

# 抗絮凝型聚羧酸减水剂的研究与制备

荐 凯<sup>1</sup>, 钱 航<sup>1</sup>, 于 浩<sup>2</sup>, 胡凯伟<sup>2</sup>, 杨维本<sup>1</sup>

(1.南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210023)

(2.江苏博思通新材料有限公司,江苏 南京 210000)

**[摘要]** 絮凝剂聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM) 是机制砂生产过程中使用的添加剂,其残留会影响混凝土外加剂的性能。采用新型聚醚大单体 (diethylene glycol polyethylene glycol vinyl ether, GPEG) 与丙烯酸、2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙基酯磷酸酯等小单体共聚合反应,合成具有抗絮凝性能的减水剂 D-PCE;通过对聚合过程中酸醚比、磷酸基团用量、链转移剂用量、氧化剂用量、还原剂用量、反应温度与加料时间等影响因素的系统优化,并将最优抗絮凝型减水剂与市售减水剂进行应用对比研究,制备了具有较好的流动性和保持性的抗絮凝型聚羧酸减水剂;采用红外光谱与<sup>1</sup>H 核磁共振光谱探究了合成产物的结构与反应机制。研究结果对解决含有絮凝剂 PAM 的水泥砂浆高效率使用问题有支撑作用。

**[关键词]** 聚羧酸减水剂,抗絮凝,絮凝剂,聚丙烯酰胺,磷酸基团

**[中图分类号]** TU528.042.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2025)01-0030-08

## Research and Preparation of Anti-Flocculation Polycarboxylate Superplasticizer

Jian Kai<sup>1</sup>, Qian Hang<sup>1</sup>, Yu Hao<sup>2</sup>, Hu Kaiwei<sup>2</sup>, Yang Weiben<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2.Jiangsu Bositong New Materials Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

**Abstract:** Polyacrylamide (PAM) is an additive used in sand production. Its residue interferes with the performance of concrete admixtures. A new polyether macromonomer (diethylene glycol polyethylene glycol vinyl ether, GPEG) is used to react with small monomers such as acrylic acid, 2-methyl-2-acrylate-2-hydroxyethyl ester phosphate, etc., to synthesize D-PCE, an anti-flocculating polycarboxylate superplasticizer. Through the systematic optimization of the acid to ether ratio, phosphate group dosage, chain transfer agent dosage, oxidant dosage, reductant dosage, the reaction temperature and the feeding time in the polymerization process, the optimal anti-flocculation superplasticizer is compared with the commercially available superplasticizer. The structure and reaction mechanism of the synthesized products are investigated by infrared spectroscopy and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The results show that the anti-flocculating superplasticizer has better fluidity and retention in cement mortar containing flocculant PAM than the commercially available superplasticizer.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer, anti-flocculation, flocculant, polyacrylamide, phosphate group

减水剂是混凝土外加剂的一种,可单独使用或与其他组分复合使用,目前已开发出三代减水剂。第一代和第二代分别是木质素磺酸盐减水剂<sup>[1]</sup>和萘系减水剂<sup>[2]</sup>,第三代聚羧酸系减水剂在上世纪 80 年代问世,极大地改善了混凝土的工作性能,具备广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>。

砂石是混凝土的细骨料,在混凝土体积中约占 20%~40%,主要用于填充粗骨料的空隙和优化骨料级配等。由于受天然砂资源的制约,机制砂逐渐成为建设用砂的主流<sup>[5-6]</sup>。为了提升砂石品质与性能,砂石生产企业会通过水洗来降低机制砂石中的泥粉含量,从而提高砂石品质<sup>[7-10]</sup>。因水洗过程中产生的污水禁止外排,企业通常将絮凝剂 PAM 处理后的污水反复使用,导致絮凝剂过量残留在机制砂中,严重影响混凝土的性能,甚至导致工程质量事故发生<sup>[11-12]</sup>。

研究表明,絮凝剂的含量过高会显著降低水泥浆体的流动性和混凝土的坍落度。这是因为絮凝剂增加了混凝土的黏度,影响了其内部流动<sup>[9,13-15]</sup>。目前,尽管大量研究关注了絮凝剂对混凝土性能的影响,但对该问

收稿日期:2024-01-29.

基金项目:国家自然科学基金项目(52070100).

通讯作者:杨维本,博士,教授,博士生导师,研究方向:减水剂等功能材料在资源化领域的应用. E-mail: yangwb007@njnu.edu.cn

题解决措施的研究却相对有限. 王国锋等<sup>[16]</sup>通过在输送过程中使用低压汞灯对传送带上的机制砂进行照射,并向搅拌机内加入硫酸锌与机制砂进行复配湿拌混匀,以此降解拌制混凝土中水洗机制砂残留絮凝剂. 然而,这种降解方法会引入额外的重金属杂质,给环境安全带来不利因素. 为解决絮凝剂 PAM 对混凝土性能的影响,本文拟选用新型聚醚大单体 GPEG 与丙烯酸、2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙基酯磷酸酯等小单体反应合成抗絮凝型减水剂 D-PCE,对聚合过程中影响减水剂性能的关键影响因素(如酸醚比、磷酸基团用量、链转移剂用量、氧化剂用量、还原剂用量、反应温度与加料时间等)进行系统研究;采用红外光谱图与<sup>1</sup>H 核磁共振光谱探究合成产物的结构与潜在的反应机制,并以此指导筛选最佳反应条件,通过在优化条件下合成的抗絮凝型减水剂与市售减水剂进行性能对比,探索解决减水剂使用过程中所面临的絮凝剂干扰问题.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及材料

二乙二醇聚乙二醇乙烯基醚大单体(GPEG-3000),工业级,上海东大化学有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙基酯磷酸酯(HEMAP),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,质量浓度为 27.5%),工业级,阿拉丁试剂(上海)有限公司;E51 型还原剂,工业级,德国布吕格曼公司;七水合硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),分析纯,上海麦克林生物化学有限公司;巯基丙酸(MPA),分析纯,上海麦克林生物化学有限公司;阴离子聚丙烯酰胺(PAM,分子量 1200 万),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;高性能聚羧酸减水剂(PCE-37,固含量 45%),江苏博思通新材料有限公司;海螺水泥(P.O42.5R),海螺水泥股份有限公司;标准砂,细度模数 2.7(含泥量不超过 0.20%),江苏博思通新材料有限公司.

### 1.2 实验仪器

数显恒温水浴锅(HH-4)、四口圆底烧瓶(500 mL)、温度计、聚四氟乙烯搅拌桨,南京嘉美伦科学仪器有限公司;自动滴加仪(ZD2000 型),武汉科技前本恒科技有限公司;电子天平(EL-204),瑞士梅特勒-托利多公司;胶砂搅拌机(JJ-5)、净浆搅拌机(NJ-160),无锡市鼎立建材仪器厂;傅立叶红外光谱仪(VECTOR-22 型)、核磁共振光谱仪(AVANCE 400 MHz),德国 Bruker 公司.

### 1.3 合成工艺

在装有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的四口烧瓶中加入一定质量的大单体 GPEG 和去离子水,搅拌至单体完全溶解. 将一定质量的丙烯酸和磷酸酯单体溶解于水中作为 A 料. 将一定质量的巯基丙酸和 E51、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 溶解于水中作为 B 料. 加入一定质量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液于底料溶液(GPEG+去离子水)中,搅拌 5 min 后,开始滴加 A 料和 B 料,一段时间后,待 A 料和 B 料滴加完,仍保持体系在一定温度条件下继续反应一段时间,待反应结束后使用质量分数为 30%的氢氧化钠溶液将产品 pH 调节为 6~7,得到固含量为 45%的透明粘稠状聚羧酸减水剂.

### 1.4 性能表征与测试

(1)水泥净浆流动度. 按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性实验方法》,采用 P.O42.5R 水泥测定其净浆流动度,水胶比为 0.29,减水剂折固掺量为水泥质量的 0.2%,分别记录初始净浆流动度和 1 h 后的净浆流动度<sup>[17]</sup>.

(2)胶砂相容性实验. 参照 GB 50119—2013《混凝土外加剂应用技术规范》中的试验步骤对减水剂进行胶砂性能表征. 水胶比为 0.43,减水剂折固掺量为水泥质量的 0.2%,测试其水泥胶砂流动度,分别记录初始净浆流动度和 1 h 后的净浆流动度. 其中胶砂配合比如表 1 所示.

(3)傅里叶红外光谱. 将合成的聚羧酸减水剂采用真空冷冻干燥箱进行干燥,将干燥的样品与 KBr 混合后压片,采用傅里叶变换红外光谱仪测定 500~4 000 cm<sup>-1</sup>的吸收波长.

(4)<sup>1</sup>H 核磁共振光谱. 将合成的减水剂样品置于核磁管中,以重水(D<sub>2</sub>O)进行溶解,采用核磁共振波谱仪测定减水剂的核磁共振氢谱.

表 1 胶砂配合比

Table 1 Cement paste mix proportions

用料	海螺水泥	标准砂	水
用量/g	576	1 204	250

## 2 结果与讨论

### 2.1 配方对减水剂性能的影响

#### 2.1.1 酸酐比、磷酸基团用量对减水剂性能的影响

在聚羧酸减水剂合成中,酸酐比是决定减水剂性能的关键因素. 在保持其他条件不变的情况下,研究不同酸酐比对减水剂分散性的影响. 如图 1(a) 所示,随着酸酐比增加,水泥浆体的流动性先升高后降低. 当酸酐比为 4.5 时,减水剂的分散性达到最佳状态,其 1 h 后的流动度损失达到最小. 这是因为酸酐比会改变减水剂分子结构中的羧基密度,从而影响其在水泥表面的吸附能力. 随着酸酐比增大,其主链上的羧基密度增加,能提供更多锚固基团,促进减水剂在水泥颗粒上的吸附,从而提高初始分散效果<sup>[18-19]</sup>. 然而,羧基含量过高会使分子链因为氢键的作用发生卷曲,减少与水泥颗粒的接触面积<sup>[20]</sup>,最终导致水泥净浆的分散性降低和流动性减小.

磷酸基团因带有双负电荷,能迅速吸附于带正电的水泥颗粒表面,通过静电斥力促使水泥颗粒扩散<sup>[21-23]</sup>. 随着时间推移,在水泥浆体的碱性环境下,不饱和磷酸单酯中的酯键水解,产生游离的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}$ .  $\text{PO}_4^{3-}$  与水泥表面矿物或水化产物反应,形成难溶的磷酸盐层,阻止水分子进入水泥颗粒,减缓水化速度,起到分散作用. PCE 在分解出  $\text{PO}_4^{3-}$  时也会释放羧酸根离子到水泥中,两者共同作用于水泥浆体,提高其流动性. 然而,过量的不饱和磷酸单酯会产生链转移作用,增加减水剂的阴离子电荷密度,降低支链密度和空间位阻效应,从而削弱 PCE 的功能<sup>[24-26]</sup>. 如图 1(b) 所示,磷酸酯的最佳用量为大单体质量的 4.5%.

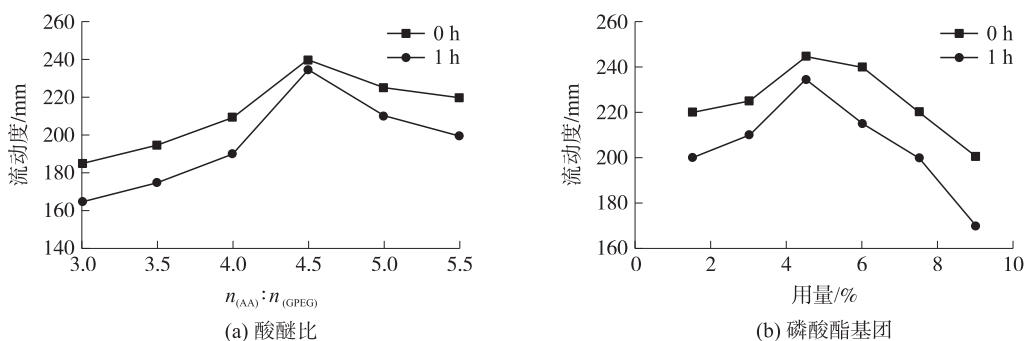


图 1 酸酐比和磷酸酯基团对减水剂性能的影响

Fig. 1 Effect of acid-ether ratio and phosphate group on the performance of PCE

#### 2.1.2 链转移剂、氧化剂及还原剂用量对减水剂性能的影响

本文通过改变链转移剂巯基丙酸的用量,研究其对减水剂性能的影响. 如图 2(a) 所示,不同添加量的链转移剂对减水剂的初始流动度有显著影响. 当链转移剂添加量为大单体质量的 0.2% 时,合成的减水剂粘度高,流动度差,初始流动度仅为 165 mm. 这是因为较少的链转移剂会导致反应产物聚合度高、分子量大,最终造成减水剂主链过长,部分链段分子构象容易发生缠绕、卷曲,锚固基团被包裹缠绕,降低了其对水泥颗粒的吸附效率和空间位阻效应,从而导致净浆流动度变小<sup>[27-28]</sup>. 随着链转移剂用量增加,流动度逐渐提高,在链转移剂投加量为大单体质量的 0.5% 时流动度达到最高. 用量继续增大会导致减水剂聚合度降低,分子量减小,主链过短,锚固基团变少,从而导致水泥分散性降低<sup>[29]</sup>. 这表明减水剂性能受主链长度的显著影响,主链过长或过短都会对性能产生负面影响.

在相同掺量条件下,使用不同量的氧化剂(过氧化氢)合成的减水剂具有不同的流动度. 聚羧酸减水剂的合成属于自由基聚合反应,其中氧化剂的用量决定了自由基的数量<sup>[30]</sup>. 当过氧化氢用量较少时,自由基生成较慢,导致减水剂分子量较大、结构不均匀. 随着过氧化氢用量增加,自由基生成加快,单体转化率增加,母液中减水剂的有效含量增加,从而减水效果增强. 然而,过多的过氧化氢会使自由基聚合过快,造成分子量降低、主链缩短,导致减水率降低<sup>[31-32]</sup>. 因此,如图 2(b) 所示,当过氧化氢占大单体质量的 1.8% 时,减水剂的流动性和保持性达到最佳状态.

从图 2(c) 中可以看出,随着还原剂 E51 用量的增加,减水剂的分散性先提升后降低,在用量为大单体质量的 0.25% 时,减水性能达到最佳. E51 主要降低生成自由基的活化能,用量较少时,会导致活化能不

足,影响减水剂分子量,进而影响性能.当用量过多时,E51 会与引发剂的自由基发生还原反应,减弱引发能力.

硫酸亚铁的加入旨在提高反应速率,通过与丙烯酸羧基( $-\text{COOH}^-$ )配位,增强碳碳双键活性,提升单体转化率.硫酸亚铁还能加速过氧化氢分解,快速生成活性自由基.当硫酸亚铁用量小于大单体质量的 0.03%时,由于其量较少,反应聚合效率降低,影响减水剂的分散能力<sup>[33]</sup>.当硫酸亚铁用量过高时,会导致单体自聚,降低减水剂性能.如图 2(d)所示,硫酸亚铁的最佳用量为大单体质量的 0.03%.

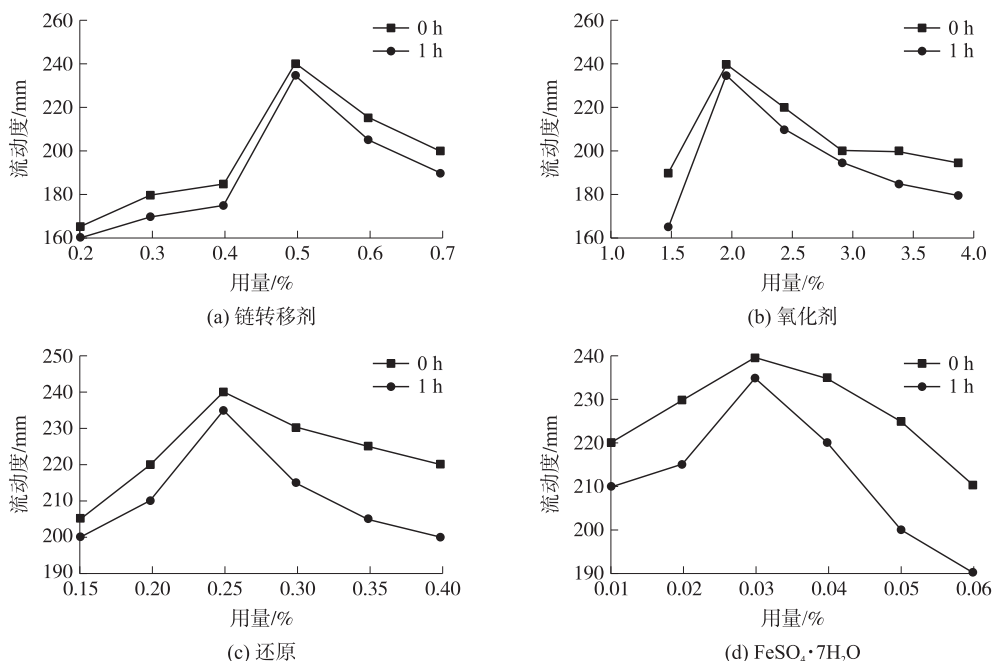


图 2 链转移剂、氧化剂、还原剂、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用量对减水剂性能的影响

Fig. 2 Effect of chain transfer agent dosage, oxidant dosage, reductant dosage, and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dosage on the performance of PCE

### 2.1.3 反应温度与加料时间对减水剂性能的影响

在自由基聚合反应中,除了需要满足动力学条件,还必须满足化学热力学中的吉布斯自由能条件( $\Delta H - T\Delta S = \Delta G < 0$ )以进行聚合.反应温度直接影响  $\Delta G$  值及引发剂的分解效率<sup>[34]</sup>.C—O 键与  $\text{CH}=\text{CH}$ —键的结合具有强烈的给电子效应,使大单体中的双键更易与丙烯酸等单体发生聚合.根据图 3(a),在 15 °C 下,D-PCE 可以成功聚合.当低于此温度时,由于温度低,自由基分解效率低,引发效率不足,吉布斯自由能未达到最佳值;在高于该温度时,温度过高会产生更多的自由基,导致原料发生暴聚或自聚,使得分子质量分布过于宽泛.这两种情况都会导致最终反应产物性能下降.

GPEG 是一种新型的 2+2+2 结构单体,与常见的大单体(如 HPEG、TPEG)相比,具有更高的双键活性,更易于聚合,因此聚合时间更短<sup>[35]</sup>.图 3(b)显示,当加料时间为 50 min 时,减水剂的分散能力达到最强.当加料时间不足 50 min 时,由于 GPEG 活性高,反应剧烈,容易引发单体自聚<sup>[36]</sup>,降低分散性能;当加

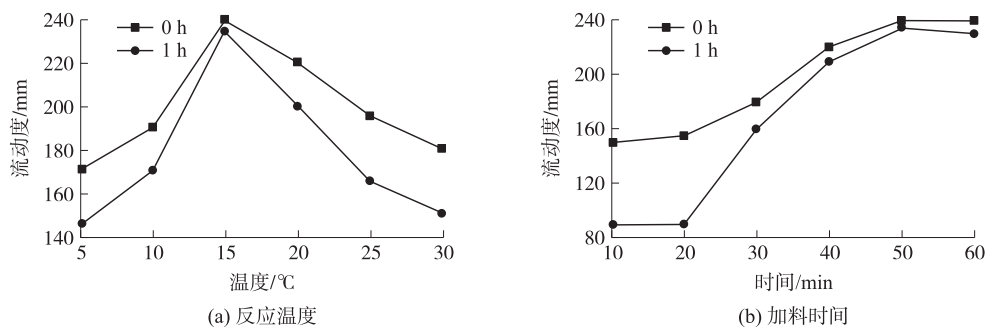


图 3 反应温度和加料时间对减水剂性能的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature and feeding time on the performance of PCE

料时间超过 50 min 时,会影响聚羧酸减水剂的聚合效率,导致分散性和保持性变差<sup>[37]</sup>.

2.2 材料表征

图 4(a)为所合成聚羧酸减水剂以及大单体 GPEG 的红外图谱. 在 3 455 cm<sup>-1</sup>处出现宽而强的峰,归属于与氢键相关的羟基 O—H,表明减水剂侧链末端的—OH 形成了大量分子内氢键;在 2 882 cm<sup>-1</sup>处为聚合物分子中甲基的 C—H 伸缩振动峰;1 469 cm<sup>-1</sup>处为—CH<sub>2</sub>—和—CH<sub>3</sub> 的反对称变形振动峰;1 354 cm<sup>-1</sup>处为—CH<sub>3</sub> 的对称变形振动峰;1 107 cm<sup>-1</sup>处为聚合物长侧链重复单元—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰;953 和 839 cm<sup>-1</sup>处为—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—中亚甲基的摇摆振动吸收峰. 与 GPEG 比,D-PCE 在 1 729 cm<sup>-1</sup>处出现磷酸酯侧链上酯基的 C=O 伸缩振动吸收峰. 红外光谱图的结果说明所有单体基本都参与聚合反应,与设计的合成结构一致.

图 4(b)为所合成减水剂的核磁共振氢谱图, $\delta$ =3.40~3.70 处为聚合物分子长侧链—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—的重复单元亚甲基中 H 的化学位移, $\delta$ =4.17~4.23 处为磷酸酯基上羟基中 H 的化学位移或聚合物长侧链末端羟基中 H 的化学位移,这表明该减水剂已成功合成.

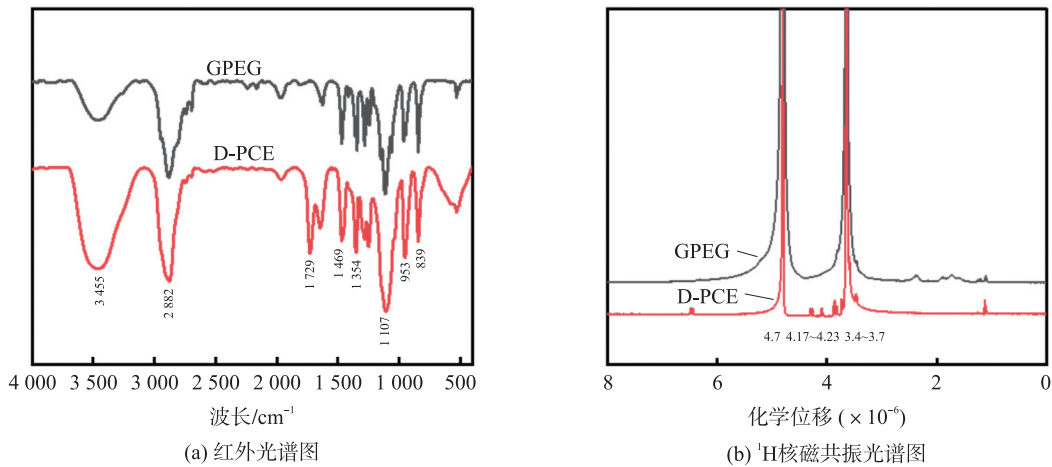


图 4 减水剂的红外光谱图和<sup>1</sup>H 核磁共振光谱图

Fig. 4 FTIR spectra and <sup>1</sup>H NMR spectra of polycarboxylate superplasticizer

2.3 D-PCE 抗絮凝性能的机理分析

Ma 等的研究发现<sup>[38]</sup>,絮凝剂能够像 PCE 那样吸附在水泥颗粒表面并起到增塑作用. 如图 5 所示,在 Ca<sup>2+</sup> 存在的条件下,絮凝剂与 Ca<sup>2+</sup> 结合后会发生卷曲交联,影响其吸附性能和构象行为. 这主要由三方面因素造成:首先,絮凝剂与减水剂在水泥颗粒表面发生竞争吸附,占据 PCE 的活性吸附点,限制了 PCE 的

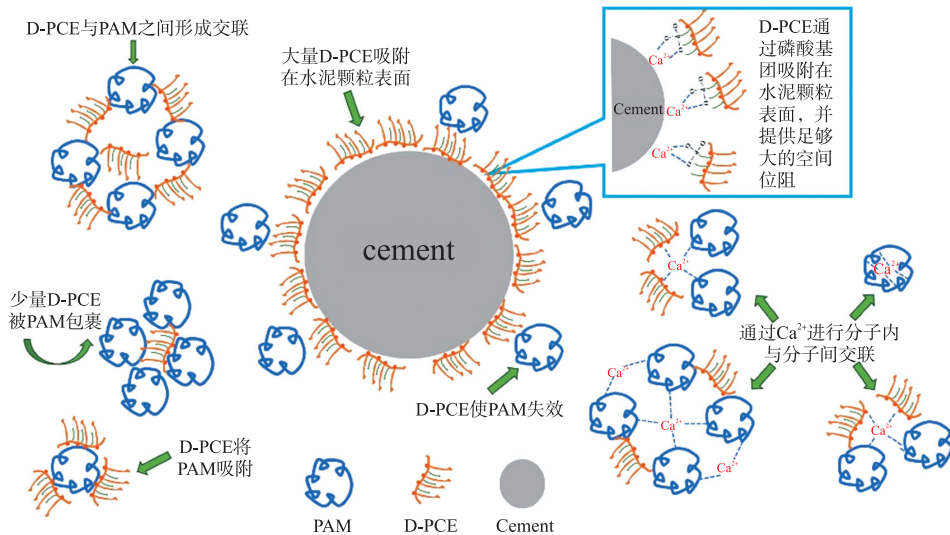


图 5 D-PCE 抗絮凝性能的机理分析

Fig. 5 Mechanism analysis of the anti-flocculation performance of D-PCE

充分利用<sup>[39-40]</sup>,同时也干扰了 PCE 的有效吸附量,削弱其分散效率<sup>[41-43]</sup>. 其次,PCE 会在絮凝剂的交联结构表面发生吸附,或通过与  $\text{Ca}^{2+}$  结合而被固定在结构内部,降低了 PCE 在水泥颗粒表面的吸附量和分散能力. 最后,水泥颗粒表面的 PCE 被絮凝剂的交联结构覆盖,从而削弱了 PCE 的活性,减少其分散效率.

本研究合成的 D-PCE 由于其分子结构中含有带双负电荷的磷酸基团,其吸附能力强于  $-\text{COO}^-$ ,能迅速吸附水泥颗粒表面的  $\text{Ca}^{2+}$ ,在水泥颗粒相互靠近时产生静电斥力,促进扩散. D-PCE 能够优先于絮凝剂 PAM 吸附在水泥颗粒上,显著提升混凝土的分散性能. 此外,磷酸基团的空间位阻较大,可占据水泥表面的其他吸附活性点,增加减水剂与聚丙烯酰胺絮凝剂在水泥表面的竞争吸附概率,从而降低絮凝剂的影响,最终达到抗絮凝的作用.

## 2.4 对采用最佳合成工艺合成的减水剂的性能测定

根据以上分析,在 15 ℃ 条件下,酸醚比为 4.5:1,氧化剂用量为大单体质量的 1.8%,还原剂 E51 用量为大单体质量的 0.25%,硫酸亚铁用量为大单体质量的 0.03%,链转移剂用量为大单体质量的 0.5%,磷酸酯单体用量为大单体质量的 4.5%,加料时间为 50 min,合成得到抗絮凝型聚羧酸减水剂. 对合成的抗絮凝型聚羧酸减水剂进行胶砂相容性实验,结果如图 6 所示.

由图 6 可知,合成的减水剂与市售减水剂相比,无论有无絮凝剂,其初始减水率均高于市售减水剂,且保坍能力持久. 在 30 min 后添加絮凝剂与不添加絮凝剂的流动度几乎持平,说明添加絮凝剂后对合成的减水剂影响不大,这表明合成的减水剂具有抗絮凝性能.

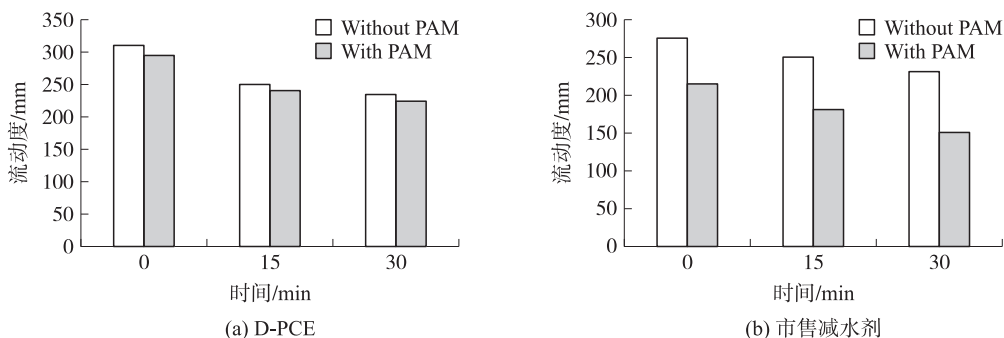


图 6 不同减水剂对含有 PAM 砂浆流动度的影响

Fig. 6 Effect of different PCEs on the fluidity of mortar containing PAM

使用维卡仪检测市售减水剂与 D-PCE 水泥浆体的凝结时间,结果如表 2 所示. 基准水泥浆体的初凝时间为 242 min,终凝时间为 303 min;市售减水剂的初凝时间比基准水泥浆体延长 33 min,终凝时间延长 82 min;D-PCE 的初凝时间比基准水泥浆体延长 94 min,终凝时间延长 103 min. 两种减水剂均提高了水泥浆体的初凝和终凝时间,且 D-PCE 的抗絮凝效果强于所使用的市售减水剂,这是因为 D-PCE 中含有磷酸酯基团,在水泥水化过程中延长了凝结时间,为混凝土的运输提供了便利.

表 2 抗絮凝型聚羧酸减水剂对水泥浆体凝结时间的影响

Table 2 The influence of D-PCE on the setting time of cement slurry body

样品	掺加剂量/%	初凝时间/min	增加值/min	终凝时间/min	增加值/min
基准水泥浆体	—	242	—	303	—
市售减水剂	0.1	275	33	385	82
D-PCE	0.1	336	94	406	103

使用 1% 的絮凝剂 PAM 代替标准砂,即以 13.5 g 的 PAM 来取代相同质量的标准砂,以此来检验含絮凝剂混凝土的抗折强度和抗压强度,其中减水剂的折固掺量为 0.15%,在标准养护条件下养护 3、7、28 d,实验结果如图 7 所示. 与掺加聚羧酸系减水剂的水泥试件相比,仅添加 PAM 纯水泥浆体的早期抗压强度和抗折强度大大降低,其 1、3 和 7 d 抗压强度分别为 23.1、35.5 和 43.4 MPa,1、3 和 7 d 抗折强度分别为 4.83、5.26 和 6.97 MPa. 这是因为 PAM 的加入会使得水泥颗粒聚集在一起形成絮凝簇,使得水泥浆体中的自由水被困聚在水泥颗粒中不能释放出来,从而延缓了水泥的水化,使水泥的早期强度大大降低. 当加入市售减水剂后,水泥试件的早期抗压强度与抗折强度有所提高,但提升幅度并不大,这是因为市售减水剂的加入会在一定程度上提高水泥浆体的流动性,将部分团聚在一起的水泥颗粒分散开来,释放出部分自由

水,但 PAM 对水泥颗粒的吸附能力要远远大于市售减水剂,因此抗压强度与抗折强度的提升幅度并不明显. 加入 D-PCE 后,水泥试件的早期抗压强度与抗折强度大大提升,其 1、3 和 7 d 抗压强度分别为 39.4、51.2 和 66.9 MPa,1、3 和 7 d 抗折强度分别为 7.5、9.1 和 10.8 MPa. 这是因为 D-PCE 中的磷酸酯基团会与 PAM 发生竞争吸附,由于其本身带有两个负电荷,因此其与  $\text{Ca}^{2+}$  的结合能力优于 PAM,能将水泥浆体中的自由水释放出来,提高水泥浆体的分散性,增强其水化程度,提高水泥早期抗压强度与抗折强度.

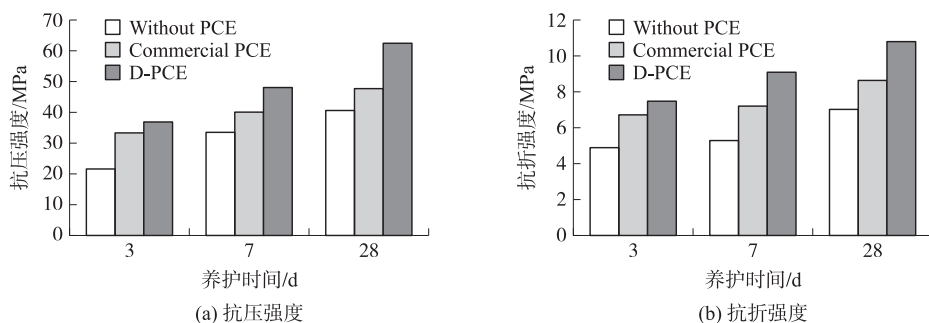


图 7 不同减水剂对含有 PAM 砂浆的抗压强度和抗折强度的影响

Fig. 7 Effect of different PCEs on the compressive strength and flexural strength of mortar containing PAM

### 3 结论

本文通过采用新型聚醚大单体 GPEG 与丙烯酸、2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙基酯磷酸酯等小单体反应,成功合成抗絮凝型减水剂 D-PCE,通过对聚合过程中各影响因素的系统优化,得到以下结论:

(1)通过研究确定了抗絮凝减水剂 D-PCE 的最佳工艺参数为:酸醚比为 4.5,链转移剂巯基丙酸用量为大单体质量的 0.5%,氧化剂过氧化氢用量为大单体质量的 1.8%,还原剂 E51 用量为大单体质量的 0.25%,硫酸亚铁用量为大单体质量的 0.03%,磷酸酯用量为大单体质量的 4.5%,反应温度为 15 °C,加料时间为 50 min.

(2)D-PCE 抗絮凝型减水剂中含有磷酸基团,磷酸根具有双负电荷,能迅速吸附在水泥颗粒表面,当水泥颗粒相互靠近时,静电斥力使其迅速扩散. D-PCE 能够优先于絮凝剂 PAM 吸附在水泥颗粒上,使得混凝土分散性能有较大提升.

(3)在最佳工艺条件下制备的抗絮凝减水剂 D-PCE 与市售减水剂相比,在含有絮凝剂 PAM 的水泥胶砂中具有较好的流动性及保持性,具有显著的经济效益.

### [参考文献] (References)

- [1] MEZHOV A, KOVLER K. Effect of sodium lignosulfonate superplasticizer on the early hydration of cement with different contents of cubic  $\text{C}_3\text{A}$  [C]//Proceedings of the 4th International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies (IMST 2019). Riga, Latvia: IOP, 2019.
- [2] 杨冲, 乔敏, 张敏, 等. 新型改性萘系减水剂的制备与性能研究[J]. 广东化工, 2019, 46(18): 37-39.
- [3] 温兆龙, 蒋元海, 刘洋, 等. 聚羧酸减水剂与水泥及矿物掺合料适应性研究[J]. 江苏建材, 2022(5): 12-13.
- [4] 陆智明, 仲以林, 张健. 几种减水剂的性能对比及应用[J]. 广东建材, 2013, 29(11): 18-20.
- [5] 潘祖伟, 刘艳云. 机制砂石粉含量对混凝土的强度影响[J]. 四川水泥, 2018(11): 324.
- [6] 江小红, 宋康, 张书博. 机制砂的发展及应用与存在问题探讨[J]. 甘肃科技, 2011, 27(1): 82-83.
- [7] 陈家珑. 我国机制砂行业的现状与展望[J]. 混凝土世界, 2011(2): 62-64.
- [8] 毛永琳, 朱江, 杨勇, 等. 机制砂中的石粉对水泥浆体流动性和干燥收缩的影响[J]. 混凝土, 2019(2): 76-79.
- [9] 彭文彬, 张荣华, 吴鑫. 高品质机制砂制备低胶材混凝土的试验研究[J]. 混凝土世界, 2021(10): 56-60.
- [10] 廉慧珍. 砂石质量是影响混凝土质量的关键[J]. 混凝土世界, 2010(8): 28-32.
- [11] 邱小云. 智能控制系统在砂石骨料行业中的应用[J]. 现代制造技术与装备, 2021, 57(2): 199-200.
- [12] 刘兴龙. 商品混凝土常见工程事故及分析[J]. 福建建材, 2020(2): 113-115.
- [13] 杨林, 李从号. 絮凝剂(PAM)对水泥(胶材)净浆及混凝土性能的影响[J]. 混凝土世界, 2021(4): 80-83.
- [14] 符惠玲, 仲以林, 韦朝丹, 等. 絮凝剂在机砂中的残留量对混凝土性能的影响[J]. 广东建材, 2020, 36(6): 10-12.

- [15] 夏国辉,毛永琳,张建纲,等. 聚丙烯酰胺对水泥浆体流动度的影响机理研究[J]. 混凝土与水泥制品,2023(7):35-38.
- [16] 王国锋,张华,郑宝春,等. 一种拌制混凝土中水洗机制砂残留絮凝剂的降解方法:中国,CN113336462A[P]. 2021-07-05.
- [17] ZHAI H X, MA Y F, ZHANG J, et al. Effect of clay content on plastic shrinkage cracking of cementitious materials[J]. Construction and Building Materials,2022,342:127989.
- [18] MATTHIAS W, LEI L. Influence of side chain length of MPEG-based polycarboxylate superplasticizers on their resistance towards intercalation into clay structures[J]. Construction and Building Materials,2021,281:122621.
- [19] ILG M, PLANK J. Non-adsorbing small molecules as auxiliary dispersants for polycarboxylate superplasticizers[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2020,587:124307.
- [20] 陈文林. 水泥粉煤灰稳定碎石基层配合比设计及施工[J]. 中国高新科技,2020(14):50-51.
- [21] STECHER J, PLANK J. Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters[J]. Cement and Concrete Research,2019,119:36-43.
- [22] VO M L, PLANK J. Dispersing effectiveness of a phosphated polycarboxylate in  $\alpha$ - and  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate systems[J]. Construction and Building Materials,2020,237:117731.
- [23] QI H H, TANG D J, MA B G, et al. Influence of  $H_3PO_4$  and  $H_2PO_4^-$  on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes[J]. Construction and Building Materials,2023,394:132062.
- [24] 解利荣,张光华,董勋,等. 不同磷酸酯单体的 EPEG 型聚羧酸减水剂的制备及抗泥性能[J]. 精细化工,2022,39(11):2371-2376.
- [25] 张志勇,杨勇,周栋梁,等. 含磷酸基团聚羧酸减水剂的合成及性能研究[J]. 新型建筑材料,2022,49(4):6-10.
- [26] 于连林,蔡庆杰,范雷,等. 含有磷酸官能团的聚羧酸减水剂的研究[C]//中国建材联合会混凝土外加剂分会第十三次会员代表大会论文集. 江门,中国:中国硅酸盐学会,中国建材联合会,2012.
- [27] ÖZEN S, ALTUN S G, MARDANI-AGHABAGLOU A. Effect of the polycarboxylate based water reducing admixture structure on self-compacting concrete properties:Main chain length[J]. Construction and Building Materials,2020,255:119360.
- [28] CHOMYN C, PLANK J. Impact of different synthesis methods on the dispersing effectiveness of isoprenol ether-based zwitterionic and anionic polycarboxylate(PCE)superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research,2019,119:113-125.
- [29] YANG H J, PLANK J, SUN Z P. Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions:Effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development[J]. Construction and Building Materials,2019,224:1018-1025.
- [30] ZHOU T F, DUAN H T, LI Z Z, et al. Synthesis of high concentration polycarboxylate superplasticizers via a photoinitiated one-pot method[J]. European Polymer Journal,2023,198:112435.
- [31] LI S M, PANG H, ZHANG J F, et al. Synthesis and performance of a novel amphoteric polycarboxylate superplasticizer with hydrolysable ester group[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2019,564:78-88.
- [32] XU Y R, LIU X, JIANG M H, et al. Effect of competitive hydrolysis of diester in polycarboxylate superplasticizer on the fluidity of cement paste[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2023,671:131691.
- [33] 曾珣,孙友,敖凡,等. 新型聚羧酸高性能减水剂的合成及分散性研究[J]. 山东化工,2021,50(19):12-13.
- [34] 胡娜,于佳,王庆丰,等. 高性能聚羧酸减水剂的常温合成及性能研究[J]. 广东建材,2023,39(2):2-5.
- [35] 刘冠杰,王自为,任建国,等. 聚羧酸减水剂聚醚大单体的应用研究进展[J]. 日用化学品科学,2018,41(10):13-16.
- [36] DINARI M, ROGHANI N. Effect of triazine based silane coupling agent modified LDH on the thermal and mechanical properties of PVC based nanocomposites[J]. Journal of Polymer Research,2021,28:320.
- [37] 范艳层,张宁,郝挺宇,等. 滴加工艺对聚羧酸减水剂分子构象及其性能的影响[J]. 新型建筑材料,2016,43(4):97-99.
- [38] MA B G, PENG Y, TAN H B, et al. Effect of polyacrylic acid on rheology of cement paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer[J]. Materials(Basel),2018,11(7):1081.
- [39] LI G X, HE T S, HU D W, et al. Effects of two retarders on the fluidity of pastes plasticized with aminosulfonic acid-based superplasticizers[J]. Construction and Building Materials,2012,26(1):72-78.
- [40] ZHANG G, LI G X, LI Y C. Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulphoaluminate cement[J]. Construction and Building Materials,2016,126:44-54.
- [41] PLANK J, WINTER C. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface[J]. Cement and Concrete Research,2008,38(5):599-605.
- [42] LESAGE K, CIZER Ö, DESMET B, et al. Plasticising mechanism of sodium gluconate combined with PCE[J]. Advances in Cement Research,2015,27(3):163-174.
- [43] WU Y H, HE T S, SONG X F, et al. Effect of sodium gluconate on polynaphthalene sulfonate adsorption[J]. Advances in Cement Research,2011,23(5):249-254.

[责任编辑:严海琳]