

一种聚羧酸系高效减水剂的试验研究

张智强, 余 铖, 胡向博

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要: 主要研究以烯丙醇聚氧乙烯醚、丙烯酸、马来酸酐和甲基丙烯磺酸钠为主要原料的聚羧酸系减水剂的合成工艺, 探讨了影响减水剂性能的各种因素, 得到最佳工艺条件, 并对减水剂的性能进行测试。结果表明, 该聚羧酸减水剂具有低掺量、高分散性、高减水率等特点。在掺量为 0.25% 时, 初始水泥净浆流动度达 310 mm, 减水率高达 30.5%, 混凝土的抗压强度得到大幅度的提高, 适宜配制高性能混凝土。

关键词: 聚羧酸; 聚醚; 高效减水剂; 高性能混凝土

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2009)01-0136-05

Experimental Study of Polycarboxylate High Range Water Reducing Agent

ZHANG Zhi-qiang, YU Cheng, HU Xiang-bo

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: This study was focused on preparation technology of the high range water reducing agents of polycarboxylic series with allyl alcohol polyoxyethylene, acrylic acid, maleic anhydride and Sodium methyl acrylamide as the main raw material. Various factors influencing performance of water reducer were exploited and optimum technologies of the water reducer were obtained. Furthermore, tests were made on properties of the reducer. The result shows that this water reducer has the features of small dosage, good dispersibility and high water reducing rate. At the solid dosage of 0.25%, the original fluidity of cement paste with this water reducer can attain 310mm, and the water-reducing rate reaches 30.5%. Also, this water reducer can remarkably enhance the strength of concrete and be used to prepare high performance concrete.

Key words: polycarboxylate; polyether; high-range water reducing agent; high performance concrete

高效减水剂是高性能混凝土中不可缺少的组分。在众多系列的高效减水剂中, 聚羧酸系减水剂因具有掺量低、减水率大、不离析、不泌水、保坍性能好等优点成为国内外研究的热点^[1-5]。目前, 聚羧酸减水剂一般都是先通过酯化反应获得具有聚合活性的大分子单体, 然后采用溶液聚合方法再与甲基丙烯酸等活性基团共聚而成^[6-8], 制备工艺复杂, 关键点较多, 成本高^[9-10]。该文采用工业级不饱和聚醚

为聚合单体合成一种具有高分散性、高减水率的聚羧酸系高效减水剂。

1 实验部分

1.1 实验材料

烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG 分子量分别为 1 300、1 700、2 000、2 400), 工业级; 丙烯酸(AA), 分析纯; 甲基丙烯磺酸钠(SMAS), 工业级; 马来酸

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 重庆市建委资助项目(城科字 2007 第 37 号)

作者简介: 张智强(1962-), 男, 重庆大学副教授, 硕士生导师, 主要从事化学建材、水泥材料研究, (E-mail) zzqiang1962@126.com。

酞(MAD),分析纯;过硫酸铵(APS),分析纯。

1.2 合成工艺

一定量蒸馏水将 SMAS 溶解后加入到四口瓶中,待温度升至 85 ℃时,开始滴加 APEG、AA 及 MAD 混合溶液和 APS 溶液,2~3 h 内滴加完成后,恒温反应 1~2 h,冷却至室温,加入 40%浓度的 NaOH 溶液,将减水剂 pH 值调至 7 左右,得到约 25%浓度的淡黄色聚羧酸高效减水剂。

1.3 测试方法

1.3.1 水泥净浆流动度测定

采用重庆拉法基水泥有限公司生产的 P. O 42.5R 水泥,按照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T8077—2000)标准测定水泥净浆流动度;W/C=0.29,外加剂掺量为水泥用量的 0.3%(按有效固体份计)。

1.3.2 混凝土拌合物的配制及性能测定

按照《混凝土外加剂》(GB/T8076—1997)标准要求配制混凝土拌合物,并进行减水率和抗压强度测定,其中配合比为:水泥(C):砂(S):石(G)=1:2.21:3.61,采用重庆拉法基水泥有限公司生产的 P. O 42.5R 水泥,水泥用量 330 kg/m³,用水量为使混凝土拌合物坍落度达(80±10)mm 时的量。

2 结果与讨论

2.1 各组分对水泥净浆流动度的影响

2.1.1 APEG1700/AA 摩尔比对水泥净浆流动度的影响

控制 SMAS:AA 为 1:12,引发剂 APS 用量为单体总质量的 2%,考察不同 APEG1700/AA 摩尔比对水泥净浆流动度的影响,结果见图 1。由图 1 可以看出,随着醚酸摩尔比的减小,净浆流动度先增大后减小。当两者摩尔比为 1:4 时,净浆流动度达到最大值 301 mm。这是因为:APEG 主要是利用空间位阻来达到减水效果,用量增多,屏蔽作用增加,空间位阻效应得到充分发挥,减水效果增大;但用量过大,空间阻力大,不利于高分子的聚合,减水效果下降。AA 主要利用斥力作用来增加净浆流动度,

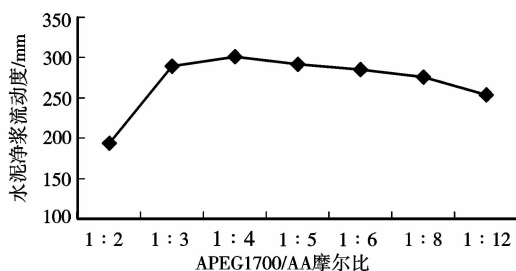


图 1 APEG1700/AA 摩尔比对水泥净浆流动度的影响

用量过多,聚合物分子量增大,导致水泥净浆粘度增大,从而使水泥净浆流动度降低^[11]。

2.1.2 SMAS 用量对水泥净浆流动度的影响

控制 APEG1700 和 AA 用量分别为 0.03 mol 和 0.12 mol,改变 SMAS 的用量 0.01~0.06 mol,引发剂按单体总质量的 2%加入,测定减水剂的净浆流动度,结果见图 2。由图 2 可以看出,随着用量的增加,合成减水剂的粘度降低且分散能力提高,当用量为 0.03 mol,流动度达最大值 315 mm。这是因为,磺酸基是强的极性基团,具有较强的表面活性,主要起到静电斥力的作用,能在水泥表面形成一层负电层,负电层之间的斥力作用使得水泥净浆流动度增大。同时,SMAS 也影响聚合物分子量的大小,起着链转移的作用^[12-13]。

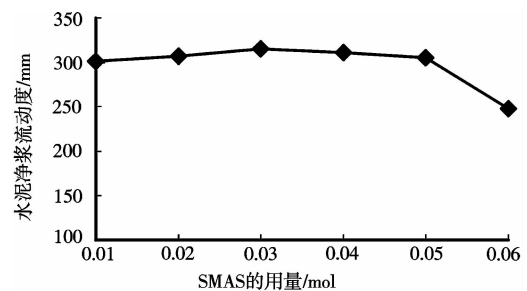


图 2 SMAS 用量对水泥净浆流动度的影响

2.1.3 引发剂 APS 用量对水泥净浆流动度的影响

控制 APEG1700、AA 和 SMAS 的用量分别为 0.03 mol、0.12 mol 和 0.03 mol,考察不同引发剂用量下减水剂的性能,结果见图 3。由图 3 可以看出,引发剂用量的增加可增大水泥净浆的流动性,当用量为单体总质量的 3%时,流动性达最大值 320 mm。当用量继续增大,水泥净浆的流动性反而有所下降。这是因为,引发剂用量的多少与聚合物的分子量大小密切相关。引发剂用量较少时,自由基聚合速率大,聚合物分子量较大;相反,引发剂用量较多时,自由基聚合速率小,聚合物分子量小。分子量过小,不利于减水剂空间位阻效应的发挥;分子量过大,则容易产生絮凝现象,导致水泥净浆粘度增大,流动性降低^[14-15]。

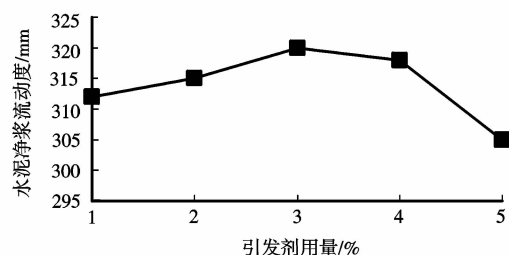


图 3 引发剂用量对水泥净浆流动度的影响

2.1.4 马来酸酐用量对水泥净浆流动度的影响

控制 APEG1700 和 SMAS 的用量都为 0.03 mol, MAD 和 AA 的总用量为 0.12 mol, 引发剂用量为单体总质量的 3%, 考察不同 MAD 用量对减水剂性能的影响, 结果见图 4。由图 4 可以看出, 以 MAD 取代部分 AA 之后, 随着 MAD 用量的增加, 减水剂的分散性和保持分散性的能力都有所增强。这是因为 MAD 水解后会生成两个羧酸根离子, 增强了电荷斥力, 从而提高减水剂的分散性。当 MAD 取代 AA 的量超过 0.08 mol 之后, 减水剂的分散性和保持分散性的能力均开始下降。

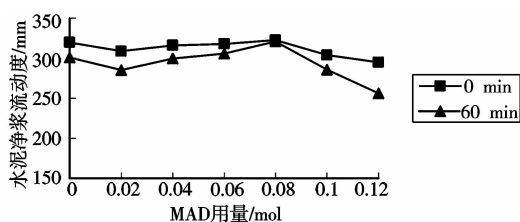


图 4 马来酸酐用量对水泥净浆流动度的影响

2.1.5 不同 APEG 分子量对水泥净浆流动度的影响

控制反应单体摩尔比 APEG : AA : SMAS : MAD 为 3 : 4 : 8 : 3, 引发剂按单体总质量的 3% 加入, 用不同链长的 APEG 进行试验, 制得带有不同聚氧乙烯侧链长度的减水剂, 考察不同长度聚氧乙烯侧链对减水剂性能的影响, 结果见图 5。由图 5 可以看出, APEG 分子量过大或者过小, 水泥净浆流动度均不理想。当分子量为 1700, 水泥净浆流动度达到最大值。这是由于侧链长度增加, 空间位阻作用增大, 水泥净浆流动度增加, 但另一方面, 分子量过大, 空间阻力比较大, 也不利于高分子长链的形成, 从而导致水泥净浆流动度的下降。

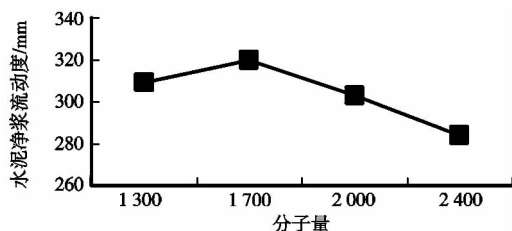


图 5 不同 APEG 分子量对水泥净浆流动度的影响

2.2 性能测试

2.2.1 水泥净浆流动度测试

1) 改变自制 PC 的掺量, 测定水泥净浆初始流动度和 60 min 流动度, 比较不同掺量下自制 PC 的性能, 结果见图 6。由图 6 中可以看出, 在自制 PC 掺量较低时, 水泥净浆的初始流动度较小, 净浆流动度的保持性较差, 随着自制 PC 掺量增加, 水泥净浆

的初始流动度也随之增大, 净浆流动度的保持性也有所增强。当自制 PC 掺量达到 0.3% 时, 水泥净浆的初始流动度达到最大, 60 min 内几乎没有损失。

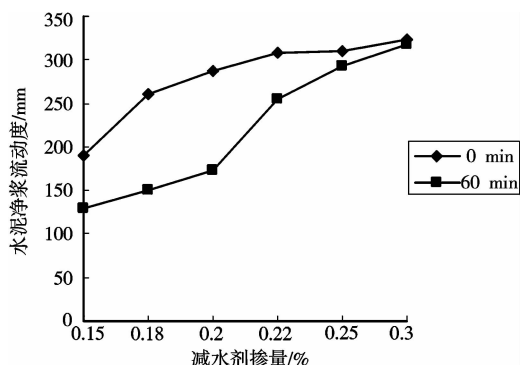


图 6 减水剂掺量对水泥净浆流动度的影响

2) 测定自制 PC、FDN、ASP 和 ADVA 四种减水剂 120 min 内的水泥净浆流动度, 比较自制 PC 同其他商品减水剂的分散性和保持分散性能力, 结果见图 7。由图 7 可以看出, FDN 在掺量为 0.6% 时, 初始净浆流动度为 255 mm, 但流动度损失太大, 在 120 min 内已经没有流动度; ASP 在掺量为 0.5% 和 ADVA 在掺量为 0.2% 时, 初始净浆流动度都在 280 mm 以上, 在 120 min 内几乎没有流动度损失。自制 PC 在掺量为 0.22% 时, 初始水泥净浆流动度高达 308 mm, 在 60 min 内的流动度有所损失, 降为 255 mm, 但此后始终保持这一水平的流动度。结果说明, 自制 PC 的分散性及保持分散性能力明显优于 FDN, 而 ASP、ADVA 在分散性保持方面稍优于自制 PC。

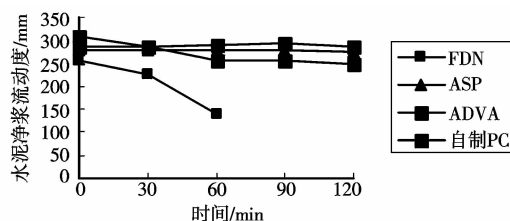


图 7 不同减水剂对水泥净浆流动度的影响

自制 PC 掺量为 0.22%; ADVA 掺量为 0.2%; ASP 掺量为 0.5%; FDN 掺量为 0.6%。

2.2.2 混凝土减水率及抗压强度测试

对 ASP、FDN、自制 PC、ADVA 四种减水剂进行减水率和抗压强度测定, 比较自制 PC 同 ASP、FDN、ADVA 减水剂的减水率和增强效果, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 自制 PC 和 ADVA 这两种减水剂的减水率和增强效果相当, 都比 FDN 和 ASP 优异, 达到相同的减水率和强度时, 自制 PC 和 ADVA 的掺量要小得多。自制 PC 的掺量为 0.2%

时,减水率可达到 26.2%,3 d、7 d 和 28 d 的抗压强度比分别为 150%、146% 和 147%,在掺量为 0.3%

时,减水率可达到 35%,3 d、7 d 和 28 d 的抗压强度比可达到 177%、178% 和 164%。

表 1 不同减水剂对混凝土减水率和抗压强度的影响

| 品种 | 减水剂 掺量/% | 用水量/ (kg·m ⁻³) | 坍落度/ mm | 减水率/ % | 抗压强度/MPa/抗压强度比/% | | |
|-------|-------------|-------------------------------|------------|-----------|------------------|----------|----------|
| | | | | | 3 d | 7 d | 28 d |
| 空白 | 0 | 187 | 75 | 0 | 20.5/100 | 29.8/100 | 39.7/100 |
| | 0.3 | 158 | 75 | 15.5 | 26.2/128 | 39.3/132 | 48.4/122 |
| ASP | 0.45 | 149 | 80 | 20.3 | 29.1/142 | 43.8/147 | 51.2/129 |
| | 0.6 | 135 | 85 | 27.8 | 31.8/155 | 48.6/163 | 55.6/140 |
| | 0.75 | 132 | 80 | 29.4 | 32.4/158 | 50.7/170 | 57.6/145 |
| | 0.45 | 163 | 70 | 12.8 | 30.2/147 | 37.5/126 | 46.4/117 |
| | 0.6 | 156 | 80 | 16.6 | 31.6/154 | 38.7/130 | 48.0/121 |
| FDN | 0.75 | 148 | 80 | 20.9 | 33.4/163 | 41.1/138 | 50.8/128 |
| | 0.9 | 146 | 85 | 21.9 | 33.8/165 | 41.7/140 | 51.2/129 |
| | 0.18 | 145 | 83 | 22.4 | 27.4/134 | 40.3/135 | 53.2/134 |
| 自制 PC | 0.20 | 138 | 80 | 26.2 | 30.8/150 | 43.6/146 | 58.2/147 |
| | 0.25 | 130 | 85 | 30.5 | 36.1/176 | 51.6/173 | 62.1/156 |
| | 0.30 | 122 | 80 | 34.9 | 36.3/177 | 52.9/178 | 65.2/164 |
| | 0.18 | 147 | 85 | 22.3 | 28.6/140 | 40.6/141 | 54.8/138 |
| ADVA | 0.20 | 133 | 80 | 28.9 | 32.1/157 | 47.4/159 | 59.0/150 |
| | 0.25 | 125 | 90 | 31.1 | 35.9/175 | 52.0/174 | 67.8/171 |
| | 0.30 | 121 | 85 | 35.3 | 37.3/182 | 54.8/184 | 66.7/173 |

3 结 论

以 APEG1700、AA、MAD 和 SMAS 为主要原料合成聚羧酸减水剂的最佳工艺为: APEG1700、AA、MAD 和 SMAS 的摩尔比为 3:4:8:3,引发剂用量为单体总质量的 3%,反应温度为 85℃,反应时间 4 h。合成的减水剂掺量低、分散性强,且减水效果明显。在掺量为 0.25% 时,初始净浆流动度达 310 mm,减水率高达 30.5%,混凝土的抗压强度得到大幅度的提高,适宜配制高性能混凝土。

参考文献:

- [1] GYE-GYU LIM, YOUN D, HASSANALI M, et al. Control of cement paste by adding polycarboxylic-type slump-releasing dispersant[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 223-229.
- [2] AITCIN P C. Cement of yesterday and concrete of tomorrow[J]. Cement and Concrete Research, 2000 (30): 1349-1359.
- [3] BASKOCA A, OZKULL M H, ARTIRMA S. Effect of chemical admixtures on workability and strength

properties of prolonged agitated concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(5): 737-747.

- [4] 廖国胜, 马保国. 丙烯酸系减水剂在水工混凝土中的应用[J]. 混凝土, 2004(9): 75-77.
LIAO GUO-SHENG, MA BAO-GUO. The application of acrylic acid superplasticizers in the hydraulic concrete [J]. Concrete, 2004(9): 75-77.
- [5] 张秀芝, 杨永清, 裴梅山. 高效减水剂的应用与发展[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2004, 18 (2): 139-144.
ZHANG XIU-ZHI, YANG YONG-QING, PEI MEI-SHAN. Application and development of the high range water reducing agent[J]. Journal of Jinan University: Sci. & Tech, 2004, 18 (2): 139-144.
- [6] YAMASHITA T, HIRATA T, YUASA. Cement admixture and cement composition[P]. USP6294015, 2001-09-25.
- [7] TANAKA YOSHIO. Cement composition using the dispersant of (meth) acrylic esters, (metha) acrylic acids polymers[P]. U. S. 6187841, 1996-07-12.
- [8] 张智强, 丁小川, 韦福海, 等. 聚羧酸系减水剂大分子单体的合成[J]. 重庆建筑大学学报, 2007(4): 111-113.
ZHANG ZHI-QIANG, DING XIAO-CHUAN, WEI

- FU-HAI, et al. Synthesis of macromonomer for polycarboxylic acid type water-reducers[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2007(4):111-113.
- [9] HOVER K C. Concrete mixture proportioning with water-reducing admixtures to enhance durability: a quantitative model [J]. Cement and Concrete Composites, 1998(20):113-119.
- [10] RIXOM R. Economic aspects of admixture use [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 20(2/3): 87-101.
- [11] 童代伟. 新型聚羧酸系高性能减水剂的合成研究[J]. 建筑技术开发, 2004, 12:103-105.
- TONG DAI-WEI. Synthesis of polycarboxylic series of high performance water reducer[J]. Building Technique Development, 2004, 12:103-105.
- [12] BRADLEY G, HOWARTH I M. Water soluble polymers; the relationship between structure, dispersing action and rate of cement hydration [J]. Cement Concrete. Aggregate, 1986(8): 996-1001.
- [13] ANNA M GRAHIEE. Contribution to the knowledge of melamine superplasticizer effect on some characteristics of concrete after long period of hardening [J]. Cement and Concrete Research, 1999(29):699-704.
- [14] 李崇智, 李永德, 冯乃谦. 聚羧酸系减水剂结构与性能关系的试验研究[J]. 混凝土, 2002(4):3-5.
- LI CHONG-ZHI, LI YONG-DE, FENG NAI-QIAN. The study of structure and properties of polycarboxylic water-reducing agent[J]. Concrete, 2002(4):3-5.
- [15] 刘治猛, 罗远芳, 刘煜平, 等. 新型聚羧酸类高效减水剂的合成与性能研究[J]. 化学建材, 2004(4):15-18.
- LIU ZHI-MENG, LUO YUAN-FANG, LIU YU-PING, et al. Preparation and properties of a novel polycarboxylic superplasticizer [J]. Chemical Building Materials, 2004(4):15-18.

(编辑 胡玲)

(上接第135页)

- [12] MAUS R, UMHAUER H. Collection efficiencies of coarse and fine dust filter media for airborne biological particles[J]. Journal of Aerosol Science, 1997, 28(3): 401-415.
- [13] KOWALSKI W J, BAHNFLETH W P, WHITTAM T S. Filtration of airborne microorganisms: modeling and prediction[J]. Ashrae Transactions, 1999, 105(2):4-17.
- [14] WAKE D, REDMAYNE A C, THORPE A, et al. Sizing and filtration of microbiological aerosols[J]. Journal of Aerosol Science, 1995, 26(S1):529-530.
- [15] MILLER-LEIDEN S, LOBASCIO C, NAZAROFF W W. Effectiveness of in-room air filtration and dilution ventilation for tuberculosis infection control[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1996, 46(9): 869.
- [16] 涂光备, 张少凡. 纤维型滤料滤菌、滤尘效率关系的研究[J]. 洁净技术, 1990(2):20-21.
- TU GUANG-BEI, ZHANG SHAO-FAN. Relation of fibers' filtration efficiency for microbes and particles[J]. Air Cleaning Technology, 1990(2):20-21.
- [17] 车凤翔. 空气生物学原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [18] 沈晋明, 许钟麟. 生物洁净室尘埃浓度与细菌浓度的计算方法[J]. 暖通空调, 1995, 25(4):16-19.
- SHEN JIN-MING, XU ZHONG-LIN. Calculation of the particle and airborne bacteria concentration in biocleanrooms [J]. Heating, Ventilating and air-conditioning, 1995, 25(4): 16-19.
- [19] 于玺华. 现代空气微生物学[M]. 北京: 人民军医出版社, 2002.
- [20] 徐文华. 舒适性空调空气过滤器效率计算方法[J]. 暖通空调, 2001, 31(3):42-47.
- XU WEN-HUA. Calculation method of air filter efficiency in comfort air conditioning [J]. Heating, Ventilating and Air-conditioning, 2001, 31(3): 42-47.
- [21] 蔡杰. 空气过滤 ABC[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- [22] EUROVENT REC 06 Recommendation, 1999. Air filters for better indoor air quality[S0], 1999.

(编辑 王秀玲)