

聚羧酸类高效减水剂分子结构类型及改性研究进展

王锦之,温中印,曹建鹏,罗振扬*

(南京林业大学理学院,南京 210037)

摘要:聚羧酸类高效减水剂(PCEs)因其优异的减水性能已成为现今混凝土外加剂最热门的课题之一。本文按发展历程对四类不同分子结构的 PCEs 进行了介绍,对比了此四类 PCEs 的合成方法及性能,综合国内外研究探讨了 PCEs 在保坍、减缩、早强、引气、敏感性等方面问题,提出了多种切实可行的解决方法,并结合材料的构效关系从绿色环保、材料性价比及市场需求等方面对其研究进行了展望。

关键词:减水剂;聚羧酸;分子结构;改性

引言

近年来,混凝土外加剂在制备高性能混凝土中发挥了关键性的作用,其中高效减水剂更是众多学者争相研究的对象。减水剂的作用主要是为了减少混凝土的单位用水量,提高混凝土强度,改善其和易性^[1,2]。目前较主流的高效减水剂有:改性木质素磺酸盐高效减水剂、萘系高效减水剂、三聚氰胺系磺酸盐甲醛缩合物、氨基系磺酸盐高效减水剂、聚羧酸系高效减水剂(PCEs)等^[3,4]。其中,PCEs 有着掺量低、减水率高、坍落度大、收缩率低、增强效果好等特点,特别是其具有独特的梳型分子结构,是最具潜力的新型高效减水剂。

通用型 PCEs 是在过硫酸盐为引发剂作用下,通过不饱和大单体共聚而成,所用的不饱和单体通常含有磺酸基、羧基、醚键、酰胺基、羟基(醇羟基和酚羟基)、聚环氧乙烷等活性基团。其中,磺酸基起主要的分散作用,极大地影响 PCEs 吸附于水泥颗粒表面的能力^[5];羧基则具有保坍、缓凝的作用;醚键中氧与水分子间的氢键作用,形成兼具分散性和分散保持性的亲水性膜结构;酰胺结构则在早强方面发挥作用等。目前,PCEs 的合成方法主要有:大分子单体法、大分子反应法以及原位聚合与接枝。

1 聚羧酸减水剂的发展历程

混凝土减水剂的发展历史可追溯至 20 世纪 30 年代,那时在公路、隧道、地下工程中,美国、日本等发达国家开始使用木质素磺酸钠、硬脂酸皂等第一代减水剂,当时建筑等行业水泥需求量的迅猛增加,推动了减水剂的较快发展。到 20 世纪 60 年代,普通减水剂逐步向高效、高性能方向发展,代表产品有萘系、脂肪族系等第二代高效减水剂。磺化、缩合等反应过程是这一阶段产品的主要特征,它们的减水性能突出,但是由于技术和设备等的限制,并不能保证减水剂的高性能和高质量。20 世纪 90 年代初,随着“高性能混凝土(HPC)”概念的正式提出,PCEs 迅速得到重视并发展起来,其高减水率使得混凝土拌合过程水的用量得以大幅减少,同时改善了新拌混凝土的和易性和分散稳定性。PCEs 正凭借着自身独特的结构优势,成为混凝土高性能化必然的研究对象。

2 聚羧酸系高效减水剂的分子结构

Plank^[6]将聚羧酸减水剂按照分子结构的不同分为了如下四大类:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.004

收稿:2014-05-30;修回:2014-10-12;

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目;

作者简介:王锦之(1990—),男,硕士研究生,主要研究方向为生物质高分子材料;

* 通讯联系人,Tel:025-85427080,E-mail:luozhenyang@njfu.edu.cn.

2.1 甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯共聚物

该类聚羧酸减水剂的特点是主链和支链以酯键连接,合成简单,结构相对单一。

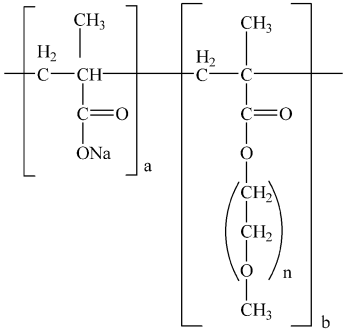


图 1 第一类聚羧酸系减水剂
Figure 1 The first type of PCEs

2.2 丙烯基醚共聚物

第二类 PCEs(丙烯基醚共聚物),也因其主链和支链之间以醚键连接而被称为醚类聚羧酸减水剂。这类减水剂是由日本的“日本油酯”首创,它是由三种以上的单体交替共聚而成。

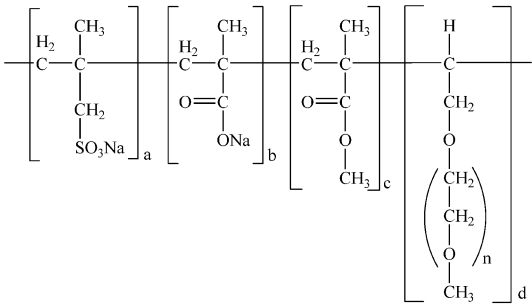


图 2 第二类聚羧酸系减水剂
Figure 2 The second type of PCEs

2.3 酰胺/酰亚胺型共聚物

这类减水剂首先由美国的 Grace 公司研发,它是由侧链中引入了聚氧乙烯基团(EO)或聚氧丙烯基团(PO),增加了侧链的疏水性,可以更好地发挥减水剂固液界面活性;引入的酰基官能团,能更好地发挥减水剂的早强效果。

2.4 聚酰胺—聚乙烯乙二醇支链型

2002 年前后,瑞士的 Sika 公司发明了该种 PCEs,最终结构代表了一种两性聚合物类型。此类减水剂在同一个分子结构中同时存在被桥链(碳氢链)链接的一个或多个正、负电荷中心(或偶极中心),其独特的两性结构,在水灰比(W/C)低于 0.15 时有很好的分散性能。

四类聚羧酸减水剂的差异^[7~13]如表 1 所示。

3 国内外研究进展

正因为聚羧酸系高效减水剂有着以上类别差异,对于不同施工要求选择合适的聚羧酸系减水剂有着重要的意义。下文就减水、保坍、干燥收缩、引气、缓凝、早强等方面来介绍国内外研究进展。

使用通用型聚羧酸减水剂,由于混凝土原材料差异较大,长时间、长距离运输时则直接导致混凝土坍落度损失很大,而通常解决此问题的“加水重塑”方法会降低混凝土的性能及质量,进而影响施工。理论上讲,PCEs 是依靠长侧链的空间位阻与短侧链的阴离子静电斥力效应,对水泥颗粒起分散和分散保持

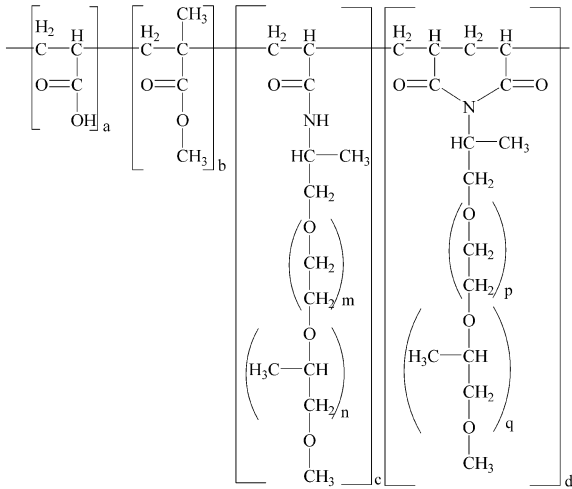


图 3 第三类聚羧酸系减水剂

Figure 3 The third type of PCEs

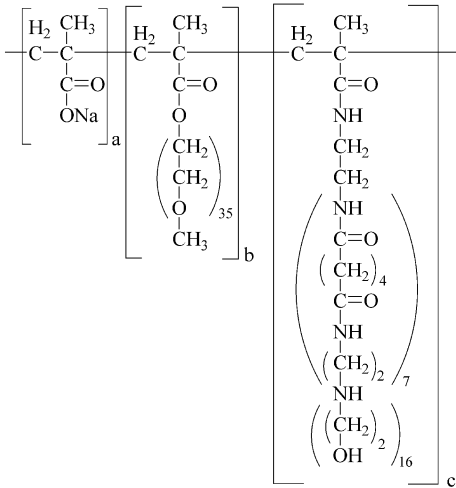


图 4 第四类聚羧酸系减水剂

Figure 4 The fourth type of PCEs

表 1 四类聚羧酸减水剂合成及性能优劣

Table 1 Synthesis of four PCEs and the pros and cons of their performance

类型	合成单体	合成方式	优势	劣势
甲基丙烯酸/甲基丙烯酸酯共聚物	MPEG、AA/MAA、	酯化、聚合	价格低廉、流动度损失小	操作复杂、反应时间长
丙烯酸醚共聚物	TPEG、AA/MAA、SMAS、MA	自由基共聚	在高 pH、高温下稳定性好、工艺简单、能耗低、高效	反应过程容易共聚、1h 后的流动度损失大
酰胺/酰亚胺型共聚物	NPEG、N-聚氧化烯酰亚胺、PPA	自由基聚合	减水率高、水泥使用量低、增强效果好、耐久性好、不锈蚀钢筋及对环境友好	制备大单体过程繁琐、价格较高
聚酰胺—聚乙烯乙二醇支链型	α -氨基聚乙二醇- ω -单甲醚、APEG、TBMA、DMF	自由基聚合	同第三类，且坍落度损失低、早期强度高	反应条件不易控制、价格昂贵

注：MPEG-聚乙二醇单甲醚；AA-丙烯酸；MAA-甲基丙烯酸；TPEG-异戊烯醇聚氧乙烯醚；SMAS-甲基丙烯磺酸钠；MA-马来酸酐；NPEG-端氨基甲氧基聚乙二醇；PPA-聚丙烯酸；APEG-烯丙基聚氧乙烯醚；TBMA-甲基丙烯酸叔丁酯；DMF-二甲基甲酰胺。

的作用。增加聚醚用量,长侧链接枝密度会增大,大量的长侧链伸入液相中,提供空间立体水膜保护,有效隔离水化活点,保坍性便会逐渐增强,如杨晓峰等^[14]采用 TPEG、甲基丙烯酸酯、SMAS 等为单体,在引发剂、中和剂的存在下,通过聚合反应合成了一种保坍能力强、对不同水泥适应性好的新型聚羧酸减水剂;廖国胜等^[15]以甲基烯丙基聚氧乙烯醚、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMP)等为原料,合成了缓释型聚羧酸减水剂,掺量(折固)0.4%、水灰比 0.29,净浆流动度大、流动度经时损失小,所配制泵送混凝土的保坍性好,抗压强度高。另外,提高减水剂的保坍性还可通过降低羧基对水泥颗粒的吸附性来达到,如 Hamada 等^[16]提出将羧基进行改性,调控其吸附速率和在水泥强碱性环境下的水解速率,从而达到高保坍的目的。Liao 等^[17]研究结果表明,加入 20%~60%的 AMP 的 PCEs,重均分子量大约为 5×10^4 Da,在提高水泥分散性和流动性、改善水泥和易性方面作用显著,并且 PCEs 分子量越高,保坍性越好。Felekoglu 等^[18]让酯键、醚键等以不同的方式连接到减水剂的主链上,合成聚丙烯酸减水剂,其性能测试表明,通过改变聚羧酸系减水剂主链和侧链上的特征基团可达到保坍、缓凝的效果。

高性能混凝土体积稳定性问题,即收缩引起的裂缝问题一直是该领域的难点,混凝土裂缝不仅影响了建筑物的外观,严重的还会降低建筑物的安全性和使用寿命。加入减缩剂进行复配是解决该问题一个常用方法,但由于其“体系”的区别,复配效果往往不尽人意。Sugiyama 等^[19]通过在通用型 PCEs 的结构上引入一种能够降低表面张力的减缩型官能团合成了一系列减缩型聚羧酸系高性能减水剂。与普通聚羧酸减水剂相比,减缩型 PCEs 减少了 20%左右的干燥收缩。这一尝试让人们想到从 PCEs 的改性研究入手来解决该难题。顾越等^[20]通过接枝改性得到一种梳型聚羧酸共聚物,因其选择了一种具有减缩性能的聚醚基团,得到的减缩型聚羧酸减水剂在拥有较好的减水效果的同时,能够显著降低溶液的表面张力,在对减缩抗裂有特殊要求的工程中适用性好。Kinoshita 等^[21]合成了一种多功能混凝土外加剂,主要组分有 MA、烯丙基醚单体、聚亚烷基二醇单烷基醚以及有机磷等。加入该外加剂使得混凝土具有优异的流动性、良好的早期强度、较低的减缩率、良好的抗冻融性以及较低的碳化速度。Inoue 等^[22]报道了一种既具有良好的减缩效果又可在相对低掺量下实现引气、减水等功能的 PCEs,当掺量为 0.20%时,减水率达 18%左右,28d 减缩率达 30%以上。其主要成分包括羧酸及其盐组成的接枝聚合物,侧链有低聚亚烷基乙二醇或多元醇和聚亚烷基乙二醇及其衍生物中的至少一种。使用的羧酸主要包括苯乙烯-马来酸酐聚合物、烯丙基-马来酸酐聚合物、甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酯聚合物等。

通用型聚羧酸减水剂在工程应用中引气量大,使混凝土含气量过高,混凝土硬化强度降低,这是由于 PCEs 中未参加反应的残留聚醚大单体使气泡稳定存在,从而增加了混凝土的含气量^[23]。通常采用的方法是与消泡剂进行复配来减少单位含气量,从而改善聚羧酸减水剂对混凝土硬化强度的影响,但是效果并不太理想。为了解决这一问题,吴娇颖^[24]以分子设计理论为基础,在减水剂侧链中引入特定的官能团,获得了具有低引气、缓凝效果好的聚羧酸减水剂。它的活性基团侧链使减水效果突出、缓凝作用佳,引气量降低,该 PCEs 合成过程简单、性能稳定,在合成过程中,采用水作溶剂,这对环境起到一定的保护作用。

鉴于通用型聚羧酸类减水剂在某些建筑工程应用中存在水泥水化时间过长,尤其在低温条件下,会出现早期强度缓慢等问题^[25],国内外学者们开始研究制备较高早期强度的 PCEs。以下两种方式均可实现聚羧酸系减水剂早强快凝功能:一是引入相应官能团合成早强性能较好的聚合物;二是将聚羧酸减水剂与早强组分复配达到早强效果。如陈亚萍等^[26]为使聚羧酸减水剂达到某些建筑工程应用的早强需求,使用了侧链较长的甲基烯丙基聚氧乙烯醚为主要原料与乙酸乙烯酯、顺丁烯二酸酐等聚合得到了早强快凝型聚羧酸减水剂,该工艺操作要求较低、工业化生产相对容易。Cerull^[27]通过 MPEG、MAA、MA 聚合反应得到了一种重均分子量大于 15000 的 PCEs,在 13℃下养护 14h,掺该减水剂的混凝土抗压强度可达到 30MPa 左右,这样使室温(20℃)下生产混凝土预制构件时可以减少甚至完全取消蒸汽养护。Danzinger^[28]合成了一种含有酰胺-酰亚胺的 PCEs,它不仅具有良好的分散性能和流动保持性,且早期强度高,制造出来的粉末产品(粒径在 50~300μm 之间)水溶性好,且与液体产品相比性能没有降低。

当混凝土中含有泥土时,泥土的大比表面吸附了聚羧酸,尽管量很少,但对本来很少掺量的聚羧酸来

说却占相当的比例,对减水效果影响很大。Burgos-Montes 等^[29]详细分析了多种减水剂与含矿物成分水泥的兼容性问题。Plank 等^[30,31]研究发现,在水泥空隙溶液中,聚羧酸系减水剂大分子与钙离子以配位络合的形式存在,从而降低了其阴离子浓度,影响其性能,并通过大量实验从热力学角度进行了分析。Ng 等^[32]通过对粘土与梳型聚羧酸系减水剂吸附机理的研究发现,在低掺时以物理吸附为主,PCEs 的阴离子与粘土表层的阳离子的静电引力相互作用;高掺时,以化学吸附为主,PCEs 的聚环氧乙烷(聚乙二醇)侧链嵌入粘土的铝硅酸盐夹层发生分子间氢键作用。他们提出粘土的亚甲基蓝试验有助于确定问题根源(如污染砂砾、石灰石),通过添加聚乙二醇可保护 PCEs 不被粘土吸附。Lei 等^[33]制备了一种由甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯(也可以是乙基、丙基、丁基)共聚而成的新型聚羧酸系减水剂,它没有容易与粘土夹层结构发生作用的聚环氧乙烷侧链,所以即使有粘土存在的情况下分散性依旧表现良好,体现出对粘土的高耐受性,文章通过吸附性能和 XRD 等测试证实了:该 PCEs 只吸附在粘土表面,其侧链并不进入粘土的夹层结构。这一尝试给我们修改 PCEs 分子结构以适应各方面的需求提供了新的思路。

另外,如何降低 PCEs 的生产成本,提高分散性及较高的分散保持性也是 PCEs 的研究重点之一。郭伟杰^[34]从评价指标的角度出发,认为目前国内主流的先酯化再聚合工艺中,聚乙二醇单甲醚的酯化率不仅以酯化前后体系酸值的变化来衡量,还应考虑分水器中的甲基丙烯酸及反应过程中损失掉的甲基丙烯酸对体系酸值的影响。他在文中提出一种更精确评价聚乙二醇单甲醚酯化反应酯化率的方法,并通过实验说明分子质量相同的聚醚,酯化率越高,所合成聚羧酸减水剂的分散性越好。朱学文等^[35]通过引入丙烯酰胺基团提高了减水剂分散保持性。数据表明净浆保留值明显提高,这是因为酰胺基团在碱性环境下容易水解生成羧基,水泥颗粒在吸附羧酸型负离子后表面电负性增强,阻止了水泥粒子间凝聚,使水泥具有较好的分散保持性。同时具有分散能力的聚合物分子在溶液中被缓慢释放出来,也提高了烯基聚醚类聚羧酸减水剂的分散保持性能。通用型聚羧酸减水剂通常在高温条件下制备,Fernández-Altable 等^[36]研究了温度对减水剂性能的影响,这为降低能耗提供了思路。如吴长龙等^[37]在低温(15~20℃)条件下,以双氧水-过硫酸钾作为引发剂,通过甲基烯丙基聚醚单体与其它小分子单体反应共聚也可成功合成 PCEs;许林等^[38]通过向含有聚醚大单体、丙烯酸、甲基丙磺酸钠等的混合水溶液体系中加入高锰酸钾-草酸作为氧化还原引发剂使体系共聚,在常温条件下即制备出含有聚醚侧链、羧基和磺酸基的 PCEs。

4 展望

为满足混凝土行业的发展需求,PCEs 正向着高分散、高保坍、低掺量等高性能化的方向发展。普遍认为,PCEs 主链上羧酸根等阴离子基团吸附在水泥颗粒表面,而长侧链伸展到溶液中,提供强大的空间位阻,从而实现对水泥颗粒的分散,因此,PCEs 性能取决于其化学结构,深入认识、理解 PCEs 构效关系和作用机理,有利于设计、合成具有特殊功能分子结构的多功能 PCEs;PCEs 合成过程无需甲醛等试剂,但有时还是会用到挥发性有机溶剂作为带水剂接枝聚醚侧链,不可避免对生产工人和环境造成不利影响,因此,生产工艺上向低温、无污染、节能等方向发展,克服合成时间长、酯化温度高等缺点以及使用可再生资源替代石油化工原料等研究都是为绿色环保化而努力;虽然 PCEs 还有上述诸多改进之处,但是其性能优势显著,符合目前化工产业的改革趋势,目前我国已在大力推广使用 PCEs,逐步降低萘系减水剂的消费比例,相信经过技术上的不断创新,PCEs 必能满足各种应用需求。

参考文献:

- [1] Aitcin P C. Cem Concr Res, 2000, 30(9): 1349~1359.
- [2] Taylor H F W. Cement Chemistry. London: Academic Press, 1990.
- [3] 朱俊林,石小斌,戴文杰. 商品混凝土, 2006, 4:5~7.
- [4] Papo A, Piani L. Cem Concr Res, 2004, 34(11): 2097~2101.
- [5] Yamada K, Ogawa S, Hanehara S. Cem Concr Res, 2001, 31(3):375~383.

- [6] Plank J. Research Development of Modern Concrete Admixture in Europe. *Concr Admixture and Its Appl Technol*, 2004;18~20.
- [7] Li Y, Yang C, Zhang Y, Zheng J, Guo H, Lu M. *Constr Build Mater*, 2014, 64:324~332.
- [8] Perrot A, Rangeard D, Picandet V, Mélinge Y. *Cem Concr Res*, 2013, 53:221~228.
- [9] Liu X, Wang Z, Zhu J, Zheng Y, Cui S, Lan M, Li H. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2014, 448:119~129.
- [10] Irene S, Theodor B, Ulf V, Jurg W, Christian B, Urs M. USP, 0032599 A1. 2007—02—08.
- [11] Koide T, Kotabe Y, Kishi T, Ahn T H, Hosoda A, Kobayashi K, Matsuda Y, Ikeno S. JPP, 057520(A). 2011—03—24.
- [12] Vickers, Jr T M, Packe W R, Bury J R, Osborne J, Lu R, Moreau J, Brower L E, Shendy S M, Pickett J. USP 63101432. 2001—10—30.
- [13] Jiang B, Zhou S, Ji H, Liao B, Pang H. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2012, 396(7): 310~316.
- [14] 杨晓峰, 王虎群, 熊卫锋, 陈庆林. 新型建筑材料, 2013, 3: 32~33.
- [15] 廖国胜, 潘会, 肖煜. 新型建筑材料, 2013, 4: 54~58.
- [16] Hamada D, Sato H, Yamamuro H, Izumi T, Mizunuma T. *ACI Special Publication*, 2003, 217:127~142.
- [17] Liao T S, Hwang C L, Ye Y S, Hsu K C. *Cem Concr Res*. 2006, 36(4): 650~655.
- [18] Felekoglu B, Sarikahya H. *Constr Build Mater*, 2008, 22(9): 1972~1980.
- [19] Sugiyama T, Ohta A, Tanaka Y. *ACI Special Publication*, 1998, 179.
- [20] 顾越, 何辉, 赵利保, 蒋亚清. 科学技术与工程, 2013, 10: 2887~2890.
- [21] Kinoshita M, Saitou K, Tamaki S, Iida M. USP, 0096413 A1. 2005—05—05.
- [22] Inoue K, Yonezawa T, Mitsui K, Kojima M, Kinoshita M, Inagaki J, Tamaki S, Miura T. USP 0124737 A1. 2005—06—09.
- [23] Lange A, Plank J. *Cem Concr Res*, 2012, 42(2): 484~489.
- [24] 吴娇颖. 低引气缓凝型聚羧酸减水剂的合成及性能研究. 沈阳建筑大学硕士学位论文, 2012.
- [25] Guynn J M, Hansen A S. USP 0313795 A1. 2010—12—16.
- [26] 陈亚萍, 杨廷雄, 宋冬生, 胡泊. 新型建筑材料, 2013, 2: 9~11.
- [27] Cerull T. 寒冷气候下提高混凝土早期强度的新型超塑化剂. 尹冬梅译. 第七届超塑化剂及其它混凝土外加剂国际会议译文集. 2005, 4: 79~86.
- [28] Danzinger W M, Saitoh K, Tomoyose T, Kobayashi A, Ikeda A, Kuroda K. USP, 0139701 A1. 2008—06—12.
- [29] Burgos-Montes O, Palacios M, Rivilla P, Puertas F. *Constr Build Mater*, 2012, 31: 300~309.
- [30] Plank J, Sachsenhauser B. *Cem Concr Res*, 2009, 39(1): 1~5.
- [31] Plank J, Sachsenhauser B, De Reese J. *Cem Concr Res*, 2010, 40(5): 699~709.
- [32] Ng S, Plank J. *Cem Concr Res*, 2012, 42(6): 847~854.
- [33] Lei L, Plank J. *Cem Concr Res*, 2012, 42(10): 1299~1306.
- [34] 郭伟杰. 新型建筑材料, 2011, 3: 11~14.
- [35] 朱学文, 陈建华, 林真意. 上海化工, 2013, 4: 6~8.
- [36] Fernández-Altable V, Casanova I. *Cem Concr Res*, 2006, 36(7): 1222~1230.
- [37] 吴长龙, 张伟, 荀武举, 辛德胜, 王跃松. 当代化工, 2011, 40(4): 359~360.
- [38] 许林, 赵明锐, 类彦辉, 薄强龙, 温达, 刘杰, 寿崇琦. 新型建筑材料, 2013, 6: 57~59.

Research Process in the Molecular Structure of Polycarboxylate-type High Performance Superplasticizer and its Modifications

WANG Jin-zhi, WEN Zhong-yin, CAO Jian-peng, LUO Zhen-yang*

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: As the polycarboxylate-type high performance superplasticizer(PCEs) has the excellent performance on the water reducing, nowadays it has been one of the hottest researches on the concrete admixtures. In the paper, four different molecular structures of PCEs were detailed specified basing on the development history. Meanwhile, there is a contrast about the synthesis of four PCEs and the pros and cons of their performance. According to the problems focused on its poor abilities, such as slump, shrinkage rage, early strength, air entraining and sensibility, which have been studied both at home and abroad. And varieties of feasible solutions have been provided. At last, other aspects of PCEs, such as environmental protection, material price and market demand, have also been briefly described and prospected in the paper.

Key words: Water reducer; Polycarboxylate; Molecular structure; Modified