

DOI: 10.26936/j.cnki.1003-8965.2025.06.006

高减水型聚羧酸减水剂的制备及其对超高性能混凝土性能的影响

常宝宏¹, 王亚鹏², 邵敏刚², 王伟³, 邵斐斐^{2*}

(1. 甘肃省定西公路事业发展中心, 甘肃 定西 743000; 2. 甘肃省交通规划勘察设计院股份有限公司, 甘肃兰州 730030; 3. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 超高性能混凝土(UHPC)因其极高的强度和耐久性而成为土木工程领域的前沿材料,但其极低的水胶比和高粉体含量导致流动度差。聚羧酸减水剂(PCE)是调控UHPC流动性能和力学性能的关键外加剂。本文旨在研究不同分子结构特征的PCE对UHPC基体中水泥、硅灰和矿粉颗粒的分散稳定性作用机理,并探明其对UHPC力学性能的优化规律。选用不同侧链长度(1000、2400和3000)和主链羧基密度(酸醚比4:1和5:1)的PCE,测试了其红外光谱、在胶凝材料表面的吸附行为、zeta电位等;系统研究了不同掺量下PCE对UHPC新拌浆体的流动度、经时损失以及硬化后抗压、抗弯拉强度的影响。结果表明,具有长侧链和高羧基密度的PCE-4表现出最佳的分散能力和稳定性。

关键词: UHPC; 聚羧酸减水剂; 分散稳定性; 吸附行为; 力学性能

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-8965(2025)06-0034-05

Preparation of high-performance polycarboxylic acid superplasticizer and its influence of ultra-high performance concrete

CHANG Baohong¹, WANG Yapeng², SHAO Mingang², WANG Wei³, SHAO Feifei^{2*}

(1. Gansu Provincial Dingxi Highway Development Center, Dingxi 743000; 2. Gansu Provincial Transportation Planning Survey and Design Institute Co., Ltd., Lanzhou 730030; 3. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract: Ultra-high performance concrete (UHPC) has emerged as a cutting-edge material in civil engineering due to its exceptional strength and durability. However, its extremely low water-binder ratio and high powder content result in poor workability. Polycarboxylic acid superplasticizers (PCE) serve as critical admixtures for regulating the flow properties and mechanical performance of UHPC. This study investigates the mechanism by which PCEs with different molecular structural characteristics enhance the dispersion stability of cement, silica fume, and fly ash particles within the UHPC matrix, and identifies the optimization patterns for UHPC mechanical properties. PCEs with varying side-chain lengths (1000, 2400, and 3000) and main-chain carboxyl density (acid-ether ratios of 4:1 and 5:1) were selected. Their infrared spectra, adsorption behavior on cementitious surfaces, and zeta potentials were tested. The effects of PCE at different dosages on the flowability, time-dependent loss, and hardened compressive and flexural tensile strengths of fresh UHPC paste were systematically investigated. Results indicate that PCE-4 with long side chains and high carboxyl density exhibits optimal dispersion capability and stability.

Keywords: UHPC; polycarboxylate superplasticizer; dispersion stability; adsorption behavior; mechanical properties

0 前言

超高性能混凝土(UHPC)是一种通过最大程度优化颗粒级配、并掺入钢纤维增强的新型水泥基复合材料^[1-2],其具有超高的力学性能、优异的韧性和卓越的耐久性,在桥

梁、建筑幕墙、军事防护等重大工程中展现出巨大的应用潜力^[3-6]。然而,为实现低孔隙率和高密实度,UHPC通常采用较低的水胶比(通常小于0.20)和较高的胶凝材料用量(通常超过800 kg/m³),其中包含了大量比表面积较大的硅灰等超细掺合料。这导致新拌UHPC浆体粘度高、流动性差,且

基金项目: 甘肃省定西市重点研发计划项目(编号:DX2025BYG003); 甘肃省科技厅重点研发计划项目(编号:25YFGA013)

第一作者: 常宝宏(1989-),男,本科,工程师,研究方向为公路桥梁养护。E-mail: 978503971@qq.com

通讯作者: 邵斐斐(1998-),女,硕士,工程师,研究方向为超高性能混凝土研发。E-mail: 3231611544@qq.com

对用水量和外加剂极其敏感,工作性经时损失快,给施工浇筑带来了极大挑战^[7-9]。

聚羧酸系高性能减水剂(PCE)是制备UHPC不可或缺的核心组分之一。其通过“空间位阻效应”和“静电吸引效应”共同作用,能有效分散水泥颗粒,释放被包裹的自由水,从而显著降低用水量并改善工作性^[10-12]。然而,常规PCE在UHPC复杂的多相、多尺度颗粒体系中,往往面临分散稳定性不足、与低水胶比环境适应性差等问题,易导致浆体触变性强、流动度损失快,甚至影响后期强度的发展^[13-15]。

近年来,专为UHPC设计的聚羧酸减水剂成为研究热点。其分子结构可通过改变主链聚合度、侧链长度与密度、官能团类型(如-COOH, -SO₃H, -PO₃H₂)等进行精准设计,以适配UHPC的独特需求^[16-18]。白静静等人^[19]通过在PCE中引入马来酸酐(MAH)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)和乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)等功能性单体合成了具有降粘性的聚羧酸减水剂(S-PCEs),对低水胶比的水泥-硅灰体系具有良好的分散性。郭童新等人^[20]发现,相比普通聚羧酸减水剂,经硅烷改性后的聚羧酸减水剂对水泥的分散性能更为优异。陈玉超等人^[21]研究了不同因素合成的PCE对低水胶比水泥体系分散性能的影响。目前的研究多集中于PCE对UHPC流变性的宏观影响,而关于其分子结构-吸附分散行为-宏观流动度-最终力学性能之间的内在关联与优化机制尚缺乏系统性的深入研究。

因此,本文选取4种具有代表性分子结构参数的高减水型PCE,从微观吸附、理化特征入手,系统研究其对UHPC新拌浆体分散稳定性的影响规律,并关联分析其对UHPC宏观力学性能的增强效果,旨在为UHPC专用减水剂的分子设计与工程应用提供理论支撑和数据支持。

1 实验

1.1 原材料

水泥:普通硅酸盐水泥P·O42.5,山东山水集团有限公司生产,其化学组成见表1;硅灰:密度为2.22 g/cm³,比表面积为17.9 m²/g, SiO₂含量≥95%,购自甘肃三远硅材料有限公司,其化学组成见表2;矿粉:购自上海思研建材有限公司,其化学组成见表3;石英砂:粒径范围为10-120目,购自甘肃志祥工贸有限责任公司;钢纤维:长度为13 mm,直径为0.2 mm,购自山东同赢新材料有限公司。减水剂:四种实验室自合成的烯醚类共聚物PCE,所用原料为甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG,工业级),三江化工有限公司生产;丙烯酸(AA,分析纯)、3-巯基丙酸(3-MPA,分析纯)、抗坏血酸(VC,分析纯)和过氧化氢(H₂O₂,质量分数为30%,分析纯)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基烯丙基磺酸钠(SMAS,工业级)购自山东松川新材料有限公司;具体合成参数见表4,其固含量均为40%。

表1 水泥的主要化学组成

Tab.1 Main chemical composition of cement

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
61.98	21.87	6.52	3.46	1.57	0.50	0.27	3.78	0.05

表2 硅灰的主要化学组成

Tab.2 Main chemical composition of silica fume

SiO ₂	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
95.41	1.30	0.84	0.65	0.49	0.45	0.40	0.29	0.1

表3 矿粉的主要化学组成

Tab.3 Main chemical composition of mineral powder

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
34.33	32.56	20.03	8.02	2.35	0.86	0.57	0.40	0.37

表4 合成PCEs的分子结构特征

Tab.4 Molecular structural characteristics of synthetic PCEs

样品编号	侧链平均长度	合成酸醚比	重均分子量	数均分子量	PDI	减水率(%)
PCE-1	1000	4:1	52882	30218	1.75	60.4
PCE-2	2400	4:1	60493	32007	1.89	62.8
PCE-3	3000	4:1	59627	33879	1.76	64.7
PCE-4	3000	5:1	55692	30433	1.83	67.8

1.2 高减水型PCE的合成

在常温条件下,以HPEG、AA、SMAS为原料,以水为溶剂,在H₂O₂-VC氧化还原体系的引发下,以3-MPA为链转移剂,通过自由基溶液聚合合成了高减水型聚羧酸减水剂,其分子结构如图1所示。具体操作过程为:先在配有温度计和搅拌的四口烧瓶中加入称量好的HPEG和水作为底料,然后以一定速率开始搅拌,再称取一定量的3-MPA、VC和水配成A料,称取一定量的AA、SMAS和水为B料。待大单体HPEG充分溶解之后,滴加一定量的H₂O₂,搅拌5min,然后利用蠕动泵同时滴加A料和B料,A料和B料滴加时间分别为180min和150min,待A、B料均滴加结束后再保温1h,之后加水使得体系固含量为40%。

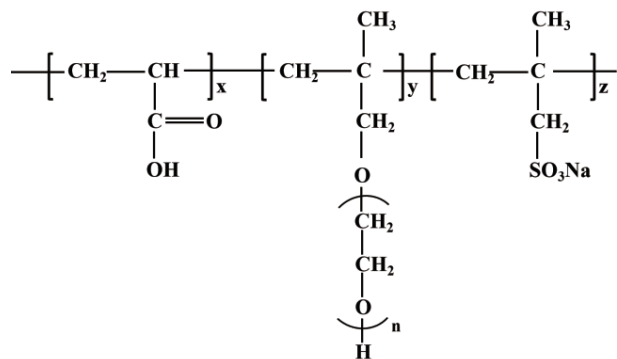


图1 合成PCEs的分子结构

Fig.1 Molecular structure of synthetic PCEs

1.3 UHPC配合比与试样制备

UHPC基准配合比(质量份)为水泥:硅灰:矿粉:石英砂:水=0.65:0.25:0.1:1:0.18。钢纤维掺量为2wt%。PCE掺量以占胶凝材料质量百分比计,具体掺量见实验结果部分。

制备工艺:先将干粉料(水泥、硅灰、矿粉、石英砂)倒

入行星式搅拌机中慢速搅拌 3 min 至混合均匀。随后加入含有 PCE 的拌合水,先慢速搅拌 2 min,再快速搅拌 5 min,确保浆体均匀无结块。最后加入钢纤维,慢速搅拌 3 min 至纤维均匀分散。

1.4 测试方法

1.4.1 凝胶渗透色谱测试(GPC)

使用凝胶渗透色谱仪测试 PCEs 的分子量及其分布情况,色谱采用 RID-20A 型示差检测器,所用色谱柱为 Ohpak SB-804 HQ 300 型,以聚乙二醇为标准样品,流动相为 0.1 mol/L 的 NaNO_3 ,流速为 0.8 ml/min,柱温为 25°C,运行时间为 30 min。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱测试(FT-IR)

测试前,先将所制备的 PCEs 装入 5000 目透析袋中进行纯化,然后将纯化后的 PCEs 在真空烘箱中烘至质量不变。之后,将其与 KBr 混合并充分研磨,压片后用美国尼高力公司的 Nicolet FTIR 5700 傅里叶红外光谱仪进行测试,表征 PCEs 的分子结构。

1.4.3 吸附性能测试

在水胶比为 0.18、水泥:硅灰:矿粉 = 0.65:0.25:0.1 时,采用总有机碳(TOC)分析仪(岛津 TOC-VCPH,日本)测量 PCEs 在水泥-硅灰-矿粉体系表面的吸附量。具体方法为:在水泥-硅灰-矿粉体系中分别掺入质量分数为 1%、1.5%、2% 和 2.5% 的 PCEs 溶液,将浆体搅拌之后置于离心管中,采用 LC-LX-H185C 离心机在 10000 r/min 转速下离心 5~8 min,然后取上层清液先过 0.45 μm 的滤膜,再过 0.25 μm 的滤膜,之后取滤液稀释到一定浓度后进行 TOC 测量。

1.4.4 zeta 电位测试

在水胶比为 0.18、水泥:硅灰:矿粉 = 0.65 : 0.25 : 0.1 时,在水泥-硅灰-矿粉体系中分别掺入质量分数为 0%、0.5%、1%、1.5%、2% 和 2.5% 的 PCEs 溶液,将浆体搅拌之后按照一定的比例稀释,然后采用上海梓梦科技有限公司的 ZS940 zeta 电位分析仪测定水泥-硅灰-矿粉浆体的 zeta 电位。

1.4.5 减水率测试

按照 T/CECS 10340-2023《超高性能减水剂》测试 PCEs 的减水率。

1.4.6 流动度测试

参照 GB/T 50448-2015《水泥基灌浆材料应用技术规范》,测试新拌 UHPC 浆体的流动度,并记录初始、0.5h 和 1h 的经时变化。

1.4.7 力学性能测试

参照 T/CECS 864-2021《超高性能混凝土试验方法标准》,在加荷速度 1.3 MPa/s 时,分别测试标养 3 d、7 d 和 28 d 混凝土试件的抗压强度和抗弯拉强度,其中标养是在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 且相对湿度 $\geq 95\%$ 的标准养护室中养护至规定龄期。

2 结果与讨论

2.1 PCEs 的红外吸收光谱

图 2 是制备的 PCEs 的红外光谱图。其中,在 2883cm^{-1} 附近的峰是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰,且在 1470cm^{-1} 处

出现了 $-\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,这说明了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的存在。在 1730cm^{-1} 处出现了羧基中的 $-\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,在 1101cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。综合以上结果,可以证明我们合成的 PCE 中含有甲基、亚甲基、羧基以及醚键等官能团,符合我们设计的 PCE 分子结构。

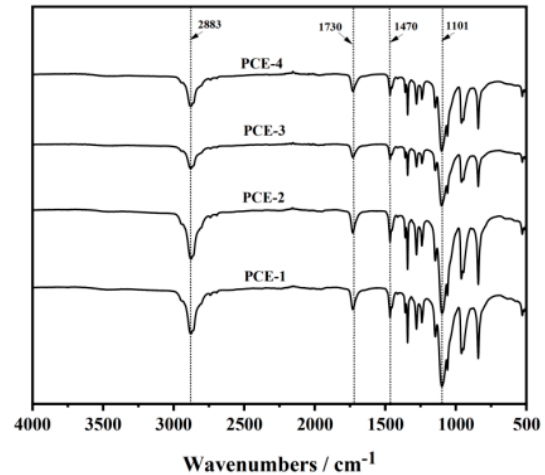


图 2 PCEs 的红外吸收光谱

Fig.2 FT-IR of PCEs

2.2 PCEs 的吸附行为与分散机理

图 3 显示了 4 种 PCE 在胶凝材料表面的吸附情况。可以看出,所有 PCE 的吸附量均随其掺量的增加而增加,最终达到吸附平衡。在整个掺量范围内,PCE-4 的吸附量始终最高。当掺量为 2.0% 时,PCE-4 的吸附量达到 5.77 mg/g,显著高于其他类型的 PCE。这归因于 PCE-4 更高的主链羧基密度,其主链上含有更多的阴离子锚固基团($-\text{COO}^-$),能与水泥水化产物表面的 Ca^{2+} 产生更强的螯合作用,从而更牢固、更快速地吸附在颗粒表面。

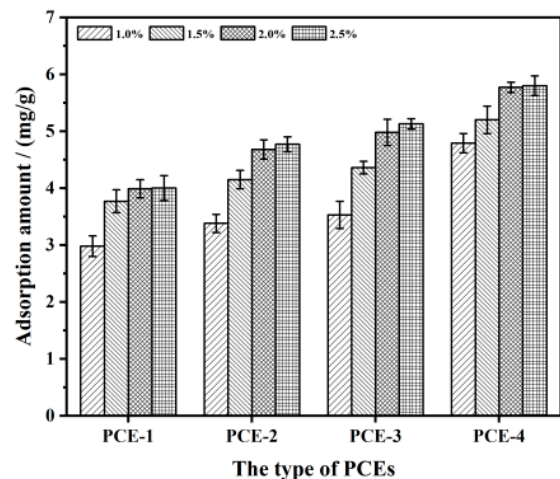


图 3 PCEs 在胶凝材料表面的吸附情况

Fig.3 Adsorption of PCEs on the surface of cementitious materials

高吸附量是产生有效分散力的前提,吸附在胶凝材料表面的 PCEs 分子通过伸展在水相中的长侧链产生强大的

空间位阻效应,阻止颗粒相互靠近。同时,带负电的主链使颗粒表面电位的负值增大,如图4所示,当PCE的掺量为2%时,掺PCE-4的水泥浆体zeta电位为0.051 mV,掺量为2.5%时,掺PCE-4的水泥浆体zeta电位为-0.09 mV,均低于其他三种PCE,增强了静电吸引效应。PCE-4凭借其高吸附量和长侧链,提供了最强的空间位阻与静电吸引协同分散作用,这是其优异分散性能的微观基础。

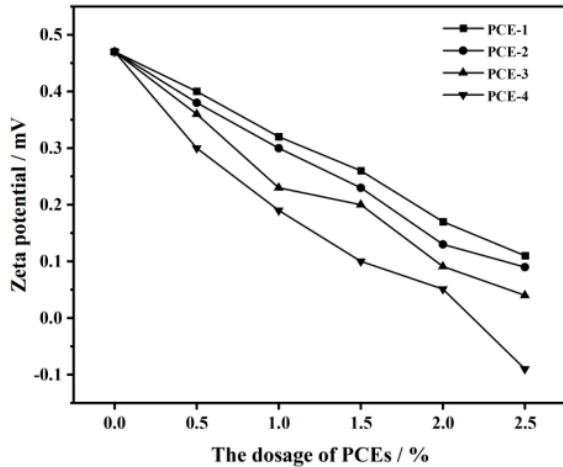


图4 PCEs在胶凝材料中的zeta电位

Fig.4 Zeta potential of PCEs in cementitious materials

2.3 PCEs对新拌UHPC流动度的影响

图5展示了不同PCE及其掺量对UHPC初始流动度的影响。显而易见,流动度随PCE掺量的增加而显著增大。在相同掺量下,四种PCE的减水性能排序为:PCE-4 > PCE-3 > PCE-2 > PCE-1。当掺量为1.5%时,PCE-4已能使流动度达到278 mm,满足基本施工要求;而当其掺量增至2.0%时,流动度高达286 mm,呈现极佳的自流平性能。相比之下,PCE-1即使在2.5%的高掺量下,流动度也仅为240 mm。

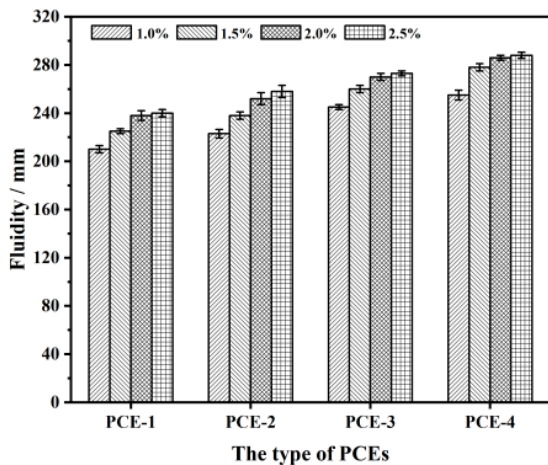


图5 PCE种类及掺量对UHPC初始流动度的影响

Fig.5 Effect of PCE type and dosage on initial fluidity of UHPC

此外,良好的经时保持能力对于UHPC浆体也很重要,如图6所示,在PCE掺量为2%时,测试了不同PCE的UHPC的经时损失。PCE-1组的流动度损失最快,60min后损失率达16.8%。PCE-2组和PCE-3组的性能有所改善,60min损失率分别为7.5%和7.4%。而PCE-4组表现出最优异的分散稳定性,60min后流动度仍保持在273mm,损失率仅为4.5%。这表明PCE-4不仅能提供强大的初始分散力,其分子结构还能有效抵抗由于早期水化消耗等因素导致的分散能力下降,从而保证了UHPC浆体长时间的良好流动度,这对于实际工程施工至关重要。

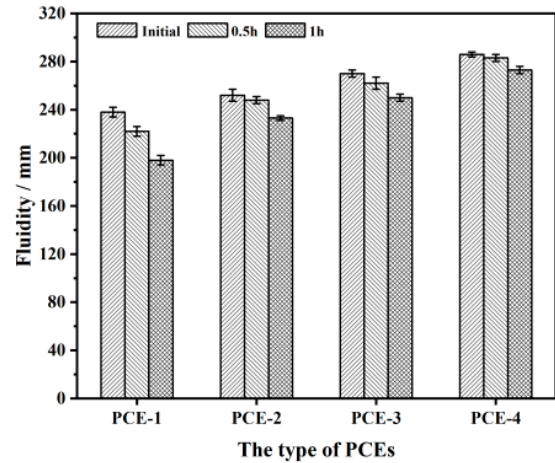


图6 PCEs对UHPC流动度经时损失的影响

Fig.6 Effect of PCEs on the loss of UHPC fluidity over time

2.4 PCEs对硬化UHPC力学性能的影响

表5和表6列出了采用不同PCE(掺量均为2.0%)的UHPC在不同龄期的抗压和抗弯拉强度。空白组为不掺减水剂,通过剧烈机械搅拌勉强成型的对比组。

表5 PCEs对UHPC抗压强度的影响(MPa)

Tab.5 Effect of PCEs on compressive strength of UHPC (MPa)

编号	3d	7d	28d
空白组	63.5	95.1	118.9
PCE-1	81.8	102.6	133.9
PCE-2	82.9	107.8	135.6
PCE-3	88.4	110.9	138.6
PCE-4	92.6	115.7	142.6

表6 PCEs对UHPC抗弯拉强度的影响(MPa)

Tab.6 Effect of PCEs on the flexural tensile strength of UHPC (MPa)

编号	3d	7d	28d
空白组	11.6	17.6	23.9
PCE-1	14.2	20.7	26.5
PCE-2	14.3	21.7	27.4
PCE-3	15.9	22.1	27.9
PCE-4	16.8	23.4	28.9

结果表明,所有使用PCE的组别,其各龄期强度均显著高于空白组。这主要归功于PCEs的高减水效应,大幅降低了实际水胶比,使浆体结构更为密实。此外,力学性能的优劣顺序与流动度顺序一致,即PCE-4 > PCE-3 > PCE-2 > PCE-1。PCE-4组28d抗压和抗弯拉强度最高,分别达到142.6 MPa和28.9 MPa,比空白组提升了19.9%和20.9%。这是因为,PCE-4优异的分散稳定性确保了新拌浆体极高的均匀性和密实度,减少了缺陷和薄弱区。同时,其良好的流动度保证了钢纤维的均匀分布和定向分布,充分地发挥了纤维的桥接、增韧作用。此外,均匀的微结构也有利于水化反应的充分进行,从而共同贡献于最终卓越的力学性能。

3 结论

高减水型PCE的分子结构对其在UHPC中的分散稳定性和力学性能优化起决定性作用。侧链长度主导空间位阻效应的大小,而主链羧基密度决定了其在水泥颗粒表面的吸附强度和吸附量,二者共同影响分散性能。具有长侧链(侧链长度3000)和高羧基密度(酸醚比5:1)的PCE-4表现出最优的性能。其高吸附量(1.8 mg/g)和强大的空间位阻效应,能提供高减水率和优异的分散稳定性(60min流动度损失率<5%)。新拌浆体的良好流动性和均匀性是高力学性能的基础。掺有PCE-4的UHPC,其28d抗压强度和抗弯拉强度最高,分别达到142.6 MPa和28.9 MPa,显著优于其他组别。通过分子设计优化,PCE的侧链长度和锚固基团密度,是解决UHPC高粘度、高敏感性与高流动度、高力学性能要求之间矛盾的有效途径。本研究为UHPC专用高性能减水剂的开发与应用提供了明确方向。

参考文献

- [1] Taфраoui, A., Escadeillas, G., Lebailli, S., et al. Metakaolin in the formulation of UHPC [J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(2): 669-674.
- [2] 林均榕. 基于UHPC体系超细矿粉与硅灰配伍优化及协同作用机理研究[J]. *福建建材*, 2025(08): 5-9.
- [3] 赵鹏, 张勇, 何利, 等. 超高性能混凝土(UHPC)幕墙施工工艺研究[J]. *城市建筑*, 2025, 22(18): 182-185.
- [4] 李恒霖. UHPC超高性能混凝土在工程中的应用[J]. *运输经理世界*, 2025(24): 154-156.
- [5] 潘琰. UHPC在城市高架桥梁更新中的应用[J]. *价值工程*, 2025, 44(30): 101-104.
- [6] 刘建芬, 杨兵忠, 刘旭, 等. 基于超高性能混凝土(UHPC)的光伏支架应用研究[J]. *中国建材科技*, 2025, 34(02): 88-93.
- [7] Qiu, M., Shao, X., Yan, B., et al. Flexural behavior of UHPC joints for precast UHPC deck slabs [J]. *Engineering Structures*, 2022, 251: 113422.
- [8] Roig-Flores M., Borg R. P., Ruiz-Muñoz C., et al. Preliminary study on the fresh and mechanical properties of

UHPC made with recycled UHPC aggregates [J]. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2022, 26(15): 7427-7442.

[9] Feng, P., Zhang, G., Zhang, W., et al. Comparison of ester-based slow-release polycarboxylate superplasticizers with their polycarboxylate counterparts [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127878.

[10] Pang, J., Guo, J., Li, W., et al. Effect of the structure of macromonomer in polycarboxylate superplasticizer on slump-retention of concrete [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2024, 45(8): 1553-1561.

[11] Ma, R., Wang, Y., Li, H., et al. Progress in the polycarboxylate superplasticizer and their structure-activity relationship - A review [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105838.

[12] 张德润, 唐金彪, 王丽静, 等. 聚羧酸减水剂的研究与应用综述[J/OL]. *材料导报*, 1-33. 2025-06-24.

[13] Ren, C., Hou, L., Li, J., et al. Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 252: 119037.

[14] Zhang, J., Ma, Y., Huang, J., et al. Influence of novel shrinkage-reducing polycarboxylate superplasticizer on the nature of calcium-silicate-hydrates [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(3): 2139-2154.

[15] Wang, Z., Shen, Y., Li, Y., et al. Experimental Study on Improving the Performance of Cement Mortar with Self-Synthesized Viscosity-Reducing Polycarboxylic Acid Superplasticizer [J]. *Buildings*, 2024, 14(8): 2418.

[16] Xiang, S., Gao, Y., Shi, C. Progresses in Synthesis of Polycarboxylate Superplasticizer [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 1: 8810443.

[17] Xia, Y., Shi, W., Xiang, S., et al. Synthesis and Modification of Polycarboxylate Superplasticizers - A Review [J]. *Materials*, 2024, 17(5): 1092.

[18] 王小妹, 孔繁荣, 徐树英, 等. 梳型长短侧链聚羧酸减水剂对水泥早期水化行为的影响及作用机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(06): 28-35.

[19] 白静静, 王敏, 史才军, 等. 降粘性聚羧酸减水剂的设计合成及在低水胶比水泥-硅灰体系中的作用[J]. *材料导报*, 2020, 34(06): 6172-6179.

[20] 郭童新, 董福营, 唐新德, 等. 有机硅烷改性聚羧酸减水剂的合成及性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(10): 2506-2512.

[21] 陈玉超, 潘杰, 刘明涛, 等. 超高减水型聚羧酸减水剂的合成及其在UHPC中的应用研究[J]. *新型建筑材料*, 2023, 50(03): 127-130.