

聚乙二醇酯功能单体增强聚羧酸减水剂粘土适应性的研究

王光阳, 宋远明*

烟台大学环境与材料工程学院, 山东 烟台

收稿日期: 2022年10月15日; 录用日期: 2022年11月15日; 发布日期: 2022年11月24日

摘要

本文通过自制一种聚乙二醇酯功能单体(PEGE-FM)并引入聚羧酸减水剂的合成中, 利用自由基聚合原理在氧化还原体系中合成了一种抗泥型聚羧酸减水剂(CR-PCE)。利用红外光谱对其进行了结构表征, 采用流动度和流变性试验考察CR-PCE的宏观抗泥性能, 采用红外光谱、X射线衍射从微观层面研究CR-PCE的抗泥机理。结果表明: PEGE-FM能有效抑制CR-PCE与蒙脱土发生插层吸附, 宏观表现为屈服应力和塑性粘度均减小, 浆体流动度经时损失率显著降低。

关键词

聚羧酸减水剂, 自由基聚合, 抗泥机理, 插层吸附

Study on the Clay Adaptability of Polycarboxylate Superplasticizer Reinforced by Polyethylene Glycol Ester Functional Monomer

Guangyang Wang, Yuanming Song*

School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Received: Oct. 15th, 2022; accepted: Nov. 15th, 2022; published: Nov. 24th, 2022

Abstract

A clay-resistant polycarboxylate superplasticizer (CR-PCE) was synthesized in the redox system

*通讯作者。

based on the principle of free radical polymerization by introducing a polyethylene glycol ester functional monomer (PEGE-FM). The PEGE-FM and CR-PCE samples were characterized by Fourier transform infrared spectrophotometry. The macro clay resistance of CR-PCE was measured by fluidity and rheology test. The micro clay-resistant mechanism was investigated by using Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray diffraction. The results show that PEGE-FM can effectively inhibit the intercalation adsorption between CR-PCE and montmorillonite. The yield stress, plastic viscosity, and slurry fluidity loss rate over time are significantly reduced from the macroscopic performance.

Keywords

Polycarboxylate Superplasticizer, Free Radical Polymerization, Clay-Resistant Mechanism, Intercalation Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚羧酸减水剂是一种极重要的混凝土外加剂, 其具有高减水率, 用量较少, 绿色环保等特点, 因此在混凝土生产中应用广泛[1] [2] [3] [4] [5]。随着我国建筑行业的发展, 优质的砂石正在日渐消耗[6]。聚羧酸减水剂对泥极为敏感, 泥土对聚羧酸减水剂的吸附能力约为水泥的几十倍[7]。有研究者通过增加聚羧酸减水剂掺量来减少泥的影响, 但会导致水泥浆体出现泌水现象, 降低硬化试件的力学性能[8]。目前, 研究者主要通过两种方法提高聚羧酸减水剂的抗泥性, 一种是通过复配牺牲剂。如王方刚[9]合成了两种季铵盐类牺牲剂并进行 1:1 复配, 发现两种牺牲剂均有良好的抗泥效果且具有协同作用。Plank [10]将聚乙二醇与聚羧酸减水剂复配, 发现其能显著改善含粘土水泥净浆的流动性。另一种是对聚羧酸减水剂的分子结构进行改性。如邵强[11]等通过引入苯乙烯和环糊精合成聚羧酸减水剂, 当膨润土掺量为 2% 时, 混凝土减水率仍可达 27.7%, 1 h 内塌落度基本无损失。张光华[12]等引入 γ -甲基烯丙酰氧基三甲氧基硅烷合成一种含硅氧烷的聚羧酸减水剂, XRD 实验表明蒙脱土与减水剂仅发生了表面吸附, 降低了聚羧酸减水剂在蒙脱土上的吸附量。

本文通过将自制的聚乙二醇双酯型功能单体(PEGE-FM)引入聚羧酸减水剂的制备过程中, 合成了一种具有交联结构的抗泥型聚羧酸减水剂(CR-PCE), 对其结构进行了表征, 分别从宏观和微观角度对其抗泥机理进行了探讨与分析。

2. 实验

2.1. 原材料

甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG), 分子量 2400 g/mol、丙烯酸(AA)、双氧水(H_2O_2)、抗坏血酸(VC)、巯基丙酸(MPA)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙二醇 400 (PEG400)、对苯二酚(HQ)、质量分数为 98%的浓硫酸(H_2SO_4)、蒙脱土, 均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

聚乙二醇双酯型功能单体(PEGE-FM), 实验室自制。

常规减水剂(C-PCE), 市售。

山水 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥, 比表面积为 $318.31 \text{ m}^2/\text{kg}$ (BET 法), 其化学组成(质量百分比, XRF 法)如表 1 所示。

Table 1. Chemical composition of cement/%
表 1. 水泥的化学组成

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO	Al ₂ O ₃	L.O.I
20.70	3.56	62.49	3.38	0.48	0.82	4.94	1.45

2.2. 实验设备

HH-6 数显恒温水浴锅; JM-B 12001 型天平; NJ-160 型水泥净浆搅拌机; JJ-5 型水泥砂浆搅拌机; NXS-11A 型旋转粘度计; JJ-1 型电子搅拌器; 岛津 IRPrestige-21 型红外光谱分析仪; 岛津 GPC-20A 型凝胶渗透色谱仪; 岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪; STA449 F3 型同步热分析仪。

2.3. PEGE-FM 的合成

将 700 g PEG 400 和 5 g H₂SO₄ 置于三颈烧瓶中, 油浴加热并搅拌, 持续升温至 160℃ 并保温 4.5 h。待温度冷却至室温后, 将 45 g AA、5 g H₂SO₄ 和 5 g HQ 加入烧瓶中, 升温至 130℃ 并保温 4 h, 冷却至室温, 即得到 PEGE-FM。

2.4. CR-PCE 的合成

将滴加料分为 A 液和 B 液, A 液为 MPA、VC 和去离子水; B 液为 PEGE-FM、AA 和去离子水, 分别置于滴瓶中。将 HPEG、去离子水置于四口烧瓶中。设置水浴锅温度为 22℃, 开启搅拌器搅拌, 待底料充分溶解后加入 H₂O₂, 同时开始滴液, 保持 A 液滴 3.5 h, B 液滴 3 h。滴加结束后保温 1 h, 待搅拌结束后测试母液的 pH 值, 缓慢滴加 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 7 并补水, 聚羧酸减水剂即制备完成。合成的 CR-PCE 固含量控制在 40% 左右。

2.5. PEGE-FM 与 CR-PCE 的红外光谱表征

使用透析袋对聚羧酸减水剂进行透析处理, 过滤并除去杂质, 在 60℃ 下真空干燥 24 h 后得到样品。将其冷冻干燥后粉磨, 取少量样品与 KBr 混合研磨压片, 用红外光谱仪在 400~4000 cm⁻¹ 范围内扫描。

2.6. 净浆流动度测试

根据 GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀称性实验方法》进行净浆流动度实验, 分别测定 0 min、15 min、30 min、45 min、60 min 时刻的净浆流动度。

2.7. 流变性测试

根据 GB/T1346-2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》制备浆体: 采用旋转粘度计对浆体进行剪切, 每个转速档均记录读数, 通过查阅系数表计算出砂浆的剪切应力和粘度。

2.8. CR-PCE 与蒙脱土相容性的微观分析

将蒙脱土加入到聚羧酸减水剂溶液中, 在 25℃ 下恒温搅拌 1 h, 对悬浮液抽滤并将滤渣用去离子水冲洗三遍, 然后将滤渣转移至真空干燥箱中干燥 24 h, 研磨后过 200 目筛得到待测样品。

取少量样品与 KBr 混合研磨压片, 用红外光谱仪在 400~4000 cm⁻¹ 范围内扫描。

采用 X 射线衍射仪对样品进行测试。测试条件：管电流 30 mA，管电压 40 kV，扫描范围 $2^{\circ}\sim 12^{\circ}$ ，扫描频率 $2^{\circ}/\text{min}$ 。根据布拉格方程($n\lambda = 2d\sin\theta$)计算出蒙脱土 $d_{(001)}$ 晶面的层间距值。

3. 结果与分析

3.1. 聚合物的表征

图 1 为 PEGE-FM 和 CR-PCE 的红外光谱图，由图可知， 3452 cm^{-1} 为 -OH 的振动吸收峰， 2911 cm^{-1} 为 -CH₂- 的特征吸收峰， 1732 cm^{-1} 为酯基的振动吸收峰， 1109 cm^{-1} 为聚醚重复单元 C-O-C 的振动吸收峰。CR-PCE 中出现的酯基与聚醚的吸收峰证明 PEGE-FM 已成功接枝到 CR-PCE 上。

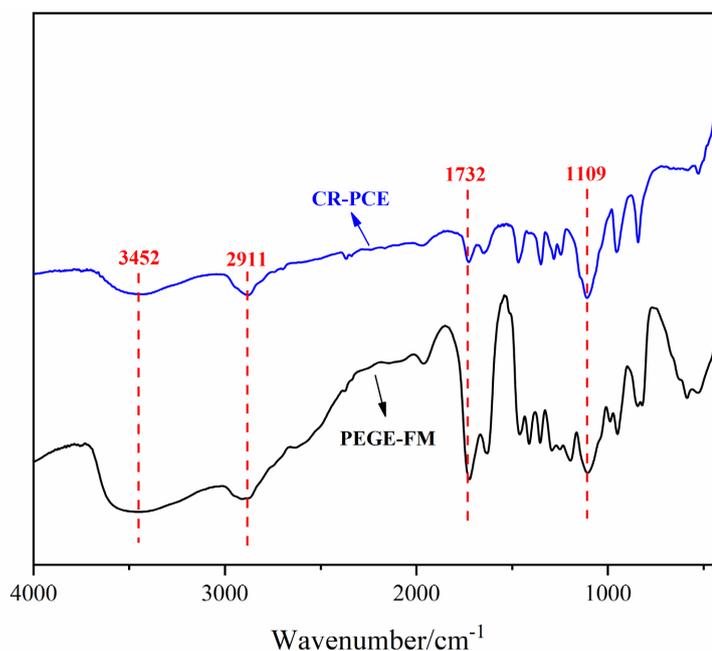


Figure 1. FT-IR spectra of PEGE-FM and CR-PCE

图 1. PEGE-FM 和 CR-PCE 的红外光谱

3.2. 聚羧酸减水剂对水泥净浆流动度的影响

根据 GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀质性实验方法》中的规定进行水泥净浆流动度测试，聚羧酸减水剂掺量为 0.4%，蒙脱土以不同含量内掺，考察聚羧酸减水剂对粘土的适应性。图 2 为聚羧酸减水剂对掺蒙脱土水泥净浆流动度的影响。随着蒙脱土含量的增加，水泥浆体的初始和经时流动度损失均增加。蒙脱土是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体构成的 2:1 型层状硅酸盐矿物，其晶层间由范德华力连接，具有大量活性位点和可交换的阳离子，因此水分子极易进入蒙脱土晶层。由图可知，C-PCE 在任意蒙脱土含量下的初始和经时流动度均低于 CR-PCE，在蒙脱土含量为 3% 时，CR-PCE 的流动度损失率为 25.5%，C-PCE 的损失率则高达 47.4%，这说明 PEGE-FM 能在一定程度上削弱蒙脱土对减水剂的负效应，采用 PEGE-FM 合成的 CR-PCE 具有更好的粘土适应性。

3.3. 聚羧酸减水剂对水泥砂浆流变性的影响

使用旋转粘度计分别测定了掺不同聚羧酸减水剂的水泥砂浆的剪切应力和粘度如图 3 和图 4 所示，由图可知，新拌砂浆的剪切应力和粘度随着剪切速率的提高而减小，这是因为随着剪切速率的提高，浆

体中的絮凝结构被打开, 释放被包裹的水分子, 提高了浆体流动性。掺 CR-PCE 的水泥砂浆粘度明显小于掺 C-PCE 的砂浆, 说明 CR-PCE 能提高含蒙脱土水泥砂浆的流动性, 这证明了 PEGE-FM 的引入也提高了 CR-PCE 在水泥砂浆中的分散能力。

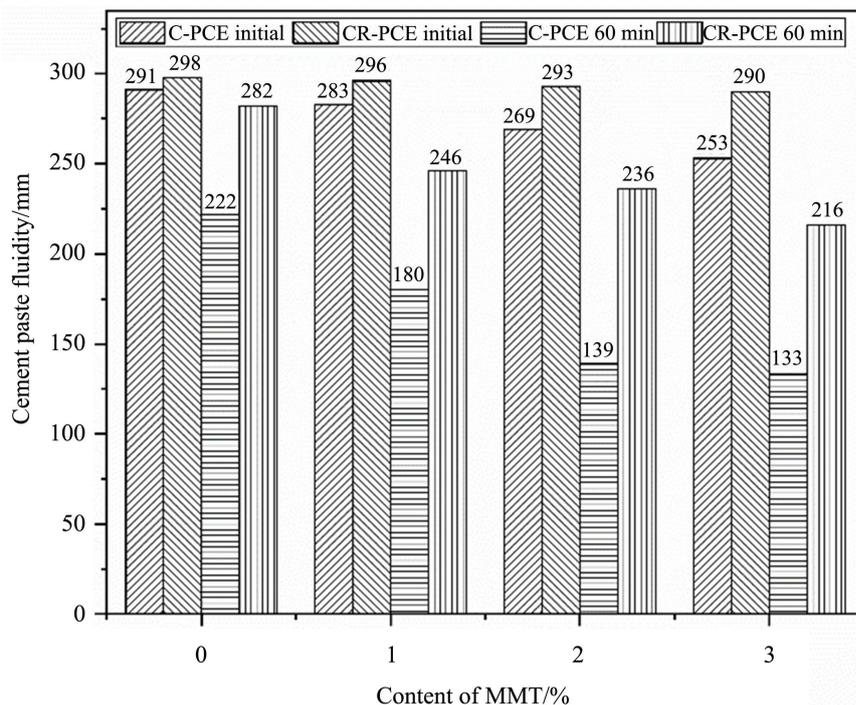


Figure 2. Effect of polycarboxylate superplasticizers on cement paste fluidity
图 2. 聚羧酸减水剂对水泥净浆流动度的影响

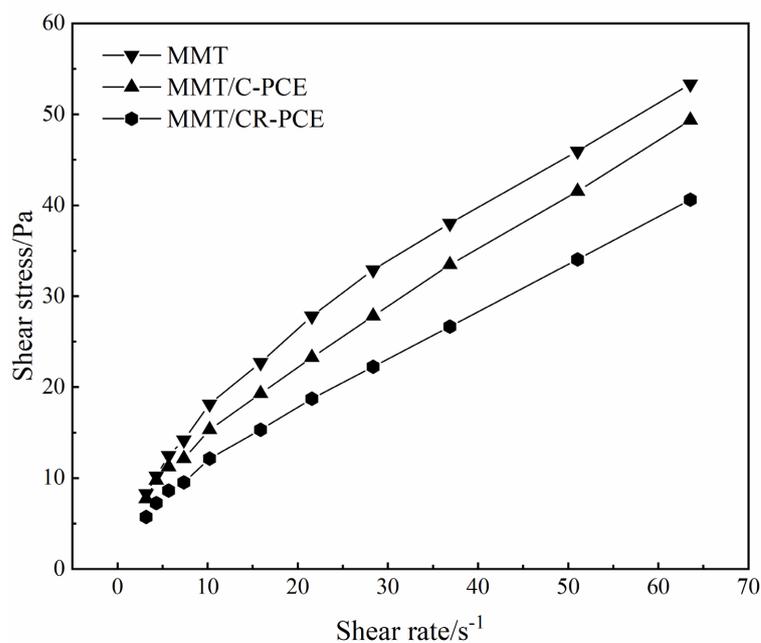


Figure 3. Effect of polycarboxylate superplasticizers on shear stress of montmorillonite-bearing cement mortar
图 3. 聚羧酸减水剂对含蒙脱土水泥砂浆剪切应力的影响

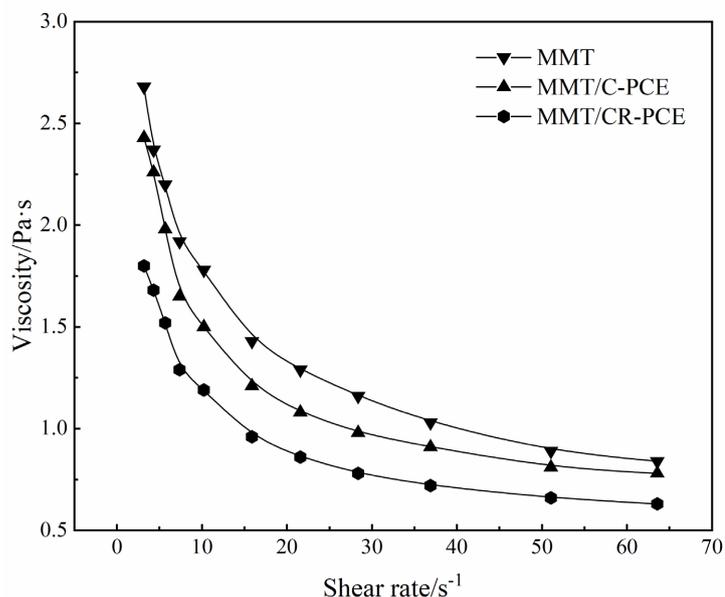


Figure 4. Effect of polycarboxylate superplasticizers on viscosity of montmorillonite-bearing cement mortar
图 4. 聚羧酸减水剂对含蒙脱土水泥砂浆粘度的影响

3.4. 聚羧酸减水剂对蒙脱土层间结构的影响

图 5 为分别经去离子水、C-PCE 和 CR-PCE 处理的蒙脱土红外光谱, 其中 3433 cm^{-1} 处为蒙脱土层间硅羟基的伸缩振动吸收峰; 1037 cm^{-1} 和 465 cm^{-1} 处分别为 Si-O 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰; 522 cm^{-1} 处为 Al-O 的弯曲振动吸收峰。经 C-PCE 和 CR-PCE 处理的蒙脱土均在 2924 cm^{-1} 处出现减水剂侧链重复单元-CH₂-的伸缩振动吸收峰, 在 2877 cm^{-1} 处出现-CH₃ 对称伸缩振动吸收峰, 由于已预先使用无水乙醇冲洗滤渣以去除吸附于蒙脱土表面残余的减水剂, 说明两种减水剂与蒙脱土层间均发生了插层吸附反应。

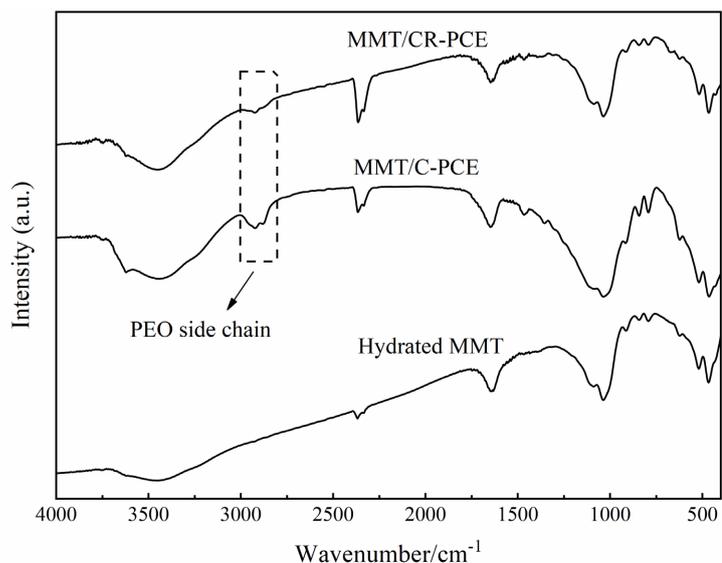


Figure 5. FT-IR spectra of MMT treated with polycarboxylate superplasticizer
图 5. 经聚羧酸减水剂处理后的蒙脱土红外光谱图

图 5 证实了两种聚羧酸减水剂均与蒙脱土发生了插层吸附, 为了研究聚羧酸减水剂对蒙脱土层间距的影响, 通过 X 射线衍射仪测得经两种聚羧酸减水剂处理的蒙脱土颗粒 $d_{(001)}$ 晶面的 2θ 值如图 6 所示。由图可知, 经两种聚羧酸减水剂处理后的蒙脱土 $d_{(001)}$ 晶面衍射峰均向小角度偏移。经去离子水、C-PCE 和 CR-PCE 处理的蒙脱土 $d_{(001)}$ 晶面层间距分别为 1.48 nm、1.78 nm 和 1.65 nm, 可见 CR-PCE 能在一定程度上减少与蒙脱土的插层吸附。这是因为 PEGE-FM 具有一定的交联作用, 使 CR-PCE 形成一定的交联网络结构而增强其空间位阻效应。从图 5 和图 6 可知, CR-PCE 不能完全消除蒙脱土的负效应, 但当少量聚羧酸减水剂侧链与蒙脱土发生插层吸附时, 空间位阻效应会限制其他减水剂分子进入蒙脱土层间, 因此 CR-PCE 对蒙脱土的适应性较强。

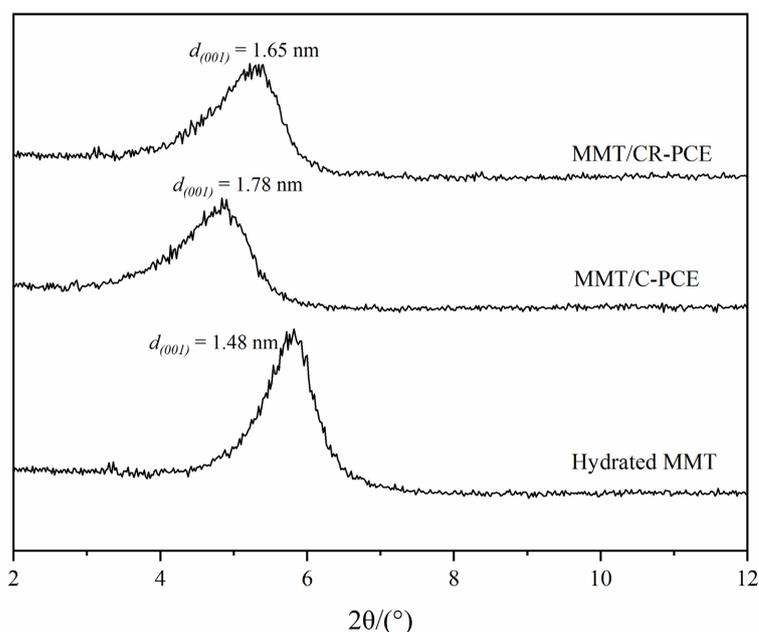


Figure 6. XRD spectra of MMT treated with polycarboxylate superplasticizer
图 6. 经聚羧酸减水剂处理后的蒙脱土 XRD 图谱

4. 结论

通过引入聚乙二醇酯型功能单体(PEGE-FM)合成了一种抗泥型聚羧酸减水剂 CR-PCE, 并对其分子结构进行表征, 证实了 PEGE-FM 成功接枝在了 CR-PCE 上。通过净浆流动度实验发现, 在较高的蒙脱土含量下, CR-PCE 的初始及经时流动度均高于 C-PCE。与 C-PCE 相比, 掺 CR-PC 的水泥砂浆的剪切应力和粘度显著降低。C-PCE 和 CR-PCE 均与蒙脱土发生插层吸附, CR-PCE 不能完全消除蒙脱土的负效应, 但其具有较强的空间位阻效应而减少了蒙脱土层间距 $d_{(001)}$ 的增加值。上述实验结果证明: PEGE-FM 的引入削弱了蒙脱土对聚羧酸减水剂的负效应, 改善了含蒙脱土水泥净浆和砂浆的流动性。

致 谢

感谢国家自然科学基金项目(51272222)对本文的研究提供资金支持。

参考文献

- [1] 白武东, 曹红红, 赵彦亮, 等. 超长缓释型聚羧酸减水剂的制备工艺与性能试验研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(4): 59-63.

- [2] 李彬, 王玲. 聚羧酸减水剂抗泥性的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1852-1858.
- [3] 李悦, 赵冰垠, 黄舟, 等. 抗泥型聚羧酸减水剂的研究进展[J]. 混凝土, 2020, 11: 48-51.
- [4] 李格丽. 缓释型聚羧酸减水剂的合成及其吸附研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(8): 116-118+135.
- [5] Lei, L., Marta, P., Johann, P., *et al.* (2022) Interaction between Polycarboxylate Superplasticizers and Non-Calcined Clays and Calcined Clays: A Review. *Cement and Concrete Research*, **154**, Article ID: 106717. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106717>
- [6] Ma, Y.H., Shi, C.J., Lei, L., *et al.* (2020) Research Progress on Polycarboxylate Based Superplasticizers with Tolerance to Clays: A Review. *Construction and Building Materials*, **255**, Article ID: 119386. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119386>
- [7] Yao, F., Li, M.Y., Pan, L.S., *et al.* (2022) Synthesis of Sodium Alginate-Polycarboxylate Superplasticizer and Its Tolerance Mechanism on Montmorillonite. *Cement and Concrete Composites*, **133**, Article ID: 104638. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104638>
- [8] 王智, 胡倩文, 王应, 等. 蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1100-1104.
- [9] 王方刚, 郭飞, 陆加越, 等. 低品质砂对聚羧酸减水剂性能影响及改善措施研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2016(1): 18-22.
- [10] Ng, S. and Plank, J. (2012) Interaction Mechanisms between Na Montmorillonite Clay and MPEG-Based Polycarboxylate Superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, **42**, 847-854. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.005>
- [11] 邵强, 孙申美, 林春, 等. 苯乙烯/环糊精聚羧酸减水剂的制备及抗泥性能研究[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(10): 9-12.
- [12] 张光华, 危静, 崔鸿跃. 硅氧烷功能单体对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(6): 77-82+87.