text{N}_2$  气氛保护下,使用 BT100M 蠕动泵,将 0.12 mol/L NaOH、0.06 mol/L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.01 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (0.01 mol/L)水溶液分别以 0.5 mL/min 的恒定速率滴入三颈烧瓶中。在此过程中,使用电导率仪每 2 min 记录 1 次溶液电导率。此外,每 5 min 收集一次溶液样品,然后使用 0.22  $\mu\text{m}$  的膜过滤纯化,以去除悬浮的固体颗粒,将所得到的透明溶液稀释 10 倍,利用 Pro X ICP-OES 测试溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{AlO}_2^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  3 种离子的浓度。

反应结束后,离心快速收集固体沉淀物,然后在 45  $^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥 12 h。干燥的固体粉末被小心地保存在密封的干燥器中,用于后续的固相表征,包括 XRD、TG-DTG 以及发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国卡尔蔡司光学仪器集团)等对含有聚合物的钙矾石样品进行测试表征。

#### 1.5.2 AA-AMPS-AM 对铝胶沉淀过程的影响

称取 0.3 g 透析后的 AA-AMPS-AM,溶解在 100 mL 去离子水中,配制成 3 g/L 聚合物溶液,将 7.5 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  分别溶于不同聚合物水溶液中,加入 30% (质量分数)氨水,将溶液的 pH 值调节至 6。用超纯水对溶液进行多次离心净化,使 pH 值达到约 7。

反应结束后,离心快速收集固体沉淀物,然后在 45  $^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥 12 h。干燥的固体粉末被小心地保存在密封的干燥器中,用于后续的固相

表征,包括 XRD、TG-DTG 以及 FESEM 等对含有聚合物的铝胶样品进行测试表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物(AA-AMPS-AM)结构表征

**2.1.1 凝胶渗透色谱(GPC)** 用 GPC 来确定合成的共聚物的分子量,并估计合成样品中 AA-AMPS-AM 的比例。如表 3 所示,在 3 组样品中,合成聚合物的质量分数在 98% 的范围内,表明所涉及的单体共聚成功。随着合成过程中 MPA 用量的增加,数均分子量( $M_n$ )、重均分子量( $M_w$ )和  $z$  均分子量( $M_z$ )均呈现增加趋势,多分散指数(PDI)在 1.9~2.3 之间,说明聚合物的分子量随着链转移的增加逐渐变得较宽。这是由于 MPA 不仅具有链转移作用还具有还原剂功能<sup>[14]</sup>,并且高转化率的线性聚合与链转移剂的浓度具有直接联系<sup>[15]</sup>,因而随着 MPA 用量的增加,AA-AMPS-AM 的分子量增加。使用截留分子量为 7000 的半透膜可以去除合成样品中残留的单体和低聚物,随后通过红外对聚合物进行进一步表征,以确定 AA-AMPS-AM 中含有的官能基团。

**2.1.2 红外光谱分析(FT-IR)** 对纯化后的共聚物进行 FT-IR 谱分析,如图 2 所示,在 3400  $\text{cm}^{-1}$  处观察到  $-\text{NH}_2$  振动峰,在 2930  $\text{cm}^{-1}$  处观察到  $-\text{CH}_3$  振动峰,在 1700  $\text{cm}^{-1}$  范围内振动峰是 AA 中  $\text{C}=\text{O}$  组,在 1449  $\text{cm}^{-1}$  处观察到  $-\text{CH}$  振动峰,在 AMPS 重复单元中在 1036  $\text{cm}^{-1}$  和 1170  $\text{cm}^{-1}$  处观察到  $-\text{SO}_3$  振动<sup>[12]</sup>。以上信息表明 AA、AMPS 和 AM 共聚成功。

**2.1.3  $^1\text{H}$  NMR** 对透析纯化后的 AA-AMPS-AM 进行干燥后溶解在  $\text{D}_2\text{O}$  中,进行  $^1\text{H}$  NMR 的测试,进一步对聚合物的分子结构进行表征。

从图 3 可以看到, $\delta=3.30$  左右对应侧链亚甲基的信号峰, $\delta=2.01$  左右对应主链次甲基的氢, $\delta=1.42$  左右对应主链亚甲基的氢。结果表明,AA-AMPS-AM 的分子结构与预期相符。通过积分这些特征峰

表 3 AA-AMPS-AM 的分子量及其分布  
Table 3 Molecular weight and distribution of AA-AMPS-AM

| Sample    | $M_n$  | $M_w$   | $M_z$   | $M_{z+1}$ | PDI       | Mass fraction of polymer |
|-----------|--------|---------|---------|-----------|-----------|--------------------------|
| polymer-2 | 31 725 | 60 431  | 111 777 | 126 087   | 1.904 254 | 98.99%                   |
| polymer-4 | 41 195 | 94 850  | 134 497 | 162 868   | 2.053 240 | 98.14%                   |
| polymer-6 | 53 343 | 124 376 | 166 876 | 191 661   | 2.331 616 | 98.36%                   |

$M_n$  is number-average molecular weight;  $M_w$  is weight-average molecular weight;  $M_z$  is  $z$ -average molecular weight;  $M_{z+1}$  is  $z+1$  average molecular weight; PDI is polydispersity index.

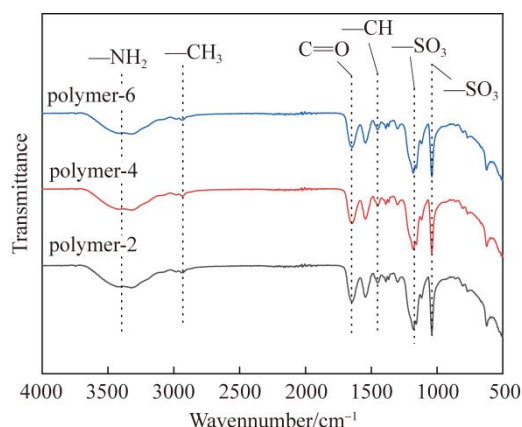


图 2 合成 AA-AMPS-AM 的 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR patterns of synthesized AA-AMPS-AM

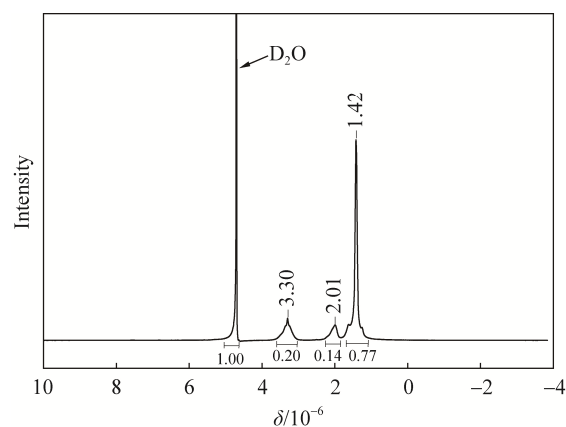
的面积,能够计算出合成聚合物中重复单元的实际比例分别为 2.9:92.9:4.1, 3.0:93.0:4.1, 2.8:91.0:4.1, 由于在合成过程中我们加入的 AA、AMPS 以及 AM 单体比例固定,所以实际单体比例相差不大,其中,AA 重复单元的比例都高于设计值,这是由于 AA 单体的聚合反应活性高于其他 2 种单体<sup>[12]</sup>。

## 2.2 流动度

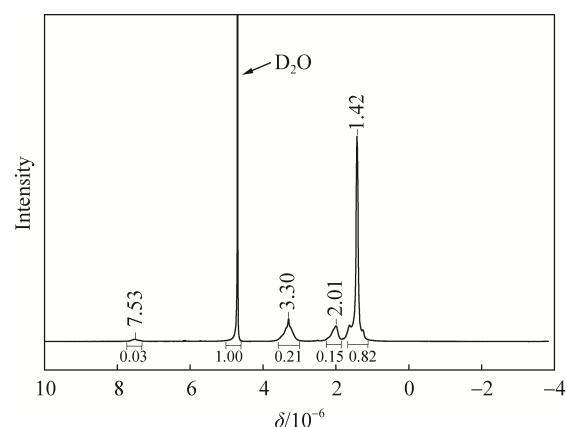
从图 4 可以看出,在掺量为 1.5% 情况下,加入 polymer-2、polymer-4 和 polymer-6, SAGMs 初始流动度分别为 370、365 mm 和 345 mm。在 60 min 时添加 polymer-4 和 polymer-6,聚合物的浆体已没有流动度,而添加 polymer-2 聚合物的浆体流动度仍能达到 100 mm。随着链转移剂含量的增加,AA-AMPS-AM 的分子量增加,浆体流动度呈现减小的趋势,当 MPA 用量为 0.2% 时,聚合物的分散效果最好,流动度保持能力较好,这是由于过大的分子量会导致链长度增加,使得聚合物在水泥浆体中难以排列和移动。因而高分子量的聚合物容易导致水泥颗粒团聚,促进浆体的水化进程,而低分子量的聚合物可以均匀分散在浆体中,其分散效果更好<sup>[16]</sup>。

## 2.3 凝结及力学性能

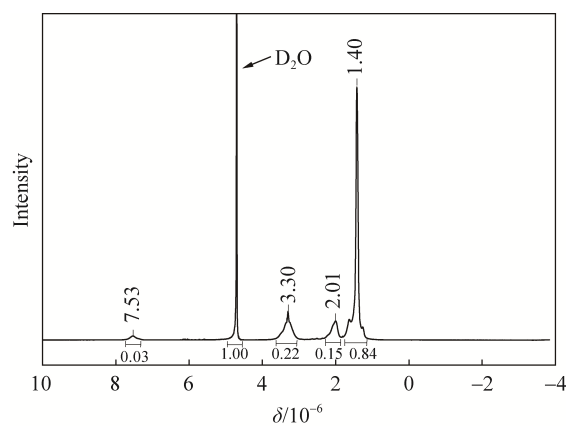
图 5a 为合成 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 凝结时间的影响。参比组的初凝时间和终凝时间分别为 12 min 10 s 和 14 min 25 s。当掺量为 1.5% 时,添加含 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 聚合物存在的情况下,水泥浆体的初凝时间分别为 40 min 15 s、42.26 min 26 s 和 65 min 43 s;终凝时间分别为 49 min 23 s、50 min 36 s 和 70 min 31 s。聚合物的加入延长了 SAGMs 的初终凝时间,随着合成过程中 MPA 用量的减小,缓凝效果更加明显。



(a) Polymer-2



(b) Polymer-4



(c) Polymer-6

图 3 AA-AMPS-AM <sup>1</sup>H NMR 谱Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR patterns of AA-AMPS-AM

从图 5b 可以看出,参比组在 4 h 抗压强度为 6.73 MPa,加入含 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 聚合物后 4 h 抗压强度分别为 4.87、4.58 MPa 和 4.2 MPa,分别下降了 10.55%、27.64%、31.95% 和 37.59%。随着 AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量的减小,其下降趋势更为明显。12 h、1 d、7 d 及 28 d 也呈现出相似的规律趋势。究其原因,在 AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量的减少,

导致聚合物的分子量减小, 而小分子量的聚合物在 SAGMs 中的分散效果更好, 阻碍了水泥颗粒之间的团聚, 延缓了浆体的凝结时间, 而这在一定程度上会削弱 SAGMs 硬化浆体的力学性能。

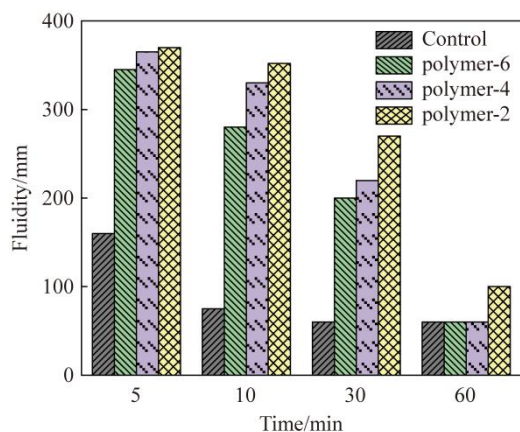
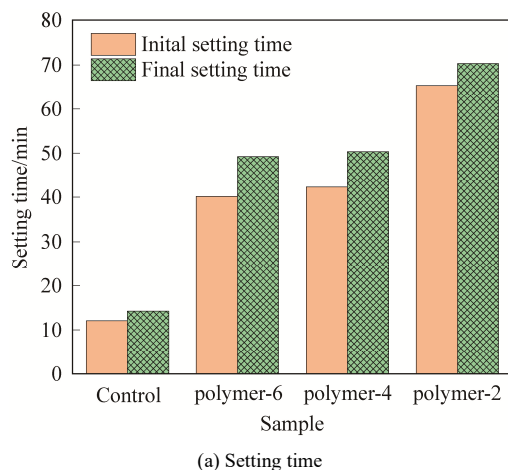
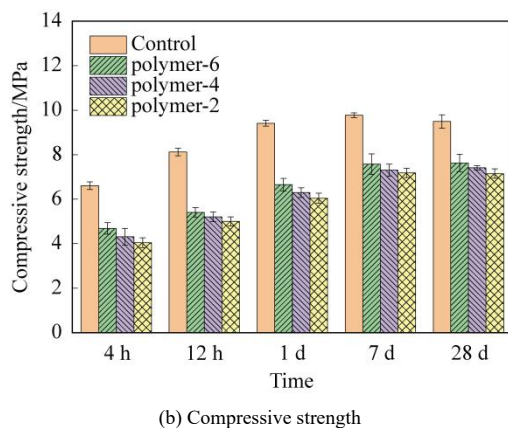


图4 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 流动度的影响

Fig. 4 Effect of AA-AMPS-AM on the fluidity of SAGMs



(a) Setting time



(b) Compressive strength

图5 AA-AMPS-AM对 SAGMs 性能的影响: 凝结时间和抗压强度

Fig. 5 Effect of AA-AMPS-AM on the properties of SAGMs: Setting time and compressive strength

## 2.4 吸附过程

**2.4.1 TOC** 从图 6 可以看出, 含 polymer-2 和 polymer-4 浆体的吸附量分别为 4.5 mg/g 和 8.3 mg/g, 含 polymer-6 聚合物浆体的吸附量最高, 为 12.44 mg/g。随着 AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量增加, 聚合物分子量降低, 浆体对聚合物的吸附量呈现逐渐增加的趋势。而聚合物在水泥矿物表面的吸附与分子量表现出强烈的依赖性<sup>[17]</sup>, 与主链较短的聚合物相比, 具有较长主链的聚合物具有更大的吸附能力。综上, 聚合物在浆体表面的吸附量越少, 留存在溶液中越多, 会继续提供分散能力, 对水泥浆体的流动度保持能力越好, 这就解释了为什么水泥浆体在 60 min 还具有流动度, 在文献[13]中也有报道。

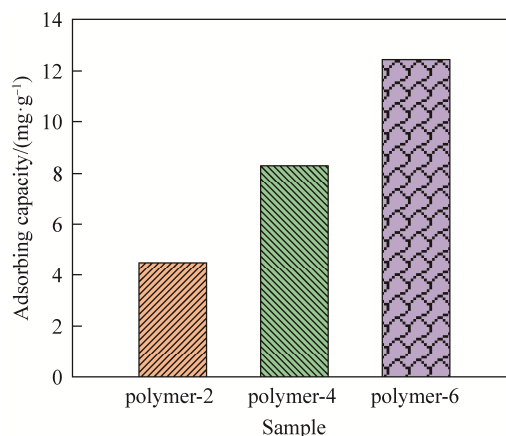


图6 AA-AMPS-AM 在 SAGMs 中的吸附量

Fig. 6 Adsorption amount of AA-AMPS-AM in SAGMs

**2.4.2 Zeta 电位** 为了更深入地了解 AA-AMPS-AM 与水泥浆体的相互作用, 使用透析过的聚合物进行了 Zeta 电位的测试。从图 7 可以看出, 不添加聚合物的参比组浆体, 最初悬浮液产生的 Zeta 电位值约 11.0 mV, 随着时间的延长, 在 30 min 时降至 8.0 mV 左右, 添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 聚合物的浆料在 1 min 时的 Zeta 电位值分别约为 10.6、10.0 mV 和 9.5 mV。与参考组相比, 含聚合物的水泥浆降低了 Zeta 电位值。随着时间的推移, 所有浆料的 Zeta 电位值逐渐下降, 并在 30 min 后趋于稳定, 分别为 6.5、7.0 mV 和 7.8 mV。可以看出相较于参比组, AA-AMPS-AM 能够降低浆体的 Zeta 电位, 但不同 MPA 用量下合成的 AA-AMPS-AM 对 Zeta 电位的影响并不显著。

## 2.5 水化热及硬化浆体组成

**2.5.1 水化热** 图 8 展示了合成 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 水化放热速率的影响。参比组第一水化

放热峰的峰值为 0.613 W/g, 添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 聚合物浆体的第一水化放热峰的峰值分别为 0.46、0.44 W/g 和 0.39 W/g, 说明聚合物的添加降低了第一水化放热峰的峰值, 但并没有延缓放热峰出现的时间。聚合物的添加延缓了 SAGMs 的水化, 且随着 MPA 用量的减小, 对浆体水化抑制作用越强, 这和聚合物的分子结构以及聚合物对 SAGMs 浆体的吸附过程息息相关。而水泥的水化通常伴随着矿物的溶解和水化产物的生长, 因此从矿物的溶解和水化产物生成两方面进行研究。

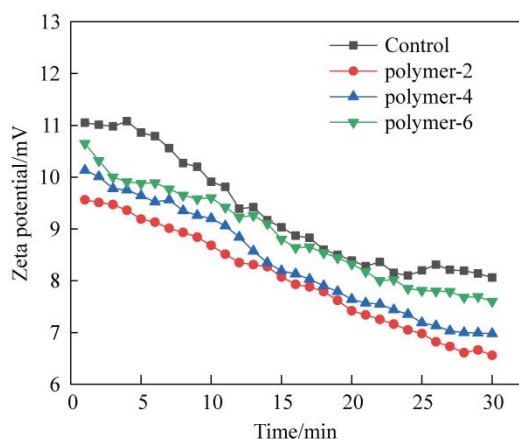


图 7 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 浆体 Zeta 电位的影响  
Fig. 7 Effect of AA-AMPS-AM on the Zeta potential of SAGMs slurry

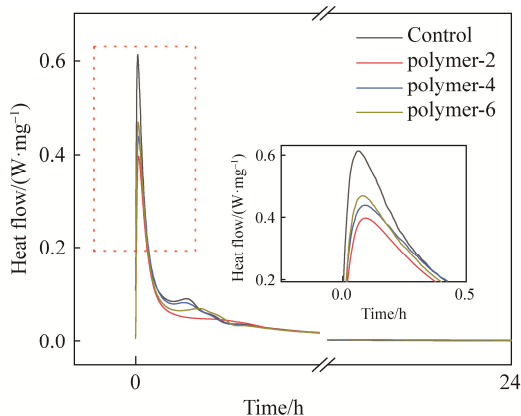


图 8 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 水化放热速率的影响  
Fig. 8 Effect of AA-AMPS-AM on the hydration heat release rate of SAGMs

**2.5.2 硬化浆体组成** 从图 9a 可以看出, 硬化浆体样品中出现 AFt、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )的特征衍射峰, 而  $\text{Al}(\text{OH})_3$  可能是无定形状态, 在 XRD 中检测不到。图 9b 中显示了硬化浆体水化 24 h 的 TG-DTG 曲线, 90 °C 附近的

质量损失峰是由于钙矾石脱去结合水而导致的<sup>[18]</sup>, 在 145 °C 附近均表现出 AFm 的质量损失峰<sup>[19]</sup>, 在 250 °C 附近的质量损失峰是由于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中羟基被去除所导致的<sup>[20]</sup>。在 600~700 °C 的失重峰是由于  $\text{CaCO}_3$  的分解所导致的<sup>[21]</sup>, 说明浆体水化产物包括 AFt、AFm 和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 此外在图 9b 中还出现  $\text{CaCO}_3$  失重峰, 是因为  $\text{Ca}^{2+}$  在空气中极易被碳化。随着 AA-AMPS-AM 合成中 MPA 用量的减少, AFt 的失重峰面积逐渐下降, 说明聚合物延缓了 AFt 的生成。聚合物的加入是如何延缓水化产物的生成的? 是延缓了主要矿物的溶解从而减少了沉淀产物所需的离子, 还是抑制了水化产物生长? 导致上述现象的原因尚不清楚。

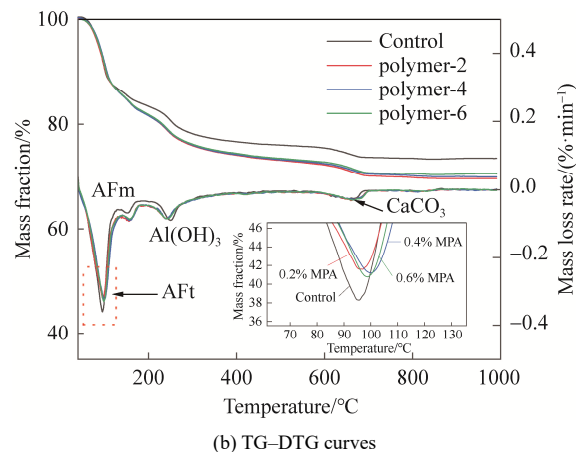
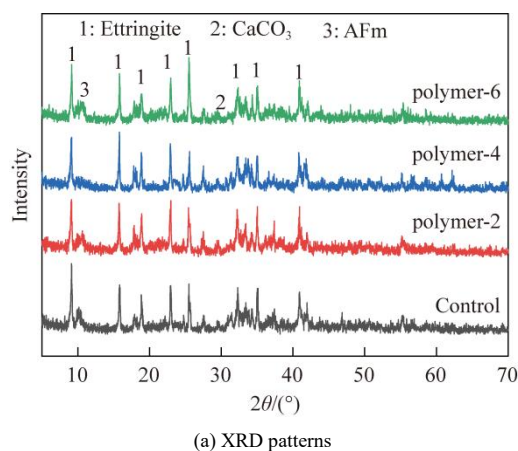


图 9 AA-AMPS-AM 对 SAGMs 浆体硬化组成的影响:  
XRD 谱和 TG-DTG 曲线  
Fig. 9 Effect of AA-AMPS-AM on the composition of hardened SAGMs paste: XRD patterns and TG-DTG curves

## 2.6 AA-AMPS-AM 对主要矿物溶解过程的影响

为研究 AA-AMPS-AM 对矿物溶解过程的影响, 需要确保不能有沉淀析出。通过电导率以及 ICP-OES 来分析不同聚合物的加入对无水硫酸钙和无水硫铝酸钙溶解速率的影响。

**2.6.1 无水硫酸钙的溶解** 图 10a 为无水硫酸钙溶解过程电导率的变化。可以看出, 参比组前 20 min 内电导率逐渐由 7770  $\mu\text{S}/\text{cm}$  增长至 8170  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 随着时间增加, 电导率缓慢增长, 溶解持续到 30 min 时, 电导率稳定在 8210  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。当添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 的聚合物后, 随着时间增长到 30 min, 溶液的电导率分别增长至 7840、7790  $\mu\text{S}/\text{cm}$  和 7770  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。说明 AA-AMPS-AM 的加入都能降低溶液中的电导率, 且随着 MPA 用量的降低, 溶液中电导率越低。

图 10b 为无水硫酸钙溶解过程中硫酸根离子的浓度变化, 参比组在前 20 min 内, 硫酸根离子浓度增长至 9.0 mg/L, 在 30 min 时硫酸根离子浓度稳定在 11.0 mg/L。当添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 的聚合物后, 在 30 min 离子浓度分别为 3.2、2.6 mg/L 和 2.0 mg/L。说明聚合物的加入能够明显抑制无水硫酸钙中硫酸根离子的释放。由图 10c 也可以看出, AA-AMPS-AM 的加入能够抑制无水硫酸钙中钙离子的释放。

总之, AA-AMPS-AM 的加入能够抑制无水硫酸钙的溶解。可能是因为合成过程中 MPA 用量越低, 聚合物分子量越小, 能有效地包裹在矿物表面, 对矿物溶解抑制作用越强。

**2.6.2 无水硫铝酸钙的溶解** 图 11a 为无水硫铝酸钙溶解过程电导率的变化。从图中来看, 参比组前 15 min 内, 电导率逐渐由 9560  $\mu\text{S}/\text{cm}$  增长至 9720  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 在 30 min 时电导率维持在 9740  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。当添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 聚合物后, 溶液的电导率整体下降。随着时间的增长, 当 30 min 时溶液的电导率分别增长至 9400、9390  $\mu\text{S}/\text{cm}$  和 9340  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。随着分子量的减小, 溶液中电导率增长越缓慢。说明 AA-AMPS-AM 的加入能够抑制无水硫铝酸钙溶解, 且 MPA 用量越少, 抑制作用越明显。

图 11b 为无水硫铝酸钙溶解过程中钙离子的浓度变化, 参比组在前 15 min 内, 钙离子浓度由 701 mg/L 增长至 719 mg/L, 在 30 min 时钙离子浓度稳定在 719 mg/L。添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 的聚合物, 随着时间的增加, 30 min 时钙离子浓度分别稳定在 713、710 mg/L 和 707 mg/L。在整个溶解过程中钙离子浓度均低于参比组, 说明 AA-AMPS-AM 能够抑制无水硫铝酸钙中钙离子的释放。由图 11c 和图 11d 可以看出, AA-AMPS-AM 能够抑制偏铝酸根离子和硫酸

根离子的释放。

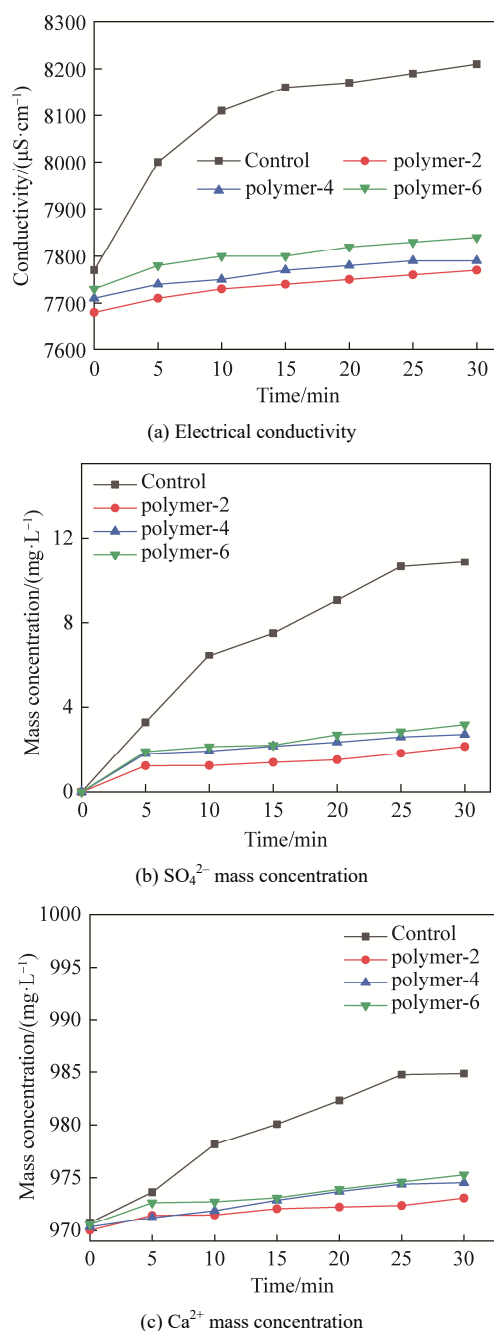


图 10 AA-AMPS-AM 对无水硫酸钙溶解过程影响: 电导率、 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度和  $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度

Fig. 10 Effect of AA-AMPS-AM on the dissolution process of anhydrite: Electrical conductivity,  $\text{SO}_4^{2-}$  mass concentration and  $\text{Ca}^{2+}$  mass concentration

总之, AA-AMPS-AM 的加入会抑制无水硫铝酸钙的溶解, 分子量越低, 对矿物溶解过程抑制越强。可能是因为合成过程中 MPA 用量越少, 分子量越小, 能有效地覆盖在矿物表面, 从而减少矿物与溶液接触, 所以抑制作用越强。

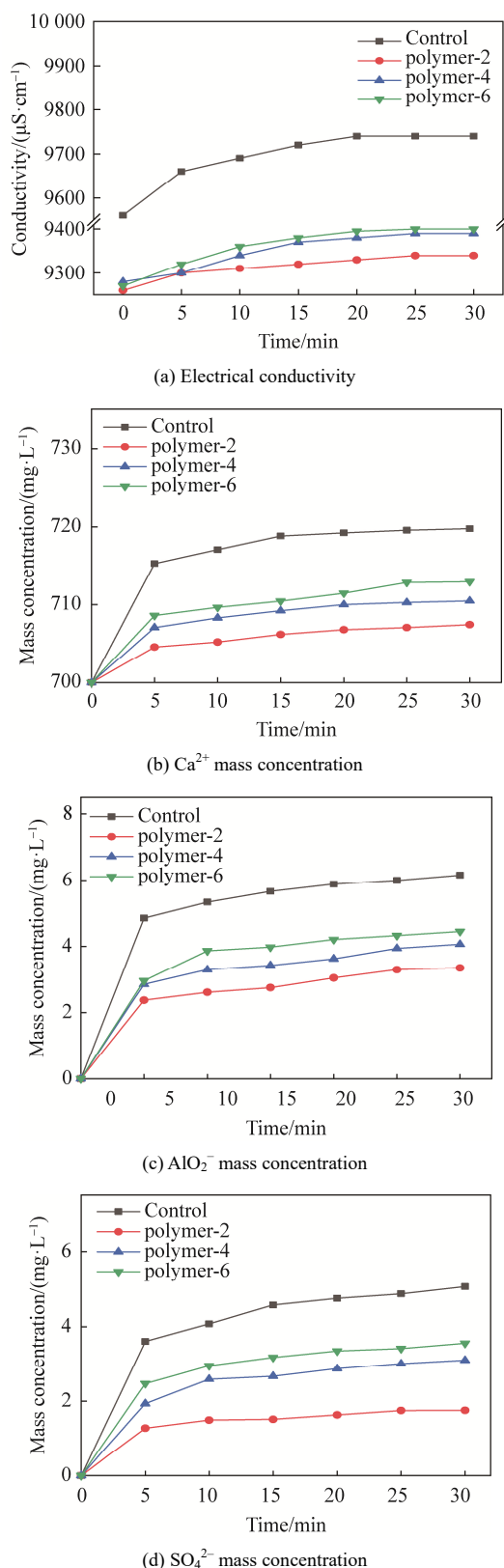


图 11 AA-AMPS-AM 对无水硫酸铝钙溶解过程影响: 电导率、 $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度、 $\text{AlO}_2^-$ 质量浓度和  $\text{SO}_4^{2-}$ 质量浓度  
Fig. 11 Effect of AA-AMPS-AM on the dissolution process of calcium sulfoaluminate: electrical conductivity,  $\text{Ca}^{2+}$  mass concentration,  $\text{AlO}_2^-$  mass concentration and  $\text{SO}_4^{2-}$  mass concentration

## 2.7 AA-AMPS-AM 对主要水化产物沉淀过程的影响

### 2.7.1 钙矾石形成过程

#### 1) 电导率及液相离子浓度

图 12a 为 AA-AMPS-AM 对钙矾石沉淀过程中溶液电导率的影响。由于  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  是以恒定速度  $1.0 \text{ mL/min}$  滴加的, 如果不产生钙矾石的沉淀, 则溶液中离子的电导率随着时间呈现正比例增加的趋势。对于参比组, 在  $10 \text{ min}$  出现拐点, 说明此时溶液中开始有钙矾石生成。与参比组相比, 添加含 polymer-2、polymer-4 和 polymer-6 聚合物的溶液, 其出现拐点的时间分别为  $24$ 、 $20 \text{ min}$  和  $16 \text{ min}$ 。说明 AA-AMPS-AM 的添加延缓了钙矾石的沉淀, MPA 用量越小, 钙矾石开始沉淀的时间越晚。

从图 12b~图 12d 可以看出, 参比组在  $10 \text{ min}$  后溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下降, 说明溶液中的离子数目达到饱和, 开始形成沉淀。加入聚合物后则是在  $15 \text{ min}$  后才开始形成沉淀, 且从水化产物后期溶液中游离的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度来看, MPA 用量越小, 聚合物分子量越小, 钙矾石的生成越受到抑制, 与宏观表现出的流动性能和流动度保持能力是相对应的。

#### 2) 固相组成

从图 13a 可以看出, 参比样品在  $9.091^\circ$ 、 $12.283^\circ$ 、 $18.910^\circ$ 、 $22.943^\circ$ 、 $32.267^\circ$ 、 $35.022^\circ$ 、 $40.874^\circ$  出现了典型衍射峰分布, 与 PDF 41-1451 卡片一致, 为钙矾石。加入 AA-AMPS-AM 后, 所产生的钙矾石衍射峰强度发生改变。衍射峰强度变化有 2 种可能: 一方面是晶体生长习性发生改变, 进而使其形貌发生改变; 另一方面是水化产物生成受到抑制, 生成量减少。从图 13b 可以看出, 参比组  $90^\circ\text{C}$  附近的质量损失峰是由于钙矾石脱去结合水而导致的<sup>[18]</sup>,  $360^\circ\text{C}$  附近质量损失是由于聚合物热分解导致的, 类似的现象在文献[12]中也有报道。在  $600\sim 700^\circ\text{C}$  的失重峰是由于  $\text{CaCO}_3$  分解所导致的<sup>[21]</sup>, 因为钙离子对  $\text{CO}_2$  反应性相当高, 因此在制备钙矾石过程中生成  $\text{CaCO}_3$  很难避免<sup>[22]</sup>。从图 13c 可以看出, 参比组产物平均粒径在  $307 \text{ nm}$ , 加入 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 的聚合物后, 钙矾石的平均粒径分别为  $254$ 、 $242 \text{ nm}$  和  $160 \text{ nm}$ 。随着 MPA 用量的增加, 聚合物分子量减小, 钙矾石的粒径逐渐减小。说明 AFt 的生长受到吸附的聚合物的阻碍, 导致晶体尺寸变小, 这也是导致浆体流动性增加的原因。

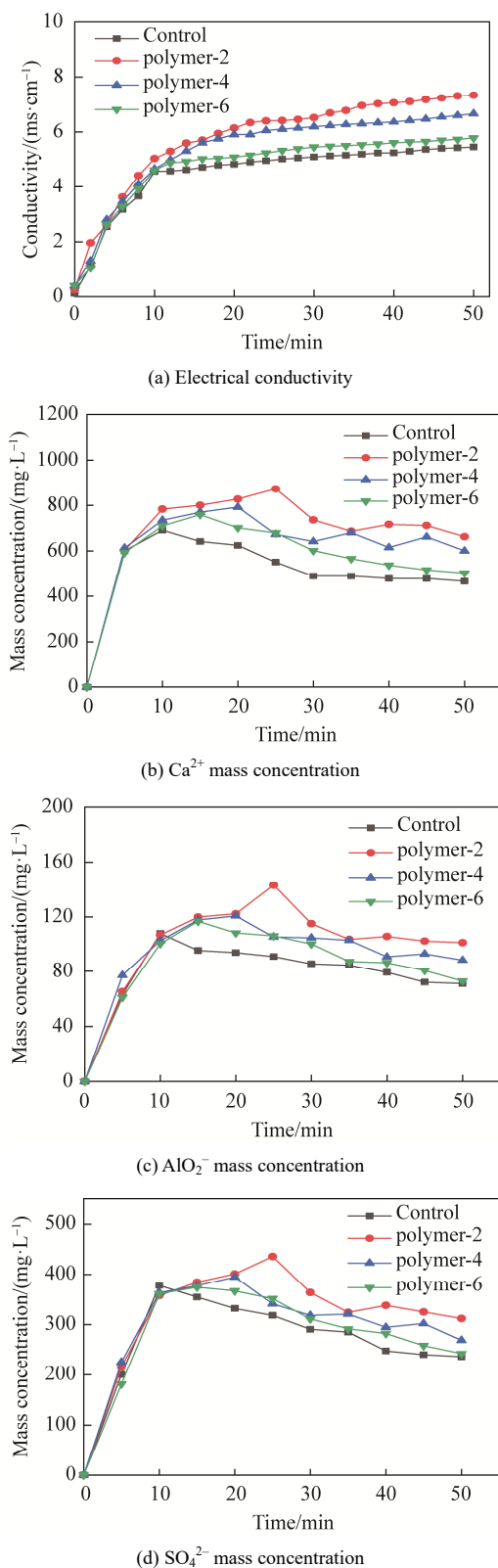


图 12 合成聚合物(AA-AMPS-AM)对钙矾石沉淀过程的影响: 电导率、 $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度、 $\text{AlO}_2^-$  质量浓度和  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度

Fig. 12 Effect of synthesized polymer (AA-AMPS-AM) on the precipitation process of ettringite: Electrical conductivity,  $\text{Ca}^{2+}$  mass concentration,  $\text{AlO}_2^-$  mass concentration and  $\text{SO}_4^{2-}$  mass concentration

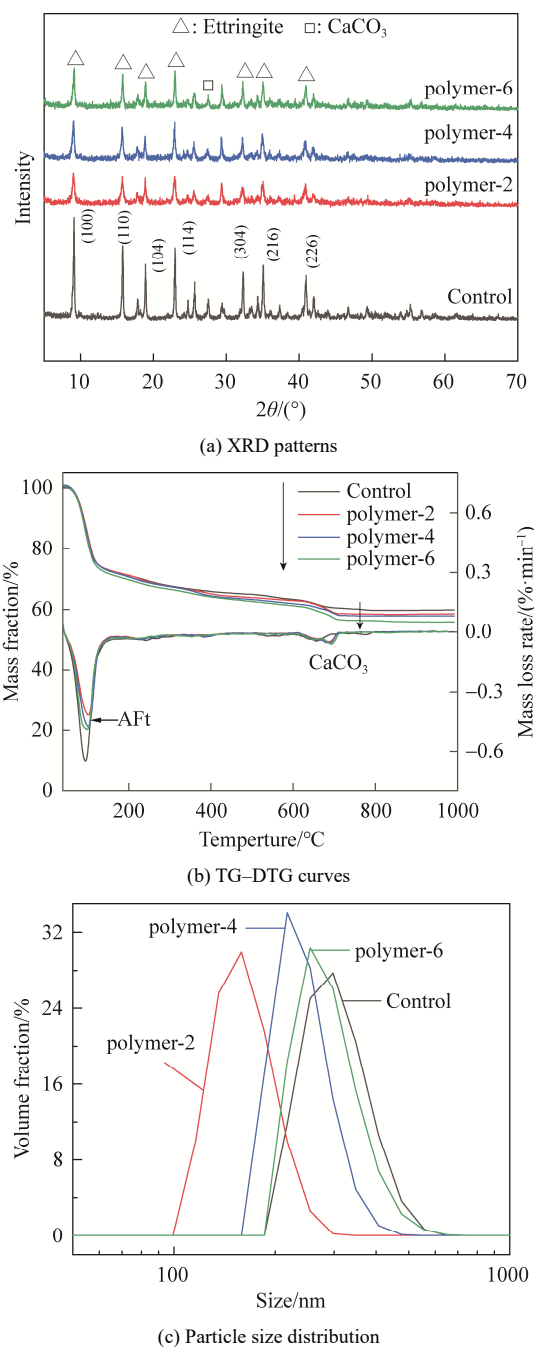


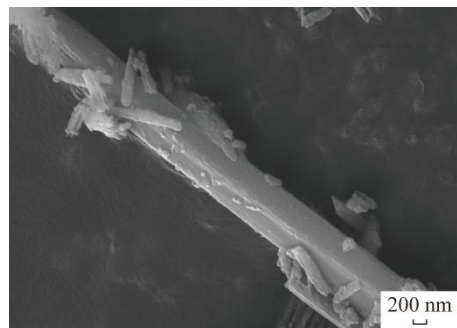
图 13 AA-AMPS-AM 对钙矾石生成过程的影响: XRD 谱、TG-DTG 曲线和粒径图

Fig. 13 Effect of AA-AMPS-AM on the formation process of ettringite: XRD patterns, TG-DTG curves and particle size distribution

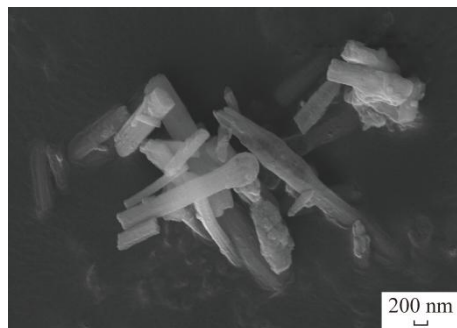
### 3) 钙矾石形貌

从图 14 可以看出, 参比组(不添加聚合物)所得到的产物, 外观呈现细长棒状, 尺寸约为 1600 nm。添加 polymer-6、polymer-4 和 polymer-2 聚合物所得到的产物其外观发生变化, 细长棒状变为短柱状, 尺寸分别约为 600、400 nm 和 200 nm, 堆叠现象更加明显, 猜测形貌发生变化的原因为, 在产物

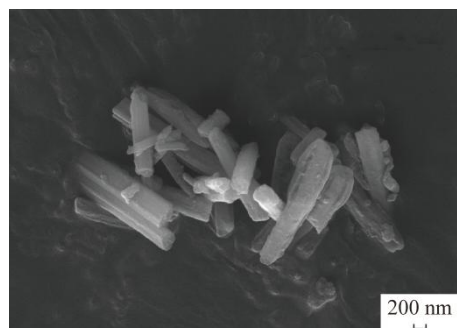
形成的过程中, 聚合物吸附于产物上, 导致钙矾石由原来的细长棒状变为短柱状。总之, 随着合成过程中 MPA 用量的减小, AA-AMPS-AM 分子量减小, 钙矾石形貌由细长棒状变为短柱状, 尺寸也在逐渐变小。



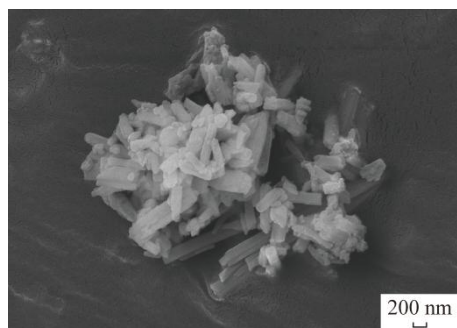
(a) Control



(b) polymer-6



(c) polymer-4



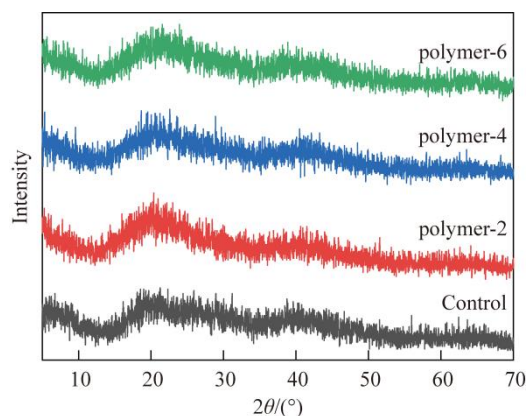
(d) polymer-2

图 14 AA-AMPS-AM 对钙矾石形貌的影响: SEM 照片  
Fig. 14 Effect of AA-AMPS-AM on the morphology of ettringite: SEM images

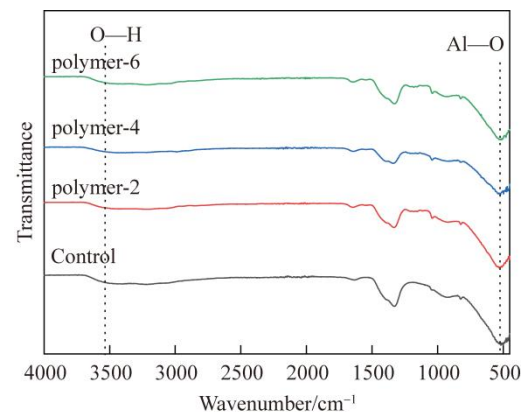
## 2.7.2 铝胶形成过程的影响

### 1) 铝胶结构分析

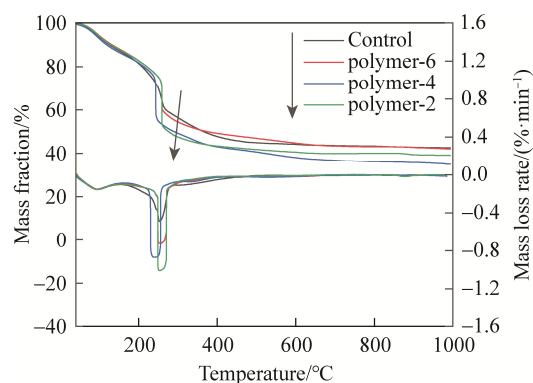
图 15a 为合成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的 XRD 谱, 图中显示出弥散的、无固定晶体结构的衍射峰, 不能鉴别合成的物质是何物。图 15b 为合成产物的 FT-IR 谱, 在  $3500\text{ cm}^{-1}$  附近对应  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中的 O—H 伸缩振动, 在  $504\text{ cm}^{-1}$  附近对应  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中 Al—O 化学键



(a) XRD patterns



(b) FT-IR patterns



(c) TG-DTG curves

图 15 AA-AMPS-AM 对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  合成过程影响: XRD 谱、FT-IR 谱和 TG-DTG 曲线

Fig. 15 Effect of AA-AMPS-AM on the synthesis process of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : XRD patterns, FT-IR spectrum and TG-DTG curves

的弯曲振动<sup>[23]</sup>。说明在聚合物存在的情况下,生成的物质依然是  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

在图 15c 中, 100 °C 附近的质量损失峰, 是由于无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中吸附水的去除, 在 260 °C 附近质量损失峰是由于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中羟基的去除<sup>[24]</sup>。与参比样品相比, 聚合物的添加增大了  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的质量损失峰面积。随着 MPA 用量的降低,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的质量损失峰面积呈现逐渐增加的趋势, 说明在 AA-AMPS-AM 合成过程中 MPA 用量越小越有利于

$\text{Al}(\text{OH})_3$  的形成。

## 2) SEM

从图 16 中可以发现, 参比组所得到的产物形状为块状, 外表比较光滑。添加 polymer-6 聚合物后, 所得到的水化产物形状仍为块状, 但在其外表面出现了一些细小颗粒; 添加 polymer-2 和 polymer-4 聚合物后, 产物表面颗粒聚集现象增多。猜测形貌发生变化的原因为, 在  $\text{Al}(\text{OH})_3$  形成过程中, 聚合物与细小颗粒聚集, 包裹在产物表面, 使其外观更加粗糙。

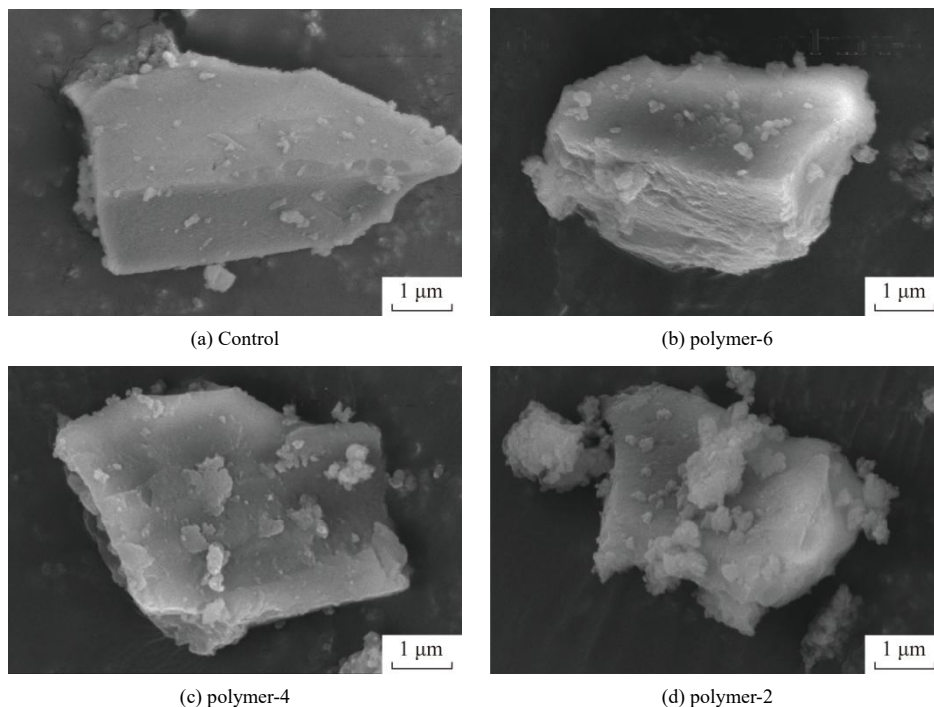


图 16 AA-AMPS-AM 对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  形貌的影响: SEM 照片

Fig. 16 Effect of AA-AMPS-AM on the morphology of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : SEM images

## 3 结论

本工作探究 MPA 用量对 AA-AMPS-AM 分子量及 SAGMs 水化、吸附及流动性能的影响, 得到如下结论:

1) 以 AA、AMPS、AM 为原料, MPA 为链转移剂合成了 AA-AMPS-AM, 控制单体比例为 AA : AMPS : AM = 1 : 99 : 30、氧化剂用量为 0.45%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、还原剂用量为 0.16% Vc, 随着 MPA 用量从 0.6% 降低到 0.2%, 分子量  $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_z$  分布均呈现下降趋势;

2) polymer-2、polymer-4 和 polymer-6 的加入使得 SAGMs 初始流动度分别增大到 370、365 mm 和 345 mm, 且 polymer-2 聚合物可使浆体在 60 min 流动度仍能保持为 100 mm; 聚合物的添加能够使

浆体初终凝时间延长, 抗压强度降低; AA-AMPS-AM 能吸附在水泥颗粒表面, 并降低 Zeta 电位, 随着合成过程中 MPA 用量的减小, AA-AMPS-AM 分子量减小, 吸附量减小, 残留在水泥浆体中的聚合物越多, 使分散效果越好, 流动度保持能力越好;

3) polymer-2、polymer-4 和 polymer-6 均降低了水化放热速率, 且 MPA 用量越小, 对浆体水化放热延缓效果越好; AA-AMPS-AM 对无水硫酸钙和无水硫铝酸钙的溶解产生抑制作用, 且随着 MPA 用量的减小抑制作用越明显;

4) AA-AMPS-AM 能够影响水化产物 AFt 的生长, 随着 MPA 用量的减小, 会使钙矾石形貌由细长棒状变为短柱状, 粒径由 1600 nm 逐渐变小至 200 nm, 在聚合物作用下, 能够促进  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的形成, 吸附在产物表面导致  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面变粗糙。

## 参考文献:

- [1] QU X Z, SHI X S, LI X H, et al. Enhancement behaviours of carbon nanotubes reinforced cement based grouting materials under dynamic loading[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 21: e03965.
- [2] LI H Y, HU Y J, LU J, et al. Effect of  $\text{AH}_3$ -PCE ultrafine composites on the properties of sulfoaluminate cement-based materials[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6(18): 16643–16652.
- [3] TAO Y X, RAHUL A V, MOHAN M K, et al. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 137: 104908.
- [4] ZHOU T F, DUAN H T, LI B B, et al. The interaction mechanism of polycarboxylate and  $\beta$ -naphthalene sulfonate superplasticizers: Synergistic adsorption rather than competitive adsorption[J]. *Cem Concr Res*, 2025, 191: 107811.
- [5] 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.
- [6] LIU J Z, YANG Y, ZHANG Q, et al. Effect of molecular weight of slow-release Polycarboxylate Superplasticizer on the properties of cementitious system[J]. *Adv Cem Res*, 2018, 30(7): 285–292.
- [7] 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.
- [8] ZHANG L R, MIAO X, KONG X M, et al. Retardation effect of PCE superplasticizers with different architectures and their impacts on early strength of cement mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103369.
- [9] YUAN X H, CHEN W, YANG M. Effect of superplasticizers on the early age hydration of sulfoaluminate cement[J]. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2014, 29(4): 757–762.
- [10] WU Y H, LI Q Q, LI G X, et al. Effect of naphthalene-based superplasticizer and polycarboxylic acid superplasticizer on the properties of sulfoaluminate cement[J]. *Materials*, 2021, 14(3): 662.
- [11] MA B, MA M, SHEN X D, et al. Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 47–54.
- [12] SU T, KONG X M, TIAN H W, et al. Effects of comb-like PCE and linear copolymers on workability and early hydration of a calcium sulfoaluminate belite cement[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 123: 105801.
- [13] MEZHOFV A, ULKA S, GENDEL Y, et al. The working mechanisms of low molecular weight polynaphthalene sulfonate superplasticizers[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 240: 117891.
- [14] HUANG Y T, LAN Y W, YI Q L, et al. Microwave-assisted synthesis of CdTe quantum dots using 3-mercaptopropionic acid as both a reducing agent and a stabilizer[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2016, 32(1): 16–19.
- [15] FEVOLA M J, HESTER R D, MCCORMICK C L. Molecular weight control of polyacrylamide with sodium formate as a chain-transfer agent: Characterization *via* size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering and determination of chain-transfer constant[J]. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2003, 41(4): 560–568.
- [16] 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.
- [17] RAN Q P, LIU J Z, YANG Y, et al. Effect of molecular weight of polycarboxylate superplasticizer on its dispersion, adsorption, and hydration of a cementitious system[J]. *J Mater Civ Eng*, 2016, 28(5): 04015184.
- [18] ZHANG X W, HE Y, LU C X, et al. Effects of sodium gluconate on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 157: 1065–1073.
- [19] BIAN Y J, HUANG Y B, LI F X, et al. Polyvinyl-alcohol-modified calcium sulphoaluminate cement repair mortar: Hydration and properties[J]. *Materials*, 2021, 14(24): 7834.
- [20] SONG F, YU Z L, YANG F L, et al. Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 71: 1–6.
- [21] LUO S Q, LIU M, YANG L, et al. Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 195: 305–311.
- [22] STEINER S, LOTHEBACH B, PROSKE T, et al. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106116.
- [23] NGUYEN T H, NGUYEN T T L, PHAM T D, et al. Removal of lindane from aqueous solution using aluminum hydroxide nanoparticles with surface modification by anionic surfactant[J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 960.
- [24] RIVAS MERCURY J M, SUCUPIRA J R M, RODRÍGUEZ M A, et al. Influence of the milling conditions on the thermal decomposition of Bayer gibbsite[J]. *Powder Technol*, 2020, 362: 188–196.

## 作者贡献声明:

李海艳: 论文构思、设计研究方法和实验方案、提供资源、获取资助、审阅与修订

王雨欣: 调查研究、分析/综合数据并推导结论、绘制图表、撰写初稿

张会利: 软件使用、验证、绘制图表、撰写初稿

管学茂: 提供资源、监督指导、审阅与修订

焦华喆: 项目管理、监督指导、审阅与修订

## Effect of Polymer (AA-AMPS-AM) on Performance of Sulfoaluminate Cement-Based Grouting Materials

LI Haiyan<sup>1,2</sup>, WANG Yuxin<sup>1,2</sup>, ZHANG Huili<sup>1,2</sup>, GUAN Xuemao<sup>1,2</sup>, JIAO Huazhe<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Materials Science and Technology for Deep Earth, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 3. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China)

## Extended Abstract

**Introduction** Sulfoaluminate cement-based grouting materials (SAGMs) have emerged as a high-performance solution in modern civil engineering, prized for their rapid setting, high early strength, and volumetric stability in applications ranging from rock reinforcement and concrete crack remediation to mine tunneling support. However, the intrinsic drawback of sulfoaluminate cement—its exceedingly rapid hydration kinetics and short setting times—severely restricts the operational window for grouting operations, challenging the feasibility of large-scale field applications. While chemical admixtures are conventionally employed to disperse cement particles, retard setting, and enhance fluidity to safeguard early-age workability, the distinct mineralogical composition of sulfoaluminate cement (characterized by ye'elimite and anhydrite) compared to ordinary Portland cement creates profound compatibility challenges. Conventional superplasticizers often fail to perform optimally, leading to issues such as flash setting or uncontrolled fluidity loss. Therefore, the rational design of molecularly tailored admixtures specifically compatible with the unique chemistry of SAGMs is of paramount importance. In this study, 3-mercaptopropionic acid (MPA) was utilized as a chain transfer agent to regulate molecular weight during the free radical polymerization of acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS), and acrylamide (AM), yielding a series of AA-AMPS-AM. The influence of MPA dosage on polymer architecture was systematically investigated, and the effects of molecular weight variation on the rheological properties, workability retention, and hydration mechanisms of SAGMs were evaluated, with a specific focus on dissolution-precipitation dynamics.

**Methods** A suite of AA-AMPS-AM with tailored molecular weights was synthesized by modulating the MPA dosage during aqueous free radical polymerization. The successful synthesis and structural confirmation of these polymers were rigorously verified using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), and proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR). The performance of these polymers in SAGMs was quantitatively assessed according to Chinese National Standards: fluidity (GB/T 8077—2012), setting time (GB/T 1346—2011), and mechanical properties of hardened paste (GB/T 7897—2008). To elucidate the interaction mechanisms at the solid-liquid interface, adsorption behavior was probed using zeta potential measurements and total organic carbon (TOC) analysis. The modulation of the hydration process was investigated through the framework of dissolution-precipitation equilibrium, utilizing conductivity measurements and inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy to track ionic concentration variations during mineral dissolution. The evolution of key hydration products was analyzed based on these ionic profiles and subsequent solid-phase characterization. Final hydration products were comprehensively identified using X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), laser particle size analysis, and scanning electron microscopy (SEM) for morphological assessment.

**Results and Discussion** By maintaining a fixed monomer molar ratio of AA:AMPS:AM = 1:99:30 and adjusting the MPA dosage, water-reducing agents with systematically varied molecular weights were synthesized. Experimental results indicated that reducing the MPA dosage from 0.6% to 0.2% led to a controlled decrease in the molecular weight of AA-AMPS-AM. This molecular tuning significantly enhanced the fluidity of SAGMs; specifically, the incorporation of polymer-2, polymer-4, and polymer-6 increased the initial fluidity to 370, 365 mm, and 345 mm, respectively. Notably, the formulation containing polymer-2 exhibited exceptional fluidity retention, maintaining 100 mm of flowability even after 60 min. Adsorption analysis revealed that lower MPA dosages reduced the polymer's affinity for mineral surfaces, allowing a greater proportion to remain in the liquid phase to act as a steric dispersant. AA-AMPS-AM influenced the hydration process of the SAGMs, a lower MPA dosage strengthened the polymer's inhibitory effect on the dissolution of anhydrous calcium sulfate and calcium sulfoaluminate. This is attributed to AA-AMPS-AM effectively coating the mineral surfaces, creating a physical barrier that limits direct contact with the aqueous solution. Furthermore, AA-AMPS-AM reduced both the rate and total heat release of hydration, with the retarding effect becoming more pronounced at lower MPA contents. The polymers suppressed AFt formation and refined the particle size from 1600 nm to 200 nm, altering AFt morphology from long, slender rods to short, stubby rods. Conversely, lower molecular weight polymers (higher MPA dosage) promoted the formation of an aluminum-rich gel phase, facilitating particle aggregation on the external surface.

**Conclusions** This study establishes a clear structure-performance relationship for polymer in SAGMs, demonstrating that molecular architecture-governed by MPA dosage-dictates their efficacy as water reducers and hydration modifiers. Reducing the MPA dosage yields polymers with lower molecular weights and narrower distributions, which optimizes slurry fluidity and effectively retards setting. Crucially, this reduction diminishes polymer adsorption onto cement grains, the resultant increase in free polymer concentration in the pore solution is pivotal for sustaining fluidity. Furthermore, the adsorbed polymer layer acts as a steric barrier that inhibits the dissolution of reactive minerals (anhydrite and ye'elimite), disrupting the dissolution-precipitation equilibrium. This leads to a delayed and modified crystallization of AFt, shifting its morphology from acicular to stubby prismatic crystals. Finally, polymerization conditions favoring lower MPA content promote the co-precipitation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gel alongside the polymer, which encapsulates fine particles and creates a distinctly rough surface topography on the final product.

**Keywords** sulfoaluminate cement; grouting material; 3-mercaptopropionic acid; adsorption; hydration; fluidity