

脂肪族高效减水剂的合成研究与应用

赖华珍

(科之杰新材料集团有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 采用低温制备低磺化度的甲醛、丙酮预聚磺化混合物和采用中温磺化丙酮的分步合成方式, 获得了减水率高, 保坍性能较好的脂肪族减水剂。实验研究了原材料配比、反应浓度等对分散性能的影响, 结果表明, 当磺化剂用量与丙酮的摩尔比为 0.67, 醛酮摩尔比为 2.0, 两部分丙酮(A1/A2)摩尔比为 0.33, 两部分磺化剂(S1/S2)摩尔比为 0.55, 反应浓度为 34%时合成的减水剂效果最好, 所得结果对脂肪族磺酸盐高效减水剂的合成具有重要的指导意义。

关键词: 脂肪族; 减水剂; 合成; 分散性能

中图分类号: TU528.042.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2019)03-0457-06

Synthesis and application of aliphatic superplasticizer

LAI Huazhen

(KZJ New Materials Group Co., Ltd. Fujian Xiamen 361101, China)

Abstract: In this study, preparing the formaldehyde, acetone prepolymer sulfonated mixture by low temperature and sulfonated acetone by medium temperature, so that it can obtain aliphatic water reducer with high water reducing rate and lower slump loss. The factors which affect the dispersion performance, such as the ratio of raw materials and the reaction concentration have been studied. Test result shows that the superplasticizer has the best performance when the molar ratio of sulfonating agent dosage and acetone is 0.67, aldehyde ketone mole ratio is 2.0, two parts of acetone (A1/A2) mole ratio is 0.33, the two parts of sulfonating agent (S1/S2) mole ratio is 0.55, and reaction concentration is 34%, and the results have important guiding significance for the synthesis of aliphatic sulfonate high efficiency water reducing agent.

Key words: aliphatic; superplasticizer; synthesis; dispersity

脂肪族羟基磺酸盐类减水剂是以丙酮、甲醛和亚硫酸盐为主要原料, 在碱性条件下通过碳负离子的产生而缩合得到一种脂肪族高分子链, 并通过磺化反应打开羰基, 引入亲水性磺酸基团, 从而制得的阴离子表面活性剂。脂肪族是目前国内高效减水剂用量仅次于萘系的第二大品类, 具有广泛的用途。它具有生产原材料来源广, 生产工艺简单、混凝土强度增长快, 引气量低, 冬季无结晶沉淀现象等一系列优点^[1-2]。

脂肪族减水剂的生产原料比较简单, 但反应机理相对较复杂。不同工艺或相同工艺但反应条件不一样生产出来的产品综合性能相差很大^[3-4]。王玉春及郭鹏等人^[5-6]在配制好的磺化剂溶液中加入丙酮磺化, 再通过滴加甲醛得到脂肪族减水剂, 该工艺在滴加甲醛过程中易造成丙酮大量挥发,

给生产带来隐患; 黄世谋等^[7]采用了三段甲醛添加工艺合成脂肪族减水剂, 该方法操作简单, 但反应温度不易控制, 且反应周期稍长; 张恩等^[8]提出了分步法制备脂肪族减水剂, 先制备脂肪族磺酸盐减水剂大分子单体, 再将此混合液加入磺化剂和甲醛混合溶液, 制备得到脂肪族减水剂, 该方法生产过程中易出现凝胶问题, 减水率一般。本文采用低温制备低磺化度的甲醛、丙酮预聚磺化混合物和采用中温磺化丙酮的分步合成方式, 不仅提高了丙酮的利用率, 还可解决直接合成过程中体系丙酮浓度高, 丙酮易挥发, 甚至可能造成暴釜的问题, 本方法无需靠外界条件加热升温, 只需控制滴料速度即可保证整个生产过程的热量供给, 操作控制上较易掌握, 确保了生产的安全性。试验研究了原材料配比、反应浓度等对产物分散

性能的影响, 所得结果对脂肪族磺酸盐高效减水剂的合成有重要的指导意义, 该工艺目前已实现工业化, 具有良好的经济效益。

1 试验概况

1.1 原材料及仪器

(1)合成原材料: 丙酮(99%, 工业级, 厦门市第二化工厂); 甲醛(37%, 工业级, 漳州市三友贸易有限公司); 亚硫酸氢钠水溶液(33%~35%, 工业级, 河南科之杰新材料有限公司); 液碱(32%, 工业级, 龙海市正源化工有限公司)

(2)测试原材料: 采用华润牌 P·O42.5 普通硅酸盐水泥; 采用细度模数为 2.9, 含泥量小于 1% 的河砂; 采用粒径 5~20 mm 连续级配的碎石; II 级粉煤灰。

(3)仪器: 500 mL 四口烧瓶(上海化科实验器材有限公司); JJ 增力电动搅拌机(金坛市新航仪表厂); 蛇形冷凝管(杭州凯弗克斯实验室设备有限公司); NJ-160A 型水泥净浆搅拌机(献县天佑筑仪器厂); 单卧式混凝土搅拌机(HJW-30/60 型, 无锡建仪仪器机械有限公司); 沧州科成工程仪器有压力试验机(TYE-2000B 型, 无锡建仪仪器机械有限公司); 凝胶色谱仪(WATERS Breeze 2 型, 德祥科技有限公司)

1.2 合成工艺

在装有回流冷凝管、温度计、搅拌器的四口烧瓶 A 中加入水和亚硫酸氢钠溶液以及甲醛, 当烧瓶内温度低于 30 °C, 一次性加入第一部分丙酮(A1), 反应 0.5 h。

在装有回流冷凝管、温度计、搅拌器的四口烧瓶 B 中, 加入水、液碱和亚硫酸氢钠溶液, 温度为 40~50 °C 时, 一次性加入剩余丙酮(A2), 磺化 0.5 h; 磺化结束后, 滴加四口烧瓶 A 中的混合液, 1.5 h 内滴加完毕, 继续反应 1 h 后, 降温, 出料。

1.3 性能测试

(1)水泥净浆流动度

按照 GB/T 8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定水泥净浆流动度。试验水灰比为 0.29, 水泥用量 300 g。

(2)混凝土试验

参照 GB/T50080-2016《普通混凝土拌合物性能试验方法》和 GB/T50081-2002《普通混凝土力学性能试验方法》测定混凝土性能。

(3)凝胶渗透色谱(GPC)测试

仪器: 凝胶渗透色谱(WATERS Breeze 2 型号)

流动相: 0.1 mol/L 硝酸钠溶液, 内含 0.05% 的叠氮钠标样, 流速: 0.80 mL/min。

样品制备: 样品经纯化后用流动相配置成浓度约为 0.3% 的水溶液, 然后测定分子量。

检测器: 示差检测器。

2 结果与讨论

2.1 脂肪族减水剂的合成条件研究

2.1.1 两部分丙酮用量对分散性能的影响

本文研究的基础工艺是直接合成法, 该方法生产过程中反应较剧烈, 放出的热量较大, 升温速度较难掌控, 同时体系中的丙酮浓度高, 易造成丙酮挥发, 甚至可能造成暴釜, 在这种放热条件下, 由于磺化丙酮这种多官能团的过量存在, 易造成体系出现交联现象, 导致分子量过大, 从而出现凝胶现象^[9-10]。针对此现象, 采用了分步法加入丙酮, 使体系中的丙酮保持较低浓度, 有效地抑制丙酮的挥发量。

在固定其它原材料配比及反应条件不变的情况下, 研究了两部分丙酮用量的对产物分散性能的影响, 结果如图 1。

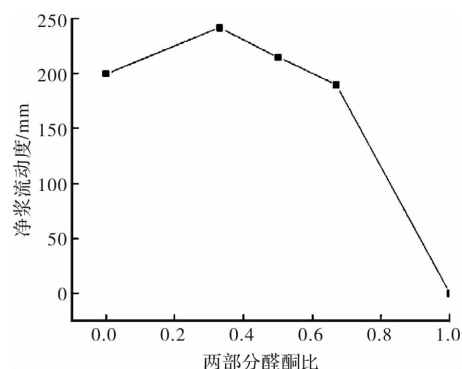


图 1 两部分丙酮用量对分散性能的影响

Fig. 1 Effect of two parts of acetone on dispersion performance

由图 1 可看出, 随着第一部分丙酮与第二部分丙酮(A1/A2)比值的增大, 最终产物的分散性能逐渐增加, 在 A1/A2 为 0.33 时达到峰值, 这是由于当甲醛用量一定时, A1 用量增加, 意味着更多丙酮能参与羟醛缩合, 形成长链分子, 并聚合成高分子聚合物使分子量增大, 同时适量 A2 参与中温磺化反应, 引入更多亲水的磺酸基团, 产物分散性能得到提高; 此后随着 A1/A2 的比值增大, 产物分散性慢慢降低, 得到的产物粘度变大, 易

出现凝胶现象,这是因为 A1 用量过多,导致甲醛丙酮缩聚物过多,分子链过长,而 A2 用量过少,使生成起到链终止作用的 $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的量大大减少,使得分子链的聚合度增大,分子量进一步提高;当 A1/A2 为 1 时,产物发生凝胶现象.

2.1.2 醛酮摩尔比对分散性能的影响

醛酮摩尔比决定了产物分子量的大小,分子量过大将导致产物黏度增大,分散性能下降.作为一种分散剂要有合适的相对分子质量及分子量分布,所以醛酮摩尔比是生产脂肪族减水剂的一个重要参数^[5].

在固定两部分丙酮(A1/A2)为 0.33 及其它原材料配比和反应条件不变的情况下,研究了醛酮摩尔比对分散性能的影响,结果如图 2.

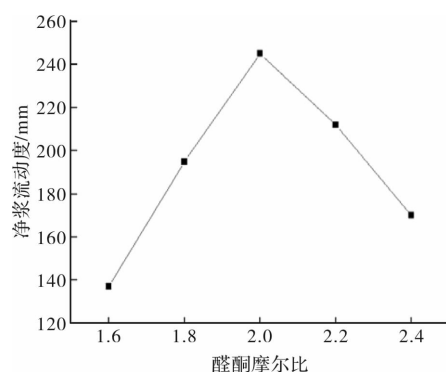


图 2 醛酮摩尔比对分散性能的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of aldehyde and ketone on dispersion performance

由图 2 可以看出,当甲醛用量较少时,随着醛酮摩尔比的逐步增大,产物的分散性能逐渐增加,并且醛酮摩尔比在 1.6~2.0 之间增加明显,在醛酮摩尔比为 2 时达到峰值,此后产物的分散性能迅速降低,说明较为合适醛酮摩尔比为 2:1. 这种比例有利于线型大分子的生成,从而提高产物的分散性能.

2.1.3 磺化剂用量对分散性能的影响

在固定两部分丙酮(A1/A2)为 0.33、醛酮摩尔比为 2:1 及其它原材料配比和反应条件不变的情况下,分别研究了磺化剂与丙酮的摩尔比以及两部分磺化剂用量对分散性能的影响,结果如图 3.

随着磺化剂(以 SO_3 计)用量的增加,产物分散性能呈现先增大后减小的趋势.从曲线(实线)可看出,当磺化剂与丙酮的摩尔比增加,水泥净浆流动度也不断增大,当其比例超过 0.67 时,水泥

净浆流动度却明显下降.当醛酮摩尔比一定时,减水剂的链长固定,磺化剂在反应中提供亲水基团— SO_3H ,随着磺化剂用量的增加,所合成的产物磺化度增大,枝链上的磺酸基越多,水溶性也变大;当磺化剂用量过多时,磺酸根的空间位阻效应妨碍了缩合反应,导致分子量下降,黏度减小,分散性能下降.

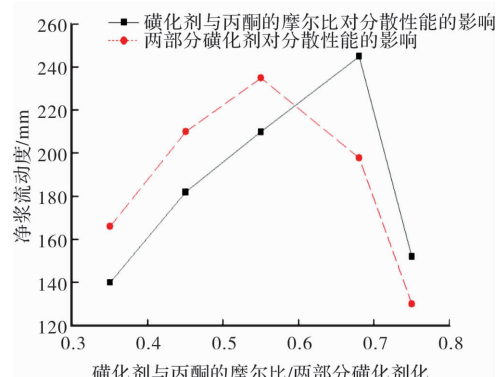


图 3 磺化剂用量对分散性能的影响

Fig. 3 Effect of the amount of sulfonating agent on the dispersion performance

从曲线(虚线)可看出,两部分磺化剂(S1/S2)的最佳用量为 0.55. 当 S1/S2 大于 0.55 时,随着 S1 用量的增加,流动度变小,这是因为在甲醛和丙酮对 NaHSO_3 加成反应中,磺化剂能够将磺酸基引入到缩合物的分子结构中,同时也作为参与反应的组分之一,将对聚合物的分子量产生影响.当 S1 用量过多时,将导致用于羟醛缩合的游离羰基官能团过少,造成分子链无法有效增长,导致分子量过低,分散性能下降.

2.1.4 反应浓度对分散性能的影响

反应物只有在合理的浓度下才能得到理想的产品,浓度过低使反应不易进行,浓度过大又使反应太过激烈,导致产品分子量过大.

在固定两部分丙酮(A1/A2)为 0.33、醛酮摩尔比为 2.0,磺化剂用量与丙酮的摩尔比为 0.67,两部分磺化剂(S1/S2)摩尔比为 0.55,及其它反应条件不变的情况下,研究了反应浓度对分散性能的影响,结果如图 4.

从图 4 中可看出,随反应物浓度增大,产物分散性能变好,反应物浓度为 34% 时,净浆流动度可达最大.但是当反应物浓度过高为 38% 时,产物变成凝胶,不具分散性能.这是因为浓度较低时反应物分子发生碰撞的概率小,导致产物分子链

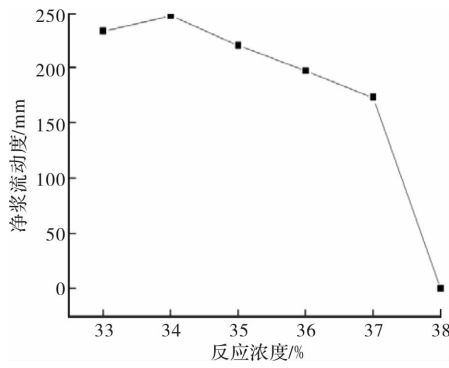


图 4 反应浓度对分散性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction concentration on dispersion performance

较短,分散性能差;反应物浓度增大,则反应速率加快,具有长分子链的产物增多,分散性能提高.反应物浓度过高时,产物的聚合度太大,水溶性变差,从而影响分散性能.

2.2 脂肪族减水剂的混凝土性能测试

试验选用市售外加剂 AF1 和 AF2 与本文最优条件下合成的样品 HB 进行混凝土测试. AF1 工艺是在磺化剂溶液中滴加已配制好的磺化剂、甲醛、

丙酮混合液,该工艺在滴加混合液过程中放热量较大,温度较难控制,所得产品颜色较深; AF2 工艺是将磺化剂溶于水后,滴加已准备好的甲醛丙酮混合液,一定时间后,再滴加甲醛溶液,该工艺控制要求不高,所得产品颜色较浅.其中混凝土配合比见表 1,试验结果见表 2.

从上述实验结果可看出,在相同配合比下, HB 工艺样品降低 2% 成本掺量时,混凝土不仅在初始减水效果和保坍性方面稍好于 AF1 和 AF2,而且 3 d、7 d、28 d 的抗压强度值均较高;对 HB 样品继续降低至 4% 成本掺量,发现减水率和保坍性能与其他两个样品相当.

2.3 凝胶渗透色谱(GPC)分析

分子量及其分布是减水剂合成中必须控制的一个重要参数,分子量太小,分子链偏短,易导致拌制的混凝土保水效果差;分子量太大,则易发生交联导致凝胶,从而影响分散效果.用 GPC 法测定了上述三种脂肪族高效减水剂样品的分子量及其分布,测试结果见表 3.

表 1 混凝土试验配合比 (kg/m³)

Tab. 1 Concrete test mix ratio(kg/m³)

水泥	粉煤灰	矿粉	机制砂	面砂	石	水
230	90	60	640	250	950	175

表 2 不同工艺脂肪族减水剂的混凝土性能比较结果

Tab. 2 Comparison of concrete performance of different process aliphatic superplasticizer

产品	掺量/%	坍落度/mm		扩展度/mm		抗压强度/MPa			备注
		0 h	1 h	0 h	1 h	3 d	7 d	28 d	
AF1	1.60	220	200	610	400	27.5	33.8	43.6	掺量成本为 1
AF2	1.76	210	190	600	420	28.6	31.2	41.4	降低 2% 成本掺量
HB	1.72	230	210	620	500	30.3	34.7	44.8	降低 2% 成本掺量
HB	1.65	220	195	605	400	29.4	35.2	45.7	降低 4% 成本掺量

注: AF1 和 AF2 为市售脂肪族高效减水剂.

表 3 不同减水剂及其分子量分布

Tab. 3 Different water reducing agents and molecular weight distribution

减水剂	M_n	M_w	M_p	M_z	M_{z+1}	多分散性
AF1	10 409	26 753	10 774	66 373	125 588	2.57
AF2	17 906	68 121	23 454	196 752	348 174	3.804
HB	13 083	59 378	18 686	183 330	328 990	4.538

从表 3 可以看出，上述三种脂肪族高效减水剂的数均分子量 M_n 均在 10 000 以上，但重均分子量差异较大，其中 AF1 的分子量分布较窄，分子量分布较集中，峰位分子量 M_p 为 10 774，说明 AF1 样品成分较简单，所含的高分子量的分子较少，短链产物较多，导致分子量偏低，分散性差；AF2 和 HB 分子量分布较宽，AF2 峰位分子量集中 23 000 附近，HB 主要集中在 18 000 左右，造成两者性能差异的主要原因可能是 AF2 是含有较多的低分子量磺化丙酮甲醛缩合物、反应的副产物、未反应的丙酮和甲醛及无机盐等，从而导致样品性能下降。

3 工程应用

3.1 工程简介

T2 航站楼位于郑州新郑机场航站区东侧，现 T1 航站楼的东北处。二期扩建工程 T2 航站楼工程施工 T2SG-04 标段包括 T2 航站楼主楼部分(22 轴以北部分)、T2 航站楼指廊部分、信息中心及动力中心。

3.2 工程技术要求、难点

3.2.1 技术要点

(1)C30 强度等级的泵送混凝土 1 h 坍落度经时损失控制在 20 mm 以内。

(2)C30 强度等级的泵送混凝土 1 h 扩展度 \geq 500 mm。

(3)混凝土的和易性满足高层泵送的要求，静置无泌水。

3.2.2 技术难点

(1)工程所选的原材料波动较大，对聚羧酸减水剂较为敏感，坍落度控制较为困难。

(2)泵送混凝土损失偏大。

3.3 实验调整

工程所用的砂子级配相对较为单一，混凝土状态较差，前期使用聚羧酸减水剂进行调整，但生产波动大，不易调整。后采用脂肪族母液 HB(河南科之杰公司产)与萘系减水剂进行复配，混凝土状态明显改善，和易性好，满足工程施工要求，最终实验结果如下。

表 4 混凝土原材料及配合比

Tab. 4 Concrete raw materials and mix ratio

材料品种	水泥	粉煤灰	矿粉	砂	石	水
牌号型号	P·O42.5R	Ⅱ级	S95	$M_x=3.0$	5~20 mm	自来水
用量 kg/m^3	220	90	70	870	980	170

表 5 外加剂配方

Tab. 5 Admixture formula

脂肪族母液 HB	萘系母液	缓凝剂	引气剂	水
6 000	2 600	250	1	1 199

表 6 混凝土试验结果

Tab. 6 Concrete test results

序号	坍落度/mm		扩展度/mm		备注
	0 h	1 h	0 h	1 h	
1	230	210	610	550	和易性好

工程所用的原材料波动较大，砂子级配相对较为单一，脂肪族母液 HB 对原材料的适应性好于聚羧酸减水剂，使得配置的泵送混凝土 1 h 扩展度损失仍大于 500 mm，且静置无泌水，而与萘系减水剂的搭配不仅可改善混凝土的和易性，也能在

一定程度上改善减水剂与水泥的适应性。

4 结论

(1)经试验得到的最佳配比是磺化剂用量与丙酮的摩尔比为 0.67，醛酮摩尔比为 2.0，两部分丙酮(A1/A2)摩尔比为 0.33，两部分磺化剂(S1/S2)摩尔比为 0.55，反应浓度为 34%，该条件下得到的减水剂分散性能最好，能满足工程需求，且具有较好的保坍性能。

(2)该合成工艺不仅生产周期短，而且通过控制滴加物料的顺序及速度，使反应自动升温，实现了无热源生产，大大减少了能耗。

参考文献 References

[1] 韩玉龙. 合成脂肪族减水剂的间歇式和连续式制备工艺的对比分析[J]. 工艺管理, 2015, (1): 212-214.

- HAN Yulong. Comparative analysis of batch and continuous preparation processes for synthetic aliphatic water reducers[J]. Process Management, 2015, (1): 212-214.
- [2] ZHOU Mingsong, QIU Xueqing, YANG Dongjie, et al. Synthesis and evaluation of sulphonated acetone-formaldehyde resin applied as dispersant of coal-water slurry[J]. Energy Conversion and Management, 2007, (1): 204-209.
- [3] 陈国新, 祝烨然, 沈燕平, 等. 绿色低成本脂肪族高效减水剂的合成及性能[J]. 新型建筑材料, 2011, 38(4): 61-64.
- CHEN Guoxin, ZHU Yuran, SHEN Yanping, et al. Synthesis and properties of green low-cost acetone-formaldehyde superplasticizer [J]. New Building Materials, 2011, 38(4): 61-64.
- [4] 朱新法. 脂肪族磺酸盐减水剂合成方法综述[J]. 混凝土, 2004, 179(9): 34, 53, 65.
- ZHU Xinfa. Synthetic method of acyclic sulfonate water-reducer[J]. Concrete, 2004, 179(9): 34, 53, 65.
- [5] 王玉春, 付璇. 脂肪族高效减水剂的合成工艺[J]. 甘肃科技, 2008, 24(21): 69-71, 81.
- WANG Yuchun, FU Yu. Synthesis of aliphatic superplasticizers[J]. Gansu Science and Technology, 2008, 24(21): 69-71, 81.
- [6] 桂根生. 无热源法生产脂肪族高效减水剂的工艺优化研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- GUI Gensheng. Study on the process optimization of sulfonated acetone-formaldehyde superplasticizer incorporating no heat source productive technology[D]. Xi'an: Xi'an Univ. of Arch. & Tech., 2013.
- [7] 郭鹏, 李兴盛, 万维福. 脂肪族减水剂的试验研究[J]. 石家庄铁道学院学报(自然科学版), 2009, 22(3): 102-104.
- GUO Peng, LI Xingsheng, WAN Weifu. Test study on synthesis aliphatic superplasticizer[J]. Journal of Shijiazhuang Railway Institute(Natural Science Edition), 2009, 22(3): 102-104.
- [8] 黄世谋, 李勤, 何廷树, 等. 脂肪族高效减水剂合成工艺研究[J]. 混凝土, 2007, 215(9): 66-68.
- HUANG Shimou, LI Qin, HE Tingshu et al. Synthesis of aliphatic superplasticizers [J]. Concrete, 2007, 215(9): 66-68.
- [9] 张恩, 李如燕. 分步法制脂肪族磺酸盐高效减水剂的合成工艺研究[J]. 山东建材, 2008, 5: 14-16.
- ZHANG En, LI Ruyan. Research on synthesis of aliphatic sulfonate superplasticizer by step-by-step method [J]. Shandong Building Materials, 2008, 5: 14-16.
- [10] 黄世谋. 脂肪族高效减水剂的合成及工艺优化研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
- HUANG Shimou. Study on synthesization and quality technology of aliphatic hydroxy sulphonate condensate superplasticizer[D]. Xi'an: Xi'an Univ. of Arch. & Tech., 2009.
- [11] 赵晖, 傅文彦, 王毅, 等. 脂肪族高效减水剂的合成及其分散性能研究[J]. 新型建筑材料, 2004, (9): 4-7.
- ZHAO Hui, FU Wenyan, WANG Yi et al. Synthesis and dispersion properties of aliphatic superplasticizers [J]. New Building Materials, 2004, (9): 4-7.

(编辑 吴海西 沈波)