

文章编号:1008-1542(2012)01-0014-06

聚羧酸系高效减水剂聚合反应动力学及其减水性能

王少鹏,张立锁,王德松

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘要:采用分子设计原理,用甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(MPEGAA)、丙烯酸(AA)和马来酸酐(MAD)制备聚羧酸系高效混凝土减水剂,考察了单体总浓度、引发剂浓度、反应温度等因素对高效减水剂聚合反应速率的影响,建立了聚合反应动力学关系式,即 $r \propto C_I^{0.5903} C_M^{0.8089} e^{-5.465/T}$ 。通过测定水泥净浆流动度,考察了高效混凝土减水剂的减水性能,确定了较理想的合成工艺条件,即单体物质的量比 $n(\text{MPEGAA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAD}) = 1 : 1.50 : 0.36$,引发剂占单体总质量的 2.5%,反应温度为 60 °C,反应时间为 6 h。

关键词:聚羧酸系高效减水剂;聚合速率;动力学;水泥净浆;流动度

中图分类号:TQ172;TU528 文献标志码:A

Polymerization kinetics of polycarboxylate superplasticizer and its application properties

WANG Shao-peng, ZHANG Li-suo, WANG De-song

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: On the basis of the principle of molecular design, polycarboxylate superplasticizer was prepared by means of free radical polymerization with MPEGAA, AA and MAD as major monomers. The effects of total monomer concentration, initiator and reaction time on polymerization rate of the polycarboxylate superplasticizer were investigated, and the polymerization kinetic relation was obtained as $r \propto C_I^{0.5903} C_M^{0.8089} e^{-5.465/T}$. The reducing performance of the superplasticizer was determined by means of measuring the fluidity of the cement paste, and the optimum reaction conditions were obtained, e. g. : the molar ratio of $n(\text{MPEGAA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAD})$ is 1 : 1.50 : 0.36, the amount of initiator is 2.5 wt% of monomer, the reaction temperature is 60 °C, and the reaction time is 6 h.

Key words: polycarboxylate superplasticizer; polymerization rate; kinetics; cement paste; fluidity

近年来随着高层建筑、桥梁隧道等建筑工程要求的提高,对高性能混凝土的需求量越来越大。混凝土添加剂在高性能混凝土中起着至关重要的作用。在众多混凝土添加剂中,高效减水剂是不可或缺的组分之一^[1-2]。至今,高效减水剂主要包括萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂、聚羧酸系高效减水剂等,其中聚羧酸系高效减水剂具有掺量低、减水率高、水泥适应性好、对环境友好等优点,因此该类高效减水剂已经成为混凝土添加剂研究领域的活跃方向^[3-5]。

聚羧酸系高效减水剂的制备方法主要采用自由基聚合反应,常用单体包括(甲基)丙烯酸、醚类或酯类聚乙二醇等分子质量较大的单体^[6]。目前对该领域的研究主要集中于合成原料的筛选、聚合工艺的优化以及

收稿日期:2011-09-07;修回日期:2011-11-13;责任编辑:张士莹

作者简介:王少鹏(1985-),男,河北衡水人,硕士研究生,主要从事混凝土减水剂合成及性能方面的研究。

通讯作者:王德松教授。E-mail:wangdesong@126.com

减水机理的探讨等,而对聚合动力学的研究较少。

聚合反应动力学是自由基聚合的重要研究内容,主要考察初期聚合反应速率与引发剂浓度、单体浓度、反应温度等参数的定量关系,探析聚合反应机理,确定自由基聚合反应的具体步骤,从而更好地控制工业生产过程中的聚合反应,制备高质量的聚合产品^[7-9]。

笔者采用分子设计原理,以甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸和马来酸酐为主要单体进行自由基聚合反应,制备聚羧酸系高效混凝土减水剂。考察聚合反应速率与引发剂浓度、单体总浓度、反应温度的定量关系,建立聚合反应动力学关系式。通过研究聚羧酸系高效混凝土减水剂合成过程中引发剂浓度、单体物质的量比、反应温度等条件对水泥净浆流动度的影响,确定该产品较理想的合成工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

1.1.1 实验药品

丙烯酸(AA),马来酸酐(MAD),天津市大茂化学试剂厂提供,分析级;甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(MPEGAA),自制;过硫酸钾,天津市永大化学试剂有限公司提供,分析级;氢氧化钠,天津市标准科技有限公司提供,分析级;水泥,河北鹿泉东方鼎鑫水泥有限公司提供,OP42.5;蒸馏水;氮气,石家庄建华气体制造厂提供。

1.1.2 实验仪器

玻璃恒温水槽(南京桑力电子设备厂提供,SYP型);温度指示控制仪(上海市精慧仪表公司提供,WMZK-01型);膨胀计(天津大学玻璃仪器厂提供);集热式磁力加热搅拌器(江苏金坛市环宇科学仪器厂提供,DF-1型);水泥胶砂搅拌机(无锡精密仪器设备厂提供,NRJ-411B型);锥截体(上口直径为36 mm,下口直径为60 mm,高度为60 mm,内壁光滑的金属制品);四口瓶(250 mL);玻璃板(50 cm×50 cm);直尺(50 cm)。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合反应速率 r 的测定

将蒸馏水和聚合单体按设计比例混合后,置于恒温水槽中(温度控制在 (333.15 ± 0.1) K),然后加入计量的引发剂迅速搅拌均匀,立即倒入已在恒温水槽中预热的膨胀计中,密封并置于恒温水槽中,记录膨胀计毛细管中液面高度随时间的变化值,当液面不再下降时,反应结束。根据毛细管中液面的高度变化计算聚合反应速率。

1.2.2 聚羧酸系高效减水剂的合成

按照设定比例将蒸馏水,AA,MPEGAA和MAD添加到反应器中,用集热式磁力加热搅拌器搅拌加热,待达到预设温度时加入引发剂,恒温反应6 h完毕,滴加20%(质量分数)的氢氧化钠溶液中和至溶液pH值为7,得到聚羧酸系高效减水剂。

1.2.3 水泥净浆流动度测定

水泥净浆流动度的测定按照GB 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定。称取300 g水泥,倒入用湿布擦过的水泥净浆搅拌锅内,加入一定掺量的减水剂试样和87 g水。将锥截体用湿布擦过,水平放在用湿布擦过的玻璃板上并覆盖湿布待用。开动搅拌,慢搅2 min,快搅2 min。将搅拌好的水泥浆体迅速倒入锥截体内,刮平,将锥截体按垂直方向迅速提起并计时,30 s后测量垂直方向水泥净浆直径,取平均值作为水泥净浆的流动度。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应动力学关系式的建立

2.1.1 引发剂浓度 c_1 与聚合反应速率 r 的关系

固定反应温度 $T=333.15$ K,单体总浓度 $c_M=0.2045$ mol/L,改变引发剂浓度,考察引发剂浓度的变化对聚合反应速率 r 的影响。

不同引发剂浓度下聚合反应转化率-时间曲线如图1所示,由图1曲线的初始部分斜率可得到低转化率

下的聚合反应速率 r , 聚合反应速率见表 1。

以 $\ln c_1$ 对 $\ln r$ 作图, 得到图 2, 由图 2 可得 $\ln r = 0.5903 \ln c_1 - 6.880$, 相关系数为 0.9971, 即 $r \propto c_1^{0.5903}$ 。

可以看出, 随着体系中引发剂浓度的提高, 聚合反应速率 r 增大, 诱导期缩短。这是因为在反应温度和单体总浓度不变的情况下, 当引发剂浓度提高时, 自由基的生成速率增大, 聚合体系中自由基浓度提高, 有利于聚合反应速率 r 的提高。

2.1.2 单体总浓度 c_M 与聚合反应速率 r 的关系

固定反应温度 $T = 333.15 \text{ K}$, 引发剂浓度 $c_1 = 3.699 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 考察单体总浓度的变化对聚合反应速率 r 的影响。

不同单体总浓度下聚合反应转化率-时间曲线如图 3 所示, 由图 3 可以得到不同单体浓度下的聚合反应速率 r , 实验结果列于表 2。

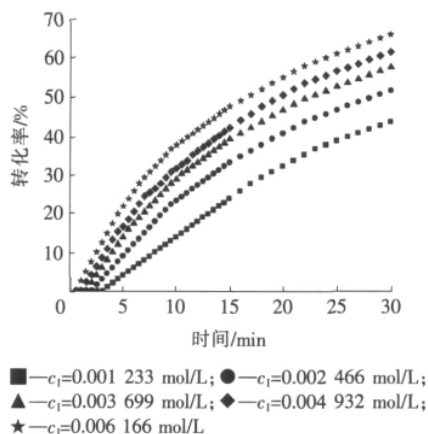


图 1 不同引发剂浓度下聚合反应转化率-时间曲线

Fig. 1 Curves of conversion-time of copolymerization at different initiator concentrations

表 1 引发剂浓度 c_1 对聚合反应速率 r 的影响

Tab. 1 Effect of initiator concentration c_1 on copolymerization rate r

试样编号	$c_1 \times 10^3 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\ln(c_1 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}))$	$r \times 10^5 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\ln(r / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$
1	1.233	-6.698	1.949	-10.85
2	2.466	-6.005	2.983	-10.42
3	3.699	-5.600	3.943	-10.14
4	4.932	-5.312	4.469	-10.02
5	6.166	-5.089	4.954	-9.913

以 $\ln c_M$ 对 $\ln r$ 作图, 可得 $\ln r = 0.8089 \ln c_M - 8.955$, 相关系数为 0.9918, 即 $r \propto c_M^{0.8089}$ 。

综上所述, 随着单体总浓度 c_M 的增大, 聚合反应速率 r 增大, 诱导期缩短。这是因为在反应温度和引发剂浓度不变的情况下, 由于聚合体系中增长链自由基的浓度是一定的, 所以当单体总浓度增大时, 单体和增长链自由基的碰撞几率增大, 链增长反应速率增大, 而此时聚合体系中链终止反应速率不变, 因此导致聚合反应速率提高, 诱导期缩短。

2.1.3 反应温度 T 与聚合反应速率 r 的关系

固定引发剂浓度 $c_1 = 3.699 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 单体浓度 $c_M = 0.2045 \text{ mol/L}$, 考察反应温度对聚合反应速率 r 的影响。不同聚合反应温度下聚合反应转化率-时间曲线如图 4 所示。由图 4 可得聚合反应速率 r , 实验结果列于表 3。由 $1/T$ 对 $\ln r$ 作图可知, $\ln r = -5.465/T + 6.011$, 相关系数为 0.9811, 即 $r \propto e^{-5.465/T}$ 。

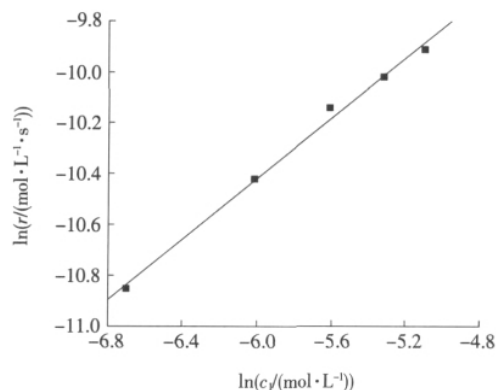


图 2 引发剂浓度 c_1 与共聚反应速率 r 关系

Fig. 2 Relation between initiator concentration c_1 and copolymerization rate r

表 2 单体浓度 c_M 对共聚反应速率 r 的影响

Tab. 2 Effect of monomer concentration c_M on copolymerization rate r

试样编号	$c_M / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\ln(c_M / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}))$	$r \times 10^5 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\ln(r / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$
1	0.1024	-2.279	2.091	-10.780
2	0.1533	-1.875	2.760	-10.500
3	0.2045	-1.587	3.474	-10.270
4	0.2556	-1.364	4.063	-9.986
5	0.3068	-1.182	4.823	-9.940

由上可见,随着反应温度的升高,聚合反应速率 r 增大,诱导期缩短。这是因为在引发剂浓度和单体总浓度不变的情况下,随着聚合温度升高,反应体系中自由基的生成速率增大,导致聚合反应速率 r 增大,诱导期缩短。根据 $r \propto e^{-E_a/RT}$ 以及实验结果,可以得到单体聚合反应的表现反应活化能为 45.44 kJ/mol。

2.2 聚羧酸系高效减水剂的减水性能

2.2.1 引发剂浓度对水泥净浆流动度影响

固定单体物质的量比 n (MPEGAA) : $n(\text{AA})$: $n(\text{MAD}) = 1 : 1.50 : 0.36$, 溶液的质量分数为 20%, 反应温度为 60 °C, 改变引发剂的添加量(引发剂占单体总质量分数为 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%), 不同引发剂浓度下的水泥净浆流动度如图 5 所示。

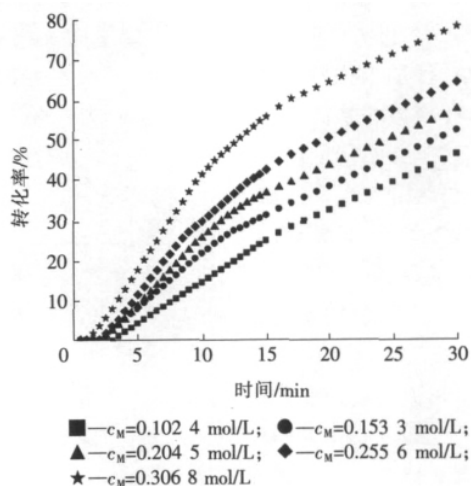


图 3 不同单体总浓度下聚合反应转化率-时间曲线

Fig. 3 Curves of conversion-time of copolymerization at different monomer concentrations

表 3 聚合反应温度 T 对共聚反应速率 r 的影响

Tab. 3 Effect of polymerization temperature T on copolymerization rate r

试样编号	T/K	$10^3/T$	$r \times 10^5 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\ln(r / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$
1	323.15	3.095	1.794	-10.920
2	328.15	3.047	2.446	-10.620
3	333.15	3.002	3.474	-10.270
4	338.15	2.957	3.743	-10.190
5	343.15	2.914	4.760	-9.953

由图 5 可知,随着引发剂浓度(质量分数,下同)的增加,水泥净浆流动度呈先增加后降低的趋势。这可能因为,当引发剂浓度较低时,产生的活性自由基较少,合成的物质分子质量偏大,黏性变大,影响减水剂的吸附和静电斥力,导致水泥的流动度较低;随着引发剂浓度的增加,分子质量降低,水泥流动性变大,当添加量为单体质量的 2.5% 时达到最大值;引发剂浓度继续增大,生成的减水剂分子变小,分子质量过小,减水剂的空间位阻效果降低,不利于水泥的流动性,导致流动度降低。所以选择适宜的引发剂浓度,保证减水剂的最佳分子质量,才能制备出性能良好的聚羧酸系高效减水剂。

2.2.2 丙烯酸用量对水泥净浆流动度的影响

固定 MPEGAA 与 MAD 物质的量比为 1 : 0.36, 溶液的质量分数为 20%, 引发剂质量占单体总质量的 2.5%, 反应温度为 60 °C, 改变 AA 的添加量(AA 与 MPEGAA 物质的量比为 1.1 : 1, 1.3 : 1, 1.5 : 1, 1.7 : 1, 1.9 : 1), 考察 AA 用量对水泥净浆流动度的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着 AA 添加量的增加,水泥净浆流动度呈先增加后降低的趋势。这可能是由于,当 AA 量较少时聚合物中的羧基较少,聚合物中羧基提供的静电斥力不能很好地分散水泥颗粒,导致水泥净浆流动度较小;随着 AA 添加量的增加,聚合物分子中羧基数目增多,分散水泥颗粒的能力提高,水泥净浆流动度增

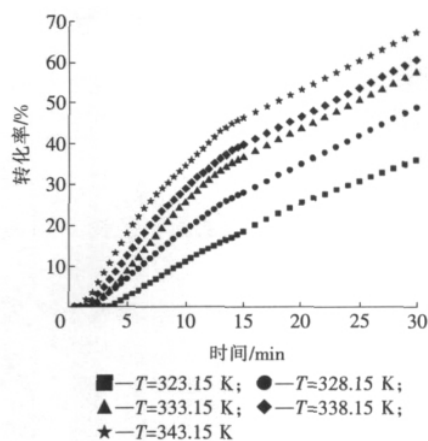


图 4 不同聚合反应温度下聚合反应转化率-时间曲线

Fig. 4 Curves of conversion-time of copolymerization at different polymerization temperatures

大; AA 添加量超过一定值后, 聚合物分子中支链密度减小, 空间位阻减小, 分散水泥颗粒的能力降低, 导致水泥净浆流动度减小。因此, 在聚羧酸系高效减水剂合成中, 要严格控制 AA 的添加量, 保证该类减水剂的减水性能。

2.2.3 马来酸酐对水泥净浆流动度的影响

固定 AA 与 MPEGAA 物质的量比为 1.5 : 1, 溶液的质量分数为 20%, 引发剂质量占单体总质量的 2.5%, 反应温度为 60 °C, 改变 MAD 的添加量 (MAD 与 MPEGAA 物质的量比为 0.18 : 1, 0.27 : 1, 0.36 : 1, 0.45 : 1, 0.54 : 1), 考察 MAD 用量对水泥净浆流动度的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 随着 MAD 添加量的增加, 水泥净浆流动度呈先增加后降低趋势。这可能是因为, MAD 的酸酐基团在水泥水化产生的碱性环境下, 水解释放出羧酸根负离子, 随着 MAD 量的增加, 减水剂的电负性逐渐增加, 水泥颗粒的静电斥力逐渐增强, 水泥的流动度增加; 当 MAD 的量增加到一定值时, 水泥的流动度达到最大; MAD 的用量再增大时, 由于 MAD 分子活性较低,

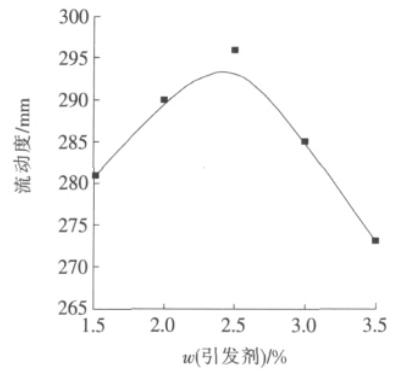


图 5 引发剂浓度对水泥净浆流动度的影响

Fig. 5 Effect of initiator concentration on fluidity of cement paste

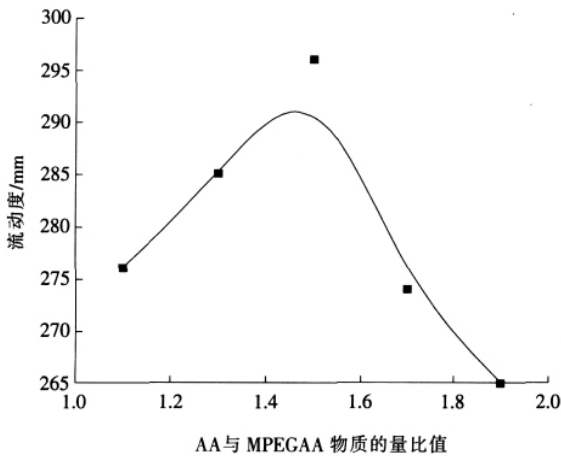


图 6 AA 添加量对水泥净浆流动度的影响

Fig. 6 Effect of AA additive amount on cement paste fluidity

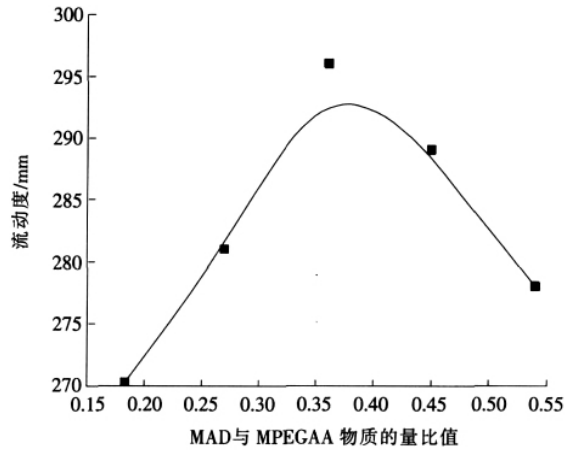


图 7 MAD 添加量对水泥净浆流动度的影响

Fig. 7 Effect of MAD amount on cement paste fluidity

导致聚合转化率降低, 聚羧酸系高效减水剂的有效含量减小, 导致水泥净浆流动度降低。

2.2.4 反应温度对水泥净浆流动度的影响

固定单体物质的量比 $n(\text{MPEGAA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAD}) = 1 : 1.50 : 0.36$, 溶液的质量分数为 20%, 引发剂质量占单体总质量的 2.5%, 改变反应温度 (40, 50, 60, 70, 80 °C), 考察聚合反应温度对水泥净浆流动度的影响, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 随着反应温度的升高, 水泥净浆流动度呈先增加后降低的趋势。这可能是因为, 随着反应温度的升高, 聚羧酸系高效减水剂的聚合转化率增大, 其有效含量增多, 有利于减水性能的提高; 反应温度超过一定值后, 聚合转化率不再有明显的提高, 但容易引起其他副反应, 损坏聚羧酸系高效减水剂的减水性能。

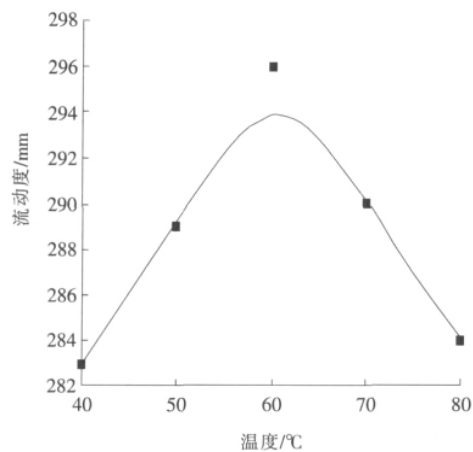


图 8 反应温度对水泥净浆流动度的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on cement paste fluidity

根据以上实验结果,可以得到聚羧酸系高效减水剂较理想的聚合反应条件,即单体物质的量比 $n(\text{MPEGAA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAD}) = 1 : 1.50 : 0.36$,引发剂占单体总质量的 2.5%,反应温度为 60 °C,反应时间为 6 h。采用上述条件制备的聚羧酸系高效减水剂,当其掺量为水泥质量的 0.2%时,水泥净浆流动度为 296 mm,1 h 后流动度基本无变化,水泥净浆减水率可达到 45%。以上结果表明,该减水剂具有较好的分散稳定性和减水性能。

3 结 语

1) 研究了 MPEGAA, AA 和 MAD 共聚反应速率 r 与引发剂浓度 c_I 、单体总浓度 c_M 、聚合反应温度 T 的定量关系,建立了共聚反应动力学关系式: $r \propto c_I^{0.5903} c_M^{0.8089} e^{-5.465/T}$,反应活化能为 45.44 kJ/mol。

2) 得到了较理想的聚羧酸系高效减水剂的合成条件:单体物质的量比 $n(\text{MPEGAA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAD}) = 1 : 1.50 : 0.36$,引发剂占单体总质量的 2.5%,反应温度为 60 °C,反应时间为 6 h。

3) 在减水剂掺量为水泥质量 0.2%的情况下,水泥净浆具有较好的分散性和分散稳定性,其减水率可达到 45%。

参考文献:

- [1] 张克举,田艳玲,何培新. 国内聚羧酸系高效减水剂的研究进展[J]. 胶体与聚合物(Chinese Journal of Colloid and Polymer),2010,28(1):37-39.
- [2] 杨箴立. 聚羧酸系减水剂的研究现状与发展方向[J]. 混凝土(Concrete),2010(8):94-95.
- [3] PLANK J, POLLMANN K, ZOUAOUI N, et al. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains[J]. Cement and Concrete Research,2008,38:1 210-1 216.
- [4] YAMADA K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research,2011,41:793-798.
- [5] 周忠群,陈小平,申迎华,等. 新型聚羧酸系高效减水剂的合成及应用性能[J]. 混凝土(Concrete),2011(5):70-72.
- [6] 杨凤玲,嵇银行,侯贵华,等. 聚羧酸混凝土减水剂的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报(Materials Review),2010,24(2):436-439.
- [7] RINTOUL I, WANDREY C. Polymerization of ionic monomers in polar solvents: Kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid[J]. Polymer,2005,46:4 525-4 532.
- [8] LESSARD B, SCOTT C, SCHMID T, et al. Styrene/acrylic acid random copolymers synthesized by nitroxide-mediated polymerization: Effect of free nitroxide on kinetics and copolymer composition[J]. Macromolecules,2008,41(10):3 446-3 454.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 第 3 版. 北京:化学工业出版社,2002.

向本期载文的审稿专家致谢

本期《河北科技大学学报》共发表论文 20 篇。这些论文的发表是与有关专家的认真审读、细查资料、推敲分析、中肯评价分不开的。对此,本编辑部特向这些专家表示敬意,对他们的辛勤劳动表示感谢。

本期载文的审稿专家名单如下(按姓名的汉语拼音顺序排列):

陈义华 崔海亭 高锁刚 郭庆胜 李新福 李永刚 刘小宁
刘 云 任雷鸣 史兰香 唐黎明 魏世泽 徐建中 于海涛
翟学良 张焕祯 张春会 张 越 赵 燕

(本刊编辑部)