

酯类聚羧酸系减水剂的合成与性能研究

周科利¹, 冯中军^{1,2}, 傅乐峰¹, 郑柏存², 邓最亮¹, 孔凡桃¹

(1.上海三瑞高分子材料有限公司, 上海 200232;

2.上海三瑞化学有限公司, 上海 200232)

摘要 采用酯化工艺合成了一种含聚醚长链的聚乙二醇单甲醚单甲基丙烯酸酯(MPEGMAA), 以此大单体和丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙基磺酸钠(SAS)、马来酸酐(MAn)等进行自由基聚合, 合成了酯类聚羧酸系减水剂。并确定了合成该类减水剂的最佳配比为 $n(\text{AA}):n(\text{MAA}):n(\text{MPEG600MAA}):n(\text{MAn}):n(\text{SAS})=10.5:3.5:7.0:2.0:7.0$, 引发剂过硫酸铵用量为 1.0%。当减水剂掺量为 0.25% 时, 水泥净浆初始流动度为 345 mm, 120 min 内水泥净浆流动度基本无损失。

关键词 酯类大单体 聚羧酸系减水剂 流动度 ζ 电位

中图分类号: TU528.042.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-702X(2012)02-0034-04

The research on the synthesis and performance of ester type polycarboxylic superplasticizer

ZHOU Keli¹, FENG Zhongjun^{1,2}, FU Lefeng¹, ZHENG Baicun², DENG Zuiliang¹, KONG Fantao¹

(1. Shanghai Sunrise Polymer Material Co. Ltd, Shanghai 200232, China;

2. Shanghai Sunrise Chemical Co. Ltd, Shanghai 200232, China)

Abstract A methoxyl polyethylene glycol ether methyl acrylate(MPEGMAA) was synthesized by using an esterification reaction technique. The novel polycarboxylic superplasticizers were prepared by copolymerizing of MPEGMAA acrylic acid(AA) α -methylacrylic acid(MAA) sodium alkyl sulfonate(SAS) and maleic anhydride(MAn). The optimum parameter of synthesizing this type of polycarboxylic superplasticizer was $n(\text{AA}):n(\text{MAA}):n(\text{MPEG600MAA}):n(\text{MAn}):n(\text{SAS})=10.5:3.5:7.0:2.0:7.0$, the dosage of initiator was 1.0%. At its usage of 0.25wt% the fluidity of cement grout can attain 345 mm and there was no loss within 120 minutes.

Key words ester macromonomer polycarboxylic superplasticizer fluidity ζ potential

0 前言

减水剂是重要的混凝土外加剂之一, 随着现代混凝土施工要求的不断提高, 高性能多功能化减水剂的开发成为国内外混凝土外加剂领域研究的热点。聚羧酸系减水剂以其减水率高、掺量低、保坍性好等优点而越来越受到关注^[1-3]。

聚羧酸系减水剂分子结构自由度大, 制造技术上可控制的参数多, 具有较大的高性能化潜力。本文从聚羧酸系减水剂的化学结构、主要作用机理(DLVO 静电力学说和 Mackor 空间位阻效应)、结构与性能的关系出发, 根据高分子科学

“分子设计”原理, 以经济环保为原则, 采用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、烯丙基磺酸钠、聚乙二醇单甲醚等, 合成了一种具有高分散性的聚羧酸系减水剂。

1 试验

1.1 主要原料与仪器设备

丙烯酸(AA): 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 甲基丙烯酸(MAA): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 对苯二酚、马来酸酐(MAn): 分析纯, 天津光复精细化工研究所; 对甲苯磺酸: 分析纯, 汕头西陇化工有限公司; 甲氧基聚乙二醇单甲醚(MPEG): 进口; 烯丙基磺酸钠(SAS): 分析纯, 江苏好友精细化工有限公司; 过硫酸铵: 分析纯, 天津博迪精细化工有限公司; 萘系减水剂(N): 工业级, 市售; 传统酯类聚羧酸系减水剂(OPC): 市售工业产品; 基准水泥, 北京兴发水泥有限公司。

水泥净浆搅拌机: WQF-300 型 FTIR 光谱仪, 北京瑞利分析仪器公司, 扫描范围 4000~500 cm^{-1} , 32 次扫描, 分辨率 2

基金项目: 上海市科技启明星计划项目(09QB1402700);

国家科技部创新基金项目(11C26113101172)

收稿日期: 2011-09-05 修订日期: 2011-11-22

作者简介: 周科利, 男, 1984 年生, 山东青岛人, 硕士, 工程师, 研究方向: 功能高分子与化学建材。

cm⁻¹; JS94H2 电泳仪。

1.2 酯类大单体的合成

在三颈圆底烧瓶中依次按配比加入 MAA、MPEG、催化剂、阻聚剂,在接触空气的状态下加热并搅拌一段时间,升温至 100℃,加入为原料总质量 1/2 的甲苯,密封,通入氮气,升温 125℃,采用带水器将水分离出,反应一定时间,减压蒸馏去除甲苯和未反应完的 MAA,得酯类大单体(MPEGMAA),冷却至室温,备用。

1.3 聚羧酸减水剂 PCE-1 的合成

将所合成的大单体(MPEGMAA)与 AA、MAA、过硫酸铵(引发剂)用去离子水配成一定浓度的溶液,将装有冷凝管的四颈瓶装入 MAn 和 SAS 的水溶液,油浴加热到 75℃,分别均匀地滴加其它单体混合溶液与引发剂溶液,单体滴加时间为 2.5 h,引发剂滴加时间为 3 h,搅拌反应。待滴加完毕后,75℃ 恒温反应 1 h,升高温度到 85℃,保温反应 1 h。整个过程氮气保护。反应结束后,将产物用氢氧化钠溶液中和至 pH 值=7,得聚羧酸减水剂 PCE-1,测固体含量,备用。

1.4 测试与表征

1.4.1 减水剂结构的红外表征

将少量减水剂样品水溶液涂在单晶硅片上,烘干后进行红外光谱测试分析。

1.4.2 水泥浆体的 ζ 电位测试

将减水剂配成 0.2% 的水溶液,然后将水泥掺入溶液中,W/C 为 100,取悬浮液测水泥颗粒的 ζ 电位。

1.4.3 水泥净浆流动性测试

按 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试,减水剂的掺量均按固体份计,W/C 为 0.29。

2 结果与讨论

参照国内外有关聚羧酸系减水剂的合成工艺方法,以 AA 和 MAA 作为合成聚羧酸系减水剂主链骨架的原料,MAn 活性较低,可以调节主链上官能团的分布,并提供有效吸附基团羧基,SAS 提供能增强减水剂分子与水泥粒子作用的磺酸基团,并起到链转移剂的作用,且该单体可以调节主链结构上的羧基和聚醚长链的分布,减少侧链的缠结,增强减水剂分子与水泥粒子之间的作用;含聚醚长链大单体能显著提高减水剂的分散性及分散保持性,在 PCE-1 中最终选用较低分子质量的 MPEG600,通过调整单体的配比,该分子质量的侧链既能起到空间位阻作用,又能避免缠结,在该体系中对水泥粒子的分散更有效。聚羧酸系减水剂 PCE-1 的分子结构如图 1 所示。

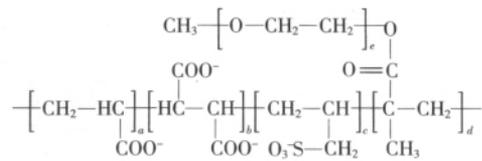


图 1 PCE-1 的分子结构示意图

2.1 引发剂用量对减水剂性能的影响

聚羧酸系减水剂分子为梳型结构,其分子量及其分布直接影响聚合物的性能。主分子链过短,所含功能团较少,吸附和空间位阻作用弱,分散性能较差;分子链较长,则官能团分布较多,吸附水泥粒子较多而造成粒子团聚,依然影响分散性能。所以适宜的分子质量可以使其分散性能更好^[4]。本试验采用过硫酸铵为引发剂,其它试验条件相同,研究了不同引发剂用量对减水剂分散性的影响,引发剂用量按其占反应单体的质量分数计算,试验结果见图 2。

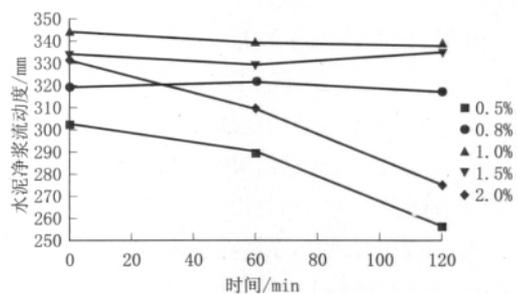


图 2 引发剂用量对减水剂分散性的影响

在该体系中,引发剂的分解有一部分用来引发单体,还有一部分被氧气消耗掉或补偿体系中残留的阻聚剂。引发剂浓度较低时,剩余的引发剂过少,只有较高活性的 AA 和 MAA 可聚合,大单体和其它单体则聚合不完全,共聚物分散作用不理想。继续提高引发剂的用量,MPEGMAA、SAS、MAn 等低活性单体聚合量增加,利于与 MAA、AA 等形成多元共聚物,分子链会呈理想的梳型结构。但是,根据自由基共聚原理,引发剂的浓度过高会导致分子量过低,对分散性保持产生不利影响^[5];另外,引发剂用量过大时,引发剂残基太多,对特性黏数也有影响^[6]。

从图 2 可以看出,随着引发剂用量的增大,掺加 PCE-1 的水泥净浆流动度先增大后减小,除引发剂用量为 0.5%、2.0% 的减水剂样品对水泥的分散性保持较差外,其余样品对水泥的分散保持性较好。最佳引发剂用量为 1.0%,此时,聚合物具有最好的分散性能,同时 2 h 内水泥流动度基本无损失。

2.2 磺酸基含量对减水剂性能的影响

在聚羧酸减水剂中引入—SO₃⁻可以提高聚合物对水泥粒子的分散性^[7]。其它条件不变,SAS 用量对水泥净浆流动度的影响见图 3。

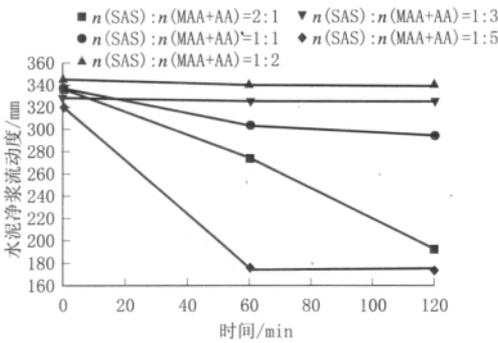


图3 SAS用量对掺减水剂水泥净浆经时流动度的影响

由图3可见,SAS用量对减水剂初始分散性的影响不非常明显,但对分散保持性的影响较明显。随着SAS用量增多,水泥净浆初始流动度变化不大,但1h和2h的流动度却有明显的先增大后减小的趋势。这是由于 $-SO_3^-$ 是阴离子极性基团,其含量增加可以提高聚合物分子中的电荷密度,增强对水泥粒子表面的吸附能力,从而降低水泥粒子表面的 ζ 电位,产生较高的静电斥力作用,阻碍水泥粒子的团聚,提高分散性^[5,8]。但 $-SO_3^-$ 密度的增大意味着聚合物主链上聚醚长链的分布减少,空间位阻作用减弱。而空间位阻作用是减水剂分散性保持的重要因素。由于 $-SO_3^-$ 密度与长侧链结构密度的共同作用,随着SAS用量的改变,减水剂初始分散性没有显著变化。但随着 $-SO_3^-$ 含量的减少,侧链密度增加,水泥净浆流动度保持能力增强。

当 $n(SAS):n(MAA+AA)=1:2$ 时,水泥初始流动度较高,且2h内流动度保持较好,继续增加SAS的用量,流动度保持又出现明显的下降,这可能是由于SAS在聚合物合成中起到链转移剂的作用,用量过大,聚合物分子质量太小,单体的转化率低,不利于减水剂对水泥粒子的分散和分散性的保持。所以,在该体系中, $n(SAS):n(MAA+AA)$ 的最佳配比为1:2。

2.3 MAA用量对减水剂性能的影响

在MAA和AA摩尔总量和其它试验条件不变的情况下,研究了MAA与AA不同摩尔比对减水剂分散性能的影响,试验结果见图4。

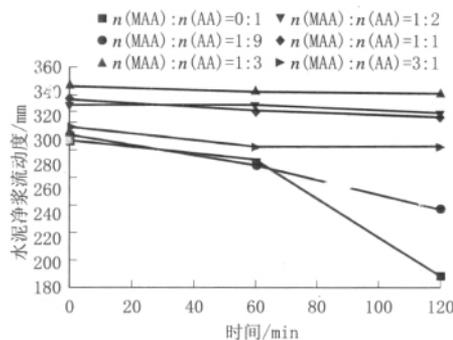


图4 MAA用量对掺减水剂水泥净浆经时流动度的影响

由图4可以看出,随着MAA用量的增加,水泥初始流动度有所增加,1h和2h的流动度增加更明显。当 $n(MAA):n(AA)=1:3$ 时,流动度达到最大,此时流动度保持也比较理想,但继续增加MAA的用量,流动度略有减少,但2h内流动度损失也较少。这是由于AA活性很高,容易发生自聚和交联反应,影响空间位阻作用的发挥,导致减水剂分散性和分散性保持降低。MAA的活性虽然也很高,但亲水性较低,一定量的MAA可以减少AA的自聚序列和交联,调节聚合顺序,形成官能团间隔分布的链段结构,增强减水剂的分散性能;由于MAA比AA更能有效地延缓水化的进行,对分散性的保持有积极作用,但是,继续加大MAA的用量,初始流动度略减小,可能是由于MAA亲水性较差而活性较高,形成MAA自聚链段,也影响到了长侧链在主链上的均匀分布。试验发现,随着MAA用量的增加,聚合过程中易出现明显的分层现象,分散性略有降低。所以,在该反应体系中,MAA在(MAA+AA)中的最佳含量是25%左右。

2.4 长侧链长度对减水剂性能的影响

在具有梳型结构的聚羧酸系减水剂中,除了提供电荷斥力的 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 外,还引入PEO侧链。醚键与水易形成氢键^[9],在水泥粒子表面形成亲水性的立体保护膜,增强分散性和分散保持性。MPEG分子较小,形成的立体膜薄,空间位阻作用较小,降低分散性,同时,分子中 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 等的密度相对增加,初始分散性又增强,MPEG分子链长,可以提供的空间位阻作用越大,聚合物分子对水泥粒子的分散能力越强,同时,其它短侧链的含量相对减少,降低分散性。即减水剂分子的分散性受侧链长度与 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 含量的共同影响。试验采用酯化法制备含不同分子质量MPEG的大单体,分离提纯,在其它反应条件和配比不变的情况下合成减水剂,并研究MPEG分子质量对减水剂分散性能的影响,试验结果如图5所示。

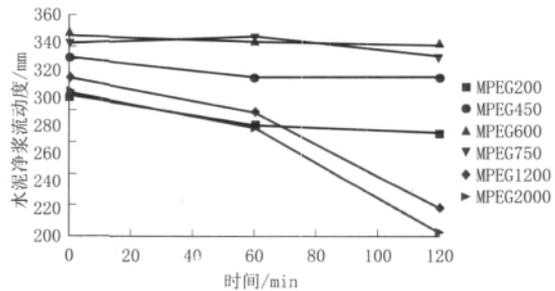


图5 聚乙二醇单甲醚分子质量对减水剂分散性的影响

由图5可见,当选用MPEG1200和MPEG2000时,1h和2h的流动度损失很大。这是因为,一方面, $-COO^-$ 和 $-SO_3^-$ 的含量较低,分散性减弱;另一方面,支链过长,主链相对较短,

支链易产生缠结,影响 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 与水泥粒子的吸附作用,水泥粒子之间相互团聚的几率增加^[10]。当选用 MPEG600 时,减水剂的分散性和分散性保持最佳。

2.5 PCE-1 的红外光谱分析(见图 6)

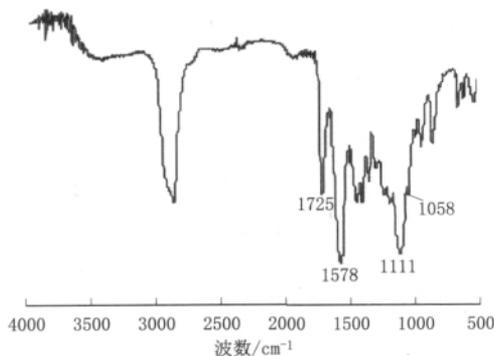


图 6 PCE-1 的红外光谱

由图 6 可见, 3445 cm^{-1} 处的羟基峰较小, 1725 和 1320 cm^{-1} 处分别为不饱和酯羰基峰和酯 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动峰, 1578 cm^{-1} 处为羧酸盐振动吸收峰, 1058 cm^{-1} 处为磺酸基振动吸收峰^[11]。 1111 cm^{-1} 处的强吸收峰说明了醚的存在, 减水剂分子结构符合本研究预先设计的聚羧酸系减水剂的要求。

2.6 PCE-1 掺量对水泥净浆流动度的影响(见图 7)

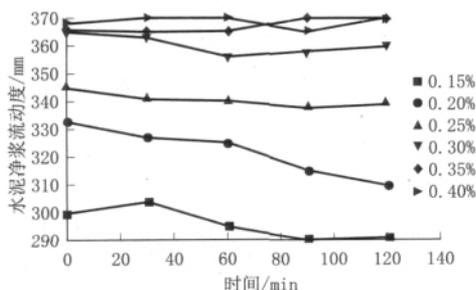


图 7 PCE-1 不同掺量时的水泥净浆流动度

由图 7 可见, 随着 PCE-1 掺量的增大, 水泥净浆流动度和流动度保持不断增大, 当掺量超过 0.15% 时, 减水剂分子与水泥粒子充分接触, 产生足够的分散力, 阻碍水泥粒子团聚, 净浆流动度达到 300 mm 以上, 并随着掺量的增加不断增大; 掺量超过 0.25% 时, 流动度增加明显变缓, 这是由于梳型结构的 PCE-1 接近饱和和吸附量, 净浆流动度增加变缓。

2.7 不同减水剂的分散性对比

水灰比为 0.29 时, 掺加不同类型减水剂的水泥净浆经时流动度见图 8。

由图 8 可见, 相比传统萘系减水剂 PCE-1 具有超强的分散性和分散保持性, 水泥净浆 2 h 流动度基本无损失。本试验通过选择合适的单体与配比调节减水剂分子主链结构上的 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 与长链结构的配比与分布, 这种有规律的梳型结

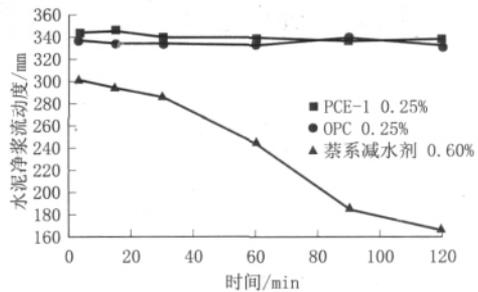


图 8 掺加不同类型减水剂的水泥净浆经时流动度

构更能有效地与水泥粒子产生吸附作用, 分散性更强, 与工业产品聚羧酸系减水剂 OPC 相比, PCE-1 分散性更好; 试验还发现, 掺 PCE-1 的水泥浆体较掺加 OPC 的水泥浆更均匀, 不易出现大量可见气泡和离析现象。

2.8 ζ 电位分析

图 9 为减水剂掺量相同时, 掺不同减水剂的水泥粒子表面 ζ 电位的经时变化。

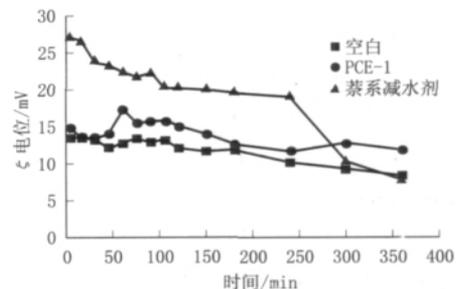


图 9 掺 PCE-1 和萘系减水剂的水泥粒子表面 ζ 电位的经时变化

由图 9 可见, 掺 PCE-1 水泥粒子的表面 ζ 电位比纯水泥粒子的略低, 经时变化不大, 相对于掺萘系减水剂的水泥, 其水泥粒子表面 ζ 电位一直保持相对平稳。这与掺 OPC 的水泥粒子的 ζ 电位变化规律相似^[12], 说明 PCE-1 与水泥粒子的作用机理是空间位阻与静电斥力协同作用, 且空间位阻对分散性和分散性的保持发挥了更大的作用, 与萘系减水剂单纯依靠静电斥力作用相比^[13], 这种作用更加持续有效, 更稳定, 即水泥净浆流动度更高, 流动度保持性更好。

3 结 论

(1) 以过硫酸铵为引发剂, AA、MAA、MPEGMAA600、MAn、SAS 等为单体合成的酯类聚羧酸系减水剂具有良好的分散性和分散保持性。当单体配比为 $n(\text{AA}):n(\text{MAA}):n(\text{MPEG600MAA}):n(\text{MAn}):n(\text{SAS})=10.5:3.5:7.0:2.0:7.0$, 引发剂用量为 1.0% 时, 合成的聚羧酸系减水剂 PCE-1 分散性能最佳。

(下转第 41 页)

参考文献:

- [1] Hulusi Ozkul M.The utilization of beet molasses as a retarding and water-reducing admixture for concrete[J].Cement and Concrete Research 2005 35(5) 874-882.
- [2] Kavas T ,Olgun A ,Erdogan Y.Setting and hardening of borogypsum-Portland cement clinker-fly ash blends.Studies on effects of molasses on properties of mortar containing borogypsum [J].Cement and Concrete Research 2005 35(4) :711-718.
- [3] 霍汉镇.现代制糖化学与工艺学[M].北京:化学工业出版社, 2008 63-64.
- [4] 周佳,刘慧霞,卢家炯.制糖过程亲水胶体凝聚与 pH 值关系的研究[J].广西轻工业, 2008(4) :1-2.
- [5] Milestone N B.Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulphonates, glucose, and sodium gluconate[J].Journal of the American ceramic society, 1979 62(7-8) 321-324.
- [6] Thomas N L ,Birchall J D.The retarding action of sugars on cement hydration [J].Cement and Concrete Research, 1983 13(6) : 830-842.
- [7] Jochen Stark.Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis [J].Cement and Concrete Research, 2011 41(7) 666-678.
- [8] Zhang L H ,Catalan L J J ,Balec R J.Effects of saccharide set retarders on the hydration of ordinary portland cement and pure tricalcium silicate[J].Journal of the American ceramic society 2010 93(1) 279-287.
- [9] Bishop M ,Barron A R.Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid and lignosulfonate: Analytical and spectroscopic study [J].Industrial Engineering chemistry research 2006 45(21) : 7042-7049.
- [10] Yoshioka K ,Tazawa Ei ,Kawai K *et al.* Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals[J].Cement and Concrete Research 2002 32(10) :1507-1513.
- [11] Zingg A ,Winnefeld F ,Holzer L *et al.* Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology zeta potential and microstructure of various cement and hydrate phases[J].Journal of Colloid and Interface Science 2008 323(2) 301-312.
- [12] Yamada K ,Ogama S ,Hanehara S.Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase [J].Cement and Concrete Research 2001 31(3) 375-383. ▲
- ~~~~~
- (上接第 37 页)
- (2) FTIR 分析表明,合成的减水剂分子结构中含有酯基、羧基、磺酸基、聚醚侧链等结构,符合分子设计的要求。
- (3) 掺 PCE-1 水泥粒子的表面 ζ 电位比纯水泥的略低,且经时变化不大。推测 PCE-1 与水泥的作用机理是空间位阻与静电斥力协同作用,且空间位阻对分散性和分散性的保持发挥了更大的作用。
- 参考文献:
- [1] Li C Z ,Feng N Q ,Wang D M.Preparation and characterization of comb-like polycarboxylic water-reducers and its function mechanism [J].Journal of the Chinese Ceramic Society 2005 33 (1) 87-92.
- [2] Yamada K ,Ogawa S ,Hanehara S.Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J].Cement and Concrete Res. 2001 31(3) 375-383.
- [3] Shin J Y ,Hong J S ,Suh J K *et al.* Effects of polycarboxylate superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste ,Korean [J].Chem. Eng. 2008 25(6) :1553-1561.
- [4] 魏瑞平,许泽宁,肖国民.聚羧酸高效水泥减水剂的合成及性能研究[J].南京工业大学学报(自然科学版) 2009 31(6) :12-15.
- [5] 韩明,张福强,陈树栋,等.聚羧酸系高效减水剂的合成及性能研究[J].化学建材, 2008 24(3) 38-40.
- [6] 欧阳杰.新型聚羧酸系高效减水剂的研究[D].南昌:南昌大学, 2007.
- [7] 蔡希高.高性能混凝土外加剂主导官能团理论[J].化学建材, 1999 (5) 26-28.
- [8] 张红柳,张福强,张志斌,等.新型聚羧酸系高效减水剂的合成及性能研究[J].混凝土, 2006(10) 49-51.
- [9] 张新民,冯恩娟,徐正华,等.聚羧酸类减水剂的分子设计与结构性能关系[J].化工进展, 2008 27(6) 913-916.
- [10] Kinoshita M ,Nawa T ,Iida M *et al.* Effect of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains ,Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete[C].U.S.A ,American Concrete Institute , 2000 :163-179.
- [11] 朱明华.仪器分析[M].3 版.北京:高等教育出版社, 2000.
- [12] 左彦峰,王栋民,杨湘东.吸附聚羧酸系与萘系超塑化剂水泥颗粒的电性行为研究[J].化学建材, 2007 23(5) :50-52.
- [13] 熊大玉,王小虹.混凝土外加剂[M].北京:化学工业出版社, 2002 68-73. ▲