

建筑用化学品

## 基于竞聚率设计制备组成均匀的聚羧酸减水剂

赵美丽<sup>1</sup>, 王子明<sup>1\*</sup>, 刘 晓<sup>1</sup>, 王亚丽<sup>1</sup>, 郭金波<sup>2</sup>, 张冠华<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124; 2. 辽宁省交通规划设计院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110111)

**摘要:** 基于实验得到的聚羧酸减水剂 (PCE) 共聚单体的竞聚率数据, 采用控制转化率和补加活泼单体相结合的方法, 结合理论计算和实际测定结果, 确定了活泼单体丙烯酸 (AA) 补加时间及补加量, 使其在共聚过程中始终与大单体异丁烯基聚乙二醇醚 (MAPEG) 组成保持基本不变, 以保证聚合反应不同时间段生成的共聚物组成和结构与设计值一致。为系统研究控制工艺的准确性和可靠性, 将其与传统投料工艺反应过程中所得产物的组成对比, 考察了控制共聚物组成对分散性能的影响。结果表明, 基于竞聚率的控制工艺制备 PCE 过程中, 分段补加消耗较快的 AA 抑制了 AA 和 MAPEG 在共聚物瞬时组成的变化幅度, 共聚物的平均酸醚比  $[n(\text{AA})/n(\text{MAPEG})]$  分别为 2.8、3.8、4.8, 基本接近设计酸醚比 (3.0、4.0、5.0); 其制备的 PCE 平均主链长度及主链上羧基含量、大单体含量较高, 使 PCE 覆盖面积和吸附层厚度增大, 从而提升了水泥净浆初始流动度和流动保持性能。

**关键词:** 聚羧酸减水剂; 竞聚率; 控制工艺; 结构参数; 分散性能; 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 (2024) 06-1382-11

## Preparation of polycarboxylate superplasticizer with uniform composition based on reactivity ratio

ZHAO Meili<sup>1</sup>, WANG Ziming<sup>1\*</sup>, LIU Xiao<sup>1</sup>, WANG Yali<sup>1</sup>,  
GUO Jinbo<sup>2</sup>, ZHANG Guanhua<sup>2</sup>

(1. Department of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Liaoning Provincial Transportation Planning and Design Institute Co., Ltd., Shenyang 110111, Liaoning, China)

**Abstract:** Based on the reactivity ratio of comonomers of polycarboxylic acid superplasticizer (PCE) obtained by experiment, the supplemental time and amount of acrylic acid (AA) were determined by controlling the conversion rate and active monomer addition through theoretical calculation and experimental test results, so that the monomer composition of AA and macromonomer methyl allyl polyethylene glycol (MAPEG) remained unchanged in the copolymerization system to ensure the consistency of the copolymer composition synthesized at different time point. The composition difference of the copolymers obtained from controlled feeding process (CFP) and traditional feeding processes (TFP) was compared in order to systematically study the accuracy and reliability of CFP, and the effect of copolymer composition on its dispersion performance was investigated. The results showed that in the process of PCE preparation by CFP based on reactivity ratio, AA consumed faster in stage, which addition inhibited the variation amplitude of AA and MAPEG in the instantaneous composition of copolymer, and the average acid/ether ratio  $[n(\text{AA})/n(\text{MAPEG})]$  of PCE prepared by CFP were 2.8, 3.8 and 4.8, respectively, which were basically consistent with the designed values (3.0, 4.0, 5.0). The PCE prepared by

收稿日期: 2023-06-08; 定用日期: 2023-08-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230462

基金项目: 中建西部建设揭榜挂帅课题 (ZJXJ-JBGS-2022-01); 辽宁省交通建设投资集团科研项目 (202009); 枣庄英才项目 (产业创新类) (40009011202007)

作者简介: 赵美丽 (1995—), 女, 硕士, E-mail: zhaomeilizm@163.com. 联系人: 王子明 (1963—), 男, 教授, E-mail: wangziming@bjut.edu.cn.

CFP showed higher average main chain length, carboxyl content and macromonomer content, which increased the coverage area and adsorption layer thickness of PCE, thus improving the initial fluidity and fluidity retaining ability when used in cement paste.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer; reactivity ratio; controlled feeding process; structure parameters; dispersing properties; construction chemicals

聚羧酸减水剂 (PCE) 是由含不饱和双键的聚氧乙烯醚、不饱和羧酸单体和其他单体共聚而成的梳状结构共聚物, 用于混凝土中表现出优异的减水、保坍、增塑、增强和低收缩性能, 并且在生产和使用过程中显示出绿色环保优势, 是混凝土高性能减水剂的代表<sup>[1]</sup>。

采用自由基水溶液共聚方法合成 PCE 时, 共聚单体的竞聚率和单体浓度决定了共聚物的链节组成和共聚单体序列排布, 从而影响共聚物的序列结构和物理化学性质<sup>[2-3]</sup>。对于竞聚率相差较大的非理想共聚体系, 由于单体共聚活性不同, 在共聚过程中反应活性高的单体更易进入共聚物组成中, 导致体系中剩余单体组成迅速发生变化, 随着体系转化率的增加, 瞬时生成的共聚物组成也会发生很大的差异, 所以两种具有不同共聚活性单体的共聚反应通常会生成具有巨大差异的共聚物混合物<sup>[4-5]</sup>。目前, 已有研究证实了在 PCE 的形成过程中, 在不同时间段内形成的共聚物的实际酸醚比和设计酸醚比有很大差异<sup>[6-9]</sup>。共聚物的性能与其组成及组成分布密切相关<sup>[10-11]</sup>, 因此, 如何在聚合过程中控制 PCE 的组成与组成分布, 进而系统研究共聚物的结构与性能之间的关系, 仍是 PCE 有待研究的重要课题。冯中军等<sup>[12]</sup>及张国宏等<sup>[13]</sup>研究表明, 通过控制活泼单体的投料方式可在一定程度上改善 PCE 组成, 但目前通常是经验确定活泼单体加入量和时间, 无法精确控制 PCE 的组成。共聚物组成的影响因素是单体配比和竞聚率, 根据竞聚率能判断两个单体的共聚可能性和共聚物组成, 进而改善产品性能<sup>[4,13]</sup>。对于有恒比点的非理想共聚, 若所需共聚物组成与恒比点组成相接近, 则可以按照恒比点组成一次投料的方法来控制共聚物组成; 对于无恒比点或不在恒比点进行的有恒比点共聚, 则可以选择补加活泼单体或者控制转化率的方法来控制共聚物组成<sup>[14]</sup>。虽然根据单体的竞聚率可以控制共聚物组成, 但是目前对 PCE 所用单体竞聚率的研究仅限于探讨单体的反应活性和共聚行为<sup>[15-21]</sup>, 仅有少数研究探讨了采取补加活泼单体或者控制转化率的方法进行共聚物组成控制的可能性, 但并没有对 PCE 的组成进行实际控制工艺研究<sup>[22-25]</sup>。

本文基于前期实验得到的共聚单体的竞聚率数据, 将探讨采用控制转化率和补加活泼单体结合的

方法, 通过理论计算和聚合单体摩尔分数实际测定结果相结合的方式, 开发能够控制 PCE 共聚物组成和结构的聚合工艺。并对比传统投料工艺和控制工艺制备的 PCE 共聚物组成结构特征和共聚过程差异, 考察控制聚合物组成对 PCE 分散性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酸 (AA)、过硫酸铵 (APS), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 异丁烯基聚乙二醇醚 (MAPEG, 质量分数 >99%, 相对分子质量 2400), 天津联泓化工有限公司; 巯基乙酸 (TGA), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 对苯二酚, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; P.I 42.5 硅酸盐水泥, 曲阜中联水泥有限公司。

1525 型高效液相色谱仪 (HPLC)、PL-GPC 50 凝胶渗透色谱仪 (GPC), 美国 Waters 公司

### 1.2 MAPEG-co-AA 的合成

#### 1.2.1 合成工艺

在 50 °C 恒温水浴中, 按照表 1、2 所示配方, 将大单体 MAPEG 和适量去离子水加入到四口烧瓶中搅拌 30 min, 将 AA、TGA 和适量去离子水配制成 A 溶液, APS 和适量去离子水配制成 B 溶液, 当 MAPEG 全部溶解后。不同合成工艺操作如下:

(1) 一次投料工艺 (见表 1 配方): 向反应液中一次性加入 A 溶液和 B 溶液。

(2) 滴加工工艺 (见表 1 配方): 向反应液中同时滴加 A 溶液 (AA、TGA 和适量去离子水配制成) 和 B 溶液 (APS 和适量去离子水配制成), A 溶液滴加 180 min, B 溶液滴加 210 min。

表 1 传统工艺实验单体用量

Table 1 Amount of monomers in conventional polymerization processes

A/E	[A/E] <sub>0</sub>	质量/g				
		MAPEG	AA	TGA	APS	H <sub>2</sub> O
3.0	3.0	240.000	21.600	1.610	2.166	398.064
4.0	4.0	240.000	28.800	1.610	2.166	408.864
5.0	5.0	240.000	36.000	1.610	2.166	419.664

注: A/E 为酸醚比, 即 AA 与 MAPEG 物质的量比值, 下同; [A/E]<sub>0</sub> 为初始投料酸醚比, 下同。

(3) 控制工艺 (见表 2 配方): 向反应液中一次性加入 A 溶液和 B 溶液, 并采用分阶段补加活泼单体的方法, 及时补充消耗快的 AA, 使聚合体系中两种单体的浓度比始终保持恒定, 以合成瞬时组成恒定的 PCE。

表 2 控制工艺实验单体用量

Table 2 Amount of monomers in controlled feeding process

A/E	[A/E] <sub>0</sub>	质量/g				
		MAPEG	AA	TGA	APS	H <sub>2</sub> O
3.0	1.200	240.000	8.640	1.610	2.166	393.212
4.0	1.786	240.000	12.859	1.610	2.166	403.010
5.0	2.373	240.000	17.086	1.610	2.166	412.725

上述工艺均反应 4 h, 减水剂固含量 (MAPEG、AA、TGA、APS 的质量占体系的质量分数) 为 40%。

1.2.2 单体组成和共聚物链组成

在 PCE 的自由基共聚制备过程中, 由于共聚单体反应活性的不同, 导致在反应过程中反应单体组成和共聚物组成不断变化。以 MAPEG-AA 共聚体系为例, 假设初始单体组成 [A/E]<sub>0</sub> 分别为 3.0、4.0 和 5.0, 即初始反应单体组成中, MAPEG 的摩尔分数分别为 25%、20%、17%, 参照文献[25], 根据实验测定 MAPEG 和 AA 的共聚竞聚率 (*r*) 分别为 *r*<sub>1</sub>=0.016 和 *r*<sub>2</sub>=1.700。再根据瞬时单体组成与体系转化率关系方程式 (1)、共聚物组成微分方程 (Mayo-Lewis 方程) 式 (2) 和共聚物平均组成方程式 (3) 可计算得到不同转化率下的瞬时单体组成、瞬时共聚物组成和平均共聚物组成:

$$C/\% = \left[ 1 - \left( \frac{f_1}{f_1^0} \right)^\alpha \left( \frac{1-f_1}{1-f_1^0} \right)^\beta \left( \frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma \right] \times 100 \quad (1)$$

$$F_1/\% = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \times 100 \quad (2)$$

$$\bar{F}_1 = \frac{f_1^0 - (1-C)f_1}{C} \quad (3)$$

式中: *C* 为体系转化率, %;  $\alpha=r_2/(1-r_2)$ ;  $\beta=r_1/(1-r_1)$ ;  $\delta=(1-r_2)/(2-r_1-r_2)$ ;  $\gamma=(1-r_1 r_2)/[(1-r_1)(1-r_2)]$ ; *f*<sub>1</sub><sup>0</sup>、*f*<sub>1</sub> 分别为初始单体组成和瞬时单体组成中 MAPEG 的摩尔分数, %; *f*<sub>2</sub> 为瞬时单体组成中 AA 的摩尔分数, %; *F*<sub>1</sub> 为瞬时共聚物组成中 MAPEG 所占的摩尔分数, %; *r*<sub>1</sub>、*r*<sub>2</sub> 分别为 MAPEG 和 AA 的单体竞聚率;  $\bar{F}_1$  为平均共聚物组成。

1.3 聚合过程中反应单体检测

GPC 柱温为 30 °C, 流速为 1 mL/min, 流动相为 0.1 mol/L 的硝酸钠溶液, 待测溶液质量浓度为 2.5~3.5 g/L, 通过 GPC 谱图得到不同工艺制备 PCE

的过程中 MAPEG 的转化率及共聚物的相对分子质量。以 A/E=4.0 为例, 控制工艺制备的 PCE 在反应过程中不同时间的 GPC 谱图中, 随着反应时间的增加, 未反应的 MAPEG 响应峰面积减小而 PCE 响应峰面积增大。根据式 (4) 计算不同反应时间对应的 GPC 谱图中未反应的 MAPEG 响应峰面积和初始未反应的 MAPEG 响应峰面积比, 得到 MAPEG 的转化率<sup>[26-27]</sup>:

$$C_M/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

式中: *C*<sub>M</sub> 为 MAPEG 的转化率, %; *A*<sub>0</sub>、*A*<sub>*t*</sub> 分别为 0 时刻和 *t* 时刻未反应 MAPEG 响应峰面积。

HPLC 柱 (Sunfire C18) 温为 30 °C, 紫外检测波长 205 nm, 流动相为 0.05 mol/L 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (用 NaOH 调 pH=7) - 甲醇 (体积比为 92 : 8) 溶液, 流速 1.0 mL/min, 测试溶液浓度在 1 mmol/L 左右。测定对苯二酚、AA 标准溶液和 PCE 的 HPLC 谱图, 将测定得到的不同工艺制备 PCE 过程中共聚体系中剩余的 AA 峰面积, 根据实验已标定好的 AA 标准曲线<sup>[17]</sup> (*y*=48844.88*x*-413306.468, *R*<sup>2</sup>=0.9968) 计算 AA 剩余量。

根据式 (5)、(6) 分别计算平均酸酐比、各时间段内酸酐比:

$$[A/E]_{0-i} = \frac{n_i - n'_i}{n_B \times p_{Bi}/100} \quad (5)$$

式中: [A/E]<sub>0-*i*</sub> 为 *t*<sub>0</sub>~*t*<sub>*i*</sub> 时间内平均酸酐比; *n*<sub>*i*</sub> 为 *t*<sub>0</sub>~*t*<sub>*i*</sub> 时间内加入 AA 的总物质的量, mol; *n*'<sub>*i*</sub> 为 *t*<sub>*i*</sub> 时刻体系中 AA 的剩余物质的量, mol; *n*<sub>B</sub> 为 *t*<sub>0</sub> 时刻 MAPEG 的总物质的量, mol; *p*<sub>Bi</sub> 为 *t*<sub>*i*</sub> 时刻 MAPEG 的转化率, %。

$$[A/E]_{i-l} = \frac{(n_i - n'_i) - (n_{i-l} - n'_{i-l})}{n_B \times (p_{Bi} - p_{Bi-l})/100} \quad (6)$$

式中: [A/E]<sub>*i-l*</sub> 为各时间段内酸酐比; *n*<sub>*i*</sub>、*n*<sub>*i-l*</sub> 分别为 *t*<sub>0</sub>~*t*<sub>*i*</sub> 时间内、*t*<sub>0</sub>~*t*<sub>*i-l*</sub> 时间内加入 AA 的总物质的量, mol; *n*'<sub>*i*</sub>、*n*'<sub>*i-l*</sub> 分别为 *t*<sub>*i*</sub>、*t*<sub>*i-l*</sub> 时刻体系中 AA 的剩余物质的量, mol; *n*<sub>B</sub> 为 *t*<sub>0</sub> 时刻 MAPEG 的总物质的量, mol; *p*<sub>Bi</sub>、*p*<sub>Bi-l</sub> 分别为 *t*<sub>*i*</sub>、*t*<sub>*i-l*</sub> 时刻 MAPEG 的转化率, %。

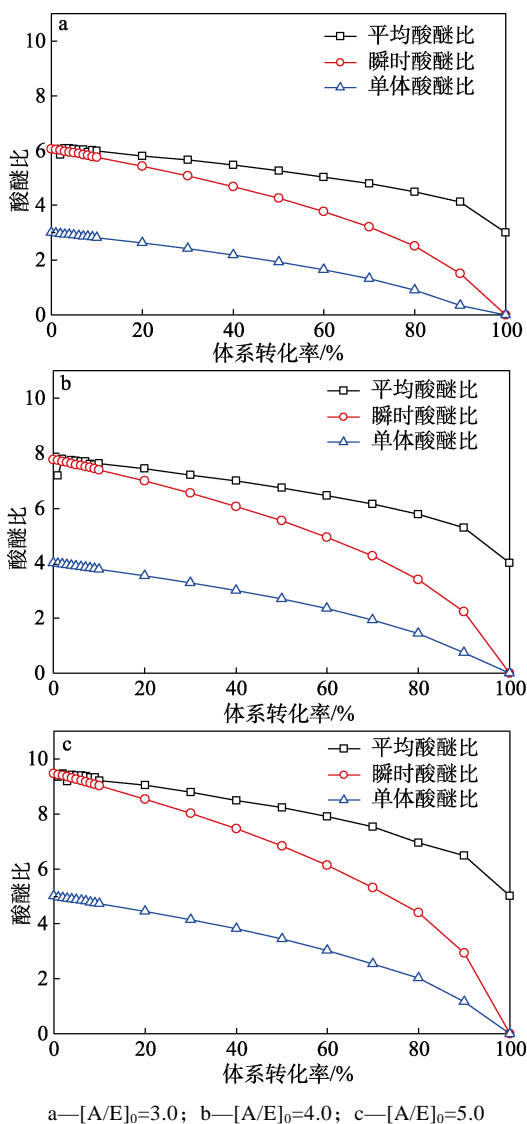
1.4 净浆流动度测试

按照 GB 8077—2012 测定水泥的净浆流动度, 水灰比为 0.29, 为了排除有效含量因素对不同工艺制备的 PCE 实际流动度的干扰, 采用有效等质量掺加法<sup>[28]</sup>, 即通过实验测定 PCE 中实际未反应单体的含量, 在水泥净浆流动度实验时扣除未反应单体量, 保证添加的 PCE 的有效含量相等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物组成、单体组成随体系转化率的变化理论计算

理论上, 聚合反应过程中共聚物组成和反应单体组成随着体系反应转化率的变化而一直处于变化中。当初始投料单体组成 $[A/E]_0$  (初始投料酸醚比, 下同) 分别为 3.0、4.0 和 5.0, 采用一次投料工艺时, 共聚物组成和单体组成随着体系转化率的变化如图 1 所示。由图 1 可知, 当初始投料单体组成 (酸醚比) 分别为 3.0、4.0 和 5.0 时, 共聚物组成和单体组成随着体系转化率提高变化很大, 并且变化幅度随着初始投料酸醚比的增加而增大, 这是由于 AA 的竞聚率 (1.700) 高于 MAPEG 的竞聚率 (0.016), 导致在反应过程中 AA 优先进入共聚物组成中, 使初始形成的共聚物中 AA 组成比例远高于设计值, 并且共聚物组成随反应进行不断发生变化。

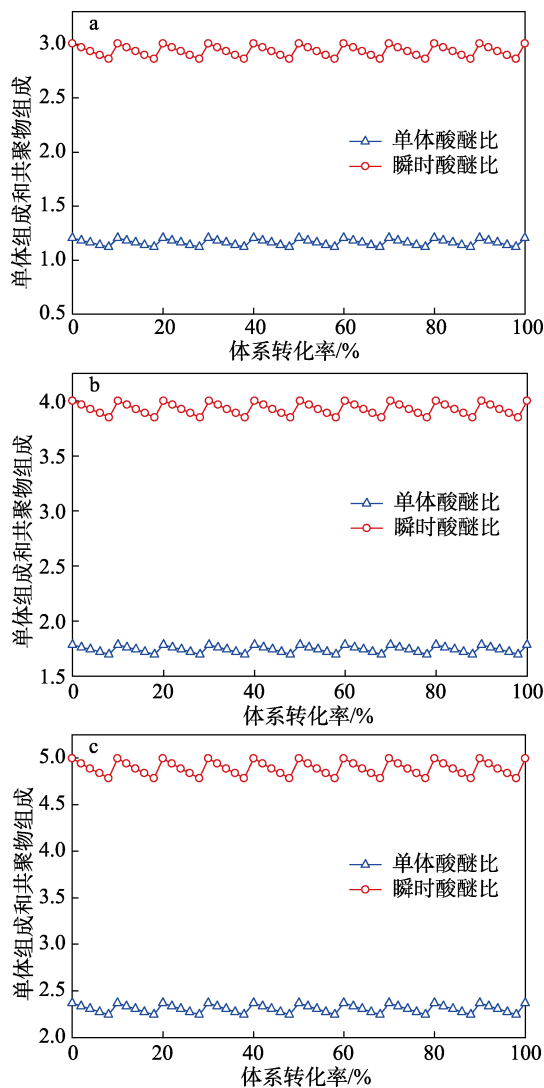


a— $[A/E]_0=3.0$ ; b— $[A/E]_0=4.0$ ; c— $[A/E]_0=5.0$

图 1 共聚物组成、单体组成随体系转化率的变化

Fig. 1 Change of copolymer composition and monomer composition with system conversion rate

共聚单体的竞聚率和单体组成是影响共聚物组成的两个主要因素, 因此基于共聚单体竞聚率数据, 可计算得到 A/E 分别为 3.0、4.0 和 5.0 时对应的初始单体投料组成, 并在整个聚合过程中调节控制反应单体组成, 则可得到共聚物结构相对均匀恒定, 且满足设计组成要求的 PCE 共聚物, 结果如图 2 所示。



a— $A/E=3.0$ ; b— $A/E=4.0$ ; c— $A/E=5.0$

图 2 计算不同 A/E 条件下共聚物组成、单体组成随体系转化率的变化 (控制工艺)

Fig. 2 Calculation of change of copolymer composition and monomer composition with system conversion rate under different A/E (controlled feeding process)

#### 2.1.1 设计共聚物组成对应的初始单体投料组成的确定

根据竞聚率数据和共聚物组成微分方程 (Mayo-Lewis 方程) 式 (2) 计算得到初始单体投料配比, 不同 A/E 对应的 $[A/E]_0$ 和初始单体组成中两种单体 (MAPEG、AA) 所占的摩尔分数 ( $f_1^0$ 、 $f_2^0$ ) 如表 3 所示。

表 3 不同设计共聚物组成对应的初始投料单体组成  
Table 3 Composition of different designed copolymers corresponding to that of initial feeding monomers

共聚体系	A/E	[A/E] <sub>0</sub>	f <sub>1</sub> <sup>0</sup> /%	f <sub>2</sub> <sup>0</sup> /%
MAPEG-AA	3.0	1.200	45.5	54.5
	4.0	1.786	35.9	64.1
	5.0	2.373	29.7	70.3

注: f<sub>2</sub><sup>0</sup> 初始单体组成中 AA 的摩尔分数, %。

2.1.2 AA 补加量与体系转化率的对应关系

在低转化率条件下, 除了共聚体系单体活性相差太大或是单体组成中某一单体摩尔分数太高的情况, 认为单体组成不影响共聚物组成<sup>[4]</sup>。

假设在每 10% 转化率范围内共聚物组成为常数, 即在每 10% 转化率范围内单体组成保持不变。每 10% 转化率变化间隔内计算单体消耗量和 AA 单体补加量, 以保持单体组成和共聚物组成不变, 不同设计共聚物组成对应的 AA 补加量与体系转化率之间关系如表 4 所示。

表 4 AA 补加量和体系转化率之间的关系  
Table 4 Relationship between AA supplemental amount and conversion rate

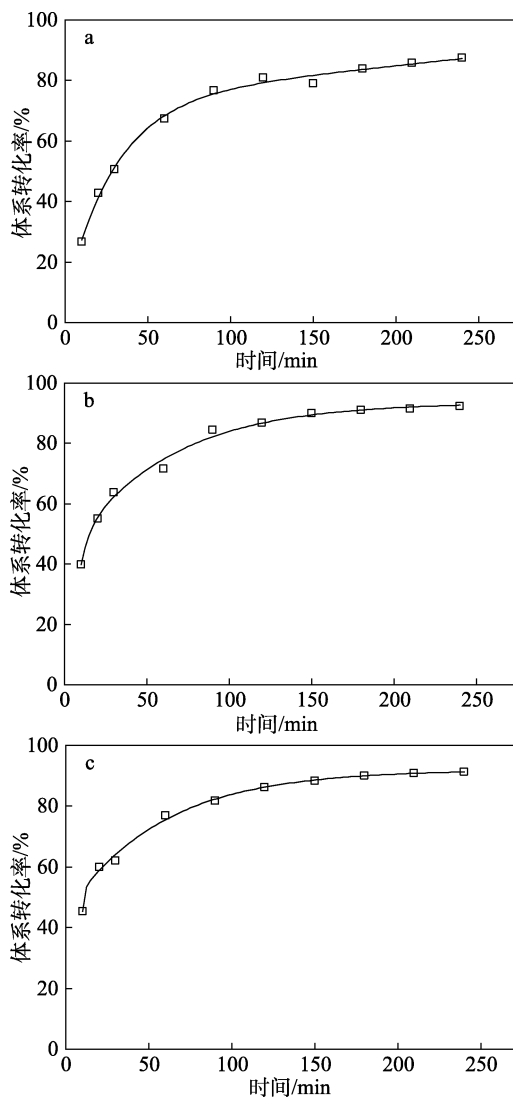
C/%	AA 补加量					
	A/E=3.0		A/E=4.0		A/E=5.0	
	m/g	n/mol	m/g	n/mol	m/g	n/mol
10	0	0	0	0	0	0
20	1.426	0.020	1.774	0.025	0	0
30	0.905	0.013	1.124	0.016	3.188	0.044
40	0.940	0.013	1.166	0.016	1.622	0.023
50	1.107	0.015	1.391	0.019	1.558	0.022
60	1.153	0.016	1.429	0.020	1.683	0.023
70	1.238	0.017	1.517	0.021	1.858	0.026
80	1.396	0.019	1.720	0.024	2.067	0.029
90	1.560	0.022	1.917	0.027	2.312	0.032

2.1.3 AA 补加量与时间的关系曲线

通过研究共聚物组成与转化率之间的关系曲线, 可以得到在不同转化率下添加多少 AA 能保证单体组成不变, 从而制备共聚物组成和序列分布均匀的共聚物, 但是如何确认 AA 补加投料的时间, 还需知道共聚物的转化率与反应时间之间的关系, 图 3 为实验所得不同设计共聚物组成对应的共聚物转化率与时间的关系。将图 3 与表 4 相结合, 得到 AA 补加量与时间的对应关系 (表 5)。

2.2 传统聚合工艺和控制工艺的聚合特征比较

不同工艺合成的 PCE 的 GPC 谱图和分子特性分别如图 4 和表 6 所示。以 A/E=4.0 为例, 由图 4 和表 6 可知, 240 min 时不同工艺合成的 PCE 的 GPC 谱图和分子特性差异较大, 这与加料方式有关。



a—A/E=3.0; b—A/E=4.0; c—A/E=5.0

图 3 体系转化率随时间变化曲线

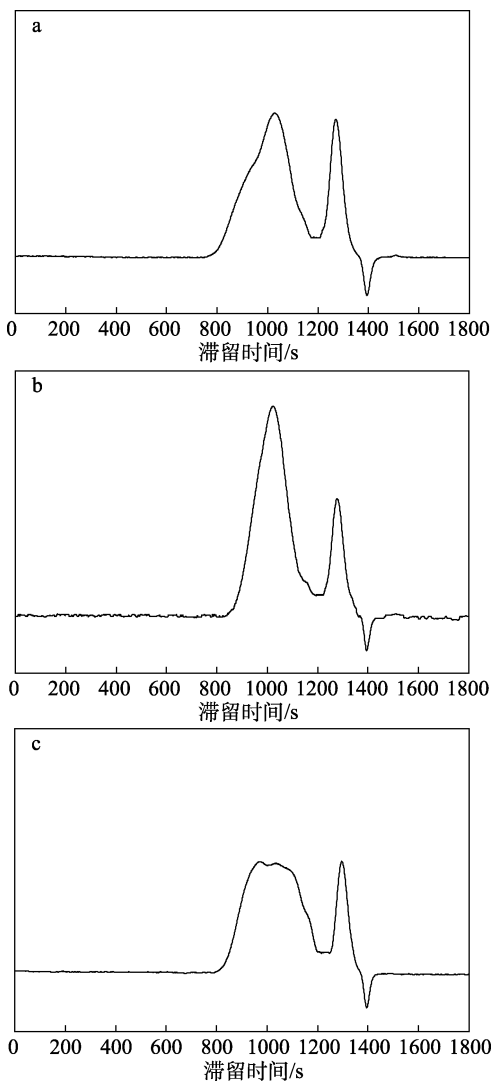
Fig. 3 System conversion curves with time

表 5 AA 补加量与时间的关系  
Table 5 Relationship between AA supplementation and time

A/E=3.0		A/E=4.0		A/E=5.0	
t/min	AA/g	t/min	AA/g	t/min	AA/g
4.2	1.426	4.6	1.774	3.1	3.188
7.2	0.905	7.5	1.124	8.7	1.622
14.6	0.940	11.6	1.166	14.3	1.558
29.6	1.107	16.8	1.391	22.9	1.683
54.0	1.153	27.0	1.429	35.8	1.858
123.7	1.238	60.4	1.517	70.7	2.067
127.7	1.396	80.0	1.720	180.0	2.312
201.5	1.560	157.0	1.917	0	0

由图 4a 和表 6 可知, 一次投料工艺合成的 PCE 的重均相对分子质量 ( $M_w$ ) 为 28024, MAPEG 转化率为 79%, 多分散性指数 (PDI) 为 1.83, 这是由于反应初期 MAPEG 和 AA 全部投入体系, AA 聚

合活性和引发剂浓度均较高, 在反应初期单体会快速反应生成一定相对分子质量的共聚物, 随后由于 AA 浓度降低, MAPEG 在共聚物中的比例增大, 共聚物相对分子质量随之增大。因此, 在 GPC 谱图中相对分子质量较大一侧可看见“鼓包”。



a—一次投料工艺; b—滴加工艺; c—控制工艺

图 4 不同工艺合成的 PCE 的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC diagrams of PCE synthesized by different processes

表 6 不同工艺合成的 PCE 的分子特性

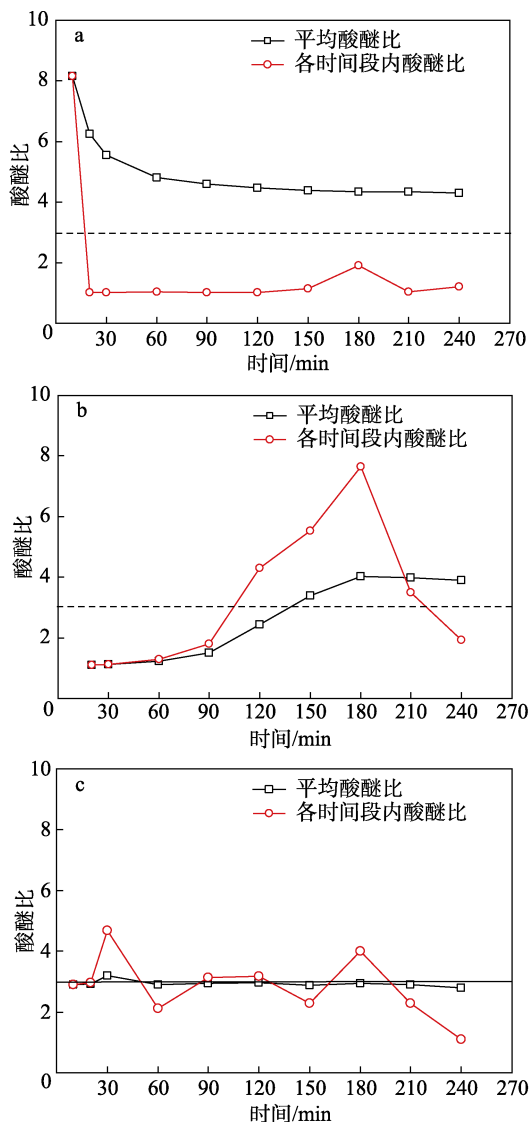
Table 6 Molecular characteristics of PCE synthesized by different processes

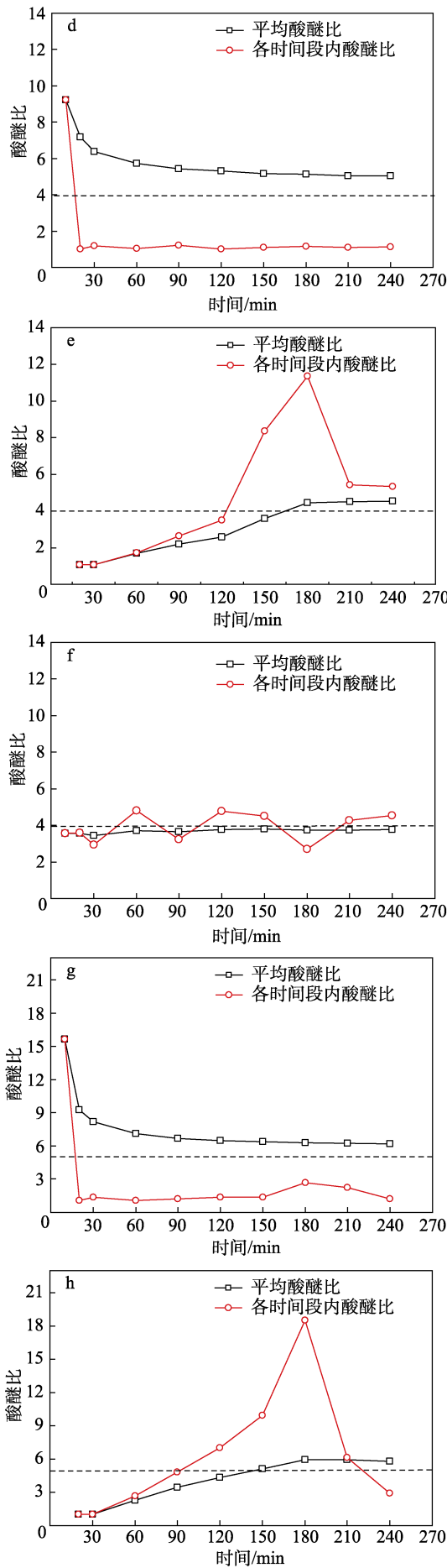
聚合工艺	$M_w$	$M_n$	PDI	$C_M/\%$
一次投料工艺	28024	15348	1.83	79
滴加工艺	18155	15793	1.15	82
控制工艺	47357	24356	1.94	83

由图 4b 和表 6 可知, 滴加工艺合成的 PCE 的  $M_w=18155$ , MAPEG 转化率为 82%, PDI=1.15, 采

用该工艺时, AA 和引发剂逐步滴加到溶液中, 初始阶段引发剂浓度低, 分解产生的自由基浓度低, 有利于较多单体分子同时链接在同一分子链段上, 生成的共聚物相对分子质量偏大<sup>[29]</sup>。之后随着引发剂和 AA 浓度的增大, 聚合活性点增加, 使单体分子链接在不同分子链段上, 生成的共聚物相对分子质量偏小<sup>[29]</sup>, 因此总体上共聚物 PDI 较小。由图 4c 和表 6 可知, 控制工艺合成的 PCE 的  $M_w=47357$ 、MAPEG 转化率为 83%, PDI=1.94, 均高于滴加工艺和一次投料工艺。在反应初期, 由于链转移剂是一次性投料, 其浓度相对初始单体投料量较大, 链转移剂浓度较高会导致 PCE 相对分子质量减小。随着反应进行, 链转移剂浓度减小, 相对分子质量增大, 并且相对分子质量具有多分散性, 在相对分子质量较大一侧出现小“凸起”, 与 GPC 谱图吻合。

传统工艺和控制工艺合成 PCE 过程中, 共聚物的平均酸醚比和各时间段内酸醚比随时间变化如图 5 所示。





a、d、g—一次投料工艺；b、e、h—滴加工工艺；c、f、i—控制工艺；  
a、b、c—A/E=3.0；d、e、f—A/E=4.0；g、h、i—A/E=5.0

图 5 PCE 的平均酸醚比和各时间段内酸醚比变化  
Fig. 5 Changes in average acid/ether ratio and the acid/ether ratio in each time period of PCE

由图 5a、图 5d、图 5g 可知，一次投料工艺制备 PCE 过程中，反应初始阶段（0~10 min）形成的共聚物组成偏离设计值最大，由于 MAPEG 和 AA 全部投入，单体初始浓度大，共聚体系反应活性高，且 AA 的反应活性高于 MAPEG，大量的 AA 和 MAPEG 参与反应，快速生成酸醚比很高的共聚物。在 0~10 min 内，A/E 分别为 3.0、4.0 和 5.0 反应体系的平均酸醚比分别是 8.1、9.2、15.6，比设计值分别高 5.1、5.2、10.6；10 min 后共聚物的平均酸醚比逐渐减小并趋于稳定，最终高于设计值。

由图 5b、图 5e、图 5h 可知，滴加工工艺制备 PCE 过程中，由于 MAPEG 全部加入，AA 逐步滴加到反应液中，在反应前期 MAPEG 大大过量于 AA，导致此时间段内酸醚比低于设计值；反应中期，随着 AA 和引发剂浓度的增大，体系的反应活性逐渐增大且参加反应的单体数量增加，各时间段内酸醚比逐渐增大，在活泼单体 AA 滴加完毕形成的共聚物组成偏离设计值最大，此时 A/E 分别为 3.0、4.0、5.0 的反应体系的平均酸醚比分别为 7.6、11.4、18.5，比设计值分别高出 4.6、7.4、13.5；在反应后期（180 min 后），由于 AA 浓度降低，聚合速率降低，各时间段内酸醚比呈现降低的趋势。

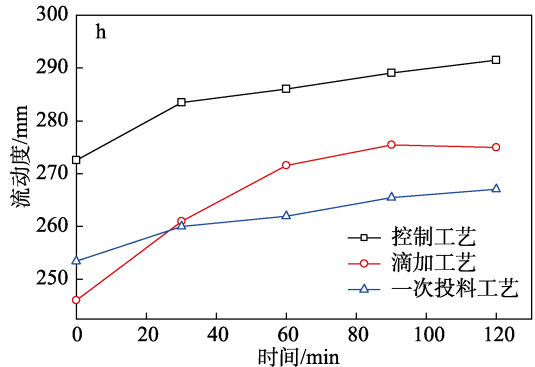
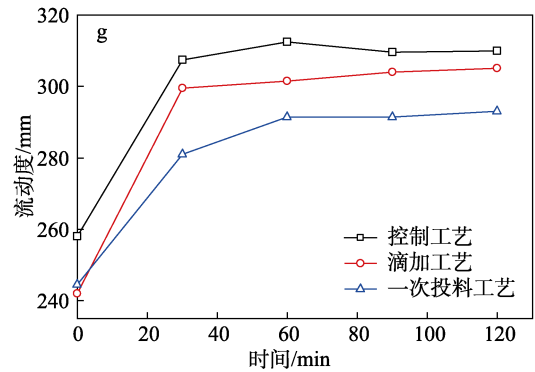
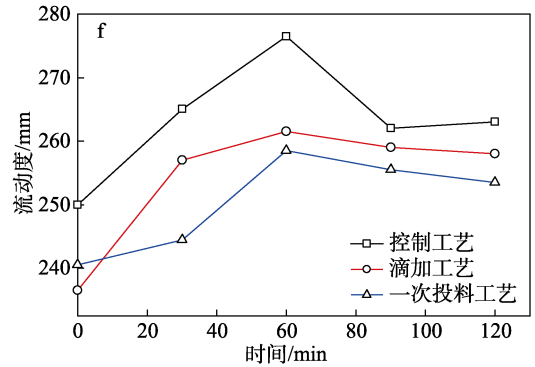
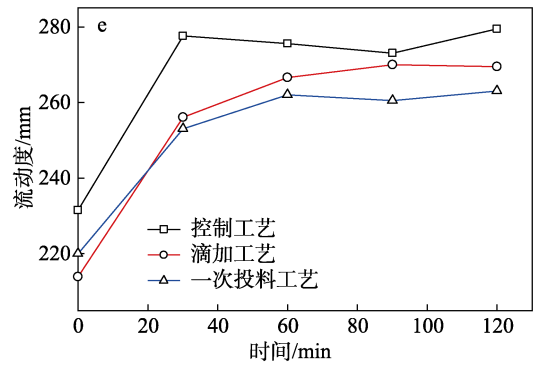
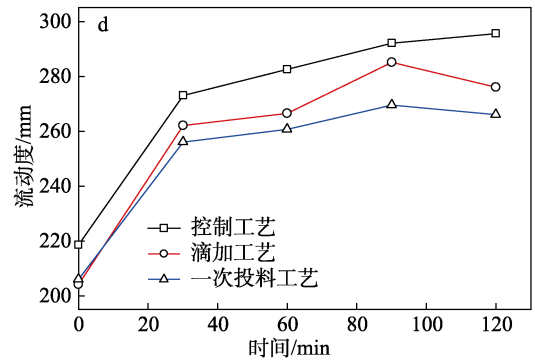
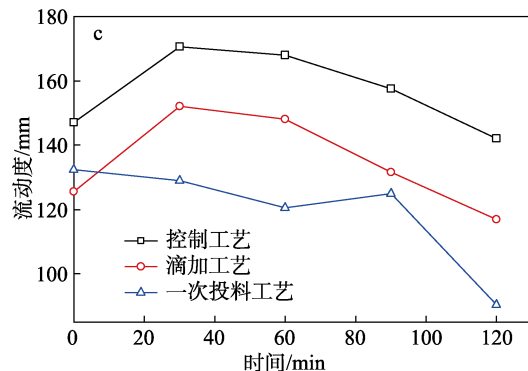
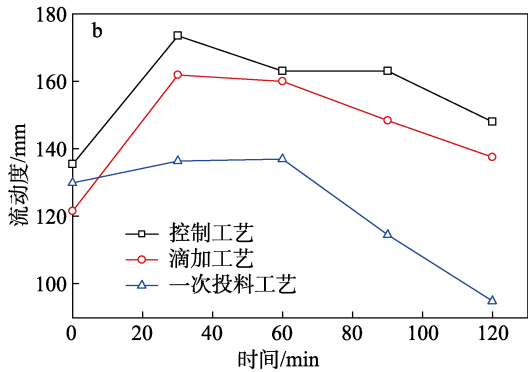
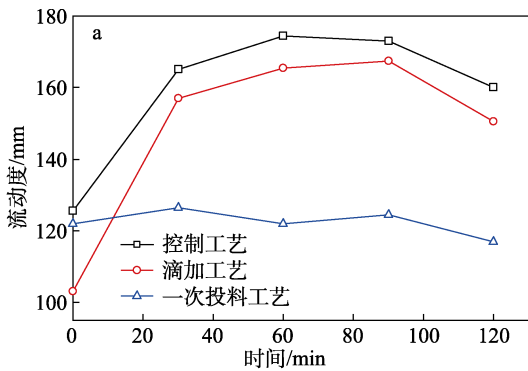
由图 5c、图 5f、图 5i 可以看出，控制工艺制备 PCE 过程中，由于分段补加消耗较快的 AA，抑制 AA 和 MAPEG 在共聚物瞬时组成的变化幅度，共聚物的平均酸醚比分别为 2.8、3.8、4.8，基本接近 A/E 的 3.0、4.0、5.0，但各时间段内酸醚比分别在 1.1~4.7、2.7~4.8、2.6~7.0 范围内小幅波动，这是由于在测定转化率时不可避免会存在误差，导致分段补加 AA 后，瞬时共聚物组成仍存在一定程度的波动，虽然瞬时共聚物组成随反应时间的增加有所波动，但与传统合成工艺相比，控制工艺制备的共聚物组成稳

定性已有明显改善, 并基本接近设计值, 符合设计目标。

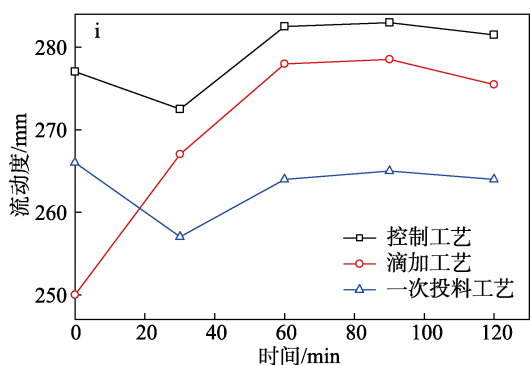
### 2.3 不同聚合工艺制备 PCE 分散性能评价

PCE 的主要功能是分散水泥颗粒以及改善水泥基材料的工作性能, 一般利用净浆流动度实验评价 PCE 的作用效果。为检验 PCE 共聚物组成结构对其分散性能的影响, 将 3 种聚合工艺合成的 A/E 分别为 3.0、4.0 和 5.0 的 PCE 采用有效等质量掺加法<sup>[28]</sup>进行净浆流动度实验, 结果如图 6 所示。从图 6 可看出, 3 种设计共聚物组成条件下, 3 种聚合工艺合成的 PCE 的初始流动度由大到小顺序为控制工艺>一次投料工艺>滴加工艺, 流动保持性由大到小顺序为控制工艺>滴加工艺>一次投料工艺。

表 7 为不同掺加量条件下, 控制工艺制备 PCE 的流动度比传统工艺制备 PCE 的流动度提高百分数结果。从表 7 可以看出, 采用控制工艺可以明显提高 PCE 的初始分散性能和流动保持性能。







a、d、g—A/E=3.0; b、e、h—A/E=4.0; c、f、i—A/E=5.0; a、b、c—掺量 0.1%; d、e、f—掺量 0.2%; g、h、i—掺量 0.3%  
图 6 不同工艺及不同 A/E 制备的 PCE 水泥净浆的流动度  
Fig. 6 Fluidity of cement paste containing PCE with different design copolymer compositions (A/E) synthesized by different processes

以掺加量为 0.2%、A/E=4.0 为例，控制工艺制备的 PCE 的 0、30、60、90 和 120 min 流动度比滴加工工艺分别提高了 8.18%、8.40%、3.38%、1.11% 和 3.71%，比一次投料工艺分别提高了 5.23%、9.68%、5.15%、4.80% 和 6.27%。

结合图 6 和表 7 可知，传统工艺中，一次投料工艺制备的 PCE 的初始分散性能较优，滴加工工艺制备的 PCE 的流动保持性较好，经过控制共聚物组成

后，控制工艺制备的 PCE 不管是初始分散性能，还是流动保持性能，均要优于传统工艺。

PCE 的分散性能主要与其吸附速率、覆盖面积及侧链密度有关，PCE 吸附速率和覆盖面积分别与主链上阴离子锚固基团和主链长度相关，以 A/E=4.0 为例，计算 3 种工艺制备的 PCE 的平均主链长度和主链中两种单体含量（单体单元数量，下同），结果见表 8。

控制工艺制备的 PCE 共聚物的平均主链长度和主链中 AA 含量均大于传统工艺，尤其是初始分散性能较优良的一次投料工艺制备的 PCE，PCE 的主链长度越大，PCE 覆盖面积越大<sup>[30]</sup>，主链上羧基基团数量越多，PCE 越容易吸附到水泥颗粒表面<sup>[31]</sup>，因此初始流动度越大；控制工艺制备的 PCE 主链中 MAPEG 含量高于流动保持性更好的滴加工工艺制备的 PCE，PCE 的侧链密度较大时，侧链间距较小，侧链卷曲程度较小，吸附层厚度较大<sup>[32]</sup>，水化产物覆盖已吸附 PCE，使其失活速率较慢，流动保持性提高。结合 2.2 节分析结果，控制工艺极大地改善了反应过程中各时间段内生成共聚物的分子链结构中的单体链接比例，减小了与设计共聚物组成的差距，从而提高了 PCE 分散性能。

表 7 控制工艺制备 PCE 的水泥净浆流动度比传统工艺提高百分数

Table 7 Percentage increase in fluidity of cement paste containing PCE synthesized by controlled feeding process compared with PCE synthesized by traditional feeding processes

PCE 掺加量/%	A/E	控制工艺制备 PCE 的水泥净浆流动度比传统工艺提高百分数/%									
		滴加工工艺/min					一次投料工艺/min				
		0	30	60	90	120	0	30	60	90	120
0.1	3.0	21.84	5.10	5.44	3.28	6.31	2.87	30.43	43.03	38.96	36.75
	4.0	11.52	7.10	1.88	9.76	7.64	4.23	27.11	19.98	42.36	55.79
	5.0	17.13	12.17	13.51	19.77	21.37	10.94	32.17	39.42	26.00	56.91
0.2	3.0	7.11	4.20	6.00	2.46	7.07	6.07	6.64	8.45	8.35	11.09
	4.0	8.18	8.40	3.38	1.11	3.71	5.23	9.68	5.15	4.80	6.27
	5.0	5.71	3.11	5.74	1.16	1.94	3.95	8.38	6.96	2.54	3.75
0.3	3.0	6.61	2.67	3.65	1.81	1.64	5.52	9.43	7.20	6.17	5.80
	4.0	10.77	8.62	5.34	4.90	6.00	7.50	9.04	9.16	8.85	9.18
	5.0	10.80	2.06	1.62	1.62	2.18	4.14	6.03	7.01	6.79	6.63

表 8 不同工艺制备的 PCE 的平均主链长度

Table 8 Average main chain length of PCE synthesized by different processes

聚合工艺	$M_n$	平均酸酐比	结构单元相对分子质量	聚合度	平均主链长度	主链中 AA 含量	主链中 MAPEG 含量
一次投料工艺	15348	5.03	2762.04	5.56	33.50	27.94	5.56
滴加工工艺	15793	4.54	2727.02	5.79	32.09	26.30	5.79
控制工艺	24356	3.77	2671.78	9.12	43.53	34.41	9.12

### 3 结论

本文在获得共聚单体竞聚率数据基础上, 采用控制工艺制备组成和结构相对均匀的 PCE。通过对比研究传统工艺和控制工艺合成 PCE 形成过程与共聚物组成, 来验证控制工艺的准确性和可靠性, 并通过水泥净浆流动度结果评价控制组成对 PCE 分散性能的影响。主要结论如下:

(1) PCE 的组成和结构可以通过聚合工艺优化进行控制和调整。与传统的一次投料工艺和滴加工艺相比, 采用基于单体竞聚率数据的控制工艺可获得组成和结构相对均匀的共聚物, 得到的共聚物瞬时组成趋近于设计值。采用一次投料聚合工艺时, 反应初期 (0~10 min) 形成的共聚物组成偏离设计值最大, 采用滴加聚合工艺时, 在活泼单体滴加完毕时 (180 min) 形成的共聚物偏离设计值最大。

(2) 控制工艺制备 PCE 的水泥净浆初始流动度和流动保持性能均优于一次投料工艺和滴加工艺制备的 PCE。其平均主链长度及主链上羧基含量、大单体含量较高, 使 PCE 覆盖面积和吸附层厚度增大, 从而提升了水泥净浆初始流动度和流动保持性能。

### 参考文献:

- [1] WANG Z M (王子明). Polycarboxylic acid series high-performance water-reducing agent: Preparation, performance and application[M]. Beijing: Construction Industry Press (中国建筑工业出版社), 2009.
- [2] ZHANG S C (张寿春), WEN Y F (温月芳), YANG Y G (杨永岗). Measurement of activity ratio in AN-AIA polymerization and co-monomer content control[J]. Hi-Tech Fiber & Application (高科技纤维与应用), 2006(4): 25-29.
- [3] XIE L J (解利荣), ZHANG G H (张光华), DONG X (董勋), *et al.* Preparation and anti-mud function of EPEG polycarboxylate superplasticizers with different phosphate monomers[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(11): 2371-2376.
- [4] YING S K (应圣康), YU F N (余丰年). Copolymerization principle[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing (化学工业出版社), 1984.
- [5] QIU F (邱峰), FAN L (范雷). Lignin modified polycarboxylic superplasticizer (I)-synthesis, characterization and properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(12): 2512-2520.
- [6] SUN Y S (孙曰圣), ZHONG Z E (钟卓尔). Study on the polymerization technology and kinetics of the polycarboxylic type water-reducer[J]. Journal of Nanchang University (Engineering Edition) (南昌大学学报: 工科版), 2006, 28(1): 15-18.
- [7] WANG Z M (王子明), ZHAO M L (赵美丽), ZHANG Y (张杨). Structure formation process of copolymerization of methyl allyl polyethylene glycol with acrylic acid[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺), 2019, 35(3): 234-241.
- [8] FENG Z J (冯中军), WANG S H (王绍华), FU Y F (傅乐峰), *et al.* Binary polymerization of TPEG polyether superplasticizer[C]/The 14th Congress of China Building Materials Federation Concrete Admixture Branch-"Cologne Cup" Paper Collection of Concrete Admixture. Beijing: The Chinese Ceramic Society (中国硅酸盐学会), 2014.
- [9] ZHOU D L (周栋梁), YANG Y (杨勇), CHEN L (陈露), *et al.* Study on the polymerization kinetics of polycarboxylate superplasticizers[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2018, 30(7): 1158-1163.
- [10] MATYJASZEWSKI K, PAIK H J, ZHOU P, *et al.* Determination of activation and deactivation rate constants of model compounds in atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2001, 34(15): 5125-5131.
- [11] PLANK J, LI H, ILG M, *et al.* A microstructural analysis of isoprenol ether-based polycarboxylates and the impact of structural motifs on the dispersing effectiveness[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 84: 20-29.
- [12] FENG Z J (冯中军), WANG S H (王绍华), FU Y F (傅乐峰), *et al.* Study on polymerization process and properties of HPEG type water reducer[J]. Journal of Building Materials (建筑材料学报), 2015, 18(5): 888-893.
- [13] ZHANG G H (张国宏), LI X L (李晓利), ZHANG R L (张瑞琳), *et al.* Effect of pH of polyether macromolecule solution on properties of water reducer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(11): 2297-2301, 2308.
- [14] DING X Y (丁绪银), CUN F (寸菲), XIE M R (谢美然). Using the plot function in matlab to draw the hyperbolic curve of binary copolymer composites[J]. University Chemistry (大学化学), 2020, 35(1): 105-110.
- [15] WANG Z M (王志敏), XU C L (徐翠莲), LIU Z H (刘朝辉). Control of composition and composition distribution of binary copolymer[J]. The Guide of Science & Education (First Ten-day Issue) 科教导刊(上旬刊), 2013(13): 169-170.
- [16] WANG Z M (王子明), YIN D J (尹东杰), MAO Q J (毛倩瑾). Reactivity ratio of isobutyl alcohol ethoxylates with acrylic acid and the segment distribution of copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2018, 34(2): 19-23.
- [17] PENG J Y (彭晶莹). Research on comonomer activity of methyl allyl polyethylene glycol with different monomers[D]. Beijing: Beijing University of Technology (北京工业大学), 2018.
- [18] ZHANG L (张琳). Research on comonomer activity of EVPEG-AA copolymerization system[D]. Beijing: Beijing University of Technology (北京工业大学), 2020.
- [19] ZHANG Z S (张照胜). Polycarboxylate superplasticizers: Mechanism, synthesis and characterization[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2016.
- [20] YE C J (叶长军). Study on polycarboxyl water-reducing agent prepared with allyl polyethenoxy ether and acrtlic acid as main raw materials[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (河北科技大学), 2014.
- [21] GAO W (高巍). Study on polycarboxylate high range water-reducing agent prepared by copolymerization of AAMPEG1500 and AA[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (河北科技大学), 2010.
- [22] WANG F (王芳), WANG D M (王栋民), ZHANG L R (张力冉), *et al.* Free radical polymerization reactivity ratio of polycarboxylate superplasticizer by microwave synthesis[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 2018, 46(8): 1103-1110.
- [23] 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.
- [24] LI J L (李晋玲), YANG Y (杨溢), WANG Z W (王自为), *et al.* Copolymerization of APEG and MA and determination of monomer reactivity ratio[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2013(11): 94-99.
- [25] WANG Z M (王子明), ZHANG L (张琳), LIU X (刘晓), *et al.* Monomer reactivity and copolymer microstructural compositions of polycarboxylate ether superplasticizers[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2020, 36(10): 29-35.
- [26] SHINODA H, MILLER P J, MATYJASZEWSKI K. Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the

- macromonomer method[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3186-3194.
- [27] SHINODA H, MATYJASZEWSKI K. Copolymerization of poly(dimethylsiloxane) macromonomer with methyl methacrylate using RAFT polymerization[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22(14): 1176-1181.
- [28] WANG Z M (王子明), LU Z C (卢子臣), LU F (路芳), *et al.* Effect of backbone length on properties of comb-shaped structure polycarboxylate superplasticizers[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2013, 41(11): 1534-1539.
- [29] YU Y L (于芸莉). Synthesis and application of low molecular weight polycarboxylic dispersants[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2012.
- [30] JANOWSKA-RENKAS E. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 38: 1204-1210.
- [31] FRANK W, STEFAN B, JOACHIM P, *et al.* Effect of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on performance in cementitious systems[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 39: 251-262.
- [32] VOVK A I, VOVK G A, USHEROV-MARSHAK A V. Regularities of hydration and structure formation of cement pastes in the presence of superplasticizers with different molecular mass[J]. *Special Publication*, 1997, 173: 763-780.

(上接第 1344 页)

- [25] PU D D, ZHANG Y Y, ZHANG H Y, *et al.* Characterization of the key aroma compounds in traditional hunan smoke-cured pork leg (Larou, THSL) by aroma extract dilution analysis (AEDA), odor activity value (OAV), and sensory evaluation experiments[J]. *Foods*, 2020, 9(4): 413.
- [26] HAMPEL D, SWATSKI A, MOSANDL A, *et al.* Biosynthesis of monoterpenes and norisoprenoids in raspberry fruits (*Rubus idaeus* L.): The role of cytosolic mevalonate and plastidial methylerythritol phosphate pathway[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(22): 9296-9304.
- [27] PU D D (蒲丹丹), SHAN Y M (陕怡萌), ZHANG Y Y (张玉玉). Research progress on aroma compounds and biological activity and their metabolic pathways in *Litsea pungens* hems[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2022, 43(17): 435-448.
- [28] KHAN Z, JAVED F, SHAMAIR Z, *et al.* Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 103: 80-101.
- [29] WANG L P (王玲萍), ZHOU S M (周生茂), DAI D L (戴丹丽), *et al.* Progress in plant phenolic compounds[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis (浙江农业学报)*, 2010, 22(5): 696-701.
- [30] NEGISHI O, SUGIURA K, NEGISHI Y. Biosynthesis of vanillin via ferulic acid in *Vanilla planifolia*[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(21): 9956-9961.
- [31] KUNDU A. Vanillin biosynthetic pathways in plants[J]. *Planta*, 2017, 245(6): 1069-1078.
- [32] VINCENTI S, MARIANI M, ALBERTI J, *et al.* Biocatalytic synthesis of natural green leaf volatiles using the lipoxygenase metabolic pathway[J]. *Catalysts*, 2019, 9(10): 873.
- [33] DUDAREVA N, KLEMPIEN A, MUHLEMANN J K, *et al.* Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds[J]. *New Phytologist*, 2013, 198(1): 16-32.
- [34] SHI Y G, PU D D, ZHOU X W, *et al.* Recent progress in the study of taste characteristics and the nutrition and health properties of organic acids in foods[J]. *Foods*, 2022, 11(21): 3408.
- [35] BATISTA-SILVA W, NASCIMENTO V L, MEDEIROS D B, *et al.* Modifications in organic acid profiles during fruit development and ripening: Correlation or causation?[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2018, 9: 1689.
- [36] LI P, LONG J R, BAI G X, *et al.* Metabolomics and transcriptomics reveal that diarylheptanoids vary in *Amomum tsao-ko* fruit development[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71(18): 7020-7031.
- [37] BAO X P (包秀萍), LIU Y Y (刘煜宇), SUN J (孙军), *et al.* Comparison of 2 extraction methods for *Foeniculum vulgare* mill. seeds oil and its application effects in cigarettes[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 2018, 39(9): 20-22.

(上接第 1381 页)

- [30] ZHENG B, JIA S C, TIAN Y M. Improvement of heavy metal separation performance by positively charged small-sized graphene oxide membrane[J]. *Environmental Technology*, 2023, 370(1): 1-15.
- [31] ROBERTSON E J, STEHLE Y J, HU X Y, *et al.* Al<sup>3+</sup> modification of graphene oxide membranes: Effect of Al source[J]. *Membranes*, 2022, 12(12): 1237.
- [32] LIU Z S, CHEN Y, LI X Y, *et al.* Development of bio-inspired cement-based material by magnetically aligning graphene oxide nanosheets in cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 369(1): 130545.
- [33] YANG J J, GONG D, LI G H, *et al.* Self-assembly of thiourea-crosslinked graphene oxide framework membranes toward separation of small molecules[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2018, 30(16): 1705775.
- [34] HAYYAN M, ABO-HAMAD A, ALSAADI M A, *et al.* Functionalization of graphene using deep eutectic solvents[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1-26.
- [35] MORGAN A B, GILMAN J W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X ray diffraction: A comparative study[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87(8): 1329-1338.
- [36] KO K, YU Y, KIM M J, *et al.* Improvement in fouling resistance of silver-graphene oxide coated polyvinylidene fluoride membrane prepared by pressurized filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 194: 161-169.
- [37] PARHIZKAR N, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film[J]. *Corros Sci*, 2017, 123: 55.
- [38] WU F, XU W Y, ZHANG F F, *et al.* Grey correlation analysis of physical properties and evaluation index of graphene-oxide-modified asphalt[J]. *Coatings*, 2022, 12(6): 12060770.