

MAPEG-MA-SMAS 三元共聚物 高效减水剂的制备及性能研究

张昌辉, 李林东*, 杜双, 吕生华

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以马来酸聚乙二醇单酯(MAPEG)、丙烯酸甲酯(MA)和甲基烯丙基磺酸钠(SMAS)为原料,通过共聚反应制得MAPEG-MA-SMAS三元共聚物高效减水剂。讨论了共聚反应中影响合成减水剂性能的因素,并用GPC表征了减水剂的相对分子质量及其分布。通过SEM分析了水泥石的微观结构。结果显示,当 $n(\text{MAPEG}):n(\text{MA}):n(\text{SMAS})=1.0:0.5:0.5$,聚合反应温度为 85°C ,聚合反应时间为7 h,引发剂用量为单体总质量的3.6%,合成的减水剂综合性能良好。当其掺量为0.3%时,水泥净浆初始流动度达325 mm。GPC分析显示减水剂平均相对分子质量 $M_w=15\ 345$,分散系数 $M_w/M_n=2.087$ 。SEM分析结果显示减水剂使水泥石大孔率降低,晶形更完整。

关键词:高效减水剂;净浆流动度;三元共聚物;马来酸酐

中图分类号:TU528.042.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2013)03-0062-04

Preparation and performance of polycarboxylate terpolymer superplasticizer MAPEG-MA-SMAS

ZHANG Chang-hui, LI Lin-dong*, DU Shuang, LV Sheng-hua

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The polycarboxylate terpolymer superplasticizer MAPEG-MA-SMAS is prepared by copolymerization of esterification intermediate (MAPEG), methyl acrylate (MA) and sodium methallyl sulfonate (SMAS). The effect of copolymerization reaction on the performance of superplasticizer is studied. Relative molecule weight and its distribution of superplasticizer are measured by GPC. The microstructure of cement is characterized by SEM. The results show that the superplasticizer with good performance can be obtained under the following conditions: 1.0:0.5:0.5 molar ratio of MAPEG, MA and SMAS, 85°C of the polymerization reaction temperature, 7 h of the polymerization reaction time and 3.6% (based on total monomer mass) of the dosage of initiator. The initial fluidity of cement paste can reach 325 mm with 0.3% of the superplasticizer. GPC result shows that the mean molecular weight (M_w) and polydispersity (M_w/M_n) of the superplasticizer are 15 345 and 2.087, respectively. SEM result shows the amount of macropores of cement are reduced by adding the superplasticizer, and the crystals grow more perfect.

Key words: superplasticizer; fluidity of cement paste; terpolymer; maleic anhydride

国内建筑业的快速发展对混凝土减水剂的要求越来越高,传统的木钙和萘系减水剂由于减水率低,新拌混凝土坍落度损失过快等,已经难以满足现代建筑施工的需要。聚羧酸系减水剂以其优良的分散性和分散保持性成为国内外减水剂发展的主要方向^[1-4]。目前,国内大多数研究偏向于(甲基)丙烯酸体系,而对马来酸体系研究不多,但是(甲基)丙烯酸聚乙二醇单酯的合成所需的温度高、反应时间长、产率低,且合成单酯的过程中需使用有毒的甲苯做带水剂,反应后须进行溶剂分离,而残留的甲苯会使生成的减水剂不符合安全环保的需求^[5-7]。马来酸聚乙二醇单酯的合成具有反应时间短、产率高、环保的优点^[8]。

笔者以马来酸聚乙二醇(MAPEG)、丙烯酸甲酯(MA)和甲基烯丙基磺酸钠(SMAS)等为原料制备得到共聚型马来酸系减水剂MAPEG-MA-SMAS,讨论了制备过程中影响减水剂性能的因素,采用IR表征减水剂的结构,凝胶色谱法(GPC)测定相对分子质量及相对分子质量分布,并用SEM观察水泥石的微观结构。

1 实验

1.1 主要原料

马来酸聚乙二醇(MAPEG1000),自制;对甲苯磺酸(P-TSA),分析纯;甲基烯丙基磺酸钠(SMAS),工业级;丙烯酸甲酯(MA),分析纯;过硫

收稿日期:2012-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21076121)

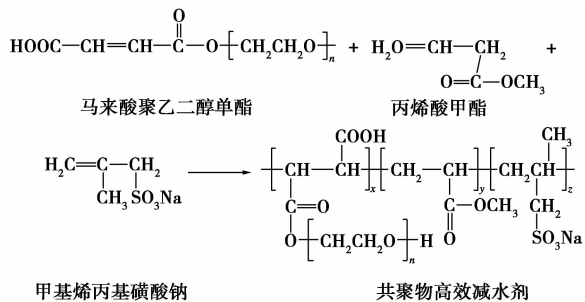
作者简介:张昌辉(1962-),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为轻化工助剂及可降解材料的研究,zhangch7208@163.com;李林东(1985-),男,硕士生,通讯联系人,lilindong-1985@163.com。

酸铵(ASP),分析纯;水泥:秦岭牌 PC32.5R。

1.2 实验过程

1.2.1 高效减水剂的制备

将自制的酯化物置于三口瓶中,添加适量的丙烯酸甲酯、甲基烯丙基磺酸钠、引发剂过硫酸铵和去离子水。在一定的温度下恒温反应,然后将制得的减水剂冷却至室温,用氢氧化钠溶液中和混合物至 pH = 7,即制得高效减水剂,共聚物反应式如下:



1.2.2 高效减水剂的表征及性能测定

所得高效减水剂用红外光谱仪进行结构表征,采用 GPC 凝胶色谱法测定减水剂的相对分子质量和相对分子质量分布,按照 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》检测水泥净浆流动度(水灰比 $m(\text{W})/m(\text{C}) = 0.29$)、固含量、密度、pH、表面张力、碱含量、氯离子含量、甲醛含量等。用 S-4800 扫描电子显微镜观察水泥石表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 减水剂的红外表征

减水剂的红外谱图如图 1 所示,由图 1 可知,3499 cm^{-1} 处为聚乙二醇的—OH 伸缩振动峰;2869 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动峰;1725 cm^{-1} 处为酯基的 C=O 伸缩振动吸收峰;1348 cm^{-1} 处为磺酸的特征吸收峰;1104 cm^{-1} 处为 C—O—C 伸缩振动峰。综合分析表明,减水剂分子结构中含有羟基、酯基、磺酸基等基团,与预期的分子结构一致。

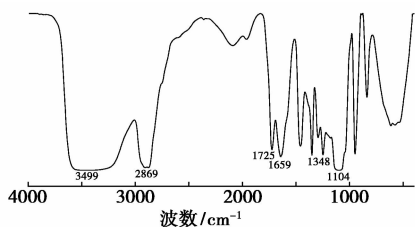


图 1 高效减水剂的红外光谱图

2.2 高效减水剂的相对分子质量及其分布

GPC 测定合成的新型减水剂相对分子质量及其分布见表 1。由表 1 可知,平均相对分子质量

$M_n = 7352$,重均相对分子质量 $M_w = 15345$,黏均相对分子质量 $M_p = 13867$,Z 均相对分子质量 $M_z = 30156$,Z+1 均相对分子质量 $M_{z+1} = 51203$,产物相对分子质量分散系数 $M_w/M_n = 2.087$ 。

表 1 高效减水剂的相对分子质量及其分布

| M_n | M_w | M_p | M_z | M_{z+1} | M_w/M_n |
|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| 7352 | 15345 | 13867 | 30156 | 51203 | 2.087 |

2.3 高效减水剂匀质性检测

高效减水剂匀质性检测结果如表 2 所示。从检测结果可以看出:高效减水剂中不含氯离子,对混凝土中的钢筋没有腐蚀作用;高效减水剂的表面张力较低,对砂子、水泥的润湿性更好;高效减水剂中不含甲醛,符合绿色环保的要求。

表 2 高效减水剂匀质性测定结果

| 试验项目 | 固含量/% | 密度/($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 氯离子质量分数/% | pH |
|------|---|--------------------------------------|--------------|------|
| 性能指标 | 29.43 | 1.098 | 0 | 7.04 |
| 试验项目 | 表面张力/ ($\times 10^{-3} \text{ N/m}$) | 总碱质量 分数/% | 甲醛质量 分数/% | |
| 性能指标 | 49.83 | 4.68 | 0 | |

2.4 共聚反应中工艺条件的探讨

2.4.1 引发剂质量分数对减水剂性能的影响

在 $n(\text{MAPEG1000}):n(\text{MA}):n(\text{SMAS})$ 为 1.0:1.5:1.5,温度为 85℃,反应时间为 6 h 条件下,考察不同引发剂质量分数对减水剂性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着引发剂质量分数的增大,净浆流动度先增大后减小,当引发剂质量分数为 3.6% 时,流动度达最大值 305 mm。引发剂用量较少时,体系中产生的活性中心较少,不易引发聚合,合成的聚合物相对分子质量大,容易产生絮凝现象,导致水泥净浆黏度增大,流动性降低,同时相对分子质量过大还会“屏蔽”主链上发挥减水作用的功能性基团,引起水泥净浆分散性不好;引发剂用量较多时,体系中产生的活性中心较多,聚合速率增大,聚合物相对分子质量过小,不利于减水剂空间位阻效应的发挥。

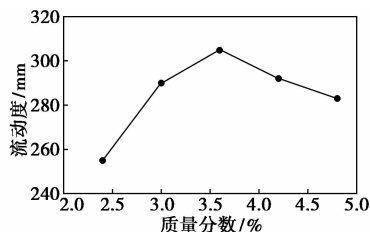


图 2 引发剂用量对水泥流动度的影响

2.4.2 MAPEG 与 SMAS 摩尔比对减水剂性能的影响

在 $n(\text{MAPEG}):n(\text{MA})$ 为 1.0:1.5, 引发剂质量分数为 3.6%, 反应温度为 85℃, 反应为 6 h 条件下, 考察不同 MAPEG 与 SMAS 摩尔比对减水剂性能的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 MAPEG 与 SMAS 摩尔比减小, 净浆流动度先增大后减小, 当 MAPEG 与 SMAS 摩尔比为 1.0:0.5 时, 流动度达最大值 320 mm。MAPEG 与 SMAS 摩尔比较高时, 水泥粒子对减水剂分子的吸附量增加, 静电排斥力增强, 水泥分散性变好, 具有较高的净浆流动度; MAPEG 与 SAS 摩尔比较低时, $-\text{SO}_3^-$ 游离在体系中, 与减水剂竞争吸附到水泥颗粒表面, 影响减水剂的吸附量, 同时 SMAS 有链转移的作用, 影响减水剂相对分子质量的大小, 使分散性变差。

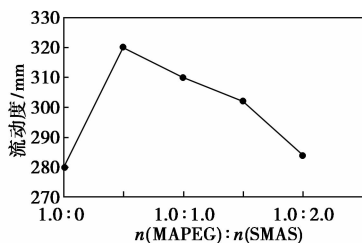


图 3 MAPEG 与 SMAS 摩尔比对水泥净浆流动度的影响

2.4.3 MAPEG 与 MA 摩尔比对减水剂性能的影响

在 $n(\text{MAPEG}):n(\text{SMAS})$ 为 1.0:0.5, 引发剂质量分数为 3.6%, 反应温度为 85℃, 反应时间为 6 h 条件下, 考察不同 MAPEG 与 MA 摩尔比对减水剂性能的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 MAPEG 与 MA 摩尔比减小, 净浆流动度先增大后减小, 当 MAPEG 与 MA 摩尔比为 1.0:0.5 时, 流动度达最大值 321 mm。这是因为, MAPEG 与 MA 摩尔比较高时, MAPEG 的量较多, 空间位阻增大, 不利于生成大分子的共聚物, 且侧链含量较多, 对羧基、磺酸基的静电荷斥力有屏蔽作用, 2 种作用的净结果使净浆流动度降低; MAPEG 与 MA 摩尔比较小时,

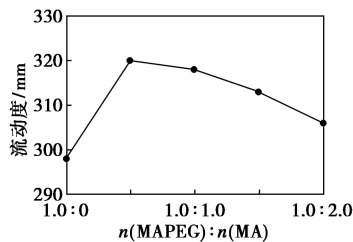


图 4 MAPEG 与 MA 摩尔比对水泥净浆流动度的影响

由于丙烯酸甲酯发生自聚现象, 生成不溶性白色沉淀, 使分散作用降低。

2.4.4 反应温度对减水剂性能的影响

在 $n(\text{MAPEG}):n(\text{MA}):n(\text{SMAS})$ 为 1.0:0.5:0.5, 引发剂质量分数为 3.6%, 反应时间为 6 h 条件下, 考察反应温度对减水剂性能的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 随着温度升高, 净浆流动度先增大后减小, 当温度为 85℃ 时, 流动度达最大值 323 mm。自由基聚合对温度很敏感, 温度较低时, 单体活性低, 引发剂半衰期相对较长, 引发剂引发效率低, 使聚合反应速率降低, 转化率低, 共聚物相对分子质量小, 影响减水剂在水泥颗粒表面的吸附, 分散性降低; 温度较高时, 引发剂分解速率骤升, 反应速度快, 极易爆聚, 造成接枝物所含支链较多, 相对分子质量降低, 分散性能下降。

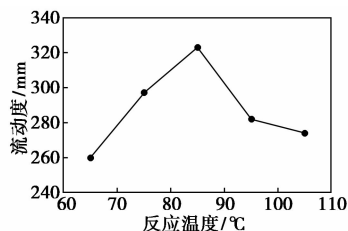


图 5 反应温度对水泥净浆流动度的影响

2.4.5 反应时间对减水剂性能的影响

在 $n(\text{MAPEG}):n(\text{MA}):n(\text{SMAS})$ 为 1.0:0.5:0.5, 引发剂质量分数为 3.6%, 反应温度为 85℃ 条件下, 考察不同反应时间对减水剂性能的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 随着反应时间延长, 净浆流动度先增大后减小, 当反应时间为 7 h 时, 流动度达最大值 325 mm。反应初期, 合成减水剂的有效成分低, 减水效果不明显; 随着反应时间的增加, 单体的转化率提高, 共聚物的减水效果也随之增加; 当反应时间为 7 h 时, 自由基数目下降, 转化率达到最大值, 此时再延长聚合时间, 转化率增加的效果甚微, 而且可能发生一些副反应, 减水效果呈平缓稍微下降趋势。

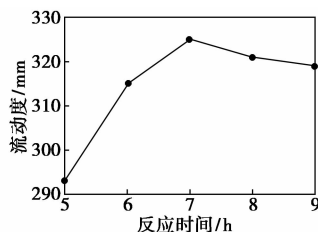


图 6 反应时间对水泥净浆流动度的影响

2.5 减水剂掺量对水泥净浆流动度的影响

在 $n(\text{PEGMA}):n(\text{MA}):n(\text{SMAS})$ 为 1.0:0.5:

0.5, 引发剂质量分数为 3.6%, 反应时间为 7 h, 反应温度为 85℃ 的条件下, 合成高效减水剂, 并考察减水剂不同掺量对水泥净浆流动度的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 减水剂掺量从 0.12% 增加到 0.3%, 水泥净浆流动度迅速升高, 掺量超过 0.3% 后, 随掺量的增加, 水泥净浆流动度增加的幅度逐渐平缓, 减水剂中的阴离子活性基团在水泥颗粒表面上的吸附已基本达到饱和, 流动度提高不明显。综合考虑实际应用和经济效益, 减水剂的适宜掺量为 0.3%。

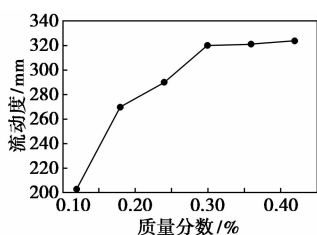


图 7 减水剂掺量对水泥净浆流动度的影响

2.6 减水剂对水泥石微观结构的影响

利用扫描电镜观察掺加 0.3% 减水剂的水泥石和纯水泥石的微观结构, 结果如图 8 所示。

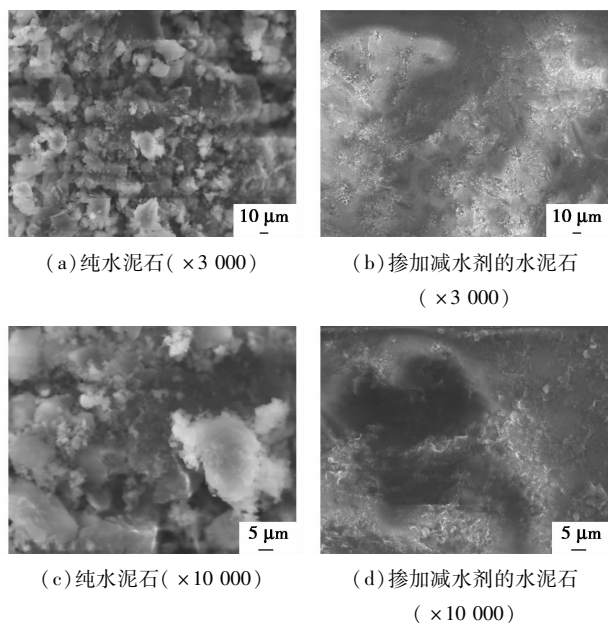


图 8 纯水泥石和掺加减水剂的水泥石的 SEM 照片

由图 8(a) 与图 8(b) 可知, 掺加减水剂后, 水泥

石断面显得较为密实, 孔隙较小且分布均匀; 由图 8(c) 与图 8(d) 可知, 掺有减水剂的水泥石有大量水化物凝胶产物且排布整齐、完整, 形成的钙矾石晶体生长更密实^[9]。

3 结论

(1) 通过单因素实验得到了高效减水剂最佳合成工艺条件为: MAPEG1000、MA 和 SMAS 摩尔比为 1.0:0.5:0.5, 引发剂质量分数为 3.6%, 反应时间为 7 h, 反应温度为 85℃。

(2) 采用最佳工艺制得的高效减水剂在水灰比为 0.29 时, 最适宜的掺量为 0.3%, 水泥净浆初始流动度达到 325 mm。

(3) 添加减水剂有利于水泥石微观结构的生长, 并可以在一定程度上改变水泥石孔隙的分布情况, 使大孔减少, 晶体生长更密实。

参考文献

- [1] Papayianni I, Tsohos G, Oikonomou N, *et al.* Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures [J]. *Cem Concr Compos*, 2005, 27(2): 217-222.
- [2] Kreppelta F, Weibelb M, Zampinib D, *et al.* Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces—A study of different types of polycarboxylic acid based admixtures [J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(1): 187-198.
- [3] 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(4): 423-429.
- [4] 魏金, 丁向群, 等. 聚羧酸系高效减水剂的制备及其性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(01): 42-45.
- [5] 李崇智, 冯乃谦, 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(1): 87-92.
- [6] Yamada K, Takahashi T, Hanehara S, *et al.* Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate type superplasticizer [J]. *Cem Concr Res*, 2000, 32: 1507-1513.
- [7] 孙振平, 黄雄荣. 烯丙基聚乙二醇系聚羧酸类减水剂的研究 [J]. *建筑材料学报*, 2009(4): 407-412.
- [8] 韩利华, 康举, 等. 马来酸型聚羧酸减水剂的合成研究 [J]. *混凝土*, 2009(4): 77-80.
- [9] 王凌伟, 王飞镛, 等. 共聚型马来酸酐系减水剂的制备与结构性能的研究 [J]. *材料导报*, 2010, 24(5): 33-36, 52. ■