

文章编号: 1007-9629(2011)02-0186-05

烯基聚醚型聚羧酸超塑化剂的合成与分散性能

傅乐峰^{1,2}, 邓最亮², 冯中军², 郑柏存¹, 于建国¹

(1. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237; 2. 上海三瑞化学有限公司, 上海 200237)

摘要: 以丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、马来酸酐(MA) 3 种不饱和单体和不同 EO(环氧乙烷)聚合数($n=9\sim 75$)的烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG)大单体聚合成了烯基聚醚型聚羧酸共聚物, 考察了聚合反应中 APEG 转化率的影响因素, 研究了烯基聚醚型聚羧酸共聚物的分子结构及其对水泥净浆的分散能力。结果表明: 当不饱和单体为 AA 或 MA 时, APEG($n=50$) 转化率较高; 当不饱和单体为 MAA 时, APEG($n=50$) 转化率较低; APEG 转化率随其摩尔质量的增大而减小。 n 为 27、50 的 AA-APEG 共聚物具有良好的分散性能, 而带中等长度主链(13.6~15.9 nm)的 AA-APEG 共聚物则具有良好的分散稳定性; AA-APEG 共聚物初始分散性能在一定范围内随不饱和酸(AA)单体量的增大而提高, 而分散稳定性则随不饱和酸(AA)单体量的减小、侧链化程度的增大而提高。

关键词: 聚羧酸; 超塑化剂; 共聚物; 聚醚; 水泥; 分散

中图分类号: TQ421.1; TU528.042.8 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.02.008

Synthesis and Dispersing Properties of Carboxylic Acid Allyl Polyether Type Superplasticizers

FU Le-feng^{1,2}, DENG Zui-liang², FENG Zhong-jun², ZHENG Bai-cun¹, YU Jian-guo¹

(1. School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Sunrise Chemical Co., Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract: Carboxylic acid allyl polyether type copolymers were synthesized by copolymerization of unsaturated monomers like acrylic acid(AA), methacrylic acid(MAA) or maleic anhydride(MA) with allyl polyoxyethylene ether glycol(APEG) macro-monomers with poly(ethylene oxide) chain length(PEOs, n) from 9-75. The effect factors on transfer rate of APEG were examined. The molecular structure of copoly-mers and its dispersing ability to cement paste were also investigated. The results show that APEG($n=50$) has higher transfer rate when it is copolymerized with AA or MA than it has when it is copolymerized with MAA. The transfer rate decreases with increase of molar mass of APEG. AA-APEG copolymers with $n=27, 50$ show better dispersing ability, while AA-APEG copolymers with medium length of backbone(13.6-15.9 nm) have good dispersing stability. In a certain extent, initial dispersing ability of AA-APEG copolymers is improved with the increase of unsaturated acid(AA) monomer, while dispersing stability is improved with decrease of unsaturated acid(AA) monomer and with increase of density of side chain.

Key words: polycarboxylate; superplasticizer; copolymer; polyether; cement; dispersion

含聚氧乙烯侧链、具有梳形结构的聚羧酸超塑化剂具有减水率高、保坍性能好等特点, 适宜配制高强、超高强混凝土和高流动性、自密实混凝土, 成为混凝土外加剂研究开发的热点^[1-2]。

收稿日期: 2009-11-17; 修订日期: 2010-03-18

基金项目: 上海市优秀学科带头人计划项目(08XD14229); 上海市科技启明星计划项目(07QB14048)

第一作者: 傅乐峰(1975—), 男, 浙江诸暨人, 华东理工大学博士生, E-mail: lefeng@ecust.edu.cn

通信作者: 于建国(1960—), 男, 辽宁大连人, 华东理工大学教授, 博士生导师, 博士, E-mail: JGYu@ecust.edu.cn

烯基聚醚型聚羧酸超塑化剂是新一代的聚羧酸超塑化剂^[3],是由含烯基的聚氧乙烯醚活性大单体与不饱和单体(酸、酐)直接聚合而制得的共聚物^[4-6].

烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG)是以烯丙醇为起始剂,通过加成环氧乙烷(EO)而得到的具有聚合活性的大单体.由APEG与马来酸酐等不饱和单体聚合可直接获得具有梳形结构的烯基聚醚型聚羧酸超塑化剂^[4].

本文在前期工作基础上,以丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、马来酸酐(MA)3种不饱和单体和不同EO聚合数($n=9\sim 75$)的APEG大单体聚合成了烯基聚醚型聚羧酸共聚物,然后考察了不饱和单体种类和用量、APEG摩尔质量对聚合反应中APEG转化率的影响,研究了共聚物的分子结构及其对水泥净浆的分散能力.

1 试验

1.1 原料

烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG),科莱恩公司提供.当 n 为9,22,27,34,50,75时,相应APEG的摩尔质量为400,1000,1200,1500,2250,3200 g/mol.

马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、氢氧化钠(NaOH)、过硫酸铵(APS)和3-巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid)均为化学纯;试验用水为蒸馏水.

基准水泥,比表面积为 $322\text{ m}^2/\text{kg}$,北京建筑材料研究院提供.

1.2 合成

将适量的不饱和单体(MA,AA或MAA),APEG和水按照一定配比加入到三口烧瓶中,搅拌溶解.将温度升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后,加入一定量的引发剂APS和3-巯基丙酸,再在该温度下反应2 h.反应完毕,冷却至室温,再加入去离子水,即配制成固含量为20%(质量分数)的共聚物样品.

1.3 性能测试

1.3.1 分散性能

烯基聚醚型聚羧酸共聚物的分散性能按照GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定.无特别注明的情况下,水泥净浆水灰比为0.29(质量比),烯基聚醚型聚羧酸共聚物的掺量(折固)为水泥质量的0.20%.

1.3.2 相对分子质量

将烯基聚醚型聚羧酸共聚物溶于超纯水中,用Waters 1515 HPLC SYSTEM型凝胶渗透色谱(GPC)

仪分析其相对分子质量(以下简称为分子量).

2 结果与讨论

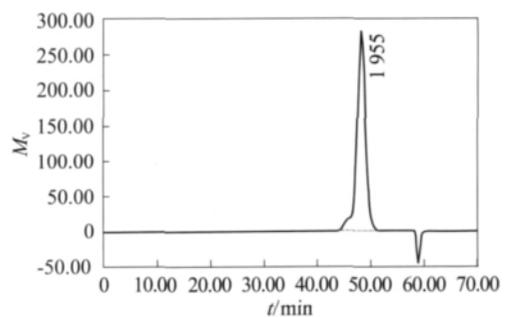
2.1 APEG 转化率

图1(a),(b)分别为摩尔质量为 2250 g/mol 的APEG($n=50$)以及以此大单体合成的烯基聚醚型聚羧酸共聚物样品的GPC谱图.图1中纵坐标为黏均分子量(M_v),横坐标为保留时间,数值代表峰位分子量(M_p).由图1(b)可见3个峰,分别为 $M_p=13284$ 的烯基聚醚型聚羧酸共聚物峰、 $M_p=3975$ 的未参与聚合的APEG大分子杂质峰和 $M_p=1967$ 的未参与聚合的APEG大单体峰.

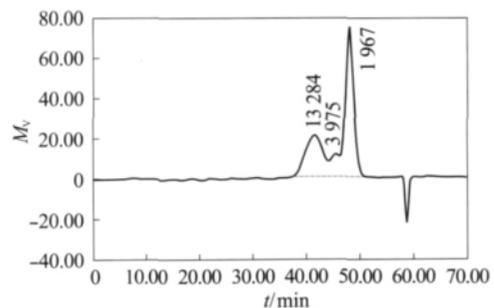
和APEG大单体相比,小分子量的不饱和单体的聚合活性要大得多,因此可以假设不饱和单体已经完全参与聚合反应而转化为聚合物,故大单体APEG转化率 w (质量分数)可以按照以下公式计算:

$$w = \frac{A_{\max} - w_u}{100 - w_u} \times 100\%$$

其中: A_{\max} 为GPC谱图中拥有最大 M_p 值峰的积分面积百分比,即合成得到的烯基聚醚型聚羧酸共聚物的积分面积百分比; w_u 为不饱和单体量(以占总单体投料量计,质量分数).



(a) APEG($n=50$)



(b) Copolymer

图1 APEG和烯基聚醚型聚羧酸共聚物的GPC谱图
Fig.1 GPC analysis of APEG and carboxylic acid allyl polyether type copolymer

表 1 AA-APEG 共聚物的理化性能
Table 1 Physical and chemical properties of AA-APEG copolymers

Sample	n	Mol ratio of AA/APEG ($p:q$)	M_n	m	Length/nm		Fluidity of cement paste/mm	
					Backbone	Side chain	Initial	1.5 h
PCEGY-1	50	12.0 : 1	17 707	5.2	17.0	13.9	200	170
PCEGY-2		10.3 : 1	18 010	6.1	17.4	13.9	220	110
PCEGY-3		8.0 : 1	19 227	7.0	15.9	13.9	180	270
PCEGY-4		6.4 : 1	19 434	7.3	13.6	13.9	140	250
PCEGY-5	27	11.0 : 1	18 457	9.0	27.2	7.5	155	155
PCEGY-6		5.6 : 1	16 513	10.0	16.6	7.5	210	170
PCEGY-7		5.3 : 1	17 227	10.6	16.8	7.5	190	173
PCEGY-8		5.1 : 1	14 698	9.1	14.0	7.5	163	195
PCEGY-9	9	12.3 : 1	13 198	10.0	33.5	2.5	(No flow)	(No flow)
PCEGY-10		5.6 : 1	11 304	13.3	22.1	2.5	(No flow)	(No flow)
PCEGY-11		1.3 : 1	22 445	41.0	23.8	2.5	(No flow)	(No flow)
PCEGY-12		1.9 : 1	8 716	14.8	10.8	2.5	153	(No flow)
PCEGY-13		1.3 : 1	7 800	14.2	8.2	2.5	138	110

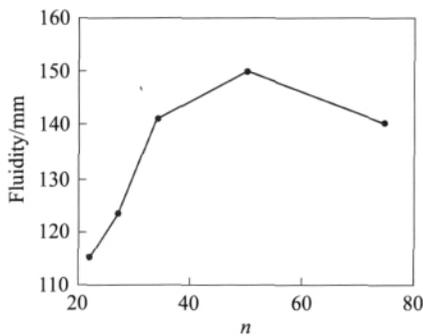


图 5 不同侧链长度 MA-APEG 共聚物对水泥净浆初始流动性的影响

Fig. 5 Effect of MA-APEG copolymers with different side chain length (n) on initial fluidity of cement paste

APEG 共聚物分散能力随着 n 值的增加而提高。但是当 n 继续增加时, MA-APEG 共聚物分散能力反而降低。因此, MA-APEG 共聚物中, 最合适的 n 值为 50。

2.3.2 不饱和单体种类和主链结构单元摩尔比对水泥净浆分散能力的影响

前面的研究已经表明, MAA 与 APEG 共聚反应程度很低。而有关试验结果还表明, MAA-APEG ($n=9$) 共聚物的分散性能非常差, 水泥净浆流动度很小甚至没有任何流动度。因此, MAA 不适合作为与 APEG 共聚的不饱和单体。

从表 1 可以看出: (1) 随着 AA/APEG 摩尔比即不饱和酸单体量的增大, AA-APEG 共聚物的初始分散能力在一定范围内提高; (2) AA-APEG 共聚

物分散稳定性随不饱和酸单体量的减小、侧链化程度的提高而提高。

上述结果与聚羧酸(PCE)超塑化剂的分散吸附理论非常吻合。PCE 的吸附受羧酸基团控制。PCE 吸附是水泥颗粒分散所必须的, 但是水泥浆体高的流动性还与 PCE 分子中侧链的存在及其产生的空间位阻效应相关^[9]。随着 AA/APEG 摩尔比的增大, 共聚物的电荷密度不断增大, 侧链密度即侧链化程度则不断减小。较高的电荷密度可以导致聚羧酸共聚物的快速吸附并提高其在水泥颗粒表面的吸附量, 从而提高聚羧酸超塑化剂的初始分散能力^[10]。而侧链密度的提高则可以增加水泥颗粒分散的空间位阻, 从而提高其分散稳定性。

图 6 为 $n=50$ 时, MA/APEG 摩尔比对水泥净浆分散能力的影响。从图 6 可知: (1) MA/APEG 摩尔比为 1.0~3.0 时, 水泥净浆初始流动度和经时流动度保持都比较好, 表明该类聚合物具有很好的坍落度保持能力^[11]。(2) 掺 MA-APEG 共聚物水泥净浆初始流动性较低。这是因为在水泥水化初期时, MA-APEG 共聚物分子结构上的酸酐并未完全处于解离状态, 共聚物的初始电荷密度并不高, 在水泥颗粒表面的初始吸附并不大, 因此水泥净浆初始流动性较低。但是, 随着水泥水化反应的进行, 酸酐在碱的作用下不断发生解离, 缓慢释放出 $-COO^-$ 离子。随着 PCE 离子强度的增加, 共聚物吸附不断增加, 从而使水泥粒子保持高分散状态^[10]。

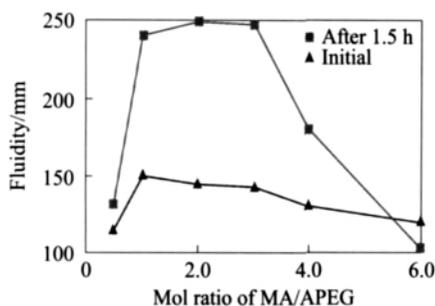


图6 MA/APEG 摩尔比对水泥净浆流动度的影响
Fig.6 Effect of mol ratio of MA/APEG on fluidity of cement paste

3 结论

1. 烯基聚醚型聚羧酸共聚物合成中, APEG 转化率随其摩尔质量的增大而降低.

2. 不饱和单体对 APEG 转化率有重要影响. 当不饱和单体为 AA 或 MA 时, APEG ($n = 50$) 转化率在 70% 左右; 当不饱和单体为 MAA 时, APEG ($n = 50$) 转化率很低, 因此 MAA 不适合用于合成烯基聚醚型聚羧酸共聚物.

3. 烯基聚醚型聚羧酸共聚物对水泥浆体的分散性能取决于其分子结构, 较长的侧链长度有利于其分散性能的提高. 当 $n = 27 \sim 50$ 时, AA-APEG 共聚物具有良好的分散性能; 带中等长度主链 (13.6 ~ 15.9 nm) 的 AA-APEG 共聚物具有良好的分散稳定性.

4. AA-APEG 共聚物初始分散性能在一定范围内随着不饱和酸(AA) 单体量的增大而提高, 而分散稳定性则随着不饱和酸(AA) 单体量的减小、侧链化程度的增大而提高.

参考文献:

[1] KINOSHITA M, NAWAT J, IIDA M, et al. Effect of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains (SP-195) [C]//Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, France: ACI, 2000: 163-179.

[2] COMPARET C, NONAT A, POURCHET S, et al. The molecular parameters and the effect of comb-type superplasticizers on self-compacting concrete: A comparison of comb-type superplasticizer adsorption onto a basic calcium carbonate me-

dium in the presence of sodium sulphate (SP-217) [C]//Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Berlin, Germany: ACI, 2003: 195-209.

- [3] PLANK J. 当今欧洲混凝土外加剂的研究进展 [C]//混凝土外加剂及其应用技术. 北京: 机械工业出版社, 2004: 13-27.
- PLANK J. Current developments on concrete admixtures in Europe [C]//Concrete Admixture and Its Application Technology. Beijing: China Machine Press, 2004: 13-27. (in Chinese)
- [4] 沈军, 傅乐峰, 冯中军, 等. 聚醚基超塑化剂的合成及其性能研究 [J]. 混凝土, 2005(6): 61-64.
- SHEN Jun, FU Le-feng, FENG Zhong-jun, et al. Synthesis and characterization of polyether-type polycarboxylate superplasticizer [J]. Concrete, 2005(6): 61-64. (in Chinese)
- [5] HAMADA D, SATO H, YAMAMURO H, et al. Development of slump-loss controlling agent with mineral setting retardation (SP-217) [C]//Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Berlin, Germany: ACI, 2003: 127-142.
- [6] NAKANISHI H, TAMAKI S, YAGUCHI M, et al. Performance of a multifunctional and multipurpose superplasticizer for concrete (SP-217) [C]//Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Berlin, Germany: ACI, 2003: 327-342.
- [7] WINNEFELD F, BECKER S, PAKUSCH J, et al. Effect of molecular architecture of comb-shaped superplasticizer on their performance in cementitious system [J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(4): 252-262.
- [8] OHTA A, SUGIYAMA T, UOMOTO T. Study of dispersing effect of polycarboxylate-based dispersant on fine particles (SP-195) [C]//Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, France: ACI, 2000: 211-227.
- [9] PLANK J, VLAD D, BRANDL A, et al. Colloidal chemistry examination of the steric of polycarboxylate-type superplasticizers [J]. Cement International, 2005, 3: 100-110.
- [10] FERRAIRI G, CERULLI T, CLEMENTE P, et al. Influence of carboxylic acid-carboxylic ester ratio of carboxylic acid ester superplasticizer on characteristics of cement mixtures (SP-195) [C]//Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice, France: ACI, 2000: 505-519.
- [11] MADER U, SCHOBER I, WOMBACHER F, et al. Polycarboxylate polymers and blends in different cement [J]. Cement, Concrete and Aggregates, 2004, 26(2): 110-114.