

# 抗泥型酯醚复配聚羧酸系减水剂的制备 及与膨润土作用机理研究<sup>①</sup>

吴凤龙<sup>1</sup>, 宋 瑾<sup>2,3</sup>

1. 河套学院 生态与资源工程系, 内蒙古 巴彦淖尔市 015000; 2. 河套学院 农学系, 内蒙古 巴彦淖尔市 015000;  
3. 内蒙古大学 化学化工学院, 呼和浩特市 010000

**摘要:** 将自制抗泥型聚酯类(PC1)和聚醚类(PC2)聚羧酸系减水剂复配, 系统研究了不同复配比减水剂分散性能的影响。通过 FTIR, XRD, SEM, XPS 和 TG-DTG 分析了减水剂分子结构和抗泥机理。结果表明: 减水剂链段中含有酯基、羧基、酰胺基、磺酸基、羟基等官能团。当酯醚复配比例为 2:3 时, 水泥初始净浆流动度为 281 mm, 30 min 和 60 min 的经时损失率为 2.85% 和 6.05%。该复配减水剂延缓了水泥 7 d 水化过程。膨润土对其吸附以表面吸附为主, 吸附层厚度 6.24 nm; 以插层吸附为辅, 层间距由 1.248 0 nm 变为 1.800 1 nm, 增大了 0.552 1 nm。

**关键词:** 聚羧酸系减水剂; 制备; 抗泥机理; 膨润土

**中图分类号:** TU528.042.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-5471(2019)12-0070-07

中国混凝土网不完全统计, 我国商品混凝土产量由 2011 年 74 271 万 m<sup>3</sup> 增长到 2018 年上半年 90 700 万 m<sup>3</sup>, 需求量的逐年增加使砂石骨料的开采量也突飞猛进。但是, 含有不同程度黏土的砂石骨料粒形与级配差异大, 加之减水剂对黏土的高敏感性使预拌混凝土的泵送困难, 很难达到施工要求<sup>[1-2]</sup>。目前, 解决该问题的方法有两种, 第一, 使用之前冲洗砂石, 降低含泥量, 但浪费人力物力; 第二, 增加减水剂用量, 加大混凝土和易性, 但增加成本, 应用性能存在波动<sup>[3-4]</sup>, 故这两种解决方法并不被市场认可。研究表明, 利用聚羧酸系减水剂分子结构可控和可设计性的特性, 在不影响减水剂性能的前提下引入阳离子型单体参与共聚, 该功能性基团的加入可增强减水剂的抗泥性、降低聚羧酸系减水剂对黏土的敏感性<sup>[5-9]</sup>, 该研究工作具有实际意义和价值。

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)为抗泥阳离子型小分子单体, 以其作为功能性侧链所制得的聚羧酸系减水剂可减弱对砂、石等集料泥含量的敏感性。同时, 聚酯型和聚醚型两类减水剂具有较好的相容性和叠加、协同、配合效果, 将两者按一定质量比例在特定的条件下合成复配型减水剂, 既可解决聚醚类减水剂与水泥相容性差、减水率低、经时损耗大等问题, 又可以解决聚酯类减水剂固含量低、制备成本高等问题<sup>[10-11]</sup>。鉴于此, 本文以聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(MPEGMAA)、烯丙基聚乙二醇(APEG)、马来酸酐(MAH)、AMPS 和 HEMA 为聚合原料, 合成出酯醚复配抗泥型聚羧酸系减水剂并对该减水剂的分子结构和抗泥机理进行了研究。该成果为抗泥型聚羧酸系减水剂的发展和推广提供了新方向和理论依据。

① 收稿日期: 2018-12-21

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2018MS05015); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY16337)。

作者简介: 吴凤龙(1982—), 男, 副教授, 硕士, 主要从事高分子建筑化工材料改性研究。

通信作者: 宋 瑾, 副教授, 博士。

# 1 实验部分

## 1.1 仪器与试剂

JJ-1100W 型精密增力电动搅拌器, 北京市永光明医疗器械有限公司; HH-2 型数显恒温水浴锅, 常州国华电器有限公司; WT600-3J 型蠕动泵, 上海越磁电子科技有限公司; JJ-5 型水泥胶砂搅拌机, 河北精威试验仪器有限公司; FTIR-7600 型红外光谱仪(KBr 压片), 天津港东科技发展股份有限公司; Rigaku-D max 2500 型 X 射线衍射(Cu 靶, 扫描速度 0.5°/min, 扫描角度 3~90°), 日本理学公司; SII TG/DTA 7300 型热重分析仪(载气空气, 温度范围室温至 800 °C, 升温速率 10 °C/min), 日本精工公司; AXIS Supra X 射线光电子能谱仪(MgKα 为激发源, C1s 光电子结合能 284.8 eV 对样品校正), 日本岛津公司; JSM-6700 型 Field Emission Scanning Electron Microscope 冷发射场扫描电子显微镜(样品经蒸馏水洗涤、过滤、干燥后观察并拍照), 日本电子公司.

APEG2000(AR)、MAH(AR), 天津市永大化学试剂有限公司; HEMA(AR)、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(AR)、NaOH(AR), 山西同杰化学试剂有限公司; FeSO<sub>4</sub>(AR)、30% 双氧水(AR)、巯基乙醇(AR), 天津市凯通化学试剂有限公司; AMPS(AR)、膨润土(AR), 上海阿拉丁试剂有限公司; MPEGMAA2000(自制). 普通硅酸盐水泥 42.5(TP), 内蒙古蒙西水泥股份有限公司.

## 1.2 复配减水剂的制备

移取 30% 的双氧水 143 μL 于 10 mL 水中, 记为滴定液 1; 称取 0.86 7 g FeSO<sub>4</sub> 溶于 100 mL 水中, 移取 10 mL 记为滴定液 2. 在装有搅拌器、冷凝管的四口烧瓶依次加入 20 g MPEGMAA, 2.42 g AMPS, 1.21 mL HEMA 和 10 mL 水, 将水浴锅升温至 56 °C, 搅拌溶解后通过蠕动泵同时滴加滴定液 1 和 2, 滴加时间 1 h, 恒温 4 h, 用 NaOH 浓溶液中和至 PH 值约为 7, 即得固含量为 45% 左右的淡黄色抗泥型聚酯类聚羧酸系减水剂, 记为 PC1.

将 0.579 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶于 20 mL 水中配成滴定液. 在装有搅拌器、冷凝管的三口烧瓶依次加入 20 g APEG, 1.66 g AMPS, 0.98 g MAH, 480 μL HEMA 和 14 mL 水, 将水浴锅升温至 65 °C, 搅拌溶解后通过蠕动泵滴加(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液, 滴加时间 2 h, 恒温 6 h, 用 NaOH 浓溶液中和至 PH 值约为 7, 即得固含量为 50% 左右的黄色抗泥型聚醚类聚羧酸系减水剂, 记为 PC2.

将 PC1 和 PC2 按固体质量比为 5 : 0, 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4, 0 : 5 配成质量分数为 40% 的复配母液. 聚合反应方程式如图 1 和图 2 所示.

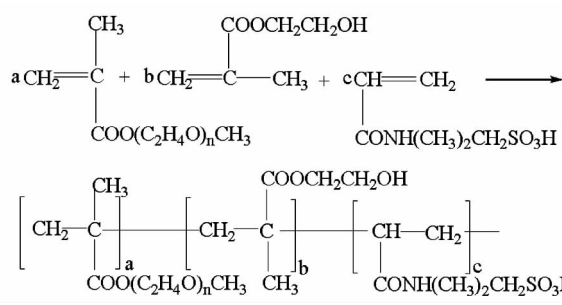


图 1 MPEGMAA-AMPS-HEMA 的合成反应方程式

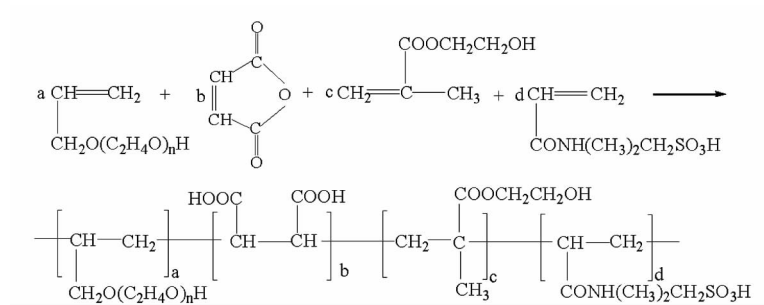


图 2 APEG-MAH-AMPS-HEMA 的合成反应方程式

### 1.3 减水剂分散性能测试

水泥净浆流动性测定: 根据 JC/T1083-2008《水泥与减水剂相容性试验方法》和 GB50119-2003《混凝土外加剂应用技术规范》, 水灰比为 0.29, 减水剂折固掺量为 1%, 膨润土掺量为水泥质量的 0.5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

对自制减水剂 PC1 和 PC2 进行 FTIR 表征, 如图 3 所示。

由图 3 可见:

1) PC1 谱线中, O—H 键伸缩振动峰:  $3\,447\text{ cm}^{-1}$ ; —CH<sub>3</sub> 对称伸缩峰:  $2\,896\text{ cm}^{-1}$ ; 羧酸酯中 C=O 键伸缩振动峰:  $1\,714\text{ cm}^{-1}$ ; —CH<sub>2</sub> 弯曲振动峰:  $1\,449\text{ cm}^{-1}$ ; C—N 键伸缩振动峰:  $1\,355\text{ cm}^{-1}$ ; 羧酸酯中 C—O—C 伸缩振动峰和 S—C 键面外摇摆振动峰:  $1\,289\text{ cm}^{-1}$ ; 脂肪醚 C—O—C 伸缩峰:  $1\,173\text{ cm}^{-1}$ ; O=S=O 的伸缩振动峰:  $1\,088\text{ cm}^{-1}$ , 故减水剂链段中含有酯基、氨基、磺酸基、羟基、醚键等基团。

2) PC2 谱线中, O—H 键伸缩振动峰:  $3\,447\text{ cm}^{-1}$ ; —CH<sub>3</sub> 对称伸缩峰:  $2\,921\text{ cm}^{-1}$ ; 羧酸及其酯中 C=O 键伸缩振动峰:  $1\,741\text{ cm}^{-1}$ ; —CH<sub>2</sub> 弯曲振动峰:  $1\,459\text{ cm}^{-1}$ ; C—N 键伸缩振动峰:  $1\,333\text{ cm}^{-1}$ ; 羧酸及其酯中 C—O—C 伸缩振动峰和 S—C 键面外摇摆振动峰:  $1\,240\text{ cm}^{-1}$ ; 脂肪醚 C—O—C 伸缩峰:  $1\,193\text{ cm}^{-1}$ ; O=S=O 的伸缩振动峰:  $1\,085\text{ cm}^{-1}$ , 故减水剂链段中含有酯基、羧基、酰胺基、磺酸基等官能团。

两条曲线在波数  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  至  $1\,700\text{ cm}^{-1}$  范围内 C=C 双键的特征峰很微弱, 表明减水剂中几乎没有聚合单体残留。

### 2.2 性能测试

为了获取减水剂复配方式的最佳组合, 对不同质量比酯醚减水剂的分散效果进行了复配实验, 结果如图 4 所示。

由图 4 可见: 随着  $m_{\text{pc1}}/m_{\text{pc2}}$  比值的减小, 醚类减水剂所占的质量增大, 水泥初始净浆流动度减小, 由 295 mm 减小至 271 mm. 说明酯类减水剂的分散性能优于醚类减水剂. 30 min 和 60 min 时, 不同质量比酯醚复配减水剂水泥净浆流动度均下降, 但酯类减水剂经时损失率较大 (7.46% 和 11.53%), 醚类减水剂经时损失率较小 (2.95% 和 5.90%), 说明醚类减水剂的保坍性能优于酯类减水剂. 当  $m_{\text{pc1}}/m_{\text{pc2}} = 2:3$  时, 水泥初始净浆流动度为 281, 30, 60 min 水泥净浆流动度为 273 mm 和 264 mm, 经时损失率为 2.85% 和 6.05%. 虽然该复配比的减水剂分散性能不如酯类减水剂, 但保坍性能优于酯类减水剂, 与醚类减水剂相差不多. 综合考虑, 最佳复配比例为:  $m_{\text{pc1}}/m_{\text{pc2}} = 2:3$ , 该复配比的减水剂在性能上具有良好的叠加效果。

### 2.3 抗泥机理

黏土按结构分为四类: 高岭石族、膨润石族、伊利石族和绿泥石族, 是与砂石伴生的多矿物集合体. 探究减水剂与黏土的相互作用机理及过程, 对减水剂是否具有抗泥性能具有理论指导意义. 以膨润土为掺料, 复配减水剂为外加剂, 将龄期为 7 d 的掺有膨润土和减水剂的水泥石、掺有减水剂的膨润土、掺有减水

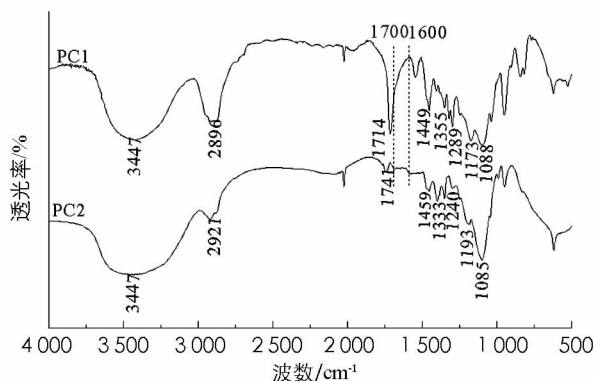


图 3 减水剂的红外光谱图

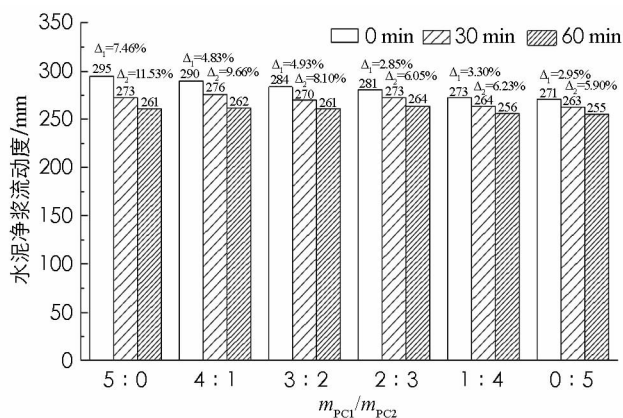
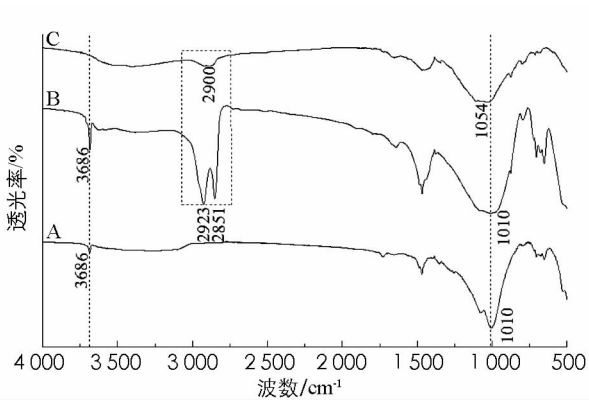


图 4 不同质量比酯醚复配减水剂对水泥净浆流动度的影响

剂的水泥石经蒸馏水洗涤、过滤、干燥后分别进行 FTIR、XRD、SEM、XPS 和 TG-DTG 分析, 结果如图 5—图 10.

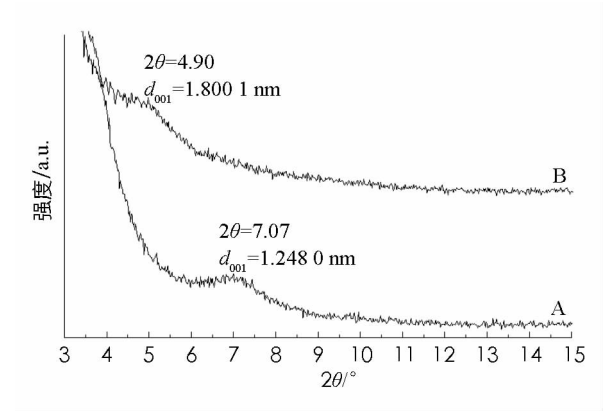
由图 5 可知,  $3\,686\text{ cm}^{-1}$  为 O—H 键伸缩振动峰,  $2\,923\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,900\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,851\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2$  反对称伸缩振动峰和  $-\text{CH}_3$  对称伸缩振动峰,  $1\,054\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,010\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O 的伸缩振动峰. 对比 3 条谱线, 主要特征峰位几乎未变, 表明减水剂的加入并不影响水泥和膨润土的结构; B 曲线和 C 曲线比 A 曲线多出了甲基和亚甲基的伸缩振动特征峰, 表明减水剂已进入水泥和膨润土内部<sup>[12-13]</sup>.

由图 6 可知, 减水剂处理膨润土前后  $d_{001}$  面衍射角  $2\theta$  由  $7.07^\circ$  变为  $4.90^\circ$ , 衍射角向低角度方向移动. 根据布拉格方程:  $2d\sin\theta=n\lambda$ , 算出膨润土层间距由  $1.248\,0\text{ nm}$  变为  $1.800\,1\text{ nm}$ , 增大了  $0.552\,1\text{ nm}$ , 说明自制减水剂以插层吸附的形式与膨润土作用<sup>[14-15]</sup>. 由图 7 可知, 两条曲线均有 5 种主要水化产物的特征峰存在, 峰位及峰型几乎未变. 但 A 曲线衍射峰强度高于 B 曲线、衍射峰个数多于 B 曲线, 说明减水剂延缓了水泥水化<sup>[16-17]</sup>. 由图 8 可知, 水泥石的扫描电镜照片可看到大量层状的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体, 掺有减水剂和膨润土水泥石的电镜照片可看到少量层状的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体和较多的 C—S—H 凝胶, 说明水化进程较慢<sup>[18-20]</sup>. 这与普通减水剂所起的作用是一样的, 复配减水剂并没有因膨润土的掺入而改变对水泥的水化作用.



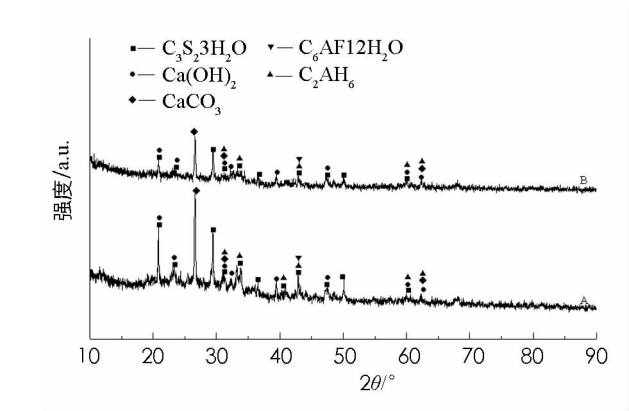
A: 膨润土; B: 掺有减水剂的膨润土;  
C: 掺有膨润土和减水剂的水泥石

图 5 水泥石和膨润土的红外光谱图



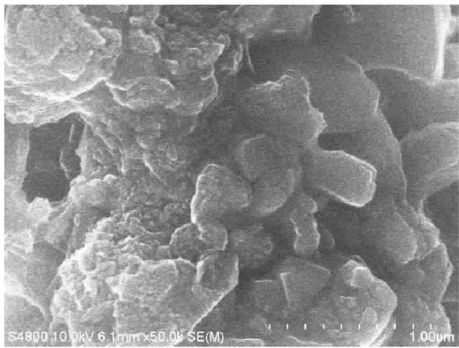
A: 膨润土; B: 掺有减水剂的膨润土

图 6 掺减水剂前后膨润土的 XRD 图

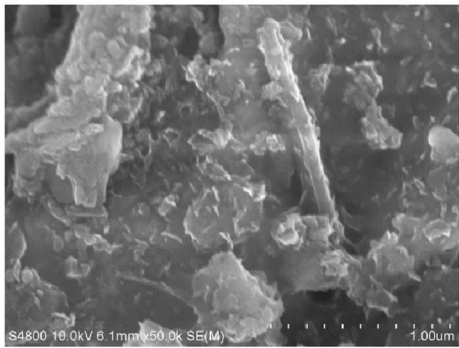


A: 水泥石; B: 掺有减水剂和膨润土的水泥石

图 7 水泥石的 XRD 图



(A) 水泥石



(B) 掺有减水剂和膨润土的水泥石

图 8 水泥石的 SEM 图

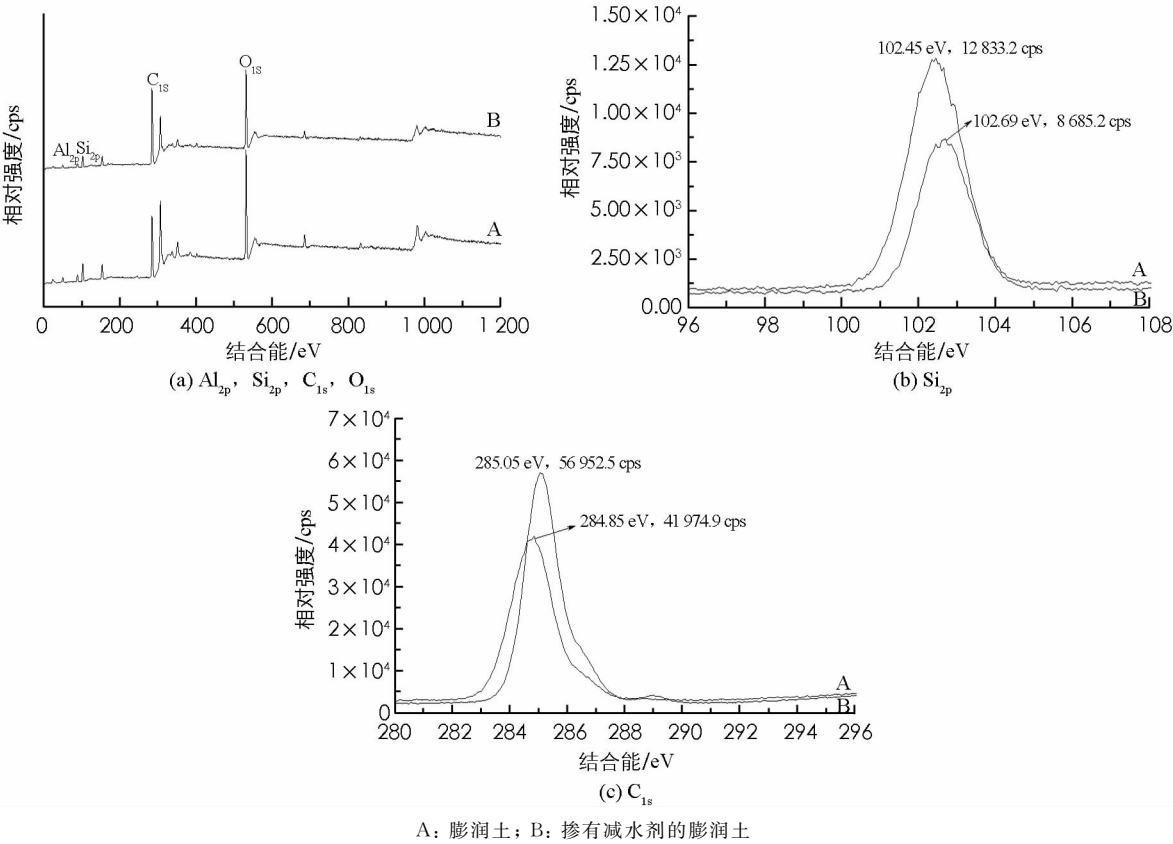


图 9 膨润土吸附减水剂前后的 XPS 图

由图 9(a)可知,减水剂在膨润土吸附前后各元素主峰的电子结合能无明显变化。由图 9(b)可知,由于减水剂分子中含有 C 元素,无 Si 元素,膨润土吸附减水剂后  $Si_{2p}$  的峰强度减弱,  $C_{1s}$  的峰强度增大。根据公式  $I = I_0 \exp \frac{-b}{\lambda}$ ,  $\lambda = 2170E^{-2} + 0.72(aE)^{\frac{1}{2}}$  和  $a^3 = \frac{10^{24}M}{\rho mN}$ , 可算出吸附膜厚度为 6.24 nm, 说明减水剂吸附在膨润土颗粒表面导致  $Si_{2p}$  的峰强度衰减<sup>[21]</sup>。综上所述,膨润土对复配减水剂的吸附包括插层吸附和表面吸附,由于复配减水剂在膨润土上吸附膜厚度大于普通聚羧酸系减水剂(一般为 2 nm)<sup>[6]</sup>, 该减水剂以表面吸附为主。

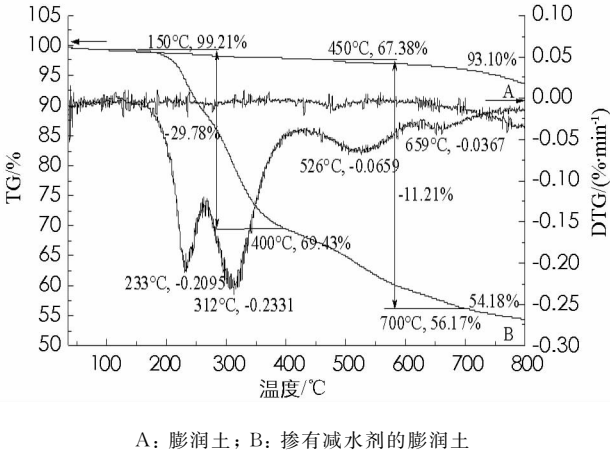


图 10 膨润土的 TG-DTG 曲线

由图 10 中 TG 曲线可知, A 曲线失重至 93.10%, 为膨润土脱除吸附水和结合水所致。B 曲线失重至 54.18%, A、B 曲线的失重差是由于膨润土所吸附的减水剂分解所致。由 DTG 曲线可知, 温度区间 150~400 °C, 该处吸热峰为 233 °C 和 312 °C, 为膨润土表面吸附的减水剂分解吸热峰, 质量损失了 29.78%; 温度区间 450~700 °C, 该处吸热峰为 526 °C 和 659 °C, 为膨润土层间吸附的减水剂分解吸热峰, 质量损失了 11.21%。由于温度区间 150~400 °C 的质量损失大于温度区间 450~700 °C 处的质量损失, 说明膨润土以表面吸附为主, 这与 XPS 的分析结果是一致的<sup>[9,22]</sup>。

3 结 论

1) 经自由基聚合得到聚酯型和聚醚型聚羧酸系减水剂, 当复配质量比为 2 : 3 时, 水泥初始、30 min

和 60 min 的净浆流动度分别为 281,273,264 mm,30 min 和 60 min 的经时损失率分别为 2.85% 和 6.05%,在性能上具有良好的叠加效果。

2) FTIR,XRD,SEM,XPS 和 TG-DTG 的分析结果表明,减水剂链段中含有酯基、羧基、酰胺基、磺酸基、羟基等官能团;减水剂的加入延缓 7 d 水泥水化,并不影响水泥和膨润土的结构;膨润土对其吸附以表面吸附为主,吸附层厚度 6.24 nm,以插层吸附为辅,层间距由 1.248 0 nm 变为 1.800 1 nm,增大了 0.552 1 nm。

## 参考文献:

- [1] LI Y, GUO H, ZHANG Y, et al. Synthesis of Copolymers with Cyclodextrin as Pendants and Its End Group Effect as Superplasticizer [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102(1): 278-287.
- [2] LV S, DUAN J P, GAO R J, et al. Effects of Poly(ethylene glycol) Branch Chain Linkage Mode on Polycarboxylate Superplasticizer Performance [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(12): 1596-1603.
- [3] XU H J, SUN S M, WEI J X, et al.  $\beta$ -Cyclodextrin as Pendant Groups of a Polycarboxylate Superplasticizer for Enhancing Clay Tolerance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(37): 9081-9088.
- [4] DALAS F, POURCHET S, NONAT A, et al. Fluidizing Efficiency of Comb-like Superplasticizers: The Effect of the Anionic Function, the Side Chain Length and the Grafting Degree [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 71: 115-123.
- [5] LEI L, PLANK J. A Concept for a Polycarboxylate Superplasticizer Possessing Enhanced Clay Tolerance [J]. Cement & Concrete Research, 2012, 42(10): 1299-1306.
- [6] PLANK J, SAKAI E, MIAO C W, et al. Chemical Admixtures-Chemistry, Applications and Their Impact on Concrete Microstructure and Durability [J]. Cement & Concrete Research, 2015, 78: 81-99.
- [7] 顾越,冉千平,舒鑫,等.硅烷改性聚羧酸减水剂对水泥-硅灰浆体分散性能影响及机理[J].功能材料,2015,46(12):12087-12091.
- [8] 黎桢君,鲍安红,饶凯,等.自保温混凝土-秸秆复合砌块热工性能研究[J].西南师范大学学报(自然科学版),2018,43(12):85-90.
- [9] 朱红姣.抗泥型聚羧酸盐减水剂的制备及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2017.
- [10] PLANK J, SACHSENHAUSER B. Experimental Determination of the Effective Anionic Charge Density of Polycarboxylate Superplasticizers in Cement Pore Solution [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(1): 1-5.
- [11] NG S, PLANK J. Interaction Mechanisms Between Na Montmorillonite Clay and MPEG-Based Polycarboxylate Superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(6): 847-854.
- [12] 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.
- [13] 朱红姣,张光华,何志琴,等.抗泥型聚羧酸减水剂的制备及性能[J].化工进展,2016,35(9):2920-2925.
- [14] 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.
- [15] 吴笑梅,牛向原,高强,等.含 AMPS 组元的聚羧酸减水剂对黏土敏感性的研究[J].建筑材料学报,2018,21(1):15-19,25.
- [16] 马保国,谭洪波,许永和,等.不同减水剂对水泥水化的作用机理研究[J].混凝土与水泥制品,2007(5):6-8.
- [17] 吴凤龙,宋瑾,鲁聿伦,等.MPEGMAA/G-570/DEM/AMPS 新型酯类聚羧酸系减水剂的制备[J].合成化学,2017,25(11):942-947.
- [18] 张昌辉,李姣,雷莉娜,等.MAPEG-HEA-SMAS 三元共聚物高效减水剂的制备与性能[J].精细化工,2013,30(5):585-590.
- [19] 丁国庆,蒋林华,张继尹.膨润土对硅酸盐水泥水化硬化的影响[J].武汉理工大学学报,2012,34(4):20-23,41.
- [20] 蒋林华,王涛,丁国庆,等.膨润土水泥砂浆性能及机理研究[J].新型建筑材料,2012,39(4):48-53.
- [21] 郑大锋,邱学青,楼宏铭.XPS 测定减水剂吸附层厚度[J].化工学报,2008,59(1):256-259.
- [22] 谭洪波,李信,马保国,等.蒙脱石与聚羧酸减水剂的插层反应机理[J].武汉理工大学学报,2015,37(11):26-31.

# On Synthesis of Polyester-Type and Polyether-Type Composite Superplasticizer with Clay Tolerance and Action Mechanism of Bentonite

WU Feng-long<sup>1</sup>, SONG Jin<sup>2,3</sup>

1. Department of Ecology and Resource Engineering, Hetao College, Bayannur, Inner Mongolia 015000, China;

2. Department of Agriculture, Hetao College, Bayannur, Inner Mongolia 015000, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineer, Inner Mongolia University, Hohhot 010000, China

**Abstract:** The compound cement water reducing agent with anti-clay was synthesized with home-made polyester type (PC1) and polyether type (PC2) as raw material. The influence of mix ratio of PC1 and PC2 on the dispersing performance was systematically researched. The molecular structure and antifouling mechanism of water-reducing agent were analyzed by FTIR, XRD, SEM, XPS and TG-DTG. The test results show that the water reducing agent chain segment containing ester base, carboxyl group, amide group, amino sulfonic acid, hydroxyl base and other functional groups. When the mix ratio of PC1 to PC2 is 2 : 3, the initial cement slurry fluidity is 281mm; the fluidity loss rates for 30 min and 60 min are 2.85 % and 6.05 %. The compound water reducing agent can delay the cement hydration within 7 d. Besides, the adsorption of bentonite is dominated by surface, and the thickness of the adsorption layer is 6.24 nm. The inter-stratum adsorption is assistant, and the layer spacing changes from 1.248 0 nm to 1.800 1 nm, increasing 0.552 1 nm.

**Key words:** polycarboxylate water-reducer; synthesis; antifouling mechanism; bentonite

责任编辑 汤振金