

建筑用化学品

聚醚改性聚天冬氨酸减水剂的制备及其性能

于 梦, 王菲菲, 赵彦生*

(太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 以聚琥珀酰亚胺 (PSI) 和端氨基聚醚 (M2005) 为原料, 合成了聚醚改性聚天冬氨酸减水剂 (PEMPASP), 采用 FTIR 对 PEMPASP 进行了结构表征, 考察了不同减水剂及其用量对水泥净浆流动度和胶砂强度的影响; 通过对 TOC、Zeta 电位、XRD 以及 TG-DSC 分析, 分析了 PEMPASP 减水剂的作用机理。结果表明: 当 $n(\text{PSI}) : n(\text{M2005}) = 1 : 0.14$ 、PEMPASP 掺量为水泥质量的 0.35% 时, 水泥的净浆比掺加聚天冬氨酸 (PASP) 的水泥净浆流动度提高了 189%, 在 PEMPASP 质量分数为水泥的 0.25% 时, 水泥胶砂抗折强度比空白水泥增长了 15.6%, 比含有 PASP 的水泥胶砂增长了 17%; 由于在 PASP 分子链上引入长侧链聚醚链, 改变了减水剂分子上的电荷密度和侧链结构, 影响了减水剂对水泥颗粒的静电作用和位阻作用, 进而改善了吸附、分散以及水泥的水化作用, 提高了减水剂的综合性能。

关键词: 聚天冬氨酸; 聚醚; 减水剂; 水化; 流动度; 建筑用化学品

中图分类号: TU528.42 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2148-07

Synthesis and Properties of Polyether-Modified Poly(aspartic acid) Superplasticizer

YU Meng, WANG Fei-fei, ZHAO Yan-sheng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Polyether-modified poly (aspartic acid) superplasticizer (PEMPASP) was synthesized by using polysuccinimide (PSI) and polyetheramine (M2005) as materials and characterized by FTIR. The effects of different superplasticizers and their dosage on the fluidity and flexural strength of cement pastes were discussed. The mechanism of PEMPASP superplasticizer was studied by TOC, Zeta potential, XRD and TG-DSC. The results showed that when the molar ratio of PSI to M2005 was 1 : 0.14, the prepared superplasticizer exhibited good performance. The fluidity of cement paste containing 0.35% PEMPASP was increased by 189% compared with that of cement paste containing polyaspartic acid (PASP). When the mass fraction of this PEMPASP was 0.25% of cement, the flexural strength of cement mortar was increased by 15.6% compared with that of blank cement and 17% higher than that of cement mortar containing PASP. The introduction of long-chain polyether can change the charge density and side chain structure of superplasticizer, which affects the electrostatic effect and steric hindrance of superplasticizer on the cement particles. Thus, the adsorption, dispersion and the hydration of cement are improved, and the comprehensive performance of superplasticizer is improved.

Key words: poly(aspartic acid); polyether; superplasticizer; hydration; fluidity; building chemicals

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21304066); Scientific and Technological Projects in Shanxi Province (20100311117)

减水剂是一种水泥外加剂, 其作用是在较低的水灰比下使混凝土具有较高的性能^[1]。高效减水剂的分散作用主要是在水泥颗粒上的吸附和侧链

产生的空间位阻^[2]。而且, 随着吸附层厚度或密度的增加, 稳定性得到提高^[3]。具有带电基团的高效减水剂可以通过静电斥力影响其在水泥颗粒表面上

收稿日期: 2018-03-09; 定用日期: 2018-06-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180161

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21304066); 山西省科技攻关项目 (20100311117)

作者简介: 于 梦(1993—), 女, 硕士生。联系人: 赵彦生(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 电话: 13603534065, E-mail: zhaoyansheng@tyut.edu.cn。

的吸附^[4]。近年来, 由于聚羧酸系减水剂的低掺量及高性能的优点, 人们对聚羧酸系高效减水剂进行了许多研究。He^[5]等和 Fan^[2]等发现在聚羧酸减水剂中部分引入有机硅烷改善了吸附和分散性, 但是过量引入有机硅烷对水泥浆体的流动性是不利的。Liu 等^[6]合成了具有酰胺结构的聚羧酸减水剂, 结果表明, 酰胺结构聚羧酸减水剂改善了吸附性能, 同时也延缓了水泥的水化。

随着人们环保意识的增强, 发展绿色、污染小的高效减水剂已成为必然趋势^[7]。近年来, 人们通过不同的方法对壳聚糖^[4]、天然纤维^[7-8]、淀粉和纤维素^[9]进行改性, 制备了多种水泥外加剂。聚天冬氨酸是一种可生物降解的聚合物, 具有毒理学适应性, 其分子结构含有大量游离羧酸基团和酰胺键^[10-12], 具有作为减水剂的天然组成, 但聚天冬氨酸没有长侧链无法提供空间位阻作用, 因而作为减水剂的使用受到很大的限制。为此, 本文以聚琥珀酰亚胺为原料, 通过与聚醚胺 M2005 (M2005) 的接枝反应, 合成了具有酰胺基团和梳状结构的聚醚改性聚天冬氨酸 (PEMPASP) 减水剂, 研究了不同聚醚改性聚天冬氨酸的组成结构对水泥砂浆的流动性、机械性能的影响, 讨论了对水泥的分散性和水泥水化的作用机理。以期改善聚天冬氨酸减水剂的综合性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚琥珀酰亚胺 (PSI), 工业级, 洛阳采润环保

有限责任公司; 聚醚胺 M2005, 工业级, 扬州晨化新材料股份有限公司; NaOH, 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; 氯化钠, 分析纯, 天津光复化学试剂公司; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; 矿渣硅酸盐水泥, P·S·A 32.5, 太原市狮头水泥股份有限公司; 中国 ISO 标准砂, 厦门艾思欧标准砂有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 苏州威尔实验仪器有限公司; TENSOR27 型红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; TOC-L CPN 总有机碳分析仪, 岛津仪器 (苏州) 有限公司; ZS90 型动态光散射仪, 英国马尔文仪器有限公司; XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 日本岛津公司; STA 449 F3 同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; ETM504C 微机控制电子万能试验机, 深圳万测试验设备有限公司; NJ-160A 水泥净浆搅拌机, 无锡市锡仪建材仪器厂。

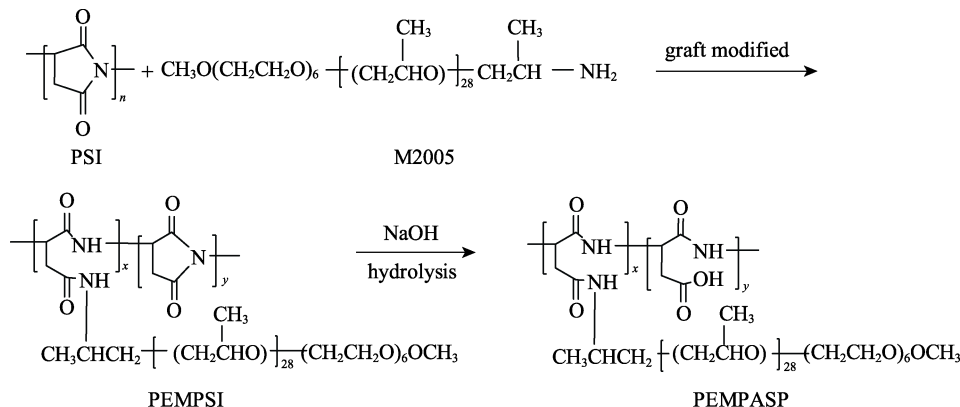
1.2 PEMPASP 的合成

在 40 °C 下将 PSI 溶解于 DMF 中, 称取一定量的 M2005 溶解于 DMF 中, 将 M2005 溶液缓慢滴加至 PSI 溶液中, 70 °C 反应 12 h; 将反应完的溶液倒入质量浓度 50 g/L 的 NaCl 溶液中沉析, 洗涤、抽滤后, 置于 50 °C 烘箱内干燥 24 h, 得到 PEMPSI (聚醚改性聚琥珀酰亚胺)。将 PEMPSI 溶于蒸馏水中, 35 °C 下滴加 2 mol/L NaOH 溶液进行水解, 保持 pH=9~10, 待 pH=10 不变时水解完成, 得到 PEMPASP。不同改性聚天冬氨酸减水剂的原料配比列于表 1。反应过程如下所示:

表 1 不同原料配比的聚醚改性聚天冬氨酸减水剂

Table 1 Feed composition for preparation of PEMPASP

	PASP	PEMPASP-1	PEMPASP-2	PEMPASP-3	PEMPASP-4	PEMPASP-5	PEMPASP-6
$n(\text{PSI}) : n(\text{M2005})$	1 : 0	1 : 0.08	1 : 0.10	1 : 0.12	1 : 0.14	1 : 0.16	1 : 0.18



1.3 结构与性能表征

1.3.1 FTIR 表征

将样品烘干至质量恒重, 与 KBr 混合压片, 采用红外光谱仪对样品进行红外光谱仪扫描, 扫描范

围 4000~500 cm^{-1} 。

1.3.2 水泥净浆流动度的测定

按照 GB/T 8077—2000 《混凝土外加剂均质性试验方法》^[13]测量水泥净浆流动度。

1.3.3 水泥胶砂抗折强度

按照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》^[14]对水泥胶砂抗折强度进行测定, 分别在水泥样品养护 3 和 28 d 时测定。

1.3.4 PEMPASP 在水泥颗粒上吸附性能的测定

取 10 g 水泥, 10 g 水, 即水灰比 (W/C) 为 1, 和一定量的减水剂混合搅拌 5 min, 倒入离心管中, 5000 r/min 离心 15 min, 取上层清液用蒸馏水稀释。使用总有机碳分析仪测量减水剂吸附前后的总有机碳 (TOC), 根据减水剂吸附前、后的浓度差计算减水剂在水泥颗粒上的吸附量。

1.3.5 Zeta 电位

称取 10 g 水泥, 加入到 200 g 水中 (W/C=20) 加入一定量的减水剂, 搅拌 5 min 后, 倒入样品池中, 使用动态光散射仪测量 Zeta 电位。

1.3.6 XRD 分析

取 300 g 水泥, 105 g 水 (W/C=0.35), 与折固掺量 0.35% 的减水剂混合搅拌, 倒入 18 mm × 18 mm × 18 mm 模具中, 24 h 后脱模, 在 20 °C 水中养护至 3 和 28 d, 取出放入无水乙醇中终止水化, 干燥, 研磨至粉末, X 射线衍射仪进行表征, 扫描速度 8 (°)/min, 扫描角度 4°~80°。

1.3.7 热分析

样品制备方式与 XRD 样品相同, 将终止水化 3 和 28 d 的样品烘干至恒重, 使用同步热分析仪对样品进行 TG 和 DSC 分析。温度范围 20~600 °C, 升温速度 10 °C/min, 在 N₂ 下进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PEMPASP 的红外表征

PSI (a)、PASP (b) 和 PEMPASP (c) 的红外光谱如图 1 所示。

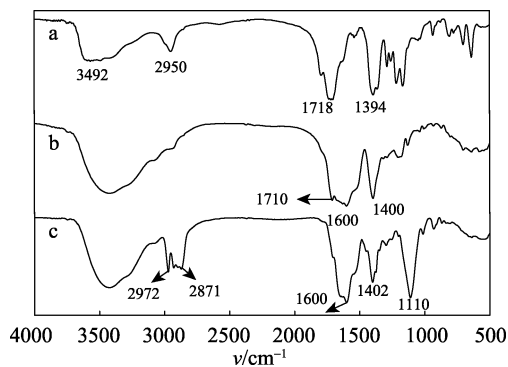


图 1 PSI (a)、PASP (b) 和 PEMPASP (c) 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PSI(a), PASP (b) and PEMPASP (c)

如图 1a 所示, 3492 cm⁻¹ 处归属于仲酰胺的 N—H 伸缩振动吸收峰, 而 1718 cm⁻¹ 处是 PSI 的五元环的酰亚胺基团中 C=O 伸缩振动吸收峰^[15]; 如图 1b 所

示, 1710 和 1600 cm⁻¹ 处宽而强的吸收峰是由亚酰胺基团的 C=O 伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰形成的, 1400 cm⁻¹ 处是羧酸盐离子反对称伸缩振动吸收峰, 说明 PSI 水解为 PASP。如图 1c 所示, 2972 和 2871 cm⁻¹ 处是甲基的伸缩振动和反伸缩振动峰, 1110 cm⁻¹ 处是开链醚 C—O—C 键反对称伸缩振动吸收峰, 说明端氨基聚醚 M2005 成功接枝在 PASP 的主链上。综合以上结果, 说明 PEMPASP 的分子结构含有羧基基团、酰胺基团和聚醚大分子。

2.2 PEMPASP 减水剂结构组成对水泥流动度的影响

2.2.1 不同 PEMPASP 减水剂及其掺量对水泥净浆流动度的影响

对不同 M2005 与 PSI 反应配比和不同掺量对水泥净浆流动度的影响进行了考察, 结果如图 2 所示。

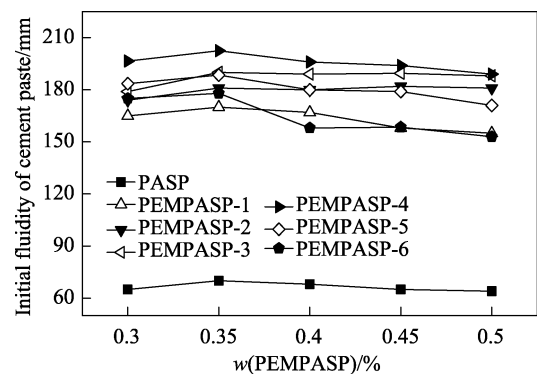


图 2 不同掺量和不同 PEMPASP 的水泥净浆流动度
Fig. 2 Initial fluidity of cement pastes containing different PEMPASP at different dosages

由图 2 可知, 在水灰比 (W/C) 为 0.35 时, 随着减水剂掺量的增大, 水泥净浆流动性呈现先增大, 在减水剂掺量为水泥质量的 0.35% 时达到最大, 之后略有减小趋于基本不变。这是由于随着减水剂掺量增大, 减水剂在水泥颗粒表面的吸附量增大, 在吸附达到饱和时, 随着掺量增大吸附量也不再改变, 说明吸附量是影响减水剂净浆流动度的一个重要因素。端氨基聚醚 M2005 中的 —NH₂ 具有良好的亲核性, Michael 加成反应很容易发生, 由于 PSI 与 M2005 反应最大的物质的量比为 1 : 0.18, 未达到饱和的接枝量, 因此, 随着 M2005 用量的增加, 接枝量增大, 侧链密度相应增大。如图 2 所示, 聚醚侧链引入 PASP 后, 减水剂的净浆流动度显著增大, 随着 M2005 接枝量的增大, 水泥净浆流动度呈现先增大后减小的趋势, 并且在掺量为水泥质量的 0.35% 时达到最高, 掺加 PEMPASP-4 减水剂的水泥净浆流动度达到 202.5 mm, 比 PASP 的净浆流动度提高了 189%。这是由于在 PASP 上接枝聚醚侧链, 虽然分子链电荷密度有所降低, 但却增大了减水剂分子的空间位阻作用, 改善了水泥颗粒的分散作用, 因此

提高了水泥的净浆流动性。但接枝量过大, 由于侧链密度的增加, 使空间位阻过大, 将导致减水剂在水泥颗粒表面吸附困难, 使得水泥净浆流动性有所降低。

2.2.2 PEMPASP 减水剂对经时流动度的影响

在 W/C=0.35、减水剂掺量为水泥质量的 0.35% 时, 掺加了减水剂的水泥净浆流动度随时间的变化如图 3 所示 (由于 PEMPASP-1 的初始净浆流动度偏低, 因此没有测试)。

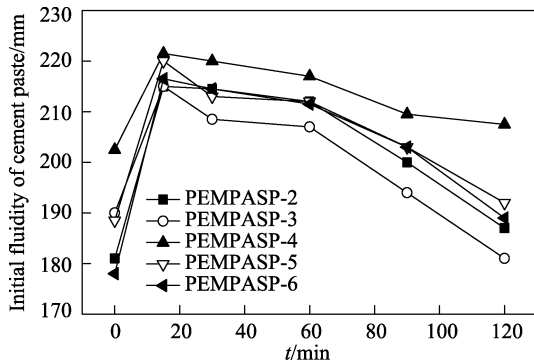


图 3 掺加 PEMPASP 的水泥经时流动度

Fig. 3 Relationship between initial fluidity of cement paste containing PEMPASP and time

由图 3 可知, 在搅拌后 15 min 内, 水泥净浆流动度呈增大趋势, 之后缓慢下降。说明聚天冬氨酸引入的聚醚侧链可以改善水泥浆的流动保持性能。这是由于聚醚长侧链能够随着有机矿物的形成仍然保持延伸^[16], 从而降低了水泥水化产物产生的影响。另外, 由于 PEMPASP 具有酰胺结构, 其中在酰胺和聚醚侧链之间形成氢键可以提供更强的空间位阻^[6], 所以在前 15 min 净浆流动度呈现增大的趋势。随着时间延长, 水化反应继续进行, 减水剂的作用逐渐失效, 水泥颗粒逐渐凝聚, 流动性逐渐下降。

2.3 PEMPASP 减水剂对水泥胶砂抗折强度的影响

在减水剂掺量为水泥质量的 0.25% 时, 改性聚天冬氨酸减水剂对混凝土抗折强度的影响, 如图 4 所示。

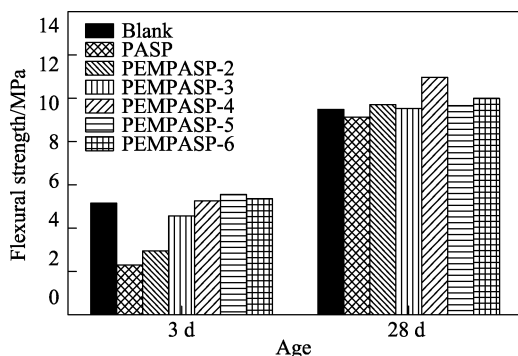


图 4 不同减水剂对水泥胶砂抗折强度的影响

Fig. 4 Effect of various superplasticizers on the flexural strength of cement mortar

由图 4 所知, 在 3 d 时, 随着聚醚侧链的密度增大水泥胶砂抗折强度呈现先增大后减小趋势, 并且含有 PEMPASP-5 的水泥胶砂抗折强度最大达到了 5.55 MPa, 比含有 PASP 的增大了 3.2 MPa, 比空白水泥胶砂增大了 0.4 MPa。这是由于掺加 PEMPASP 减水剂后, 加速了水泥水化过程, 使混凝土强度增强。随着龄期延长, 在 28 d 时, 如图 4 所示, 掺量为水泥质量 0.25% 的 PEMPASP-4 水泥胶砂抗折强度比空白水泥增大了 1.48 MPa (15.6%), 比含有 PASP 的水泥胶砂增大了 1.85 MPa (17%), 而其他减水剂对水泥强度的影响, 相对于含有 PASP 的水泥, 强度都略有增大。综合以上现象说明, 聚醚侧链的引入在水泥水化过程早期有加速作用, 有利于增强水泥胶砂的力学性质。

对于不同掺量的 PEMPASP-4 对水泥胶砂抗折强度的影响进行了探究, 结果如图 5 所示。

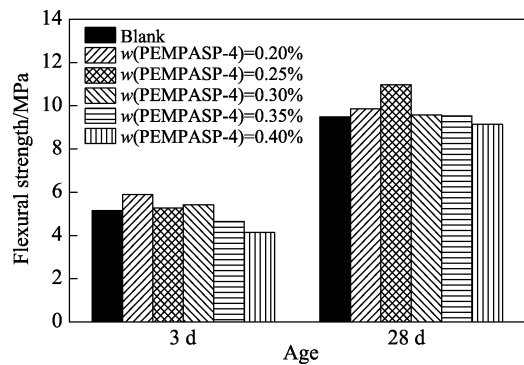
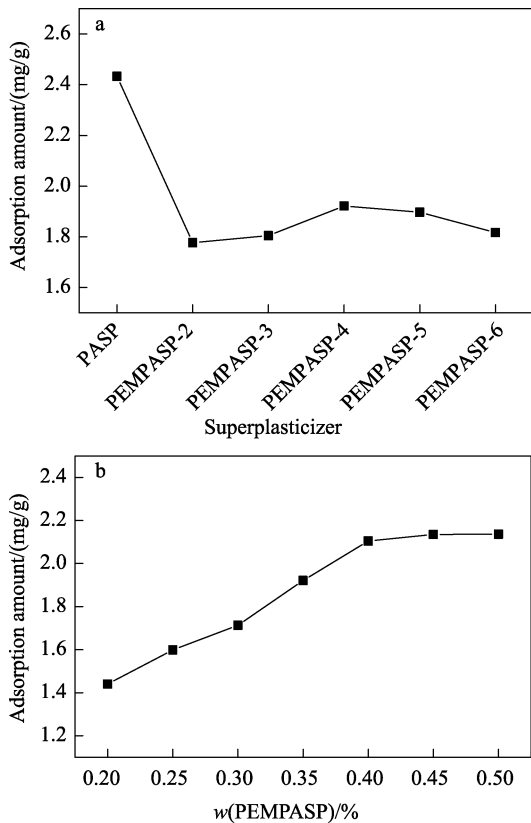


图 5 不同掺量的 PEMPASP-4 对水泥胶砂抗折强度的影响
Fig. 5 Effect of dosage of PEMPASP-4 on the flexural strength of cement mortar

由图 5 可知, 在 3 d 时, 随着减水剂的掺量增大, 水泥胶砂的抗折强度总体上呈现降低的趋势。这是由于减水剂的掺量增大, 羧基与钙离子形成的络合物增大, 钙离子的浓度降低可以有效抑制水泥的水化^[17], 使水泥胶砂强度降低。随着水泥水化的不断进行, 在 28 d 时, 随着减水剂掺量增大, 水泥胶砂强度呈现先增大再降低, PEMPASP-4 减水剂掺量为水泥质量 0.2%~0.35% 时的水泥胶砂强度大于空白水泥胶砂强度, 并在掺量为水泥质量 0.25% 时水泥胶砂强度增强最明显。说明适量掺入减水剂可以增强水泥胶砂强度, 而过量的减水剂不利于水泥胶砂强度的增强。

2.4 PEMPASP 在水泥颗粒上的吸附性能

研究表明, 带负电的减水剂分子可以通过静电引力吸附在带正电荷的矿物上^[5], 对 PEMPASP 吸附性的 TOC 测试结果如图 6 所示 (图 6a 中减水剂掺量为水泥质量的 0.35%)。



a—不同减水剂；b—PEMPASP-4 的不同掺量

图 6 减水剂在水泥颗粒上的吸附量

Fig. 6 Adsorption amount on cement particles

由图 6a 可知，当聚醚侧链引入后，减水剂的吸附量明显下降，这是由于主链上接枝了聚醚侧链， —COO^- 减少导致负电荷密度降低影响了减水剂在水泥颗粒表面的吸附。但对于聚醚改性聚天冬氨酸减水剂来说，随着聚醚侧链的密度增大，吸附量呈现先增大后减小的趋势。这是由于少量的聚醚侧链在 PASP 上的引入，使减水剂的电荷密度略有下降，但其主链的刚性增大，主链更加伸展，从而有利于在水泥颗粒表面的吸附；随着侧链密度继续增大，减水剂分子电荷密度的下降及空间位阻作用过大，阻碍了减水剂在水泥颗粒的吸附。

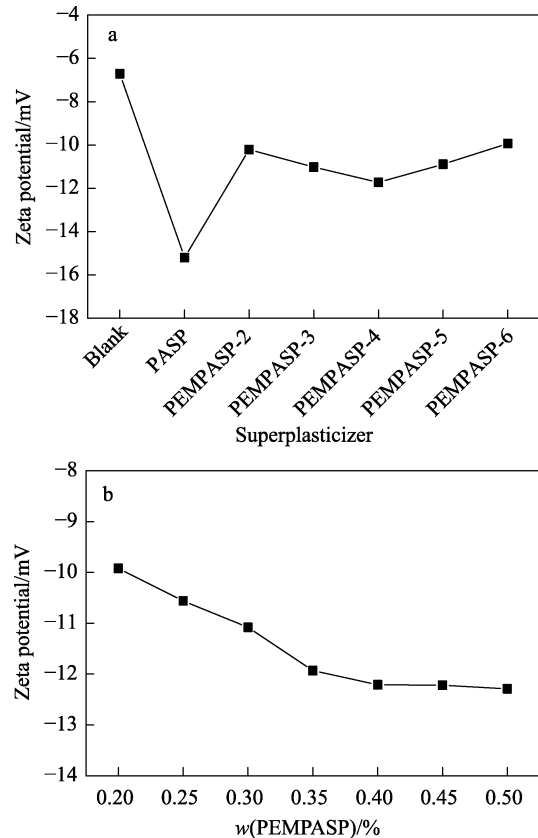
如图 6b 所示，随着减水剂掺量增大，减水剂在水泥颗粒表面的吸附量增大，在减水剂掺量大于水泥质量的 0.4% 后，随着掺量增大吸附量基本不再变化，说明在掺量为水泥质量的 0.4% 时，减水剂的吸附量达到平衡。

综合以上结果，说明聚醚侧链的引入改变了 PEMPASP 减水剂的结构，从而影响了减水剂在水泥颗粒表面的吸附量。观察水泥净浆流动度和吸附量的结果，PASP 在水泥颗粒上的吸附量最大，但净浆流动度最小，而在 PASP 上接枝了聚醚侧链的 PEMPASP 虽然在水泥颗粒上的吸附量较 PASP 有所降低，却有着较高的净浆流动度，由此表明 PEMPASP

减水剂对水泥净浆流动度的影响是由减水剂在水泥颗粒上的吸附和空间位阻共同作用的结果。

2.5 Zeta 电位

Zeta 电位是水泥浆流动度最重要的影响参数之一^[18]，PEMPASP 对水泥颗粒 Zeta 电位的影响如图 7 所示（图 7a 中减水剂掺量为水泥质量的 0.35%）。



a—不同减水剂；b—PEMPASP-4 的不同掺量

图 7 掺加减水剂水泥颗粒的 Zeta 电位

Fig. 7 Zeta potential of cement pastes

如图 7a 所示，减水剂的加入降低了水泥颗粒的 Zeta 电位，这是由于 PASP 和 PEMPASP 的分子结构都含有大量的 —COO^- ，减水剂在水泥颗粒吸附后 Zeta 电位降低。随着聚醚侧链的增多，Zeta 电位绝对值大致呈现先增大后减小的趋势，这是由于在 PASP 上少量引入聚醚侧链，主链的电荷密度下降不多，同时减水剂在水泥颗粒表面的吸附量增大，使得 Zeta 电位绝对值相应增大。但当聚醚侧链密度过大时， —COO^- 明显减少，吸附量也降低，从而 Zeta 电位绝对值降低。

由图 7b 可知，随着减水剂的掺量增大，Zeta 电位的绝对值呈现先增大后不变的趋势，这与图 6b 的掺量对吸附量的影响结果是一致的。所以，聚醚侧链的引入改变了 PEMPASP 的分子结构，影响了水泥颗粒表面的电荷密度。

2.6 XRD 分析

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是水泥水化产物之一, 可以通过 XRD 分析来考察水泥水化过程。在减水剂掺量为水泥质量的 0.25% 时, 水化 3 和 28 d 的硬化水泥的 XRD 谱图如图 8 所示。

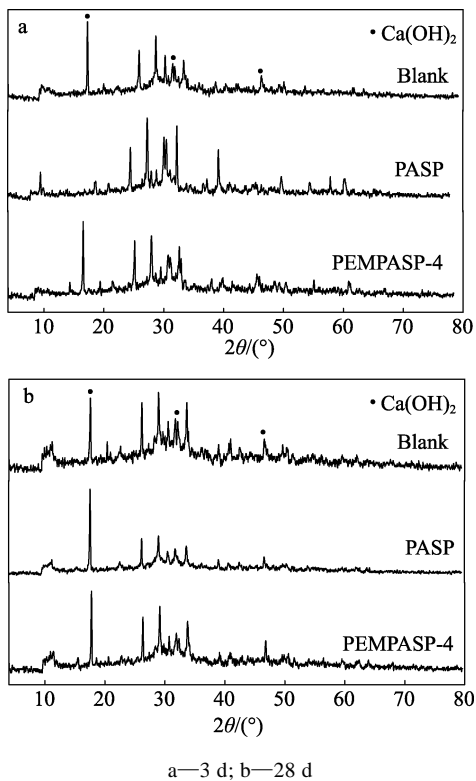


图 8 不同减水剂的硬化水泥浆体 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of cement hydration samples containing various superplasticizers

如图 8a 所示, 在水化 3 d 时, 添加 PASP 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰强度明显小于空白水泥, 而添加 PEMPASP-4 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰强度高于空白混凝土的强度, 说明 PASP 有延缓水泥水化的作用, 而 PEMPASP-4 加速了水泥水化。这是由于 PASP 中的大量羧基与钙离子形成络合物, 降低了钙离子的浓度, 从而抑制了水泥的水化^[17], 而 PASP 接枝聚醚侧链后, 降低了羧基的密度, 同时改善了水泥颗粒的分散性能, 使水与水泥颗粒间的接触增强, 加速了水泥水化过程^[9]。由于水化速度加快, 所以在 3 d 时水泥胶砂的抗折强度增大。随着水泥龄期的增长, 由图 8b 可知, 3 种硬化水泥的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰强度基本一致, 说明 PASP 和 PEMPASP-4 对水泥后期的水化没有太大的影响。综合以上的结果, 说明聚醚侧链在 PASP 上的引入, 加速了水泥水化前期的速率。

2.7 热分析

在减水剂掺量为水泥质量的 0.25% 时, 水化后 3 和 28 d 的硬化水泥的 TG 和 DSC 曲线如图 9 所示。

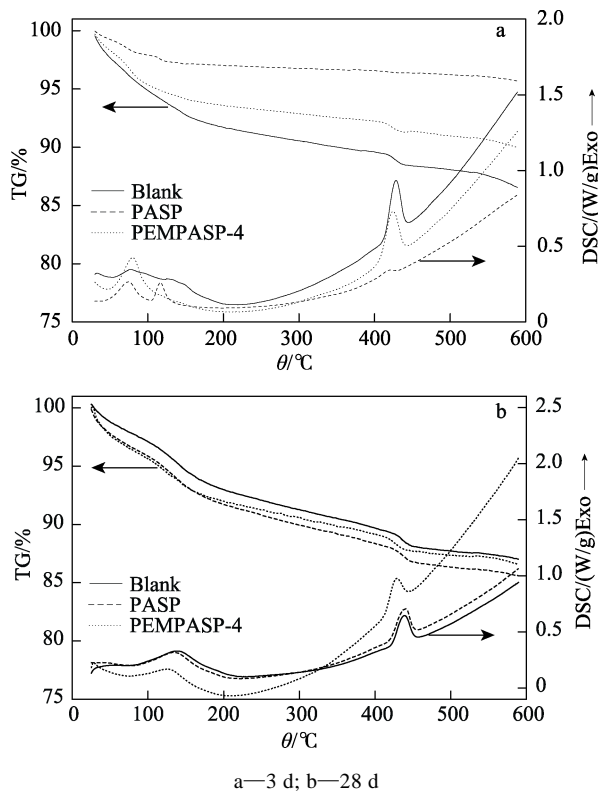


图 9 不同减水剂的硬化水泥浆体 TG/DSC 图
Fig. 9 TG/DSC curves of cement hydration samples containing various superplasticizers

从图 9 中 DSC 曲线可以看出, 438 °C 附近的峰值是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[19]。由图 9a 可知, 在 3 d 时参加 PEMPASP-4 的硬化水泥中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量高于空白水泥, 而参加 PASP 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量低于空白值。这个结果与 XRD 的结果一致, 说明聚醚侧链的引入在水泥水化前期加速了水化速率。同样, 在 28 d 的结果中 (图 9b), 3 种硬化水泥的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量基本一致, 说明减水剂的掺入对水泥水化后期影响不大。

3 结论

(1) 由聚琥珀酰亚胺和端氨基聚醚 M2005 成功合成了聚醚改性聚天冬氨酸减水剂。通过红外表征表明产物结构中含有酰胺基团、羧基和开链醚键。

(2) 聚天冬氨酸上引入聚醚胺 M2005, 改善了水泥颗粒的净浆流动度。在 $n(\text{PSI}) : n(\text{M2005}) = 1 : 0.14$, 掺量为水泥质量的 0.35% 时, 参加 PEMPASP 的水泥净浆流动度达到 202.5 mm, 比参加 PASP 的水泥净浆流动度提高了 189%。

(3) 聚醚胺 M2005 在聚天冬氨酸上的引入有利于增强混凝土的抗折强度。在 $n(\text{PSI}) : n(\text{M2005})$ 为 1 : 0.14、掺量为水泥质量的 0.25% 时的水泥胶砂抗折强度比空白水泥胶砂增长了 15.6%, 比含有 PASP 的水泥胶砂增长了 17%。在水泥胶砂中掺入过量的改性聚天冬氨酸减水剂不利于水泥胶砂强度的增强。

(4) 将聚醚侧链引入聚天冬氨酸分子链上, 改变了减水剂分子上的电荷密度和侧链结构, 影响了减水剂对水泥颗粒的静电作用、位阻作用, 进而改善了吸附、分散以及水泥的水化作用, 加速了水泥水化前期的速率, 但对水化后期影响不大。

本文只探究了 PEMPASP 减水剂对于一种水泥的性能和水化过程影响, 未来将进一步研究其对于不同种类水泥的影响。

参考文献:

- [1] Ji D, Luo Z, He M, *et al.* Effect of both grafting and blending modifications on the performance of lignosulphonate-modified sulphanilic acid-phenol-formaldehyde condensates[J]. *Cement & Concrete Research*, 2012, 42(9): 1199-1206.
- [2] Fan W, Stoffelbach F, Rieger J, *et al.* A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. *Cement & Concrete Research*, 2012, 42(1): 166-172.
- [3] Tan H, Zou F, Ma B, *et al.* Effect of sodium tripolyphosphate on adsorbing behavior of polycarboxylate superplasticizer[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 126: 617-623.
- [4] Lv S, Liu J, Zhou Q, *et al.* Synthesis of modified chitosan superplasticizer by amidation and sulfonation and its application performance and working mechanism[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 3908-3916.
- [5] He Y, Zhang X, Hooton R D. Effects of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration properties of cement paste[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 132: 112-123.
- [6] Liu X, Wang Z, Zhu J, *et al.* Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2014, 448(4): 119-129.
- [7] Chakra borty S, Kundu S P, Roy A, *et al.* Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1252-1260.
- [8] Onésippe C, Passe-Coutrin N, Toro F, *et al.* Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: Thermal considerations[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2010, 41(4): 549-556.
- [9] Vieira M C, Klemm D, Einfeldt L, *et al.* Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides[J]. *Cement & Concrete Research*, 2005, 35(5): 883-890.
- [10] Liu M, Wang L, Su H, *et al.* pH-sensitive IPN hydrogel based on poly (aspartic acid) and poly (vinyl alcohol) for controlled release[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(10): 2815-2827.
- [11] Zhao Y, Su H, Fang L, *et al.* Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties[J]. *Polymer*, 2005, 46(14): 5368-5376.
- [12] Zohuriaan-Mehr M J, Pourjavadi A, Salimi H, *et al.* Protein-and homo poly(amino acid)-based hydrogels with super-swelling properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(8): 655-671.
- [13] Methods for testing uniformity of concrete admixture:GB/T 8077—2000[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2000: 15.
- [14] Method of testing cements-determination of strength: GB/T 17671—1999[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 1999.
- [15] Zhao Yansheng (赵彦生), Li Qiong (李琼), Hu Deng (胡灯), *et al.* Preparation and sensitivity of modified polyaspartic acid/ polyacrylic acid composite water absorbent resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(6): 620-627.
- [16] Yang Bin (杨斌). Polycarboxylate superplasticizer mechanism and application[J]. *Guangxi Quality Supervision Guide Periodical (广西质量监督导报)*, 2010, (6): 42-44.
- [17] Kong F R, Pan L S, Wang C M, *et al.* Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 105: 545-553.
- [18] Guo Y, Ma B, Zhi Z, *et al.* Effect of polyacrylic acid emulsion on fluidity of cement paste[J]. *Colloids & Surfaces A: physicochemical & Engineering Aspects*, 2017. 535: 139-148.
- [19] Yu R, Spiesz P, Brouwers H J H. Development of an eco-friendly ultra-high performance concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2015, 55(1): 383-394.

(上接第 2136 页)

- [7] Zhang M, Zang D, Shi J, *et al.* Superhydrophobic cotton textile with robust composite film and flame retardancy[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(83): 67780-67786.
- [8] Shi Yanlong (石彦龙), Yang Wu (杨武), Feng Xiaojuan (冯晓娟). Fabrication of superhydrophobic-superoleophilic cotton fabric and its application in water-oil separation. [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2015, 36(9): 1724-1729.
- [9] Yang J, Tang Y, Xu J, *et al.* Durable superhydrophobic/superoleophilic epoxy/attapulgite nanocomposite coatings for oil/water separation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 272(8): 285-290.
- [10] Zhou X, Zhang Z, Xu X, *et al.* Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation[J]. *Acs Applied Material Interfaces*, 2013, 5(15): 7208-7214.
- [11] Zhang B T, Liu B L, Deng X B, *et al.* Fabricating superhydrophobic surfaces by molecular accumulation of polysiloxane on the wool textile finishing[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2008, 286(4): 453-457.
- [12] Liu Miao (刘淼), Ma Chunyan (马春彦), Ji Lanxiang (纪兰香), *et al.* Preparation and properties of silicone resin used in the package of LED[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2018, 46(1): 79-81.
- [13] Wen Qiuying, Guo Zhiguang. Recent advances in the fabrication of superhydrophobic surfaces[J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45:1134-1149.
- [14] ZhanYuanyuan (詹媛媛), Liu Yuyun (刘玉云), Lv Jiuan (吕久安), *et al.* Photoresponsive surfaces with controllable wettability[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2015, 27(2): 157-167.
- [15] Sharma P, Rana D, Umar A, *et al.* Iron oxide nanocubes for photocatalytic degradation and antimicrobial applications[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2016, 8(11): 1014-1019.
- [16] Xiao Yaqian (肖雅倩), Xin Binjie (辛斌杰), Chen Zhuoming (陈卓明), *et al.* Review on the development of unidirectional water-transport fibers and fabrics[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology (河北科技大学学报)*, 2017, 38(4): 395-402.
- [17] Hussain U, Younis F, Usman F, *et al.* Comfort and mechanical properties of polyester/bamboo and polyester/cotton blended knitted fabric[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2015, 10(2): 61-69.