

文章编号:1007-9629(2021)04-0858-08

# 混凝土用淀粉基化学功能材料的研究进展和展望

李 彬, 王 玲

(中国建筑材料科学研究总院有限公司 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

**摘要:** 淀粉是一种绿色可再生材料,近几年围绕建材行业需求,以淀粉为原料,通过化学合成制备得到的多种淀粉基化学功能材料展现出良好的性能和巨大的应用潜能. 针对以淀粉基化学功能材料作为黏度改性剂、减水剂、水化温升抑制剂,以及高吸水性材料的相关工作,包括制备方法、作用机理和应用效果进行了综述,并对该研究领域今后的发展方向进行了展望.

**关键词:** 淀粉; 黏度改性剂; 减水剂; 水化温升抑制剂; 高吸水性材料

**中图分类号:** TU528.4

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2021.04.025

## Research Progress and Prospect of Starch-Based Chemical Functional Materials for Concrete

LI Bin, WANG Ling

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** Starch, as a green renewable material has great application potential in building materials. Especially in recent years, many starch-based chemical functional materials had been applied in building materials and exhibited excellent performance. Research progress of starch-based chemical functional materials using as viscosity modifying agent, water reducing agent, temperature rise inhibitor and superabsorbent materials, and their preparation methods, mechanism of function and application effects were summarized. Moreover, the future research direction in this field was also discussed.

**Key words:** starch; viscosity modifying agent; water reducing agent; temperature rise inhibitor; superabsorbent material

淀粉普遍存在于植物的根、茎及果实中,是玉米、小麦、木薯等植物的主要成分<sup>[1-3]</sup>. 自然界中,淀粉作为除纤维素以外储量最大的碳水化合物,其分子结构主要有直链和支链. 直链淀粉是脱水葡萄糖通过  $\alpha$ -1,4 糖苷键连接起来的线性分子链;支链淀粉中脱水葡萄糖除了通过  $\alpha$ -1,4 糖苷键连接起来外,还在分支位置通过  $\alpha$ -1,6 糖苷键连接<sup>[4-5]</sup>. 由于支链淀粉与直链淀粉的聚合度不同,用碘液可以对两者进行区分:支链淀粉遇碘液显紫红色,直链淀粉遇碘液则显深蓝色. 不同来源的淀粉中直链淀粉和

支链淀粉的比例有所不同. 常见的玉米淀粉、木薯淀粉及马铃薯淀粉以支链淀粉为主,其含量为 70%~83%<sup>[6-7]</sup>. 淀粉属于可再生材料,其原料来源丰富、价格低廉,对各种淀粉进行物理改性和化学改性后,可以制备出多种淀粉基新材料<sup>[8-10]</sup>.

化学外加剂的出现和发展促进了混凝土性能的明显提升,如流动性改善、强度和耐久性提升等. 由此,一系列通过外加剂改性研制得到的水泥基复合材料应运而生,如自密实混凝土(SCC)、高性能混凝土(HPC)和超高性能混凝土(UHPC)等. 化学外加

收稿日期:2020-05-11; 修订日期:2020-06-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51961135202)

第一作者:李 彬(1993—),男,河北围场人,中国建筑材料科学研究总院有限公司博士生. E-mail:370358887@qq.com

通讯作者:王 玲(1968—),女,河南信阳人,中国建筑材料科学研究总院有限公司教授级高级工程师,博士生导师,硕士. E-mail:wangling

@cbmamail.com.cn

剂品种繁多,它们大多以石化产品为主要原料,通过溶液聚合、乳液聚合和本体聚合等方法制备得到。

随着社会经济的发展,资源和环境问题日益凸显,人类面临更加严峻的资源短缺问题。解决好资源问题才能实现人类社会的可持续发展。用淀粉替代石化产品原材料制备淀粉基混凝土外加剂,对提升混凝土应用性能具有重要意义。淀粉作为绿色可再生材料,展现出石油资源难以比拟的优势:(1)淀粉基化学功能材料的性能能够与石油基化学功能材料相媲美,同时还具有无毒、无污染的特点;(2)中国拥有丰富的淀粉资源,其中玉米淀粉是中国淀粉产业最大的品类,2019年产量达到3 097.4万t,丰富的淀粉资源也面临着资源过剩的问题,对淀粉进行改性,赋予其新的性能是对过剩资源的“变废为宝”;(3)就市场角度而言,石油价格受国际市场的影响变化幅度较大,而中国作为淀粉大国,淀粉价格相对稳定,随国际市场的波动较小。

本文介绍国内外针对几种淀粉基化学功能材料最新的研究进展,包括淀粉基黏度改性剂、淀粉基减水剂、淀粉基水化温升抑制剂,以及淀粉基高吸水性材料。

## 1 淀粉基黏度改性剂

黏度改性剂(viscosity modifying agent,VMA)是用来提高水泥基胶凝材料黏聚性和稳定性的一类材料。针对混凝土由于配合比不当、骨料级配较差等原因导致的离析、泌水现象,黏度改性剂能够实现混凝土均匀性和稳定性(阻止泌水、离析)的改善。

黏度改性剂常常通过多种作用机制的组合实现对混凝土稳定性的改善:(1)黏度改性剂的亲水端吸附、固定自由水分子,通过溶胀作用增加自身表观体积,增加拌和水的黏度;(2)黏度改性剂分子链相互吸引缠绕,形成网状结构,阻止自由水迁移,增加体系的黏度;(3)水泥浆体中黏度改性剂分子吸附到水泥颗粒的表面,增加水泥颗粒的表观粒径(水膜层厚度)、降低聚合物分子链的移动能力。

淀粉含有大量的活性基团,通过简单的化学改性或者降解就可制备得到淀粉基VMA,其作用机制包含上述3个方面。淀粉基VMA含有大量的羟基亲水基团,水分子常以包膜形式吸附在淀粉基VMA的表面<sup>[11]</sup>,从而提升水溶液的黏度。相比其他常见的VMA(如膨润土和硅灰等),淀粉基VMA由于特殊的分子结构,使添加有淀粉基VMA的浆体具备更好的剪切触变性,在静止或者缓慢转动状态下浆体就具有较大的黏度<sup>[12]</sup>,而在高剪切速率条件

下,淀粉分子发生重排,分子链解缠绕,从而降低溶液黏度,使浆体获得较小的黏度。在实际的工程应用中,可以利用淀粉基VMA的这个特点,通过转化剪切速率实现对浆体黏度的调整,以满足混凝土泵送(泵送前可对混凝土进行高剪切速率的搅拌,以降低浆体的黏度)和自密实混凝土的制备需求。

淀粉醚(羟烷基淀粉、羧甲基淀粉、阳离子淀粉等)是一种淀粉基VMA,常常作为建筑砂浆中的增稠剂。当淀粉醚用量为0.03%~0.05%时就能影响以石膏、水泥和石灰为基料的砂浆稠度,改善砂浆的施工性,提高砂浆抗流挂性,降低湿砂浆的黏着性,延长开放时间等。

淀粉基VMA对浆体黏度和稳定性的影响受多个因素,如凝胶材料种类<sup>[13-14]</sup>、用水量<sup>[15]</sup>、混合方式<sup>[16]</sup>,以及淀粉基黏度改性剂聚合度<sup>[17]</sup>的制约。Lachemi等<sup>[13]</sup>制备了4种多糖VMA,来调节掺有萘系减水剂水泥浆体的黏度,研究发现,当多糖VMA掺量为0.025%~0.075%时,随着多糖VMA掺量的增加,水泥浆体黏度不断增大,离析现象得到明显遏制,同时淀粉基VMA的加入未对水泥浆体的水化造成明显影响。Izaguirre等<sup>[14]</sup>研究发现:当淀粉基VMA掺量在0.3%以内时,石灰浆体的黏度随其掺量增大不断增加,而当淀粉基VMA掺量大于0.3%时,石灰浆体的黏度随其掺量增大而下降;当淀粉基VMA掺量小于0.3%时,淀粉基VMA作为絮凝基团,石灰浆体颗粒的粒径随其掺量的增加不断增大(淀粉基VMA掺量分别为0%和0.15%~0.30%时,对应的颗粒粒径分布分别为10~100 μm和100~1 000 μm),从而提升了浆体的稳定性。

制备特殊性能混凝土时,淀粉基VMA往往与减水剂复配使用,浆体的流动性与稳定性会相互制约,因此淀粉基VMA与减水剂的匹配性至关重要。Lachemi等<sup>[18]</sup>制备自密实混凝土时,发现多糖VMA与减水剂的配比发挥着重要作用,只有在合理的配比条件下才能兼顾浆体的稳定性和流动性。Isik等<sup>[19]</sup>将淀粉醚作为VMA,与聚羧酸减水剂互配使用来制备自密实混凝土,发现淀粉醚的加入能够保证自密实混凝土最小坍落扩展度为600 mm,且不出现分离现象,淀粉醚未对自密实混凝土的强度发展造成不利影响。

## 2 淀粉基减水剂

常见的混凝土减水剂包括木质素磺酸盐类减水剂、萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂及聚羧酸系高性能减水剂等。其分散机理因自身分子结构

不同而异,通常分散机理包括:(1)吸附分散机理 减水剂分子的阴离子基团吸附到水泥颗粒表面,亲水基团朝向水溶液中,使水泥颗粒的表面覆盖一层溶剂化水膜,提升水泥颗粒表面的润湿性,提高新拌混凝土的和易性。(2)静电斥力机理 该类减水剂分子定向吸附到水泥颗粒的表面,亲水基团伸向水溶液中,水泥颗粒的表面带有相同电荷,在静电斥力的作用下,破坏絮凝结构释放水泥颗粒包裹的自由水,提高混凝土的流动度。(3)空间位阻机理 减水剂分子吸附到水泥颗粒表面形成一定厚度的吸附层,吸附层能够使相互靠近的水泥颗粒产生斥力作用,阻止水泥颗粒的团聚,提高混凝土浆体的流动性。

淀粉由于分子链上含有大量羟基,易通过化学反应改性,从而赋予新的性能。关于采用淀粉基减水剂提升混凝土和易性的研究早在20世纪70年代就已开始,常见的淀粉基减水剂包括磺化淀粉<sup>[20-21]</sup>、琥珀酸淀粉酯<sup>[22]</sup>、淀粉磺丙基酯<sup>[23]</sup>和羧甲基淀粉<sup>[24]</sup>等。

与木质素磺酸盐类减水剂和萘系减水剂相比,淀粉基减水剂往往展现出更优越的分散性能。相同掺量条件下掺有磺化淀粉 SS 与萘系减水剂 FDN 的水泥浆体流动度对比如图1所示<sup>[20]</sup>。

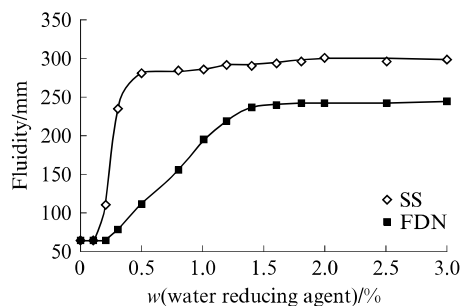


图1 掺不同减水剂水泥浆体的流动度对比  
Fig. 1 Comparison of the fluidity of cement paste with different water reducing agents<sup>[20]</sup>

除此之外,淀粉基减水剂的制备流程也比常见的减水剂更加简便、成本更加低廉。如程发等<sup>[25]</sup>将氯磺酸与少量的二氯甲烷混合制备得到磺化试剂,用磺化试剂喷洒淀粉反应30 min左右,即可得到磺化淀粉减水剂(半干法)。

减水剂最重要的性能就是分散性能,相对分子质量及取代基团的种类是决定淀粉基减水剂分散性能好坏的重要参数。Vieira等<sup>[26]</sup>针对不同相对分子质量改性淀粉的分散性能进行研究,揭示了淀粉基减水剂聚合度对其分散性能的影响。当磺化淀粉分子的重均聚合度为50~230时,减水剂表现出较佳的分散性能(砂浆的流动度可达224 mm以上),而

当其重均聚合度大于500时,减水剂不具备分散性能(相同掺量条件下砂浆流动度低于143 mm)。Jean-Yves系统比较了不同取代基团、不同取代度淀粉基减水剂分散性能的强弱<sup>[23]</sup>,相同掺量条件下,磺化淀粉衍生物表现出更佳的分散性能(当改性淀粉掺量为1%时,琥珀酸淀粉酯、淀粉马来酸酯对应的坍落扩展度在85 mm以内,而磺化淀粉衍生物对应的坍落扩展度在133 mm以上)。

关于淀粉基减水剂的分散机理,Zhang等<sup>[20,22]</sup>通过X射线光电谱(XPS)对比淀粉基减水剂(磺化淀粉)与萘系高效减水剂的Zeta电位和水泥颗粒的吸附层厚度(见表1)后发现,淀粉基减水剂除了通过静电斥力实现分散性能外,其自身较大的空间位阻效应才是具备较强分散性能的根本原因。

表1 磺化淀粉与萘系减水剂在水泥浆体中的Zeta电位和吸附层厚度  
Table 1 Zeta potential and adsorption layer thickness of sulfonated starch and naphthalene superplasticizer

| Type of water reducer        | Zeta potential/mV | Adsorption layer thickness/nm |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| Sulfonate starch             | -25.34            | 5.30                          |
| Naphthalene superplasticizer | -57.01            | 0.58                          |

淀粉基减水剂还常常兼具缓凝性能。不少研究者对淀粉基缓凝型减水剂进行研究,如石从黎<sup>[27]</sup>研究了磺化淀粉的缓凝性能,发现磺化淀粉掺量为0.6%~0.8%时,水泥浆体的流动度最大可达260 mm,且水泥浆体的初凝时间大于15 h;赵平等<sup>[28]</sup>制备了一种淀粉基缓凝减水剂,发现当其掺量为0.3%时,水泥浆体的流动度最大可达270 mm,同时水泥浆体的凝结时间超过24 h。

由于淀粉的树枝状结构具备较大的空间效应,加之淀粉低廉的价格,不少研究者尝试用改性淀粉部分取代聚羧酸高性能减水剂(PCE)<sup>[29]</sup>制备中的大单体,来降低PCE的生产成本,从而扩展淀粉在减水剂领域的应用。曲烈等<sup>[30]</sup>和廖国胜等<sup>[31]</sup>的相关工作见表2。

围绕淀粉基减水剂这一方向已经开展了近50年的研究,但依然处在初级阶段:从制备技术看,还未能实现对淀粉基减水剂分子结构的设计,大部分淀粉基减水剂仅通过简单的化学改性来实现,所得到的淀粉基减水剂性能相对单一;从分散机理研究进展看,目前尚未能明确地表征改性淀粉的结构(改性基团取代的位置、改性后支链淀粉和直链含量等),尚未建立起“树枝”结构与分散性能的关系。目前开发的淀粉基减水剂的减水率仅介于萘系减水剂与聚羧酸减水剂之间,且相关产品标准和应用技术

表 2 淀粉改性 PCE 后的分散性能  
Table 2 Dispersion properties of PCE modified by starch

| Technical solution            | Starch type       | Substitution monomer | Substituted percentage/% | PCE dosage (by mass)/% | Fluidity/mm |
|-------------------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|-------------|
| QU Lie <sup>[30]</sup>        | Sulfonated starch | MPEG                 | 40                       | 0.5                    | 295         |
| LIAO Guosheng <sup>[31]</sup> | Oxidized starch   | TPEG                 | 10                       | 0.3                    | 300         |

Note:MPEG and TPEG are two kinds of polyoxyethylene used as macromonomer during the synthesis of PCE.

规程尚为空白. 以上这些因素导致淀粉基减水剂还未能得到广泛应用.

3 淀粉基水化温升抑制剂

近几年,淀粉基化学功能材料作为水化温升抑制剂(temperature rise inhibitor, TRI)出现在大众视野中,成为淀粉基化学功能材料在建材行业应用的新方向.

温升抑制剂是针对大体积混凝土由于散热较慢所产生的一系列问题而开发的一种新型混凝土外加剂. 混凝土水化过程中温度会持续升高,当散热速率等于水化放热速率时,混凝土温度达到峰值,随后温度下降. 由于温度降低会导致混凝土热收缩,并产生收缩应力,而当热应力大于拉应力时,混凝土就会产

生裂纹<sup>[32-33]</sup>.

在不牺牲混凝土性能、不提高施工难度的前提下,使用温升抑制剂是一种更加简便、相对经济的新措施. 已见报道的温升抑制剂产品有羧基羧酸酯类化合物、缓凝剂与早强剂的复合物<sup>[34]</sup>和淀粉衍生物. 其中的淀粉基水化温升抑制剂常常被误认为是淀粉基缓凝剂,其实二者是有区别的. 图 2 为淀粉基水化温升抑制剂与缓凝剂对水泥水化的影响对比. 由图 2 可见:(1)根据水泥的水化放热速率可以将水泥水化过程分为溶解期、诱导期、加速期及衰退期 4 个阶段<sup>[35-37]</sup>. (2)淀粉基缓凝剂主要影响水泥水化的第 2 阶段(诱导期),而对主要的水化热快速产生阶段——加速期没有明显影响<sup>[38-42]</sup>;淀粉基 TRI 则主要降低加速期的水化放热速率,降低整体水化热的峰值温度.

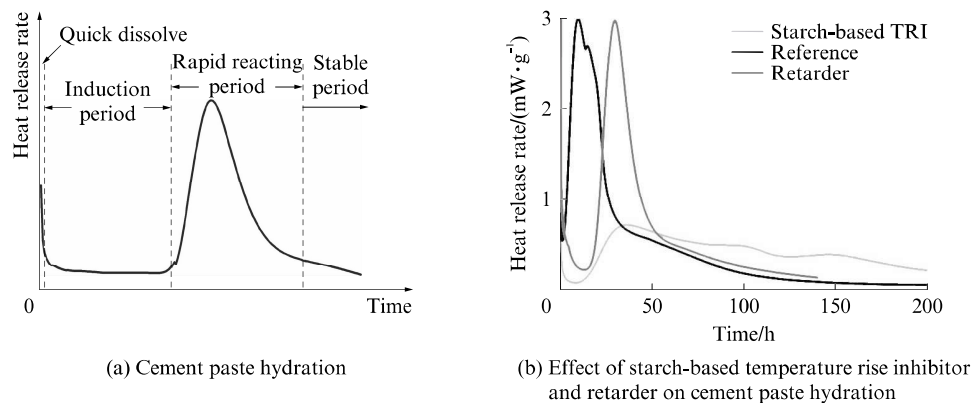


图 2 淀粉基水化温升抑制剂与缓凝剂对水泥水化的影响对比  
Fig. 2 Comparison of the effects of starch-based temperature rise inhibitor and retarder on cement paste hydration<sup>[35-42]</sup>

常见的淀粉基 TRI 是淀粉酸解后得到的低相对分子质量的淀粉<sup>[43-44]</sup>. 研究表明<sup>[45]</sup>,淀粉基 TRI 在不对水泥混凝土强度造成明显影响的条件下,可使水泥水化最大热流量从 2.65 mW/g 降低到 1.51 mW/g,水化热曲线峰值温度从 36 ℃降低到 25 ℃,得到的水泥混凝土 28 d 强度可达空白组的 99%. 图 3 为淀粉基 TRI 水泥孔隙溶液电阻率( $\rho$ )的变化. 由图 3 可见:不同淀粉基 TRI 掺量条件下,水泥浆体水化的第 I 阶段溶解过程所需要的时间没有明显差异,说明淀粉基 TRI 并不能阻止水泥颗粒的溶解过程<sup>[46-47]</sup>;水泥浆体

水化的第 III 阶段电阻率变化率受淀粉基 TRI 的影响最明显;随着淀粉基 TRI 掺量的增加,体系的电阻率随之减小,造成该结果的原因是高硫型水化硫铝酸钙(AFt)与单硫型水化硫铝酸钙(AFm)之间的转换受到明显影响. 为了进一步明确淀粉基 TRI 主要影响的矿物种类,研究者对不同淀粉基 TRI 掺量的水化产物进行 XRD 分析,发现淀粉基 TRI 掺量越大,相同水化时间未水化硅酸三钙(C<sub>3</sub>S)的含量越高,水化产物水化硅酸钙(C-S-H)则越少,淀粉基 TRI 的掺入降低了 C-S-H 的生成速率,减缓了水化放热速率.

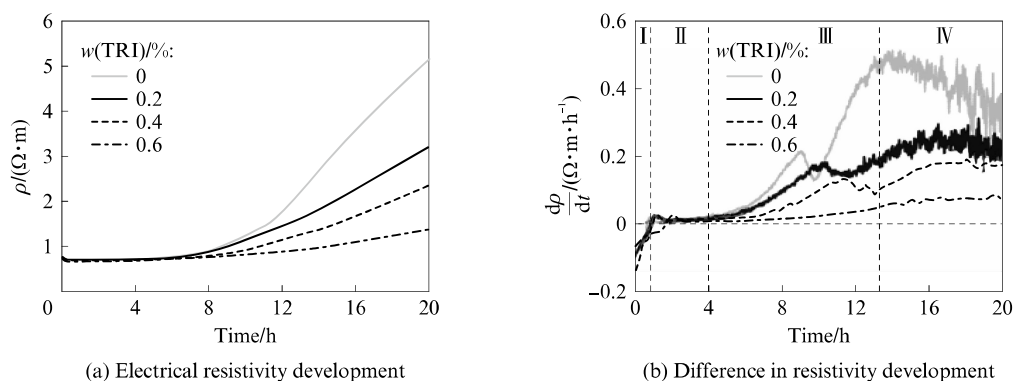


图3 在20℃、不同淀粉基TRI掺量条件下水泥浆体水化过程中浆体的电阻率变化

Fig. 3 Electrical resistivity development of cement paste with different dosages of TRI during hydration at 20 °C<sup>[46-47]</sup>

采用扫描电子显微镜(SEM)追踪水泥浆体的水化过程<sup>[45]</sup>,从微观角度研究分析淀粉基TRI对水泥浆体水化的影响的研究工作也在深入.淀粉基TRI的掺入未对C-S-H的生长造成明显的影响(在相同的水化时间添加淀粉基TRI与未添加淀粉基TRI水泥浆体的水化产物尺度并没有明显区别),但显著影响其密度.具体来说,淀粉基TRI对水泥浆体水化过程的影响可分为以下几步:(1)C-S-H的核(数量很少)刚刚出现在水泥颗粒的表面,部分淀粉基TRI即吸附到水泥颗粒的表面,抑制了C-S-H的成核.(2)C-S-H的核进一步生长,但是剩余的淀粉基TRI会继续吸附到水泥颗粒的表面,抑制C-S-H的成核.(3)进入C-S-H快速生长期,大部分水泥颗粒表面都被针状C-S-H覆盖,吸附到水泥颗粒表面的淀粉基TRI阻止C-S-H在其表面生长,C-S-H只能在其他的C-S-H表面重叠生长,降低了C-S-H在水泥颗粒表面的覆盖率.淀粉基TRI的加入影响了水泥水化产物的成核过程,改变了水泥浆体的水化动力学<sup>[37,48]</sup>.

淀粉基TRI是最近几年才出现的新产品,关于其作用机理依然存在争议,还需要更加全面深入地研究.

#### 4 淀粉基高吸水性材料

现代混凝土对强度、耐久性提出了更高的要求,施工、养护的不当使得开裂的现象比过去更加严重,而产生开裂最主要的原因是混凝土养护后期内部湿度的不足.尤其对于低水胶比的高强度混凝土,其较高的密实性导致养护水分很难从外部进入到混凝土的结构内部,传统的外部养护方法所产生的效果十分有限.针对这个难题,内养护技术应运而生.该技术通过将预先吸收一定水分的内养护材料——高吸

水聚合物(superabsorbent polymers, SAP)分散到水泥基体当中,随着水化的进行,内养护材料释放水分到基体中,提高混凝土的内部湿度,减少自收缩,提升混凝土的抗裂性能<sup>[49-51]</sup>.

现有SAP是一种具有高交联度的水溶胀型高分子,具有较高的吸水率,但价格相对较高.内养护产品SAP的一些技术要求如下:(1)粒径为75~150 μm(100~200目),避免其在混凝土内部引起大体积的气孔而降低混凝土构件的强度;(2)按照在水泥滤液中的吸水率大于10 g/g进行控制;(3)对混凝土的流动性、强度不造成明显的影响(掺入后浆体的流动度大于空白组的70%,7、28 d混凝土强度要大于空白组的80%和90%).

淀粉含有大量亲水基团羟基,可以用来制备高吸水性材料,国内外已有不少相关的报道.常见的淀粉基高吸水性材料包括:淀粉接枝丙烯腈高吸水性材料<sup>[52-53]</sup>、淀粉接枝丙烯酰胺高吸水性材料<sup>[54-55]</sup>、淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺接枝共聚高吸水性材料等<sup>[53,56]</sup>.Berlin等<sup>[57]</sup>以铈盐作为引发剂,实现了接枝淀粉高吸水性材料的制备;柳明珠<sup>[58]</sup>以洋芋淀粉为原料,与丙烯酰胺接枝共聚制备得到淀粉基高吸水性材料,其最大吸水率为1 085 g/g.有研究者利用半互穿网络技术对淀粉基高吸水性材料进行改性<sup>[59]</sup>,例如将淀粉接枝丙烯酸与聚吡咯烷酮互混制备得到半互穿网络高吸水性材料,其吸水率可达2 017.8 g/g;还有研究者通过向淀粉基高吸水性材料分子链引入亲油性单体提升其吸水率,例如引入长链烷烃2-丙烯酰胺基十四烷磺酸钠<sup>[60]</sup>,得到淀粉-丙烯酰胺-长链烷烃高吸水性材料,其吸水率可达2 536.77 g/g.

上述淀粉基高吸水性材料目前主要应用于污水处理、农业及园林等领域<sup>[61-62]</sup>,围绕淀粉基高吸水性

材料作为混凝土内养护材料的相关研究还处于空白阶段.从性能上分析,可以看到它们的吸水率远高于现有SAP的相关技术要求,具有极大的发展潜力.但淀粉基高吸水性材料的耐碱性可能是限制其成为水泥混凝土用SAP的关键因素,因为强碱性的水泥混凝土浆体环境会加速淀粉的糊化,可能会对淀粉基高吸水性材料的结构造成影响.一旦结构被破坏,淀粉基高吸水性材料的高吸水率和保水性能也将随之丧失.因此,还需要进一步探索和研究淀粉基高吸水性材料在水泥混凝土浆体中的适应性,对浆体流动性及混凝土强度的影响等.相信通过研究和改进,淀粉基高吸水性材料会成为一种新的内养护材料.

## 5 水泥混凝土用淀粉基化学功能材料的发展展望

国内外关于淀粉基化学功能材料在建材行业应用的相关研究方兴未艾,成果琳琅满目,证明淀粉基化学功能材料在建材行业具有很大潜力,是一个值得研究的方向.提升淀粉基化学功能材料在建材行业的应用,还需要在以下方面开展研究工作:

(1)建立材料结构与性能的联系,完善淀粉基化学功能材料的作用机理.淀粉基减水剂在水泥浆体中的吸附构型,淀粉的“树枝”结构与其分散性能的联系还未得到直接的表征验证.淀粉基水化温升抑制剂的机理还需深入探明.其难点在于对实际环境中的改性淀粉结构的表征,需要在研究手段上有所突破.

(2)保证淀粉基化学功能材料品质的一致性.淀粉作为一种由直链淀粉和支链淀粉组成的混合物,且支链和直链淀粉的聚合度也只是在一定的范围内,在进行物理或者化学改性时,可能导致淀粉基化学功能材料性能的“参差不齐”.保证淀粉基化学功能材料性能的“一致性”至关重要,可行的措施是通过物理或者化学手段筛选结构类似的淀粉,控制源头淀粉质量均一,配合工艺技术控制,制备出性能一致性满足要求的淀粉基化学功能材料.

(3)提升淀粉基化学功能材料的“目标”性能.随着工程对混凝土性能要求的提升,淀粉基黏度改性剂需要具备与减水剂更佳的“匹配性”(在保证浆体稳定性的同时,尽可能减低对浆体流动性的影响);淀粉基减水剂需要具备更强的分散性能,利用淀粉的特殊结构制备具有超高分散力的新型淀粉基减水剂将是未来的发展方向.

(4)拓宽淀粉基化学功能材料的应用领域.淀粉基高吸水性材料已经展现出作为建材行业内养护材

料的潜力,但性能上还有待进一步开发.开展淀粉基高吸水性材料作为水泥混凝土内养护材料的相关研究,通过选择合适的共聚体以及制备手段,使淀粉基高吸水性材料满足相应内养护材料的技术要求(实现淀粉基高吸水性材料作为混凝土的内养护材料的目标)是淀粉基高吸水性材料的发展方向.

(5)淀粉基化学功能材料的标准化建设.一些已经在建材领域有示范应用的淀粉基化学功能材料,其相关的产品标准和应用技术规程还是空白,简单套用其他产品的相关标准,而未突出其特色性能优势,未明示应用注意事项会限制其推广.下一步可以制定淀粉基化学功能材料专项标准和规程,以标准带动新产品的市场化和应用规模.

## 参考文献:

- [1] ORFORD P D, RING S G, CARROLL V, et al. The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1987, 39(2): 169-177.
- [2] WEI M, ANDERSSON R, XIE G, et al. Properties of cassava stem starch being a new starch resource[J]. *Starch-Stärke*, 2017, 70: 1700125.
- [3] GUEDIRA M, PAULSEN G M. Accumulation of starch in wheat grain under different shoot/root temperatures during maturation[J]. *Functional Plant Biology*, 2002, 29(4): 495-503.
- [4] LIU H, YU L, XIE F, et al. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(3): 357-363.
- [5] CHEN M H, BERGMAN C J. Method for determining the amylose content, molecular weights, and weight-and molar-based distributions of degree of polymerization of amylose and fine-structure of amylopectin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(3): 562-578.
- [6] WILLIAMS V R, WU W T, TSAI H Y, et al. Rice starch, varietal differences in amylose content of rice starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1958, 6(1): 47-48.
- [7] ASZCZAK B W, FORNAL J, VALVERDE S, et al. Pressure-induced changes in the structure of corn starches with different amylose content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 61(2): 132-140.
- [8] MORTEZA G S, MOHAMMAD R S, MEISAM S, et al. Epoxy/starch-modified nano-zinc oxide transparent nanocomposite coatings: A showcase of superior curing behavior[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 115: 143-150.
- [9] NI S, WANG C, BIAN H, et al. Enhancing physical performance and hydrophobicity of paper-based cellulosic material via impregnation with starch and PEI-KH560[J]. *Cellulose*, 2018, 25(2): 1365-1375.
- [10] HAROON M, WANG L, YU H, et al. Chemical modification

- of starch and its application as an adsorbent material[J]. RSC Advances, 2016, 6(82):78264-78285.
- [11] WALTER R. Origin of polysaccharide supramolecular assemblies[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1998:1-13.
- [12] SZCZESNIAK A S. Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications [J]. Food Technology, 1997, 51(2):108.
- [13] LACHEMI M, HOSSAIN K M A, LAMBROS V, et al. Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(2):185-193.
- [14] IZAGUIRRE A, LANAS J, ÁLVAREZ J I. Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(1):222-228.
- [15] KHAYAT K H. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials — An overview [J]. Cement and Concrete Composites, 1998, 20(2):171-188.
- [16] FORTES-REVILLA C, MARTINEZ-REMIREZ S, BLANCO-VARELA M T. Modelling of slaked-lime metacolin mortar engineering characteristics in terms of process variables [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28(5):458-467.
- [17] VIEIRA M, KLEMM D, EINFELDT L, et al. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5):883-890.
- [18] LACHEMI M, HOSSAIN K M A, LAMBROS V, et al. Self-consolidating concrete incorporating new viscosity modifying admixtures [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(6):917-926.
- [19] ISIK I E, OZKUL M H. Utilization of polysaccharides as viscosity modifying agent in self-compacting concrete [J]. Construction and Building Materials, 2014, 72(15):239-247.
- [20] ZHANG D F, JU B Z, ZHANG S F, et al. The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(4):363-368.
- [21] 吴井志, 吕志锋, 余维娜, 等. 改性淀粉制减水剂的机理研究与展望 [J]. 新型建筑材料, 2015, 9:4-7.
- WU Jingzhi, LÜ Zhifeng, SHE Weina, et al. Mechanism and prospect of preparing superplasticizer by modified starch [J]. New Building Materials, 2015, 9:4-7. (in Chinese)
- [22] ZHANG D F, JU B Z, ZHANG S F, et al. The study on the synthesis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1):80-84.
- [23] LUCIE C, PETIT J Y, WIRQUIN E, et al. Synthesis and evaluation of starch-based polymers as potential dispersants in cement pastes and self leveling compounds [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 45:29-38.
- [24] ZHANG D F, JU B Z, ZHANG S F, et al. Dispersing mechanism of carboxymethyl starch as water-reducing agent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(2):486-491.
- [25] 程发, 侯桂丽, 伊长青. 磺化淀粉开发用作新型水泥减水剂的研究 [J]. 精细化工, 2006, 23(7):711-716.
- CHENG Fa, HOU Guili, YI Changqing. Study on the development of sulfonated starch as a new type cement water reducer [J]. Fine Chemicals, 2006, 23(7):711-716. (in Chinese)
- [26] VIEIRA M C, KLEMM D, EINFELDT L, et al. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5):883-890.
- [27] 石从黎. 淀粉基缓凝减水剂的制备及性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- SHI Congli. Study on preparation and performance of starch-based slow-setting water reducer. [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009. (in Chinese)
- [28] 赵平, 严云, 胡志华. 改性淀粉作为混凝土缓凝减水剂的性能研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 2012, 7:1-5.
- ZHAO Ping, YAN Yun, HU Zhihua. Study on properties of modified starch as concrete retarding and water reducer [J]. China Concrete and Cement Products, 2012, 7:1-15. (in Chinese)
- [29] 水亮亮, 杨海静, 孙振平, 等. 聚羧酸减水剂作用机理的研究进展 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1):64-70.
- SHUI Liangliang, YANG Haijing, SUN Zhenping, et al. Research progress on the mechanism of polycarboxylate superplasticizer [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):64-70. (in Chinese)
- [30] 曲烈, 郭磊, 刘红丽, 等. 磺化淀粉-聚羧酸复合减水剂的制备与表征 [J]. 天津城市建设学院学报, 2012, 18(3):210-213.
- QU Lie, GUO Lei, LIU Hongli, et al. Preparation and characterization of sulfonated starch-polycarboxylic acid composite water reducer [J]. Journal of Tianjin Chenjian University, 2012, 18(3):210-213. (in Chinese)
- [31] 廖国胜, 吴琰, 王琰皓. 玉米淀粉改性聚羧酸减水剂实验研究 [J]. 新型建筑材料, 2018(7):139-142.
- LIAO Guosheng, WU Qiong, WANG Yanhao. Experimental study on corn starch modified polycarboxylate superplasticizer [J]. New Building Material, 2018(7):139-142. (in Chinese)
- [32] TOWNSEND C L. Control of cracking in mass concrete structures [J]. A Water Resources Technical Publication Engineering Monograph, 1981, 34:112-130.
- [33] ZHU B F. Thermal stress and temperature control of mass concrete [M]. Oxford: Elsevier, 2014:235-266.
- [34] JUSTNES H, WUYTS F, VAN G D. Hardening retarders for massive concrete [J]. American Concrete Institute, 2008, 41:39-53.
- [35] ZIELENKIEWICZ W, KAMIŃSKI M. A conduction calorimeter for measuring the heat of cement hydration in the initial hydration period [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2001, 65(2):335-340.
- [36] LI L X, XIE Y J, FENG Z W, et al. Cement hydration mechanism and research methods [J]. Concrete, 2011, 6:76-80.
- [37] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78:38-56.
- [38] MITCHELL A W. Starch solubility [J]. Journal of Chemical Education, 1977, 54(2):132.

- [39] SINGH J, SINGH N. Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 63-72.
- [40] SINGH N B. Effect of gluconates on the hydration of cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 1976, 6(4): 455-460.
- [41] RAMACHANDRAN V S, LOWERY M S. Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement [J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 195: 373-387.
- [42] PESCHARD A, GOVIN A, GROSSEAU P, et al. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34 ( 11 ): 2153-2158.
- [43] YAN Y, OUZIA A, YU C, et al. Effect of a novel starch-based temperature rise inhibitor on cement hydration and micro-structure development [J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 129: 105961.
- [44] 吕志锋, 于诚, 余维娜, 等. 淀粉基水泥水化热调控材料的制备及作用机理[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(4): 625-630.  
LÜ Zhifeng, YU Cheng, SHE Weina, et al. Preparation and action mechanism of starch based cement hydration heat regulating materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19 (4): 625-630. (in Chinese)
- [45] ZHANG H, WANG W, LI Q, et al. A starch-based admixture for reduction of hydration heat in cement composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 173: 317-322.
- [46] POINOT T, GOVIN A, GROSSEAU P. Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 44: 69-76.
- [47] POURCHEZ J, GROSSEAU P, RUOT B. Changes in  $C_3S$  hydration in the presence of cellulose ethers [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(2): 179-188.
- [48] OUZIA A, SCRIVENER K. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115: 339-360.
- [49] GORGES M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(6): 865-873.
- [50] VAN VLIERBERGHE S. pH-sensitive superabsorbent polymers: A potential candidate material for self-healing concrete [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(2): 970-979.
- [51] FALIKMAN V. Testing superabsorbent polymer (SAP) sorption properties prior to implementation in concrete: Results of a RILEM Round-Robin Test [J]. *Materials & Structures*, 2018, 51(1): 28.
- [52] TELI M D, MALLICK A. Application of sorghum starch for preparing superabsorbent [J]. *Journal of Polymers and Environment*, 2017, 26(4): 1-11.
- [53] LI T X, LI K, WANG Y M, et al. Effects of gelatinization characteristics on starch-based superabsorbent polymer [J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(Suppl 5): 817-821.
- [54] ZHU B, DONGZHUO M A, QIANKUN H E, et al. Preparation and water absorbency performance of corn straw grafted acrylic acid-acrylamide superabsorbents [J]. *Chemical Industry & Engineering Progress*, 2015, 34(1): 198-202.
- [55] HOSSEINZADEH H, RAMIN S. Magnetic and pH-responsive starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/graphene oxide superabsorbent nanocomposites: One-pot synthesis, characterization, and swelling behavior [J]. *Die Starke*, 2015, 68(3/4): 200-212.
- [56] LU S J, DUAN M L, LIN S B. Synthesis of superabsorbent starch-graft-poly (potassium acrylate-co-acrylamide) and its properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88 (6): 1536-1542.
- [57] BERLIN A A, KRONMAN A G, YANOVSKII D M, et al. A new method for preparation of graft copolymers [J]. *Polymer Science U. S. S. R.*, 1962, 3(3): 508-514.
- [58] 柳明珠. 丙烯酸胺与洋芋淀粉接枝共聚物的合成及其超高吸水性能的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1992, 8(4): 19-20.  
LIU Mingzhu. Study on synthesis and water absorbent of graft copolymer of acrylamide onto potato starch [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1992, 8(4): 19-20. (in Chinese)
- [59] HUO Q, LIU D, ZHAO J, et al. Construction and water absorption capacity of a 3D network-structure starch-g-poly(sodium acrylate)/PVP semi-IPN superabsorbent resin [J]. *Starch-Strärke*, 2017, 69(11): 1700091.
- [60] LAN G, ZHANG M, LIU Y, et al. Synthesis and swelling behavior of super-absorbent soluble starch-g-poly (AM-co-NaAMC14S) through graft copolymerization and hydrolysis [J]. *Starch-Strärke*, 2018, 71: e1800272.
- [61] QIAO D L, LIU H S, YU L, et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 146-154.
- [62] XIAO X, YU L, XIE F, et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 607-616.