

新型嵌段聚醚型减水剂的研制

邱峰^{1*}, 范雷²

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 辽宁奥克化学股份有限公司, 辽宁辽阳 111003)

摘要:通过设计合成减水剂所用的聚醚单体时加入环氧丙烷组分得到环氧乙烷环氧丙烷嵌段的多元聚醚体系,使憎水甲基远离水分子,保证添加减水剂的水泥浆体初始分散性,同时提高减水剂的保坍性。以新型不饱和嵌段聚醚 OXAB-505 和马来酸酐为主要聚合单体,通过水溶液自由基聚合合成一种高效减水剂。考察了嵌段聚醚分别与马来酸酐、醋酸乙烯酯、第四聚合单体摩尔比等因素对减水剂应用性能的影响,得出嵌段聚醚类减水剂最佳合成工艺为:聚醚与马来酸酐的摩尔比为 1:2,聚醚与醋酸乙烯酯的摩尔比为 1:3,AMPS 与聚醚的摩尔比为 1:4。研究了各因素对减水剂应用性能的影响,嵌段聚醚的应用使减水剂显示出较好的功能性。

关键词:减水剂; 不饱和嵌段聚醚; 马来酸酐; 醋酸乙烯酯; 聚合

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0158-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.035

Development of new unsaturated block polyether-type water reducing agent

QIU Feng^{1*}, FAN Lei²

(1.College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China; 2.Liaoning Oxiranchem, Inc., Liaoyang 111003, China)

Abstract: A multiple polyether system with blocks of ethylene oxide and propylene oxide is obtained through adding propylene oxide into a polyether monomer for synthesizing a water reducing agent, which keeps the hydrophobic methyl group away from water molecules, ensuring the initial dispersibility of the cement slurry added with the water reducing agent and improving the moisture retention of the water reducing agent. A novel efficient water reducing agent is synthesized via free radical polymerization in aqueous solution with the new unsaturated block polyether OXAB-505 and maleic anhydride as main monomers. The effects of the molar ratios of block polyether to maleic anhydride, vinyl acetate and the fourth monomer respectively on the application properties of the water reducing agent are investigated. The optimal synthesis process for the block polyether water reducing agent is as follows: the molar ratio of polyether to maleic anhydride is 1:2, the molar ratio of polyether to vinyl acetate is 1:3 and the molar ratio of AMPS to polyether is 1:4. The influences of various factors on the application performance of the water reducing agent are studied. The applications of the block polyether help the water reducing agent show better functionality.

Key words: water reducing agent; unsaturated block polyether; maleic anhydride; vinyl acetate; polymerization

聚羧酸系高性能减水剂对水泥的分散性强,减水率高,混凝土坍落度经时损失小,并且能够适应不同的水泥以及其他胶凝材料。由于其减水率高,相同掺量下用水量要远远小于其他类型高效减水剂。不同结构、不同性能聚羧酸系减水剂可由不同单体通过不同的聚合方式获得^[1-2]。可根据不同的混凝土原材料和施工要求选择使用性能最佳的产品,或采用不同聚合物母液复配来达到不同混凝土性能的要求^[3-4]。

聚羧酸减水剂的共同特点是主链中含有一定量羧基官能团,分子结构呈梳形、多支状或者线形,性能上具有高减水率、优异的保坍性能和物理力学性能^[5-6]。活性单体主要都是接枝单一的聚氧乙烯链

(EO)支链,分子结构单一。目前市面上的单体虽然种类众多,但分子结构总体大同小异,没有实现聚羧酸减水剂功能化的目的。笔者在设计合成减水剂所用的聚醚单体时加入环氧丙烷组分,得到环氧乙烷环氧丙烷嵌段的多元聚醚体系。聚氧丙烯分子链容易蜷缩折叠,使憎水甲基远离水分子,这样增大了位阻效应,保证分子主链羧基的外露几率及其对水泥颗粒的吸附作用,从而保证了添加减水剂的水泥浆体的初始分散性;而在水中蜷缩的聚氧丙烯分子链段降低了整个支链在水中的伸展长度,从而提高了减水剂的保坍性。通过对马来酸酐、醋酸乙烯酯、第四聚合单体用量进行考察,研究了各因素对减水剂应用性能的影响。嵌段聚醚的应用使减水剂显示出

收稿日期:2018-06-28;修回日期:2018-08-10

作者简介:邱峰(1967-),女,硕士,高级实验师,研究方向为化工与环保,通讯联系人,zhl6650370@163.com。

较好的功能性。

1 实验

1.1 实验药品

嵌段聚醚 OXAB-505、吊白块、马来酸酐、过硫酸铵、双氧水、醋酸乙烯酯、NaOH。

1.2 实验设备

电热套、四口烧瓶、电动搅拌器、蠕动泵、水泥砂浆搅拌机。

砂浆减水率测定方法:采用 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》中所述的砂浆减水率的测定方法。

1.3 实验步骤

在装有温度计、搅拌器的玻璃反应容器中,装入适量水、部分马来酸酐和嵌段聚醚 OXAB-505,搅拌下加热到 30℃ 使其溶解,然后加入双氧水和酯类物质,接着在 1 h 内滴加剩余马来酸酐和过硫酸铵水溶液,同时在 2 h 内滴加吊白块水溶液。滴加完毕后,升温到 50℃ 熟化 10 min,降温至 40℃,用 30% 的氢氧化钠溶液中和至 pH 为 5~6。即得到黄色减水剂成品。

2 结果与讨论

2.1 马来酸酐物质的量对减水剂应用性能的影响

固定其他摩尔比不变,改变马来酸酐物质的量。

掺量均为 0.2% 的条件下,测试其对水泥砂浆性能的影响,结果如图 1、图 2 所示。

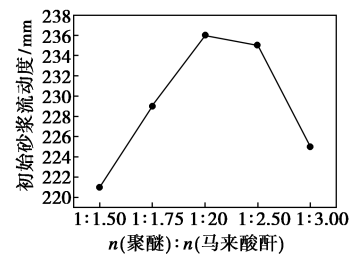


图 1 马来酸酐物质的量与初始砂浆的关系

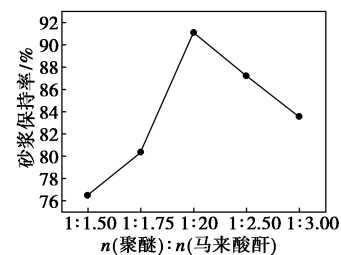


图 2 马来酸酐物质的量与砂浆保持率的关系

由图 1 可以看出,随着马来酸酐物质的量的增加,初始砂浆流动度先增加后降低,在聚醚与马来酸酐的摩尔比为 1:2 时达到最优。这是因为增加马来酸酐物质的量就是增加减水剂分子上的羧基含量。而当羧基物质的量增加时有利于减水剂分子在水泥颗粒表面的锚固,从而使初始砂浆增加。但是当马来酸酐物质的量继续增加时,同时也增加了聚醚侧

(上接第 157 页)

[3] Dusek J, Triantafyllou M, Woo M E, et al. Carbon black-PDMS composite conformal pressure sensor arrays for near-body flow detection [C]//OCEANS 2014-TAIPEI. IEEE, 2014, 1-7.

[4] Baby K C, Fikri U, Schwesinger N. Resistive characterization of soft conductive PDMS membranes for sensor applications [C]//Sensors Applications Symposium (SAS), 2016 IEEE.

[5] 耿新玲, 刘君, 任玉柱, 等. 导电硅橡胶研究进展 [J]. 航空材料学报, 2006, (3): 283-288.

[6] 万梅香. 导电高分子 [J]. 高分子通报, 1999, (3): 50-56.

[7] 李跃, 任文坛, 张勇, 等. 橡胶/炭黑导电复合材料的压阻效应研究进展 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 123-125, 131.

[8] 于杰, 王继辉, 王钧. 碳纤维/树脂基复合材料导电性能研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2005, (5): 24-26.

[9] Lee J, Kwon H, Seo J, et al. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics [J]. Advanced Materials, 2015, 27(15): 2433-2439.

[10] 朱清华. 碳纤维/硅橡胶复合材料的拉敏特性及应用研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

[11] 叶宏, 杜中杰, 张晨, 等. 炭黑填充 PDMS 渗透蒸发优先脱醇膜的制备研究 [J]. 膜科学与技术, 2006, (4): 27-31.

[12] 殷金英, 郑宇浓, 周真. 煤与生物质燃烧生成碳黑团聚物的形态分析 [J]. 安全与环境学报, 2017, 17(1): 338-340.

[13] 宋国君, 孙晋立. 碳纤维/橡胶复合材料电性能研究 [J]. 山东纺织工学院学报, 1995, (1): 1-5.

[14] 廖波, 王英杰. 炭黑/硅橡胶导电复合材料微观结构及其导电特性 [J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2040-2043.

[15] Dong Xianming, Luo Ying, Xie Lina, et al. Conducting property of carbon black filled poly(ethylene glycol)/poly(methyl methacrylate) composites as gas-sensing materials [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(4): 2322-2328.

[16] 杨敏, 刘清亭, 张荣, 等. ABS/不锈钢纤维/石墨导电复合材料的导电特性 [J]. 功能材料, 2015, 46(12): 12127-12130, 12135.

[17] Das N C, Chaki T K, Khastgir D, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends [J]. Advances in Polymer Technology, 2001, 20(3): 226-236.

[18] 黄钰. 基于炭黑/硅橡胶柔性复合压敏导电胶的稳定性研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.

[19] 林松, 高庆, 李映辉, 等. 丁基橡胶粘弹性材料的非线性蠕变行为 [J]. 机械工程材料, 2007, (7): 35-37, 41.

[20] 王震方, 刘肖凡, 黄杰. 现役钢筋混凝土桥梁挠度计算方法 [J]. 建材世界, 2012, 33(2): 81-83. ■

链之间的距离,使减水剂分子的空间位阻效应降低,因此继续增加马来酸酐物质的量,减水剂产品的初始砂浆流动度会随之降低。

由图 2 可以看出,随着马来酸酐物质的量的增加,砂浆保持率先增加后降低,在聚醚与马来酸酐的摩尔比为 1:2 时达到最优。这是因为在聚合反应条件不变的情况下,增加马来酸酐物质的量就是增加了减水剂分子主链长度,从而使减水剂分子能够更好地包裹水泥颗粒,达到提高砂浆保持率的作用。而当马来酸酐物质的量继续增加时,减水剂分子上的羧基物质的量过高,导致在砂浆保持过程中游离的减水剂分子数量减少,此时没有新的减水剂分子补充进来,因此砂浆保持率有所降低。

2.2 醋酸乙烯酯物质的量对减水剂应用性能的影响

固定聚醚与马来酸酐的摩尔比为 1:2,改变醋酸乙烯酯物质的量。在掺量均为 0.2% 的条件下,测试其对水泥砂浆性能的影响,结果如图 3、图 4 所示。

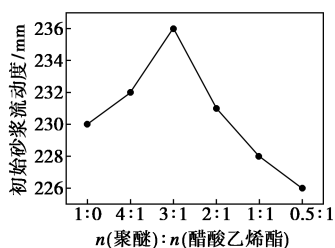


图 3 醋酸乙烯酯物质的量与初始砂浆的关系

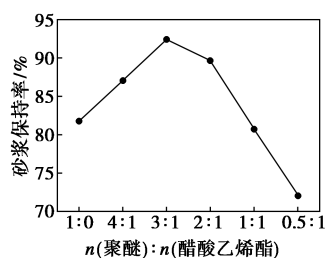


图 4 醋酸乙烯酯物质的量与砂浆保持率的关系

由图 3 可以看出,随着醋酸乙烯酯物质的量的增加,初始砂浆流动度先增加后降低,在聚醚与醋酸乙烯酯的摩尔比为 3:1 时达到最优。这是因为聚醚与马来酸酐本身聚合难度就很大,而增加醋酸乙烯酯的用量就是增加了聚醚与马来酸酐的聚合转化率,从而使得初始砂浆的流动度有所增加。由于醋酸乙烯酯本身容易自聚,因此当醋酸乙烯酯的物质的量继续增加时,使得醋酸乙烯酯本身形成了自聚体,起不到桥联的作用,因此初始砂浆流动度降低。

由图 4 可以看出,随着醋酸乙烯酯物质的量的增加,砂浆保持率先增加后降低,在聚醚与醋酸乙烯酯的摩尔比为 3:1 时达到最优。这是因为醋酸乙

酯物质的量增加,就是增加了减水剂分子中的酯基物质的量,由于水泥浆体为碱性体系,酯基在碱性体系中可以水解为阴离子基团,使得在砂浆保持的过程中,减水剂分子上的阴离子基团不断增加,对水泥颗粒的锚固作用不断增加,不断有新的减水剂分子锚固到水泥颗粒上来,从而增加了砂浆保持率。但是当醋酸乙烯酯的物质的量达到一定的值后,醋酸乙烯酯就会形成自聚体,起不到了提高砂浆保持率的作用,因此砂浆保持率会随之降低。

2.3 第四单体对减水剂应用性能的影响

第四单体对减水剂应用性能的影响如表 1 所示。由表 1 中数据可以看出,在不改变其余单体用量及聚合工艺的基础上引入磺酸基团,对减水剂的性能有较大幅度的提高,并且无论是对初始砂浆流动度还是砂浆保持率都是 AMPS 为最优,因此确定第四单体为 AMPS。

表 1 对第四单体种类的考察

第四单体种类	初始砂浆/mm	1 h 后砂浆/mm	砂浆保持率/%
无	231	207	89.61
MAS	218	206	94.50
AMPS	248	238	95.80
苯乙磺酸钠	239	227	94.98

2.4 AMPS 物质的量对减水剂应用性能的影响

固定聚醚与马来酸酐的摩尔比为 1:2,聚醚与醋酸乙烯酯的摩尔比为 3:1,改变 AMPS 物质的量。在掺量均为 0.2% 的条件下,测试其对水泥砂浆性能的影响,结果见图 5、图 6 所示。

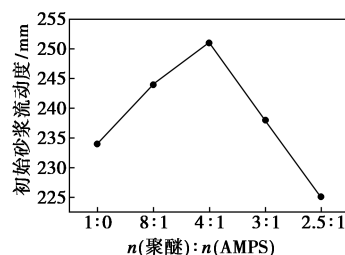


图 5 AMPS 物质的量与初始砂浆的关系

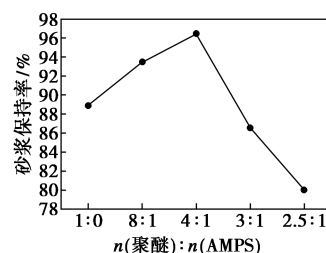


图 6 AMPS 物质的量与砂浆保持率的关系

由图5可以看出,随着AMPS物质的量的增加,初始砂浆流动度先增加后降低,在聚醚与AMPS的摩尔比为4:1时达到最优。这是因为随着AMPS物质的量的增加,减水剂分子主链上的磺酸基团的物质的量也随之增加,而磺酸基团同样具有对水泥颗粒的锚固作用,因此初始砂浆流动度有所增加。而当AMPS物质的量继续增加时,使得AMPS形成自聚体的机会增加,起不到应有的作用,因此初始砂浆流动度会随之降低。

由图6可以看出,随着AMPS物质的量的增加,砂浆保持率先增加后降低,在聚醚与AMPS的摩尔比为4:1时达到最优。这是因为增加AMPS物质的量就是增加了减水剂分子主链长度,从而使减水剂分子能够更好地包裹水泥颗粒,达到提高砂浆保持率的作用。而当AMPS物质的量继续增加时,AMPS形成自聚体的机会增加,起不到应有的作用,因此砂浆保持率有所降低。

由图5、图6可以看出,在本实验考察范围内,无论是初始砂浆流动度还是砂浆保持率都是聚醚与AMPS的摩尔比为4:1时达到最优,因此确定4:1作为聚醚与AMPS的最优摩尔比。

综上,通过对不同单体用量的条件实验,最终确定本工艺的最优单体摩尔比为: $n(\text{聚醚}):n(\text{马来酸酐})$ 为1:2; $n(\text{聚醚}):n(\text{醋酸乙烯酯})$ 为3:1; $n(\text{聚醚}):n(\text{AMPS})$ 为4:1。

2.5 最优工艺的重复放大实验

固定聚醚与马来酸酐的摩尔比为1:2,聚醚与醋酸乙烯酯的摩尔比为1:3,聚醚与AMPS的摩尔比为4:1,进行重复性放大实验,并将制备的产品与国内其他同类型产品进行对比,结果如表2所示。

表2 不同减水剂样品的性能对比

样品名称	初始砂浆 流动度/mm	1 h后砂浆 流动度/mm	砂浆保持率/ %
重复实验1	235	230	97.87
重复实验2	239	233	97.59
重复实验3	231	224	96.97
外来样品1	220	208	94.55
外来样品2	215	185	86.05
外来样品3	200	174	87.00

由表2中数据可以看出,对于最优工艺的重复

性较好,且在最优工艺下合成的减水剂产品在初始砂浆流动度和砂浆保持率上均超过了国内其他厂家同类型减水剂产品的水平。

2.6 聚羧酸减水剂红外光谱图表征

奥克OXAB-505嵌段聚醚、马来酸酐、醋酸乙烯酯、AMPS物质按最佳工艺条件合成的减水剂样品的红外光谱图如图7所示。

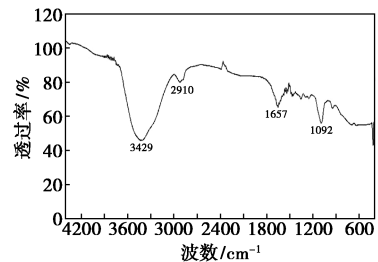


图7 产品的红外谱图

由图7可以看出,混合物在3429、1092、1657 cm^{-1} 处有吸收峰,表明混合物中含有羟基、醚键、羰基。在1092 cm^{-1} 有吸收峰,说明AMPS单体聚合后引入到减水剂分子中;在1657 cm^{-1} 处有吸收峰,说明减水剂分子中含有羧酸官能团

3 结论

(1)嵌段聚醚减水剂最佳合成工艺为:聚醚与马来酸酐的摩尔比为1:2,聚醚与醋酸乙烯酯的摩尔比为1:3,聚醚与AMPS的摩尔比为4:1。

(2)嵌段聚醚合成的减水剂具有很好的分散性和分散保持性能,具有良好的市场推广前景。

参考文献

- [1] 刘俊元,王子明.聚羧酸高性能减水剂的制备、性能与应用现状[J].商品混凝土,2005,(1):20-25.
- [2] Plank J,赵霄龙,薛庆.当今欧洲混凝土外加剂的研究进展[C].混凝土外加剂及其应用技术,2004:13-27.
- [3] 马保国,谭洪波,廖国胜,等.聚羧酸系高性能减水剂的合成工艺研究[J].国外建材科技,2006,27(1):1-3.
- [4] Yamada K, Hanehara S. Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics[C]//Proceedings of the XI International Conference on the Chemistry of Cement,2003:538-548.
- [5] Li S, Wen Z Y, Wang H C. Synthesis of polycarboxylate-type superplasticizer and its effects on the performance of cement-based materials[J]. J Chin Ceram Soc,2008,36(7):884-889.
- [6] Wongkomchaowalit N, Lertchirakarn V. Setting time and flowability of accelerated Portland cement mixed with polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of Endodontics,2011,37(3):387-389. ■