

侧链含刚性结构的聚羧酸减水剂的合成及性能研究

余小光 (湖南化工职业技术学院化学工程学院, 湖南 株洲 412000)

摘要: 以甲基丙烯酸 (MAA) 为小单体, 甲基烯丙基聚氧乙烯醚 (TPEG) 为大单体, 对乙烯基苯磺酸钠 (SSS) 为功能性单体, 过硫酸铵 (APS) 为引发剂, 在氮气气氛下发生自由基聚合反应, 通过严格对聚羧酸合成条件进行控制, 系统的对引发剂用量, 刚性基团的投入比例进行了研究, 并通过单因素实验, 发现在 75℃ 温度, 侧链含刚性 PCE 的最佳制备工艺参数为: TPEG:MAA:SSS=1:3:1。通过红外光谱仪、差热分析对合成的侧链含刚性结构的聚羧酸减水剂进行定性分析, 该减水剂具有良好的减水剂分散性能和热稳定性。

关键词: 醚类聚羧酸; 高性能减水剂; 侧链刚性结构

1 引言

聚羧酸减水剂 (PCE) 作为现代高性能混凝土中的一种重要组分, 近十几年来得到了迅速发展, 聚羧酸类高效减水剂 (PCE) 已广泛应用于预拌混凝土行业^[1]。聚羧酸减水剂 (PCE) 的性能取决于其分子结构, 一般认为 PCE 是一种梳型分散剂^[2], 由三个基本部分组成: 聚乙烯的主链、聚氧化乙烯基的支链和具有吸附作用的官能团—羧基。其结构中的负电荷的阴离子团 (COO⁻) 主要用来吸附在水泥颗粒的表面, 从而在水泥颗粒之间产生静电排斥力^[3]; 同时亲水性聚氧化乙烯基的侧链舒展在水泥浆体中提供较大的空间位阻效应, PCE 的分散性是静电排斥和空间位阻共同作用的结果。

随着混凝土行业的快速发展, 对 PCE 的性能提出了更高的要求, 如超高、超长距离的泵送, 极端条件下混凝土的施工等。因此, 大量的研究集中在对 PCE 共聚物的改性上, 如改变接枝密度、分子结构、侧链主链长度和官能团组成等。李崇智^[4]以过硫酸铵为引发剂, 合成聚羧酸减水剂, 他们研究了带活性基团羧基、磺酸基、聚氧化乙烯链酯基等不饱和单体的摩尔数比及聚氧化乙烯链的聚合度等因素对聚羧酸系高性能减水剂性能的影响^[5], 随着研究的进一步深入, 研究者们发现在传统的梳形结构 PCE 基础上^[6], 通过在侧链引入刚性分子结构, 开发出含有刚性结构的聚羧酸系减水剂, 通过在侧链引入对乙烯基苯磺酸, 引入苯环刚性结构, 可以起到与聚氧乙烯类似的空间位阻作用, 同时由于其独特的环状结构, 刚性较大, 不易与蒙脱土等形成插层反应, 因此是一类性能独特的 PCE 分子构造。本研究以甲基丙烯酸 (MAA) 为小单体, 甲基烯丙基聚氧乙烯醚 (TPEG) 为大单体, 对乙烯基苯磺酸 (SSS) 为功能性单体, 合成一系列的减水剂分子, 考察了反应物配比, 对减水剂分散性能的影响, 并进行了减水剂净浆流动度测试。

2 实验部分

2.1 实验原材料

甲基烯丙基聚氧乙烯醚 (TPEG 2400), 工业级, 株洲三亿化学建材有限公司; 丙烯酸 (MMA), 分析纯, 天津大茂; 对乙烯基苯磺酸 (SSS) 国药试剂; 过硫酸铵 (APS) 为普通分析纯试剂。

实验室蠕动泵, BT100-2J, 保定兰格恒流泵; 傅里叶红外光谱仪, FTIR-650, 天津港东。

2.2 含刚性侧链共聚物 PCE 的合成

在配置有聚四氟乙烯搅拌器、温度计、蠕动滴加装置、冷凝器的四口烧瓶中加入 TPEG-2400、甲基丙烯酸 (MAA)、对乙烯基苯磺酸 (SSS) 和部分去离子水, 搅拌并升温至反应温度。加入引发剂过硫酸铵后 (溶于部分去离子水中得到), 滴加时间为 1 个小时, 滴加结束后, 保温 60℃ 以上使聚合反应完全。然后降温至 50℃ 以下加入 30% 氢氧化钠水溶液调节 pH 值至 6.5 左右得到侧链含有刚性结构的共聚物。

2.3 测试与表征

红外光谱测试, 采用 KBr 压片法, 将合成的聚羧酸减水剂真空干燥, 然后采用傅里叶红外光谱仪, 天津港东 FTIR-650 型红外光谱仪进行测定。分辨率 4CM。扫描次数 32 次, 扫描范围 400-4000cm⁻¹。

净浆测试, 按照 GB/T 8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试, 对合成的聚羧酸减水剂进行水泥净浆测试。水泥选用海螺 P.O42.5R 型水泥, 水泥用量为 300g, 水灰比为 0.29。

3 结果与讨论

3.1 刚性侧链 SSS 用量对减水剂分散性能影响

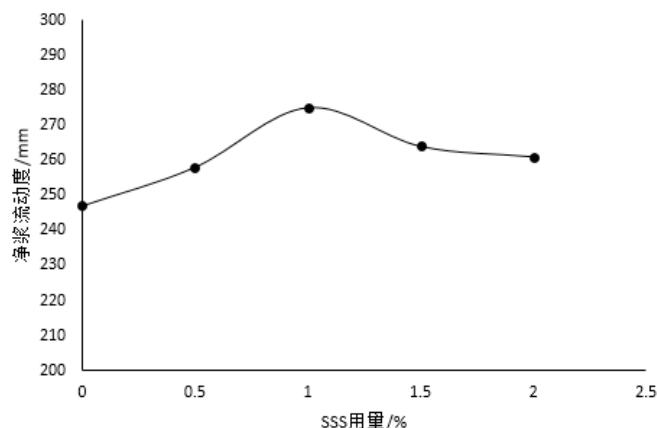


图 1 SSS 用量对减水剂分散性能影响

MAA/TEPG 及含有功能性刚性结构的聚羧酸减水剂与一般的传统的梳型减水剂具有类似结构, 但侧链结构

有所不同,对乙烯基苯磺酸钠,刚性苯环结构,可以起到增强空间位阻的作用。控制 $n(\text{MAA}):n(\text{TPEG})=3:1$,反应温度为 75°C ,APS 用量为 2% (占单体总物质的量百分比), NaHSO_3 用量 2.4% (占单体总物质的量百分比,下同),SSS 用量 (SSS 与 TPEG 的摩尔比)对减水剂分散性的影响如图 1 所示。

从图 2 可见:所有含有苯环刚性侧链的减水剂样品的分散性均高于不含刚性侧基的样品,这可能是由于苯环特殊的环状结构与聚氧乙烯基团协同产生的空间位阻效应比传统聚羧酸减水剂中的聚氧乙烯侧链更加显著。

3.2 引发剂用量对减水剂分散性能影响

引发剂 APS 的用量 (按照占单体总物质的量百分比)会影响反应转化率和产物分子质量,进而影响减水剂的性能。固定反应温度 75°C ,控制反应物单体配比为 $n(\text{MAA}):n(\text{TPEG}):n(\text{SSS})=3:1:1$,反应时间为 4h,引发剂用量对减水剂散性能的影响见图 2 所示,

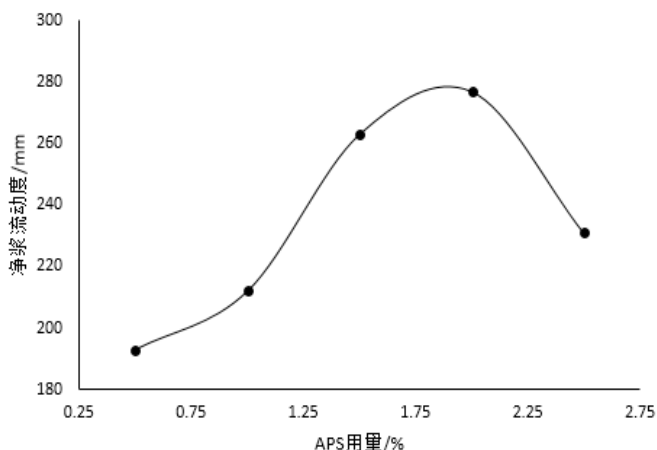


图 2 引发剂用量对减水剂分散能力影响

由图 2 可知,通过单因素实验得出,在同样条件下,引发剂的掺量为单体质量的 2% 时,得到的减水剂的分散性能最好,随着引发剂量的增加净浆流动性能逐渐降低。

当 APS 用量为 0.5% 时,合成减水剂的分散及分散保持性能较差;当 APS 用量为 1% 时,分散性有所提高,但由于 APS 用量仍相对较少,自由基数目较少,链终止概率相对较低,此时生成物的分子相对分子质量偏高,虽然分散性明显提高,但其分散保持性较差;当 APS 用量为 2.0% 时,合成减水剂的分散及分散保持性达到最佳;继续增加 APS 用量,则自由基数目偏多,链终止几率增加,导致相对分子质量过低,分散性又呈现较差。综合来看,APS 用量以 2% 较合适,此时合成减水剂的分子质量适中,分散性均较好。

3.3 侧链含刚性羧酸减水剂红外光谱测试分析

按照上述分析的最佳原料配比与反应条件,合成得到的侧链含刚性结构的醚类聚羧酸减水剂进行红外光谱测试分析,其结果如下图 3 所示。

在 2870cm^{-1} 处附近比较尖锐的峰是饱和脂肪族烃类

的 C-H 伸缩振动峰,大单体亚甲基中的 C-H。 1728cm^{-1} 处为羧基 C=O 的伸缩振动峰, 1585cm^{-1} 处应该是 C=O 不对称伸缩振动峰, 1106cm^{-1} 处应该是醚键 C-O-C 的不对称伸缩振动峰,说明了聚羧酸减水剂的分子结构中含有烯丙基聚醚。在红外图中 1650cm^{-1} 处并双键伸缩振动峰,说明样品中双键的含量很少,大部分已经发生了聚合反应。

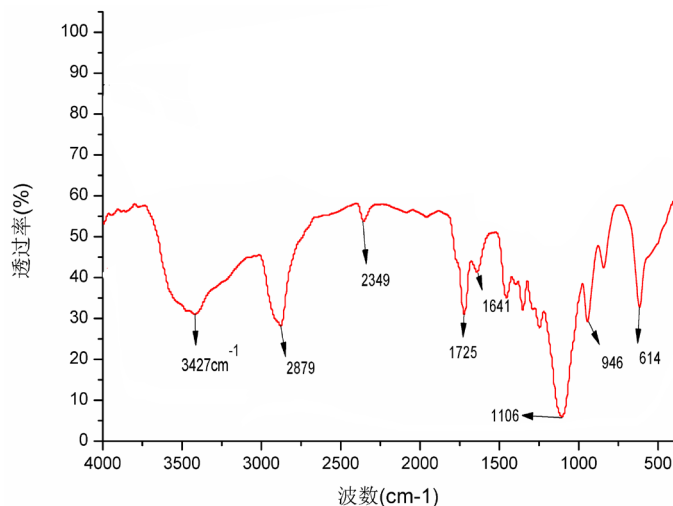


图 3 目标聚羧酸减水剂红外光谱图

4 结语

以 TPEG、MAA、SSS 合成的一系列的聚羧酸减水剂,并找出最佳的引发剂用量为单体总质量的 2%,刚性结构单体与大单体配比在 1:3 的时候为最佳,减水剂分子取得了最大的净浆流动度,从而得出刚性可以增加大分子减水剂的空间结构的位阻效应,进而影响后期的净浆流动分散性能。

参考文献:

- [1] 刘冠杰,王军伟,裴继凯,等. GPC 凝胶色谱法检测聚羧酸减水剂的方法研究 [J]. 混凝土,2020,000(001):105-109.
- [2] 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,2002,000(004):3-5.
- [3] 瞿金东,彭家惠,陈明凤,等. 减水剂在水泥颗粒表面的吸附特性研究进展 [J]. 建筑材料学报,2005,8(4).
- [4] 李崇智,李永德,冯乃谦. 聚羧酸系高性能减水剂的研制及其性能 [J]. 混凝土与水泥制品,2002(2):3-6.
- [5] 张智,雷宇芳,鄢佳佳,等. 新型固体聚羧酸高效减水剂的研制 [J]. 武汉工程大学学报,2013,35(7):60-65.
- [6] 廖国胜,王劲松,马保国,等. 新型聚羧酸类化学减水剂合成的几个关键问题研究探讨 [J]. 国外建材科技,2004,25(2):48-50.

作者简介:

余小光 (1987.11-),男,汉,河南信阳人,硕士研究生,研究方向:高分子材料。

基金项目:湖南化工职业技术学院院级课题 (课题编号:HNHY2014001)。