

梳状聚羧酸系高效减水剂的制备及其分散性能研究

张红柳^{1,2},张福强²,张志斌³,韩恩山¹,徐海江¹

(1.河北工业大学化工学院应用化学系,天津 300130;2.河北工业大学高分子科学与工程研究所,天津 300130;3.天津市建筑科学研究院,300193)

摘 要:以甲氧基聚氧乙烯(MPEO,聚合度 $n=23$)和甲基丙烯酸甲酯为主要原料,通过酯交换合成了甲氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯(MPEOMA),调节催化剂、阻聚剂及合成条件,酯交换率可达到98%。MPEOMA与丙烯酸等单体通过调节共聚合方法制备了两种新型聚羧酸系减水剂,用傅立叶变换红外光谱测定及表征了其分子结构,并研究了反应条件对水泥塑化效果的影响。结果表明,以2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)提供磺酸基的减水剂具有良好的分散性及分散保持性能,折合成固掺量为0.3%、水灰比为0.29时,水泥净浆流动度可达295mm,且90min内流动度基本不变。

关键词:聚羧酸系高效减水剂;酯交换;水泥净浆流动度;坍落度

Abstract: A methoxy poly(ethylene oxide) methacrylate (MPEOMA) macromonomer has been synthesized with methyl methacrylate and methoxy poly(ethylene oxide) monoether (MPEO, $n=23$) by means of transesterification and under controlling of catalysts, inhibitors and suitable synthesis conditions. The transesterification rate is able to reach about 98%. Two types of polycarboxylic superplasticizer P-1 and P-2 are copolymerized from acrylic acid, α -methylacrylic acid, sodium allylsulfonate or 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic (AMPS). The structures are characterized by FTIR and their plasticized effect on cement paste are also investigated. The results show that the superplasticizer made from AMPS has a higher dispersing ability and lower loss of flowability. The fluidity of cement paste can attain as high as 295 mm by add the comb-like polymer 0.3% and when water-cement ratio is 0.29, and there is still no change on the flowability during the 90 minutes.

Key words: Polycarboxylic superplasticizer; Transesterification; Fluidity of cement paste; Slump

中图分类号: TU528.042 文献标识码: A 文章编号: 1000-4637(2006)04-17-03

0 前言

与传统的萘系减水剂相比,聚羧酸系高效减水剂具有更大的减水率与减少混凝土坍落度经时损失的功能^[1,2],在**高强混凝土、喷射混凝土、自流水混凝土**等方面的应用是传统减水剂不可替代的。日本对于这类减水剂的研究最早^[3,4],且已经实现工业化;欧美地区近几年的发展也很快^[5,6];而在国内基本上还只停留在实验室或试验性生产阶段^[7],工艺还不成熟。本文作者先制备出具有聚合活性的大单体甲氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯,然后将一定配比的单体混合在一起采用水溶液调节共聚合的方法^[8],将自制的大单体与其它烯类单体共聚制得亮黄色的减水剂溶液。用傅立叶变换红外光谱(FTIR)测定及表征了减水剂的分子结构,并通过试验测定了混凝土性能。结果表明,梳状聚羧酸系减水剂与萘系减水剂相比具有良好的分散性能及分散性保持性能。

1 实验

1.1 聚氧乙烯基大单体的制备

在四口瓶中加入50ml甲基丙烯酸甲酯与20g聚氧乙烯单甲醚,依次按配比加入催化剂、阻聚剂,搅拌

并加热到86℃左右反应6h,冷却到室温,制得甲氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯大单体MPEOMA,然后通过测羟值的方法测得其酯交换率。

1.2 聚羧酸系减水剂的制备

将所制大单体与其它磺酸基、羧酸基单体按一定比例混合(表1)。在装有搅拌器、冷凝管、2个分液漏斗的三口瓶中先加入少量蒸馏水,在84℃恒温水浴条件下,分别滴加单体混合液和引发剂水溶液,反应5.5~6h后冷却,以40%的NaOH溶液调pH值为7~8,制得亮黄色水溶液。根据表1中组成的不同,所得减水剂分别记为P-1和P-2。

1.3 产品的分析与测试

表1 单体混合液的组成

名称	P-1	P-2
甲氧基聚氧乙烯($n=23$)	7.6	5.69
烯丙基磺酸钠(SAS)	1.19	-
2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)	-	1.24
丙烯酸(AA)	0.82	0.82
甲基丙烯酸(MAA)	0.51	0.51
水	35	37

1.3.1 试验材料

使用基准水泥。减水剂包括本文产品 P-1、P-2 和市售萘系减水剂 FDN。减水剂掺量按固含量计,聚羧酸系减水剂的掺量为 0.3%,萘系减水剂的掺量为 1%。

1.3.2 红外光谱分析

在德国 Bruker 公司生产的 VECTOR22 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)上进行测试;将试样真空干燥后,放入红外干燥箱中融化,直接在盐板上涂膜做 FTIR;将少量的 P-1 和 P-2 真空干燥制成无水样品,用丙酮溶解后在盐板上成膜,用于红外测试。

1.3.3 净浆流动度测试

采用基准水泥,按照 GB8077-87《混凝土外加剂匀质性试验方法》及 JGJ56-84《混凝土外加剂质量标准和试验方法》,对所得产品进行净浆流动度测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

试验采用甲基丙烯酸甲酯与聚氧乙烯单甲醚 (n=23)进行酯交换反应合成聚氧乙烯大单体。酯交换反应既可以用酸性催化剂也可以用碱性催化剂,本文试验了几种催化剂,结果见表 2。其中,cat4 是我们自制的超强酸型催化剂。

表 2 不同类型催化剂酯交换率比较

催化剂	酯交换率/%	外观
Bu ₂ SnO	42	奶油状,黄褐色
DMAP	36	奶油状,黄褐色
Zn(AC) ₂	0	-
Cat4	83	奶油状,乳白色
Na ₂ CO ₃	71	奶油状,乳白色

注:反应物 MPEO 用量为 10g,MMA 加入量为 20ml,几种催化剂的用量均为 0.10g。

由表 2 看出,Cat4 具有最高的催化效率。而通常对酯交换反应具有良好催化效果的 Zn(AC)₂在本体系中并没有显示出任何催化效果。

2.2 催化剂用量对酯交换率的影响

Cat4 用量分别为 MPEO 质量的 1%,1.3%,1.5%,1.7%,2.0%,测得的酯化率如图 1。由此可知,酯交换率随着催化剂用量的增加而升高得很快,但当催化剂用量增加到 2%时,酯交换率增加很少,且随着催化剂用量的增加,随之带来的是后续产物的分离困难,从而影响下一步的聚合反应。所以催化剂较适宜用量为 1.7%。

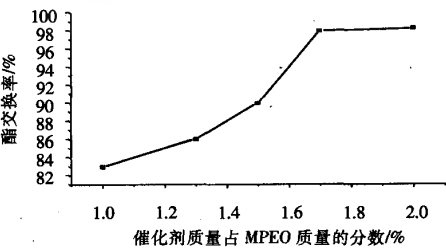


图 1 催化剂用量对酯交换率的影响

2.3 阻聚剂种类对酯交换反应的影响

在加热的条件下,丙烯酸类单体极易发生均聚反应^[9],因此,为保证酯交换反应的正常进行,提高产品收率,确保下一步自由基聚合反应顺利进行,就必须找到一种有效的阻聚方法,本文试验了几种阻聚剂,其结果见表 3。自由基型阻聚剂 B 对甲基丙烯酸甲酯具有良好的阻聚效果,即使温度超过 100℃,也没有聚合物产生,酯交换反应转化率达 98%,产物透明。

2.4 阻聚剂用量对初始净浆流动度的影响

表 3 阻聚剂对酯交换反应的影响

阻聚剂	酯交换率/%	外观	溶解状态
thbdiphenylamine	89	奶油状,乳白色	半透明聚合物,含少量屑状物
Thlodiphenylamin	85	奶油状,蛋白色	半透明聚合物,含大量屑状物
聚羟基甲氧基胺,羟基胺 TA-24M6B	92	白色	半透明聚合物,含少量屑状物
B	98	红钻石状	透明,非聚合物

注:Cat4 用量为 1.7%,温度 86℃,反应时间 6h,阻聚剂用量均为 3.6%。

加入阻聚剂能有效地防止甲基丙烯酸甲酯自身均聚,但是加入量要适当,否则会影响下一步聚合反应。图 2 反映了不同阻聚剂用量对流动度的影响。

以烯丙基磺酸钠提供磺酸基做聚合时(产品 P-1),当阻聚剂加入量占 MPEO 质量的 3.6%时,水泥初始净浆流动度为 232mm,当阻聚剂加入量占 MPEO 质量的 1.1%时,水泥初始净浆流动度为 267mm。即初始净浆流动度随着阻聚剂用量的减少而增加,这是由于烯丙基磺酸钠聚合活性较低,过量阻聚剂的存在直接

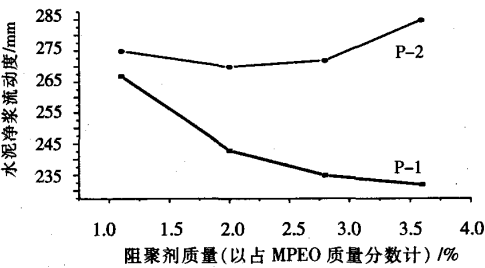


图 2 不同阻聚剂用量对水泥初始净浆流动度的影响

影响它的共聚合效率,烯丙基磺酸钠不能完全共聚。但是实验中发现,当酯交换中阻聚剂的量继续减少到1.1%以下时,就会有甲基丙烯酸甲酯均聚物产生,所以适宜的阻聚剂用量为1.1%;以2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)提供磺酸基做聚合时,阻聚剂量的减少并没有引起水泥净浆流动度的增加,相反,当阻聚剂加入量占MPEO质量的3.6%时,流动度最大,这可能是由于它的聚合活性较高所致,但还需要进一步研究。

2.5 共聚物的结构表征

图3、图4分别为大分子单体减水剂的红外谱图。

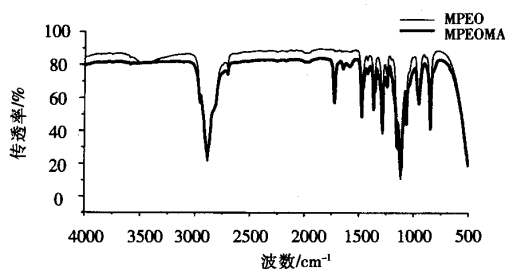


图3 MPEO和MPEOMA的红外光谱图

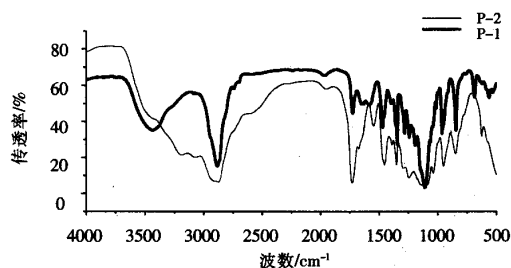


图4 减水剂的红外光谱图

比较图3中原料和产物的红外光谱,MPEO中 3455cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰在产物MPEOMA中已经消失,并且在 1718cm^{-1} 处出现酯基峰,在 1637cm^{-1} 处出现较弱的双键伸缩振动峰,说明已经发生酯交换反应,且反应接近完全。

由减水剂(P-1,P-2)的红外谱图(图4)可知,在 $3400, 2876, 1731, 1545, 1454, 1350, 1105, 951, 848, 623\text{cm}^{-1}$ 处都有吸收峰,在 $1120\sim 1110\text{cm}^{-1}$ 有PEO长键链的吸收峰,其伸缩振动在 $3300\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 的宽范围内, 1731cm^{-1} 处有酯键的吸收峰,羧酸衍生物的水解羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动出现在 $1563, 1430\text{cm}^{-1}$ 附近,磺酸基 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动出现在 $1220, 1105, 1045\text{cm}^{-1}$ 等处。上述表明,对于所分析的分子,其结构上有磺酸基、羧基、聚氧化乙烯基、酯基、酰胺基等基团,即制得了目的减水剂产物。

2.6 减水剂对水泥分散性能的影响

减水剂可用测定其掺入水泥净浆后对流动度的影

响来表征其分散效果。水泥净浆流动度越大,分散性及分散保持性越好,则新拌混凝土的流动性、可泵性等性能也越好^[2]。

由图5可见,掺入FDN的水泥净浆流动度初始值为 249mm ,掺入P-1、P-2的初始流动度都在 275mm 以上,且P-1和P-2水泥净浆流动度保持性能远远高于萘系减水剂的,其中掺入P-2的水泥净浆流动度保持性能比P-1还要高。掺P-2的水泥净浆流动度在开始半小时内还略有增加,最高达 290mm ,并且 90min 内基本没有损失。这些结果表明,梳状聚羧酸系减水剂与萘系减水剂相比具有更好的分散性及分散保持性能。其机理可解释为传统的萘系减水剂主要靠静电斥力起作用,而聚羧酸减水剂则主要通过空间位阻起作用^[10,11]。而以AMPS提供磺酸基做聚合所制得的聚羧酸减水剂的分散性能最佳。

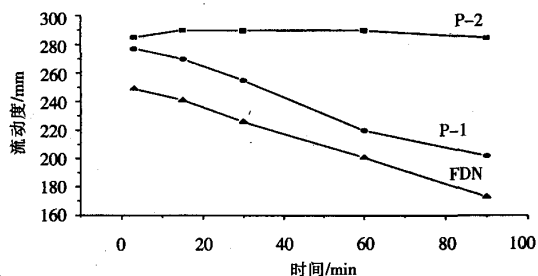


图5 掺不同减水剂水泥净浆的流动性随时间变化

注:减水剂掺量按固含量计,聚羧酸系减水剂的掺量为0.3%,萘系减水剂的掺量为1%;水灰比均为0.29。

3 结论

(1)以过量的甲基丙烯酸甲酯和聚氧乙烯单甲醚($n=23$)为原料,在自制的Cat4催化下,温度 $83^{\circ}\text{C}\sim 86^{\circ}\text{C}$ 下反应6h制得甲氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯大单体,酯交换率达98%;并选择了一种自由基型阻聚剂B,其阻聚效果良好,反应过程中没有甲基丙烯酸甲酯的均聚物产生。

(2)采用水溶液调节共聚合的方法制得新型梳状聚羧酸系高效减水剂,聚合反应条件如下:不同产品P-1、P-2的单体混合液比例 $\text{COO}^-:\text{MPEOMA}:\text{SO}_3^-$ 分别为 $3:1:1.17$ 和 $3:1:1.05$;在 84°C 下反应 $5.5\sim 6\text{h}$,得到亮黄色的减水剂溶液。通过FTIR测定表征了减水剂的分子结构。

(3)新型聚羧酸系减水剂较萘系减水剂有更好的分散能力及分散保持性能。其中由2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸提供磺酸基所制得的减水剂P-2初始流动度达到 295mm ,且 90min 内坍落度基本不变。

参考文献:

[1] 冯乃谦.高性能混凝土[M].北京:中国建筑工业出版社,1996.

聚羧酸系混凝土减水剂合成方法探讨

蔡跃波,徐雪峰,孙红尧,梅国新
(南京水利科学研究院,210024)

摘 要:在总结现有聚羧酸系减水剂合成方法的基础上,提出了一种新的合成途径,该方法以原材料本身作为合成反应的介质,不添加任何有机溶剂,具有工艺简单、无污染的特点。同时,通过试验研究了由此方法合成的减水剂(代号: NKY)的性能。

关键词:聚羧酸;减水剂;合成方法

中图分类号: TU528.042 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4637(2006)04-20-03

0 前言

在众多高性能减水剂中,具有梳形分子结构的聚羧酸系减水剂由于其具有减水率高,混凝土坍落度经时损失小,掺量低等优点,已成为国内外外加剂研究与开发的热点^[1-3]。本文在总结现有聚羧酸系减水剂合成方法的基础上,采用了一种新的合成途径,试验合成了一代号为 NKY 的聚羧酸系减水剂。

1 现有的合成方法

根据现在公开报道的文献,可以把聚羧酸减水剂的合成方法简单地归结为两类:一是先缩合后共聚;二是先共聚后缩合。

1.1 先缩合后共聚

所谓先缩合后聚合就是先将脂肪族羧酸单体,通常是丙烯酸或甲基丙烯酸单体,与聚乙二醇醚进行缩合反应,在聚醚上引入活性双键,缩合成分子量在 200 至 3000 之间的活性大单体,然后由该大单体与各种羧

酸单体共聚而得。

T. Hirate 等人^[4]采用不同链长的甲氧基聚乙二醇醚与甲基丙烯酸缩合,再由该大单体与甲基丙烯酸共聚而得一混凝土坍落度保持性很好的外加剂。M. Kiriashita^[5]等人先合成了甲基封端的聚氧乙烯丙烯酸酯,然后与丙烯酸钠、烯丙基磺酸钠在水溶液中共聚,制得水溶性共聚物,作为混凝土外加剂使用时,只需添加 0.01%~0.2%,便可改善混凝土的和易性,提高了混凝土的强度。

清华大学的李崇智^[6]则用过量的丙烯酸与不同分子量的聚乙二醇部分酯化,得到系列的聚乙二醇单丙烯酸酯,再与(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯磺酸钠共聚,所合成减水剂的水泥净浆流动度 1h 基本无变化。华东理工大学包志军等的^[7]合成方法如下:第一步在四口烧瓶中依次按配比加入聚乙二醇单甲醚、对苯二酚、对甲苯磺酸和甲基丙烯酸,加热搅拌,并升温至 110℃,反应

[2] 陈建奎. 混凝土外加剂的原理与应用[M]. 中国计划出版社, 2004.

[3] K Yamada, T Takahashi, Hanehara S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. Cement and Concrete Research, 2000, (30): 197-207.

[4] Hiroshi Uchikawa, Daisuke Sawaki, Shunsuke Hanehara. Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. Cement and Concrete Research, 1999, 25(2): 353-364.

[5] Kinoshita Mitsuo, Okda Kazuhisa, Lida Masahiro. Cement dispersants and methods of producing concrete using the same[P]. EP0940374 A1, 1999-09-08.

[6] I Papayianni, G Tsohos, N Oikonomou, P Mavria. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures. Cement and Concrete Composites, 2005, (27): 217-222.

[7] Chong-Zhi Li, Nai-Qian Feng, Yong-De Li, et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers. Cement and Concrete Research, 2005, (35): 867-873.

[8] B Drescher, AB Scranton. Synthesis and characterization of polymeric emulsifiers containing reversible hydrophobes: poly (methacrylic acid-ethylene glycol) [J]. Polymer, 2001, 42(1): 49-58.

[9] 吕亮. 酯交换反应合成不饱和酸高级醇酯的研究. 皮革化工, 2000, 17(3): 19-21.

[10] Kazuhiro Yoshioka, Etsuo Sakai, Masaki Daimon, et al. Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(10): 2667-2671.

[11] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. Cement and Concrete Research, 1997, 27(1): 37-50.

收稿日期: 2006-05-16

作者简介: 张红柳(1981.9), 女, 硕士研究生。

通讯地址: 天津, 河北工业大学化工学院应用化学系, 张福强

联系电话: 022-60204995, 13920078903

E-mail: fqzhang@vip.eyou.com