

# 聚羧酸系减水剂侧链结构 对水泥塑化效果的影响

王为<sup>1</sup>,陈贊<sup>2</sup>,刘佩<sup>1</sup>,何春光<sup>1</sup>,赵仕林<sup>1</sup>

(1.四川师范大学化学与材料科学学院,四川 成都 610068;

2.重庆交通科研设计院,重庆 400067)

**摘要:**通过不同分子量聚乙二醇(PEG)复配,合成含有不同长度的聚氧乙烯基侧链,同时带有羧酸基团、磺酸基团的聚羧酸系减水剂。着重讨论减水剂在水泥表面的吸附性,不同长度的侧链在摩尔比不同时对水泥塑化效果的影响。实验结果表明,聚羧酸共聚物合成时将不同长度侧链的聚乙二醇调整为  $n(\text{PEG}1500):n(\text{PEG}1000):n(\text{PEG}800)=1:2:2$  时,可以获得最佳的塑化效果。当聚羧酸系减水剂掺量为 0.6%,W/C 为 0.29 时,水泥初始净浆流动度和 2 h 经时流动度达到 297 mm 和 270 mm。

**关键词:**聚氧乙烯基侧链;水泥塑化效果;聚羧酸减水剂

中图分类号:TU528.042.2

文献标识码:A

文章编号:1001-702X(2008)04-0024-04

## Effects of polycarboxylate-type water-reducer side chains on plasticizing effect of cement

WANG Wei<sup>1</sup>, CHEN Zan<sup>2</sup>, LIU Pei<sup>1</sup>, HE Chunguang<sup>1</sup>, ZHAO Shilin<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, Sichuan, China;

2. Chongqing Communication Research & Design Institute, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** Polycarboxylate-type water-reducers with carboxyl acid groups, sulfonic groups and polyoxyethylene side chains in different length were synthesized through mixing polyethylene glycol (PEG) with different molecular weight. Emphasis is laid on discussion about absorbability of the water reducer on the surface of cement and influences of the side-chains with different length in different mol ratio on plasticizing effect of cement. The experimental results show that the optimal plasticizing effect can be obtained by adjusting the mol ratio of polyethylene glycol (PEG) with different length of side-chains when synthesize polycarboxylic acid copolymer i.e.  $n(\text{PEG}1500):n(\text{PEG}1000):n(\text{PEG}800)=1:2:2$ . The initial cement paste fluidity and cement paste fluidity after 2 h. is up to 297 mm and 270 mm respectively when the content of polycarboxylate-type water-reducer is 0.6% and W/C is 0.29.

**Key words:** polyoxyethylene side chains; plasticizing effect of cement; polycarboxylate-type water-reducer

新型聚羧酸高效减水剂的合成<sup>[1-5]</sup>及其应用方法被大量研究和发展<sup>[6-9]</sup>。聚羧酸类减水剂具有超分散性,适用范围广,能满足低塌落度损失、适中缓凝的要求。它具有高减水率,更好地解决混凝土的引气、缓凝、泌水等问题,同时也兼顾了环保的特点。

本文研究了当主、侧链的摩尔比一定时,不同长度聚氧乙烯基侧链复配的聚羧酸减水剂对水泥塑化效果(分散性、分散

稳定性)的影响,并找出最佳酯化时间。测试其在水泥表面的吸附性、水泥净浆经时流动度,并采用红外光谱对合成减水剂的结构进行了表征。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原材料及仪器

#### 1.1.1 原材料

丙烯酸(AA)、聚乙二醇(PEG400、PEG800、PEG1000、PEG1500)、对苯二酚、对甲苯磺酸、甲基丙烯磺酸钠,甲基丙烯酸甲酯、过硫酸铵、分子量调节剂、NaOH、KOH、无水乙醇、酚酞、分子筛(3A型,球状,直径3~5 mm),均为市售工业品。

#### 1.1.2 试验仪器

收稿日期:2007-07-12

作者简介:王为,女,1983年生,四川成都人,硕士研究生。E-mail: ywang425@163.com。通讯作者:赵仕林,地址:成都市静安路5号,E-mail: zhaoslin@yahoo.com.cn。

250 mL 和 1000 mL 合成装置各 1 套、磁力搅拌加热仪、N<sub>2</sub> 钢瓶、净浆流动度测定仪、离心沉淀器、紫外分光光度计 (UV-1700, SHIMADZU) 等。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 大分子单体的合成

先将不同分子量的聚乙二醇以一定比例加入装有断点温度计、冷凝管、搅拌器、分液漏斗的 250 mL 四口瓶中，同时加入分子筛。丙烯酸采用连续滴加的方式，在 2 h 内滴加完毕，同时加入催化剂对甲苯磺酸（反应物总质量的 1%）和阻聚剂对苯二酚（丙烯酸质量的 0.1%），在 80 ℃ 进行酯化反应，得到聚氧乙烯基丙酯 (PA)，测试其酸值。

由于丙烯酸是一种极易自聚的物质，当其用量过大时，减水剂的合成难以控制，所得产物黏性增加，分散性降低。试验所设定的  $n(\text{酸}) : n(\text{醇}) = 1.2 : 1$ 。

### 1.2.2 聚羧酸类高效减水剂的合成

在装有断点温度计、冷凝装置、分液漏斗和搅拌器的 1000 mL 四口烧瓶中加入甲基丙烯磺酸钠溶液，通入 N<sub>2</sub>，依次缓慢加入大分子单体、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和分子量调节剂，在 70 ℃ 滴加一定浓度的引发剂过硫酸铵（滴加时间为 1~2 h），反应 4~6 h。其中， $n(\text{大分子单体}) : n(\text{甲基丙烯磺酸钠}) : n(\text{丙烯酸}) : n(\text{甲基丙烯酸甲酯}) = 1.25 : 1.0 : 4.0 : 0.5$ 。反应结束后，用质量浓度为 30% 的 NaOH 溶液调整 pH 值，使产物 pH 值保持在 7 左右，得到的黄棕色透明溶液为高效聚羧酸减水剂。聚合时反应物的质量浓度均为 30%。所得产品可直接用于性能测试。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 酸值的测定

称取大分子单体 1.0 g，溶于 20 mL 去离子水中，滴加 2~3 滴 0.1% 的酚酞溶液，用 0.01 mol/L 的 KOH-乙醇溶液滴定至浅红色（30 s 内不变色为终点）。同时进行空白样滴定。

$$\text{酸值} = [(V - V_0) \times c \times M/m] \times 100\%$$

式中： $V$ —样品滴定所消耗的 KOH 标准溶液的体积，mL；

$V_0$ —空白样滴定所消耗的 KOH 标准溶液的体积，mL；

$c$ —KOH 标准溶液的浓度，mol/L；

$M$ —KOH 的物质的量；

$m$ —样品的质量，g。

### 1.3.2 水泥净浆流动度测试

水泥净浆流动度按 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试， $W/C=0.29$ ，温度 20 ℃，采用峨嵋水泥厂生产的 32.5 级普通硅酸盐水泥。

### 1.3.3 水泥吸附性测试

将一定浓度的减水剂溶液与水泥拌和 3 min，静置 12 h，

使之达到吸附平衡，取上层清液，用离心沉淀器分离 10 min，用紫外分光光度计测试其浓度，根据前后的浓度差计算吸附量。

### 1.3.4 红外光谱分析

样品以丙酮与异丙醇沉淀聚合物，过滤干燥后用 KBR 晶片涂膜制样品，采用 FT-IR670 傅立叶变换红外光谱仪测定。

## 2 结果与讨论

减水剂加入混凝土中主要是吸附在水泥颗粒的表面，对水泥起分散作用。本文选择了分子量分别为 400、800、1000、1500 的聚乙二醇为原料，在不同摩尔比组合的情况下，在加料顺序不变，反应温度、反应物比例、物料浓度、催化剂、阻聚剂、链引发剂浓度等因素均相同时，合成了聚羧酸减水剂 PCA，并考察其最佳酯化时间、减水剂的吸附量和水泥净浆流动度等。

### 2.1 酯化时间的确定

反应时间是影响有机合成反应的重要因素。酯化时间过短，酯化反应不完全，酯化率低；而酯化时间过长，酯化率虽高，但容易形成双酯，不利于下一步的聚合反应。本文主要研究酯化时间在 3~8 h 时对减水剂的影响。表 1 为不同分子量 PEG 复配比例及对应的减水剂编号。

表 1 不同分子量 PEG 复配比例及对应的减水剂编号

PEG 复配比例	减水剂编号
$n(\text{PEG1000}) : n(\text{PEG800}) : n(\text{PEG400}) = 1 : 2 : 2$	PCA1
$n(\text{PEG1000}) : n(\text{PEG800}) : n(\text{PEG400}) = 2 : 2 : 1$	PCA2
$n(\text{PEG1500}) : n(\text{PEG1000}) : n(\text{PEG800}) = 1 : 2 : 2$	PCA3
$n(\text{PEG1500}) : n(\text{PEG1000}) : n(\text{PEG800}) = 2 : 2 : 1$	PCA4
$n(\text{PEG1500}) : n(\text{PEG800}) : n(\text{PEG400}) = 2 : 2 : 1$	PCA5

### 2.1.1 酯化时间对体系酸值的影响

图 1 为酯化时间对不同 PEG 复配与 AA 反应体系酸值的影响。

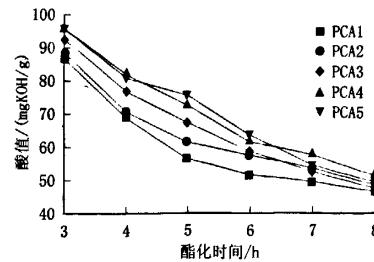


图 1 酯化时间对体系酸值的影响

由图 1 可见，酯化时间相同的情况下，PEG 分子量较小，酯化反应的速率较快，酸值较低，酯化率较高；而随着 PEG 分

子量的增大,酯化反应的速率和酯化率不断降低。这是因为反应体系中的端羟基浓度随着PEG分子量的增大而降低,反应体系的黏度随PEG分子量的增大而增大,导致PEG端羟基的扩散变得困难,使得酯化反应的速率和转化率下降。

### 2.1.2 酯化反应时间对减水剂分散性能的影响

图2为减水剂掺量0.6%,室温20℃,W/C为0.29时,酯化反应时间对掺减水剂水泥净浆流动度的影响。

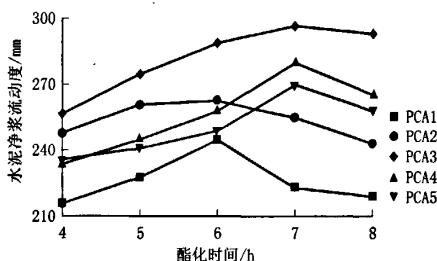


图2 酯化时间对掺减水剂水泥净浆流动度的影响

由图2可见,复配PEG分子量相对较小的PCA1和PCA2的水泥净浆流动度最大值出现在酯化时间6 h时,6 h以后净浆流动度略有下降;而复配PEG分子量相对较大的PCA3~PCA5,则在酯化反应7 h后出现净浆流动度最大值。7 h以后由于酯化时间过长,生成双酯,水泥净浆流动度下降。

### 2.2 减水剂掺量对水泥净浆流动度的影响(见图3)

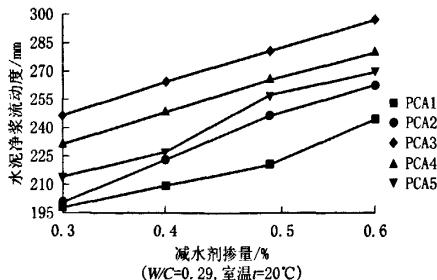


图3 减水剂掺量对水泥净浆流动度的影响

由图3可见,当减水剂的掺量为水泥质量的0.3%时,水泥净浆流动度就有明显的改变。随着掺量的不断加大,水泥净浆流动度呈不断增大趋势。当掺量为0.6%时,减水剂PCA3的净浆流动度高达297 mm,PCA4为280 mm,PCA5为270 mm,PCA2为263 mm,而PCA1为245 mm。

### 2.3 复配PEG侧链长度对水泥吸附性的影响

图4为减水剂PCA掺量为0.6%,W/C为0.40时,复配PEG侧链长度对水泥吸附性的影响。

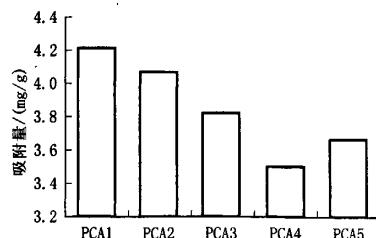


图4 复配PEG侧链长度对水泥吸附性的影响

由图4可以看出,减水剂PCA4所引入的聚氧乙烯基长侧链的比例最大,其吸附量最小,而聚氧乙烯基短侧链的比例较大的PCA1和PCA2对水泥的吸附量大。

这是由于PEO分子中的醚基与水分子间的强氢键作用可形成亲水性很强的立体保护膜,从而增大水泥颗粒间的距离,减少了分子间作用力,使水泥浆获得分散性与分散稳定性。当引入的聚氧乙烯基侧链较短,侧链中醚基与水分子结合形成的溶剂化水膜较薄,立体斥力相对较弱,对水泥颗粒的分散作用不强,但同时水泥颗粒对减水剂的吸附则相对容易;PEO的分子量较大时,侧链增长,侧链间的分子间作用增加,侧链中醚基与水分子结合形成的溶剂化水膜较厚,不同水泥颗粒吸附的聚合物支链间的立体斥力相对较强,但吸附量减少<sup>[10]</sup>。

### 2.4 PEG侧链长度对水泥分散性的影响(见图5)

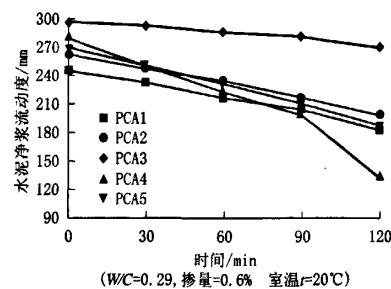


图5 PEG侧链对掺减水剂水泥净浆经时流动度的影响

由图5可见,PEG的平均分子量最小的PCA1,从初始流动度245 mm到2 h以后变为190 mm,水泥初始净浆流动度较小,但经时变化也较小。说明引入的聚氧乙烯基侧链较短时,对水泥分散性较差,但由于在水泥颗粒表面的吸附率最大,分散保持能力较好。

PCA2与PCA1的合成物相比,仅加大了PEG分子量为1000和800的比例,试验表明,水泥初始净浆流动度有了大幅度的提高(263 mm)。这是因为提高了分子量较大的PEG的比例,使得较长侧链的比例增加,立体效应更加明显。其中,由

于短侧链的比例略微降低,对水泥流动保持性不如PCA1,但并不十分明显。

在PCA2的基础上进一步加大PEG分子量,制得PCA5的水泥初始净浆流动度增大,但经时流动度损失增大,这是因为加入了比例较大的分子量为1500的PEG,使得侧链增长,立体效应更加明显,但同时水泥颗粒对减水剂PCA5的吸附性略有下降,使得水泥分散性保持不够好。

合成的PCA3的初始净浆流动度高达297mm,2h后仍然能达到270mm;而相同方法合成的PCA4由于长链PEG1500的比例过高,虽然初始净浆流动度较高,但通过吸附量试验发现,水泥颗粒对其吸附量最低,其经时分散性保持也不够好。

由此可知,影响水泥塑化效果的重要因素是减水剂分子的侧链长度。随着减水剂侧链的增长,立体效应越明显,使水泥颗粒不易凝聚,减水剂分散效果越显著。但是PEG侧链越长,减水剂在水泥颗粒表面也越难吸附;如果侧链太短,虽然能使减水剂的吸附率增大,但无法充分发挥立体效应的作用。当侧链和主链的摩尔比一定时,把较长和较短的聚氧乙烯基侧链以一定比例共聚在同一分子链中,不但能够充分发挥立体效应,提高水泥颗粒的分散性,同时也使减水剂在水泥表面的吸附率增大,有利于净浆流动度的保持。因此,利用不同长度的聚氧乙烯基侧链以恰当的摩尔比复配,使长链在侧链分子结构中的比例较大,同时配以稍小比例的短链(如PCA3),有利于水泥塑化效果的最佳化。

## 2.5 减水剂结构表征

图6为聚羧酸减水剂PCA3的红外光谱分析。

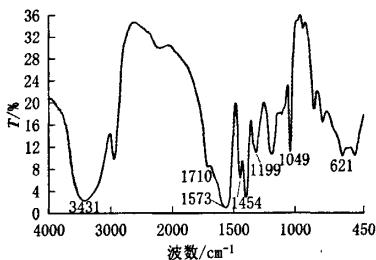


图6 PCA3的红外光谱

从图6中可以明显地看到,在 $1199\text{ cm}^{-1}$ 处有聚氧乙烯基侧链的吸收峰,其伸缩振动在 $3431\text{ cm}^{-1}$ 处。 $1710\text{ cm}^{-1}$ 处有酯键的吸收峰,羧酸衍生物的水解羧基C=O的对称伸缩振动出现在 $1573\text{ cm}^{-1}$ 、 $1454\text{ cm}^{-1}$ 附近,磺酸基S—O的伸缩振动出现在 $1049\text{ cm}^{-1}$ 、 $621\text{ cm}^{-1}$ 等处。分析表明,聚合物结构上有磺酸基、羧基、聚氧乙烯基、酯基等基团,即为产物聚羧酸减水剂。

## 3 结语

(1) PEG平均分子量较小的PCA1、PCA2,最佳酯化时间为6h;而平均分子量较大的PCA3~PCA5,最佳酯化时间为7h;酯化时间过长,生成双酯,对水泥的分散性下降。

(2) 梳形聚羧酸减水剂对水泥有显著的塑化效果。含有不同长度侧链的聚羧酸类减水剂,其中长侧链有很高的立体效应,对水泥产生强烈的分散作用,但在水泥表面的吸附性能较差;短侧链的立体效应较弱,但对减水剂吸附率的增加十分有利,同时流动性保持也较好。

(3) 通过复配不同比例的聚氧乙烯基侧链,控制长链(PEG1500、PEG1000)和短链(PEG800、PEG400)的比例,制得的聚羧酸系减水剂,以n(PEG1500):n(PEG1000):n(PEG800)=1:2:2时合成的减水剂PCA3的塑化效果为佳,掺入水泥中,不仅有优良的初始净浆流动度,同时对水泥有较高的吸附性能,经时流动性保持良好。

## 参考文献:

- [1] Li C Z, Feng N Q, Li Y D, et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35:867~873.
- [2] 游长江,丁超,胡国栋,等.聚羧酸类高效减水剂的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2003,19(2):34~38.
- [3] 逢鲁峰,王新平,魏艳华,等.一种聚羧酸类高效减水剂的研制[J].混凝土与水泥制品,2004(4):16~18.
- [4] 李崇智,冯乃谦,王栋民,等.梳形聚羧酸系减水剂的制备、表征及其作用机理[J].硅酸盐学报,2005,33(1):87~92.
- [5] 王国建,魏敬亮.聚羧酸盐高效减水剂的研制(Ⅱ)—共聚物的合成与表征[J].建筑材料学报,2006,9(4):423~429.
- [6] Collepardi M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 1998, 20 (2): 103~112.
- [7] Lim G, Hong S, Kim D, et al. Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slum-releasing dispersant[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29 (2): 223~229.
- [8] Kreppelta F, Weibel M, Zampinib D, Romera M. Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces—A study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32 (1): 187~198.
- [9] 徐雪峰,蔡跃波,孙红尧,等.聚羧酸减水剂分子结构表征及其与性能的关系研究[J].新型建筑材料,2006(1):55~57.
- [10] 朱本玮,奚强,高洪,等.聚羧酸高效减水剂结构与性能关系的研究[J].武汉化工学院学报,2005,27(1):15~19.

