

建筑用化学品

不同磷酸酯单体的 EPEG 型聚羧酸 减水剂的制备及抗泥性能

解利荣¹, 张光华^{1*}, 董勋², 王静¹, 张妍¹, 邢世强¹, 王少武¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中交二公局东萌工程有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 以乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚 (EPEG) 为大单体, 丙烯酸 (AA) 为小单体, 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯 (HEMAP) 或封端酰胺磷酸酯 (CAP) 为功能单体, 采用水溶液自由基共聚法合成了两种 EPEG 型抗泥型聚羧酸减水剂 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂。采用 FTIR、¹HNMR 对减水剂结构进行了表征, 通过水泥净浆流动度测试了合成的减水剂对水泥的分散性能以及抗泥性能, 并结合 XRD 和 XPS 探究了减水剂与水泥、蒙脱土之间的作用机理。结果表明, 当减水剂的折固掺量为水泥质量 0.2%, 蒙脱土替换 2% 水泥时, 掺 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 的抗泥性能优于 PCE-E (不加磷酸酯单体的产物)。XRD 结果说明, 蒙脱土与减水剂 PCE-EP₁、PCE-EP₂ 不存在插层吸附, 可以一定程度上降低蒙脱土对减水剂的负面影响, 从而提高该减水剂对含蒙脱土水泥的分散能力。

关键词: EPEG; 聚羧酸减水剂; 蒙脱土; 分散性; 抗泥性; 建筑用化学品

中图分类号: TU528.042.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2371-06

Preparation and anti-mud function of EPEG polycarboxylate superplasticizers with different phosphate monomers

XIE Lirong¹, ZHANG Guanghua^{1*}, DONG Xun², WANG Jing¹,
ZHANG Yan¹, XING Shiqiang¹, WANG Shaowu¹

(1. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Light Chemical Additives, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Zhongjiao Ergongju Dong Meng Engineering Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Two anti-mud ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether (EPEG) polycarboxylate superplasticizers PCE-EP₁ and PCE-EP₂ were synthesized *via* free radical copolymerization of large monomer, minor monomer acrylic acid (AA), functional monomers 2-hydroxyethyl methacrylate phosphate phosphate (HEMAP) or terminated amide phosphate ester (CAP) in aqueous solution, and characterized by FTIR and ¹HNMR for structural analysis. The dispersion and anti-mud performance of the synthesized water-reducing agent added to cement were then tested by the fluidity of cement paste, followed by exploration on the interaction mechanism between water-reducing agent and cement and montmorillonite through XRD and XPS. The results showed that when the content of water reducing agent was 0.2% of cement mass with 2% of cement replaced by montmorillonite, PCE-EP₁ and PCE-EP₂ displayed certain anti-mud function. Moreover, XRD results showed that there was no intercalation adsorption between montmorillonite and water-reducing agents PCE-EP₁ and PCE-EP₂, which could reduce the negative influence of montmorillonite on water-reducing agent to some extent, thus improving the dispersing ability of the water-reducing agent in cement containing soil.

Key words: EPEG; polycarboxylate superplasticizer; montmorillonite; dispersion; mud resistance; building chemicals

收稿日期: 2022-03-28; 定用日期: 2022-06-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220279

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31670596); 陕西省科技厅重点研发计划项目 (2021CGBX-22); 陕西省教育厅项目 (20JC005)

作者简介: 解利荣 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 200811024@sust.edu.cn. 联系人: 张光华 (1962—), 男, 教授, E-mail: zhanggh@sust.edu.cn.

1.3 聚合物结构表征

将合成减水剂分别置于截留相对分子质量为 8000~14000 的透析袋中透析 3 d, 放置于烘箱加热干燥 3 d, 得到提纯后聚合物样品。将重水 (D_2O) 作为溶剂, 测定核磁共振氢谱; 采用溴化钾压片法进行红外光谱分析。

1.4 净浆流动度测试

水泥净浆流动度按照 GBT8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试, 水灰质量比(简称水灰比 W/C)为 0.29, 减水剂折固掺量为水泥质量的 0.2%, 每隔 30 min 测定一次水泥净浆流动度, 测试时间为 120 min。

1.5 蒙脱土层间距测试

将蒙脱土用质量分数为 1% 的减水剂水溶液振荡 60 min 后离心, 将离心后固体在 105 °C 下烘干, 研磨后使用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试蒙脱土的层间距。测试条件: Cu 靶 K_{α} 线, 石墨单色器, 管电压为 40 kV, 管电流为 20 mA, 扫描范围为 $2^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 。层间距的计算方法如式 (1) 所示。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

式中: n 为衍射级数, X 射线 $n=1$; λ 为 X 射线的波长, nm; d 为晶面间距, cm; θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角, $^{\circ}$ 。

1.6 蒙脱土膨胀率测试

用稳定性分析仪测得透光率观察减水剂对蒙脱土的分散情况。将 0.5 g 蒙脱土用 30 g 减水剂溶液 (减水剂质量分数为 1%) 处理, 摇匀使溶液充分分散, 放入稳定性分析仪中测定样品 2 h 透光率, 用清水处理的蒙脱土作为对照样, 高度记为 100%, 根据参考文献^[14]计算减水剂的膨胀率。

1.7 吸附层厚度测试

将适量水泥和蒙脱土用质量分数为 1% 的减水剂溶液处理后, 在 105 °C 下烘干, 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试水泥和蒙脱土吸附减水剂后的吸附膜厚度, 以 Al K_{α} (1486.69 eV) 为激发源, 以 Si 元素为特征元素, 测定蒙脱土吸附聚羧酸减水剂 PCE-E、PCE-EP₁、PCE-EP₂ 前后的 Si 2p 光电子强度, 参考文献^[15-16]计算水泥或蒙脱土表面吸附膜厚度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为 3 种聚羧酸减水剂的红外图谱。以 PCE-E 为例, 2882 cm^{-1} 处为聚合物分子中亚甲基的 C—H 伸缩振动峰; 1729 cm^{-1} 处为羧酸根的 C=O 伸缩振动吸收峰; 1469 cm^{-1} 处为 $-CH_2-$ 和 $-CH_3$ 的反对称变形振动峰; 1354 cm^{-1} 处为 $-CH_3$ 的对称变形振动峰; 1284 cm^{-1} 处为聚合物长侧链末端 O—H 的

弯曲振动吸收峰; 1107 cm^{-1} 处为聚合物长侧链重复单元 $-CH_2CH_2O-$ 中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰; 953 和 839 cm^{-1} 处为 $-CH_2CH_2O-$ 中亚甲基的摇摆振动吸收峰。和 PCE-E 相比, PCE-EP₁ 在 3500 cm^{-1} 处出现羟基伸缩振动吸收峰、PCE-EP₂ 在 3500 cm^{-1} 处出现酰胺的 N—H 伸缩振动吸收峰, 两种磷酸酯侧链上酯基的 C=O 伸缩振动吸收可能在 1729 cm^{-1} 处与羧酸根 C=O 的伸缩振动吸收峰重合。1572 cm^{-1} 处为封端酰胺磷酸酯上两个 C=O 相互作用后的吸收峰。1650 cm^{-1} 左右 C=C 的伸缩振动峰消失, 说明所有单体基本参与聚合反应。以上结果可以说明 3 种减水剂均已成功合成。

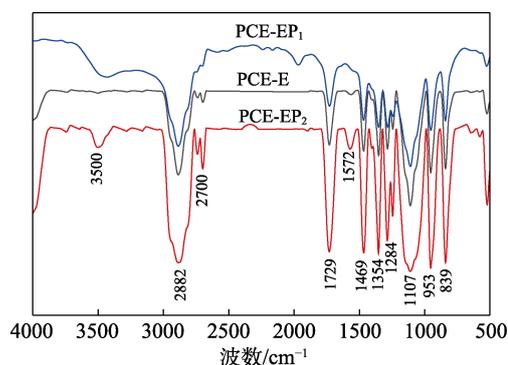


图 1 不同减水剂的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different polycarboxylates

图 2 为 3 种减水剂的核磁共振氢谱图, 溶剂为 D_2O 。 $\delta=1.62$ 处为聚合物主链亚甲基上 H 的化学位移, $\delta=2.27\sim 2.60$ 处为聚合物主链上次甲基 H 的化学位移, $\delta=3.40\sim 3.70$ 处为聚合物分子长侧链 $-OCH_2CH_2O-$ 的重复单元亚甲基 H 的化学位移, $\delta=4.17\sim 4.23$ 处为磷酸酯基上羟基 H 的化学位移或聚合物长侧链末端羟基 H 的化学位移, $\delta=5.00\sim 6.00$ 处不饱和碳上 H 质子信号消失, 表明 C=C 参与反应, 单体基本参与聚合; PCE-EP₁ 中, $\delta=8.00\sim 8.29$ 处峰归属于与 P 原子相连的羟基 H 原子; PCE-EP₂ 中, $\delta=8.0\sim 8.29$ 处归属于酰胺键上的 H 原子。因此, 3 种减水剂均已成功合成。

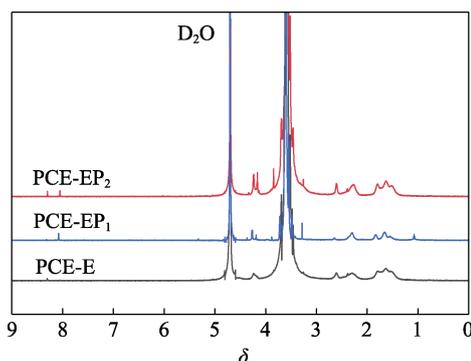


图 2 不同减水剂的 1H NMR 谱图

Fig. 2 1H NMR spectra of different polycarboxylates

2.2 净浆流动度实验

2.2.1 PCE-E 和市售 PCE-T 的净浆流动度比较

PCE-E 和市售 PCE-T 的净浆流动度比较见图 3。从图 3 可以看出,与市售减水剂 PCE-T 相比,PCE-E 减水剂的净浆流动度达到 290 mm,而市售减水剂只能达到 270 mm。在加入 2%蒙脱土(替换水泥质量的 2%为蒙脱土,下同)后 PCE-T 流动度由原来的 270 mm 降为 235 mm,流动度损失 35 mm,而 PCE-E 的流动度由原来的 290 mm 降为 260 mm,流动度损失 30 mm,说明 EPEG 单体合成出的减水剂相比于 TPEG 合成出的减水剂有一定的抗泥性能。由此可见,EPEG 大单体合成的减水剂有更好的和易性和一定的抗泥性。

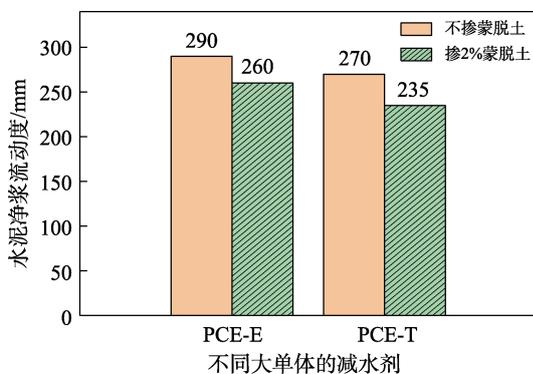


图 3 减水剂 PCE-E 和 PCE-T 的净浆流动度

Fig. 3 Fluidity of paste with superplasticizer PCE-E and PCE-T

2.2.2 两种磷酸酯单体最佳用量的考察

图 4 为两种不同磷酸酯功能单体用量对水泥净浆流动度的影响。

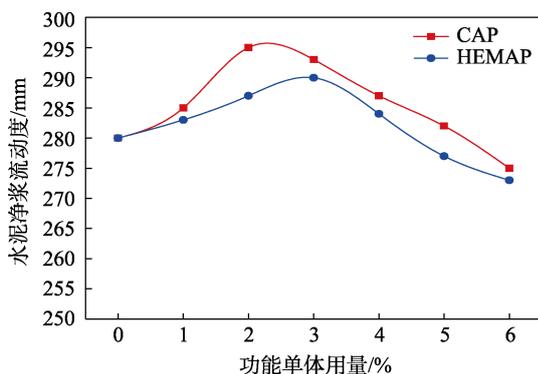


图 4 磷酸酯单体用量对水泥净浆流动度的影响

Fig. 4 Effect of phosphate monomer dosage on fluidity of cement paste

由图 4 可以看出,随着单体用量增加水泥浆体的流动度先增加后降低。当 CAP 用量为 2% (以 EPEG 和 AA 的总质量为基准,下同) 时合成的减水剂 PCE-EP₂ 流动度最大,达到 295 mm。而 HEMAP 的最佳用量为 3% (以 EPEG 和 AA 的总质量为基准,

下同) 时,合成减水剂 PCE-EP₁ 对水泥的分散效果最好,水泥的初始流动度达到 290 mm。这是因为水泥粒子表面有正电荷,磷酸根有两个负电荷,因此磷酸根能快速地结合在水泥粒子外表面,使水泥粒子被负电荷覆盖,当水泥粒子相互靠近时它们能够产生静电斥力使水泥粒子快速扩散^[17]。当磷酸酯单体用量过多时减水剂分散效果变差,可能是过量的磷酸酯基团产生链转移作用,导致减水剂结构和相对分子质量难以控制,降低了分散效果。

2.2.3 减水剂的流动度以及抗泥效果

图 5 为掺 2%蒙脱土前后的水泥净浆流动度 (CAP 用量为 2%,HEMAP 用量为 3%)。从图 5 可以看出,不掺蒙脱土时,添加两种功能单体的减水剂相对于普通减水剂 PCE-E 流动度都有所提高。这可能是因为磷酸基团带有两个负电荷,在与水泥相互作用时的静电作用有所提高导致流动度变大,分散效果较好。而 CAP 中由于带有两个磷酸酯基团,并且有酰胺基团与水作用形成氢键,形成水化膜,因此减水剂 PCE-EP₂ 的流动度最大,对水泥的分散效果最好。

当蒙脱土掺量为 2% 时,普通减水剂 PCE-E 流动度从 290 mm 降低到了 260 mm,流动度损失为 30 mm,由于泥的存在流动度大大降低。相较于普通 PCE-E,PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 在添加蒙脱土 2% 时,初始流动度分别为 275 和 280 mm,均高于 PCE-E,流动度损失均为 15 mm,远小于 PCE-E 的流动度损失,可以看出 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 都有一定的抗泥效果。这可能是因为磷酸酯基团在碱性环境的水泥中水解,从而游离的磷酸根离子和蒙脱土表面矿物形成了致密的磷酸盐层,阻止自由水进入蒙脱土中,使得自由水增加。在水泥水化时间为 1~2 h 之间,PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 的流动度也明显优于普通 PCE-E。这可能是因为功能单体中的酯键水解释放出羧酸基团,起到一定的缓释效果。

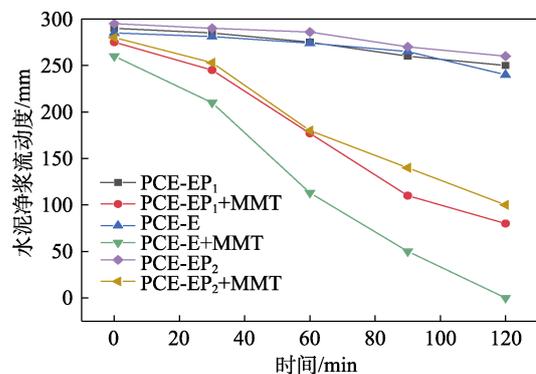


图 5 减水剂对含蒙脱土的水泥净浆流动度的影响

Fig. 5 Effect of superplasticizer on fluidity of cement paste containing montmorillonite

2.3 减水剂对蒙脱土层间距影响

图 6 为蒙脱土分别吸附纯水、减水剂 PCE-E、PCE-EP₁ (HEMAP 用量为 3%) 和 PCE-EP₂ (CAP 用量为 2%) 溶液后的 XRD 谱图。可以按照 Bragg 公式 [式 (1)] 计算出蒙脱土的层间距, 根据层间距变化判断减水剂是否插入蒙脱土层。蒙脱土经过纯水处理的层间距为 1.47 nm, 蒙脱土经过 PCE-E 处理后层间距略增大为 1.52 nm。这可能是因为梳型聚羧酸减水剂的侧链插层吸附进入蒙脱土层间导致层间距变大。而加入功能单体的减水剂 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 处理后蒙脱土层间距分别为 1.48 和 1.47 nm, 层间距并没有变大。这可能是因为磷酸酯基团在蒙脱土表面形成致密磷酸酯层, 阻止了水分子进入蒙脱土层间, 所以, 与经 PCE-E 处理蒙脱土相比, 层间距略微减小。

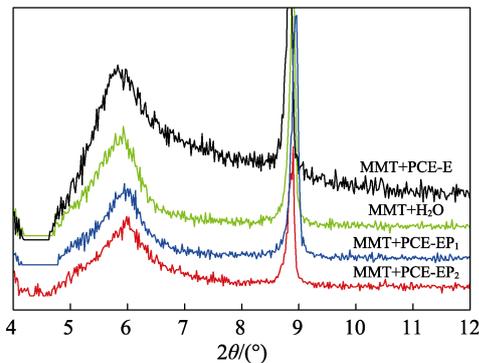


图 6 蒙脱土吸附减水剂后的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of MMT absorbing superplasticizer

2.4 减水剂对蒙脱土膨胀率的影响

由于蒙脱土层间分子力较弱, 因此在水中容易发生膨胀分散或者细化成小的蒙脱土颗粒, 吸附更多的减水剂和自由水, 使得减水剂更容易进行插层吸附。图 7 为蒙脱土在碱性条件下的透光率, 表 1 为通过沉降高度来计算的蒙脱土膨胀率, 其中, PCE-EP₁ 中 HEMAP 用量为 3%, PCE-EP₂ 中 CAP 用量为 2%。

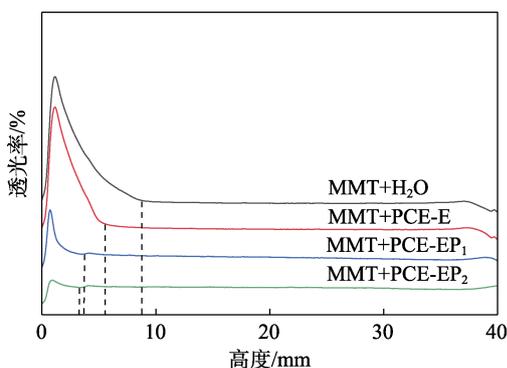


图 7 蒙脱土吸附减水剂后的透光率

Fig. 7 Light transmittance of montmorillonite after absorbing superplasticizer

从图 7 可以看出, 蒙脱土经过清水处理后的浊液区高度为 8.8 mm, 加入减水剂后的浊液区高度均小于空白组。表 1 显示, 加入减水剂 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 的膨胀率为 42% 和 36%, 防膨效果均优于 PCE-E 的 62%, 说明加入的减水剂能够抑制蒙脱土分散。这可能是由于磷酸酯层与蒙脱土表面的矿物形成的磷酸盐层阻止减水剂进行插层吸附, 减少水合作用, 抑制了蒙脱土水化膨胀分散。

表 1 蒙脱土吸附减水剂后的膨胀率

Table 1 Expansion rate of montmorillonite after absorbing superplasticizer

样品	浊液区高度/mm	膨胀率/%
MMT+H ₂ O	8.8	—
MMT+PCE-E	5.5	62
MMT+PCE-EP ₁	3.7	42
MMT+PCE-EP ₂	3.2	36

2.5 减水剂对水泥和蒙脱土吸附膜厚度的影响

由于减水剂中不存在 Si 元素, 水泥和蒙脱土中含有 Si 元素, 所以以 Si 元素作为特征元素计算减水剂处理蒙脱土后的吸附膜厚度。图 8 为水泥经过不同减水剂处理后的 XPS 图, 其中, PCE-EP₁ 中 HEMAP 用量为 3%, PCE-EP₂ 中 CAP 用量为 2%。从图 8 可以看出, 吸附了减水剂的水泥的 C 1s 峰都表现出不同程度的增加。这是因为减水剂中含有大量 C 元素。经过计算可知, PCE-E、PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 的水泥吸附膜厚度分别为 2.05、2.20 和 3.04 nm。可以看出, 减水剂 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 在水泥表面的吸附膜厚度较大, 这可能是磷酸酯在水泥的碱性环境下水解后与水泥表面的 Ca²⁺ 结合, 在水泥表面吸附能力较强, 因此吸附膜厚度较大。

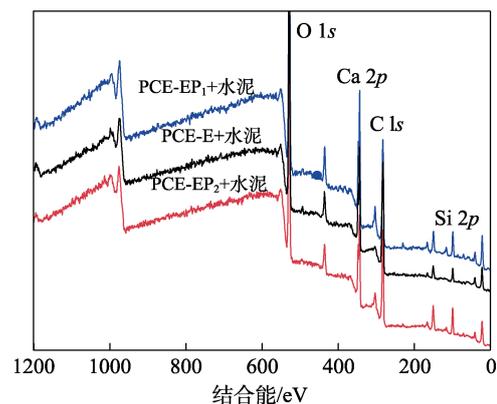


图 8 水泥经不同减水剂处理后的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of cement treated with different superplasticizers

图 9 为蒙脱土经不同减水剂处理后 XPS 图, 其中, PCE-EP₁ 中 HEMAP 用量为 3%, PCE-EP₂ 中 CAP 用量为 2%。图 9 显示, 蒙脱土经过 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 处理后 Si 2p 峰强度降低。经过计算可知, 吸附膜厚

度从小到大依次为 PCE-E、PCE-EP₁、PCE-EP₂，分别是 5.32、6.13、6.47 nm。减水剂 PCE-EP₂ 和 PCE-EP₁ 处理的吸附膜厚度大于经过减水剂 PCE-E 处理的吸附膜厚度，可能是因为磷酸酯基团所带负电荷比羧酸根多，更容易与蒙脱土表面的 Ca²⁺ 进行静电作用，与羧酸根形成竞争吸附。

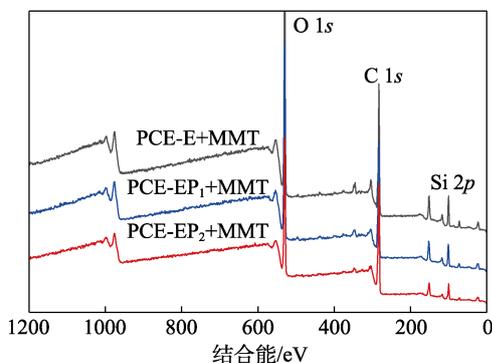


图 9 蒙脱土经不同减水剂处理后 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of montmorillonite treated with different superplasticizers

3 结论

(1) EPEG 大单体合成的减水剂 PCE-E 与市售 TPEG 大单体合成减水剂 PCE-T 相比，具有减水率高、流动性和抗泥性能好等优势。

(2) 合成 PCE-EP₂ 的 CAP 最佳用量为 2%，合成 PCE-EP₁ 的 HEMAP 最佳用量为 3%。掺入 2% 的蒙脱土后，合成的抗泥减水剂 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 都具有良好的抗泥性能。

(3) XRD 表明，两种抗泥减水剂与蒙脱土都没有进行插层吸附；XPS 表明，减水剂 PCE-EP₁ 和 PCE-EP₂ 对水泥和蒙脱土的吸附膜厚度都大于 PCE-E。这是因为磷酸根能与羧酸根形成竞争吸附，并且静电作用增加，从而提高了减水剂的分散性能。

综上所述，含磷酸酯基团的功能单体能够提高减水剂对水泥的分散性且具有一定的抗泥能力。

参考文献:

[1] MIAO C W (缪昌文), RAN Q P (冉千平), HONG J X (洪锦祥), *et al.* Present situation and developmental trends of polycarboxylate-type superplasticizers[J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2009, 28(11): 36-45, 53.

[2] WANG Z (王智), HU Q W (胡倩文), WANG Y (王应), *et al.* Interlayer absorption characteristics of montmorillonite to polycarboxylate

superplasticizer[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2013, 41(8): 1100-1104.

[3] TIAN R (田润), ZHANG Y X (张永兴), ZHOU S (周晟), *et al.* Progress of clay tolerance type polycarboxylic superplasticizers[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2020, 36(11): 175-182, 190.

[4] WU W (吴伟), LIU S Y (刘昭洋), YE Z (叶子), *et al.* Synthesis and characterization of phosphonate polycarboxylate superplasticizer with high adaptability[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2016, 43(8): 39-41, 57.

[5] ZHANG G H (张光华), WEI J (危静), CUI H Y (崔鸿跃). Effect of phosphate functional monomer on anti-clay properties of polycarboxylate superplasticizer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(6): 2364-2369.

[6] XU C H (徐春红), YUAN R H (袁荣辉). Study on the synthesis and performance of anti-mud polycarboxylate superplasticizer[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2018, 45(4): 81-82.

[7] LIU Z Y (刘尊玉), DU K L (杜可禄), HOU H H (侯欢欢). Studies on preparation and properties of anti-mud and viscosity-reducing polycarboxylate superplasticizer[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2020, 47(5): 138-141.

[8] LIU G J (刘冠杰), WANG Z W (王自为), REN J G (任建国), *et al.* Research progress in application of polycarboxylate superplasticizer polyether macromonomer[J]. *Detergent & Cosmetics (日用化学科学)*, 2018, 41(10): 13-16, 28.

[9] QIN X (秦鑫). Determination and analysis of reactivity ratio of two kinds of ether monomers with acrylic acid[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2019.

[10] LIU G, QIN X, WEI X, *et al.* Study on the monomer reactivity ratio and performance of EPEG-AA (ethylene-glycol monovinyl polyethylene glycol-acrylic acid) copolymerization system[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2020, 57: 1753537.

[11] CHEN Y C (陈玉超), LU C M (卢采梦), CHEN S W (陈绍伟), *et al.* Study on the synthesis and application performance of EPEG type polycarboxylate superplasticizer[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2021, 48(6): 78-82.

[12] ZHANG S M (张少敏). Low-temperature synthesis of polycarboxylate superplasticizer by using novel polyether macromonomer and its performance[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2020, 39(9): 2844-2848.

[13] ZHOU P Y (周普玉). Adsorption property of lignin and naphthalene dispersants on coal-water interface[J]. *New Building Materials (新型建筑材料)*, 2019, 46(4): 113-116.

[14] WANG S (王爽). Synthesis of gemini quaternary ammonium salt and improvement of mud resistance of polycarboxylate[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2019.

[15] ZHOU M S (周明松), QIU X Q (邱学青), YANG D J (杨东杰). Adsorption property of lignin and naphthalene dispersants on coal-water interface[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2008, 29(5): 987-992.

[16] ZHENG D F (郑大锋), QIU X Q (邱学青), LOU H M (楼宏铭). Measurement of adsorption layer thickness of water reducer by using XPS[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2008, 59(1): 256-259.

[17] WANG P H (王培红). Study on the synthesis process of phosphate-polycarboxylate superplasticizer[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2016.