

一种聚羧酸高性能减水剂的研究

奚 强 朱本玮 邝生鲁

(湖北省新型反应器与绿色化工重点实验室, 武汉化工学院化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 将丙烯酸、甲基烯丙基磺酸钠、马来酸酐聚乙二醇单甲醚单酯大单体在水溶液中用自由基聚合的方法, 用过硫酸铵为引发剂合成了具有梳状结构的聚羧酸高性能减水剂。测试了该减水剂的应用性能。结果表明该减水剂具有高的减水率, 与不同水泥具有良好的适应性, 具有较好的坍落度保持性, 适宜于配制高性能混凝土。

关键词: 高效减水剂; 羧酸共聚物; 混凝土; 性能

中图分类号: TQ172.7; TU528

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)12-0038-03

Study on a polycarboxylate superplasticizer

XI Qiang, ZHU Ben-wei, KUANG Sheng-lu

(Hubei Provincial Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Chemical and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A polycarboxylate superplasticizer was synthesized from acrylic acid, sodium allylsulfonate, and the higher molecular monomer of polyethylene glycol monoether maleic acid anhydride half ester by the radical polymerization. Its applied performance in concrete was tested. The results show that the superplasticizer has excellent properties, such as high water reducing rate, good workability, high dispersing ability, good compatibility with a variety of cements, and adapted for producing higher-performance concrete.

Key words: water reducing agent; polycarboxylate; concrete; performance

减水剂是一类最常用、最重要的混凝土外加剂, 目前常用的混凝土减水剂有木质素磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物和三聚氰胺甲醛缩合物三大类^[1]。羧酸类聚合物称之为第 3 代新型聚合物减水剂^[2], 20 世纪 90 年代中期工业化应用, 并进入国内市场^[3]。国内已有少数单位进行了相关的研究, 但还没有工业化生产的报道。笔者通过自由基聚合的方法合成了一种聚羧酸高性能减水剂, 并进行了中试及一定规模的生产。性能测试表明, 该产品性能指标达到了国外同类产品的水平。

1 实验部分

1.1 试剂、原料和仪器

过硫酸铵、甲基烯丙基磺酸钠、聚乙二醇单甲醚(平均相对分子质量 500、1 000、1 500 和 2 000)、丙烯酸、马来酸酐, 均为工业级; 意大利马贝 X-404、日本花王 MIGHTY 150 减水剂、商品萘系减水剂。D-F101B 集热式恒温磁力搅拌器、200~2 000 L 蒸汽加热反应釜。

1.2 减水剂的合成

马来酸酐与聚乙二醇单甲醚在一定温度下反应 2~3 h, 酸值合格后冷却, 作为马来酸酐聚乙二醇单

甲醚单酯大单体备用。将丙烯酸、甲基烯丙基磺酸钠、马来酸酐聚乙二醇单甲醚单酯大单体按摩尔比 2:9:2 与水加入反应器内, 引发剂溶液加入滴液漏斗内, 用氮气吹扫后, 升温至反应温度, 按时分批滴加引发剂, 保温反应一定时间后, 用 NaOH 中和, 得到棕黄色聚羧酸减水剂。

1.3 减水剂性能评价

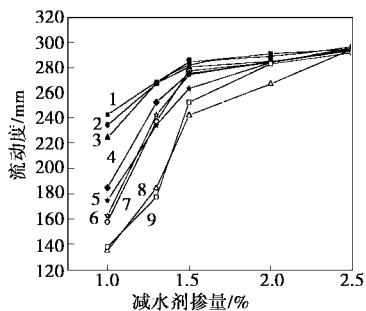
按 GB 8077—87 测试水泥净浆流动度, 采用同掺法, 水灰质量比为 0.29, 减水剂掺量为减水剂占水泥质量的百分数, 水泥采用亚东 P.O.42.5R 水泥。

混凝土实验按照 GB 8076—97 国家标准及 JC 473—97 行业标准的规定, 采用聚羧酸减水剂进行配制混凝土的系统实验。

2 结果与讨论

2.1 聚羧酸减水剂与不同水泥的适应性

分别以华新 425、525 普硅水泥、425 矿渣水泥, 葛洲坝 425、525 普硅水泥、425 矿渣水泥, 亚东 425、525 普硅水泥、425 矿渣水泥等 9 种水泥做净浆流动度实验, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随掺量的增加, 流动效果明显增加。掺量较低时, 浆体的流动性变化明显, 继续增加掺量, 浆体的流动度达到极



1—华新 42.5R 矿渣;2—葛洲坝 42.5R 矿渣;3—亚东 42.5R 矿渣;
4—华新 42.5R 普硅;5—葛洲坝 42.5R 普硅;6—华新 52.5R 普硅;
7—葛洲坝 52.5R 普硅;8—亚东 52.5R 普硅;9—亚东 42.5R 普硅

图 1 聚羧酸减水剂与不同水泥的适应性

限,约 298 mm。各种减水剂在高于 1.5% 的掺量时,流动度数据相似,说明聚羧酸减水剂与各种硅酸盐水泥有着良好的适应性。

2.2 不同减水剂对混凝土性能的影响

表 1 不同减水剂对混凝土性能的影响

编号	掺量/%	减水率/%	含气量/%	凝结时间		抗压强度比/%		
				初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
1	0	0	2.1	2 h 25 min	3 h 15 min	100.0	100.0	100.0
2	1.0	23.7	2.1	3 h 50 min	4 h 50 min	133.2	133.3	126.5
3	1.5	32.0	2.3	4 h 30 min	5 h 20 min	168.7	145.3	140.2
4	1.0	24.1	2.2	3 h 27 min	4 h 25 min	145.4	143.0	136.7
5	1.5	33.1	2.4	4 h 25 min	5 h 16 min	142.0	151.1	147.3
6	1.0	22.5	2.1	3 h 45 min	4 h 52 min	132.2	142.0	133.0
7	1.5	32.6	2.6	4 h 33 min	5 h 23 min	139.1	145.3	144.6
8	2.0	18.0	2.2	3 h 30 min	4 h 35 min	120.3	125.4	128.7

注:混凝土配比为 $m(\text{水泥}):m(\text{砂}):m(\text{石})=340:715:1165$,其中水泥为亚东 P.S.42.5R 水泥,碎石粒径 5~20 mm,砂为天然河砂,细度模数 2.6~2.7。混凝土的坍落度控制为 80 mm。实验编号 2、3 为中试产品,固含量 20%;编号 4、5 为马贝 X-404,固含量 30%;编号 6、7 为花王产品,固含量为 22%;编号 8 为商品萘系减水剂,固含量为 33%。

用聚羧酸减水剂中试产品与马贝 X-404、花王 MIGHTY 150、萘系减水剂配制混凝土,使用效果对比见表 1。从实验结果可以看出,中试产品、花王、

马贝产品都具有较好的保坍性能,用量较小时即具有较大的减水率,对混凝土各方面性能影响不大,有较好的增强作用。

2.3 聚羧酸减水剂不同掺量对混凝土性能的影响

聚羧酸减水剂对普通混凝土性能的影响见表 2。

表 2 减水剂掺量对混凝土性能的影响

水泥品种	减水剂掺量/%	减水率/%	坍落度/mm	抗压强度比/%		
				3 d	7 d	28 d
华新 P.O.42.5R	0	—	78	100.0	100.0	100.0
	1.0	22.2	80	127.3	148.5	147.3
	1.2	27.8	80	135.6	140.3	157.2
葛洲坝 P.S.42.5R	1.4	30.5	77	138.4	140.3	157.2
	0	—	80	100.0	100.0	100.0
	0.8	11.1	82	123.7	136.3	139.2
	1.0	19.4	78	147.2	140.8	150.3
亚东 P.O.42.5R	1.2	22.2	83	147.2	139.8	149.7
	1.4	25.0	85	159.2	167.3	157.3
	0	—	78	100.0	100.0	100.0
P.O.42.5R	1.0	19.4	85	128.5	120.5	130.7
	1.2	25.0	83	137.3	127.8	140.8
	1.4	26.3	81	142.5	139.4	142.4
P.O.42.5R	1.6	30.5	82	143.7	148.6	157.6

注:混凝土配比为 $m(\text{水泥}):m(\text{砂}):m(\text{石})=1:2.18:3.406$ 。

从表 2 可看出,不同水泥配制的混凝土,减水剂的减水率均随掺量的增加而增大。当减水剂的掺量为 1.0%~1.4% 时,虽然采用的水泥不同,减水剂都表现出了良好的分散稳定性。聚羧酸减水剂对这几种种水泥配制的混凝土还表现出较好的增强效果。减水剂的掺量达到 1%,混凝土 28 天抗压强度比超过了 126%,最高可超过 140%;而且混凝土后期强度仍能明显增长,90 天抗压强度比仍不低于 140%。

2.4 聚羧酸减水剂配制泵送混凝土

由于聚羧酸减水剂的减水能力较强,所以即使水灰比相对较低,新拌混凝土仍能获得较好的流动性,结果见表 3。

表 3 聚羧酸减水剂配制泵送混凝土的性能

水泥	$m(\text{水泥}):m(\text{砂}):m(\text{石})$	减水剂掺量/%	常压泌水率/%	压力泌水率/%	水灰质量比	坍落度/mm			抗压强度比/%			
						0 h	1 h	1.5 h	3 d	7 d	28 d	90 d
华新 P.O.42.5R	1:1.96:2.6	0	113.3	127.5	0.473	76	—	—	100.0	100.0	100.0	100.0
		1.0	107.3	95.3	0.392	200	183	172	123.2	145.3	138.3	159.8
葛洲坝 P.S.42.5R	1:1.71:2.37	1.4	95.3	94.3	0.378	204	210	207	137.2	156.2	143.3	162.4
		0	120.5	128.3	0.467	85	—	—	100.0	100.0	100.0	100.0
P.S.42.5R	1:1.71:2.37	1.0	85.0	91.2	0.367	235	236	236	125.5	139.5	137.4	143.3
		1.4	95.3	94.3	0.360	265	278	269	129.3	144.6	149.5	164.3

对于 2 种普硅配制的混凝土,当减水剂的掺量小于 1.2% 时,坍落度损失相对较快;当减水剂的掺量增大到 1.2% 后,坍落度损失则明显变慢。但对于由矿渣水泥配制的混凝土,减水剂掺量为 1% 时,其坍落度损失仍然较好。

2.5 聚羧酸减水剂配制高强混凝土

表 4 聚羧酸减水剂配制高强混凝土

混凝土配合比/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$					减水剂	水灰 质量比	坍落度/mm			抗压强度/MPa			
水泥	粉煤灰	矿渣	砂	石子			0 h	1 h	1 d	4 d	7 d	28 d	
390	—	—	733	967	0.20	0.39	190	200	—	—	67.8	74.5	
400	100	—	688	1032	0.20	0.31	190	195	19.5	56.2	70.8	86.3	
500	—	150	620	1135	0.35	0.28	205	225	11.7	77.9	90.7	97.7	

由表 4 可知聚羧酸减水剂配制高强混凝土比较理想。在保证力学性能的前提下,混凝土水灰比小,混凝土拌合物流动性好,坍落度保持性也很好,外加剂掺量较低,而且可以大幅度提高掺合料的用量。此外表 4 中采用 390 kg 的低水泥用量也可以配制出 C60 等级的混凝土,外加剂有效掺量仅为水泥的 0.2%,经济上非常可行,也符合绿色高性能混凝土的发展方向。

3 结论

在水溶液中用自由基聚合的方法以丙烯酸、甲基烯丙基磺酸钠、马来酸酐聚乙二醇单甲醚单酯大单体为单体,用过硫酸铵为引发剂合成了具有梳状

一般来说,混凝土的强度与加入水量成反比^[4]。聚羧酸减水剂具有很高的减水作用和坍落度保持能力,可以较大幅度降低单位用水量,使混凝土水灰比降得很低,能用以配制流动性较好的高强和超高强混凝土。

用聚羧酸减水剂制成混凝土,实验结果见表 4。

结构的聚羧酸高性能减水剂。该减水剂具有用量小、减水率高、保坍性能好、引气性低、缓凝性小,其产品性能与德国马贝 X-404、日本花王同类产品性能相当。

参考文献

- [1] Pieer-Claude A. [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 1349 - 1359.
- [2] Chemie Linz Gesellschaft mbH, Holderchem Holding AG. Copolymers based on maleic acid derivatives and vinyl monomers, their production and application [P]. US 5369198, 1994 - 11 - 29.
- [3] 张远曙, 储思远. [J]. 工程质量, 2002, 18(6): 35 - 38.
- [4] 张冠伦. 混凝土外加剂原理与应用 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989. ■

(上接第 37 页)

4 结语

本合成路线以廉价的糖精为原料,通过 5 步反应在较为温和的反应条件下得到了精胺的盐酸盐,总产率达到 26%。该方法虽反应步骤较多,但由于反应原料价格便宜,反应条件温和,单步反应收率较高,精胺盐酸盐的总收率也相对较高,是一种颇有前途的合成精胺的方法。

参考文献

- [1] Tabor C W, Tabor H. [J]. Annu Rev Biochem, 1976, 45: 285 - 306.
- [2] Nordlander J E, Payne M J, et al. [J]. J Org Chem, 1984, 49: 133 -

138.

- [3] Pegg A E. [J]. Cancer Research, 1988, 48: 759 - 774.
- [4] Seiler N. [J]. Current Drug Targets, 2003, 4: 565 - 585.
- [5] Brunel Jean-Michel, Letourneux Yves. [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2003, 20: 3897 - 3907.
- [6] Ganem B. [J]. Acc Chem Res, 1982, 15: 290 - 298.
- [7] Israel M, Rosenfield J S, Modest E J. [J]. J Med Chem, 1964, 7: 710 - 716.
- [8] Schultz H P. [J]. J Chem Soc, 1948, 70: 2666 - 2667.
- [9] 蒋立建, 王德芬. [J]. 化学试剂, 1995, 17: 74 - 76.
- [10] 李述文 范如霖, 实用有机化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 539.
- [11] 傅献彩. 实用化学便览 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1989. 681.
- [12] Klenke B, Gilbert I H. [J]. J Org Chem, 2001, 66: 2480 - 2483. ■