

# 超长侧链星形聚羧酸减水剂的合成及应用

裴继凯<sup>1,2</sup>, 郭国龙<sup>1,3</sup>, 王自为<sup>1,2</sup>, 任建国<sup>1,2</sup>, 刘滇生<sup>1,2\*</sup>

- (1. 山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006;  
2. 山西大学混凝土外加剂技术研究中心, 山西 太原 030006;  
3. 山西山大合盛新材料股份有限公司, 山西 太原 030006)

**摘要:**用自制双金属氰化络合物(DMC)催化乙氧基化反应合成超长链的异丁烯基聚乙二醇(HPEG5000)大单体。考察了单体摩尔比、引发剂质量分数、滴加反应时间以及助催化剂质量分数对减水剂性能的影响;并对合成的大单体及聚羧酸减水剂进行了红外光谱和凝胶色谱分析。结果表明,所得产物分子结构为超长侧链结构,符合预期。同时对合成的减水剂进行混凝土性能试验,表现出各龄期强度高、减水率高、坍落度保持好等性能特征。

**关键词:**双金属氰化络合物(DMC);乙氧基化;异丁烯基聚乙二醇;超长侧链星形聚羧酸减水剂;混凝土强度

中图分类号:O632.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0166-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.037

## Preparation and application of super long side-chain star-shape polycarboxylate water reducing agent

PEI Ji-kai<sup>1,2</sup>, GUO Guo-long<sup>1,3</sup>, WANG Zi-wei<sup>1,2</sup>, REN Jian-guo<sup>1,2</sup>, LIU Dian-sheng<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Concrete Admixtures Technology Research Center, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

3. Shanxi University Hesheng New Materials Inc., Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Super long chain methallyl polyethylene glycol (HPEG5000) macromonomers are prepared via ethoxylation reaction catalyzed by self-made double metal cyanide complex (DMC). The effects of the molar ratio between monomers, the content of initiator, the reaction time of drop wise addition and the amount of co-catalyst on the performance of the synthesized water reducing agent are investigated. The synthesized macromonomer and polycarboxylate water reducing agent are analyzed by means of infrared spectroscopy and gel permeation chromatography. Analysis results show that the product has an expected ultra-long side chain structure. Subjected to a concrete performance test, the polycarboxylate synthesized exhibits high intensity at each age, high water reduction rate, and good slump retention performance characteristics.

**Key words:** double metal cyanide complex (DMC); ethoxylation; methallyl polyethylene glycol; super long side chain star-shape polycarboxylate water reducing agent; concrete strength

20 世纪 80 年代末 90 年代初,混凝土行业中的“高性能混凝土”(High Performance Concrete, 简称 HPC)应运而生<sup>[1-2]</sup>,其中聚羧酸减水剂作为新一代减水剂,在混凝土应用中有减水率高、坍落度损失小以及对环境友好等优点,完全满足高性能混凝土要求,但此类产品具有对水泥适应性要求较高,掺量敏感等特点。目前合成聚羧酸减水剂的原料聚醚大单体,大多使用常规的碱催化剂(如氢氧化钾、甲醇钠等)进行开环聚合反应<sup>[3]</sup>,合成的大单体平均分子量目前最高约为 3 000,如再提高平均分子量,体系黏度骤然增大,聚醚端基活性降低,反应变慢,而升高温度将带来大量副反应和合成危险性,而且

得到的产品含有大量聚乙二醇杂质和异构化聚醚<sup>[4]</sup>,严重影响后期合成减水剂的质量<sup>[5]</sup>。

笔者利用一种自制的双金属氰化络合物(DMC)催化剂可以有效应用于高加和数环氧化物开环聚合,且副反应少,合成聚醚纯度高,合成的聚醚大单体平均分子量可达 5 000 左右<sup>[6-10]</sup>,远高于目前常规开发大单体的 2 000~3 000 平均分子量<sup>[11]</sup>,并且依据分子结构设计学原理和聚羧酸减水剂与混凝土材料的作用机理开发出超长侧链聚羧酸减水剂<sup>[12-13]</sup>,由于该类聚羧酸减水剂的空间立体构型近似于“星形”结构,使得其具有更大的空间位阻作用,对水泥等无机材料颗粒的分散具有更大优

收稿日期:2018-06-28;修回日期:2018-08-07

作者简介:裴继凯(1983-),男,博士研究生,工程师,主要从事建筑化学品研发,hsbtpjk@163.com;刘滇生(1953-),男,博士,教授,主要从事有机功能分子化学研究,通讯联系人,dslu@sxu.edu.cn。

势,超长侧链结构使其在复杂的水泥水化体系中能稳定更长时间,从而带来更优异的工作性<sup>[14-15]</sup>。已有一些技术人员对其在水泥混凝土的应用性能进行了研究,超长侧链聚羧酸减水剂能显著提高混凝土的各龄期强度,增强效果明显,将其用到混凝土预制领域也具有显著优势<sup>[16-17]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及设备

试剂原料:环氧乙烷(EO),工业级,质量分数为99.9%,燕山石化公司生产;双金属氧化络合物(DMC)催化剂,自制;起始剂异丁烯醇,质量分数为99.5%,澳纳斯生产;助催化剂3#,自制;丙烯酸(AA),AR,北京化工厂生产;双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),AR,质量分数为30%,北京化工厂生产;L-抗坏血酸(Vc),AR,质量分数为99.7%,国药集团生产;HS-109聚羧酸减水剂(利用HPEG3000合成),含固量为39.8%,pH=6.8,山西山大合盛新材料股份有限公司生产。

仪器设备:50 L外循环式不锈钢高压反应釜,淄博工糖化工设备有限公司生产;1515型凝胶色谱仪,美国Waters公司生产;IR-Affinity/1傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司生产;BT101L蠕动泵,保定雷弗流体科技有限公司生产;NJ-160A水泥净浆搅拌机,沧州冀路试验仪器有限公司生产。

### 1.2 异丁烯基聚乙二醇(HPEG5000)制备

将自制的DMC催化剂以及0.23 kg异丁烯醇起始剂加入外循环式不锈钢高压反应釜中,反应釜内部通入氮气,在搅拌下置换3次,在氮气环境中升温至140℃;将1.5 kg环氧乙烷加入反应釜中,升温至150℃,反应30 min;继续添加16.7 kg环氧乙烷,保持反应温度在150℃,并在0.3 MPa压力下进行聚合,反应6 h后继续熟化1 h使其聚合完全,然后冷却至100℃以下,真空脱去环氧乙烷得到异丁烯基聚乙二醇(HPEG5000)。

### 1.3 超长侧链星形聚羧酸系减水剂的制备

根据课题组之前的研究成果<sup>[18]</sup>,在装有搅拌器、温度计的四口烧瓶中先加入计算量的HPEG5000和去离子水以及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,常温搅拌溶解,将Vc、丙烯酸、巯基乙酸配成滴加液,滴入烧瓶中进行反应,控制温度在40~60℃,滴加反应时间为2~4 h,滴加结束后,保温反应1 h,然后用30%的NaOH水溶液调节pH,使产物pH为6~8,固含量为40%,得到无色或浅黄色透明黏液,即为超长侧链星

形聚羧酸减水剂209L。

### 1.4 匀质性测试

HPEG5000的羟值、双键保留率按照JC/T 2033—2010中所述的羟值、双键保留率测试方法进行测试<sup>[19-20]</sup>。

超长侧链星形聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度、氯离子、总碱量、含固量、密度、pH按照GB/T 8077—2012中所述的方法进行测试<sup>[21]</sup>,其中水泥净浆流动度测试中减水剂质量分数为0.4%(占水泥质量)。

### 1.5 混凝土性能试验

水泥:鸿狮水泥P.O 42.5;砂:山西地产河砂M<sub>x</sub>=2.7;石子:5~10 mm玄武岩小石子,10~20 mm玄武岩大石子;外加剂:自制209L聚羧酸减水剂、市售HS-109聚羧酸减水剂。混凝土工作性能按GB/T 50080—2002和GB/T 50081—2002进行测试。混凝土配合比C(水泥):S(砂子):G(石子):W(水)=1:2.15:2.98:0.42。

### 1.6 凝胶色谱测试

流动相为0.1 mol/L的硝酸钠溶液,用流动相作溶剂将样品配制成1%的溶液,分别对制得的HPEG5000单体和209L聚羧酸减水剂进行凝胶色谱(GPC)测试。

### 1.7 红外光谱测试

利用傅里叶红外光谱仪进行官能团测试,测试前将样品进行烘干处理去除水分,KBr压片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPEG5000的测试表征

对HPEG5000进行羟值、双键保留率测试以及凝胶色谱和红外光谱表征,结果如表1、图1和图2所示。

表1 HPEG5000的羟值及双键保留率

样品	羟值/[mg(KOH)·g <sup>-1</sup> ]	双键保留率/%
HPEG5000	11.8	96

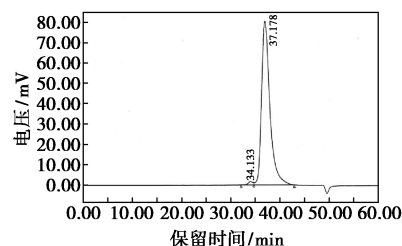


图1 HPEG5000的GPC图谱

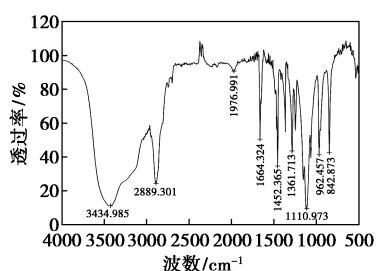
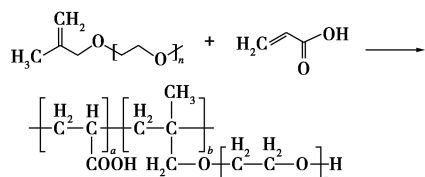


图 2 HPEG5000 大单体的红外谱图

由表 1 和图 1 可以看出,用 DMC 双金属催化剂合成的 HPEG5000 的相对分子质量已达到 5 000,所测羟值与理论值接近,而且其杂质质量分数仅为 1.84%,平均分子质量分布较窄。由图 2 可以看出,HPEG5000 中存在醚键—O—的伸缩振动峰(1 110  $\text{cm}^{-1}$ ),同时出现饱和 C—H 键的伸缩振动峰(2 889  $\text{cm}^{-1}$ ),以及 C—H 键的弯曲振动峰(1 452  $\text{cm}^{-1}$ ),说明大单体分子中有聚氧乙烯侧链;1 664  $\text{cm}^{-1}$ 是双键特征吸收峰,说明起始剂中双键得到了保留,上述数据与 HPEG5000 大单体的结构吻合,所得产物的分子结构与分子设计的预期结构基本一致。

### 2.2 各因素对超长侧链星形聚羧酸减水剂性能的影响

利用上述合成的 HPEG5000 大单体,在分子结构设计基础上将 HPEG5000 大单体与丙烯酸(AA)进行自由基共聚,合成超长侧链星形聚羧酸减水剂。共聚反应式如下:



根据对聚羧酸减水剂分子结构和作用机理的分析,为了得到更好的分散保持效果,需要更大的空间位阻作用。目前市场上常见的为长支链的聚羧酸减水剂,分子构型类似于“梳状”结构,如图 3 所示。利用超长链 HPEG5000 为大单体,在主链长度基本不变的情况下合成出的聚羧酸减水剂的分子构型更

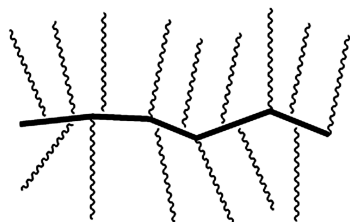


图 3 梳状减水剂分子结构

接近于“星形”结构,如图 4 所示。于是提出了超长侧链星形聚羧酸减水剂的概念。

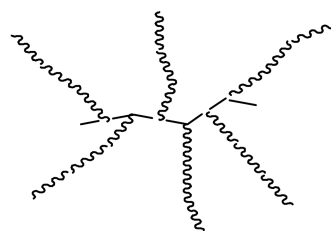
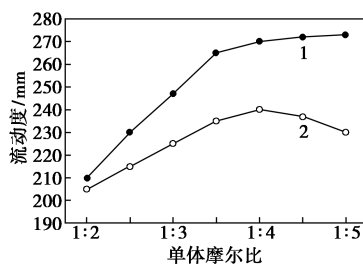


图 4 星形减水剂分子结构

#### 2.2.1 单体摩尔比对减水剂性能的影响

大单体(HPEG5000)/丙烯酸(AA)的摩尔比是共聚合中可以进行调整的,因此可以根据实际需要合成不同长度的主链,调整主链长度和支链长度的比例。考察 HPEG5000/AA 摩尔比对水泥净浆流动度的影响,结果如图 5 所示。



1—5 min 流动度;2—30 min 流动度

图 5 HPEG5000/AA 摩尔比对水泥净浆流动度的影响

由图 5 可以看出,丙烯酸物质的量越大,水泥净浆流动度越大,但增加到一定程度就不再增加;流动度的保持能力则是随丙烯酸物质的量的增大而不断减弱的。由此,综合比较水泥净浆的流动度和保持能力,筛选出 HPEG5000/AA 的最佳摩尔比为 1:4。

#### 2.2.2 引发剂质量分数对减水剂性能的影响

确定 HPEG5000/AA 的摩尔比为 1:4,考察  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Vc 引发剂质量分数对合成减水剂性能的影响,结果如图 6 所示。

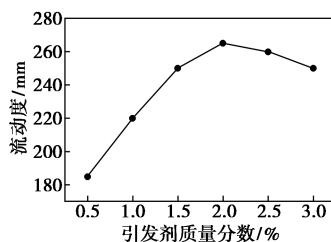


图 6 引发剂质量分数对水泥净浆流动度的影响

由图 6 可以看出,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Vc 引发剂质量分数的增加水泥净浆流动度增大,当引发剂质量分数

为2%时,流动性达最大,为265 mm;当引发剂质量分数继续增大,水泥净浆流动度不再增大,甚至出现减小,这是由于过多的引发剂导致聚合物组成的变化所致。因此选择最佳引发剂质量为单体总质量的2%。

### 2.2.3 滴加反应时间对单体转化率和水泥净浆流动度的影响

根据自由基反应的特点,聚合反应中单体的转化率部分取决于滴加反应时间的长短,适当的延长滴加时间不会使聚合物平均分子质量增大,有利于小分子单体更多地转化为大分子聚合物,提高单体的转化率,从而提高聚羧酸减水剂的性能。本试验中,从开始滴加反应,每隔30 min 取样,用GPC进行转化率的测定,观察单体的转化率,结果如图7所示。再通过水泥净浆流动度的测试确定聚合反应的程度,决定滴加反应时间,结果如图8所示。

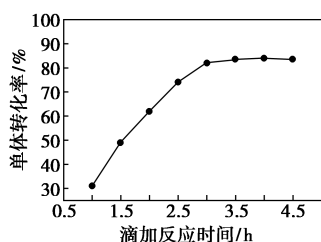
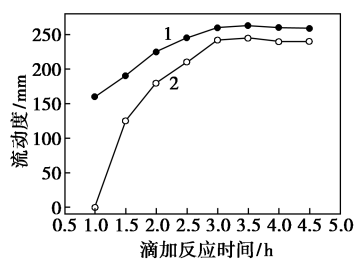


图7 滴加反应时间与单体转化率关系



1—5 min 流动度;2—30 min 流动度

图8 滴加反应时间对水泥净浆流动度的影响

由图7、图8可以看出,随着滴加反应时间的延长,单体转化率不断增大,相应的水泥净浆流动度也不断增大,滴加反应时间在3 h左右,聚合物转化率和水泥净浆流动度不再增加,水泥净浆流动度为30 min 保持性也较好。综合考虑,将滴加反应时间确定为3 h。

### 2.2.4 助催化剂质量分数对减水剂合成的影响

在超长侧链星形聚羧酸减水剂的合成中,通过添加助催化剂可以提高反应活性,降低反应温度。控制大单体(HPEG5000)/丙烯酸(AA)的摩尔比为1:4,引发剂质量为单体总质量的2%,滴加

反应时间为3 h,考察达到相同单体转化率情况下助催化剂质量分数与反应温度的关系,结果如图9所示。

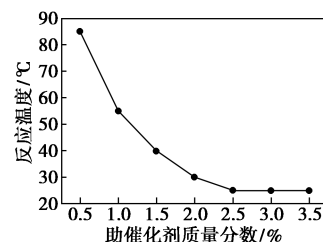


图9 助催化剂质量分数与反应温度的关系

由图9可以看出,助催化剂质量分数增大可以使反应温度降低,综合考虑助催化剂的成本和反应温度的要求,助催化剂质量分数为2.5%,反应温度为25~30°C可以达到理想的转化率。反应温度较低,副反应很少,合成减水剂平均分子质量分布窄,表现在水泥净浆流动度有更好的减水率和更长时的流动性保持。

### 2.3 混凝土性能测试

按照混凝土配合比对掺209L和市售产品HS-109聚羧酸减水剂的混凝土进行坍落度和强度测试,结果如表2所示。

表2 对比209L与HS-109的坍落度保持和抗压强度

减水剂	掺量/ %	坍落度/(mm)/(扩展度/mm)			抗压强度/MPa		
		0 min	60 min	90 min	3 d	7 d	28 d
HS-109	1.0	260/650	190/480	160/400	28	41	51
209L	1.0	255/640	230/550	210/450	32	45	62

从表2可以看出,在相同掺量下,209L初始坍落度与HS-109处于同一水平,但其坍落度经时损失小,说明209L聚羧酸减水剂的减水性能正常,保持性能优异,各龄期抗压强度均优于市售产品HS-109,与研究的结果相符<sup>[13-14,16]</sup>。

### 2.4 聚羧酸减水剂209L的测试表征

209L的匀质性结果如表3所示。

表3 209L的匀质性

pH	密度/ (g·mL <sup>-1</sup> )	固含量/ %	氯离子 质量分数/%	总碱量/ %
7.02	1.092	40.02	0.0	2.7

由表3可以看出,209L不含氯离子且总碱量很低,对混凝土后期的耐久性不会造成危害。

对209L进行凝胶色谱分析,结果如图10所示。

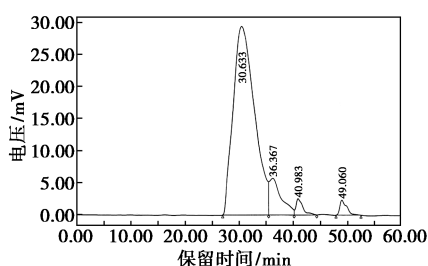


图 10 超长侧链星形聚羧酸减水剂的凝胶色谱图

由图 10 可以看出,常温条件下超长侧链星形聚羧酸减水剂的分布较窄,单体转化率为 87.90%,聚合物分子分布较窄。

利用红外光谱仪对 209L 的结构进行分析,结果如图 11 所示。

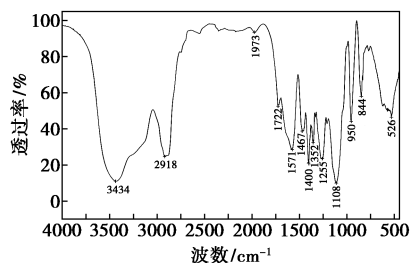


图 11 209L 的红外谱图

由图 11 可以看出,聚合物中存在羧基  $C=O$  基团的伸缩振动峰 ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) 和醚键  $-O-$  的伸缩振动峰 ( $1108\text{ cm}^{-1}$ ), 同时出现饱和  $C-H$  键的伸缩振动峰 ( $2918\text{ cm}^{-1}$ ), 以及  $C-H$  键的弯曲振动峰 ( $1467\text{ cm}^{-1}$ ); 而  $C=C$  双键的特征峰 ( $1644\text{ cm}^{-1}$ ) 非常弱, 说明各单体已成功发生共聚反应合成出超长侧链星形聚羧酸减水剂分子, 由此推断, 所得产物的分子结构与分子设计的预期结构基本一致。

### 3 结论

利用自制 DMC 双金属催化剂催化合成了超长侧链的大单体 (HPEG5000), 该乙氧基化反应过程中副反应少, 平均分子质量达 5000 左右, 且杂质质量分数低; 在大单体 (HPEG5000)/丙烯酸 (AA) 的摩尔比为 1:4, 引发剂质量为单体总质量的 2%, 滴加反应时间为 3 h, 保温反应 1 h 时, 减水剂的性能最佳。聚合过程中加入助催化剂降低反应温度, 成功实现了常温  $25\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下合成超长侧链星形聚羧酸减水剂 209L, 并对 209L 进行了性能研究。结果表明, 209L 在混凝土坍落度保持性和各龄期抗压强度方面比市售的产品 HS-109 (HPEG3000) 要

更好。

### 参考文献

- [1] 关礼杰. 高性能混凝土的发展和应用[J]. 铁道建筑, 1992, (7): 10-12.
- [2] 冯乃谦. 高性能混凝土[J]. 混凝土与水泥制品, 1993, (5): 6-18.
- [3] 裴继凯, 赵婷婷, 王自卫, 等. 一种用于制备烯丙基聚氧烷烯基醚的催化剂及其应用性能研究[J]. 日用化学品科学, 2012, 35(12): 16-18.
- [4] Bailey D L, Gessner R E. Method of capping allyl endblocked oxalkylene polymers; US, US3507923A [P]. 1970.
- [5] Plank J, Sakai E, Miao C W, et al. Chemical admixtures-Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78: 81-99.
- [6] Ran Q P, Somasundaran P, Miao C W, et al. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions[J]. J Colloid Interf Sci, 2009, 336: 624-633.
- [7] Plank J, Vlad D, Brandl A, et al. Colloidal chemistry examination of the steric effect of polycarboxylate superplasticizers[J]. Cem Int, 2005, 3: 101-110.
- [8] 黄亦军, 戚国荣, 封麟先. 双金属氧化物络合物催化环氧烷烃开环聚合的特征[J]. 高分子学报, 2002, (3): 271-275.
- [9] 郭国龙, 裴继凯, 刘冠杰, 等. DMC 催化制备烯丙醇聚氧乙烯醚及其应用性能研究[J]. 日用化学品科学, 2014, 37(9): 65-68.
- [10] 赵巍. 制备低不饱和度聚醚多元醇用 DMC 催化剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, (2): 8-12.
- [11] 刘晓华, 亢茂青, 王心葵. 锌/钴双金属氧化物络合物催化剂 (DMC) 催化环氧丙烷聚合反应的活性结构研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1748-1750.
- [12] Le-Khac B. Polyether-containing double metal cyanide catalysts; US, 5545601 [P]. 1996-08-13.
- [13] 乔敏, 俞寅辉, 冉千平, 等. 超长侧链型聚羧酸梳形共聚物对水泥早期水化的影响[J]. 功能材料, 2012, 12(43): 1561-1568.
- [14] 乔敏, 俞寅辉, 冉千平, 等. 超长侧链型聚羧酸减水剂对水泥浆体早期性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(1): 20-22.
- [15] 枚田健, 汤浅务, 盐手胜久, 等. 水泥分散剂及生产用于水泥分散剂和水泥组合物的聚羧酸的方法; 中国, 97126334.5 [P]. 1998-08-05.
- [16] 陆加越, 乔敏, 冉千平, 等. 超长侧链型梳形聚羧酸减水剂对水泥浆体分散与早期水化的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2012, 8: 15-17.
- [17] 王子明, 卢子臣, 路芳, 等. 梳形结构的侧链密度对聚羧酸系减水剂性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1570-1575.
- [18] 王自为, 裴继凯, 李军平, 等. 异戊二烯基聚醚类聚羧酸盐减水剂及其合成方法; 中国, 201010119880.6 [P]. 2010-03-04.
- [19] 窦琳, 王玲, 赵婷婷, 等. 合成聚羧酸减水剂不饱和聚醚双键保留率的测定分析[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2011, 34(1): 110-113.
- [20] 中华人民共和国工业和信息化部. JC/T 2033—2010 混凝土外加剂用聚醚及其衍生物[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [21] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 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, 2012. ■