

无机非金属材料学综合设计实验指导书

实验名称：高性能混凝土外加剂的研究

实验项目性质：综合设计实验

所属课程名称：无机非金属材料学

计划学时数：10 学时

高效减水剂是高性能混凝土中的一种核心技术材料。高效减水剂的开发应用, 经历木质素磺酸盐、萘系和密胺系高效减水剂阶段, 发展到开发应用聚羧酸类高效减水剂。在众多减水剂中, 聚羧酸类减水剂具有超分散性, 适用范围广, 能满足阻止混凝土塌落度损失, 而且不引起明显缓凝的要求。它具有高减水率, 低塌落度损失、不缓凝、不受掺加时间影响、环保等。聚羧酸类减水剂的有关性能还可以通过共聚合成实现改善, 如可调整产品的分散性和引气性能等优点。

一、实验目的

- (1) 了解聚羧酸系减水剂的分子结构; 掌握聚羧酸系减水剂的合成原理和方法。
- (2) 掌握优化制备工艺的方法。
- (3) 掌握减水剂对水泥净浆塑化效果和新拌混凝土性能的影响。
- (4) 运用现代测试技术(如 IR、XRD、SEM 等)分析减水剂的结构和水泥浆体的动力学研究。
- (5) 掌握减水剂的复配技术。

二、预习与参考

(1) 聚羧酸系减水剂理想的分子结构应该是呈梳形的、线型的, 疏水基团与亲水基团相间, 主链较短、数量少, 侧链较长、数量多, 且主链上带有多个活性疏水基团, 侧链带有极性很强的亲水性活性大单体。

(2) 活性侧链大单体的制备方法: 可以以卤代烷与聚乙二醇(不同聚合度)为原料, 或以异丁烯与聚乙二醇(不同聚合度)为原料, 或以羧酸与聚乙二醇(不同聚合度)为原料, 在一定条件下合成聚乙二醇单本醚活性侧链大单林。再与其他各种不同单体共聚合成聚羧酸系减水剂。

(3) 合成原理与方法:

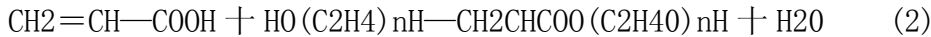
方法一: 卤代烷、醇、氢氧化钠反应

取 0.0125mol 聚乙二醇(不同聚合度)放在已经装有 NaOH(10g, 0.25mol)的四口瓶中(装有冷凝管、电动搅拌器和温度计), 搅拌并逐渐升温, 慢慢加入卤代烷 0.05mol, 在 100°C 反应 22h。静置分层, 用分液漏斗分离上下两层, 分别用无水 Na₂SO₄ 干燥, 下层液体用乙醚萃取 2 次, 与上层液合并, 水浴蒸出乙醚, 最后减压蒸馏。

方法二：在酸性催化剂(大孔苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂)的作用下，由聚乙二醇与异丁烯反应： $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{H}$ (1)

取一定量的聚乙二醇(不同聚合度)与异丁烯放在已经装有酸性催化剂(国产大孔苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂)的四口瓶中(装有冷凝管、电动搅拌器和湿度计)，搅拌并逐渐升温，在 80℃ 反应 10h，得到聚乙二醇单甲醚。

方法三：羧酸(丙烯酸或甲基丙烯酸)与聚乙二醇(不同聚合度)反应：



此反应式是在浓硫酸的作用下发生的酯化反应。上述三种方法，因加料顺序、反应温度、反应时间的不同而影响反应率。

(4) 聚合物的接枝方法：主链以马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸三种原料为单体，并在主链上接枝一定比例的活性官能基因(如聚氧烷基 EO、—COOH、—COO、—SO₃H、—SO₃ 等)。通过改变合成主链的三种单体，来与已合成得到的活性侧链大单体聚合，合成聚羧酸系减水剂。

方法一：先在三口瓶中加入一定量的水，再将聚乙二醇单醚 0.0125mol 放入三口瓶中，再加入马来酸酐单体 0.25mol，搅拌并逐渐升温，在 80℃ 反应 2h。再将 0.25mol 的丙烯酸(或甲基丙烯酸)加入到三口瓶中，加入引发剂(过硫酸铵、过氧化苯甲酰 BPO、偶氮二异丁腈)，引发剂分多次加入，总加入引发剂量占总单体重量的 3%，同时加入阻聚剂对苯二酚，保持温度 80℃ 到 90℃，进行聚合反应 3—4h，加碱溶液中和至 pH=7，得到共聚物。

方法二：先在三口瓶中加入一定量的水，将聚乙二醇单醚 0.0125mol 放入三口瓶中，再加入丙烯酸(或甲基丙烯酸)0.25mol，并滴加少量的浓硫酸作催化剂，再加热进行酯化。反应 2h 后，用 NaOH 溶液中和。再加入引发剂对甲苯磺酸和丙烯酸(或甲基丙烯酸)，同时加入阻聚剂 1-4 对苯二酚，升温至 80—90℃，进行聚合反应 2.5—3h，向反应中加入一定量的蒸馏水和引发剂对甲苯磺酸(保持总加入引发剂量占总单体重量的 15%—30%)，保持温度在 80—90℃，同时滴加丙烯酸(或甲基丙烯酸)和复合引发剂溶液(过硫酸钾+30%过氧水)，保温 3h，自然冷却到 40℃ 以下加碱溶液中和，得到亮红棕色透明液体。

(5) 聚合物分子结构及制备工艺优化：聚合物分子结构的变化会影响其性质，聚合物的性质还受其他各种工艺因素的影响，如接枝反应时，引发剂的种类、引发剂的用量浓度以及反应物的浓度关系到聚合物是否能够接枝，加料顺序、反应温度、反应时间的不同均影响反应率，聚合物的分子量应控制在 1000—5000 之间等。试验中需要对分子结构及制备工艺不断地进行优化。根据需要选择因素及水平，通过正交试验法并结合合成后的聚合物减水剂对净浆和混凝土性能的影响结果来综合分析。

① 聚合单体比例的选择：对于主链单体，从分子结构和键能分析，丙烯酸的双键易断裂产生自由基，而马来酸酐的双键难断裂，所以应用丙烯酸单体量增大时，聚合反应易进行；而应用马来酸酐单体量增大时，由于马来酸酐反应时产生两个羧基，又可以提高减水剂的分散性。

② 聚合温度的选择：反应温度提高，引发剂的分解速率提高，可以加快聚合速率。同时，温度升高，聚合体系内活性中心增加，分子运动加快，从而模终止速度也加快，导致聚合链分子星降低。拟在 60—100℃ 之间选择最佳的聚合温度。

③ 加料方式的选择：选择一起加料和多步加料两种方式，控制聚合物的分子

量在合适的范围内。

④聚合反应时间的选择：聚合反应时间控制在合理的范围内，由于聚合反应属于自由基反应，聚合反应时间短，则单位时间内滴入溶液内的引发剂量大，易引发多头聚合，聚合速度加快，共聚物的相对分子量小。聚合反应时间选择 6—10h 之间聚合。

⑤引发剂种类及用量的选择：选择多种引发剂过硫酸铵、过氧化苯甲酰 BPO、偶氮二异丁腈 AIBN，根据聚合动力学，聚合反应速率与引发剂浓度的平方根成正比；而聚合物的分子量与引发剂浓度的平方根成反比。因此要控制聚合物的分子量在 1000—5000 之间。引发剂的用量占单体的 15%—30%。通过正交试验法，选择更佳的引发剂种类、用量和加入方式。

⑥各官能团的引入量及相对比例的选择：较多的引入活性官能基团诸如聚氧烷基 EO、—COOH、—COO、—SO₃H、—SO₃ 等，以提高聚羧酸系减水剂的分散和缓凝作用，但并不是意味着引入的越多越好。例如，憎水基链长比较短，引入磺酸基量达到某一值后，就会发生致密吸附，使得水化反应迅速缓凝。主链选择以马来酸酐为单体时，选择较多的引入链较短的 EO，流动性较好；然而对于甲基丙烯酸接枝共聚物，则需选择较多的引入链较长的 EO，流动性才较好。

⑦聚合反应物质总质量浓度的选择：有关实验研究表明，聚合反应随着单体浓度增加，单体转化率上升。但是当单体浓度过大时，体系粘度增大，链自由基与单体接触几率减少，导致聚合物分子量降低。本实验控制聚合反应物质总质量浓度在 10%—30%。

(6) 聚羧酸系减水剂的性能考察：本实验合成的聚羧酸系减水剂的性能主要通过通过对水泥净浆塑化效果的影响和对新拌混凝土性能的影响来衡量。测试减水率、坍落度经时损失、凝结时间、强度等。

(7) 聚羧酸系减水剂结构测试：主要进行红外光谱分析，以确认减水剂中存在的结构基团。其他测试视具体情况而定。

(8) 聚羧酸系减水剂的复配实验：通过复合手段，添加其他助剂以降低成本，并充分发挥高效减水剂的性能。本试验合成的聚羧酸系减水剂复合其他外加剂，如萘系高效减水剂、本质素磺酸盐减水剂，多元醇以及无机盐等，再对水泥净浆及新拌混凝土性能进行考察，再调整，最终得到最佳配比。

(9) 掺聚羧酸系减水剂的水泥浆体的动力学研究：通过对水泥水化热、水化速度的测定以及不同龄期水泥浆体的差热分析、x 衍射分析等研究合成的聚羧酸系减水剂对水泥水化动力学的影响，并借助扫描电镜、透射电镜等现代测试仪器，观测不同水化龄期的浆体显微结构特征，深入了解该系列减水剂对水泥性质的影响。

三、设计指标

1. 合成活性侧链大单体，引入活性官能基团诸如聚氧烷基 EO、—COOH、—COO、—SO₃H、—SO₃ 等。
2. 合成聚羧酸系减水剂。主链以马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸三种原料为单体，并在主链上接枝一定比例的活性官能团与合成得到的活性侧链大单体聚合。本实验要控制聚合物的分子量在 1000—5000 之间，引发剂的用量占单体的 15%—30%，聚合反应物质总质量浓度在 10%—30%。水泥浆体的流动度及分散力不低于 180 mm 和 8。

四、实验原理、方法和手段

- (1) 聚羧酸系减水剂理想的分子结构应该是呈梳形的、线型的，疏水基团与亲

水基团相间，主链较短、数量少，侧链较长、数量多，且主链上带有多个活性疏水基团，侧链带有极性很强的亲水性活性大单体。

(2) 活性侧链大单体的制备方法：可以以卤化烷与聚乙二醇不同聚合度)为原料，或以异丁烯与聚乙二醇(不同聚合度)为原料，或以羧酸与聚乙二醇(不同聚合度)为原料，在一定条件下合成聚乙二醇单本醚活性侧链大单林。再与其他各种不同单体共聚合成聚羧酸系减水剂。

(3) 聚合物的接枝方法：主链以马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸三种原料为单体，并在主链上接枝一定比例的活性官能基因(如聚氧烷基 EO、—COOH、—COO、—SO₃H、—SO₃ 等)。通过改变合成主链的三种单体，来与已合成得到的活性侧链大单体聚合，合成聚羧酸系减水剂。

(4) 聚合物分子结构及制备工艺优化：聚合物分子结构的变化会影响其性质，聚合物的性质还受其他各种工艺因素的影响，如接枝反应时，引发剂的种类、引发剂的用量浓度以及反应物的浓度关系到聚合物是否能够接枝，加料顺序、反应温度、反应时间的不同均影响反应率，聚合物的分子量应控制在 1000—5000 之间等。试验中需要对分子结构及制备工艺不断地进行优化。根据需要选择因素及水平，通过正交试验法并结合合成后的聚合物减水剂对净浆和混凝土性能的影响结果来综合分析。

五、实验组织运行要求

根据本实验的特点，采用以学生自主训练为主的开放模式组织教学，教师指定实验题目和要求，并在实验教材中做些提示，在教师指导下让学生通过查阅文献，结合已学基本理论知识，提出实验设计方案，并实施该方案，从而能够获得最优化实验结果，设计出合理的实验方法及实验路线。

六、实验(设计)仪器设备和材料清单

- 1 合成减水剂的设备，机械搅拌器，1000ml 四口烧瓶，滴液漏斗，控温装置等
- 2 净浆搅拌器
- 3 电泳仪
- 4 粘度计
- 5 测试性能用的 DSC 仪、TG 仪、IR 仪、XRD 仪、SEM 仪

七、考核形式

- 1 实验方案 占 30%，要求是实验原理叙述正确清楚，有实验流程、装置图，列出实验设备及材料，实验步骤详实，具有可操作性，列出参考文献。
- 2 实验报告 占 40%，报告实验现象及结果，分析实验现象及结果，提出结论。合成减水剂要求是能够使水泥浆体的流动度及分散力不低于 180 mm 和 8。
- 3 实验总结 占 30%，本次实验成败及原因分析，关键环节及改进措施。

八、实验报告

写出实验目的、要求，实验原理及方案。对实验数据、实验中的特殊现象、

实验操作的成败、实验的关键点等内容进行整理、解释、分析总结，回答思考题，提出实验结论或提出自己的看法

九、其它说明

学生应该遵守实验室管理的相关规定及安全事项等内容。