

文章编号: 1004-4353(2016)01-0048-08

# 反相乳液聚合法制备两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 及其性能研究

陈宝璠<sup>1,2</sup>

( 1. 黎明职业大学 土木建筑工程学院, 福建 泉州 362000;  
2. 实用化工材料福建省高等学校应用技术工程中心, 福建 泉州 362000 )

**摘要:** 以自制大分子单体聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯(MPEGAA)、丙烯酸(AA)和自制丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)为原料,通过反相乳液聚合技术,制备了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC. 采用傅里叶红外光谱法(FTIR)、核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C NMR)方法对两性聚羧酸高聚物的结构和组成进行了表征,考察了反相乳液聚合条件对单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率的影响,并对添加了质量分数为 0.20% 两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 混凝土的性能进行了探讨. 结果显示,当选用单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})=3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})=0.5$ , 占油相质量 3.5% 的 Span-80/Tween-80 为乳化剂,油水体积比  $V_o/V_w=0.45$ , 占单体总质量 1.5% 的 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,引发温度为 50℃,反应时间为 6 h 时,制得的两性聚羧酸高聚物具有优越的保塑性能和较高的早期抗压强度性能.

**关键词:** 反相乳液聚合法; 两性聚羧酸高聚物; 单体转化率; 水泥净浆流动度

**中图分类号:** TU528.042      **文献标识码:** A

## Preparation and performance of amphoteric polycarboxylate polymer MPEGAA/AA/DAC by inverse emulsion polymerization

CHEN Baofan<sup>1,2</sup>

( 1. College of Civil Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;  
2. Applied Technology Engineering Center of Fujian Provincial High Education for Practical Chemical Material, Quanzhou 362000, China )

**Abstract:** An amphoteric polycarboxylate polymer of MPEGAA/AA/DAC was synthesized with self-made macromonomer methoxyl polyethylene glycol acrylate (MPEGAA), acrylic acid (AA), and self-made acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DAC) by inverse emulsion polymerization. The characteristics amphoteric polycarboxylate polymer were studied by means of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>13</sup>C NMR). Effects of inverse emulsion polymerization conditions on the monomer conversion rate and retention percentage of fluidity of cement paste in 90 min were investigated. In the meantime, the performance of concrete with amphoteric polycarboxylate polymer of MPEGAA/AA/DAC by the mass fraction of 0.20% were studied. The results show that the amphoteric polycarboxylate polymer with good dispersion retention and high early compressive strength can be obtained at the monomer mass concentration of 40%, the  $[n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})]$  mole ratio is 3, the  $[n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})]$  mole ratio is 0.5, the dosage of emulsifiers Span-80/Tween-80 is 3.5% (mass fraction), the volume ratio of oil to water ( $V_o/V_w$ ) is 0.45, the dosage of initiators 2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN) is 1.5% (mass

fraction), the initiation temperature is 50 °C and the reaction time is 6 h.

**Keywords:** inverse emulsion polymerization; amphoteric polycarboxylate polymer; monomer conversion rate; fluidity of cement paste

## 0 引言

两性聚羧酸高聚物是一种多功能性聚合物,在其分子结构主链上同时含有阴离子基团和阳离子基团,阴离子基团被水泥体系中带正 $\zeta$ 电位的铝酸三钙( $C_3A$ )和铁铝酸四钙( $C_4AF$ )矿物所吸附,阳离子基团被带负 $\zeta$ 电位的硅酸三钙( $C_3S$ )和硅酸二钙( $C_2S$ )矿物所吸附。两性聚羧酸高聚物正因为具有这些结构特点,使得它在高性能混凝土中能以其掺量较低情况下具有高分散、高保坍和高早期抗压强度等性能而备受国内外学者的关注<sup>[1-6]</sup>。在对两性聚羧酸高聚物的研究中,其聚合方法大多以水溶液自由基聚合法为主,但该方法容易产生黏度过大,发生“交联”的现象,难以制得较大相对分子质量、性能稳定的聚合物;因此,寻求合成工艺更为简单、节能环保和更易溶解的两性聚羧酸高聚物的合成新方法具有重要意义。

近年来,一些学者采用反相乳液聚合法研究了水溶性两性聚羧酸高聚物的制备,如贺爱民等<sup>[7]</sup>进行了丙烯酰胺基乙基二甲基氯化铵-丙烯酰胺-丙烯酸两性聚羧酸共聚物的合成与性能的研究;马希晨等<sup>[8]</sup>以淀粉为基材通过反相乳液聚合法合成了两性天然高分子絮凝剂,并通过正交实验得出了最佳反应条件;邓明安等<sup>[9]</sup>合成了含羧酸甜菜碱基团的两性共聚物。

本文采用反相乳液聚合法,将自制的大分子单体 MPEGAA<sup>[10]</sup>、市售的 AA 和自制的 DAC<sup>[11]</sup>聚合制备了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC,分别用 FTIR 和<sup>13</sup>C NMR 对其结构和基本组成进行了表征,并探讨了单体质量分数、AA 与 MPEGAA 摩尔比、DAC 与 MPEGAA 摩尔比、乳化剂用量、油水体积比、引发剂用量、引发温度和反应时间等因素对两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 性能的影响,确定了最佳合成工艺条件和工艺参数,为下一步研究两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 的作用机理奠定基础。

## 1 实验部分

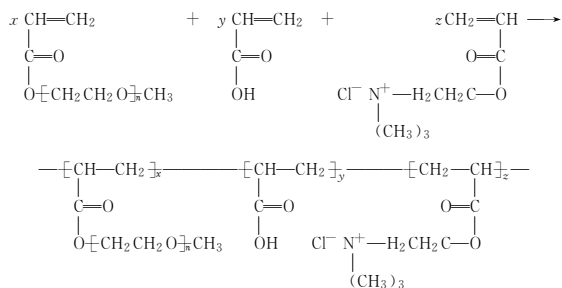
### 1.1 主要试剂与仪器

**1.1.1 试剂与原料** MPEGAA,自制;AA,分析纯,上海麦格林生化科技有限公司生产;DAC,自制;液体石蜡,分析纯,博欧特(天津)化工贸易有限公司生产;乳化剂(Span-80/Tween-80),化学纯,江苏海安石油化工厂生产;AIBN,试剂级,引发剂,美岚实业(上海)有限公司生产;P·O 42.5R 普通硅酸盐水泥(C),南平水泥股份有限公司生产;S95 高炉矿渣粉(GBFS),厦门卓晓油田设备技术开发有限公司生产;I 级 F 类粉煤灰(FA),禹州通达粉煤灰综合利用有限公司生产;粗骨料(NA),泉州中招碎石加工有限公司提供;细骨料(S),晋江仙一泉州砂场提供。

**1.1.2 主要仪器** Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;INCA 一体化核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司生产。

### 1.2 高聚物的合成

两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 是以 MPEGAA、AA 和 DAC 为主要反应单体,采用反相乳液聚合法合成。具体合成过程为:分别准确称取 101.12 g 的 MPEGAA、21.62 g 的 AA 和 9.68 g 的 DAC,配制质量分数为 40%的水相单体混合液,并搅拌均匀备用。在乳液反应器中加入液体石蜡和 Span-80/Tween-80[其中,以液体石蜡为油相,Span-80/Tween-80 为乳化剂,其用量为 3.5%(以占油相质量百分比计),油水体积比  $V_o/V_w=0.45$ ],搅拌使乳化剂完全溶解,然后加入预先配制的水相单体混合液,高速搅拌乳化 30 min;将高纯  $N_2$  通过其中以去除氧气(20 min),加入质量分数为 1.5%(以占单体总质量百分比计)的 AIBN,升高体系温度至 50 °C,慢搅拌恒温反相乳液聚合 6 h 后,停止反应;冷却,再经破乳、过滤、沉淀、洗涤和烘干即得两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制产品。其基本合成反应式如下:



其中,聚合度  $n=21$ 。

### 1.3 高聚物的表征

**1.3.1 FTIR 分析** 称取 2.0 mg 干燥后的两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制试样,与 KBr 粉末研磨均匀,压片。

**1.3.2  $^{13}\text{C}$  NMR 分析** 称取 5 mg 干燥后的两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制试样,倒入 0.5 mL 的  $\text{D}_2\text{O}$  溶剂中,待完全溶解后,用核磁共振谱仪在反门控去偶条件下对两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制试样进行分析。

### 1.4 高聚物性能的测试

**1.4.1 单体转化率测试** 采用卤素加成法<sup>[12]</sup>首先测试反应前后残余双键含量,然后再按下式计算单体转化率:

$$\alpha_{mc}/\% = \left[ 1 - \frac{(V_0 - V_h)m_q}{(V_0 - V_q)m_h} \right] \times 100. \quad (1)$$

其中:  $m_q$ 、 $m_h$  分别表示反应前后试样质量(g);  $V_0$  表示空白滴定中所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液体积(mL);  $V_q$  和  $V_h$  分别表示反应前后试样滴定中所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液体积(mL)。

**1.4.2 水泥净浆流动度测试** 制备的两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 的水泥净浆初始和 1.5 h 后流动度测试参考 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中的试验方法进行。测试条件:水灰比  $m_w/m_c=0.29$ ,所制高聚物掺量为 0.20% (折固含量,以占水泥质量百分比计,下同)。

**1.4.3 混凝土应用性能测试** 制备的两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC,根据 GB 8076—2008《混凝土外加剂》和 GB/T 50080—2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》中的试验方法进行混凝土减水率、新拌混凝土初始和 1.5 h 后坍落度测试,其 3 d 和 28 d 抗压强度比则根据

GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》中试验方法进行测定。测试条件:所制高聚物掺量为 0.20% (折固含量,以占水泥质量百分比计,下同)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高聚物结构与组成表征

**2.1.1 FTIR 分析** 图 1 标出以 MPEGAA、AA 和 DAC 为单体,采用反相乳液法所制备的高聚物精制干燥试样的 FTIR 谱图。可以看出:波数  $1675\text{ cm}^{-1}$  处为 MPEGAA 单元中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,波数  $2875\text{ cm}^{-1}$  处附近出现了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 分子主、侧链上的  $-\text{CH}_2-$  不对称伸缩振动吸收峰和 MPEGAA 末端  $-\text{CH}_3$  的对称伸缩振动吸收峰以及 DAC 单元中  $-\text{CH}_3$  的对称与不对称伸缩振动吸收峰,波数  $1711\text{ cm}^{-1}$  处为 AA 单元中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,波数  $1405\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,波数  $3427\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰,波数  $1730\text{ cm}^{-1}$  处为 DAC 单元中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,波数  $1711\text{ cm}^{-1}$  处为 DAC 单元中与  $\text{N}^+$  相连的  $-\text{CH}_2-$  弯曲伸缩振动吸收峰,波数  $1113\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的不对称伸缩振动吸收峰。由此说明 MPEGAA、AA 和 DAC 均已参与了聚合。

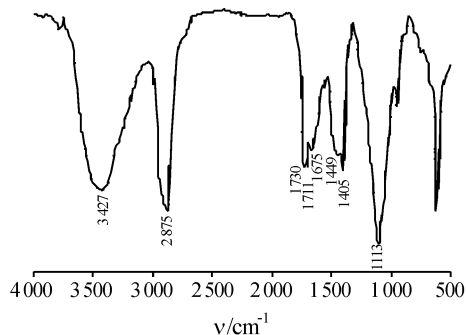


图 1 两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制干燥试样的 FTIR 谱图

**2.1.2  $^{13}\text{C}$  NMR 分析** 图 2 标出以 MPEGAA、AA 和 DAC 为主要单体,采用反相乳液法所制备的高聚物精制试样的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图。由编号 7、8、

9 峰位移可知, MPEGAA、AA 和 DAC 都已参与了聚合.  $\delta$  45.03~40.36 为两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 分子主链上次甲基的特征峰,  $\delta$  40.36~32.04 为两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 分子主链上亚甲基的特征峰. 两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制干燥试样的核磁共振碳谱分析结果与其红外光谱分析结果一致, 说明反相乳液法制得的两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制试样为 MPEGAA、AA 和 DAC 三元聚合的预期产物.

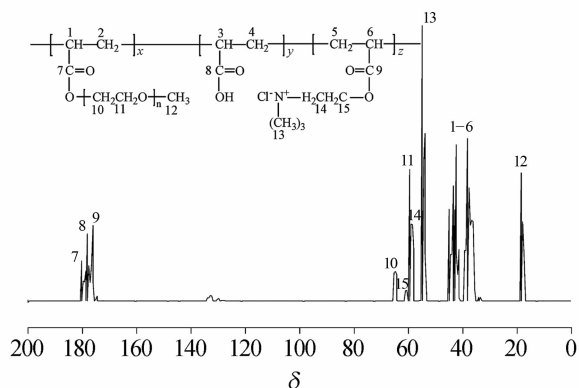


图 2 两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC 精制干燥试样的 $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

## 2.2 聚合条件对高聚物性能的影响

**2.2.1 单体质量分数的影响** 保持  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})=3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})=0.5$ , 乳化剂用量为 3.5% (以占油相质量百分比计, 下同), 油水体积比  $V_o/V_w=0.45$ , 引发剂用量为 1.5% (以占单体总质量百分比计, 下同), 引发温度为 50℃, 反应时间为 6 h, 单一改变单体质量分数, 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率 (所制高聚物掺量均为 0.20%, 下同), 考察单体质量分数对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 随着单体质量分数的提高, 聚合反应单体转化率逐渐提高, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持性也相应提高; 当单体质量分数 > 40% 后, 聚合反应单体转化率提高幅度有所降低, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保

持性呈现明显下降趋势. 提高单体质量分数可同时提高聚合反应速率和聚合度, 而且高聚物动力学链长与单体质量分数成正比<sup>[13]</sup>; 单体质量分数过低, 聚合反应单体转化率较低, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持性较差; 单体质量分数过高, 高聚物试样相对分子质量过大, 聚合反应难以控制, 从而影响所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持效果. 综合以上分析, 单体质量分数以 40% 为宜.

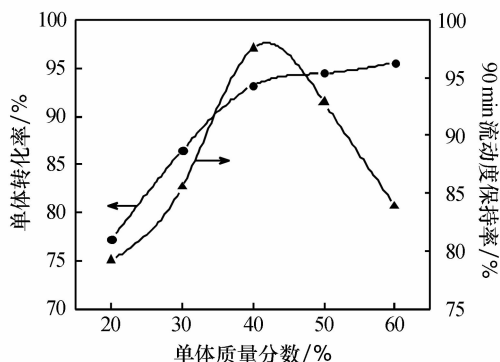


图 3 单体质量分数对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

**2.2.2  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})$  的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})=0.5$ , 乳化剂用量为 3.5%, 油水体积比  $V_o/V_w=0.45$ , 引发剂用量为 1.5%, 引发温度为 50℃, 反应时间为 6 h, 单一改变  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})$ , 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})$  对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 4 所示.

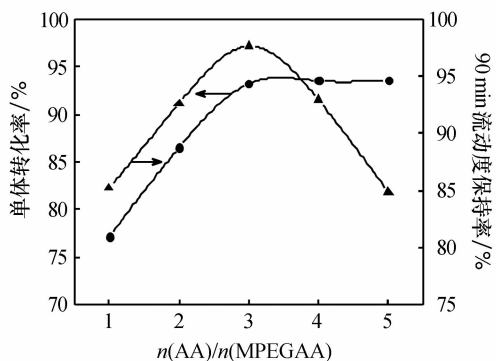


图 4  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})$  对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

从图 4 可以看出,当  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) < 3$  时,聚合反应单体转化率随着  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})$  的增大不断提高,所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持性也随之提高;当  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$  时,所制高聚物试样的流动度保持性最好;当  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) > 3$  后,聚合反应单体转化率的增幅趋于平稳,所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持性则呈现明显下降趋势. 其原因是  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA})$  越大,分子链越容易卷曲而导致形成内盐 and 发生自聚的可能性越大所致. 综合以上分析,AA 与 MPEGAA 的摩尔比以  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$  为宜.

**2.2.3  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ , 乳化剂用量为 3.5%, 油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$ , 引发剂用量为 1.5%, 引发温度为 50 °C, 反应时间为 6 h, 单一改变  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$ , 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 5 所示.

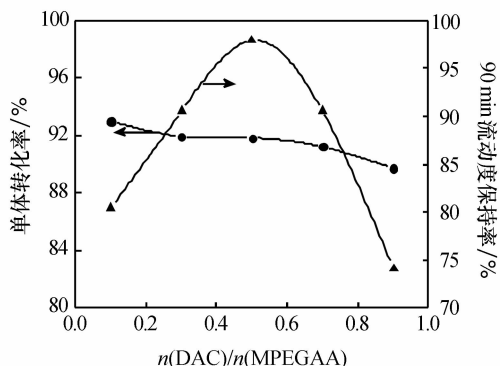


图 5  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

从图 5 可以看出,随着  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  的增大,聚合反应单体转化率略有降低. 其原因主要是由于 DAC 的空间位阻作用的提高使得单体活性降低所致. 当  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) < 0.5$  时,随着  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  的增大,所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持能力不断提高;

当  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) > 0.5$  时,随着  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  的增大,所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持能力开始下降.  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  越大,所制高聚物分子侧链上的阳离子季铵基数量相对增多,水泥颗粒带负  $\zeta$  电位的  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  矿物对所制高聚物分子的吸附量也增加,使其流动度保持能力不断提高;但随着  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA})$  的持续增大,受正负电荷相吸影响,所制高聚物分子上的电荷密度减小,水泥颗粒带有正、负  $\zeta$  电位矿物对阴、阳离子基团吸附量逐渐减少,使其流动度保持能力开始降低. 综合考虑聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性, DAC 与 MPEGAA 的摩尔比以  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$  为宜.

**2.2.4 乳化剂用量的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$ , 油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$ , 引发剂用量为 1.5%, 引发温度为 50 °C, 反应时间为 6 h, 单一改变乳化剂用量, 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察乳化剂用量对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 6 所示.

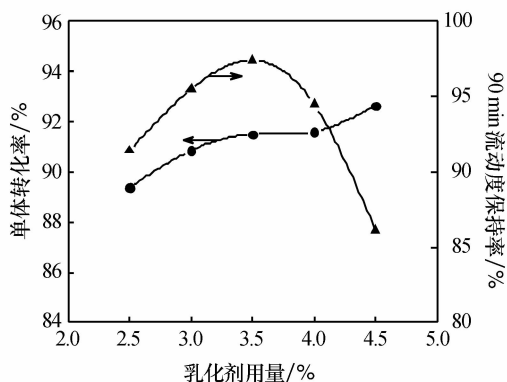


图 6 乳化剂用量对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

从图 6 可以看出,随着乳化剂用量的增大,聚合反应单体转化率逐渐增大. 若不断提高乳化剂用量,乳胶粒表面张力将不断降低,这有利于小胶粒的形成和聚合速率的加快,使得聚合反应单体转化率逐渐增大. 随着乳化剂用量的增大,所制高

聚物试样对水泥净浆流动度保持性呈现先增后降的变化趋势. 若乳化剂用量过小, 油水界面张力降幅过小, 乳液稳定性差, 所制高聚物相对分子质量分布不均匀, 使得水泥净浆流动度保持性较差; 若乳化剂用量过大, 容易造成聚合反应体系乳液过于黏稠, 对所制高聚物相对分子质量产生影响, 不利于水泥净浆流动度保持性的提高. 综合以上分析, 乳化剂用量以 3.5% 为宜.

**2.2.5 油水体积比  $V_o/V_w$  的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$ , 乳化剂用量为 3.5%, 引发剂用量为 1.5%, 引发温度为 50℃, 反应时间为 6 h, 单一改变油水体积比  $V_o/V_w$ , 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察油水体积比  $V_o/V_w$  对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 7 所示.

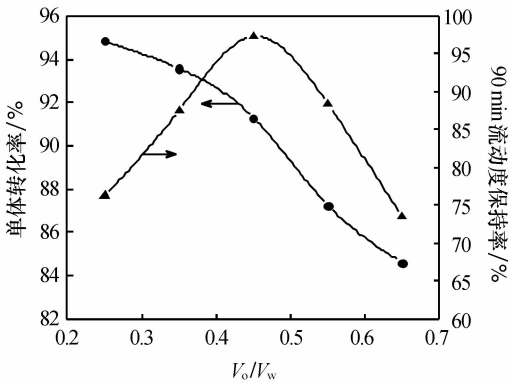


图 7 油水体积比  $V_o/V_w$  对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

从图 7 可以看出, 随着油水体积比  $V_o/V_w$  的增大, 聚合反应单体转化率逐渐降低. 这是因为油水体积比  $V_o/V_w$  的增大相应降低了聚合反应体系单体质量分数, 而单体质量分数的降低, 不利于聚合速率的提高, 从而导致聚合反应单体转化率逐渐降低. 随着油水体积比  $V_o/V_w$  的增大, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持性呈现单峰值变化趋势. 若油水体积比  $V_o/V_w$  过小, 相对于的聚合反应体系单体质量分数过大, 聚合反应难以控制, 从而影响所制高聚物试样对水泥净浆流动

度保持效果; 当油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$  时, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持效果最佳; 随着油水体积比  $V_o/V_w$  的提高, 所制高聚物粒子变小, 聚合反应速率降低, 乳液稳定性变差, 所制高聚物相对分子质量分布不均匀, 使得水泥净浆流动度保持性效果下降. 综合以上分析, 油水体积比  $V_o/V_w$  以 0.45 为宜.

**2.2.6 引发剂用量的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$ , 乳化剂用量为 3.5%, 油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$ , 引发温度为 50℃, 反应时间为 6 h, 单一改变引发剂用量, 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察引发剂用量对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 8 所示.

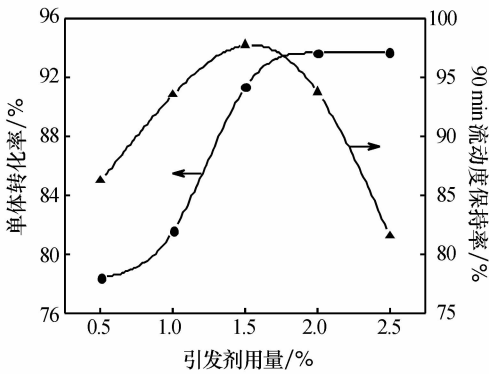


图 8 引发剂用量对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

从图 8 可以看出, 随着引发剂用量的增加, 聚合反应单体转化率呈现先增后趋平稳的变化趋势, 这主要归因于凝胶效应所致. 随着引发剂用量的增加, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持能力不断提高, 当引发剂用量增加到超过 1.5% 后, 所制高聚物试样对水泥净浆流动度保持能力开始降低. 若引发剂用量过少, 聚合反应速率降低, 聚合不完全, 所制高聚物相对分子质量小, 空间位阻作用小, 使得所制高聚物流动度保持性差; 若引发剂用量过多, 加快了链终止速率, 所制高聚物相对分子质量过小, 不利于所制高聚物流动度保持性的提高. 综合以上分析, 引发剂用量以

1.5%为宜。

**2.2.7 引发温度的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$ , 乳化剂用量为 3.5%, 油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$ , 引发剂用量为 1.5%, 反应时间为 6 h, 单一改变引发温度, 合成了两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察引发温度对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 9 所示。

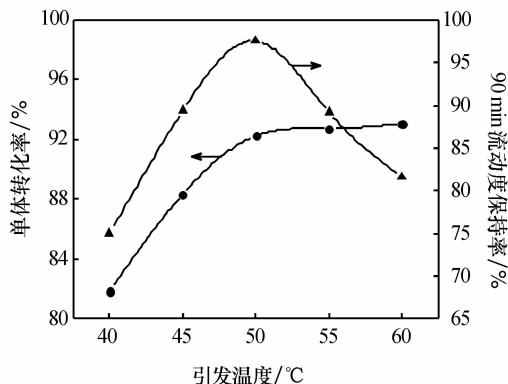


图 9 引发温度对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

从图 9 可以看出, 随着引发温度的提高, 聚合反应单体转化率随之增大, 其原因是随着引发温度的提高, 加快了自由基的生成速度, 增大了自由基浓度, 从而加快了乳液聚合反应速度。当引发温度提高到 50 °C 时, 所制高聚物流动度保持性达到最佳水平, 之后随温度的提高流动度保持性降低。若引发温度过低, 聚合单体活性小, 引发剂引发速度慢, 聚合反应不彻底, 使得所制高聚物流动度保持性能差; 若引发温度过高, 会加快引发剂的分解, 乳液聚合速度过快, 容易发生过度聚合<sup>[14]</sup>, 而且引发温度过高还会造成侧链断裂, 致使所制高聚物流动度保持性能差。综合以上分析, 引发温度以 50 °C 为宜。

**2.2.8 反应时间的影响** 保持单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$ , 乳化剂用量为 3.5%, 油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$ , 引发剂用量为 1.5%, 引发温度为 50 °C, 单一改变反应时间, 合成了两性聚羧

酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 通过测试聚合反应单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率, 考察反应时间对聚合反应单体转化率和聚合反应产物流动性的影响, 结果如图 10 所示。

从图 10 可以看出, 当反应时间小于 6 h 时, 聚合反应单体转化率随着反应时间增加得较快; 当反应时间大于 6 h 后, 聚合反应单体转化率平稳递增。其原因是随着反应时间的延长, 在聚合反应体系中的反应单体之间的反应活性逐渐提高, 正聚合反应单独转化率逐渐提高; 当反应时间超过 6 h 时, 反应体系中未参加反应的活性单体浓度降低, 使活性单体之间的反应活性降低<sup>[15]</sup>, 因此聚合反应单体转化率趋于平稳。随着反应时间的延长, 所制高聚物流动度保持性能逐渐提高, 但过了 6 h 后, 所制高聚物流动度保持性能提高幅度变小, 其原因是反应时间只影响聚合反应单体转化率, 对所制高聚物相对分子质量及其他性能影响较小<sup>[16]</sup>。综合以上分析, 反应时间以 6 h 为宜。

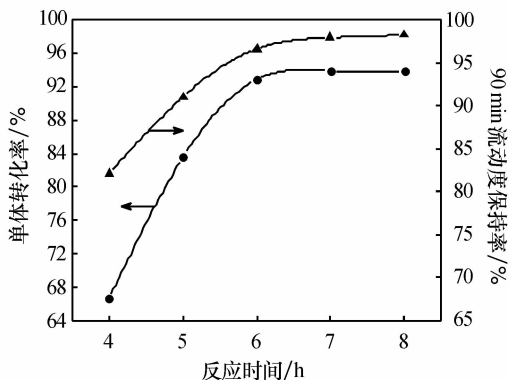


图 10 反应时间对单体转化率及水泥净浆流动度保持性的影响

### 2.3 高聚物混凝土应用性能

以最佳反相乳液聚合条件制备高聚物, 并将所制高聚物试样掺入混凝土中, 对其减水率、拌合物坍落度及不同龄期抗压强度进行测试。测试结果显示: 当高聚物掺量为 0.20% 时, 混凝土减水率为 45.8%, 90 min 内坍落度经时损失率仅为 3.5%, 3 d 抗压强度比为 205%。

## 3 结论

1) 采用反相乳液聚合法, 通过 MPEGAA、

AA 和 DAC 聚合反应, 制得两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC. FTIR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 分析表明, 所制高聚物分子结构上同时含有阴离子基团和阳离子基团.

2) 以聚合反应单体转化率和 90 min 内流动度保持率为评定指标, 考察了反相乳液聚合条件对单体转化率及 90 min 内水泥净浆流动度保持率的影响. 试验得到的最佳合成工艺参数为: 单体质量分数为 40%,  $n(\text{AA})/n(\text{MPEGAA}) = 3$ ,  $n(\text{DAC})/n(\text{MPEGAA}) = 0.5$ , 乳化剂用量为 3.5%, 油水体积比  $V_o/V_w = 0.45$ , 引发剂用量为 1.5%, 引发温度为 50 °C, 反应时间为 6 h.

3) 以最佳合成工艺条件制得的两性聚羧酸高聚物 MPEGAA/AA/DAC, 具有良好的减水性能和坍落度保持性以及较高的早期抗压强度性能.

## 参考文献:

- [1] Weng W H, Hsu K C, Sheen Y N. A water-soluble amphoteric copolymer: synthesis and its dispersion properties on cement particles[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 118(3): 1313-1319.
- [2] Guo W J, Sun N, Qin J J, et al. Synthesis and properties of an amphoteric polycarboxylic acid-based superplasticizer used in sulfoaluminate cement[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 125(1): 283-290.
- [3] Plank J. 当今欧洲混凝土外加剂的研究进展[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 15-27.
- [4] Hirofumi B, Wernher M D, Jun I, et al. Cement dispersant and concrete composition containing the dispersant[P]. WO 2006011181 A1, 2006-02-02.
- [5] Chen L P, Hsu, K C. Amphoteric water-soluble copolymer for barium titanate slurries. I. Synthesis and dispersing ability[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96(4): 1443-1450.
- [6] 冉千平, 繆昌文, 刘加平, 等. 一种两性羧酸类梳形接枝共聚物混凝土超塑化剂[P]. CN 1673163, 2005-09-28.
- [7] 贺爱民, 杨海, 耿波, 等. AEDMAC/AM/AA 两性共聚物降滤失剂的合成与性能[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(12): 6-8.
- [8] 马希晨, 曹亚峰, 邵玉蕾. 以淀粉为基材的两性高分子絮凝剂的合成[J]. 大连轻工业学院学报, 2002, 21(3): 157-160.
- [9] 邓明安, 张黎明. 含羧酸甜菜碱基团两性共聚物的合成与表征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(1): 121-122.
- [10] Chen B F. Synthesis of a macromer, MPEGAA, used to prepare an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer[J]. J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed, 2013, 28(6): 1186-1190.
- [11] 陈宝璠. 两性聚羧酸类高聚物阳离子丙烯酸酯单体 DAC 的制备及其性能 [J]. 延边大学学报(自然科学版), 2015, 41(4): 307-312.
- [12] 孙振平, 赵磊. 聚羧酸系减水剂的合成研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(2): 127-132.
- [13] 包志军, 饶炬, 陈建定, 等. 聚羧酸系高效减水剂的研制[J]. 化学建材, 2004(2): 49-52.
- [14] 姜玉, 庞浩, 廖兵. 聚醚侧链聚羧酸类减水剂的结构及应用性能[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 733-735.
- [15] 李继新, 王海玥, 蒋锋, 等. 马来酰亚胺型聚羧酸系减水剂大单体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 594-598.
- [16] 李崇智, 冯乃谦, 王栋民, 等. 梳形聚羧酸系减水剂的制备、表征及作用机理 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 87-92.