

磷酸盐型聚羧酸减水剂的合成及性能研究

赖华珍

(科之杰新材料集团有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 采用丙烯酸与聚乙二醇磷酸酯进行酯化后得到含有磷酸基团的酯化产物, 再与乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚在氧化还原体系下共聚制备磷酸盐型聚羧酸减水剂(PCE-P)。采用红外光谱(FTIR)、凝胶色谱(GPC)对减水剂进行结构表征, 并进行表面张力测试、总有机碳(TOC)测试以及混凝土实验, 结果表明: 合成的磷酸盐型聚羧酸减水剂对黏土具有较好的耐受性, 能降低混凝土的黏度。

关键词: 磷酸盐; 聚羧酸减水剂; 耐受性; 降黏

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2023)01-0154-05

Study on synthesis and properties of phosphate-type polycarboxylate superplasticizer

LAI Huazhen

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

Abstract: The phosphate polycarboxylic acid superplasticizer (PCE-P) was prepared by esterification of acrylic acid with polyethylene glycol phosphate ester to get the product containing phosphate group, and then copolymerized with ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether in oxidation-reduction system. The structure of the superplasticizer was characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and gel chromatography (GPC), and the surface tension, total organic carbon (TOC) test and concrete experiment were carried out. The results showed that the phosphate type polycarboxylate superplasticizer had good resistance to clay and could reduce the viscosity of concrete.

Key words: phosphate; polycarboxylate superplasticizer; tolerability; viscosity reduction

聚羧酸减水剂由于具有掺量低、减水高、分子结构可设计性强、对环境友好等优点, 已成为混凝土外加剂市场不可或缺的产品^[1-2]。聚羧酸减水剂由含羧酸基团的主链和聚氧化烯基醚侧链组成, 是一种梳状的接枝共聚物^[3-4]。聚羧酸减水剂主链上的羧酸基团可以定向吸附在水泥颗粒表面, 而聚醚侧链在溶液中伸展形成水化层以提供空间排斥力防止水泥团聚, 使得水泥浆体具有良好的流动性^[5-6]。

随着聚羧酸应用范围的越来越广, 也暴露出许多问题, 比较突出的问题有两点: 一是伴随现代建筑和工程设施的高层化、轻量化、大跨度化和结构复杂化, 在高强甚至超高强混凝土中常出现新拌混凝土黏度大、流动速度慢的问题, 因此急需能降低混凝土黏度的聚羧酸产品, 以改善其和易性, 以利于施工^[7-9]; 二是随着各地砂石资源

趋于劣化, 材料含泥量偏高。而 Atarashi^[10] 和 S. Ng, J. Plank 等^[11] 研究发现黏土比水泥更快吸附聚羧酸, 使得起分散作用的减水剂大幅减少, 需要提高外加剂掺量才能满足混凝土施工要求^[12]。针对上述问题, 专利 CN110105503A^[13] 公开了一种降黏型聚羧酸减水剂制备方法, 该减水剂由聚醚大单体与不饱和酸在氧化还原体系下采用间歇滴加方式制备而成, 该产品具有提高减水率和降黏效果; 吴伟等^[14] 采用羟基乙叉二膦酸和甲基丙烯酸酐反应制备不饱和磷酸, 从而在聚羧酸分子结构中引入磷酸官能团使其对含黏土的骨料具有良好的适应性; L. Lei, 等^[15] 以牺牲减水剂为代价设计出不会被黏土吸附的不带长侧链 PCE。以上报道, 无法同时解决降黏和适应性问题。因此, 开发出一种具有以上优异性能的新产品, 对于推进聚羧酸减水剂研究和提高混凝土应用技术水平

收稿日期: 2021-09-01

修改稿日期: 2023-01-19

基金项目: 2022 年度建设科技计划项目(XJK2022-1-26)

第一作者: 赖华珍(1988—), 女, 高级工程师, 本科, 主要从事混凝土外加剂的研发。E-mail: laihz2008@163.com

都具有重大的意义.

1 试验概况

1.1 主要原料及仪器设备

1.1.1 主要合成原料

乙二醇单乙 烯基聚乙二醇醚(EPEG3000)、丙烯酸、聚乙二醇磷酸酯、对甲苯磺酸、巯基丙酸、丙烯酸羟乙酯、27.5% 双氧水、吊白块、32% 氢

氧化钠溶液, 均为工业级.

1.1.2 性能测试材料

水泥: 闽福 P · O 42.5 普通硅酸盐水泥; 细骨料: 机制砂, 细度模数 2.6~2.9; 粗骨料: 碎石, 粒径 5~20 mm 连续级配; 矿物掺合料: II 级粉煤灰, S95 级矿粉. 黏土: 高岭土. 普通聚羧酸减水剂(PCE-O).

水泥和黏土矿物组成见表 1.

表 1 水泥及黏土的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of cement and clay

样品	Fe ₂ O ₃ / %	Al ₂ O ₃ / %	SiO ₂ / %	CaO / %	MgO / %	SO ₃ / %	K ₂ O / %	Na ₂ O / %
水泥	3.11	5.29	25.56	52.31	0.24	3.87	1.02	1.45
粘土	0.68	25.60	58.09	1.23	0.78	0.27	1.26	1.52

1.1.3 仪器设备

500 ml 四口烧瓶; ZD2000 自动滴加仪; HJW-30/60 型单卧 式混凝土搅拌机; TYE-2000B 型沧州科成工程仪器有压力试验机; WATERS Breeze 2 型凝胶色谱仪; Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪; JYW-200C 全自动表面张力仪; Elementar vario TOC 总有机碳分析仪.

1.2 磷酸盐型聚羧酸减水剂的制备

酯化产物的制备: 将聚乙二醇磷酸酯加入反应容器中加热到 50~60 ℃, 在氮气保护下, 再加入丙烯酸及对甲苯磺酸, 随后, 缓慢升温到反应温度进行酯化反应 4 h, 反应结束后冷却即得.

磷酸盐型聚羧酸减水剂的制备: 将乙二醇单乙 烯基聚乙二醇醚、酯化产物、双氧水与去离子水加入反应容器中混合, 将丙烯酸水溶液、吊白块水溶液与巯基丙酸水溶液分别滴入反应容器进行常温反应, 滴加时间为 2.0 h, 滴加完毕后保温 1.0 h, 再加入液碱调节 pH 值至 6~7, 得所述磷酸盐型聚羧酸减水剂.

1.3 性能测试

1.3.1 混凝土试验

参照 GB/T 50080—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》测试混凝土拌合物性能及硬化混凝土性能.

参照 JGJ 281—2012《高强混凝土应用技术规程》进行混凝土拌合物性能测试, 采用倒置坍落度筒排空时间评价降黏效果.

1.3.2 红外光谱测定

将合成的液体样品加乙醇沉析, 过滤并干燥后用溴化钾混合后压片, 用红外光谱仪测定其红外光谱.

1.3.3 凝胶色谱测定

采用美国 Waters 1515 泵、2414 示差检测器及 Breeze 采集及分析软件. 色谱柱由 Ultra-hydragel™ 250 和 Ultrahydragel™ 500 两根串联, 流动相为 0.1 mol/L 硝酸钠水溶液(内含 0.05% 叠氮化钠), 流速为 0.8 mL/min.

1.3.4 表面张力测试

将减水剂配成不同质量分数的水溶液, 通过铂金片法, 采用表面张力仪测出减水剂水溶液的表面张力.

1.3.5 吸附量测试

称取水 和黏土, 并加入一定掺量外加剂, 搅拌 3 min 后倒入离心管离心(6 000 r /min 的转速离心分离 5 min). 取上层清液, 再用去离子水稀释至清液原浓度的 10%, 采用艾力蒙塔 TOC-VCPH 仪器进行测试, 以此计算聚羧酸减水剂在浆体悬浮液中浓度的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐型聚羧酸减水剂的合成原理

黏土能较水泥优先吸附聚羧酸减水剂, 使得和水 泥颗粒作用的聚羧酸减水剂大量减少, 引起混凝土性能显著下降; 而磷酸基团对含黏土的骨料具有良好的适应性. 从这个层面考虑, 在聚羧酸减水剂的分子结构中引入磷酸基团, 使得磷酸基与聚羧酸减水剂中的羧基在黏土表面存在竞争吸附, 从而减少黏土对羧基的吸附, 使得水泥颗粒均匀分散, 从而提高混凝土的分散性能^[16]; 另一方面, 持续释放出的磷酸根, 会与水泥水化产物发生反应, 在表面形成致密难溶的磷酸根薄层, 延长水泥水化诱导期, 进而起到减水缓凝保坍作用, 从而大幅度地降低黏土对聚羧酸减水剂的吸附^[17-18].

因此,实验通过丙烯酸与聚乙二醇磷酸酯酯化得到酯化产物,再将酯化产物与乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚、丙烯酸共聚制备磷酸盐型聚羧酸减水剂。

2.2 磷酸盐型聚羧酸减水剂的结构表征

2.2.1 红外光谱分析

将制备的磷酸盐型聚羧酸减水剂(PCE-P)进行红外光谱测试,并对其结构进行分析,谱图如图1所示。

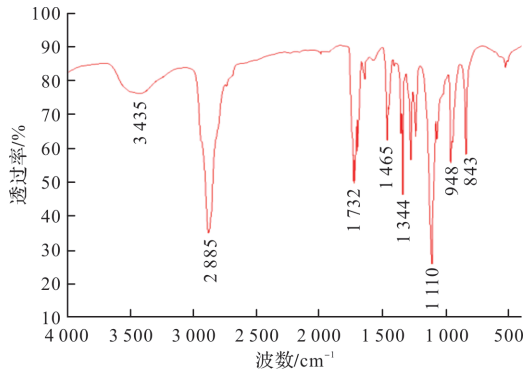


图1 磷酸盐型聚羧酸减水剂红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of phosphate-based polycarboxylate superplasticizer

由图1可见, 3435 cm^{-1} 左右出现的吸收峰,为—OH伸缩振动峰, 2885 cm^{-1} 附近的为—C—H伸缩振动吸收峰, 1732 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动吸收峰, 1465 cm^{-1} 亚甲基—C—H的不对称变形振动吸收峰, 1110 cm^{-1} 处为—C—O—C—的伸缩振动吸收峰, 948 cm^{-1} 处为P=O的伸缩振动吸收峰,表明聚合物中引入了磷酸基团,符合设计预期。

2.2.2 凝胶渗透色谱分析

表2为普通聚羧酸减水剂(PCE-O)和制备的磷酸盐型聚羧酸减水剂 PCE-P 的凝胶渗透色谱测试数据。

从表2可见,2种样品分子质量分布均较窄,其中PCE-P的相对数均分子质量为32189,相对重均分子质量70047, M_p 为46544,分子质量高于PCE-O,且其转化率达86.71%,也高于PCE-O,表明产物具有较理想的结构。

表2 GPC测试结果

Tab. 2 GPC test results

样品编号	M_n	M_w	M_p	M_w/M_n	转化率/%
PCE-O	32 189	70 047	46 544	2.13	86.71
PCE-P	24 594	47 343	40 124	2.17	82.06

2.3 表面张力测试

将普通聚羧酸减水剂 PCE-O 和所制得的磷酸盐型聚羧酸减水剂 PCE-P 配制成不同质量分数的

溶液进行表面张力测试,结果如图2所示。

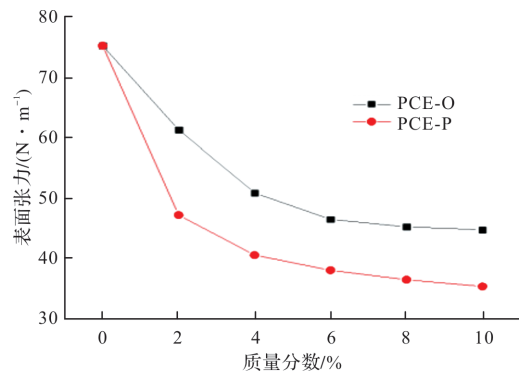


图2 不同质量分数聚羧酸减水剂的溶液表面张力
Fig. 2 Solution surface tension of PCE with different mass fractions

将2种外加剂配置成不同质量分数的水溶液进行测试,当外加剂质量分数为0时,纯水的表面张力为 75.20 mN/m ;当外加剂质量分数为10%时,PCE-O溶液的表面积为 44.81 mN/m ,PCE-P的表面张力 35.42 mN/m ,可以看出PCE-O和PCE-P表面张力均是随着质量分数增大而减小,表明聚羧酸减水剂分子有向表面吸附的趋势,但PCE-P更能降低水泥颗粒的固液界面能,对水泥颗粒间润湿和渗透作用更强,使得水泥颗粒能充分分散,从而降低浆体黏度。

2.4 吸附量测试

分别测试减水剂 PCE-P 和 PCE-O 在黏土表面的吸附量随聚羧酸减水剂掺量的变化情况,吸附量曲线如图3所示。

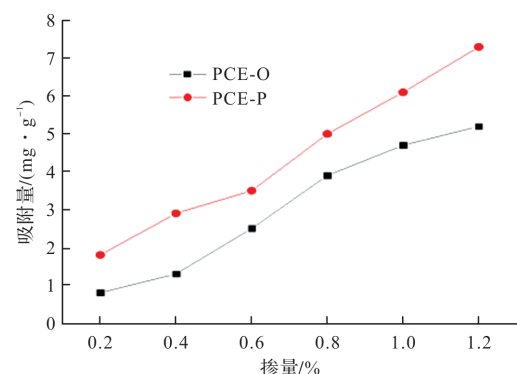


图3 聚羧酸减水剂在黏土表面吸附量随掺量的变化
Fig. 3 The amount of PCE adsorbed on the clay surface varies with the amount

由图3可以看出,PCE-P和PCE-O在黏土表面的吸附量均随减水剂掺量的增加而增加,且PCE-P在黏土颗粒上的吸附量大于PCE-O,表明PCE-P在黏土表面的吸附能力较强。这是因为PCE-P分子结构中的磷酸基带有两个负电荷,使得磷酸基团的电荷密度高于羧酸基团,使得磷酸

基团与羧酸基团在黏土表面存在竞争吸附，且磷酸基比羧酸基团优先吸附在黏土表面^[19-20]。

2.5 应用性能测试

2.5.1 黏土适应性实验

采用如表 3 所示的混凝土配合比，掺加不同质量的蒙脱土，对普通聚羧酸减水剂 PCE-O 和所制得的磷酸盐型聚羧酸减水剂 PCE-P 按照折固掺量 0.12% 进行性能测试，考察减水剂在不同黏土含量下的混凝土性能，试验结果如表 4 所示。

表 3 混凝土配合比
Tab. 3 Concrete mix ratio

材料品种	水	水泥	粉煤灰	矿粉	砂	石
用量/kg·m ⁻³	170	260	60	60	750	1 050

表 4 混凝土实验结果
Tab. 4 Concrete test results

样品 编号	黏土/%	(坍落度/扩展度)/mm		混凝土状态
		0 h	1 h	
PCE-O	0	225/590	210/500	混凝土包裹性一般
PCE-O	3	225/565	200/485	混凝土包裹性较好
PCE-O	6	210/500	190/380	混凝土流动性较差
PCE-P	0	230/600	215/560	混凝土流动性较好
PCE-P	3	220/590	210/530	混凝土包裹性好
PCE-P	6	215/560	190/450	混凝土流动性较好

从表 4 可以看出，随着黏土用量的增加，PCE-O 和 PCE-P 的初始分散性能及保坍性能均变差，但 PCE-P 的降低幅度明显小于 PCE-O；混

凝土状态方面，随着黏土用量的增加，混凝土和易性先变好再变差，表明一定量的黏土能改善混凝土和易性。这是由于 PCE-P 中含有带 2 个负电荷的磷酸基，使得碳链更具有刚性，使得初始的分散能力得到提高，同时磷酸基相对于羧酸基具有更强的钙离子螯合能力，可以延迟水泥颗粒的水化和团聚，使得保持能力得到提高。

2.5.2 倒坍落度筒排空时间测试

采用如表 5 所示的混凝土配合比，对普通聚羧酸减水剂 PCE-O 和所制得的磷酸盐型聚羧酸减水剂 PCE-P 按照折固掺量 0.15% 进行倒坍落度筒排空时间测试，考察减水剂对混凝土的降黏效果，试验结果如表 6 所示。

表 5 混凝土配合比
Tab. 5 Concrete mix ratio

材料品种	水	水泥	粉煤灰	矿粉	砂	石
用量/kg·m ⁻³	150	430	30	90	443	740

从表 6 可以看出，当调整 2 种外加剂的混凝土扩展度相当时，掺 PCE-O 的倒坍落度筒排空时间为 10.7 s，而掺 PCE-P 的倒坍落度筒排空时间较短，说明 PCE-P 具有降黏效果，可降低混凝土的黏度；掺 PCE-P 的 2 h 经时损失小于 PCE-O，且倒坍落度筒排空时间为 10.4 s，仍短于 PCE-O，表明 PCE-P 的保坍效果好，降黏效果明显；此外，掺有 PCE-P 的 7 d 和 28 d 抗压强度与 PCE-O 相当。

表 6 混凝土实验结果
Tab. 6 Concrete test results

样品编号	(坍落度/扩展度)/mm		(倒坍落度筒排空时间)/s		抗压强度/MPa	
	0 h	2 h	0 h	2 h	7 d	28 d
PCE-O	225/630	210/520	10.7	15.3	61.6	75.2
PCE-P	230/635	220/560	7.2	10.4	62.0	75.7

3 结论

(1)实验采用含有磷酸基团的不饱和酯化产物与乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(PEG)共聚制备磷酸盐型聚羧酸减水剂(PCE-P)，其转化率为 86.71%，红外光谱显示该减水剂分子内含有羧基、磷酸基等官能团，与设计结构基本相符；

(2)表面张力和吸附量测试及应用性能测试结果表明，含有磷酸基团的 PCE-P 能降低水泥颗粒的固液界面能，并能优先吸附到黏土颗粒表面，可减弱黏土对羧基的吸附作用，使得其对黏土的耐受性好，且降黏效果明显、保坍效果良好。

参考文献 References

[1] 欧阳新平,李嘉,邱学青. 混凝土减水剂的发展与绿色化[J]. 世界科技研究与发展,2006(28): 30-36.
OUyang Xinping, LI Jia, QIU Xueqing. Development and greenization of concrete water reducing agent[J]. World Science and Technology Research and Development, 2006(28): 30-36.

[2] 江姜,林金芝,周栋梁,等. 聚羧酸减水剂合成工艺对产品性能影响的研究[J]. 新型建筑材料, 2014(1): 72-75.
JIANG Jiang, LIN Jinzhi, ZHOU Dongliang, et al. Research on the influence of polycarboxylate water-reducing agent synthesis process on product performance

- [J]. New Building Materials, 2014(1): 72-75.
- [3] PLANK J, SAKAI E, MIAO C W. Chemical admixtures-chemistry, applications and their impact on concrete micro structure and durability[J]. Cement and Concrete Research, 2015(78): 81-99.
- [4] XING Guobing, WANG Wenping, XU Jie. Grafting tertiary amine groups into the molecular structures of polycarboxylate superplasticizers lowers their clay sensitivity[J]. RSC Advances, 2016(6): 106921-106927.
- [5] 王子明, 李慧群. 聚羧酸系减水剂研究与应用新进展[J]. 混凝土世界, 2012, 38(8): 50-56.
- WANG Ziming, LI Huiqun. New progress in research and application of polycarboxylic acid water-reducing agent[J]. Concrete World, 2012, 38(8): 50-56.
- [6] 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, 47.
- GAO Yuxin, WU Yejiao, WANG Mingyue. Research and application of ultra-high strength and high performance concrete in China[J]. Commodity Concrete, 2009(12): 30-31, 47.
- [7] Jean-Yves Petit, Eric Wirquin, Kamai H Khayat. Effect of temperature on the rheology of flowable mortars[J]. Cement and Concrete Composites, 2010(32): 43-53.
- [8] SAKAI E, KAWAKAMI A, DAIMON M. Dispersion mechanisms of comb-type superplasticizers containing grafted poly(ethylene oxide) chains[J]. Macromolecular Symposia, 2015, 175(1): 367-376.
- [9] 高云, 杜春苗, 李栋, 等. 水胶比对高强混凝土力学性能影响的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2020, 52(5): 654-658.
- GAO Yun, DU Chunmiao, LI Dong, et al. Experimental study on the effect of water-binder ratio on the mechanical properties of high-strength concrete[J]. J. of Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2020, 52(5): 654-658.
- [10] ATARAAHI D. Interaction between superplasticizers and clay minerals[J]. Japan Cement Association, 2005 (58): 287-392.
- [11] S Ng, PLANK J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay mineral sand MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42: 847-854.
- [12] 马保国, 严敏, 谭洪波, 等. 含泥量对减水剂性能的影响规律[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2012(26): 331-336.
- MA Baoguo, YAN Min, TAN Hongbo, et al. Influence of mud content on properties of water reducing agent[J]. Journal of Jinan University (Natural Science edition), 2012(26): 331-336.
- [13] 史才军, 沙胜男, 王敏, 等. 一种降粘型高效减水聚羧酸减水剂及其制备方法: 201910374955.6[P]. 2019-08-09.
- SHI Caijun, Sand Male, WANG Min, et al. A viscose-reducing high-efficiency water-reducing polycarboxylic acid water-reducing agent and its preparation method: 201910374955.6[P]. 2019-08-09.
- [14] 吴伟, 刘昭洋, 叶子, 等. 高适应性磷酸基改性聚羧酸减水剂合成与表征[J]. 新型建筑材料, 2016(8): 37-41.
- WU Wei, LIU Zhaoyang, YE Zi, et al. Synthesis and characterization of highly adaptable phosphoric acid modified polycarboxylic acid water-reducing agent[J]. New Building Materials, 2016(8): 37-41.
- [15] LEI L, PLANK J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cement and Concrete Research, 2012(42): 1299-1306.
- [16] 何正恋. 粘土对聚羧酸减水剂吸附性能的机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- HE Zhenglian. Study on the adsorption mechanism of clay to polycarboxylic acid superplasticizer [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.
- [17] 王林, 王栋民, 包文忠. 粘土对聚羧酸减水剂性能的影响及机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(8): 6-9.
- WANG Lin, WANG Dongmin, BAO Wenzhong. Effect of clay on properties and mechanism of polycarboxylic acid water-reducing agent[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(8): 6-9.
- [18] 王子明, 吴昊, 徐莹, 等. 黏土对聚羧酸减水剂应用性能的抑制机理[J]. 建筑材料学报, 2014, 11(2): 234-238, 279.
- WANG Ziming, WU Hao, XU Ying, et al. Mechanism of clay on application performance of polycarboxylic acid superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2014, 11(2): 234-238, 279.
- [19] 马保国, 杨虎, 谭洪波, 等. 聚羧酸减水剂在水泥和泥土表面的吸附行为[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(5): 1-5.
- MA Baoguo, YANG Hu, TAN Hongbo, et al. Adsorption behavior of polycarboxylic acid water reducing agent on cement and soil surface[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(5): 1-5.
- [20] 叶慈彪, 阮建敏, 张龙, 等. 磷酸盐与聚羧酸减水剂竞争吸附机理[J]. 中国水泥, 2017(7): 81-84.
- YE Cibiao, RUAN Jianmin, ZHANG Long, et al. The competitive adsorption mechanism of phosphate and polycarboxylic acid water reducing agent[J]. China Cement, 2017(7): 81-84.