

本体聚合法制备保塑-减缩型聚羧酸系减水剂

孙振平¹, 张建锋^{1,2}, 王家丰²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 浙江五龙新材料股份有限公司, 浙江 德清 313201)

摘要: 以丙烯醇聚氧乙烯醚(APEG)和二乙二醇单丁醚马来酸酯(MADGBE)为原料, 在本体聚合条件下合成聚羧酸系减水剂(PCE). 研究了单体摩尔比、聚合温度以及引发剂的投料方式对产物性能的影响. 试验结果表明, 当 MADGBE 与 APEG 的摩尔比为 3.5 : 1, 聚合温度为 90 °C, 引发剂均分三份后分批加入所制备的聚羧酸系减水剂具有良好的混凝土坍落度保持性, 且显著降低了混凝土的收缩率, 但在一定程度上延长了混凝土的凝结时间. 最后, 利用红外光谱对产物分子结构进行表征, 结果表明所得产物分子结构与预期相符.

关键词: 本体聚合; 保塑; 减缩; 聚羧酸系减水剂

中图分类号: TQ317.4

文献标志码: A

Study on Synthesis of Slump-maintaining and Shrinkage-reducing Type Polycarboxylate Superplasticizer Utilizing the Method of Bulk Polymerization

SUN Zhenping¹, ZHANG Jianfeng^{1,2}, WANG Jiafeng²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education of Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Zhejiang Wulong New Materials Co., Ltd., Deqing, Zhejiang 313201, China)

Abstract: In this paper, the polycarboxylate superplasticizers (PCE) were synthesized with allyl polyethylene glycol (APEG) and maleic anhydride diethylene glycol butyl ether monoester (MADGBE) as main raw materials using the method of bulk polymerization. And the influence of the ratio of monomer, the polymerization temperature and the mode of adding polymerization initiator on the performance of polycarboxylate superplasticizers were investigated. The results showed that the synthesized PCE, under the optimum polymerization conditions: the ratio of MADGBE and APEG is 3.5 : 1, the polymerization temperature is 90 °C and the polymerization initiator is added in three times equally,

performs excellent slump-maintaining and shrinkage-reducing. But the PCE extended the setting time of concrete. At the last, the molecular structure of the PCE was characterized using Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) analysis.

Key words: bulk polymerization; slump-maintaining; shrinkage-reducing; polycarboxylate superplasticizer

自 20 世纪 90 年代起, 聚羧酸系减水剂开始受到国内众多专家学者及生产应用单位的关注和青睐, 经过二十多年的研究、生产与应用, 我国聚羧酸系减水剂正朝着高性能化及功能化的方向发展^[1-3]. 随着混凝土工程质量和使用寿命要求的不断提高, 聚羧酸系减水剂不仅要满足低掺量、高减水、高增强效果、早强快速发展等性能要求, 还需适应工程中不断提出的更多新要求, 如高流动性、低引气性、超保塑性(即坍落度保持性)和低收缩性(减缩性)等^[4], 而采用新的合成工艺及引入功能性基团是制备高性能聚羧酸系减水剂的有效途径. 朱孔赞等^[5]以烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG)和马来酸酐等为主要原材料, 在双氧水和连二亚硫酸钠的共同作用下合成了高减水、高增强效果的聚羧酸系减水剂. 张建锋等^[6]曾采用超大分子的异丁烯醇聚氧乙烯醚(HPEG)制备了适合小坍落度混凝土使用的高保塑型聚羧酸系减水剂. 2012 年, 三井健郎^[7]曾采用二乙二醇单丁醚和二乙二醇二丙二醇单丁醚与聚羧酸系减水剂复配使用, 用于制备收缩率极小的混凝土. 李晋玲等^[8]的研究结果表明, 在低转化率的条件下, APEG 与马来酸酐的竞聚率分别为 $r_1 = 0.330\ 90$, $r_2 = 0.047\ 61$, 说明在 APEG 和马来酸酐的共聚体系中, APEG 有较强的自聚倾向, 马来酸酐基本不发生自聚. 但由于烯丙基的自阻聚作用, 造成 APEG 在反应过程中只能

生成小分子的低聚物。根据本体聚合反应引发速度快、引发能力强的特点^[9],将自阻聚作用较强的 APEG 单体在油溶性引发剂的作用下可以大幅提高单体的转化率,提高有效分子含量。同时本体聚合反应将聚合反应浓度提升到峰值,所得到的产物纯净无水,为聚羧酸系减水剂通过切片粉体化打下基础。切片粉体化的安全性和所得产品性能优势远高于传统的喷雾或离心雾化成粉工艺^[10]。粉体聚羧酸系减水剂不仅给远距离运输带来便捷和成本优势,更重要的是聚羧酸系减水剂粉体化后,极大地扩展了其应用范围,如可用于干混砂浆、压浆料等建筑产品^[11]。

本文设计了分子结构中包含聚醚侧链、羧基以及羧酸酯键的梳型聚羧酸系减水剂分子,其中的酯键包埋了分子的部分羧基且具有碱性环境下可水解特性。当该分子应用到水泥浆体系中,能够随着水泥水化的进行逐步释放出羧基和具有表面活性的单体,对水泥粒子起到持续分散作用且能够降低混凝土孔溶液的 surface 张力。因而选用 APEG 及自制具有减缩功能的单体二乙二醇单丁醚单马来酸酯为聚合反应单体,通过本体聚合反应制备聚羧酸系减水剂,研究了单体摩尔比、聚合温度以及引发剂的投料方式对产物保塑性能的影响,最后通过混凝土收缩率试验检验了产物的减缩特性。同时,本文内容主要是在试验室完成的,其目的在于摸索出一系列比较完整的小试验数据,为中试及大试工业化生产提供重要的工艺参数和技术依据。

1 试验内容

1.1 原材料

合成试验用原材料:上海抚佳化学股份有限公司提供的丙烯醇聚氧乙烯醚(APEG,其环氧乙烷的加成数为 33);自制的二乙二醇单丁醚单马来酸酯(MADGBE);偶氮二异丁腈(分析纯);油溶性链转移剂(分析纯);NaOH 溶液(含量为 30%);去离子水。

水泥净浆及混凝土试验用原材料:中利达 P·O 42.5 水泥,其矿物组成及物理性质见表 1;细度模数为 2.6 的赣江河砂,含泥量 1.2%;(5~25)mm 连续级配花岗岩碎石;市场常用聚羧酸系减水剂产品 A 和 B,产品 A 的含固量为 40.2%,pH 为 5.9,产品 B 的含固量为 19.7%,pH 为 5.7,均为淡黄色液体;自来水。

表 1 水泥矿物组成及物理性质

Tab.1 Mineral composition and physical properties of cement

矿物组成/%				比表面积/ (m ² · kg ⁻¹)	密度/ (kg· m ⁻³)	凝结时间/min	
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			初凝	终凝
52.3	20.3	6.9	11.5	346	3 150	249	405

1.2 合成工艺

将一定量的 APEG 投入带有冷凝器、搅拌器、温度计和 N₂ 导管的清洁干燥四口反应烧瓶内,并加热至 60 ℃使 APEG 完全熔化,随后按照一定的比例加入 MADGBE,并加入一定量的油溶性链转移剂,继续升温,同时通入 N₂ 进行保护。升温至一定温度后,分批次加入引发剂偶氮二异丁腈,待最后一批加完后,在一定的温度下保温反应至一定时间。反应结束,降温至 50 ℃以下,加入一定量的去离子水,然后用 NaOH 溶液调节物料的 pH 值至 5.5~6.0,即得到试验用聚羧酸系减水剂。

根据上述工艺,所设计聚羧酸系减水剂的分子结构式如图 1 所示。图中, *a* 和 *b* 为整数常数。

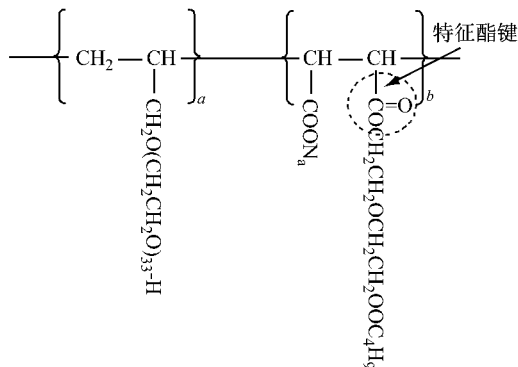


图 1 试验聚羧酸系减水剂分子结构式

Fig.1 Chemical structure of the aimed polymer

1.3 试验方法

净浆流动度及流动度保持性按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》^[12]规定的方法进行测试,固定水灰比为 0.29,减水剂掺量为 0.20% (除非有特殊说明,均为减水剂固体质量与水泥质量的百分比,下同)。

混凝土坍落度及坍落度保持性按照 GB 8076—2008《混凝土外加剂》^[13]规定的方法进行测试。

混凝土收缩率按照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》^[14]规定的方法进行测试。

利用压片法对合成产物进行红外光谱测试,测试仪器型号为 Thermo Nicolet 380。

2 结果与讨论

2.1 单体摩尔比对产物性能的影响

在本体聚合体系中,仅有可聚合单体和少量的引发剂参与聚合反应.因此,单体摩尔比对产物结构和性能有着较大的影响.在保证其他反应条件不变的情况下,分别设计 MADGBE 与 APEG 的摩尔比 $n_{\text{MADGBE}}:n_{\text{APEG}}$ 为 1.5:1, 2.0:1, 2.5:1, 3.0:1, 3.5:1, 4.0:1, 在 95 °C 温度下,将引发剂均分为 3 次加入到反应体系中进行共聚合成试验,并对所得产物进行水泥净浆试验,测定了掺合成产物的水泥净浆自加水后 5, 60 和 90 min 的流动性,结果如图 2 所示.

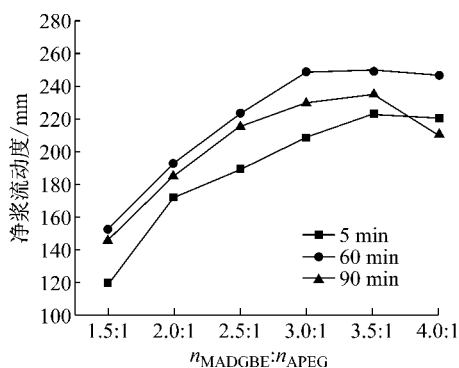


图2 单体摩尔比对合成产物性能的影响

Fig.2 Effect of MADGBE-to-APEG molar ratio on properties of the products

由图 2 可以明显看出,随着 MADGBE 与 APEG 摩尔比的增大,掺加所合成产物的水泥净浆的初始流动度大幅增加,当摩尔比增加至 3.5:1 时,水泥净浆流动度达到最大值,此时,继续增加 MADGBE 与 APEG 的摩尔比,可聚合单体的转化率达到一定程度后,有效聚合物分子不再随之增多,且所合成的聚合物黏度呈逐步增大的趋势,因而产物的分散性不再增加.掺加每个合成产物的水泥净浆的 60 min 流动性都比 5 min 时的大,只是到 90 min 时,流动度均比 60 min 时略有降低,但仍大于 5 min 时的数值 ($n_{\text{MADGBE}}:n_{\text{APEG}}=4.0:1$ 的情况除外).这说明,在一定停放时间内,利用本文思路合成的产物不仅不会使水泥浆体的流动性损失,反而能增加浆体的流动度,这种产物是非常特殊的.综合图 2 中的试验数据,选取 $n_{\text{MADGBE}}:n_{\text{APEG}}=3.5:1$ 作为后续试验投料的配比.

2.2 聚合温度对产物性能的影响

在自由基聚合反应过程中,反应温度的高低对

引发剂的分解速率起着决定性的作用,进而影响聚合速率及所得聚合产物的分子结构和分子量大小.根据所采用的引发剂偶氮二异丁腈的引发特点,在 $n_{\text{MADGBE}}:n_{\text{APEG}}=3.5:1$ 和引发剂均分为 3 次加入到反应体系中基础上,分别在 70 °C、80 °C、90 °C、95 °C 和 100 °C 条件下进行聚合反应,以考查聚合温度对产物性能的影响,结果如图 3 所示.

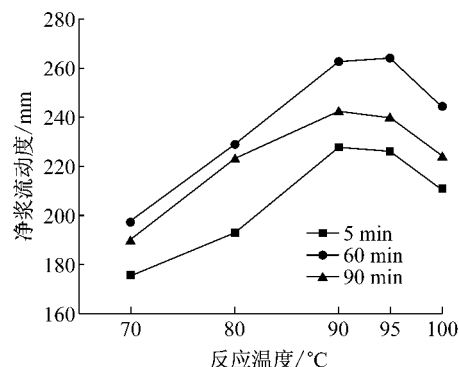


图3 反应温度对产物性能的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on the property of the products

从图 3 可以看出,随着反应温度的升高,掺加所合成产物的水泥净浆在不同时刻的流动度均表现为先增加后降低的趋势.当温度提升至 90 °C 和 95 °C 两个反应温度点时,所合成产物的性能基本一致,再提高反应温度,所得产物的性能反而出现了下降趋势,且对节能也很不利.因此,选择 90 °C 为后续合成试验的控制温度.

2.3 引发剂的投料方式对产物性能的影响

鉴于本文所采用的引发剂为粉剂,且反应方式为本体聚合法,因此不便于像在水溶液聚合中普遍采用的分步滴加法来完成试验.本试验中,在确保整个聚合反应时间为 5 h 不变的情况下,设计了 4 种不同的引发剂加料方式:①引发剂一次性加入,保温反应 5 h;②引发剂分为两等份,反应开始时加入一份,反应进行 1 h 后再加入一份,然后保温反应 4 h;③引发剂分为三等份,自反应开始时加入一份,而后每隔 1 h 再加入一次,共计加入三次,然后保温反应 3 h;④引发剂分为 4 等份,自反应开始时加入一份,而后每隔 1 h 加入一份,共计加入 4 次,然后保温反应 2 h.引发剂的加料方式用图 4 表示.在 $n_{\text{MADGBE}}:n_{\text{APEG}}=3.5:1$ 时,90 °C 聚合反应条件下,考查了引发剂加料方式对产物保塑性的影响,结果如图 5 所示.

按图 4 中的方式①,将引发剂一次性加入反应体系中,由于反应过于激烈而中途产生爆聚现象,聚合

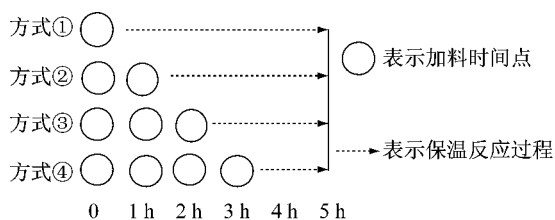


图 4 引发剂加料方式示意图
Fig.4 Mimetic diagram of initiator feeding way

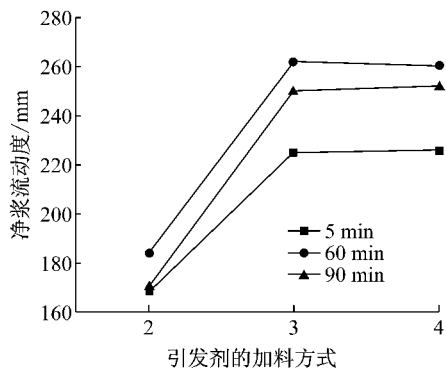


图 5 引发剂加料方式对产物性能的影响
Fig.5 Effect of initiator feeding times on the property of the products

反应失败. 随着引发剂分批加入次数的增加, 所得产物保塑性先增加后趋于稳定, 当加入次数为 3 次和 4 次时所得产物性能相当. 将引发剂分批次加入到反应体系中, 可以保持适当的活性中心浓度, 聚合反应平稳进行. 当反应进行到后期, 再补加一定量的引发剂, 可以提高单体的转化率, 进而提升产品性能. 因此, 在总的反应时间不变的情况下, 将引发剂平分后多次加入, 所制备的产品性能较优. 从简化工艺角度考虑, 后续试验选择将引发剂均分为三份分批加入的方法.

2.4 采用较佳工艺所合成聚羧酸系减水剂的性能

综上所述, 在 MADGBE 与 APEG 的摩尔比为 3.5 : 1, 聚合温度为 90 °C, 引发剂均分三份后分批加入到反应体系的聚合条件下, 所合成的聚羧酸系减水剂具有良好的分散性能和分散保持性, 将得到的产物命名为聚羧酸系减水剂 (polycarboxylate superplasticizer, PCE), 并测试所合成的 PCE 在不同掺量 (0.10 % ~ 0.35 %) 情况下对水泥净浆的分散性及分散保持性. 如图 6 所示.

在一定范围内增加 PCE 在水泥中的掺量, 新拌水泥浆体流动度呈现出明显的上升趋势, 当掺量增加至 0.25 % 时, 水泥浆体的流动度值基本达到最大, 但水泥浆体的分散保持性随着掺量的增加则相应地提高, 掺量达到 0.30 % 时, 放置 90 min 后水泥浆体

的流动性呈现出继续增大的趋势.

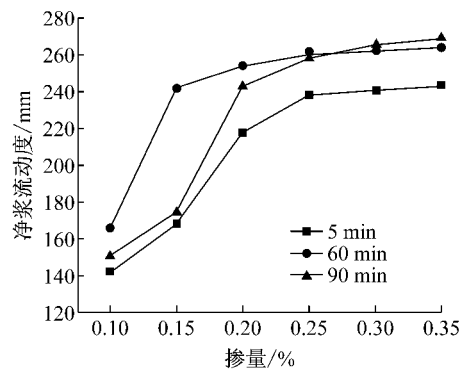


图 6 不同掺量情况下 PCE 对水泥浆体性能的影响
Fig.6 Effect of different dosage of PCE on property of cement paste

根据文献[7], 本文合成反应的单体二乙二醇单丁醚单马来酸酯 (MADGBE), 在水泥水化后的强碱性环境下逐步水解释放出单分子表面活性剂二乙二醇丁醚, 其能够明显降低混凝土毛细孔内溶液的 surface 张力, 根据 Kevin-Laplace 方程的解释, 降低孔溶液表面张力进而会减小毛细孔内水分蒸发所引起的负压. 理论上讲含有 MADGBE 单体的聚羧酸减水剂具有一定的减缩功能. 为检验在较佳工艺条件下所合成聚羧酸系减水剂 PCE 在混凝土中的减水率、保塑性和增强效果, 以及是否有减缩效果, 本文设计了混凝土配合比为 $m_C : m_S : m_G : m_W = 360 : 720 : 1\ 080 : 160$ (其中, m_C, m_S, m_G 和 m_W 分别表示单位立方米混凝土中水泥, 砂子, 石子和水的质量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), 减水剂掺量取 0.20 %, 试验结果如表 2 和表 3 所示.

表 2 三种聚羧酸系减水剂对新拌混凝土性能的影响
Tab.2 Effect of synthesized PCE on properties of fresh concrete

项目	减水率 / %	坍落度 / mm			含气量 / %	凝结时间 / min	
		初始	60 min	90 min		初凝	终凝
基准		200	60	20	1.1	215	370
PCE	28.5	200	215	190	5.2	340	525
市场样品 A	27.6	205	130	45	4.6	288	465
市场样品 B	29.7	200	125	60	4.3	295	472

表 3 合成产物对混凝土强度和收缩率的影响
Tab.3 Effect of synthesized PCE on concrete strength and shrinkage of different ages

项目	抗压强度 / MPa				混凝土收缩率 / 10^{-6}			
	3 d	7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	60 d	90 d
基准	17.3	29.4	36.8	42.5	102	292	506	618
PCE	30.2	44.5	53.8	57.3	47	158	298	375
市场样品 A	30.8	43.6	51.7	56.2	108	302	520	605
市场样品 B	29.4	44.0	52.6	56.5	87	285	530	632

从表2的混凝土性能测试结果中可以看出,本文采用 APEG 和 MADGBE 所制备的聚羧酸系减水剂 PCE 相比市场常用产品 A 和 B 在一定程度上延长了混凝土的凝结时间,但具有优异的坍落度保持能力,新拌混凝土 60 min 坍落度值比初始稍有增加,90 min 坍落度值只比初始值减小 10 mm,而掺市场通用产品 A 和 B 的混凝土,虽然减水率与 PCE 相当,但坍落度损失均较快.这说明本文合成的聚羧酸系减水剂 PCE 与市场同类产品相比,在混凝土保塑性方面具有明显的优势.同时从表3可以看出,PCE 的 28 d 抗压强度比为 146%,且除了 3 d 龄期外,其余各龄期的抗压强度比均比市场通用产品 A 和 B 的高.对于混凝土的体积稳定性而言,PCE 能够显著

降低混凝土的收缩率,与基准混凝土相比,掺加 PCE 的混凝土 28 d 和 90 d 收缩率分别降低了 45.9% 和 39.3%.而掺加市场通用产品 A 和 B 的混凝土,其各龄期的收缩率比基准混凝土略有增加或相当.可见,本试验合成的聚羧酸系减水剂能够大幅度提升混凝土后期体积稳定性.

2.5 采用较佳工艺所合成聚羧酸系减水剂的红外光谱表征

为检验采用较佳工艺所合成的聚羧酸系减水剂的分子结构是否与所设计的分子结构相符,本试验对采用较佳工艺所合成产物进行了红外光谱检测,结果如图7所示.

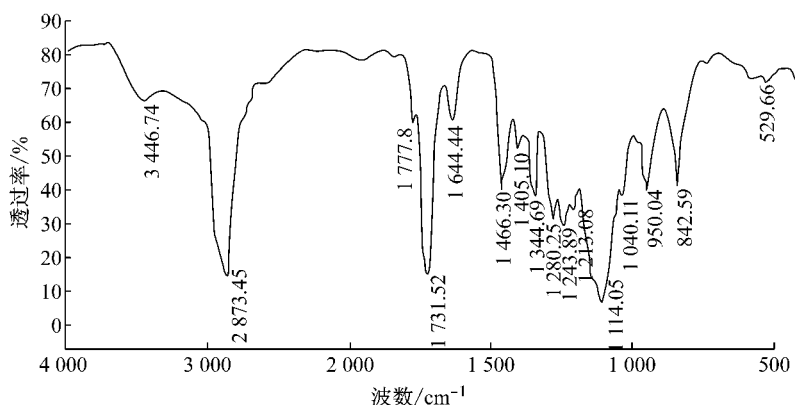


图7 采用较佳合成工艺所得产物红外光谱分析

Fig.7 FTIR analysis of synthesized PCE under the optimum polymerization conditions

从图7可以看出,在 3446 cm^{-1} 处出现了一个宽的吸收峰,为 O—H 的振动吸收峰,这是减水剂分子中聚氧乙烯醚与水形成的氢键缔合而成的伸缩振动峰, 1731 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动吸收峰,说明含有较多的羧基和酯基,而 1114 cm^{-1} 处为一个较强的 C—O 键振动吸收峰, 1680 cm^{-1} 处不出现吸收振动峰,说明含有极少的 C=C,聚合反应非常顺利.红外图谱测试结果表明,合成产物的分子结构中含有一COOH、 —COO^- 、 —C—O 及 —O—H ,与所设计的分子结构基本吻合.

3 结论

(1) 本试验通过单因素变量法获得了本体聚合法合成聚羧酸系减水剂的较佳工艺: $n_{\text{MADGBE}} : n_{\text{APEG}} = 3.5 : 1$,聚合反应温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,引发剂均分为3份,自反应开始后每隔 1 h 添加一次,合成时间为 5 h.

(2) 合成产物在一定程度上延长了混凝土的凝

结时间,但具有优异的混凝土坍落度保持性,且能够显著降低混凝土的收缩率,从而保证了混凝土的后期体积稳定性,对混凝土的耐久性具有重要意义.

(3) 本试验通过本体聚合法成功地向聚羧酸系减水剂分子中引入了具有减缩功能的基团,并使所得产物具有良好的减缩特性,为聚羧酸系减水剂的功能化发展提供新的方向.

参考文献:

- [1] 王晓丰. 聚醚基超塑化剂的制备与性能[D]. 北京: 北京工业大学, 2008.
WANG Xiaofeng. Preparation and performance of polyether-based superplasticizer [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2008.
- [2] RAN Qianping, MIAO Changwen, LIU Jiaping. Performance and mechanism of a multi-functional superplasticizer for concrete[J]. Materials Transactions, 2006, 47(6): 1599.
- [3] 高瑞军. 聚羧酸系减水剂的合成及其结构与性能相关性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
GAO Ruijun. Study on preparation and the correlation of

- structure and properties of polycarboxylate superplasticizer [D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2012.
- [4] 孙振平, 杨辉. 国内聚羧酸系减水剂的研究进展与展望[J]. 混凝土世界, 2013(3): 31.
SUN Zhenping, YANG Hui. Research progress and prospect in domestic polycarboxylate type superplasticizer [J]. China Concrete, 2013(3): 31.
- [5] 朱孔赞, 付新建, 夏宗艳, 等. 常温合成烯丙基聚氧乙烯醚型聚羧酸减水剂研究[J]. 混凝土, 2013(7): 59.
ZHU Kongzan, FU Xinjian, XIA Zongyan, *et al.* Study on synthesis of polycarboxylic acid water-reducing agent under normal atmospheric temperature[J]. Concrete, 2013(7): 59.
- [6] 张建锋, 宋永良, 王家丰, 等. 小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的合成研究[J]. 混凝土, 2014(5): 83.
ZHANG Jianfeng, SONG Yongliang, WANG Jiafeng, *et al.* Research of synthesis of polycarboxylate superplasticizer applied in concrete with mini slump[J]. Concrete, 2014(5): 83.
- [7] 三井健郎. 低収縮 AEコンクリートの調製方法及び低収縮 AEコンクリート[P]. 日本专利: JP2012116712, 2012-06-21.
Kenro Mitsui. The preparation of concrete with air entraining and low shrinkage[P]. Japan: JP2012116712, 2012-06-21.
- [8] 李晋玲, 杨溢, 王自为, 等. 烯丙醇聚氧乙烯醚与马来酸酐的工具合与竞聚率的测定[J]. 高分子通报, 2013(11): 94.
LI Jinling, YANG Yi, WANG Ziwei, *et al.* Copolymerization of APEG and MA and determination of monomer reactivity ratio [J]. Polymer Bulletin, 2013(11): 94.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
PAN Zuren. Polymer chemistry [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] 麻秀星, 钱觉时, 李苑, 等. 聚羧酸减水剂粉体制备工艺研究[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(6): 829.
MA Xiuxing, QIAN Jueshi, LI Yuan, *et al.* Preparation of powder polycarboxylate superplasticizer [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(6): 829.
- [11] 王小兵, 付强善, 陈红根. 粉体聚羧酸减水剂的制备[J]. 新型建筑材料, 2011(7): 58.
WANG Xiaobing, FU Qiangshan, CHEN Honggen. Preparation of powder polycarboxylate acid superplasticizer [J]. New Building Materials, 2011(7): 58.
- [12] GB/T 8077—2012 混凝土外加剂匀质性试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
GB/T 8077—2012 Methods for testing uniformity of concrete admixtures[S]. Beijing: China Standards Press, 2013.
- [13] GB 8076—2008 混凝土外加剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
GB 8076—2008 Concrete admixtures [S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [14] GB/T 50082—2009 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
GB/T 50082—2009 Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010.