

新型固体聚羧酸高效减水剂的研制

张 智,雷宇芳,鄢佳佳,李顺凯,屠柳青

(中交武汉港湾工程设计研究院有限公司,湖北 武汉 430040)

摘 要:聚羧酸高效减水剂生产浓度一般为 20%~40%(质量分数),不宜储存和运输,限制了其更广泛的应用.利用本体聚合方法合成固体聚羧酸减水剂,在不加任何溶剂的情况下,利用原料中大单体 TPEG、丙烯酸 AA:MAS=0.8:3.25:0.4(摩尔比),引发剂 BPO 用量为单体总质量的 1%,反应温度为 80℃,引发剂滴加时间为 2 h,保温时间为 1.5 h.反应结束后趁热将产物倒出,冷却至室温,经研磨成粉末,得到产品.实验得到的固体聚羧酸减水剂产品经研磨后无粘结现象,颗粒尺寸在 0.125 mm 时,46 s 即可实现完全溶解,150 d 未出现变质结块现象.通过净浆试验和混凝土试验对产品进行了性能测试,结果表明产品性能超过了国内同类固体聚羧酸高效减水剂的产品水平.本体聚合法制备固体聚羧酸高效减水剂工艺简单、操作容易、对环境友好,具有非常广阔的工业前景.

关键词:聚羧酸高效减水剂;固态;本体聚合

中图分类号: TB333; O646.542

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.07.012

0 引 言

混凝土已经成为人类生活的基础,是目前用量最大的建筑材料,无论是高楼大厦还是街道广场,无论是公路桥梁,还是车站码头,绝大多数都是由混凝土构成.混凝土外加剂是混凝土中除了水泥、砂、石、水、矿物掺合料之外的第六组分.它在高性能混凝土的应用中扮演着非常重要的角色^[1].

聚羧酸减水剂是一种综合性能较好的减水剂品种,其较高的减水率和良好的坍落度保持性,是之前的萘系或脂肪族等减水剂所不能及的^[2].现在聚羧酸减水剂多为 10%~50%(质量分数,下同)的液体产品,由于其优越的性能,使其越来越多的用于各种重点工程中.但有时由于工程施工地点较远,导致运输成本不断的增加,所以发展高浓度或固体聚羧酸产品是降低运输成本和推广聚羧酸减水剂在各地广泛使用的首要条件^[3].

聚羧酸高效减水剂作为一种高分子新型建材,一般是在引发剂的存在下进行水溶液自由基聚合.聚合反应体系浓度加大会导致反应过程中体系粘度增加,使得链段重排受到阻碍,活性末端甚至可能被包埋,双基终止困难.当反应继续进行,粘度继续增大时,会妨碍反应单体的活动程度,造成局部聚合转化率过高而严重影响到产品

的最终性能.工业化生产过程中提高合成时聚合反应的浓度,往往会造成产品性能的急剧下降,因此聚羧酸生产浓度一般为 20%~40%,不宜储存和运输,且不能适用于像干混砂浆等需要固体高效减水剂的情况,限制了其更广泛的应用^[4-7].

现在也有相关的聚羧酸系减水剂粉剂产品的报道^[8],但是传统的喷粉工艺,无论是立式还是离心式的工艺都不理想,其主要原因是在喷粉的过程中减水剂受到高温的影响,继续聚合成更大分子量的物质,导致失去减水性能,甚至结块.因而,选择一种合适的聚合方法制备高浓度的聚羧酸高效减水剂或粉体产品成为必要^[9-11].本文通过本体聚合方法,在引发剂存在下,不加任何溶剂进行化学聚合,通过大量试验比对,最终得到高性能固态聚羧酸减水剂.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG)(工业级);丙烯酸(AA)(工业级);甲基丙烯磺酸钠(MAS)(工业级);过氧化苯甲酰(BPO)(工业级);山水水泥(北京兴发水泥有限公司生产),华新 42.5R 普通硅酸盐水泥.

1.2 合成部分

采用无溶剂自由基本体共聚方法,在过氧化

苯甲酰(BPO)引发下将丙烯酸单体(AA)、甲基丙烯酸磺酸钠(MAS)和大单体(TPEG)共聚制得无规共聚物。

在反应容器中加入一定量 TPEG 逐步升温,使反应单体熔化,加入 MAS,搅拌,使其均匀分布在反应体系中;滴加 AA,同时加入引发剂 BPO;恒温反应一段时间后,趁热将产物倒出,冷却至室温;将产物研磨成粉末^[12]。

2 结果与讨论

2.1 制备原理

从理论上讲,可用于聚羧酸高效减水剂的聚合方法应该是水溶液聚合、反相乳液聚合和本体聚合。若以液体产品应用,水溶液聚合最理想,既工艺简单又环保。若制备固体聚羧酸高效减水剂,利用水溶液聚合可以,但需聚合完成后,把水通过干燥方式除去,通常的固化设备为喷雾干燥器。鉴于聚羧酸高效减水剂分子的玻璃化温度低,在喷雾干燥温度下($\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)发粘,无法用喷雾干燥器获得固体聚羧酸高效减水剂。利用反相乳液聚合方法制备聚羧酸高效减水剂固体需通过破乳、分离等工序,最大问题是反应原料中用油做反应介质,需增加回收利用等工序,且存在环保问题。

本体聚合是单体在引发剂存在下,不加任何溶剂进行的聚合过程。鉴于聚羧酸高效减水剂的分子量相对较小,所用的单体中丙烯酸为液体,大单体 TPEG 的融化温度在 $40\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$,整个反应体系有可能从始至终保持一个液态体系,使得利用本体聚合制备固体聚羧酸高效减水剂成为可能。

2.2 原料配比的确定

单体配比决定着聚合物的结构,对产品的性能起着决定性的作用^[13]。课题组在相同的反应温度和时间下,在相同掺量、水灰比下,测定了水泥净浆流动度。以下是一组 $L_9(3^4)$ 的正交试验,测定了水泥净浆流动度,实验结果如表 1、表 2。

表 1 因素和水平表

Table 1 The factors and levels of orthogonal test

因素	$n(\text{TPEG})/$ mol	$n(\text{AA})/$ mol	$n(\text{MAS})/$ mol	$w(\text{BPO})/$ %
水平 1	0.8	3.0	0.3	0.6
水平 2	1.0	3.25	0.4	0.8
水平 3	1.2	3.5	0.5	1.0

表 2 正交试验结果

Table 2 The result of orthogonal test

所在列	1	2	3	4	初始
因素	n (TPEG)	n (AA)	n (MAS)	$w(\text{BPO})$ /%	流动 度/mm
实验 1	0.8	3.0	0.3	0.6	156
实验 2	0.8	3.25	0.4	0.8	165
实验 3	0.8	3.5	0.5	1.0	158
实验 4	1.0	3.0	0.4	1.0	146
实验 5	1.0	3.25	0.5	0.6	134
实验 6	1.0	3.5	0.3	0.8	130
实验 7	1.2	3.0	0.5	0.8	116
实验 8	1.2	3.25	0.3	1.0	125
实验 9	1.2	3.5	0.4	0.6	122
均值 1	159.667	139.333	137.000	137.333	
均值 2	136.667	141.333	144.333	137.000	
均值 3	121.000	136.667	136.000	143.000	
极差	38.667	4.666	8.333	6.000	

(水灰比=0.29,掺量为 0.15%,济南山水 P. O42.5,下同)

从表 2 来看,在本体系中对水泥净浆初始流动度影响最大的是 TPEG,其次是 BPO、AA 和 MAS。由正交试验可以得出最佳配比为 TPEG : AA : MAS=0.8 : 3.25 : 0.4(摩尔比),引发剂 BPO 用量为单体总质量的 1%,所得产品在降低掺量为 1.5‰的情况下净浆流动度可以达到 167 mm。聚羧酸减水剂分子链上,大单体的含量较少时,提供的位阻作用小,初始的分散作用不佳。大单体含量太大时,大分子上阴离子的密度减小,对减水剂的分散性能也会减弱。

2.3 反应温度的确定

反应温度的选择主要参照引发剂的分解温度^[14]。但该反应体系是本体聚合,且主要反应单体 TPEG 在常温下是固体,为了保证聚合过程中产生的热量及时排出,体系应具有适当的粘度,所以反应温度高一些为好^[15]。而反应温度对产品的分子量和分子量分布具有重要影响,所以反应温度的确定对产品的性能和工艺的可行性起着重要作用。课题组在原料配比为 TPEG : AA : MAS=0.8 : 3.25 : 0.4(摩尔比),引发剂 BPO 用量为单体总质量的 1%的条件下,反应相同时间,只改变反应温度,制备了一系列共聚物,对水泥净浆流动度进行测定,结果见表 3。

表 3 反应温度对水泥净浆流动度的影响

Table 3 The influence of temperature on the cement paste experiment

反应温度/℃	60	65	70	75	80	85	90
净浆流动度/mm	105	115	128	146	166	164	155

实验结果表明,随着反应温度的提高,净浆流动度呈现先升高后下降的趋势,温度过低,反应时间延长,温度过高,容易引发爆聚,综合产品性能以及生产成本,确定了反应温度为 80 ℃。

2.4 反应时间的确定

课题组在原料配比为 TPEG : AA : MAS = 0.8 : 3.25 : 0.4(摩尔比),引发剂 BPO 用量为单体总质量的 1%和反应温度为 80 ℃ 的条件下,研究不同反应时间下合成的固体聚羧酸高效减水剂对水泥净浆流动度的影响,实验结果如表 4。

表 4 反应时间对水泥净浆流动度的影响

Table 4 The influence of reaction time on the cement paste experiment

反应时间/h	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
净浆流动度/mm	114	128	145	167	168	160	156	147

随着反应时间的增加净浆流动度先增加后减小,随着反应时间的延长,高分子瞬间形成,产品的相对分子质量不会随时间变化而变化,但对分子量分布有一定影响,从而影响产品性能。综合实验结果确定反应时间为 3 h。

通过以上优化实验,选出反应条件,初步确定原料配比为 TPEG : AA : MAS = 0.8 : 3.25 : 0.4(摩尔比),引发剂 BPO 用量为单体总质量的 1%,反应温度为 80 ℃,反应时间为 3 h。

利用上述单体配比和反应条件制得的固体聚羧酸高效减水剂和国内同类产品相比,同掺量下的净浆流动度如表 5。

表 5 合成样品与同类产品净浆流动度的比较

Table 5 The comparison of the product and the like product

掺量/%	合成样品	同类产品
0.10	105 mm	93 mm
0.15	218 mm	211 mm

从数据结果来看,我们自行研制的固体聚羧酸减水剂超过了国内同类产品水平。

2.5 固体聚羧酸高效减水剂的研磨性

课题组将合成的固体聚羧酸减水剂在浙江清

华长三角研究院进行研磨,得到了不同粒度的固体粉末。在天气温度较高的条件下,研磨后的固体聚羧酸高效减水剂粉末并没有发粘结块现象。

2.6 固体聚羧酸高效减水剂的水溶性

将研磨所得到的不同粒度的固体聚羧酸高效减水剂粉末配成质量分数为 20% 的水溶液,观察完全溶解所需要的时间,结果如表 6。

表 6 不同粒度的聚合物粉末配成质量分数为 20% 的水溶液时的溶解时间

Table 6 The dissolution time of different size powder into 20% solution

粒度/mm	≤ 0.125	$0.125 < d \leq 0.5$	$0.5 < d \leq 1$	$1 < d \leq 2$
时间/s	46	65	150	410

由表 6 可以看出,用改性聚醚 TPEG 为大单体制备的固体聚羧酸高效减水剂粉末的粒度越小,溶解时间越短,随着粒度的变大,溶解时间也跟着变长。工业化中可以选择合适的粒度进行研磨,粒度越小,水溶性就越好,但对粉末化设备的能耗就越高,成本也随着增高。可根据实际需要选择合适的粒度范围。

2.7 固体聚羧酸高效减水剂的储存稳定性

将聚羧酸高效减水剂粉末密封储存在干燥环境下,观察在不同储存时间下样品有无结块现象,探讨固体聚羧酸高效减水剂的储存稳定性,并与现有样品进行比较,实验结果如表 7。

表 7 样品在不同储存时间下的状态

Table 7 The state of product in different storage time

储存时间/天	10	30	60	90	120	150
样品	无结块	无结块	无结块	无结块	无结块	无结块

通过实验发现样品在 150 天的储存时间下并无结块现象,其中后 60 天是在天气温度比较高的情况下,并没有发现结块发粘的现象,与现有样品相比并无差别,说明用改性聚醚 TPEG 为大单体制备的固体聚羧酸高效减水剂的具有较好的储存稳定性。

2.8 固体聚羧酸高效减水剂混凝土性能的测试

混凝土是评价减水剂性能好坏的一项重要指标,它是土木工程中用途最广、用量最大的一种建筑材料^[16-21]。下面通过与市场液体聚羧酸高效减水剂和市场粉体聚羧酸高效减水剂进行比较,来评价用本体聚合法合成的固体聚羧酸高效减水剂的性能,结果见表 8~表 10。

表 8 原料配合比(机制砂)

Table 8 The concrete proportion (machine-made sand)

序号	强度等级	水泥质量/ (kg/m ³)	粉煤灰/ (kg/m ³)	矿粉/ (kg/m ³)	机制砂/ (kg/m ³)	石子/ (kg/m ³)	外加剂/ (kg/m ³)
1	C30	255	55	75	8.70	955	0
2	C30	255	55	75	8.70	955	3.08
3	C30	255	55	75	8.70	955	0.77

表 9 原料配合比(河砂)

Table 9 The concrete proportion (natural sand)

序号	强度等级	水泥质量/ (kg/m ³)	粉煤灰/ (kg/m ³)	矿粉/ (kg/m ³)	河砂/ (kg/m ³)	石子/ (kg/m ³)	外加剂/ (kg/m ³)
4	C50	300	90	70	735	1 058	0
5	C50	300	90	70	735	1 058	1.38
6	C50	300	90	70	735	1 058	1.38

表 10 新拌和硬化混凝土的性能

Table 10 The performance of fresh and hardened concrete

序号	用水量/(kg/m ³)	坍落度/mm	减水率/%	抗压强度/MPa		
				3	7	28
1	210	210	— — —	25	33	38
2	129	215	38.57	22	31	40
3	139	210	33.81	22	33	41
4	143	220	— — —	35	51	61
5	152	221	— — —	34	51	62
7	152	221	— — —	34	51	62

* 养护温度 20 ℃

对于 C30 混凝土,1 为空白,2 为市场液体聚羧酸高效减水剂(固含量 25%),3 为本体聚合法合成的固体聚羧酸高效减水剂,2、3 中聚羧酸高效减水剂的掺量都为胶材总量的 0.8%;对于 C50 混凝土,在不掺减水剂情况下,无法实现强度要求,故无空白试验组,4 为市场液体聚羧酸高效减水剂(固含量 25%),5 为本体聚合法合成的固体聚羧酸高效减水剂,4、5 中聚羧酸高效减水剂的掺量都为胶材总量的 1.2%。

从实验结果来看,用本体聚合法合成的固体聚羧酸高效减水剂性能,达到液体聚羧酸高效减水剂的技术要求.在操作过程中,观察发现和易性较好,无离析泌水现象。

3 结 语

通过上述实验研究,确定了最佳实验条件.原料配比为 TPEG : AA : MAS=0.8 : 3.25 : 0.4 (摩尔比),引发剂 BPO 用量为单体总质量的 1%,反应温度为 80 ℃,将 BPO 溶于 AA 中,滴加时间为 2 h,保温时间为 1.5 h.对所得到的固体聚羧酸

高效减水剂可以进行机械化研磨,研磨得到的粉末具有良好的水溶性和储存稳定性。

就国内生产粉体产品技术而言,本体聚合法制备固体聚羧酸高效减水剂工艺简单,操作容易,对环境友好,具有非常广阔的工业前景。

致谢

感谢国家科技部科研院所技术开发研究专项资金(2012EG124074)的支持;感谢武汉工程大学王凯课题组对本工作的支持。

参考文献:

[1] 毛建,王钧,杨小利. 聚羧酸系高性能减水剂研究现状与发展[J]. 国外建材科技, 2005,26(1):4-6.
Mao Jian, Wang Jun, Yang Xiao-li. The Status and Deyelopment of Polycarboxylic High Performance Water-reducing Agent [J]. Science and Technology of Overseas Building Materials, 2005,26(1):4-6. (in Chinese)
[2] 王立久,卞利军,曹永民. 聚羧酸系高效减水剂的研

- 究现状与展望[J]. 材料导报, 2003(2): 43-45.
- Wang Jiuli, Bian Lijun, Cao Yongmin. Present Status and Prospects for Polycarboxylic High Performance Water-Reducing Agent Research [J]. Materials Review, 2003(2): 43-45. (in Chinese)
- [3] 方云辉. 固体聚羧酸高效减水剂的制备研究[J]. 福建建筑, 2010(7): 145.
- Fang Yun-hui. Preparation of solid polycarboxylate superplasticizer[J]. Fujian Architecture & Construction, 2010(7): 145. (in Chinese)
- [4] 守屋庆隆, 太田晃. 高性能 AE 减水剂の最近动向[J]. 材料, 1994(43): 491.
- Itohpia Ent. Trend to developmen of High Performance Water-reducing Agent [J], Material, 1994 (43): 491. (in Chinese)
- [5] 梁辉, 刘国军. 新型高效混凝土外加剂的应用与现状[J]. 中国水泥, 2005(3): 78-82.
- Liang Hui, Liu Guo-jun. Present Status and Prospects for Novel c High Performance Water-Reducing Agent Research [J]. China Building Material Equipment, 2005(3): 78-82. (in Chinese)
- [6] Zhang Xiuzhi, Yang Yongqing, Pei Meishan. Application and development of the high range water reducing agent[J]. Journal of Jinan University: Sci. & Tech, 2004, 18(2): 139-144
- [7] 唐明述. 水泥混凝土与可持续发展[J]. 中国建材, 2003(10), 23-25.
- Tang Ming-shu. Cement, concrete and sustainable development [J]. China Building Materials, 2003 (10), 23-25. (in Chinese)
- [8] 杨国武, 梅名虎, 刘俊元, 等. 真空薄层蒸发法制备固体聚羧酸系高性能减水剂[C]// 第三届全国混凝土外加剂应用技术专业委员会年会暨第三届全国聚羧酸系高性能减水剂及其应用技术交流会. 北京: 中国建筑学会, 2007.
- [9] 张甬, 马双平. 高效减水剂的性能及其发展趋势[J]. 桂林工学院学报, 2005(2), 225-228.
- ZHANG Yong, MA Shuang-ping. Performance and Development of Superplasticizers [J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2005(2), 225-228. (in Chinese)
- [10] 贺娜, 于晓晨, 于才渊. 喷雾干燥技术的应用[J]. 干燥技术与设备, 2009, 7(3): 116-119.
- HE Na, YU Xiao-chen, YU Cai-yuan. Application of Spray-drying Technique [J]. Drying Technology & Equipment, 2009, 7(3): 116-119. (in Chinese)
- [11] 周学永, 高建保. 喷雾干燥粘壁的原因与解决途径[J]. 应用化工, 2007(6): 599-602.
- ZHOU Xue-yong, GAO Jian-bao. Reasons for wall sticking during spray drying and countermeasures [J]. Applied Chemical Industry, 2007(6): 599-602. (in Chinese)
- [12] 李崇智, 李永德, 冯乃谦. 聚羧酸系减水剂的合成工艺研究[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(4): 326-330.
- Li Cong-zhi, Li Yong-de, Fegn Nai-qian. Research on synthesis process and performance of polycarboxylate concrete superplasticizer [J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(4): 326-330. (in Chinese)
- [13] 伍双全, 胡昊泽, 刘治田, 等. 一种聚羧酸系减水剂的合成与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(7): 9-13.
- WU Shuang-quan, HU Hao-ze, LIU Zhi-tian, et al. Synthesis and properties of polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(7): 9-13. (in Chinese)
- [14] Liu M Z, Liu R, Zhan F L, et al. Preparation of superabsorbent slow Release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization[J]. Polym Int, 2007, 56(5): 729-737.
- [15] 寿崇琦, 徐小伟, 初永杰. 超支化型聚羧酸减水剂的合成[J]. 混凝土, 2010(1): 55-57.
- SHOU Chong-qi, XU Xiao-wei, CHU Yong-jie. Synthesis of hyperbranched polycarboxylic superplasticizer [J]. Concrete, 2010 (1): 55-57. (in Chinese)
- [16] 唐林生, 张国政, 李小丽, 等. 新型聚乙二醇接枝聚羧酸减水剂的制备[J]. 混凝土, 2010(2): 74-77.
- TANG Lin-sheng, ZHANG Guo-zheng, LI Xiao-li, et al. Preparation of a new polyethylene glycol grafting polycarboxylic water-reducing agents [J]. Concrete, 2010(2): 74-77. (in Chinese)
- [17] Plank J, Winter C h. Competitive adsorption between super plasticizer And retarder molecules on mineral binder surface[J]. Cement and Concrete Research, 2008(38): 599-605.
- [18] 王凌伟, 王飞镝, 郭宝春, 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.
- WANG Lingwei, WANG Feidi, GUO Baochun, et al. Research on Preparation, Structure and Properties of Copolymeric Maleic Anhydride Superplasticizer [J]. Materials Review, 2010, 24(5): 33-36. (in Chinese)
- [19] 杨斌. 聚羧酸减水剂机理及应用[J]. 广西质量监督导报, 2010(6): 42-44.
- Yang Bin. Mechanism and Application of Polycarboxylic Acid Type Water-reducing Agent [J].

- Guang Xi Quanlity Supervision, 2010(6): 42-44.
(in Chinese)
- [20] 杜丽娟. 聚羧酸系减水剂研究[J]. 现代商贸工业, 2009(6): 270-271.
- Du Li-juan. The Research of Polycarboxylic Acid Type Water-reducing Agent [J]. Modern Business Trade Industry, 2009(6): 270-271. (in Chinese)
- [21] 赵苏, 于渤, 夏义兵. 减水剂在水泥-水界面的吸附现象[J]. 沈阳建筑大学学报, 2010, 26(4): 724-728.
- ZHAO Su, YU Bo, XIA Yibing. Adsorption Phenomenon of Superplasticizer on the Cement-Water Interface [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2010, 26(4): 724-728. (in Chinese)

Synthesis of novel solid poly-carboxylic water-reducer

ZHANG Zhi, LEI Yu-fang, YAN Jia-jia, LI Shun-kai, TU Liu-qing

(Wuhan Harbour Engineering Design & Research Institute Co., Ltd of CCCG, Wuhan 430040, China)

Abstract: High efficiency water reducer of poly-carboxylic acid as a new kind of building materials is in concentration of 20% — 40%, which is unfavorable for storage and transportation, and limits its extensive application. The solid water reducer of poly-carboxylic acid was synthesized through bulk polymerization method without any solvent, in the presence of initiator (BPO), polymerized under the melting state. The optimum reaction conditions were as fellow; the molar ratio of crude materials was TPEG : AA : MAS = 0.8 : 3.25 : 0.4, the dosage of initiator (BPO) was 1% of the monomer weight, the temperature of reaction was 80℃, the time of initiator dropwising was 2 hours and the time of warm keeping was 1.5 hours. The crude product was poured out after cooling to room temperature, the end product was made after grinded as a powder. The powder of solid poly-carboxylic water reducing agent which was grinded to 0.125 mm can be dissolved in 46 seconds without any cementation in 150 days. The cement paste and concrete experiment results show that the product performance is better than that of the similar products at home. This preparation of high efficiency water reducer of solid poly carboxylic acid by bulk polymerization has advantages of simple process, easy operation, friendly environment, which opens up broad prospects for commercialization.

Key words: high efficiency poly-carboxylic water reducer; solid; bulk polymerization

本文编辑: 龚晓宁