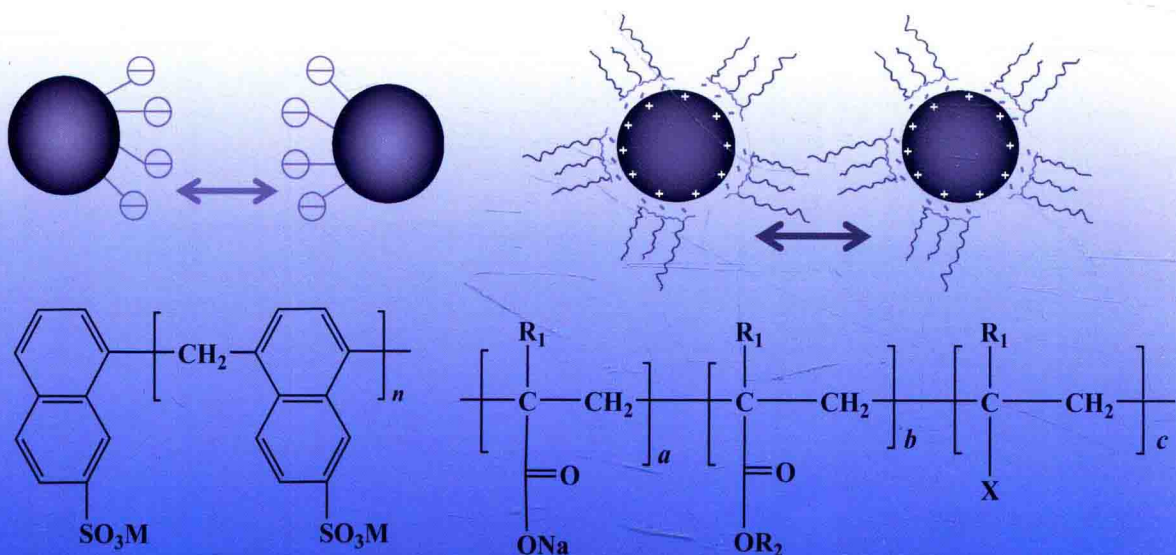


New Progress in Research and Application of
Chemical Admixtures And Mineral Admixtures in China

中国化学外加剂及矿物外加剂 研究与应用新进展

2016年科隆杯优秀论文汇编

姚燕 姜艳 吴浩 王玲 主编



中国建材工业出版社

中国化学外加剂及矿物外加剂 研究与应用新进展

2016 年科隆杯优秀论文汇编

姚燕 姜艳 吴浩 王玲 主编

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中国化学外加剂及矿物外加剂研究与应用新进展 /
姚燕等主编. —北京: 中国建材工业出版社, 2016. 4
ISBN 978-7-5160-1418-9

I. ①中… II. ①姚… III. ①混凝土—水泥外加剂—
研究 IV. ①TU528.042

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 070801 号

中国化学外加剂及矿物外加剂研究与应用新进展

2016 年科隆杯优秀论文汇编

姚燕 姜艳 吴浩 王玲 主编

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 889mm × 1194mm 1/16

印 张: 26.75

字 数: 768 千字

版 次: 2016 年 4 月第 1 版

印 次: 2016 年 4 月第 1 次

定 价: 98.00 元

本社网址: www.jccbs.com.cn 微信公众号: zgjcgycbs

广告经营许可证号: 京海工商广字第 8293 号

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

序

自 1986 年正式成立，中国建筑材料联合会混凝土外加剂分会已经走过了 30 年的征程。在这 30 年里，外加剂分会团结广大会员单位，围绕外加剂的基础理论、性能评价、工程应用及标准制定开展了大量的工作，取得了丰硕的研究及应用成果，为促进行业技术水平的提高起到了重要的推动作用。

值此成立 30 周年之际，外加剂分会组织了“2016 年科隆杯混凝土外加剂研究和应用新进展”的征文活动，在会员单位的大力支持下，共收集到 129 篇参评论文。为达到以飨读者的目的，分会与中国建材工业出版社通力协作，对参评论文进一步筛选，优选出了 80 余篇有代表性的文章，并在尊重原稿、未进行原则性修改的基础上结集成册，正式出版发行。

衷心感谢为此次征文活动付出心血的参评论文作者及单位、分会工作人员！

感谢辽宁科隆精细化工股份有限公司及姜艳董事长的大力资助！

时间仓促，文中存在错误与不当之处不可避免，敬请谅解。

中国建筑材料联合会混凝土外加剂分会
中国硅酸盐学会混凝土外加剂专业委员会
2016. 04. 15

目 录

第 1 篇 聚羧酸系减水剂的原料及合成技术

降粘型聚羧酸减水剂的合成及其机理研究	钱珊珊 丁 蓓 王 毅 郑春扬 姜海东 (3)
缓释型固体聚羧酸减水剂的合成及其应用性能研究	仇 影 丁 蓓 郭兆来 郑春扬 姜海东 王 毅 王高明 (10)
缓释型聚羧酸减水剂的构效关系	张 岭 丁 蓓 王 毅 郑春阳 尤 迁 (15)
聚羧酸系高性能减水剂研究进展	张 晴 卢子臣 孔祥明 王栋民 (20)
两性聚羧酸系水煤浆分散剂的合成研究	张建锋 宋永良 孙振平 (27)
保坍型聚羧酸减水剂的合成及其性能研究	李梦婷 王 毅 王高明 蔡雪玲 (32)
不同分子量聚醚对聚羧酸减水剂分子量及其分子构象的影响	范艳层 张 宁 刘 俊 刘 伟 郝挺宇 (37)
不同酯类单体对合成聚羧酸减水剂的性能影响和机理分析	王虎群 杨晓峰 胡艳山 段文锋 (41)
超长保坍湿喷混凝土用聚羧酸系减水剂的制备及研究	温金保 唐修生 黄国泓 祝烨然 刘兴荣 马进南 (45)
超长缓释型片状聚羧酸减水剂合成工艺研究	王万林 罗 琼 李亚杰 杜 辉 翟立杰 王振波 董建国 (54)
低引气减缩型聚羧酸系减水剂合成研究	张 明 贾吉堂 贾守伟 段 彬 梁 飞 孙祥军 张培林 (59)
对甲苯磺酸催化 PAA/MEPG 酯化反应研究	杨修宝 郑春扬 丁 蓓 (63)
高和易性聚羧酸减水剂的开发及其评价方法的建立	柯余良 方云辉 曾贤华 张小芳 吴银财 (67)
固体聚羧酸高性能减水剂的合成及性能研究	黄秀荣 井 华 段 彬 贾吉堂 王惠忠 (72)
聚羧酸系减水剂的固体合成及性能研究	陈国新 高 超 杜志芹 祝烨然 史永亮 朱素华 (77)
含磷酸基团的酯型聚羧酸减水剂的合成及性能评价	范士敏 王 涛 宋峰岩 马建峰 亓 帅 冉千平 (83)
缓释型聚羧酸系减水剂的合成研究	夏瑞杰 管学茂 李海艳 冯春花 (88)
交联型酯类聚羧酸减水剂的制备及研究	张小芳 柯余良 方云辉 曾贤华 郑荣平 (93)
葡萄糖酸内酯改性聚羧酸减水剂的常温合成	汪海林 (98)
超高减水聚羧酸减水剂常温合成及性能研究	郭 浩 常青山 梁 聪 (102)
早强型聚羧酸减水剂的常温合成及性能研究	赖广兴 方云辉 林艳梅 (108)
酸醚比对聚羧酸减水剂分散性能影响的探讨	井 华 黄秀荣 段 彬 贾吉堂 王惠忠 (112)
微波辅助合成聚羧酸减水剂及其性能研究	米海涛 魏睿新 (117)
新型缓凝型减水剂的制备及其性能研究	张志勇 冉千平 杨 勇 黄 振 张建纲 (122)
酯类缓释型聚羧酸减水剂的合成与性能研究	杨晓晨 杨 霞 周普玉 周南南 陈嘉敏 (127)
一种缓释型减水剂的合成与性能表征	倪 涛 刘昭洋 程文强 黄 海 (132)

阳离子单体 ABS 对 HPEG/AA 二元聚合反应的影响

.....	王立亚	杨茂乾	刘永生	肖斐	鲁统卫	(137)
一种粉剂聚羧酸减水剂的制备及其应用	翟树英	杨勇	李申桐	刘金芝	冉千平	(141)
一种新型高性能聚羧酸减水剂用聚醚的性能研究	杨雪	刘枫	富扬			(146)
本体聚合聚羧酸系高性能减水剂的研究	孙振平	张建锋	王家丰			(150)
聚羧酸减水剂电荷密度对于保坍时间控制的影响	刘昭洋	吴伟	汪咏梅	叶子		(156)

第 2 篇 聚羧酸系减水剂的应用

聚羧酸减水剂对 C ₃ S 单矿的吸附及其水化的影响	郑晓绮	刘明	张丝柳	雷家珩		(163)	
一种降粘型外加剂的制备及其应用	苏荣	杨晓锋	沈太林	王进春		(169)	
聚甲基羧酸减水剂对水泥浆体 Zeta 电位及其流变性影响	杜小弟	刘明	毕耀	雷家珩		(178)	
HLC-HP 粘度调节剂与聚羧酸系减水剂协同作用对高工作度混凝土性能的影响研究	王冬	石明建	黄国泓	祝焯然		(183)	
聚羧酸减水剂在 PHC 管桩免蒸养免压蒸生产工艺中的应用	张小富	赵利华	李论	白淑英		(188)	
不同减水剂掺量对水泥体系流动收缩性及强度的影响研究	王孙睿					(194)	
超塑化剂对硫铝酸盐水泥流变形为的影响	马保国	刘晓海	梅军鹏	朱艳超	李海南	(200)	
超长保坍湿喷混凝土用聚羧酸系减水剂的应用性能评价	温金保	唐修生	祝焯然	蔡明	马进南	黄国泓	(204)
低水胶比下聚羧酸减水剂应用性能研究	李楠	丁蓓	王毅	余韬	杨修宝	王幸福	(211)
机制砂中石灰石粉对聚羧酸应用效果的影响	张磊	杨宏坤				(215)	
聚羧酸减水剂与硫酸盐相容性的研究进展	周芬	马双平	朱华雄			(220)	
蒙脱土对混凝土外加剂分散性能的影响	王浩	关淑君	崔强			(225)	
砂率对掺聚羧酸减水剂的 C30 ~ C50 混凝土工作性影响	张迎	王高明	王毅	石宇		(231)	
聚羧酸高性能减水剂在超高层建筑上的应用	牛仕坤	华星耀	李桂青	柯科杰		(236)	
高适应性聚羧酸减水剂在机制砂混凝土中的应用研究	曹攀攀	杨勇	毛永琳	冉千平		(241)	
混凝土外加剂在轨道交通建设中的应用	王凤丽					(247)	
聚羧酸减水剂与水泥、矿物掺合料相容性研究	谭洪波	郭玉林	马保国	郭炎飞	李信	汪胜	(251)
聚羧酸减水剂在水运船闸工程中的应用研究	蔡明	刘兴荣	杜志芹	祝焯然	刘蓉	付丹华	(255)
聚羧酸减水剂在预应力管桩混凝土中的应用研究	余韬	王毅	李楠	张岭	石宇		(260)
新型抗泥型聚羧酸系减水剂在 PCCP 混凝土中的应用	祝焯然	陈国新	韩青峰	马永贵	宋晓波	王冬	(266)

第 3 篇 其他外加剂品种的研究和应用

触变剂对新拌混凝土流变性和成坡率影响的试验研究	刘竞	郑新国	曾志	李书明	刘相会	杨德军	翁智财	(273)
-------------------------------	----	-----	----	-----	-----	-----	-----	-------

有机膦酸盐混凝土保塑剂的合成及性能	朱洪俊 陈国新 周亚华 曹 凯 杜志芹 祝烨然 (278)
引气剂对混凝土强度及气泡特征参数影响	刘 帅 鲁统卫 蔡贵生 (284)
高强型无碱液体速凝剂在隧道中的推广应用	甘杰忠 王 毅 解 勇 仇 影 丁 蓓 (289)
改性硼砂延缓硫铝酸盐水泥凝结时间的研究	马保国 姜文斌 梅军鹏 朱艳超 李海南 (295)
Foam concrete: State of the art in foaming agents	Guoxing Sun Tomi Nissinen and Ivan M. L. Sham (299)
HCSA 膨胀剂在枣庄银座商场中的应用	李长成 徐 宁 武旭南 (305)
HCSA 双膨胀源高性能混凝土膨胀剂	赵顺增 刘 立 郑万廪 贾福杰 李长成 (310)
氧化镁-硫铝酸钙膨胀剂的研究	张 洁 王勇威 肖 斐 鲁统卫 蔡贵生 (316)
超缓凝剂在咬合桩工程中应用研究	鲁统卫 王 谦 徐 磊 肖 斐 (321)
负温条件下瓷砖粘结砂浆的性能研究	肖 斐 鲁统卫 吕金环 张 洁 (325)
复配型防腐剂在聚羧酸减水剂中的应用	夏媛媛 王 振 李雪松 王 玫 (330)
混凝土改性脱模剂在清水混凝土中的应用	张胜彪 孟祥杰 彭晓斌 黄小文 (334)
晶核型早强剂的早强性能与作用机理分析	王伟山 邓最亮 傅乐峰 郑柏存 (338)
萘系减水剂吸附特征对水泥净浆流变性的影响	马保国 郭炎飞 杨 虎 (344)
无碱液态速凝剂对水泥水化促凝机理的研究	谭洪波 顾本庆 马保国 郭玉林 熊旭峰 (348)
一种显著提高混凝土后期强度和耐久性性能的低碱液体速凝剂	丁 荣 仇 影 丁 蓓 王 毅 姜海东 (351)
消泡剂对掺聚羧酸系减水剂砂浆性能的影响	孙振平 曾文波 水亮亮 胡匡艺 孙 磊 (356)
消泡剂在水泥基材料中的应用	余振新 陶 鹏 许如源 (361)
混凝土引气剂性能研究	高南箫 冉千平 乔 敏 陈 健 (366)
引气剂的合成与性能研究	郎慧东 (370)
引气剂对低水胶比混凝土流变性能的影响及机理研究	高瑞军 王 玲 吴 浩 张 萍 (375)

第 4 篇 混凝土技术及其他

冻融循环作用下盐分对桥墩混凝土耐久性 影响的试验研究	夏慧芸 田俊壮 张 雷 孙增智 陈华鑫 (383)
负温养护对混凝土微观结构的影响	江守恒 朱卫中 单星本 池 波 (390)
基于工业物联网的智能温度预测在聚羧酸减水剂中的应用	蒋思瑀 严海蓉 王子明 (394)
金尾矿砂在混凝土中的资源化利用	杨少伟 刘孜睿 原光暖 (400)
搪瓷釜加热及冷却系统的改进	范景珍 田法英 (404)
外加剂对降低混凝土能耗的影响	张建业 黎春海 (408)
应力协同作用下混凝土碳化的研究现状	姚 燕 唐官保 王 玲 (413)
后记	(417)

第 1 篇

聚羧酸系減水劑的 原料及合成技術

降粘型聚羧酸减水剂的合成及其机理研究

钱珊珊 丁蓓 王毅 郑春扬 姜海东

江苏中铁奥莱特新材料有限公司

摘要: 本文以甲基丙烯酸 (MAA), 甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体 (MPEG_nMA) 为主要反应原料。合成的降粘型聚羧酸系减水剂 P(MAA-MPEG_nMA)_m 通过 GPC、FT-IR 和 ¹H NMR 测试分析明确分子结构及分子量。将所得反应产物进行净浆和混凝土工作性能 (坍落扩展度、T₅₀ 试验、V 型漏斗时间) 测试, 研究甲基丙烯酸与甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体 (MAA: MPEG_nMA) 的不同比值、甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体 (MPEG_nMA) 的分子量、降粘型聚羧酸减水剂 P(MAA-MPEG_nMA)_m 的分子量及其分布与混凝土流动性能之间的关系, 再进一步分析降粘型聚羧酸系减水剂的降粘机理。

关键词: 降粘型聚羧酸减水剂; 高强度等级混凝土; 降粘机理

1 前言

随着建筑行业的快速发展, 现代建筑物越来越趋向于高层化、轻量化和大跨度化, 高强度等级混凝土正以其强度高、整体性好、自重小等特点, 逐步在国家的一些基础设施建设上得以应用^[1,2]。为了使混凝土达到高强或超高强等级, 必须采用大量的胶凝材料和较低的水胶比, 这就导致新拌混凝土出现粘度较大和流动速度慢的问题, 造成施工难度大, 尤其超高强混凝土的高粘度问题在我国泵送施工中显得尤为严重, 工程事故频发^[3]。

目前, 高强度混凝土的降粘方法主要采用提高减水剂掺量和优质的超细粉料优化颗粒级配^[4]。对于提高减水剂掺量降低混凝土粘度, 一方面会导致成本的提高; 另一方面会造成过分缓凝效果, 延长拆模周期; 第三方面新拌混凝土会出现泌水扒底等问题, 给施工造成一定难度^[5]。对于优质的超细粉料优化颗粒级配对降低混凝土粘度虽有很多的研究, 但具有一定的局限性, 新拌混凝土的流动性主要依靠高效减水剂的强吸附分散作用, 优化颗粒级配不能从根本上解决实际问题^[6,7]。所以研究开发降粘型聚羧酸减水剂具有重大的意义。

由于聚羧酸减水剂分子结构的可设计性强, 通过不同功能结构单元的优化组合控制主链聚合度、侧链长度、官能团种类来实现聚羧酸系减水剂的高性能化, 制备得到具有降粘功能的聚羧酸减水剂, 以解决混凝土粘度大, 流动速度慢等问题。本文采用甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯大单体, 甲基烯丙基磺酸钠和甲基丙烯酸单体为原材料, 通过氧化还原引发体系, 合成一种降粘型聚羧酸系减水剂, 旨在实现混凝土高强度的同时, 重点降低粘度, 改善混凝土流变性能和工作性能, 以满足施工要求。

2 试验

(1) 主要原料

所用原料包括: 甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体 (MPEG_nMA), 聚乙二醇单甲醚酯分子量分别为 750、2000、3000 (分别用 MPEG₁₆MA、MPEG₄₅MA、MPEG₆₇MA 表示), 辽宁科隆精细化工股份有限公司。增粘剂: 纤维素醚 MHPC500PF, 上海尚南贸易有限公司出品。甲基丙烯酸 (MAA)、甲基烯丙基磺酸钠 (SMAS)、双氧水、氢氧化钠, K12, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 维生素 C, 市售。

水泥: P·I 42.5 基准水泥; 其化学组成与矿物组成见表 1。中砂细度模数为 2.7, 密度为 $2550\text{kg}/\text{m}^3$, 堆积密度为 $1460\text{kg}/\text{m}^3$ 。碎石为 5~20mm 的连续级配碎石。其中 5~10mm 占 40%, 10~20mm 占 60%, 针片状颗粒含量小于 5%, 紧密空隙率小于 40%, 含泥量小于 0.5%, 密度为 $2630\text{kg}/\text{m}^3$, 堆积密度为 $1540\text{kg}/\text{m}^3$ 。试验用水为自来水。

表 1 基准水泥化学组成与矿物组成

(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	N ₂ Oeq	f-CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
22.91	4.29	2.89	66.23	1.93	0.34	0.71	0.63	58.68	21.48	6.49	8.79

(2) 降粘型减水剂的合成

称取双氧水, 甲基烯丙基磺酸钠和水加入到盛有大单体 MPEG_nMA 的三口烧瓶中, 在水浴锅里搅拌加热 15min。同时滴加 A、B 两组分, A 组分: 甲基丙烯酸 (MAA); B 组分: Vc 水溶液。分别用 3h 和 3.5h 滴加完毕, 再保温反应 1h。待冷却后用浓度为 40% 的 NaOH 溶液将反应物的 pH 调至中性, 将反应后的聚羧酸母液装在截留分子量为 5000 的透析袋中, 减水剂的体积占透析袋容量的四分之一左右, 每 4~6h 换一次水, 透析 3d 即可制得所需固含量为 20wt% 降粘型聚羧酸减水剂。

(3) 性能测试及表征

① 红外光谱 (IR) 分析

将样品烘干至质量恒定, 与 KBr 粉末混合压片, 置于德国 Bruker 公司的 VERTEX 70 型 Fourier 红外光谱仪中记录红外光谱。

② 分析核磁共振氢谱 (¹H NMR) 分析

将样品烘干至质量恒定, 溶于重水中待完全溶解后, 倒入核磁管中, 置于德国 Bruker 公司的 ARX-400 型核磁共振波谱仪中, 记录 ¹H NMR 谱。

③ 凝胶渗透色谱 (GPC) 分析

用美国 Waters 公司的 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪测定合成样品的分子量及其分布。流动相为 0.1mol/L NaNO₃ 溶液, 流速为 1.0mL/min, 固定相为凝胶状多孔性填充剂。

④ 吸附性能测试

德国 Elementar 公司的 TOC-II 全有机碳测定仪测定出聚羧酸系减水剂原溶液与吸附平衡后溶液的浓度, 再根据浓度差计算出水泥颗粒对其的吸附量。

⑤ 水泥净浆试验

水泥净浆流动度及其保持性能按 GB 8077—2000 《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测定, 水灰比为 0.29, 减水剂掺量为 0.13%。

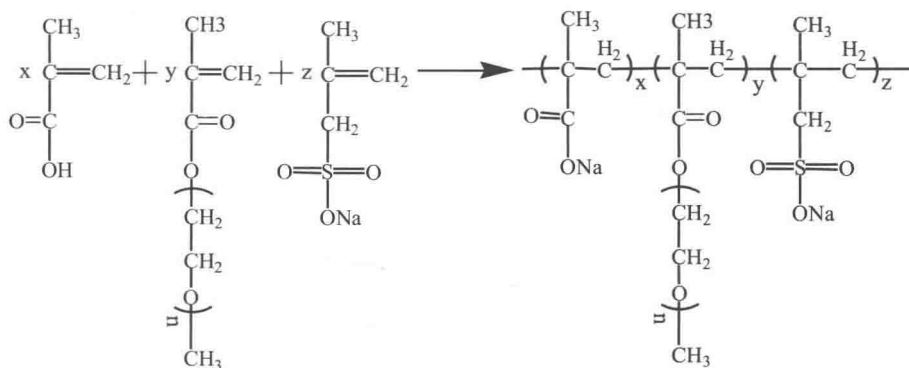
⑥ 混凝土试验

混凝土扩展度、T50 试验和 V 漏斗测定参照 CECS 203—2006 《自密实混凝土应用技术规程》的相关要求进行。

3 结果与讨论

应用聚羧酸减水剂取得的研究成果, 采用 MAA、SMAS 和 MPEG_nMA 作为反应物, 制备主链为甲基丙烯酸、支链为聚乙二醇单甲醚结构降粘型聚羧酸减水剂。反应方程式如图 1 所示。

本试验的目的是通过调整反应条件及其 MAA 的用量、MPEG_nMA 的分子量和 P(MAA-MPEG_nMA)_m 的分子量, 利用红外光谱 (IR)、凝胶色谱 (GPC) 和核磁共振氢谱 (¹H NMR) 各自的优势, 通过 IR 确定聚羧酸减水剂分子结构中的基本基团, GPC 确定分子结构的分子量及分布, ¹H NMR 确定分子结构基团的相对比例。综合三种测试方法的数据, 对设计的聚羧酸减水剂分子结构进行分析, 获得了与合成数据基本吻合的聚羧酸减水剂分子结构构象。为下一步更好地研究聚羧酸系高效减水剂的降粘机理起到指导作用。

图 1 降粘型减水剂 $P(\text{MAA-MPEG}_n\text{MA})_m$ 反应方程式

(1) 降粘型聚羧酸减水剂的分子量及其分布

聚合物分子量大小及其分布也是衡量聚羧酸系减水剂性能的重要因素。如果分子量过大,则常用作絮凝剂,起不到分散及保坍性能;分子量过小,则达不到相应的静电斥力和空间位阻作用,分散性能和保坍性能也会受到很大影响,因此,只有聚合物处在一定的范围内才具有良好的综合性能。

为了研究降粘型减水剂的平均分子量、侧链长度和甲基丙烯酸含量对混凝土的粘度影响,设计了:①同一聚醚侧链 $\text{MPEG}_{16}\text{MA}$, 不同 $\text{MAA}:\text{MPEG}_{16}\text{MA}$ 比值合成的 $P(\text{MAA}_{3.5}\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_5$, $P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_9$ 和 $P(\text{MAA}_{4.5}\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_{12}$; ②不同聚醚侧链 $\text{MPEG}_{16}\text{MA}$ 、 $\text{MPEG}_{45}\text{MA}$ 和 $\text{MPEG}_{67}\text{MA}$, 同一 $\text{MAA}:\text{MPEG}_n\text{MA}$ 比值合成的 $P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_9$, $P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{45}\text{MA})_9$ 和 $P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{67}\text{MA})_9$ 。所得结果如表 2 和图 2 所示。

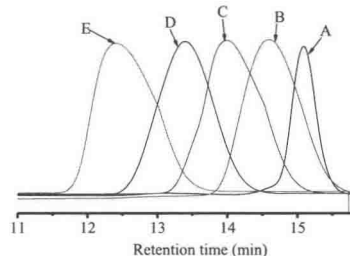
表 2 降粘型减水剂 $P(\text{MAA-MPEG}_n\text{MA})_m$ 的 GPC 结果

编号	MAA: MPEG_nMA 比值	降粘型减水剂 $P(\text{MAA-MPEG}_n\text{MA})_m$	GPC 结果		
			M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
A	3.5:1	$P(\text{MAA}_{3.5}\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_5$	5500	6800	1.25
B	4:01	$P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_9$	10600	15200	1.42
C	4.5:1	$P(\text{MAA}_{4.5}\text{-MPEG}_{16}\text{MA})_{12}$	15200	21100	1.38
D	4:01	$P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{45}\text{MA})_9$	22000	31200	1.41
E	4.1	$P(\text{MAA}_4\text{-MPEG}_{67}\text{MA})_9$	30100	41800	1.39

图 2 中显示的减水剂正峰仅有 1 个, 未出现其他未反应的体峰, 说明体系纯净。表 2 中分子量分布值对应于图 2 中相对较窄的峰形, 也说明体系内的残余的反应物或低分子量产物较少, 生成物分子量主要集中在一个很窄的范围内, 说明生成的产物具有理想的结构。

(2) 降粘型聚羧酸减水剂的 IR 光谱分析

由图 3 可以看出, 所合成聚羧酸减水剂的红外光谱图中, 在 $1610 \sim 1550\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 基团的红外特征吸收频率, 2866cm^{-1} 处为单烷基聚醚长链上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1093cm^{-1} 处为侧链聚氧化乙烯长链上的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 醚键伸缩振动峰, 1718cm^{-1} 处为酯基大单体中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1449cm^{-1} 处为结构中长侧链封端甲基、主链甲基中的 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰, 1348cm^{-1} 处为磺酸基中 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。通过红外光谱的分析可以看出, 所合成的降粘型减水剂包含磺酸基、羧基、醚基等功能基团。

图 2 降粘型聚羧酸减水剂 $P(\text{MAA-MPEG}_n\text{MA})_m$ 的 GPC 谱图

红外分析可以确定聚羧酸减水剂中所含基团的种类，红外图谱可以作为聚羧酸减水剂中是否存在特殊基团的判别与证明。

(3) 降粘型聚羧酸减水剂的核磁氢谱分析

在降粘型聚羧酸减水剂的¹H NMR 图谱（如图4所示）中，化学位移峰值小于1.4的是主链上甲基所带的氢，化学位移峰值在1.5~2.2之间的为主链上亚甲基的氢，该峰值也证明各类单体已经合成进入聚羧酸减水剂大分子结构中。处于3.6附近的最高峰为聚氧化乙烯长侧链中亚甲基的氢，由于选取的聚合度为16的聚氧化乙烯长链，因此其结构中包含了大量的亚甲基。连着氧原子的亚甲基的氢峰值在3.6左右，与之类似，还有大单体中封端的甲氧基上的氢也在3.6左右，并且部分与聚氧化乙烯中亚甲基上的氢发生了重叠。通过得到减水剂大分子的¹H NMR，结合分子量数据则可以计算出主链的长度等分子结构参数，进而对其结构进行描述。

(4) 降粘型聚羧酸减水剂在水泥浆体中的吸附量测试

为了进一步研究合成的聚羧酸系减水剂的分子结构与吸附性能之间的关系，本试验研究了所合成的降粘型聚羧酸减水剂浓度对水泥颗粒表面的吸附行为（25℃），吸附曲线如图5所示。

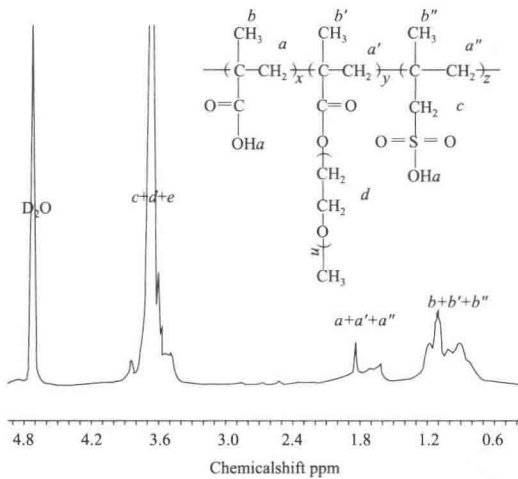


图4 降粘型减水剂 P(MAA-MPEG_nMA)_m 的核磁共振谱

由图5可以看出，吸附量的大小与降粘型减水剂的分子量，MAA：MPEG_nMA 比和侧链 MPEG_nMA 分子量呈一定相关性。吸附量：P(MAA₄-MPEG₁₆MA)₉ > P(MAA_{3.5}-MPEG₁₆MA)₅ > P(MAA_{4.5}-MPEG₁₆MA)₁₂ > P(MAA₄-MPEG₄₅MA)₉ > P(MAA₄-MPEG₆₇MA)₉，P(MAA_{3.5}-MPEG₁₆MA)₅ 分子量小，主链短，极性基团含量最少，故能与水泥表面发生吸附的极性点少。P(MAA₄-MPEG₁₆MA)₉ 的主链较长且极性基团含量较高，侧链短，这样的梳形结构弯曲较为容易，聚羧酸大分子的可吸附的极性点更多，与表面发生吸附的概率更高。P(MAA_{4.5}-MPEG₁₆MA)₁₂ 为短侧链长主链结构，分子结构中侧链密度较大，减水剂分子侧链易形成相互缠缠绕，屏蔽自身的电荷量，使极性降低吸附量减小。P(MAA₄-MPEG₄₅MA)₉ 和 P(MAA₄-MPEG₆₇MA)₉ 的吸附量值小，这与其梳形分子构型有关，侧链分子 MPEG₆₇MA 的空间位阻大于 MPEG₄₅MA，其长链形成的溶剂化水膜厚度大，也会屏蔽它自身的电荷量，使其极性降低。

(5) 降粘型聚羧酸减水剂对净浆流动性能的影响

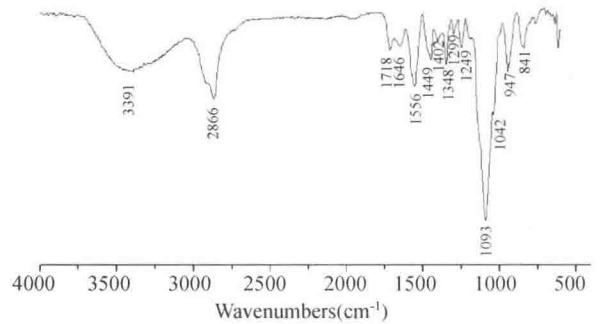


图3 降粘型减水剂 P(MAA-MPEG_nMA)_m 的 IR 光谱

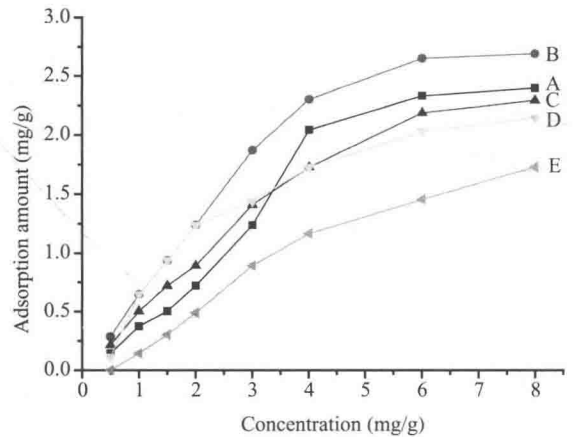


图5 降粘型减水剂 P(MAA-MPEG_nMA)_m 在水泥颗粒表面的吸附

降粘型减水剂的平均分子量、侧链长度和甲基丙烯酸含量是反应的重要参数,直接决定了混凝土的初始流动度和流动度保持能力。不同降粘型减水剂对水泥净浆流动性能的影响结果如表3所示。

表3 降粘型减水剂 $P(\text{MAA}-\text{MPEG}_n\text{MA})_m$ 对净浆流动性能的影响

编号	MAA: MPEG_nMA 比值	降粘型减水剂 $P(\text{MAA}-\text{MPEG}_n\text{MA})_m$	流动度 (mm)		
			0h	0.5h	1h
A	3.5:1	$P(\text{MAA}_{3.5}-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_5$	203	185	163
B	4:01	$P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_9$	230	205	198
C	4.5:1	$P(\text{MAA}_{4.5}-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_{12}$	222	171	148
D	4:01	$P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{45}\text{MA})_9$	220	190	178
E	4.1	$P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{67}\text{MA})_9$	205	170	139

从表3可以看出,当侧链长度不同,MAA: MPEG_nMA 比为4:1时,初始流动度和流动度保持能力: $P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_9 > P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{45}\text{MA})_9 > P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{67}\text{MA})_9$,这说明:①同一侧链密度,不同的侧链长度时,其在混凝土中形成的水层膜厚度在理论上逐渐变薄,能够释放出更多的自由水,表现出明显优异的净浆初始流动度和流动度保持能力。②同一侧链密度,不同的侧链长度时,分子量逐步变大,保水性能增加,其分子量和侧链都逐步增大,则其羧基含量也增多,能够与其结合水的氢键数量也增多,这样又束缚住一定量的自由水,影响分散及保坍性能。当侧链长度一定,侧链密度更低时,MAA: MPEG_nMA 比为4.5:1,可能会使得减水剂大分子锚固了大量水泥颗粒,但未能充分实现侧链的排斥作用,从而减弱了减水效果。当侧链密度更高时MAA: MPEG_nMA 比为3.5:1,可能由于空间位阻结果导致难以实现更加稠密的侧链结构,使净浆流动度及保持性能更差。

(6) 降粘型聚羧酸减水剂对新拌混凝土应用性能影响

混凝土配合比计算及试验是参照 JGJ 55—2011《普通混凝土配合比设计规程》和 JGJ/T 283—2012《自密实混凝土应用技术规程》,因矿粉、I级粉煤灰和硅灰三种矿物掺合料按一定比例复掺时,可以降低混凝土粘度,故本试验为了避免干扰胶凝材料仅选择水泥。本试验选择的水泥用量为 $520\text{kg}/\text{m}^3$,砂率为48%。试验中采用的减水剂用量分别为水泥质量的0.6%,0.8%,1.0%,1.2%。试验配比见表4,结果见表5。

表4 确定减水剂用量的自密实混凝土配合比

(kg/m^3)

编号	水泥	砂	碎石	$P(\text{MAA}-\text{MPEG}_n\text{MA})_m$	增粘剂	引气剂	水
1	520	826	894	3.12	1.04	0.052	165
2	520	826	894	4.16	1.04	0.052	165
3	520	826	894	5.20	1.04	0.052	165
4	520	826	894	6.24	1.04	0.052	165

表5 降粘型聚羧酸减水剂 $P(\text{MAA}-\text{MPEG}_n\text{MA})_m$ 对自密实混凝土流动性影响

编号	$P(\text{MAA}-\text{MPEG}_n\text{MA})_m$	W (%)	$V_{\text{漏斗}}$ (s)	T_{50} (s)	坍落流动度 (mm)	混凝土状态
1	$P(\text{MAA}_{3.5}-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_5$	0.6	17	—	360	太干
2	$P(\text{MAA}_{3.5}-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_5$	0.8	13	12	540	良好
3	$P(\text{MAA}_{3.5}-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_5$	1.0	11	11	580	良好
4	$P(\text{MAA}_{3.5}-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_5$	1.2	10	9	600	良好
5	$P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_9$	0.6	9	10	610	良好
6	$P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_9$	0.8	8.2	8	650	良好
7	$P(\text{MAA}_4-\text{MPEG}_{16}\text{MA})_9$	1.0	6.5	3.8	700	良好

续表

编号	P(MAA-MPEG _n MA) _m	W (%)	V _{漏斗} (s)	T ₃₀ (s)	坍落流动度 (mm)	混凝土状态
8	P(MAA ₄ -MPEG ₁₆ MA) ₉	1.2	7.6	3.5	720	泌水
9	P(MAA _{4.5} -MPEG ₁₆ MA) ₁₂	0.6	10	8.6	610	良好
10	P(MAA _{4.5} -MPEG ₁₆ MA) ₁₂	0.8	8.5	7.7	630	良好
11	P(MAA _{4.5} -MPEG ₁₆ MA) ₁₂	1.0	7	6.9	650	良好
12	P(MAA _{4.5} -MPEG ₁₆ MA) ₁₂	1.2	7.8	5.4	670	良好
13	P(MAA ₄ -MPEG ₄₅ MA) ₉	0.6	10	8	600	良好
14	P(MAA ₄ -MPEG ₄₅ MA) ₉	0.8	9	6.5	640	良好
15	P(MAA ₄ -MPEG ₄₅ MA) ₉	1.0	8.9	5.2	660	良好
16	P(MAA ₄ -MPEG ₄₅ MA) ₉	1.2	7.6	4.7	680	泌浆
17	P(MAA ₄ -MPEG ₆₇ MA) ₉	0.6	16	13	540	良好
18	P(MAA ₄ -MPEG ₆₇ MA) ₉	0.8	13	10	570	良好
19	P(MAA ₄ -MPEG ₆₇ MA) ₉	1.0	10	8.6	610	良好
20	P(MAA ₄ -MPEG ₆₇ MA) ₉	1.2	8.6	7.5	630	良好

由表5可见,当降粘型减水剂用量为0.6%~1.0%时,混凝土的流动性迅速增大;超过1.0%以后,混凝土流动性增加缓慢,并趋于恒定;且混凝土出现离析现象。综合比较后,确定以1.0%的减水剂用量为最佳。降粘型减水剂良好的流动性能和低粘度归功于其本身结构,一方面由于在其分子结构中引入了较多的憎水基团,如选择侧链引入为端甲基的侧链聚醚大分子和主链引入甲基丙烯酸来降低其HLB值,HLB值降低后会减少其与水生成结合水,可以释放出一定量的自由水。另一方面减水剂的性能取决于单个分子效能和分子的数量,P(MAA₄-MPEG₁₆MA)₉的平均分子量只有普通聚羧酸减水剂的三分之一,在自由水中有着更高的自由度,更能够舒展减水剂的分子链,使其能够在混凝土中的快速分散,表现出低粘度高流动性。

4 降粘型聚羧酸减水剂的降粘机理

从净浆粘度的形成机理来看,固体颗粒本身是不产生粘度的,净浆的粘度取决于颗粒表面的水膜层,而水膜层厚度,又取决于原始的加水量与包裹在絮凝体中的水分,为提高强度,在原始用水量极低的情况下,降低粘度主要依靠高效减水剂的强吸附分散作用和减少结合水来释放更多的自由水。

降粘型聚羧酸减水剂的主要降粘机理可以从以下几个方面分析:①降粘型聚羧酸减水剂的平均分子量只有普通外加剂的三分之一(图6)。因此,降粘型聚羧酸减水剂比普通外加剂在自由水中有着更高的自由度,更能够舒展减水剂的分子链,使其能够在混凝土中的快速吸附分散;②降粘型聚羧酸减水剂的侧链比普通外加剂的侧链短一半,其在混凝土中形成的水层膜厚度在理论上也应该减少一半,因此,能够释放出更多的自由水;③降粘型聚羧酸减水剂的分子量和侧链都比普通减水剂小,其羟基含量也少,能够与其结合水的氢键数量也减少,这样又可以释放出一定量的自由水;④降粘型聚羧酸减水剂的HLB小于普通的减水剂,如选择侧链引入部分为端甲基的侧链聚醚大分子和主链引入甲基丙烯酸来增加憎水基团来降低其HLB值,HLB值降低后会减少其与水生成结合水,可以释放出

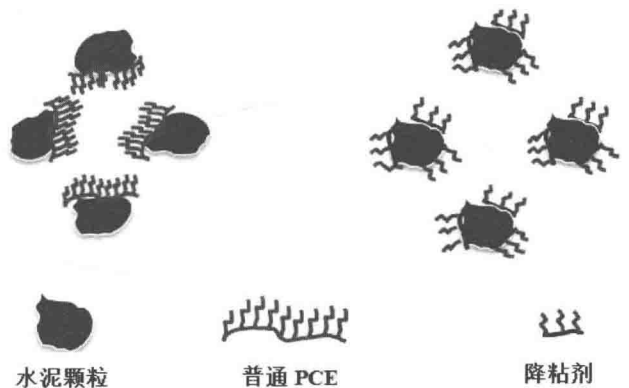


图6 普通减水剂与降粘型减水剂与水泥的作用机理

一定量的自由水。以上是降粘型聚羧酸减水剂的降粘作用机理,主要是通过降低与水结合,最大限度的释放自由水,正如上面的结论,增加水胶比降粘效果更加明显,从而达到降粘的目的。

5 结论

近年来,降粘型聚羧酸减水剂逐渐成为混凝土减水剂领域内的研究热点,在未来也将成为应用与发展的一个趋势。本文根据分子设计原理,采用自由基共聚合的方法,合成了一种降粘型聚羧酸系高性能减水剂,通过研究,主要得出以下结论:

(1) 以甲基丙烯酸(MAA),甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体(MPEG_nMA)为主要反应原料,通过GPC、FTIR和¹H NMR对所合成的降粘型聚羧酸减水剂的分子结构进行表征,明确合成产物结构中含有特征官能团,分子结构及分子量。

(2) 分析了甲基丙烯酸:甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体(MAA:MPEG_nMA)的不同比值、甲基丙烯酸-聚乙二醇单甲醚酯大单体(MPEG_nMA)的分子量、降粘型聚羧酸减水剂P(MAA-MPEG_nMA)_m的分子量和分布与混凝土流动性能之间的关系,再进一步提出降粘型聚羧酸系减水剂的降粘机理。

(3) 降粘型减水剂的降粘能力优于普通市售聚羧酸减水剂,表现为优异的混凝土流动性能,具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 蒲心诚. 超高强混凝土的研究与应用 [J]. 混凝土. 1993(5): 8-17.
- [2] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土 [M]. 北京: 中国铁道出版社. 1999.
- [3] 高育欣, 吴业蛟, 王明月. 超高强高性能混凝土在我国的研究与应用 [J]. 商品混凝土. 2009(12): 30-31.
- [4] 路来军, 朱效荣, 高兴燕等. C100 高性能混凝土的研究与应用 [J]. 混凝土. 2003(7): 43-47.
- [5] 顾国荣, 广州西塔工程 C100 及 C100 自密实混凝土配制、生产及其超高泵送技术 [J]. 混凝土世界. 2009(7): 31-41.
- [6] Mikael Westerholm. Rheology of the mortar phase of Concrete with Crushed Aggregate [D]. Luleå University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Mineral Processing. 2006.
- [7] 王玲, 高瑞军. 聚羧酸系减水剂的发展历程及研发方向 [J]. 混凝土世界, 2012. 11 {41}: 54-57

缓释型固体聚羧酸减水剂的合成及其应用性能研究

仇影 丁蓓 郭兆来 郑春扬 姜海东 王毅 王高明

江苏中铁奥莱特新材料有限公司

摘要: 选择油溶性引发体系,以异戊烯基聚氧乙烯醚(TPEG)、甲基丙烯酸(MA)、马来酸二甲酯(DM)为聚合单体,巯基乙醇为链转移剂,在无任何溶剂的环境中通过本体聚合的方式,合成了一种新型固体缓释型聚羧酸保坍剂PC-S2,并对其进行了粉磨研究。同时研究了不同引发体系对聚合物转化率、分子量及分子多分散性(PDI)的影响,并测试了其水溶性、稳定性及在混凝土中的应用性能。试验结果表明:选用AI-B复合引发体系,聚合产物的PDI为1.312,粉末粒径为100~300nm时水溶性较好,可稳定储存,对混凝土3~4h坍落度基本无损失。

关键词: 固体保坍剂;引发体系;分子多分散性;坍落度

1 引言

传统聚羧酸系减水剂的合成是在引发剂作用下的水溶液中通过自由基共聚而成,以20%~50%的液体为主,这给长距离运输造成了高成本的问题^[1],若干粉砂浆、压浆剂及灌浆材料等工程领域中采用高效减水剂时,需要选用粉体减水剂^[2],因此,开发固体粉状聚羧酸系减水剂产品,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。目前粉体聚羧酸减水剂的制备主要通过喷雾干燥或者真空脱水的方法^[3-5],干燥过程耗能高,高温中减水剂分子易发生卷曲,需复配抗粘剂、胶体保护剂防止其粉末粘结,但这会影响产品的溶解性,且降低有效成分,在混凝土中的应用性能赶不上液体聚羧酸减水剂。张智等^[6]通过以丙烯酸类化合物和不饱和聚氧乙烯醚为聚合反应单体,在引发剂(BPO)的作用下于无任何溶剂的环境下通过自由基本体聚合反应制得新型固体聚羧酸高性能减水剂,粉磨成一定粒径,可以节省运输成本,但分子结构中无缓释基团,在混凝土应用中后期坍落度开始损失,将很难满足预拌混凝土长途运输的要求。

目前,聚羧酸减水剂本体聚合的研究尚处于起步阶段^[7],本研究通过分子结构设计,采用本体聚合的方式,选择合适的油溶性引发体系,引入酯类缓释单体,控制反应工艺条件,合成了一种新型固体缓释型聚羧酸保坍剂,无需加热干燥或分离溶剂等后处理工序,并进行了一系列性能测试,以其对固体粉状聚羧酸系减水剂在混凝土各领域中的广泛应用做出指导。

2 试验部分

(1) 试验原材料及仪器

原材料:异戊烯基聚氧乙烯醚(TPEG),重均分子量约2400,工业级;甲基丙烯酸(MA),工业级;马来酸二甲酯(DM),工业级;巯基乙醇(MCH),分析纯;A中联水泥P·O 42.5;细度模数2.6的河砂;粒径5~20mm连续级配碎石;自来水。

仪器:500mL四口烧瓶;FA2004精密电子天平;温度计;JJ-1 150W增力电动搅拌器;恒温水浴锅;BT100-2J型恒流泵;NJ-160A水泥净浆搅拌机;SJD60型强制式单卧轴混凝土搅拌机;气流磨。

(2) 新型固体缓释型聚羧酸保坍剂的合成

称取一定质量的TPEG装于有温度计和搅拌装置的500mL四口烧瓶中,升温至70℃溶解后,加入引发剂搅拌10min后,分别滴加MA和DM、MCH混合溶液,滴加时间为3.5h,然后保温反应一定时