

聚羧酸高效减水剂的结构与性能关系研究

冯中军, 傅乐峰, 沈 军, 季春伟, 俞明辉, 郑柏存

(上海三瑞化学有限公司, 上海 200233)

摘要:以过硫酸铵和双氧水为复合引发体系, 采用不饱和单体直接共聚, 得到一类主链为羧基、酯基、酰胺基, 侧链为聚乙二醇醚基的新型聚羧酸高效减水剂, 研究了共聚物的结构对分散性能的影响。

关键词:聚羧酸; 高效减水剂; 超塑化剂

中图分类号: TU528.042 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-1672(2006)02-0039-04

Relationship between Structures and Properties of High Range Polycarboxylate Water Reducer / Feng Zhong-jun et al // Shanghai Sunrise Chemical Co.Ltd.,

Abstract: Based on hydrogen peroxide and ammonium persulfate as compounded initiating system, unsaturated vinyl monomers were used to directly copolymerize a new high range polycarboxylate water reducer structured in carboxyl, esterquat and amido as main chain and in polyethylene glycol ether as side chain. Effects of structure of the copolymer on its dispersancy were studied.

Key Words: polycarboxylate; high range water reducer; superplasticizer

1 前言

近年来, 混凝土外加剂的研究与生产日趋向高性能、无污染方向发展。聚羧酸高效减水剂由于减水率高、保坍性能好、强度增长快, 适宜配制高强、超高强混凝土、高流动性及自密实混凝土, 成为国内外混凝土外加剂研究开发的热点^[1,2]。

高效减水剂的作用机理主要基于两个理论, 即静电斥力学说和空间位阻学说。静电斥力学说以 DLVO 溶液分散与凝聚理论为基础, 认为高效减水剂吸附在水泥颗粒上, 产生较强的静电斥力的作用, 从而使团聚的水泥颗粒得以分散, 赋予浆体优良的工作性。空间位阻学说以 Mackor 熵效应理论为基础, 认为空间位阻作用取决于高效减水剂的结构和吸附形态或者吸附层厚度等^[3]。

聚羧酸高效减水剂的分子结构呈梳形, 特点是主链上带多个活性基团, 并且极性较强; 侧链带有亲水的活性基团, 并且链较长、数量多; 疏水基团的分子链段较短, 数量也少^[4]。聚羧酸高效减水剂的代表产物很多, 但其结构都基本上遵循一定的规则, 即: 在梳型聚合物主链上引入一定比例的官能团, 如羧基(-COOH)、磺酸基(-SO₃H)等来提供电荷斥力; 在支链上引入长短不同的聚氧烷基醚类侧链, 其醚键的氧与水分子形成强力的氢键, 并形成溶剂化的立体保护膜, 该保护膜既具有分散性, 又具有分散保持性; 通过调整聚合物主链上各官能团

的相对比例、聚合物主链和接枝侧链长度以及接枝数量的多少, 达到结构平衡的目的。聚羧酸减水剂进入水泥-水体系中, 疏水的主链立即吸附在水泥粒子表面并改变其表面的 ξ 电位, 起到静电斥力的作用; 亲水的侧链伸向水溶液, 形成溶剂化的保护膜, 起到空间位阻的作用并传递一定的静电斥力^[5]。

以上述理论为指导, 本研究运用高分子设计原理, 以过硫酸铵和双氧水为复合引发体系, 采用烯丙基聚乙二醇、甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酰胺等不饱和单体为原料直接共聚, 合成了一类新型聚羧酸高效减水剂, 并讨论了聚合物分子的主链结构、各官能团的种类及数量、侧链长度等对分散性能及分散保持能力的影响。

2 聚羧酸减水剂的制备与性能测试

2.1 聚羧酸减水剂的制备

2.1.1 主要原料

烯丙基聚乙二醇(AEO- n , n 为环氧乙烷EO重复单元的摩尔数), 工业级; 甲氧基聚乙二醇($n=9$)丙烯酸酯(Mpeg-9-A), 进口; 丙烯酸(AA), 化学纯; 丙烯酰胺(AM), 化学纯; 丙烯酸甲酯(MA), 工业级; 链转移剂, 试剂级; 过硫酸铵、30% 双氧水、NaOH 均为试剂级。

2.1.2 实验方法

向装有温度计、搅拌棒、滴液漏斗、回流冷凝器的四口烧瓶中加入烯丙基聚乙二醇和部分去离子

水, 搅拌升温至85℃左右, 分别滴加单体水溶液、链转移剂和复合引发剂(由过硫酸铵与30%双氧水复配而成), 控制滴加时间在2.5 h左右, 保温1 h, 降温至45℃, 加入30%NaOH中和至PH7.0左右, 得无色或浅黄色透明液体, 加水稀释至固含量为22%, 得到聚羧酸减水剂, 代号SP。

2.1.3 聚羧酸减水剂配比的正交设计

控制复合引发剂和链转移剂用量不变, 在加料顺序、反应温度、反应时间、物料总浓度等反应条件固定下, 通过改变各种反应单体的摩尔比以及烯丙基聚乙二醇的聚合度, 制备一系列具有不同结构的聚羧酸减水剂(如图1所示)。通过测试其在水泥上的分散性及分散保持性来研究各因素对聚羧酸减水剂性能的影响。实验方案见表1。

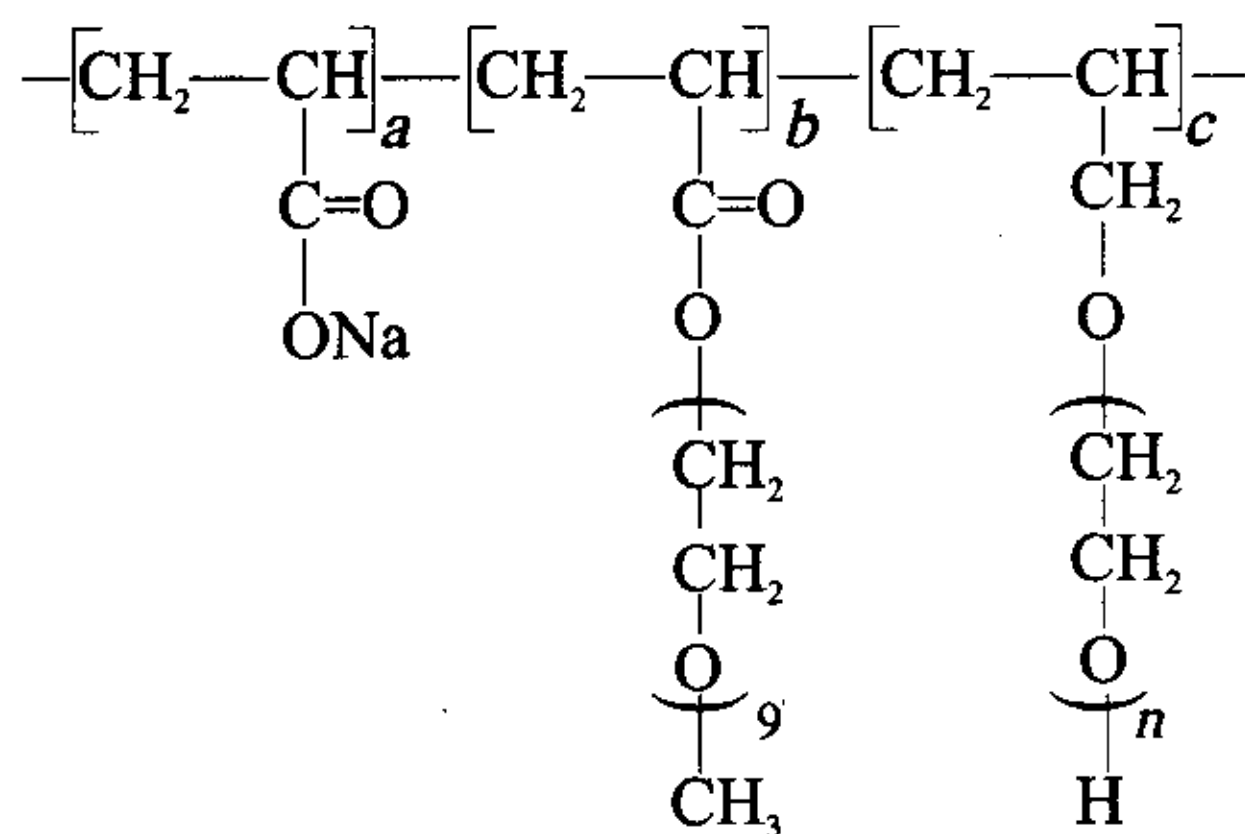


图1 聚羧酸减水剂的分子结构示意图

2.1.4 聚羧酸减水剂的主链优化

根据正交试验结果, 在聚羧酸减水剂主链上分别引入酰胺基、酯基等活性基团, 进一步优化聚羧酸减水剂的主链结构。

2.2 性能测试

2.2.1 测试用原材料

水泥: 联合P.O.42.5级, 上海联合水泥有限公司;

石子: 碎石, 粒径5~25 mm, 连续粒级, 空隙率43.6%;

中砂: 细度模数2.9, 含泥量0.4%。

表1 聚羧酸减水剂配比正交设计表 $L_9(3^4)$

	水平1	水平2	水平3
AA的摩尔比(a)	5.0	7.5	10.0
Mpeg-9-A的摩尔比(b)	0	1.0	2.0
AEO的摩尔比(c)	1.0	1.25	1.50
侧链聚合度(n)	25	35	50

2.2.2 测试方法

按照GB/T 8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定净浆流动度;

按照GB 8076-1997《混凝土外加剂》测定减水率、抗压强度比;

按照JC 473-2001《混凝土泵送剂》标准测定减水率、混凝土坍落度损失。

3 结果与讨论

3.1 正交实验结果与分析

SP聚羧酸减水剂的固含量为22%, 掺量为水泥重量的1.0%, 水灰比为0.29。测试水泥净浆的初始流动度与60分钟后的净浆流动度, 实验结果及分析见表2、表3、表4。

表2 聚羧酸减水剂的正交实验方案与结果

编号	AA的摩尔比	Mpeg-9-A的摩尔比	AEO的摩尔比	AEO的聚合度	净浆流动度/mm	
					初始	60min
SP-1	5.0	0	1.0	25	255	165
SP-2	5.0	1.0	1.25	35	260	220
SP-3	5.0	2.0	1.5	50	245	205
SP-4	7.5	0	1.25	50	265	195
SP-5	7.5	1.0	1.5	25	250	215
SP-6	7.5	2.0	1.0	35	270	240
SP-7	10.0	0	1.5	35	265	200
SP-8	10.0	1.0	1.0	50	255	225
SP-9	10.0	2.0	1.25	25	250	220

表3 极差分析计算结果(初始流动度)

	AA的摩尔比	Mpeg-9-A的摩尔比	AEO的摩尔比	AEO的聚合度
均值1	253.333	261.667	260.000	251.667
均值2	261.667	255.000	258.333	265.000
均值3	256.667	255.000	253.333	255.000
极差	8.334	6.667	6.667	13.333

表4 极差分析计算结果(60 min 流动度)

	AA的摩尔比	Mpeg-9-A的摩尔比	AEO的摩尔比	AEO的聚合度
均值1	196.667	186.667	210.000	200.000
均值2	216.667	220.000	211.667	220.000
均值3	215.000	221.667	206.667	208.333
极差	20.000	35.000	5.000	20.000

比较四个因素对聚羧酸减水剂分散性能的影响情况, 影响水泥净浆初始流动度的最大因素是D(烯丙基聚乙二醇的聚合度), 最佳聚合度为35; 其次是因素A(丙烯酸的摩尔比), 最佳用量是7.5 mol; 因素B(甲氧基聚乙二醇(n=9)丙烯酸酯的摩尔比)和因素C(烯丙基聚乙二醇的摩尔比)极差相当, 最佳用量分别为0 mol、1.0 mol。

比较四个因素对聚羧酸减水剂分散保持性能的影响情况, 影响水泥净浆60分钟流动度的最大因素

是B(甲氧基聚乙二醇($n=9$)丙烯酸酯的摩尔比), 最佳用量是 2.0 mol; 因素 A(丙烯酸的摩尔比)和因素 D(烯丙基聚乙二醇的聚合度)极差相当, 因素A最佳用量是 7.5 mol, 因素D最佳聚合度为 35; 最后是因素 C(烯丙基聚乙二醇的摩尔比), 最佳用量为 1.25 mol.

3.2 不同主链结构对水泥净浆流动度的影响

根据正交实验结果, 在聚羧酸减水剂主链上分别引入酰胺基、酯基等活性基团, 进一步优化聚羧酸减水剂的主链结构, 考察不同主链结构对水泥分散性及分散稳定性能的影响。

从表5可以看出, 通过调整聚羧酸减水剂的主链结构, 改善聚合物分子的亲水亲油平衡, 可以进

一步改进聚羧酸减水剂的分散性能及分散保持性能。在聚羧酸减水剂的主链上引入适量的酰胺基团有利于增加聚羧酸减水剂的分散保持性能; 引入酯基则可以分为两种情况: 在 SP-10 的基础上引入酯基有利于提高聚羧酸减水剂的分散保持性能, 而在 SP-14 上引入酯基则大大降低了聚羧酸减水剂的分散性能。

3.3 混凝土实验

3.3.1 按 GB 8076-1997 方法测定的减水率及抗压强度比 (见表6)

3.3.2 按 JC 473-2001 建议配比测定的减水率及坍落度损失 (见表7)

表5 不同主链结构对水泥净浆流动度的影响

编号	AA的 摩尔比	Mpeg-9-A的 摩尔比	AEO的 摩尔比	AEO的 聚合度	引入基团	净浆流动度/mm	
						初始	60 min
SP-10	7.5	0	1.0	35	/	270	210
SP-11	7.5	0	1.0	35	酰胺基	260	230
SP-12	7.5	0	1.0	35	酯基	265	225
SP-13	7.5	0	1.0	35	酰胺基+酯基	265	240
SP-14	7.5	2.0	1.25	35	/	270	250
SP-15	7.5	2.0	1.25	35	酰胺基	265	260
SP-16	7.5	2.0	1.25	35	酯基	240	230
SP-17	7.5	2.0	1.25	35	酰胺基+酯基	245	235

表6 按 GB8076-1997 方法测定的减水率及抗压强度比

减水剂	水	水泥	掺量	坍落度/mm	减水率/%	抗压强度及抗压强度比		
						R1	R7	R28
基准	190	330	/	95	/	8.6/100	29.0/100	47.2/100
SP-10	155	330	3.63/1.1	90	18.4	16.0/186	50.4/174	62.8/133
SP-13	151	330	3.63/1.1	85	20.5	18.5/215	56.8/196	67.0/142
SP-14	149	330	3.63/1.1	95	21.6	17.5/204	53.1/183	64.2/136
SP-15	150	330	3.63/1.1	100	21.1	16.5/192	56.3/194	69.4/147

表7 按 JC473-2001 建议配比测定的减水率及坍落度损失

减水剂	水	水泥	掺量	坍落度/mm	减水率/%	经时坍落度/mm		
						30 min	60 min	120 min
基准	220	390	/	210	/	190	135	/
SP-10	171	390	3.63/1.1	205	22.3	185	140	95
SP-13	168	390	3.63/1.1	210	23.6	195	155	110
SP-14	161	390	3.63/1.1	200	26.8	195	175	130
SP-15	164	390	3.63/1.1	215	25.5	210	190	175

4 结论

(1) 在水溶液中, 以过硫酸铵和双氧水为复合引发体系, 采用烯丙基聚乙二醇、丙烯酸等不饱和单体直接共聚, 合成了一类具有疏型分子结构的聚

羧酸高效减水剂。

(2) 正交实验结果表明, 影响水泥净浆初始流动度的最大因素是烯丙基聚乙二醇的聚合度, 其次是丙烯酸的摩尔比; 影响水泥净浆流动度保持的最

大因素是甲氧基聚乙二醇($n=9$)丙烯酸酯的摩尔比,其次是丙烯酸的摩尔比和烯丙基聚乙二醇的聚合度。

(3) 通过调整聚羧酸减水剂的主链结构,改善聚合物分子的亲水亲油平衡,可以进一步改进聚羧酸减水剂的分散性能及分散保持性能。

(4) 水泥净浆流动度以及混凝土减水率的测定表明,本研究制备的聚羧酸减水剂对水泥粒子具有较好的分散作用。当掺量为水泥重量的1.0%(固含量22%),水泥净浆流动度达到270 mm;掺量为水泥重量的1.1%时,混凝土减水率分别达到21.6%(按GB 8076-1997测减水率)和26.8%(按JC 473-2001测减水率)。

(上接第14页)

PVC共混比宜为70/30。

昆明理工大学的刘如燕等研究了不同界面处理剂对废弃物复合材料性能的影响,并使用现代测试方法(红外光谱)对其进行初步探讨。处理剂包括钛酸脂偶联剂、硅烷偶联剂等,经过处理后材料性能明显提高,同时实验结果表明丙烯酸单独使用时不能改善复合材料的界面,当辅以DCP时,能很好地改善界面粘结情况提高复合材料性能。

我国木材综合利用水平与发达国家相比,差距还很大,至今只有一小部分得到利用,大部分被丢弃,造成一定的环境污染。因此,若能将我国目前尚不能形成规模处理的废旧材料制成高附加值的木材替代品,可以减少污染,节省木材,而且木塑复合材料比塑料价格便宜,从而降低成本。

我国的木塑复合材料制品的生产一直没有形成工业化生产,产量较低,产品档次也比较低。目前国内一些企业正着手引进国外木塑材料生产的先进技术。木塑复合材料主要的发展趋势是木塑复合材料微发泡技术、大型宽幅较厚的板材制品等成套设备及制品成型技术的开发,改善木塑制品应用中存在的诸如密度大、尺寸不能满足实际需要等问题,不断扩大木塑制品的应用领域。

4 木塑复合材料研究的关键问题

木塑材料的制造关键技术是如何保证木粉的高填充量,木粉填充量高达80%~90%,以达到制品有较低的生产成本和较高的使用性能。作为在高填充量的前提下如何确保材料有高的流动性和渗透性从而能促使热塑熔胶能充分粘接木粉,达到共同复合

参考文献:

- [1] 刘治猛,罗远芳,刘煜平,等.新型聚羧酸类高效减水剂的合成及性能研究[J].化学建材,2003,(4):15-18.
- [2] 廖国胜,马保国,谭洪波,等.聚羧酸盐疏状共聚物混凝土高性能减水剂构性关系研究[C].混凝土外加剂及其应用技术会议论文集,2004,机械工业出版社.
- [3] 钟卓尔,孙日圣,郭震,等.聚羧酸系高效减水剂的研究开发[J].江西化工,2003,(3):11-13.
- [4] 李崇智,李永德,冯乃谦.聚羧酸系高性能减水剂的研制及其性能[J].混凝土与水泥制品,2002,(2):3-6.
- [5] 何廷树,詹美洲,宋学锋.从混凝土减水剂作用机理看高效减水剂的合成与复合方法[J].混凝土,2002,(1):24-28.

收稿日期: 2005-10-11

作者简介: 冯中军,工程师,单位地址:(200233)上海市漕河泾经济技术开发区桂平路680号,联系电话:021-64770899-833, E-mail: fengzhj0559@hotmail.com

的力学性能及其他方面的使用性能。主要解决如下几个方面的问题:

(1) 原材料(塑料、木粉种类)的选择及如何提高塑料与木粉之间界面结合力。两相复合界面往往成为应力集中区,因此提高复合材料力学性能的关键是提高界面的相容性。

(2) 制品的成型设备及成型工艺——如何提高木粉在体系中共混分散的能力及建立足够的成型压力。

(3) 成型模具的设计与冷却定型技术,是产品质量与产量提高的关键因素。

参考文献:

- [1] R.G.Raj and B.V. Kokta, Polym. Eng. Sci., 1991, 31(18): 1358-1362.
- [2] B.V. Kokta, D. Maldas, C. Daneault, etc., Composites of Poly(Vinyl Chloride) and Wood Fibers. Part ii: Effect of Chemical Treatment[J]. Polym. Compos., 1990, 11(2): 84-89.
- [3] Laurent M. Matuana, Chul. B. Park, Effect of Surface on the Adhesion Between PVC and Wood Veneer Laminates[J]. Polym. Eng. and Scien., 1998, 38(5): 765-773.
- [4] K.L. Yam, B.K. Gogoi, C.C. Lai, and S.E. Selke, Polym. Eng. Sci., 1990, 30(11): 693-699.
- [5] 方征平,蔡国平,等.EAA对LLDPE/木粉复合材料的改性[J].中国塑料,1999,13(11):44-46.
- [6] 杨鸣波,李忠明,等.秸秆/聚氯乙烯复合材料的初步研究[J].材料科学与工程,2000,18(4):27-29.
- [7] 廖兵.废旧塑料回收利用技术的现状及发展趋势[C].塑料加工技术及装备发展战略研讨会论文集,2001,310-313.
- [8] 刘惠伦,等.剑麻短纤维补强环氧化天然橡胶/PVC复合材料性能的研究[J].橡胶工业,2000,(47).

收稿日期: 2005-10-27

作者简介: 方晓钟,单位地址:安徽省合肥市包河工业园内安徽国风木塑科技有限公司, E-mail: fxzh26@163.com