

无链转移剂合成聚羧酸减水剂的工艺研究

赵樑 陈国伟 方迪

(惠州建科实业有限公司)

摘要: 采用 HPEG 作为大单体, 丙烯酸作为小单体的基础上引入第三单体, 通过单体间共聚活性的匹配调节合成减水剂母液相对分子量, 制备了具有良好减水及保塑能力的聚羧酸减水剂。

关键词: 聚羧酸 自由基聚合 链转移 相对分子量

1 前言

聚羧酸减水剂又称为高性能减水剂, 与传统的木质素磺酸盐减水剂、甲醛缩合类减水剂(萘系、脂肪族等)相比, 聚羧酸减水剂因具有高减水率, 保坍性能好, 掺量低, 功能可调, 产品无污染等优点, 因此被越来越多地使用, 产品用量及市场占有率逐年提高, 成为减水剂研究和应用中的主流, 在工程应用中发挥着越来越重要的作用^[1-3]。

目前国内的减水剂主要有酯类减水剂、醚类减水剂及高性能聚醚类减水剂三种^[4]。从最初的酯类大单体发展到由醚键结合的 APEG 大单体, 降低了工艺的复杂性及酯化率较低造成的产品不稳定^[5]。然而 APEG 类的减水剂由于产品合成温度高且经时损失大在使用时受到了很大的制约, 目前市场上应用最多的是新型改性聚醚 HPEG 与 TPEG 制备的。

共聚物的聚合程度与参与共聚单体的竞聚率有着很大的关系。如苯乙烯-醋酸乙烯酯这对特殊单体, 只要有苯乙烯在, 醋酸乙烯酯就难聚合^[6]。在 APEG 系列减水剂的研究过程中, 由于 APEG 同其它单体之间活性差异大, 难以聚合成为高分子量的产物, 为了解决这一问题, 很多第三单体被引入到体系中来平衡单体间的活性差, 一种“活性梯度假设”相应地被提了出来^[7]。虽然未经过严格的认证, 但还是有效地指导了 APEG 减水剂的研究工作。利用这一思路, 本文在两个活性较为接近的单体(聚醚与丙烯酸)的基础上引入了至少与一个单体活性差异较大的第三单体, 以期降低反应物的相对分子量。

2 实验

2.1 原料及仪器

本实验原料: HPEG, 分子量 2400; 丙烯酸(AA), 工业级; 双氧水, 工业级; 还原剂, 工业级; 链转移剂, 工业级; 去离子水, 工业级; 氢氧化钠, 32%工业级; 共聚单体 M1, 自制; 基准水泥; 粤秀水泥。

本实验主要仪器: 四口烧瓶, 电动搅拌器, 蠕动泵, 温度计, 净浆搅拌机, 混凝土搅拌机。

2.2 聚合试验方法

先将一定量的 HPEG2400 与去离子水加入到四口烧瓶中，搅拌升温到指定温度，加入引发剂双氧水，待充分混合后匀速滴加 a 液与 b 液，其中 a 液为共聚单体，滴加时间为 3—3.5 小时，b 液为 Vc 与链转移剂，滴加时间为 3.5—4 小时，待滴加结束后，保温 1.5 小时，用氢氧化钠溶液中和至 pH 值 6—7，即得所需要减水剂。

2.3 净浆流动度

参照 GB8076—2008 的方法，水泥：基准水泥，水：自来水；水灰比：0.29；减水剂折固掺量：0.12%。

2.4 混凝土试验

水泥：粤秀水泥；砂：河砂，细度模数 2.6；石：1—3；搅拌机，60L 卧式强制式搅拌机。

单方混凝土配合比

水 (KG)	水泥 (KG)	砂 (KG)	石 (KG)	外加剂 (%)
170	350	810	1040	1.8

3 结果与讨论

根据前文的介绍与及前期的工作经验，我们以下的工艺作为基础工艺，对单体的用量及使用方式进行了探讨。反应温度为 55℃，酸醚比为 4.0，引发剂用量为 0.2%，链转移剂用量为 0.5%作为标准样品 M，实验样品中无链转移剂，并且采用固定的酸醚比，即引入一定量的第三单体的同时减去相同摩尔数的丙烯酸。

3.1 单体不同用量对净浆流动度的影响

本实验利用单体间共聚活性的差异对产品相对分子量进行调节，因此共聚单体的浓度对减水剂分子的相对分子质量及产品性能均有着重要的影响。因此在 HPEG 相对摩尔分数为 1，共聚单体的总相对摩尔分数为 4，引发剂用量保持恒定，不加入链转移剂的条件下通过改变第三单体的量对其进行研究，样品编号分别为 B1—B5。

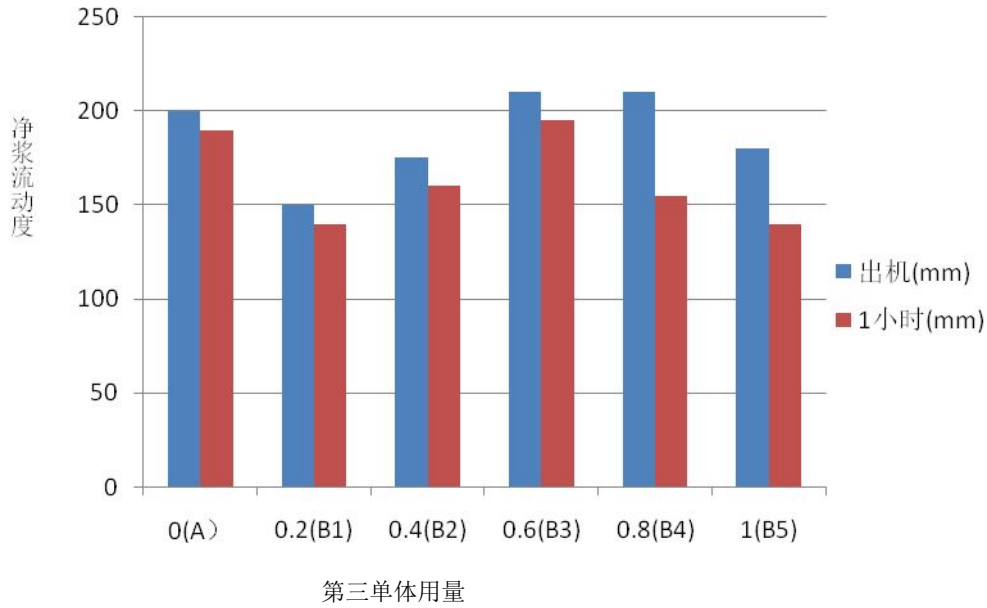


图 1 第三单体用量对减水剂净浆流动性的影响

由图 1 可以看出随着第三单体用量的增加，减水剂的初始流动度与 1 小时保留值均呈现出先增加后减小的趋势。并且在第三单体使用量为 0.6 的时候出机与 1 小时保留值均达到了最佳效果，分析原因，这是因为随着第三单体用量的不断提高，减水剂分子的相对分子量在不断地降低，当第三单体用量处于 0.6 的时候，减水剂的相对分子量处于合适的范围内，因而表现出了良好的性能，而当第三单体用量继续增加时，减水剂分子的相对分子量继续降低，超出了合适的范围，因而表现出性能的下降。

3.2 第三单体不同加入方法对减水剂性能的影响

第三单体加入方法的不同会对减水剂分子结构造成不同的影响，进而对产品性能造成影响，本实验通过三种不同的加入方法对其进行了研究。其中 B3 样品如前所示，AA 与 M1 的水溶液组成 a 液，还原剂的水溶液为 b 液，分别滴加，C1 样品为单体 M1 直接加入到四口瓶中，a 液为丙烯酸水溶液，b 液为还原剂水溶液制得的，C2 样品为 M1，AA 以及还原剂共同组成 a 液，无 b 液制得的。

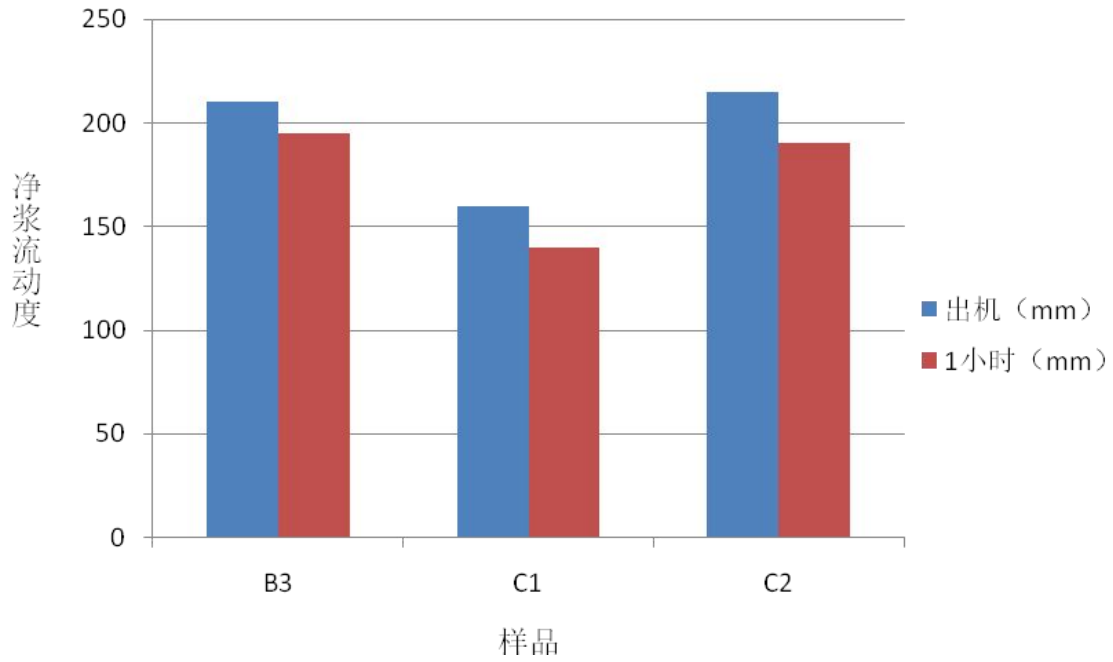


图 2 不同加入方式对减水剂性能的影响

由图 2 可以看出，B3 与 C2 样品的净浆流动度及保留值较为相似，而 C1 样品的净浆流动度与保留值均较其它 2 者相差很多。究其原因，M1 与大单体加入到釜底后，随着反应的进行被大量地消耗，到反应后期由于剩余的量较少而不能充分起到调节分子量的作用；M1 与 AA 及还原剂混合后因三者间并无不良反应发生，因而对产品性能并不影响。

3.3 样品混凝土性能的检测

选择试验中性能较好的样品进行了混凝土性能检测并与标样进行了对比，具体结果如表 1 所示。

表 1 不同样品混凝土试验结果比较

样品	性能			
	出机坍落度 (mm)	出机扩展度 (mm)	1 小时坍落度 (mm)	1 小时扩展度(mm)
A	220	480	180	430
B2	200	430	140	---
B3	220	510	170	350
B4	210	500	160	---
C2	220	520	160	330

由表 1 可以看出, 与 A 样相比, B2 显示出了较差的出机与保留性能, 其余样品出机略高于 A 样, B2 与 B4 损失略大。具有相同配方的 B3 与 C2 虽然滴加方法不同, 但其最终的效果却较为相似, 与净浆实验结果较为符合。

4 结论

- (1) 采用无链转移剂体系制备减水剂, 随着第三单体量的不同, 减水剂性能发生不同的改变, 而且可以制备性能良好的减水剂产品。
- (2) 采用该体系制备减水剂, 可以将单体与链转移剂混合后进行滴加, 从而简化了制备工艺。

参考文献

- 1 刘益军, 王万林. 一种醚类聚羧酸系减水剂的低温合成工艺研究[C]. “科隆杯”混凝土外加剂征文集一分会第十三次会员代表大会论文集, 2013, 50—54
- 2 孙桂娥, 范雷等. 一种新型聚羧酸减水剂的合成工艺及性能研究[C]. “科隆杯”混凝土外加剂征文集一协会第十二次会员代表大会论文集, 2012, 218—212
- 3 苏瑜, 庞浩, 蒋冰艳等. 聚羧酸系减水剂的研究进展及发展趋势[J]. 现代化工, 2011 (4) 14—17.
- 4 苏箐, 于鹏翔等. 高性能醚类聚羧酸减水剂的合成工艺研究[J]. 河南城建学院学报, 2013 (3) 24—26.
- 5 马保国, 胡家兵, 谭洪波. 两种醚类聚羧酸减水剂的合成与应用[J]. 新型建筑材料, 2012 (5) 1—5.
- 6 潘祖仁. 高分子化学[M]. 化工出版社, 2011.
- 7 王晓丰. 聚醚基超塑化剂的制备与性能[D]. 硕士学位论文, 北京: 北京工业大学, 2008.

作者简介

赵樑: 男, 1985 年生, 硕士, 2009 年毕业于北京工业大学。惠州建科实业有限公司技术开发部主管。地址: 惠州市惠阳区永湖镇鸿海精细化工基地 C—6。E-mail: 602760949@qq.com。