合成化学, **2019**, 27(7), 513 – 517
Chin. J. Syn. Chem. **2019**, 27(7), 513 – 517
http://hchxcioc.com

· 研究论文 ·

RAFT 法制备嵌段型聚羧酸减水剂及其水化性能

李东旭[1], 陈　洋[2], 周生态[2], 梁　梅[2], 邹华维[2*], 王　军[3], 陈　景[4]
(1. 贵州中建建筑科研设计院有限公司,贵州 贵阳　550006;
2. 四川大学 高分子研究所,高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都　610065;
3. 中建西部建设股份有限公司,四川 成都　610017; 4. 中建西部建设西南有限公司,四川 成都　610052)

摘要: 以聚烷氧烯基长链不饱和单体和丙烯酸为单体,*S*,*S*′-二(α,α′-甲基-α″-乙酸)三硫代碳酸酯(TRIT)为链转移剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,通过可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)合成了系列不同单体比例的嵌段型聚羧酸减水剂,采用 FT-IR、SEM 和 TG 对减水剂的结构和性能进行表征。砂浆流动度测试结果表明:单体比例为 1/6 时,样品减水性能最优,钙矾石结晶生长良好且呈现针状,水泥水化速度相对较快。

关　键　词: 聚烷氧烯基长链不饱和单体; 丙烯酸; 聚羧酸减水剂; 嵌段型; RAFT 聚合; 水化性能
中图分类号: TU528.042.2　　**文献标志码**: A　　**DOI**: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.18293

Preparation of Block Polycarboxylic by RAFT and Its Hydration Properties

LI Dong-xu[1], CHEN Yang[2], ZHOU Sheng-tai[2],
LIANG Mei[2], ZOU Hua-wei[2*], WANG Jun[3], CHEN Jing[4]
(1. Guizhou Science Research and Design Institute of CSCES, Guiyang 550006, China;
2. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. China West Construction Group Co., Ltd., Chengdu 610017, China;
4. China West Construction Group Southwest Co., Ltd., Chengdu 610052, China)

Abstract: A serials of block polycarboxylic were synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization(RAFT), using polyalkoxy alkylene group macromonomers and acrylic acid as monomers, *S*,*S*′-bis(α,α′-dimethyl-α″-acctic acid) trithiocarbionate(TRIT) as chain transfer agent, azodiisobutyronitrile as initiator. The structure and properties were characterized by FT-IR, SEM and TG. The results of mortar fluidity test showed that the sample prepared by 1/6 monomer ratio had the best water reducing performance. The needle shaped ettringite grew well, and the cement hydration rate was relatively fast.

Keywords: polyalkoxy alkylene group macromonomer; acrylic acid; polycarboxylic; block chain; RAFT polymerization; hydration property

收稿日期: 2018-11-05; **修订日期**: 2019-05-20
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0806100, CSCEC4B-2018-KT-44, CSCEC4B-2018-KT-43); 贵州省科技计划课题(黔科合院士站[2015]4006)
作者简介: 李东旭(1988 –),男,满族,河北承德人,博士,主要从事新型建筑与建材技术研究。Tel. 0851-86517557, E-mail: 532643604@qq.com
通信联系人: 邹华维,博士,教授, Tel. 028-85408288, E-mail: hwzou@163.com

减水剂是优质混凝土中必不可少的材料,聚羧酸系减水剂是继木质素磺酸盐系、萘系、三聚氰胺系后的第三代减水剂,具有高减水率和高保坍能力[1-6]。其合成方法主要包括可聚合单体直接共聚法、聚合后功能化法和原位聚合接枝法[7-13]。聚羧酸减水剂分子结构可设计性很强,但目前合成方法多采用普通自由基聚合,减水剂的结构实际上是不明确的,很难阐明聚合物分子结构与其作用机理之间的关系。自由基聚合的链增长活性中心为自由基,具有强烈的双基终止即偶合或歧化终止倾向。可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合是在偶氮二异丁腈(AIBN)等引发的传统自由基聚合体系中,加入链转移常数很大的链转移剂后,聚合反应由不可控变为可控,显示活性聚合特征。通过该方法可以控制聚合,合成分子量可控、分散度小且分子结构明确的减水剂,利于研究减水剂分子与水泥的相互作用[14-19]。

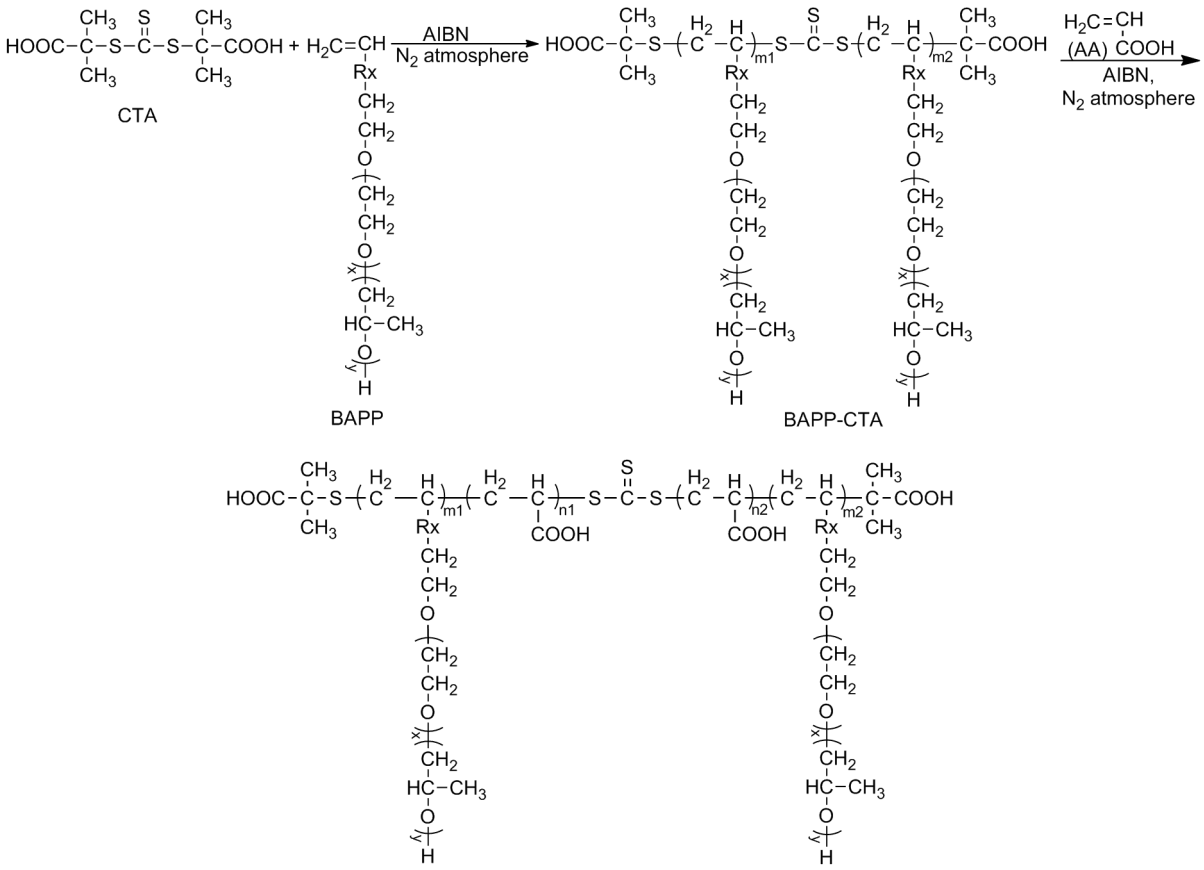
本文以聚烷氧烯基长链不饱和单体(BAPP)和丙烯酸(AA)为聚合单体,AIBN 为引发剂,通过 RAFT 聚合法与链转移剂(CTA)合成了系列不同单体比例的嵌段型聚羧酸减水剂(**PAP^x**, Scheme 1),其结构经 FT-IR 表征。结合砂浆流动度测试、SEM 和 TG 数据,研究了减水剂结构对硅酸盐水泥水化性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Brookhaven BI-200SM 型动态光散射仪;Nicolet570 型傅里叶变换红外光谱仪;JSM-7500F 型扫描电子显微镜;DY1291 型 X-射线衍射仪;TA Q600 型热失重分析仪。

S,*S*′-二(α,α′-甲基-α″-乙酸)三硫代碳酸酯(TRIT)按文献[20]方法合成;BAPP,工业级,辽宁奥克化学股份有限公司;AIBN 和 AA,分析纯,成都市科龙化工试剂厂。



m_1, m_2, n_1, n_2, x 和 y 为重复单元的数量

Scheme 1

1.2　**PAP^x** 的合成(以 **PAP^3** 为例)

在史莱克反应瓶中依次加入正丙醇 50 mL, AIBN 0.0164 g, TRIT 0.0846 g 和 BAPP 24.0 g, 通 N_2 除氧 30 min, 于 70 ℃反应 10 h。旋蒸除溶得大分子引发剂 BAPP-CTA 20.76 g,收率 86.5%。

在史莱克反应瓶中将 BAPP-CTA 4.0 g 溶于正丙醇 100 mL 中,加入 AIBN 0.0164 g 和 AA (0.03 mol)2.16 g,通 N_2 除氧 30 min,升温至 70 ℃反应 10 h。旋蒸除溶得 **PAP^3** 3.64 g,收率 60%。

改变 AA 单体投料量分别为 2.88 g(0.04 mol)、3.6 g(0.05 mol)、4.32 g(0.06 mol)和 5.04 g(0.07 mol),用类似方法合成 **PAP^4**、**PAP^5**、**PAP^6** 和 **PAP^7**。

2　结果与讨论

2.1　结构表征

图 1 和图 2 分别为 BAPP-CTA 和 **PAP^3** 的 IR 谱图。

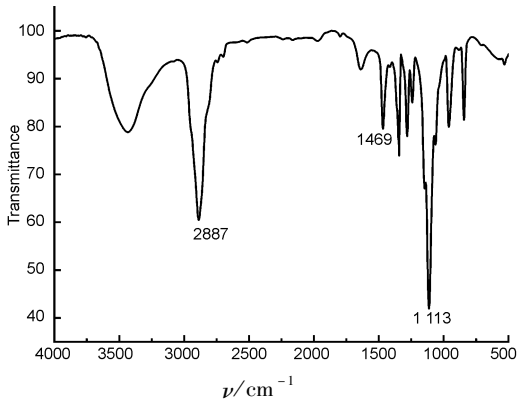


图 1　BAPP-CTA 的 IR 谱图

Figure 1　FT-IR spectrum of BAPP-CTA

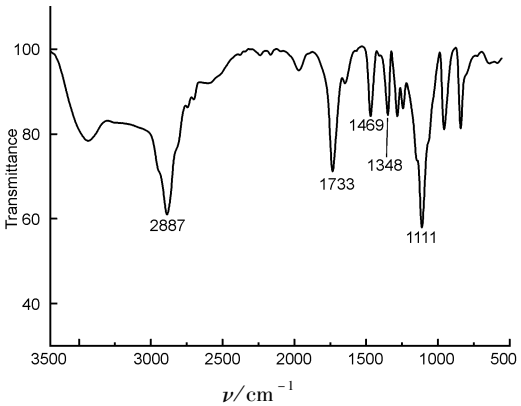


图 2　**PAP^3** 的 IR 谱图

Figure 2　FTIR spectrum of **PAP^3**

从图 1 可见,2887 cm^{-1} 处吸收峰为 CH_2 伸缩振动峰,1469 cm^{-1} 处吸收峰为 CH_2 的弯曲振动峰,醚键的伸缩振动峰位于 1112 cm^{-1}。图 2 中,2887 cm^{-1} 和 1469 cm^{-1} 处吸收峰分别为 CH_2 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,1110 cm^{-1} 处吸收峰为醚 C—O—C 的伸缩振动峰,羧基中 C = O 的伸缩振动峰位于 1733 cm^{-1},说明 AA 已聚合到大分子链转移剂上。而在 1600 ~ 1700 cm^{-1} 没有吸收峰峰出现,说明烯类 C = C 键不存在,单体聚合完全。

表 1 为不同羧酸嵌段长度的减水剂激光动态光散射的测试结果。不同单体比例的减水剂由于链段长度不一样,其粒径不一样,并且粒径分布系数也有差别。其原因可能是:水属于离子化溶剂,聚羧酸在溶液中随着溶液浓度不同,离子尺寸发生变化。对于不同结构的减水剂,添加量相同时,由于电荷密度等不同,使得分子尺寸差异较大。当单体比例较小时,分子链中含有的大侧基比例较大,大侧基由于体积排斥效应使得整个分子更加舒展,所以流体力学半径较大,测得的粒径较大。随着单体比例增大,主链上羧基的量越来越多,大侧基的比例变小,粒径变小,而随着电荷密度增大,主链更加舒展,粒径又会逐渐变大。对于 1∶7 的单体比例,阴离子电荷密度最大,大分子链之间的相互排斥不能忽视,大分子链反而收缩,所以粒径变小。

表 1　**PAP^x** 的动态光散射结果

Table 1　The dynamic light scattering results of **PAP^x**

单体比例	粒径大小/nm	分布系数
1∶3	345	0.366
1∶4	112	0.624
1∶5	192	0.535
1∶6	239	0.405
1∶7	204	0.451

2.2　**PAP** 对硅酸盐水泥水化的影响

通过不同单体比例制备不同主链长度的聚羧酸减水剂,研究其在水泥中的吸附分散效果及对硅酸盐水泥水化过程的影响。

(1) 砂浆流动度

PAP^3 砂浆流动度按 GB. T2419-2005 相关方法进行测试,水灰比为 0.47,减水剂掺量为 0.15%,实验结果见图 3。结果显示,**PAP^3** 时砂浆

流动度不好,其原因可能是羧基含量过低,减水剂对水泥颗粒的吸附性能较差;**PAP**^{4}、**PAP**^{5}、**PAP**^{7}三个体系的砂浆泌水,原因可能是减水剂的分子量分散性较大,分子对水泥颗粒的吸附分散性不稳定使得水分容易泌出,减水剂与水泥的兼容性不好;**PAP**^{6}体系分散均匀且不泌水,是因为 **PAP**^{6}的体系分子链在溶液中较为舒展,对水泥颗粒的吸附分散性较好,浆体不易出现泌水,较为稳定。

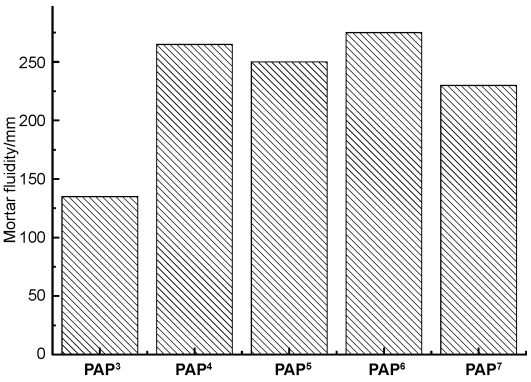


图 3 **PAP**^{x}的砂浆流动性

Figure 3 Mortar fluidity of **PAP**^{x}

(2) SEM

图 4 为所制备的系列减水剂对水泥浆体水化 24 h 后的 SEM 照片。从图中可以看出,对于 **PAP**^{3}体系,存在较多未水化的水泥大颗粒,并且少见针状或棒状的钙矾石晶体,微观结构也相对疏松;而 **PAP**^{6}的体系针状钙矾石很多,符合吸附促进钙矾石结晶理论。各不同单体比例的体系生成的钙矾石的晶体大小和形状也有较大差异。吸附分散好的体系针状钙矾石的含量较多,分散性不好的体系则有棒状钙矾石的生成。

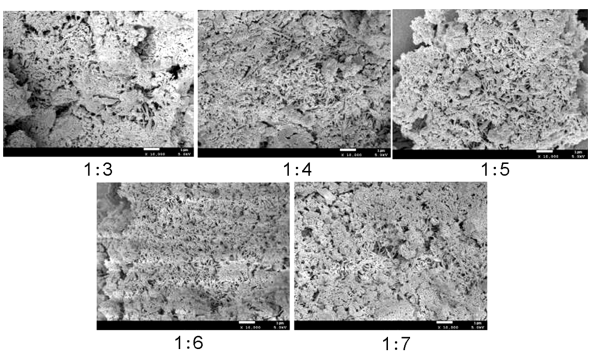


图 4 加入减水剂的水泥浆体水化 24 h 后的 SEM 照片

Figure 4 SEM images of cement products after hydration for 24 h

(3) TG

图 5 为不同单体比例的减水剂体系水化 24 h 后的热失重曲线。从每阶段热失重变化可知 **PAP**^{6}的体系失重较多,说明生成的钙矾石较多,残重最少,**PAP**^{6}的体系水化程度较高,这与 SEM 的测试结果相一致,其他体系水化程度相差不大。

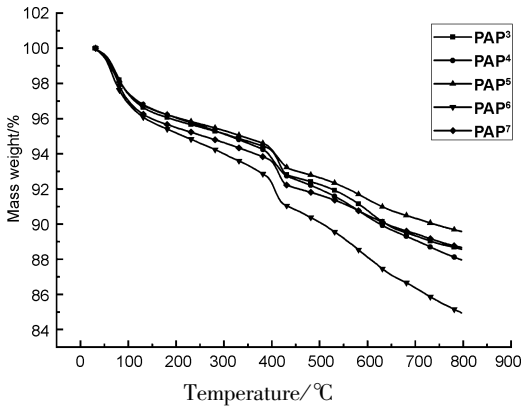


图 5 水化物的热失重曲线

Figure 5 TG curves of hydrated cement pastes

3 结论

以丙烯酸、聚烷氧烯基长链不饱和单体为反应聚合单体,AIBN 为引发剂,*S*,*S*′-二(*α*,*α*′-甲基-*α*″-乙酸)三硫代碳酸酯为链转移剂,正丙醇为溶剂,通过 RAFT 聚合合成了不同单体比例的嵌段型聚羧酸减水剂。并研究了其在水泥中的吸附分散效果及对硅酸盐水泥水化过程的影响。结果表明,单体比例为 1/6 时减水剂的吸附分散效果好,水泥的水化速度相对较快,有效促进了钙矾石的结晶生长。

参考文献

[1] 郭登峰,刘红,刘准. 混凝土减水剂研究现状和进展[J]. 混凝土,2010,(7):79 – 82.

[2] 孔祥明,曹恩祥,侯珊珊. 聚羧酸减水剂的研究进展[J]. 混凝土世界,2010,(5):28 – 37.

[3] 朱俊林,石小斌,戴文杰. 对国内外聚羧酸减水剂研究进展的探讨[J]. 商品混凝土,2006,(4):5 – 7.

[4] 李崇智,冯乃谦,李永德. 聚羧酸类高性能减水剂的研究进展[J]. 绿色建筑,2001,**17**(6):38 – 41.

[5] 韩利华,张学丽,封孝信,等. 聚羧酸系高效减水剂的研究进展及发展现状[J]. 混凝土,2008,(2):96 – 98.

[6] 王子明,李慧群. 聚羧酸系减水剂研究与应用新进展[J]. 混凝土世界,2012, (8):50 – 56.

[7] 曾小君,刘琰,路中培,等. APEG-AA-AM 三元共聚

聚羧酸高效减水剂合成研究[J]. 新型建筑材料, 2011,**38**(2):1 – 3.

[8] 张红柳,张福强,张志斌,等. 梳状聚羧酸系高效减水剂的制备及其分散性能研究[J]. 混凝土与水泥制品,2006,(04):20 – 23.

[9] 王立宁,张福强,李伟光,等. 聚羧酸减水剂的合成及分散性能研究[J]. 混凝土,2006,**24**(1):104 – 106.

[10] 寿崇琦,徐小韦,初永杰,等. 超支化型聚羧酸减水剂的合成[J]. 混凝土,2010,(1):55 – 57.

[11] LV S, DUAN J, GAO R, *et al*. Effects of poly(ethylene glycol) branch chain linkage mode on polycarboxylate superplasticizer performance[J]. Polymers for Advanced Technologies,2012,**23**(12): 1596 – 1603.

[12] ZHANG R G, GUO H, LEI J H, *et al*. Effect of molecular structure on the performance of polyacrylic acid superplasticizer[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed,2007, **22**(2):245 – 249.

[13] XIAO P, XIAO F, ZHANG W, *et al*. Insight into the combined colloidal-humic acid fouling on the hybrid coagulation microfiltration membrane process: The importance of aluminum[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects,2014,**461**(1):98 – 104.

[14] 余文志. RAFT 法合成聚羧酸减水剂及分子量参数对其应用性能影响的研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.

[15] 余斌斌,梁梅. RAFT 法合成聚羧酸减水剂及其性能研究[C]. 苏州:全国高分子学术论文报告会,2015.

[16] 冉千平,缪昌文,刘加平,等. 梳形共聚物分散剂侧链长度对水泥浆体分散性能的影响及机理[J]. 硅酸盐学报,2009,**37**(7):1153 – 1159.

[17] YAMADA K. Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-typesuperplasticizer[J]. Cement & Concrete Research,2000,**30**(2):197 – 207.

[18] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L, *et al*. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts[J]. Cement and Concrete Composites,2009,**31**(3):153 – 162.

[19] 李顺,余其俊,韦江雄. 聚羧酸减水剂的分子结构对水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报,2012,**40**(4):613 – 619.

[20] LAI J, FILLA D, SHEA R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. Macromolecules, 2002,**35**(18):6754 – 6756.

(上接第 512 页)

[2] DOBESH P P, FANIKOS J, DIENER H C, *et al*. New oral anticoagulants for the treatment of venous thromboembolism: Understanding differences and similarities [J]. Drugs,2014,**74**(17):2015 – 2032.

[3] BLECH S, EBNER T, LUDWING-SCHWELLINGER E, *et al*. The metabolism and disposition of the oral direct thrombin inhibitors, dabigatran, in hunman[J]. Drug Metab Dispos,2008,**36**(2): 386 – 399.

[4] CAI Z Q, HOU X, DU L K, *et al*. Synthesis, crystal structural, and spectral characterisation of dabigatran etexilate tetrahydrate[J]. Journal of Chemical Research,2016,**40**(8):461 – 466.

[5] 蔡志强,侯旭,胡志泉,等. 新型 *N*-苄基苯甲酰胺衍生物的合成[J]. 应用化工,2015,**44**(11):2043 – 2045.

[6] NORBERT H H, HERBERT N, HENNING P, *et al*. Structure-based design of novel potent nonpeptide thrombin inhibitors[J]. J Med Chem, 2002, **45**(9): 1757 – 1766.

[7] 蔡志强,侯旭,张波,等. 新型苯并咪唑衍生物的合成及其抗凝血活性[J]. 合成化学,2015,**23**(10): 908 – 912.

[8] 蔡志强,侯旭,侯玲,等. 达比加群酯中间体 3-【【【2-{[(4-氰基苯基)氨基]甲基}-1-甲基-1*H*-苯并咪唑-5-基】羰基】(吡啶-2-基)氨基】丙酸乙酯的合成[J]. 合成化学,2016,**24**(08):709 – 712.

[9] 郭雅俊,朱雪焱,黄雨,等. 达比加群酯的合成[J]. 合成化学,2014,**22**(2):262 – 264.

[10] GNAD F, DACH R, HEDDESHEIMER I, *et al*. Method for producing dabigatran etexilate: WO 2011061080[P]. 2011.

[11] 蔡志强,马维英,候旭,等. 达比加群酯的合成工艺改进[J]. 精细化工,2015,**32**(3):308 – 311.

[12] 方干,郑永勇,张晓培,等. 达比加群酯合成路线图解[J]. 中国医药工业杂志,2011,**42**(9):717 – 719.