

# 连续管式反应器中降黏型聚羧酸 减水剂的合成及性能

钱珊珊<sup>1</sup>, 陈 烽<sup>1</sup>, 彭苒影<sup>1</sup>, 刘 晓<sup>2</sup>, 王 玲<sup>3</sup>, 姚 燕<sup>3</sup>

(1. 安徽海螺材料科技股份有限公司, 安徽 芜湖 241000; 2. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124; 3. 中国建筑材料科学研究总院有限公司 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 以异戊烯醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚 (IPEPPG)、2-甲基-2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸 (BTMP) 和马来酸酐为主要反应原料, 在连续管式反应器中利用热引发可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合, 合成了 1 种窄相对分子质量分布的降黏型聚羧酸减水剂 VR-PCE-TR。采用 <sup>1</sup>HNMR、FTIR 和 GPC 对 VR-PCE-TR 进行了表征, 考察 VR-PCE-TR 对混凝土的工作性能和流变性能的影响, 并与釜式反应器中采用常规水相自由基聚合制备的降黏型聚羧酸减水剂进行了性能对比。结果表明, 当减水剂溶液质量分数为 10% 时, VR-PCE-TR 具有最低表面张力 (30.65 mN/m); 当减水剂质量分数为 0.8% 时, VR-PCE-TR 对水泥颗粒具有更高的吸附量 (2.803 mg/g); 在减水剂掺量 (以水泥质量计, 下同) 0.13% 时, 掺加 VR-PCE-TR 后的水泥浆体具有更好的分散性和分散保持性; 当减水剂掺量为 0.4% 时, 掺加 VR-PCE-TR 后的水泥净浆具有更小的屈服应力 (1.3 Pa) 和更低的塑性黏度 (0.26 Pa·s)。连续管式反应器避免了物料除氧步骤, 能够保持聚合控制性和聚合反应速率, 因此, 制备的 VR-PCE-TR 具有更窄的相对分子质量分布 (多分散性指数为 1.19), 进而有更好的降黏效果和应用性能。

**关键词:** 聚羧酸减水剂; 相对分子质量分布; 降黏; 连续管式反应器; 热引发 RAFT 聚合; 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) 09-2063-09

## Synthesis and properties of viscosity-reducing polycarboxylate superplasticizer in continuous tubular reactor

QIAN Shanshan<sup>1</sup>, CHEN Feng<sup>1</sup>, PENG Jinying<sup>1</sup>, LIU Xiao<sup>2</sup>, WANG Lin<sup>3</sup>, YAO Yan<sup>3</sup>

(1. Anhui Conch Material Technology Co., Ltd., Wuhu 241000, Anhui, China; 2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100124, China)

**Abstract:** A viscosity-reducing polycarboxylate superplasticizer VR-PCE-TR with a narrow molecular distribution was synthesized from thermally initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of polyoxyethylene polyoxypropylene isopentenol ether (IPEPPG), 2-methyl-2-butylsulfanyl-thiocarbonylsulfanyl-propionic acid and maleic anhydride in a continuous tubular reactor, and characterized by <sup>1</sup>HNMR, FTIR and GPC. VR-PCE-TR was then evaluated for its influence on the working performance and rheological properties of concrete, and for performance comparison with viscosity-reducing polycarboxylic acid superplasticizers prepared by conventional aqueous free radical polymerization in tank reactor. The results showed that, when the mass fraction of polycarboxylate superplasticizer solution was 10%, VR-PCE-TR exhibited the lowest surface tension (30.65 mN/m). When the superplasticizer mass fraction was 0.8%, VR-PCE-TR displayed a higher adsorption capacity for cement particles (2.803 mg/g). When the dosage (based on the mass of cement, the same below) of superplasticizer was 0.13%, the cement slurry with VR-PCE-TR showed better dispersion and dispersion retention performance, while when the dosage of superplasticizer was 0.4%, the cement slurry with VR-PCE-TR showed a lower yield stress (1.3 Pa) and lower plastic viscosity (0.26 Pa·s). The continuous tubular reactor

avoided the material deoxygenation step and could maintain the polymerization control and polymerization reaction rate, therefore, the prepared VR-PCE-TR had a narrower relative molecular mass distribution (polydispersity index was 1.19), and thus had better viscosity reduction effect and application performance.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizers; relative molecular mass distribution; viscosity-reducing; continuous tubular reactor; thermally initiated RAFT polymerization; building chemicals

研究表明, 减水剂的相对分子质量存在最佳范围, 且分布越集中越好<sup>[1-2]</sup>。因此, 研究人员将热引发可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合引入到减水剂合成领域。EZZAT 等<sup>[3]</sup>通过 RAFT 聚合制备了聚羧酸盐 (PCEs) 和聚磺酸盐 (PSEs) 两种不同类型的梳型无规聚合物, 聚合物相对分子质量可控且分布较窄, 其多分散性指数 (PDI) < 1.3。余文志<sup>[1]</sup>通过 RAFT 聚合合成了一系列不同相对分子质量 (简称分子量) 及分布的减水剂并进行应用性能测试, 结果表明, 减水剂分子量相同时, 窄分子量分布的减水剂分散性能更优。彭苾影等<sup>[4]</sup>通过光调控 RAFT 聚合在连续管式反应器中成功制备了分子量分布较窄的聚羧酸减水剂。QIAN 等<sup>[5]</sup>研究发现, 将合成的降黏型减水剂透析后, 得到的分子量分布较窄的样品降黏效果更优。如果能够通过 RAFT 聚合直接制备分子量分布更窄的降黏型减水剂, 很可能提升其降黏效果。

目前, 主要通过以下方法获得窄分子量分布的减水剂: 采用常规水相自由基聚合 (FRP) 法先合成分子量分布 (PDI>1.5) 较宽的减水剂, 再通过分离技术将其分离成分子量分布较窄的样品; 采用 RAFT 聚合法, 聚合前必须严格除去溶液中的氧气, 以免阻碍聚合反应的有效进行, 使反应出现较长的诱导期或反应失控<sup>[6-7]</sup>; 采用光调控 RAFT 聚合, 由于反应受光透过性限制, 反应器必须使用高透光性石英材质<sup>[8-10]</sup>。这些方法较为繁琐且成本较高, 只适合在实验室中进行, 难以工业化应用。

本文拟在以不锈钢管、恒温箱和恒流泵搭建的连续管式反应器中, 以异戊烯醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚 (IPEPPG)、2-甲基-2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸 (BTMP) 和马来酸酐为主要反应原料, 通过 RAFT 聚合制备窄分子量分布的降黏型聚羧酸减水剂, 然后将降黏型减水剂与普通自由基聚合制备的样品进行对比, 结合 GPC、表面张力、净浆流变性能等测试数据, 研究减水剂结构及分子量分布对混凝土工作性能和流变性能的影响, 以期对窄分子量分布的降黏型减水剂的结构设计和工业化提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、材料与仪器

异戊烯醇聚氧乙烯醚 (IPEG, 平均分子量为

2400)、异戊烯醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚 [IPEPPG,  $n(\text{EO})/n(\text{PO})=4$ , 平均分子量为 800], 工业品, 宁波海螺新材料科技有限公司; 马来酸酐 (MA, 分析纯)、偶氮二异丁腈盐酸盐 (AIBA, 分析纯)、抗坏血酸 ( $\text{V}_C$ , 分析纯)、氢氧化钠 (NaOH, 化学纯)、甲基丙烯磺酸钠 (SMAS, 化学纯)、过氧化氢 (HP, 质量分数 30%), 国药集团化学试剂有限公司; 2-甲基-2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸 (BTMP), 参考文献<sup>[11]</sup>合成; 截留分子量为 1000 的透析袋, 江苏麦格生物科技有限公司; 基准水泥 (P·I 42.5), 曲阜中联水泥股份有限公司; 实验用砂 (细度模数为 2.7, 表观密度为  $2550 \text{ kg/m}^3$ , 堆积密度为  $1460 \text{ kg/m}^3$ ) 为湖砂, 产自江西省鄱阳湖; 实验用碎石 (5~20 mm 的连续级配碎石, 含泥质量分数 < 0.5%, 表观密度为  $2640 \text{ kg/m}^3$ ), 产自江西省彭泽; 实验用引气剂为 W-FS35, 东邦化学 (上海) 有限公司; 实验用水为自来水。

Tensor-27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、Avance III HD 300 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国布鲁克公司; Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪 (GPC), 美国沃特世公司; NanoBrook 90Plus 型动态光散射仪 (DLS), 美国布鲁克海文仪器公司; OCA40 Micro 型表面接触角测试仪, 德国德飞公司; TGL-16C 高速台式离心机, 上海安亭科学仪器厂; TOC-II 型总有机碳测定仪, 德国艾乐曼公司; P230 II 型高压恒流泵, 大连依利特分析仪器有限公司; LVDV-S 型旋转流变仪, 美国博勒飞公司。

### 1.2 连续管式反应装置的搭建

以不锈钢管为反应容器 (内管直径 10 mm、管长 50 m, 可按照实验需求截断或联接, 内部容积可达 4 L)、恒温箱及高压恒流泵为主要原件, 搭建了实验室规模的连续管式反应器, 其示意图如图 1 所示。

### 1.3 减水剂的合成

采用 FRP 反应在常规釜式反应器中合成普通型 (或降黏型) 减水剂: 将 1.63 g 质量分数 30% 的 HP (14.40 mmol)、0.21 g SMAS (1.35 mmol)、17.65 g MA (0.18 mol)、100.00 g 水和搅拌子加入到盛有 108.00 g 大单体 IPEG (45.00 mmol) 的 Schlenk 反应瓶中进行自由基聚合反应, 升温搅拌至固体全部溶解, 于 65 °C 开始滴加 32.00 g 质量分数 0.5% 的  $\text{V}_C$  水溶液, 4 h 滴加完毕, 在 70 °C 下保温反应 1 h。

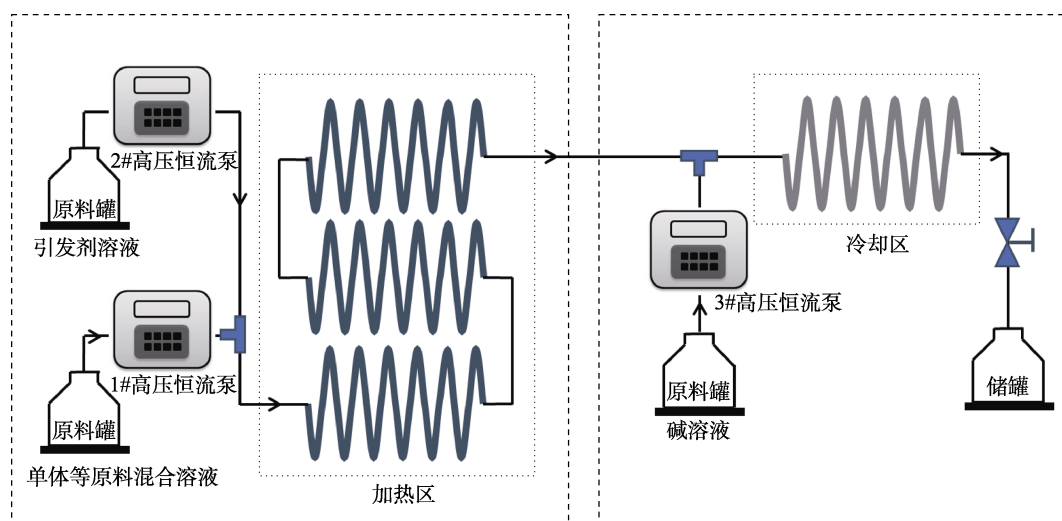


图1 连续管式反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of continuous tubular reactor

反应结束后, 冷却至室温, 用 29.20 g 质量分数为 32% 的 NaOH 溶液调节反应体系 pH=7, 补 39.00 g 水制得质量分数为 40% 的普通型减水剂 PT-PCE (记为 A)。其中, 原料配比为  $n(\text{MA}) : n(\text{IPEG}) : n(\text{SMAS}) : n(\text{HP}) : n(\text{V}_C) = 36.00 : 9.00 : 0.27 : 2.88 : 0.18$ 。

其他条件不变, 用等物质的量的 IPEPPG 替换 IPEG 制备了降黏型减水剂 VR-PCE-untreated (记为 B)。取 50.00 g 降黏型减水剂 B 加入到透析袋 (截留分子量为 1000), 放入 2 L 烧杯中加纯水浸没, 放在磁力搅拌器上, 透析 2 d, 每 12 h 更换 1 次纯水, 最后将透析后的溶液浓缩, 得到分子量分布更窄的降黏型减水剂 VR-PCE-treated (记为 C)。

采用 RAFT 聚合反应, 在常规釜式反应器中合成降黏型减水剂: 将 17.65 g MA (0.18 mol)、1.26 g BTMP (5.00 mmol)、0.41 g AIBA (1.50 mmol)、46.60 g 水和搅拌子加入到盛有 36.00 g IPEPPG 大单体 (45.00 mmol) 的 Schlenk 反应瓶中, 搅拌至固体全部溶解, 利用双排管通氩气反复冻融 3 次除氧气, 升温至 70 °C 开始反应, 反应 3 h 后, 用 29.20 g 质量分数为 32% 的 NaOH 溶液调节反应体系 pH=7, 补 20.00 g 水制得质量分数为 40% 的降黏型减水剂 VR-PCE-BR。其中, 原料配比为  $n(\text{MA}) : n(\text{IPEPPG}) : n(\text{BTMP}) : n(\text{AIBA}) = 36.0 : 9.0 : 1.0 : 0.3$ 。

采用 RAFT 聚合反应, 在连续管式反应器中合成降黏型减水剂: 将 17.65 g MA (0.18 mol)、36.00 g IPEPPG (45.00 mmol)、1.26 g BTMP 和 46.60 g 水加入到烧杯中搅拌混合均匀, 开启 1#高压恒流泵使混合溶液以一定流速进入反应管路, 同时开启 2#高压恒流泵将 20.00 g 质量分数 2% 的 AIBA 水溶液以一定流速注入反应管路, 在经过静态混合器混合后

一起进入不锈钢材质的盘管进行热引发 RAFT 聚合, 反应盘管置于 70 °C 的加热装置中, 反应时间可由管路长度或流速进行调节, 反应 3 h 后, 进入冷却装置进行降温, 随后开启 3#高压恒流泵将 29.20 g 质量分数为 32% 的 NaOH 溶液泵入冷却装置, 调整聚合物溶液 pH=7, 得到质量分数为 40% 的降黏型减水剂 VR-PCE-TR (记为 D)。其中, 原料配比为  $n(\text{MA}) : n(\text{IPEPPG}) : n(\text{BTMP}) : n(\text{AIBA}) = 36.0 : 9.0 : 1.0 : 0.3$ 。连续管式反应器中降黏型减水剂热引发 RAFT 聚合合成示意图如图 2 所示。

#### 1.4 表征与测试

FTIR 表征: 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。<sup>1</sup>HNMR 表征: 以  $\text{D}_2\text{O}$  为溶剂。GPC 表征: 以浓度为 0.1 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  水溶液为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 测定聚合物溶液的相对分子量、PDI 和转化率 (峰面积归一化法计算得到)。DLS 表征: 将合成的减水剂稀释成质量分数为 0.1% 的水溶液, 测定减水剂的粒径及其分布。

将合成的减水剂稀释到不同质量分数 (1%~10%), 再采用表面接触角测试仪测定一系列不同质量分数减水剂水溶液的表面张力。

将合成的减水剂稀释到不同质量分数 (0.05%~0.80%), 称取 10 g 水泥, 加入 40 g 已知质量分数的减水剂溶液进行搅拌, 将搅拌好的浆体倒入离心管, 以 6000 r/min 的转速离心 5 min, 取上层清液稀释 10 倍后, 采用总有机碳测定仪测试溶液中的有机碳浓度, 再通过测定已知质量分数的减水剂溶液 (不添加水泥, 以相同的方式进行测量) 中的有机碳浓度, 根据两者差值 (即吸附前后溶液中有机碳浓度差值) 计算得到减水剂在水泥颗粒表面的吸附量。

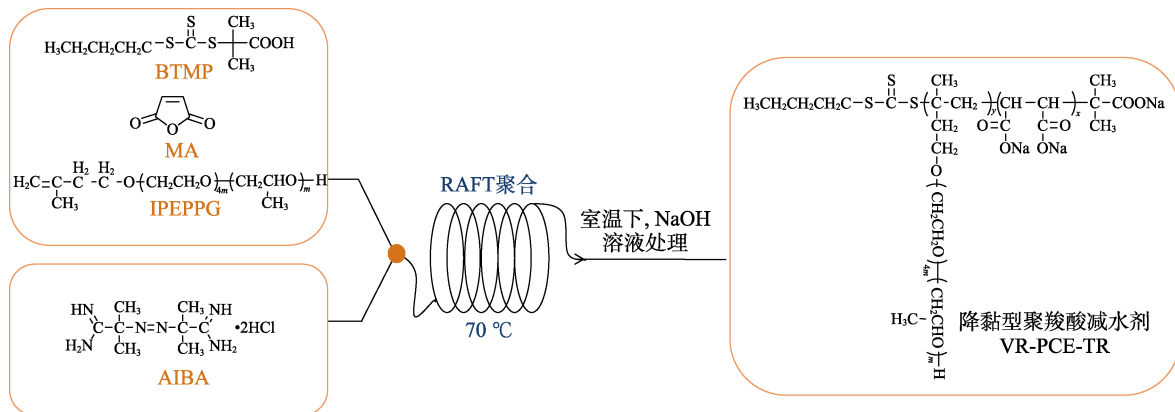


图 2 连续管式反应器中降黏型减水剂热引发 RAFT 聚合的合成示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of viscosity reducing agent by thermally initiated RAFT polymerization in continuous tubular reactor

采用旋转流变仪测定水泥净浆流变性。按 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定水泥净浆流动度及其保持性能，水灰比为 0.29，减水剂掺量为 0.13%（以水泥质量计，下同）。参照 GB/T 8076—2008《混凝土外加剂》、GB/T 50080—2002《普通混凝土拌合物性能试验方法》、GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法》、JGJ 55—2011《普通混凝土配合比设计规程》测定混凝土的工作性能（包括匀质性、拌合物性能和力学性能）。

## 2 结果与讨论

### 2.1 连续管式反应器对聚合反应的影响

为了考察连续管式反应器对 RAFT 聚合反应的影响，按 1.3 节以相同的反应条件合成降黏型减水剂 VR-PCE-BR（釜式）和降黏型减水剂 VR-PCE-TR（连续管式），在合成过程中定时（0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 h）取样进行 GPC 检测，测定单体转化率、产物的数均分子量（ $M_n$ ）、重均分子量（ $M_w$ ）和 PDI（即  $M_w/M_n$ ）。

表 1、图 3 和图 4 为采用 RAFT 聚合反应在釜式和连续管式反应器内制备降黏型减水剂的对比结果。

表 1 不同反应时间单体转化率和聚合物 GPC 测定数据  
Table 1 Monomer conversion and polymer GPC determination data at different reaction times

序号	反应器	时间/h	单体转化率/%	$M_n$	$M_w$	PDI
1	釜式	0.5	20.7	2900	4100	1.41
2	釜式	1.0	49.3	6200	8100	1.37
3	釜式	1.5	64.9	9100	11600	1.28
4	釜式	2.0	83.1	11900	14600	1.23
5	釜式	3.0	91.8	13100	15900	1.21
6	连续管式	0.5	31.5	4100	5700	1.39
7	连续管式	1.0	56.1	8700	11600	1.33
8	连续管式	1.5	79.7	10600	13600	1.28
9	连续管式	2.0	90.7	12900	15700	1.22
10	连续管式	3.0	97.9	13400	15900	1.19

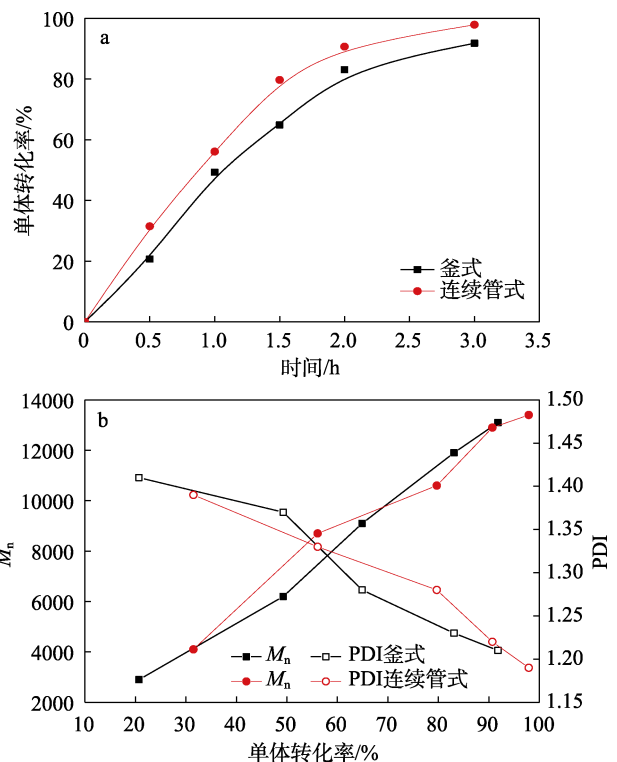
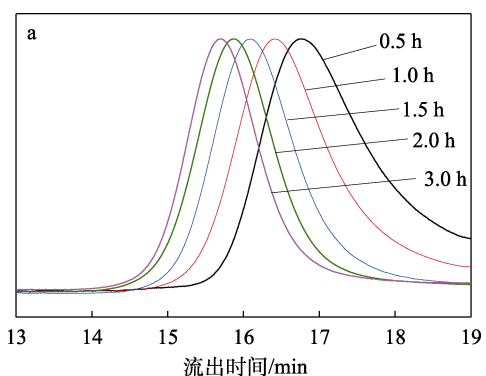


图 3 反应时间对不同反应器内聚合反应的单体转化率 (a) 及聚合物 GPC 测定数据 (b) 的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on monomer conversion (a) and polymer GPC determination data (b) in different reactors



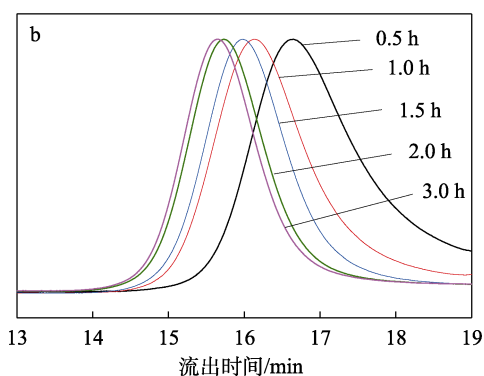


图4 釜式反应器(a)和连续管式反应器(b)内不同反应时间聚合物的GPC谱图

Fig. 4 GPC spectra of polymers prepared in tank reactor (a) or continuous tubular reactor (b) at different polymerization times

从表1和图3、图4可以看出,随着反应时间的延长,减水剂相对分子量逐渐增大,说明反应过程中减水剂链具有“活性”。此外,随着单体转化率的不断提高,样品的相对分子量分布逐渐变窄,后期基本维持在1.2左右。对比釜式反应器和连续管式反应器的效果来看,在相同反应时间(0.5~3.0 h)内,连续管式反应器的单体转化率(31.5%~97.9%)比釜式反应器的单体转化率(20.7%~91.8%)更高,且PDI仍然保持较窄,没有出现失控现象,说明连续管式反应器中可以进行热引发RAFT聚合反应,能够保持聚合控制性和反应速率,不易导致反应失控,这为工业应用提供了有利依据。

## 2.2 降黏型减水剂的分子设计与结构表征

为了考察降黏型减水剂分子量分布对降黏效果的影响,对不同分子量分布的降黏型减水剂进行了一系列测试和表征,其中,VR-PCE-BR由于分子量分布和VR-PCE-TR差不多而省略。

### 2.2.1 GPC分析

表2和图5为4种减水剂(A、B、C、D)的GPC测定结果。

从表2和图5可以看出,与降黏型减水剂(B、C、D)相比,普通型减水剂(A)出峰时间较早,这是因为A分子侧链较长,在相同酸醚比[ $n(\text{MA}) : n(\text{IPEG或IPEPPG}) = 4 : 1$ ]和主链长度的情况下分子量相对较大,所以出峰时间较早。

表2 4种减水剂(A、B、C、D)的GPC测定数据  
Table 2 GPC determination data of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

减水剂	PCEs	反应方法	反应器	GPC测定结果		
				$M_n$	$M_w$	PDI
A	PT-PCE	FRP	釜式	23200	36700	1.58
B	VR-PCE-untreated	FRP	釜式	8900	14800	1.66
C	VR-PCE-treated	FRP	釜式	10600	15200	1.43
D	VR-PCE-TR	RAFT	连续管式	13400	15900	1.19

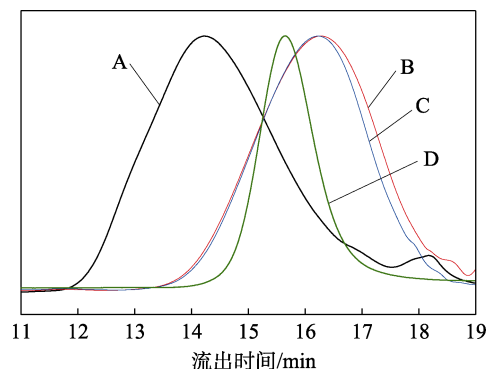


图5 4种减水剂(A、B、C、D)的GPC谱图

Fig. 5 GPC spectra of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

另外, A和B分子量分布相对较宽, PDI分别为1.58和1.66, 这是由于A和B采用常规水相自由基聚合的缘故; C的分子量相对更集中, 分子量分布变窄(PDI=1.43), 这是因为, C是B(PDI=1.66)经过透析处理后得到的, B的部分低分子量聚合物和未反应的单体都已经被去除; D分子量分布(PDI=1.19)远低于其他样品(A、B、C), 说明连续管式反应器中进行RAFT聚合反应更平稳。

### 2.2.2 FTIR分析

图6为4种减水剂的FTIR谱图。

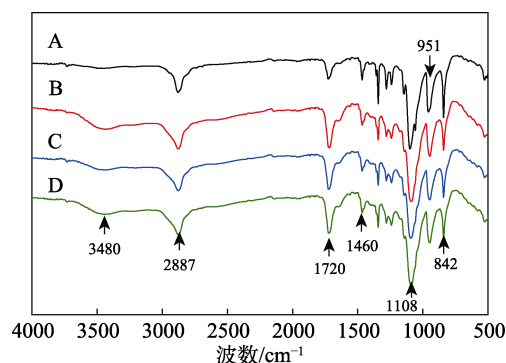


图6 4种减水剂(A、B、C、D)的FTIR谱图

Fig. 6 FTIR spectra of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

从图6可以看出, 3480  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于检测样品含水造成的, 该峰为—OH的伸缩振动, 2887和1460  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为—CH<sub>2</sub>的不对称伸缩振动和弯曲振动, 1720  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收为C=O键的伸缩振动, 1108  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为C—O—C键的伸缩振动, 951和842  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为C—O键和C—C键的伸缩振动<sup>[12-14]</sup>。表明所合成的4种减水剂均包含羧基、醚基等功能基团。

### 2.2.3 <sup>1</sup>HNMR分析

图7为4种减水剂(A、B、C、D为单体聚合单元)的<sup>1</sup>HNMR表征结果。



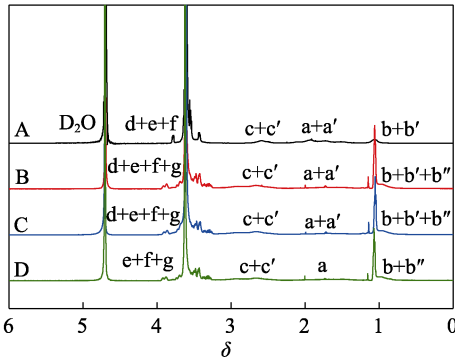
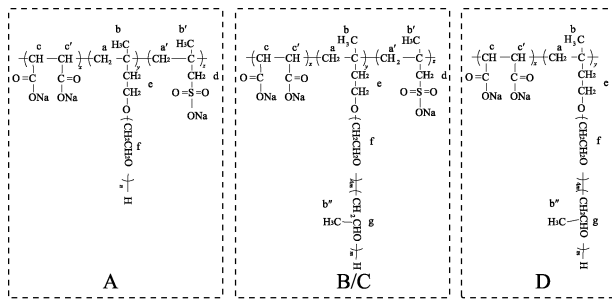


图 7 4 种减水剂 (A、B、C、D) 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图  
Fig. 7 <sup>1</sup>H NMR spectra of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

从图 7 可以看出, δ 4.80 处的峰为溶剂 D<sub>2</sub>O; δ 3.30~3.80 区域的多重峰为甲基丙烯酸钠中的一 CH<sub>2</sub>—、侧链聚氧乙烯和聚氧丙烯中—CH—与—CH<sub>2</sub>—上的 H (d、e、f、g); δ 2.60 处的峰为主链上—CH—上的 H (c、c'); δ 1.50~2.00 区域的峰为主链上—CH<sub>2</sub>—上的 H (a、a'); δ 0.70~1.20 区域的峰为主链上—CH<sub>3</sub>—上的 H (b、b'); δ 1.17 处出现的峰为降黏型减水剂侧链上聚氧丙烯中—CH<sub>3</sub>—上的 H (b'') [12-14]。

FTIR 和 <sup>1</sup>H NMR 表征证明, 4 种减水剂 (A、B、C、D) 的分子结构同设计相一致。

### 2.3 DLS 分析

通过 DLS 表征 4 种减水剂 (A、B、C、D) 在水泥孔隙溶液中的粒径和粒径分布系数, 结果见图 8 和表 3。

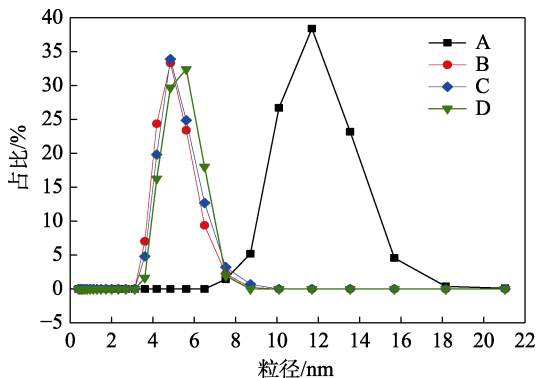


图 8 4 种减水剂 (A、B、C、D) 的粒径分布曲线  
Fig. 8 Particle size distribution curves curves of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

表 3 4 种减水剂 (A、B、C、D) 的粒径数据  
Table 3 Particle size data of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

	减水剂			
	A	B	C	D
平均粒径/nm	11.7	5.0	5.2	5.3
粒径分布系数	0.430	0.412	0.384	0.276

从图 8 和表 3 可以看出, 降黏型减水剂 B、C 和 D 的平均粒径 (5.0、5.2 和 5.3 nm) 不到普通型减水剂 A 的平均粒径 (11.7 nm) 的 50%, 这是因为, 降黏型减水剂的侧链 (IPEPPG) 比普通型减水剂的侧链 (IPEG) 长度短, 分子量小 (IPEPPG 和 IPEG 的分子量分别为 800 和 2400), 空间体积相对较小。A 和 B 都是通过 FRP 制备, PDI 分别为 1.58 和 1.66, 分子量分布相对较宽, 故粒径分布系数偏高, 分别为 0.430 和 0.412。B 经透析处理得到的 C, 其粒径分布系数为 0.384, 这是由于过滤去除了部分低分子量组分, C 分子量分布变窄, 故粒径分布系数相较于 B 有所下降; D 的 PDI 为 1.19, 分子量分布最窄, 粒径分布系数也最小, 为 0.276, 说明粒径分布更为均一。由以上分析可知, DLS 测试结果与 GPC 测试结果一致。

### 2.4 表面张力分析

图 9 为采用 Wilhelmy 法测定的 4 种减水剂 (A、B、C、D) 在不同质量分数时的表面张力。

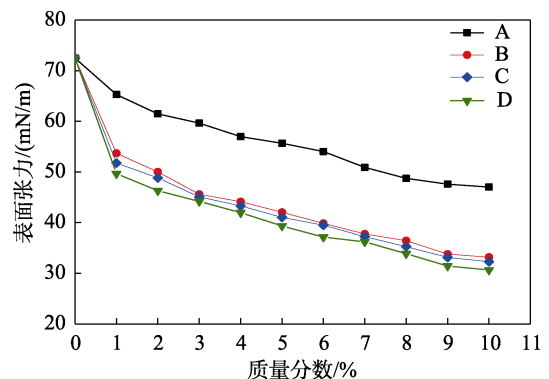


图 9 不同质量分数 4 种减水剂 (A、B、C、D) 溶液的表面张力

Fig. 9 Surface tension of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D)

从图 9 可以看出, 4 种减水剂的表面张力均随着减水剂的质量分数的增加而呈现下降趋势, 根据降幅大小排序为 D>C>B>A。这是因为, A 侧链无疏水基团, 整体亲水性较强, 故表面张力下降缓慢; B、C 和 D 侧链结构上的异丙基片段含有疏水基团甲基, 能够在水溶液界面上发生定向吸附排列, 在液体表面形成单分子薄膜, 取代原有水-空气界面, 因此表面张力迅速降低 [15]; 由于 B 与 C 分子结构相近, 故表面张力相差不大; 由于 D 的分子量分布

窄和粒径分布集中, 其分子结构更均一, 故当其质量分数为 10% 时, D 溶液的表面张力降至最低, 为 30.65 mN/m。

## 2.5 吸附性能分析

图 10 为不同质量分数的 4 种减水剂 (A、B、C、D) 在水泥颗粒表面的吸附量变化。

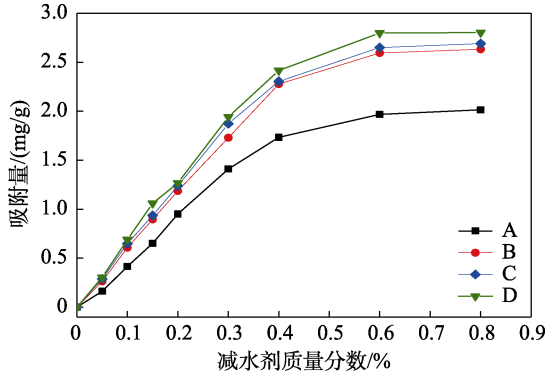


图 10 4 种减水剂 (A、B、C、D) 在水泥颗粒表面的吸附量  
Fig. 10 Adsorption of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D) on cement particles

从图 10 可以看出, 随着减水剂质量分数的增大, 4 种减水剂 (A、B、C、D) 在水泥颗粒表面的吸附量均为先增加后逐渐趋于平衡, 根据吸附量大小排序为  $D > C > B > A$ 。B、C 和 D 的吸附量明显大于 A, 这是因为, 首先, 普通型减水剂 A 的聚氧乙烯醚长侧链对水分子的束缚更强, 形成的溶剂化水膜较厚, 在一定程度上屏蔽了自身的电荷量, 从而表现出较低的吸附量<sup>[16]</sup>, 而降黏型减水剂 B、C 和 D 侧链中的异丙基片段含有疏水基团甲基, 存在一定的刚性, 减少了侧链的折叠, 同时减少了电荷的屏蔽<sup>[5]</sup>; 其次, 降黏型减水剂 B、C 和 D 的侧链长度远小于普通型减水剂 A, 表现为分子量小, 在水泥孔隙溶液中的自由度更高, 侧链发生弯曲缠绕的可能性较小, 羧基的暴露程度高, 吸附在水泥颗粒表面的概率也相应增加<sup>[17]</sup>; 再次, 酸醚比  $[n(\text{MA}) : n(\text{IPEG 或 IPEPPG}) = 4 : 1]$  相同时, 侧链长度越短, 相同含量的减水剂溶液中羧基的实际含量越高, 这也会导致更高的吸附量; 最后, 降黏型减水剂 D 由于具有更均一的分子结构, 在减水剂质量分数为 0.8% 时, D 对水泥颗粒的吸附量 (2.803 mg/g) 高于 B (2.632 mg/g) 和 C (2.690 mg/g)。

## 2.6 水泥净浆流动度分析

图 11 为 4 种减水剂 (A、B、C、D) 在掺量为 0.13% (以水泥质量计) 时对水泥净浆流动性能的影响。

从图 11 可以看出, 相同条件下, 降黏型减水剂 B、C 和 D 的初始流动度和分散保持性能都优于普通型减水剂 A。

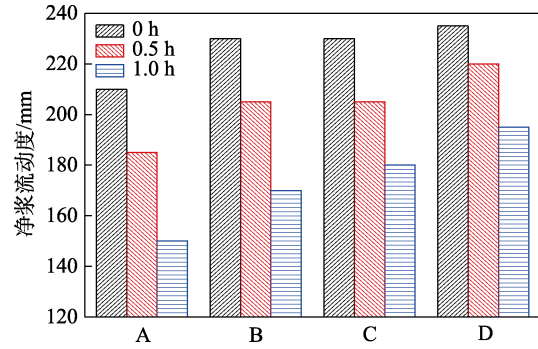


图 11 4 种减水剂 (A、B、C、D) 对水泥净浆流动性能的影响

Fig. 11 Effect of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D) on cement paste fluidity

这是因为, 降黏型减水剂较低的表面张力 (图 9) 能够降低水泥颗粒的固液界面能, 同时新拌混凝土中容易形成许多微小气泡, 能够对水泥颗粒产生隔离作用, 有利于降黏型减水剂对水泥颗粒的吸附, 使水泥颗粒分散且分散稳定<sup>[18]</sup>。

对比 3 种降黏型减水剂, C 性能优于 B, 是因为 C 部分低分子量聚合物和未反应的单体被滤除, 分子量更为集中, 有效成分含量也相对较高; D 由于其更集中的分子量分布, 相同条件下, 起到分散和保持分散作用的有效成分含量相对更高, 所以综合性能最优。这一测试结果与吸附量测试 (图 10) 结果相一致。

## 2.7 水泥净浆流变性能分析

图 12 为 4 种减水剂 (A、B、C、D) 的水泥净浆流变性能测试结果。

从图 12 可以看出, 随着减水剂掺量的增加, 水泥浆体的屈服应力和塑性黏度均先下降后逐渐趋于平缓, 根据屈服应力大小排序为  $D < C < B < A$ 。减水剂掺量 (0.05%~0.4%) 相同的条件下, 与掺加普通型减水剂 A 相比, 掺加降黏型减水剂 B、C 和 D 后的水泥浆体的屈服应力和塑性黏度更低。主要因为, 第一, 降黏型减水剂 B、C 和 D 侧链上甲基的引入能够有效降低表面张力, 能适当引入部分小气泡, 起到润滑作用; 第二, 降黏型减水剂 B、C 和 D 的短侧链减弱了聚氧乙烯醚对水分子的束缚, 溶剂化水膜层更薄, 释放了更多的自由水; 第三, 降黏型减水剂 D 具有更集中的分子量分布和较低的粒径分布系数, 其有效成分含量相对更高, 故掺加降黏型减水剂 D 后, 水泥浆体的屈服应力和塑性黏度最低。当减水剂 D 掺量为 0.4% 时, 水泥净浆的屈服应力和塑性黏度分别为 1.3 Pa 和 0.26 Pa·s。

## 2.8 混凝土应用性能

表 4 为混凝土配方, 表 5 为 4 种减水剂 (A、B、C、D) 进行混凝土应用性能测试的结果。

从表 5 可以看出, 降黏型减水剂 B、C 和 D 的 V 型漏斗流空时间和  $T_{50}$  明显较普通型减水剂 A 低, 展现出优异的混凝土应用性能和降黏性能。其中, B 与 C 性能相近, 而 D 的扩展度 (720 mm) 最大, V 型漏斗流空时间 (6.1 s) 和  $T_{50}$  (3.5 s) 最短, 表明参加 D 后的混凝土应用性能和降黏性能最优。

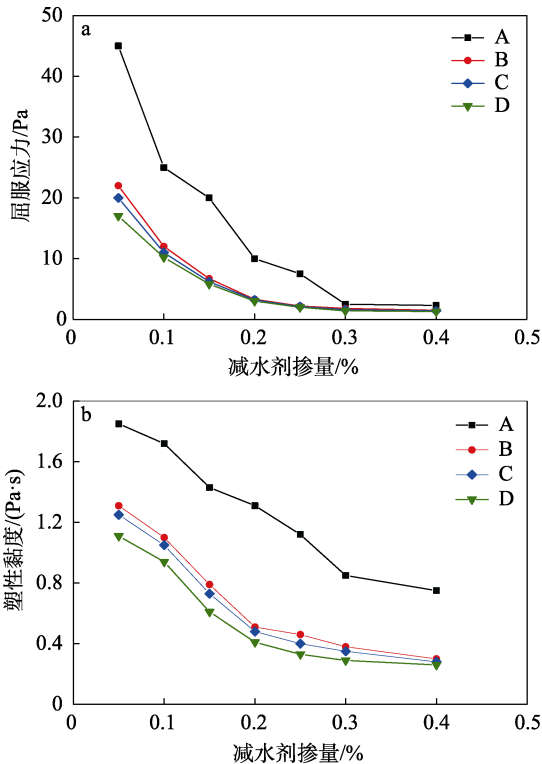


图 12 4 种减水剂 (A、B、C、D) 对水泥净浆屈服应力 (a) 和塑性黏度 (b) 的影响  
Fig. 12 Effects of 4 kinds of water reducing agents (A, B, C, D) on yield stress (a) and plastic viscosity (b) of cement pastes

表 4 混凝土配方

Table 4 Concrete formulation

物料	水泥	砂	碎石	PCE	引气剂	水
添加量/(kg/m <sup>3</sup> )	520	826	894	2.6	0.052	165

表 5 4 种减水剂 (A、B、C、D) 对自密实混凝土流动性的影响

Table 5 Influence of PCE on the flow ability of SCC

减水剂	含气量/%	V 型漏斗流空时间/s	$T_{50}$ /s	扩展度/mm	抗压强度/MPa	
					7 d	28 d
A	4.3	7.5	8.0	680	46.8	62.1
B	4.0	6.5	3.9	700	47.5	61.2
C	3.8	6.5	3.8	700	48.7	62.7
D	3.7	6.1	3.5	720	49.5	63.2

注:  $T_{50}$  表示混凝土扩展度达到 500 mm 的时间。

主要原因是, 降黏型减水剂 D 具有更集中的相对分子质量分布和较低的粒径分布系数, 能起到分散效果的有效成分含量相对更高, 因此, 具有更低的表面张力 (30.65 mN/m) (图 9), 更高的吸附量 (2.803 mg/g) (图 10), 以及更好的分散和分散保持性能 (图 11), 从而能够实现更优的降黏效果 (图 12), 表现出最优混凝土应用性能。

### 2.9 连续热引发 RAFT 聚合优势分析

图 13 展示了本文在连续管式反应器中热引发 RAFT 聚合合成窄分子量分布的降黏型减水剂新技术, 这为工业应用提供了有利依据, 此技术主要优势分析如下:

(1) 连续管式反应器利用引发剂受热产生的一部分自由基来消耗连续体系中的溶解氧, 另一部分则引发聚合, 实现了不预先除氧也能进行 RAFT 聚合的过程。

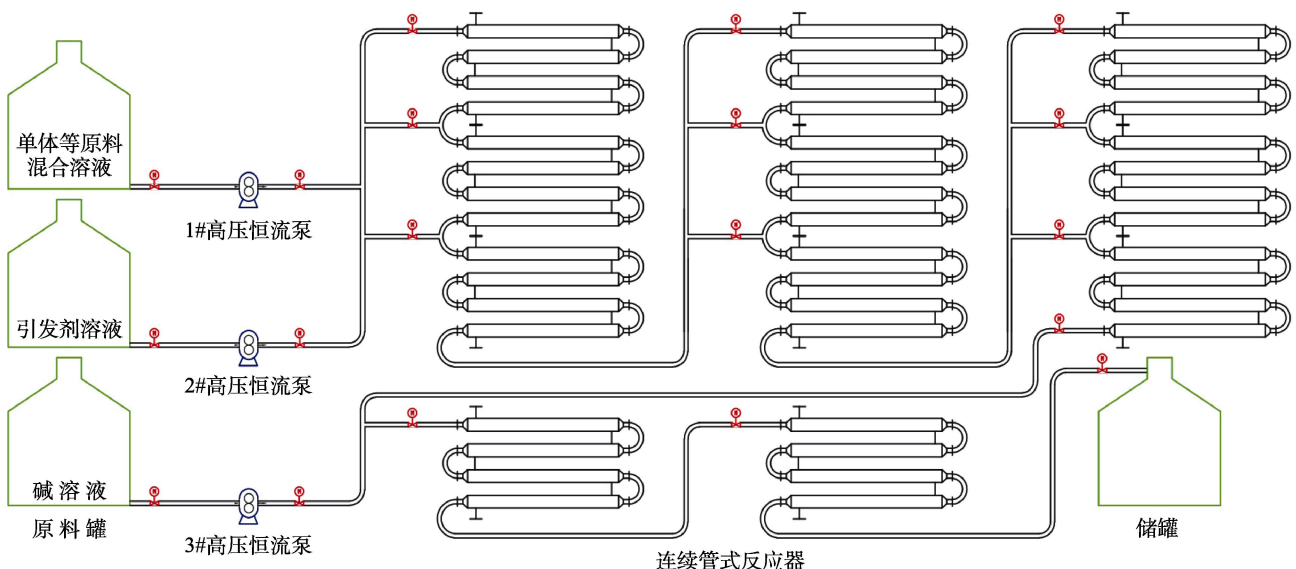


图 13 连续管式反应器中的热引发 RAFT 聚合流程图

Fig. 13 Flow diagram of thermally initiated RAFT polymerization in continuous tubular reactor



(2) 连续管式反应器快速的传热/传质能够促进反应进行, 提升热引发 RAFT 聚合反应速率, 同时连续管式反应器较大的比表面积能够实现与外界环境间的快速热交换, 维持体系温度恒定, 避免由于温度造成的副反应。

(3) 连续管式反应器中可进行连续热引发 RAFT 聚合, 不仅能保持和调控聚合深度和反应速率, 而且能在原料持续供给的情况下实现连续化不间断的稳定生产。

### 3 结论

(1) 以 MA、BTMP 和 IPEPPG 为主要原料, 通过自由基聚合和连续热引发 RAFT 聚合成功制备了 3 种降黏型减水剂 (B、C、D), GPC、FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 表征证明, 合成产物与设计的分子结构相一致。

(2) 连续管式反应中热引发 RAFT 聚合合成的窄分子量分布 (PDI = 1.19) 的降黏型减水剂具有更低的表面张力 (质量分数为 10% 的减水剂水溶液表面张力为 30.65 mN/m), 更高的吸附量 (减水剂溶液质量分数为 0.8% 时吸附量为 2.803 mg/g), 更好的分散和分散保持性能, 当减水剂掺量为 0.4% 时, 水泥净浆的屈服应力和塑性黏度分别为 1.3 Pa 和 0.26 Pa·s, 能够实现更优的降黏效果和应用性能。

(3) 在连续管式反应器中可以实现热引发 RAFT 聚合, 避免了除氧步骤, 同时能够保持聚合控制性和聚合反应速率, 为采用连续管式反应器进行热引发 RAFT 聚合的工业应用提供了依据。

#### 参考文献:

- [1] YU W Z (余文志). Synthesis of polycarboxylate superplasticizer by RAFT polymerization and research on the effects of molecular weight parameters on its application performance[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2015.
- [2] LIU X D (刘晓东). Polycarboxylate superplasticizers with well-defined structure via RAFT polymerization and their adaptability to cement [D]. Jinan: Shandong Jiaotong University (山东交通学院), 2023.
- [3] EZZAT M, XU X W, CHEIKH K E, *et al.* Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 788-797.
- [4] PENG J Y (彭彦影), QIAN S S (钱珊珊), YAO Y (姚燕), *et al.* Preparation of polycarboxylate-based superplasticizer by continuous photo-mediated RAFT polymerization[J]. *Journal of Building Materials* (建筑材料学报), 2021, 24(6): 1328-1334.
- [5] QIAN S S, YAO Y, WANG Z M, *et al.* Synthesis, characterization and working mechanism of a novel polycarboxylate superplasticizer for concrete possessing reduced viscosity[J]. *Construction & Building Materials*, 2018, 169: 452-461.
- [6] O'BRIEN A K, CRAMER N B, BOWMAN C N. Oxygen inhibition in thiol-acrylate photopolymerizations[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(6): 2007-2014.
- [7] MO Y T (莫依天), LIU Y M (刘衣铭), WANG X G (王晓鹤), *et al.* Zinc porphyrin-based covalent organic framework and conjugated microporous polymer as heterogeneous photocatalysts for reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2023, 54(10): 1521-1532.
- [8] XU J T, JUNK K, ATME A, *et al.* A robust and versatile photoinduced living polymerization of conjugated and unconjugated monomers and its oxygen tolerance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5508-5519.
- [9] XU J T, JUNK K, BOYER C, *et al.* Oxygen tolerance study of photoinduced electron transfer-reversible addition-fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization mediated by Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(13): 4217-4229.
- [10] SUN K, ZHANG Y J, ZHU D, *et al.* Visible-light photopolymerization activated by nanocarbon materials as photocatalysts[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2023, 57: 100637.
- [11] PENG J Y, XU Q H, NI Y Y, *et al.* Visible light controlled aqueous RAFT continuous flow polymerization with oxygen tolerance[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(16): 2064-2072.
- [12] LIN Q (林倩), LI G L (李格丽), ZHENG R P (郑荣平), *et al.* Analysis of polycarboxylate superplasticizer for macromonomer by nuclear magnetic resonance spectrometry[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2015, 32(4): 470-474.
- [13] PARMAR A, BHARATIYA B, PATEL K, *et al.* Alkanol-induced micelles of a very hydrophilic EO-PO-EO block copolymer: Characterization by spectral and scattering methods[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(1): 105-114.
- [14] QIAN S S (钱珊珊), YAO Y (姚燕), WANG Z M (王子明), *et al.* Preparation and mechanism of superplasticizer for reducing the viscosity of high strength concrete[J]. *Materials Reports* (材料导报), 2021, 35(2): 2046-2051.
- [15] LI Q W, YUAN R, LI Y. Study on the molecular behavior of hydrophobically modified poly(acrylic acid) in aqueous solution and its emulsion-stabilizing capacity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(1): 206-215.
- [16] POURCHET S, LIAUTAUD S, RINALDI D, *et al.* Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2): 431-439.
- [17] LIU X, WANG Z M, ZHU J, *et al.* Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 448: 119-129.
- [18] PALACIOS M, PUERTAS F, BOWEN P, *et al.* Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(10): 2714-2723.