http://pmse.scu.edu.cn

聚羧酸减水剂结构改进与性能提升的聚合工艺优化

赵美丽[1]，王子明[1]，刘 晓[1]，王亚丽[1]，郭金波[2]，张冠华[2]
（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：不同单体在水溶液中进行自由基共聚制备的聚羧酸减水剂(PCE)具有高效、稳定和安全方便等优点，是目前PCE生产的主流工艺，但自由基共聚存在的问题是生成聚合物的组成和结构与设计值偏离较大。文中基于试验得到的自由基共聚单体的竞聚率数据，以制备组成与结构均匀PCE共聚物为目的，通过理论计算和实验测定相结合方式，研究了共聚合过程中精确控制单体转化率变化和聚合物组成的新工艺。采用凝胶渗透色谱和高效液相色谱研究对比了新控制工艺与传统工艺(一次投料和滴加工艺)合成的PCE共聚物形成过程和结构特性，包括聚合物的相对分子质量和单体序列结构分布、大单体转化率等。结果显示，传统工艺合成的PCE共聚物组成和结构随聚合反应过程波动很大，与目标设计值显著偏离；采用控制工艺合成的PCE共聚物的平均酸醚比接近设计值(4.0)，各时间段内酸醚比在设计值上下稍微波动(2.70~4.77)。不同工艺合成的PCE的性能研究结果表明，原材料配比相同条件下，控制工艺制备的PCE共聚物具有更好的分散性能和流动保持能力。

关键词：聚羧酸减水剂；共聚物组成控制；共聚反应；结构参数；分散性能
中图分类号：TU528.042+.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0093-11

聚羧酸减水剂(PCE)是混凝土中不可缺少的重要组成部分，在混凝土和易性不变的情况下，掺入PCE可以有效地减少用水量、水泥用量、提高混凝土强度。目前市场上PCE生产主流工艺是水溶液自由基共聚，该工艺具有操作简单、产品性能稳定、原材料易购和绿色环保等优势[1~6]。但此类水溶液自由基共聚属于非理想共聚，PCE共聚物组成和结构由共聚单体竞聚率和单体浓度决定，随着转化率提高，单体浓度不断变化，致使生成共聚物实际组成远远偏离设计值[7~9]。而共聚物性能与其组成及组成分布密切相关[10,11]，因此该工艺合成的PCE聚合物的组成与结构均匀性较差，对其分散性能会产生不利影响。

目前有少数研究者通过采用控制活泼单体投料方式来调控PCE共聚物组成。冯中军等采用初始加入全部异丁烯基聚乙二醇醚(MAPEG)和20%(质量分数)的丙烯酸(AA)，在210 min内匀速滴加剩余AA的方法，获得组成相对均匀、性能较好的PCE[12]。徐南采用初始加入全部马来酸酐，在120 min内变速滴加MAPEG工艺，得到组成相对更加均匀且具有更高减水率的PCE[6]。但上述方法在投料时间和投料量确定基本上是依靠经验，缺乏理论设计指导，因此仍无法精确控制PCE的共聚物组成。

本文基于前期研究得到的共聚单体的竞聚率数据[13]，结合理论计算与转化率实时跟踪测定方式，得到一种能够精准控制单体转化率变化和共聚物组成的工艺，从而实现PCE共聚物组成和结构均匀稳定的控制制备技术。此外，采用凝胶渗透色谱(GPC)和高效液相色谱(HPLC)对比研究了控制工艺与传统的一次投料工艺和滴加工艺的共聚物形成过程和结构参数，包括PCE的相对分子质量和单体序列结构分布、大单体转化率等，对不同工艺合成的PCE进行净浆流动度测试，对比研究控制工艺对PCE的共聚物组成及分散

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0249
收稿日期：2023-02-23
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)
通讯联系人：王子明，主要从事高性能水泥基材料、水泥混凝土流变学与化学外加剂和生态建材研究，E-mail: wangziming@bjut.edu.cn

性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AA：分析纯，天津福晨化学试剂厂；异丁烯基聚乙二醇醚(MAPEG)：纯度> 99%，相对分子质量2400，联泓化工有限公司；过硫酸铵(APS)：分析纯，天津福晨化学试剂厂；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。

高效液相色谱仪：1525型，美国Waters；凝胶渗透色谱仪：PL-GPC50，美国Waters。

1.2 聚合工艺设计

1.2.1 控制工艺原理与方法

(1) 计算设计共聚物组成(酸醚比，*A/E*)对应的初始单体投料组成：例如，设计共聚物组成(酸醚比，*A/E*)为4.0，根据共聚单体竞聚率数据[13]——r_1(MAPEG)=0.016, r_2(AA)=1.700，和共聚物组成微分方程(Mayo-Lewis方程)如式(1)所示，计算得到初始单体投料比(酸醚比，$[A/E]_0$)为1.786。

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1)$$

式中：F_1——瞬时共聚物组成中M_1单体所占的摩尔分数；f_1和f_2——瞬时单体组成中M_1和M_2单体所占的摩尔分数；r_1和r_2——M_1和M_2单体的竞聚率。

(2) 计算AA单体补加量与体系转化率的关系：在低转化率范围内，除了共聚体系中单体活性相差太大或是单体组成中某一单体含量太高情况除外，单体组成不影响共聚物组成[14]。假设在每10%转化率范围内共聚物组成为常数，即在每10%转化率变化间隔内，利用共聚物组成微分方程(Mayo-Lewis方程)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。由于单体反应较快，在3 min时体系转化率已大于10%，因此从体系转化率为20%开始计算AA单体补加量，AA单体的补加量数据如Tab.1所示。

(3) 结合实验和理论得到AA单体补加量与时间的关系：在50 ℃的恒温水浴中，如Tab.2所示实验配方，将MAPEG大单体和适量去离子水加入四口烧瓶中搅拌30 min，将AA单体、巯基乙酸和适量去离子水配制成A溶液，过硫酸铵和适量去离子水配制成B溶液。当MAPEG大单体全部溶解后，向反应液中依次加入A溶液和B溶液，反应2.5 h，减水剂的固含量为40%。

Tab. 1 Relationship between AA supplemental amount and conversion rate

n(AA): *n*(MAPEG)=4.0	Monomer composition		Copolymer composition		Reaction amount/mol		Remaining amount/mol		M_2 amount after supplement /mol	Supplemental amount /mol	Supplemental mass/g
Conversion rate/%	f_1	f_2	F_1	F_2	M_1	M_2	M_1	M_2			
20	0.359	0.641	0.200	0.800	0.011	0.045	0.089	0.134	0.159	0.025	1.774
30	0.359	0.641	0.200	0.800	0.007	0.028	0.082	0.131	0.146	0.016	1.124
40	0.359	0.641	0.200	0.800	0.007	0.029	0.075	0.117	0.133	0.016	1.166
50	0.359	0.641	0.200	0.800	0.007	0.032	0.067	0.101	0.120	0.019	1.391
60	0.359	0.641	0.200	0.800	0.009	0.036	0.058	0.084	0.104	0.020	1.429
70	0.359	0.641	0.200	0.800	0.010	0.040	0.048	0.065	0.086	0.021	1.517
80	0.359	0.641	0.200	0.800	0.011	0.043	0.037	0.042	0.066	0.024	1.720
90	0.359	0.641	0.200	0.800	0.012	0.049	0.025	0.017	0.044	0.027	1.917

Tab. 2 Amounts of experimental monomers

Copolymerization system	(*A/E*)	$[A/E]_0$	*m*(MAPEG)/g	*m*(AA)/g	*m*(TGA)/g	*m*(APS)/g
MAPEG-AA	4.0	1.786	240	12.859	1.61	2.166

note:(*A/E*) means the acid/ether mole ratio of the designed copolymer composition; $[A/E]_0$ means the acid/ether mole ratio of the initial monomer feed composition

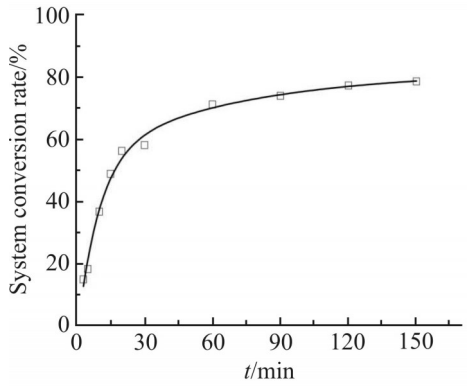


Fig. 1 Curve of system conversion rate with time

Tab. 3 Relationship between AA supplementation and time

C/%	*t*/min	*m*(AA)/g	*n*(AA)/mol
20	4.6	1.774	0.025
30	7.5	1.124	0.016
40	11.6	1.166	0.016
50	16.8	1.391	0.019
60	27.0	1.429	0.020
70	60.4	1.517	0.021

在反应过程中间隔一定时间取样,加入2种单体总质量0.01%的对苯二酚终止反应。分别采用凝胶渗透色谱和高效液相色谱测试MAPEG大单体的转化率和AA单体的剩余量,计算二者的反应量*n*(MAPEG)和*n*(AA),由式(2)计算得到体系转化率与时间之间的关系,如Fig.1所示。从图中可得到不同体系转化率对应的时间,结合Tab.1所示的AA单体补加量与体系转化率的关系,得到AA单体补加量与时间之间的关系,结果如Tab.3所示。

$$C = (n(\text{MAPEG}) + n(\text{AA})) / (n_0(\text{MAPEG}) + n_0(\text{AA})) \quad (2)$$

式中:*n*(MAPEG)和*n*(AA)——MAPEG和AA单体的物质的量,mol;n_0(MAPEG)和n_0(AA)——MAPEG和AA单体的初始物质的量,mol。

由于AA单体的竞聚率高于大单体,导致采用一次投料法测定体系转化率与时间的关系时,体系转化率并不高,需按照上述部分AA单体补加量数据进行实验来确定高转化率时AA单体的补加时间。补加AA后体系转化率与时间的关系和完整的AA单体补加量与时间的关系分别如Fig.2和Tab.4所示。

(4) 控制工艺合成PCE:按照(c)的合成条件进行反应,在反应过程中,按照Tab.4在确定的时间补加相应量的AA单体,反应时间为4 h,得到设计共聚物组成(酸醚比,*A*/*E*)为4.0的PCE,减水剂的固含量为40%。

1.2.2 传统聚合工艺:为对比控制聚合工艺的效果,采用传统聚合工艺时,在50 ℃的恒温水浴中,按照Tab.5所示的实验配方,将MAPEG大单体和适量去离子水加入到四口烧瓶中搅拌30 min,将AA、巯基乙酸和适量去离子水配制成A溶液,过硫酸铵和适量去离子水配制成B溶液,当MAPEG大单体全部溶解后,向反应液中同时滴加A溶液和B溶液,A溶液滴加180 min,B溶液滴加210 min,反应时间4 h,减水剂的固含量为40%。

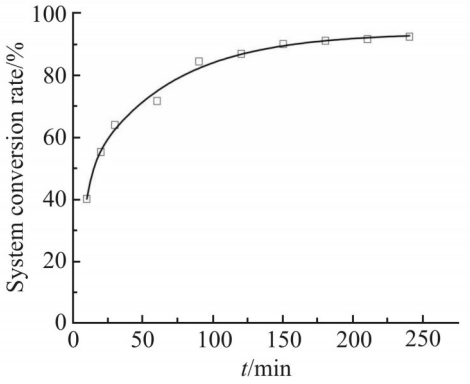


Fig. 2 Curve of system conversion rate with time after the supplementation of AA

Tab. 4 Complete relationship between AA supplementation and time

C/%	*t*/min	*m*(AA)/g	*n*(AA)/mol
20	4.6	1.774	0.025
30	7.5	1.124	0.016
40	11.6	1.166	0.016
50	16.8	1.391	0.019
60	27.0	1.429	0.020
70	60.4	1.517	0.021
80	80.0	1.720	0.024
90	157.0	1.917	0.027

采用一次投料工艺时,向反应液中一次性加入A溶液和B溶液。

1.3 聚合过程分析

1.3.1 GPC分析:GPC色谱柱温为30 ℃,流速为1 mL/min,流动相为0.1 mol/L的硝酸钠溶液,待测溶液浓度为2.5~3.5 mg/mL,通过GPC图谱得到不同工艺制备PCE的过程中MAPEG大单体的转化率及共聚物的相对分子质量。

1.3.2 HPLC分析:HPLC柱温为30 ℃,紫外检测波长205 nm,流动相为0.05 mol/L的H_3PO_4(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100×10^{-5} mol/L左右，通过HPLC测定不同工艺制备PCE过程中AA剩余量。

根据式(3)和式(4)分别计算t_0到t_i过程中生成的共聚物的平均组成(平均酸醚比，$(A/E)_P$)和t_{i-1}到t_i过程中瞬时生成的共聚物的实际组成(各时间段内酸醚比，$(A/E)_S$)

$$(A/E)_P = \frac{n_{AA_{t_i}} - n'_{AA_{t_i}}}{n_{MAPEG} \times P_{MAPEG_{t_i}}/100} \quad (3)$$

式中：$n_{AA_{t_i}}$——t_0时刻到t_i时刻加入的丙烯酸的总量，mol；$n'_{AA_{t_i}}$ t_i时刻体系中丙烯酸的剩余量，mol；n_{MAPEG}——t_0时刻大单体的总量，mol；$P_{MAPEG_{t_i}}$ t_i时刻大单体的转化率，%。

$$(A/E)_S = \frac{(n_{AA_{t_i}} - n'_{AA_{t_i}}) - (n_{AA_{t_{i-1}}} - n'_{AA_{t_{i-1}}})}{n_{MAPEG} \times (P_{MAPEG_{t_i}} - P_{MAPEG_{t_{i-1}}})/100} \quad (4)$$

式中：$n_{AA_{t_i}}$，$n_{AA_{t_{i-1}}}$——t_0时刻到t_i时刻、t_0时刻到t_{i-1}时刻加入的丙烯酸的物质的量，mol；$n'_{AA_{t_i}}$，$n'_{AA_{t_{i-1}}}$——t_i时刻、t_{i-1}时刻体系中丙烯酸的剩余物质的量，mol；n_{MAPEG}——t_0时刻大单体的物质的量，mol；$P_{MAPEG_{t_i}}$，$P_{MAPEG_{t_{i-1}}}$——t_i时刻、t_{i-1}时刻大单体的转化率，%。

1.4 净浆流动度测试

按照国标GB 8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》的相关规定测定水泥净浆流动度。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的实际流动度的干扰，采用有效等质量掺加法，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 聚合工艺对合成共聚物相对分子质量及大单体转化率的影响

3种工艺制备PCE过程中，共聚物相对分子质量和大单体转化率随时间变化如Fig.3所示。一次投料

Tab.5 Amounts of monomers in conventional polymerization processes

Copolymerization system	(A/E)	$[A/E]_0$	m(MAPEG)/g	m(AA)/g	m(TGA)g	m(APS)g
MAPEG-AA	4.0	4.0	240	28.800	1.61	2.166

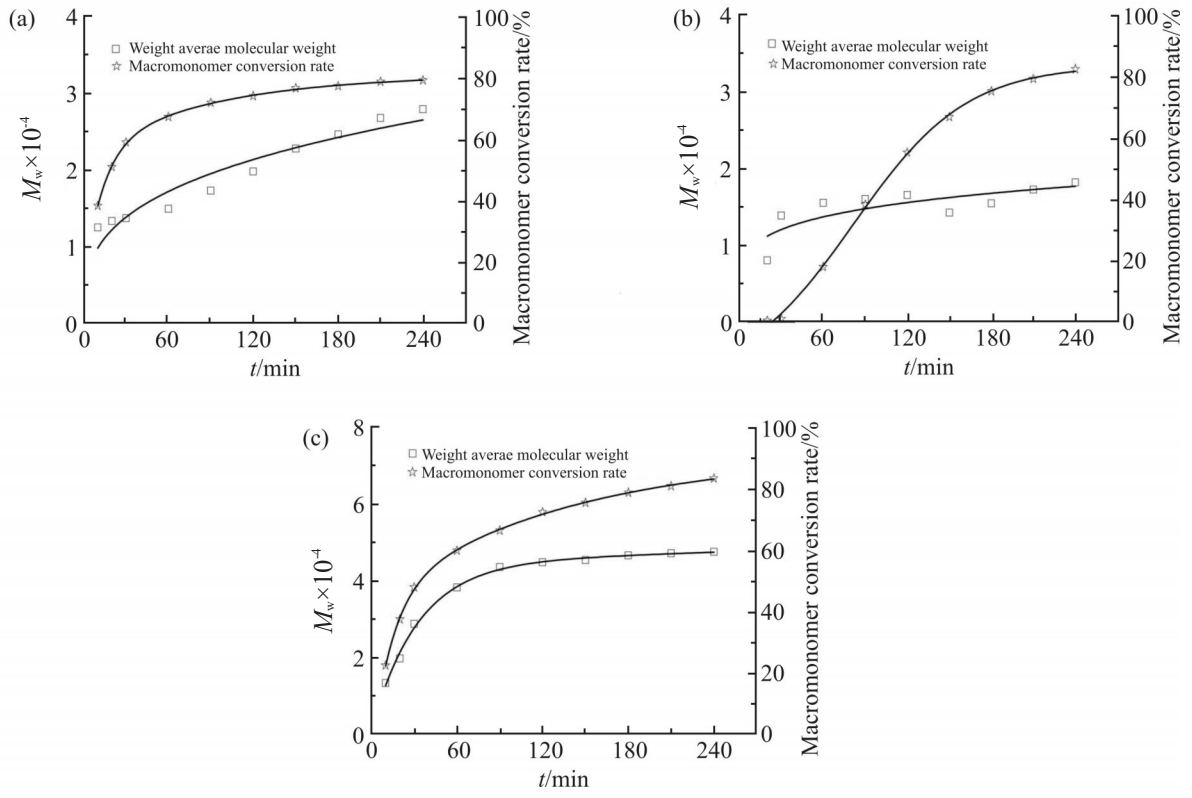


Fig. 3 Changes in molecular weight and macromonomer conversion rate of PCE
(a): one-time feeding process; (b): continuous dropping process; (c): precise controlled feeding process

工艺(见Fig.3(a))由于反应单体和引发剂全部投入釜底,在反应初期大量单体反应生成了一定相对分子质量的共聚物,大单体的转化率较高。10 min后由于丙烯酸浓度减小,大单体在共聚物中的比例增大,相对分子质量随之增大。240 min时共聚物的重均分子量为28024,大单体的转化率为79%。

活性单体滴加工艺(见Fig.3 (b))反应初期,由于引发剂浓度低,导致引发剂分解产生的初级自由基运动困难,存在约20 min的诱导期。之后随着引发剂和丙烯酸浓度增加,聚合速率和大单体的转化率增大,后期丙烯酸和引发剂浓度降低,聚合速率减小,转化率增加幅度减小。240 min时共聚物的重均分子量为18155,大单体的转化率为82%。

控制工艺(见Fig.3(c))反应初期,链转移剂为一次投料,其浓度对于初始单体投料量相对较大,链转移剂浓度较高会导致初始阶段生成的PCE相对分子质量较小,随着反应进行,链转移剂浓度减小,相对分子质量增大。240 min时共聚物的重均分子量为47357,大单体的转化率为83%。

从上述分析可知,控制工艺制备的PCE的相对分子质量和大单体的转化率高于一次投料工艺和滴加工艺。

2.2　聚合工艺对合成共聚物平均酸醚比和各时间段内酸醚比的影响

丙烯酸和聚醚大单体反应属于自由基共聚反应,反应过程中生成的共聚物的结构主要取决于2种单体的相对反应活性和相对浓度,随着体系转化率的增大,体系中单体组成和共聚物组成均不断变化,会与理论投料量存在较大偏离。3种工艺制备PCE的过程中,采用GPC和HPLC分别测定大单体的转化率和丙烯酸的剩余量,计算共聚物的平均酸醚比和各时间段内瞬时生成的共聚物的酸醚比随时间变化如Fig.4所示。

由Fig.4 (a)可见,一次投料工艺制备PCE过程中,反应初始阶段(0~10 min)内瞬时生成的共聚物的酸醚比是9.2,比设计值(4.0)高出5.2,说明此阶段内大量丙烯酸和大单体反应生成酸醚比较高的共聚物;因为在反应初始阶段大量单体已被消耗,特别是活性大的单体浓度降低,整体聚合速率降低,10 min后各时间段内瞬时生成的共聚物的酸醚比稳定在1.1左右,但共聚物的平均酸醚比稳定在5.0左右,仍高于设计值(4.0)。

由Fig.4 (b)可见,滴加工艺合成PCE共聚物的平

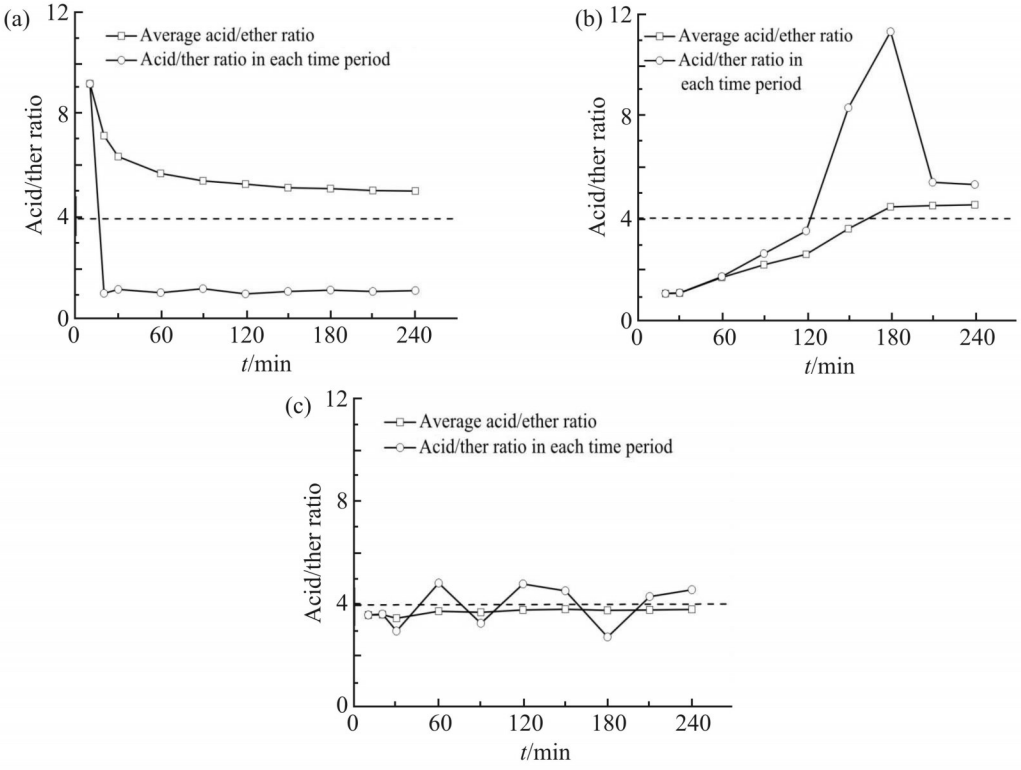


Fig. 4 Changes in average acid/ether ratio and acid/ether ratio in each time period of PCE
(a): one-time feeding process; (b): continuous dropping process; (c): precise controlled feeding process

均酸醚比随反应时间逐渐增大，并在丙烯酸滴加完毕后(180 min)稳定在4.5左右，依然高于设计值(4.0)。在120 min前，大单体全部加入釜底，丙烯酸逐步滴加到反应液中，大单体过量于丙烯酸，各时间段内瞬时生成的共聚物的酸醚比低于设计值；120 min后，随着丙烯酸和引发剂浓度逐渐增大，体系的反应活性逐渐增大并且参加反应的单体数量增加，生成的共聚物的酸醚比在各时间段内逐渐增大，并在丙烯酸滴加完毕时(180 min)达到最大数值11.4，比设计值(4.0)高7.4；180 min后丙烯酸浓度降低，聚合速率降低，各时间段内瞬时生成的共聚物的酸醚比呈现降低的趋势。

由Fig. 4 (c)可见，在整个聚合反应过程中，控制工艺制备PCE共聚物的平均酸醚比接近设计值(4.0)，各时间段内瞬时生成的共聚物的酸醚比在设计值上下稍微波动(2.70~4.77)。这是由于初始投料单体组成依据设计共聚物组成(酸醚比)计算得到，并在共聚过程中通过补加丙烯酸使单体组成保持恒定，从而使共聚物组成恒定。

2.3 聚合工艺对合成共聚物的大单体和AA单体链段结构的影响

单体共聚活性和共聚过程决定了共聚物中2种单体的链段分布情况，并对PCE的性能有至关重要的影响。链段分布也称序列分布，是指各种不同长度的由相同单体单元顺序连接而成的链段在共聚物链中所占的相对比例。利用竞聚率、不同时间点的单体浓度和概率论方法[15]可以表征不同聚合工艺共聚过程中共聚物中大单体和AA的链段分布，结果分别如Fig.5和Fig.6所示。图中，*X*坐标表示时间；*Y*坐标表示单体链段长度；*Z*坐标表示不同长度的单体链段占单体链段总数的数量分数，即不同长度的单体链段出现的概率。根据不同时间段内2种单体的反应量计算得到不同时间段生成的PCE聚合物的比例如Tab.6所示。

根据Tab.6可以看出，一次投料工艺合成PCE过程中，大单体和丙烯酸主要在0~90 min内反应，生成的共聚物占总量比例为92.81%，在90~240 min内生成的共聚物仅占生成聚合物总量的3.03%。结合Fig.5

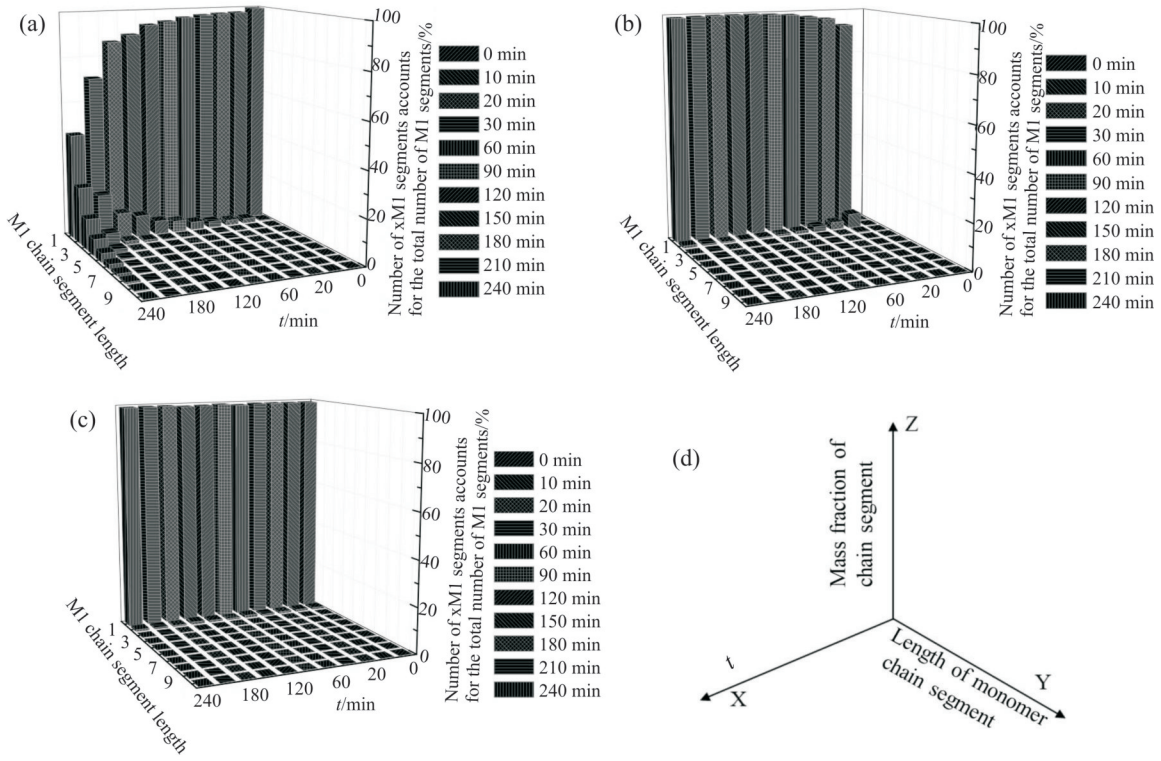


Fig. 5 Chain segment distribution of MAPEG macromonomer at different time during the copolymerization
(a): one-time feeding process; (b): continuous dropping process; (c): precise controlled feeding process; (d): schematic diagram of coordinate axis

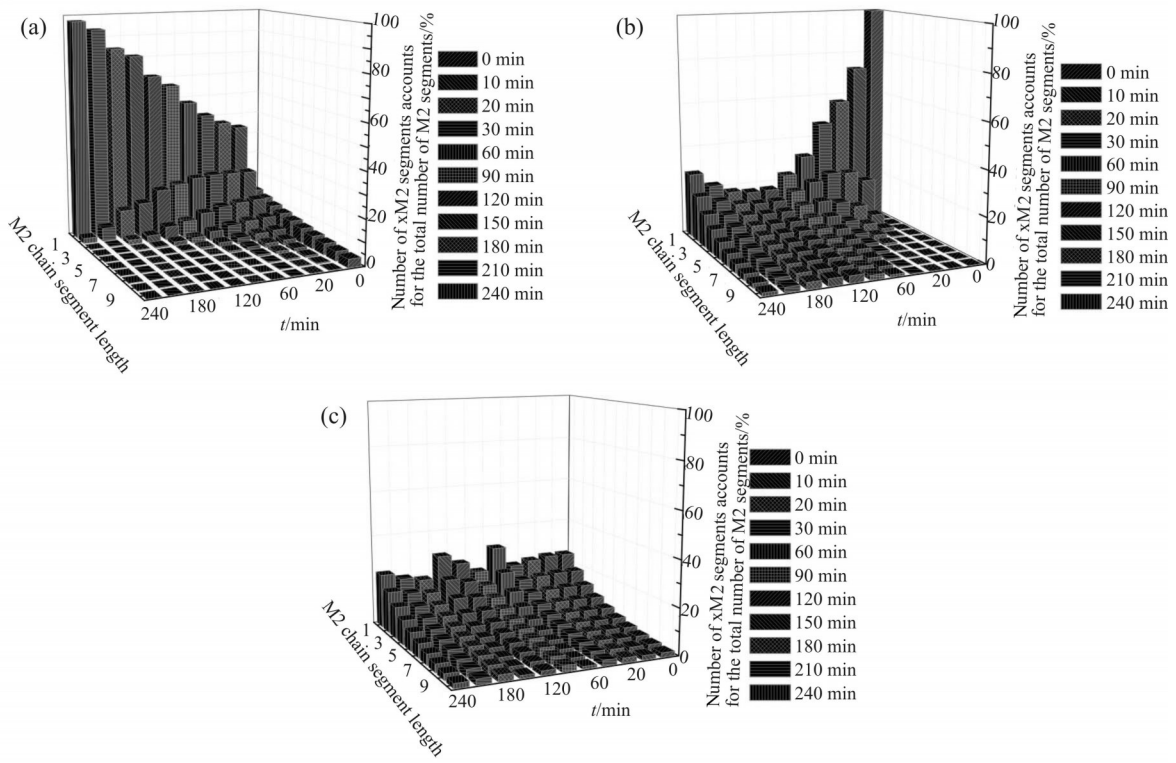


Fig. 6 Chain segment distribution of AA monomer at different time during the copolymerization
(a): one-time feeding process; (b): continuous dropping process; (c): precise controlled feeding process

Tab. 6 Proportion of MAPEG-co-AA PCE generated in different time periods

Time periods/min		0~10	10~20	20~30	30~60	60~90	90~120	120~150	150~180	180~210	210~240
Proportion of opolymers/%	OFP	78.71	5.12	3.52	3.40	2.06	0.85	1.10	0.30	0.58	0.20
	CDP	0.00	0.15	0.22	9.24	14.76	15.25	21.76	20.63	5.25	3.96
	CFP	22.71	15.46	9.18	15.62	6.17	7.76	3.70	2.74	2.60	2.98

note:OFP means one-time feeding process; CDP means continuous dropping process; CFP means precise controlled feeding process

可知，0~90 min内长度为1的大单体链段在所有大单体链段中的概率最高(>96.00%)；滴加工艺合成PCE过程中，2种单体主要在30~240 min内反应，生成共聚物的比例为90.85%，在0~30 min内生成的共聚物的比例仅为0.37%，30~240 min内长度为1的大单体链段在所有大单体链段中的概率最高(>97.00%)。控制工艺合成PCE过程中，不同时间的大单体链段出现的概率基本相同，长度为1的大单体链段出现的概率接近100%。上述分析结果表明，3种工艺制备PCE的过程中，大单体自聚倾向很低，通常以1个长度的大单体链段在共聚物中存在。

由Fig.6可知，一次投料工艺合成PCE过程中，0~10 min内长链段长度(3~10)的AA单体链段出现的概率均高于其他时间段，10 min后短链段长度(1~2)的AA链段出现的概率远高于其他链段长度，表明0~10 min内生成的共聚物中AA链段长度较长，随着反应时间延长，AA链段长度减小；滴加工艺合成PCE过程中，短链段长度(1~2)、长链段长度(3~10)的AA链段出现的概率分别呈现先减小后增大、先增大后减小的趋势，表明反应前期、后期生成的共聚物中AA链段长度较短，中期生成的共聚物中AA链段长度较长；控制工艺合成PCE过程中，不同时间段内生成的共聚物中AA链段出现的概率大致相同，不同长度的AA链段出现的概率差距较小，表明生成的共聚物中AA链段长度比较均匀。

通过3种工艺比较可知，采用一次投料工艺和滴

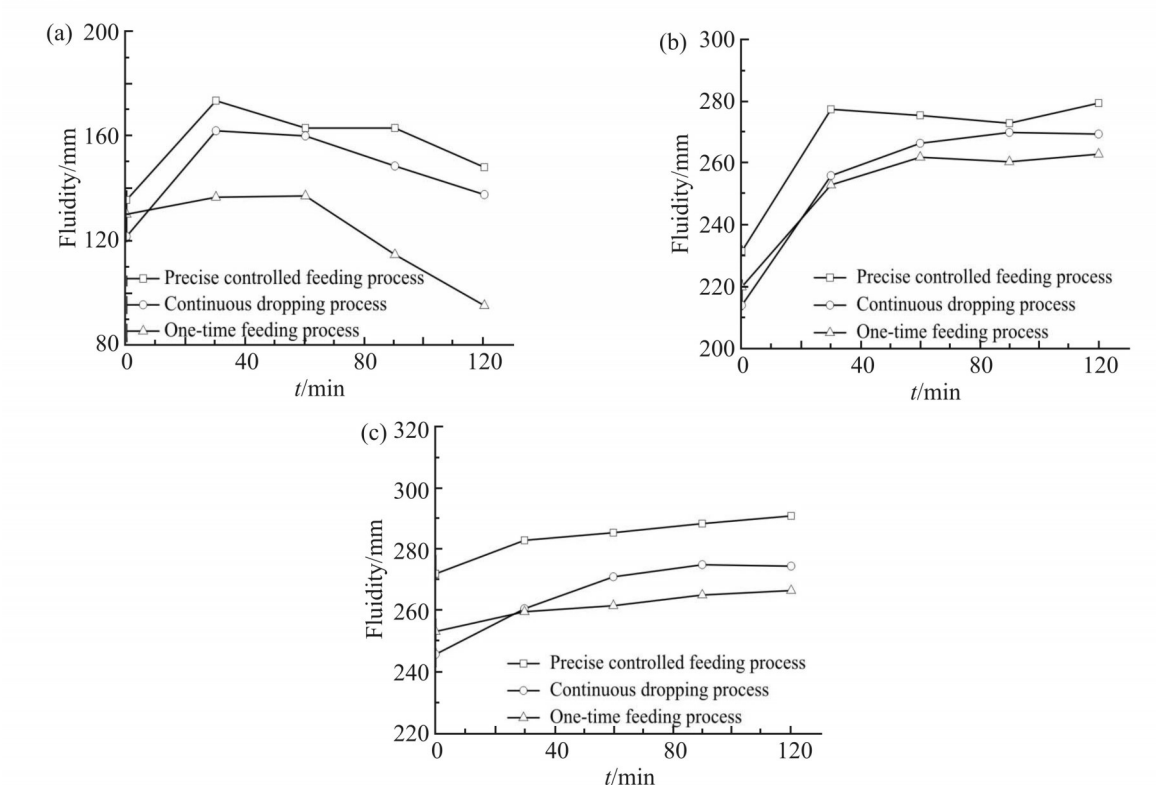


Fig. 7 Fluidity change of cement paste measured by effective equal mass addition method of PCE
(a): dosage of 0.10%; (b): dosage of 0.20%; (c): dosage of 0.30%

Tab. 7 Average main chain length of PCE synthesized by different processes

Different processes	Number average molecular weight	Average acid/ether ratio	Molecular weight of structural unit	Degree of polymerization	Average main chain length	AA length in main chain	MAPEG length in main chain
OFP	15348	5.03	2762.04	5.56	33.50	27.94	5.56
CDP	15793	4.54	2727.02	5.79	32.09	26.30	5.79
CFP	24356	3.77	2671.78	9.12	43.53	34.41	9.12

加工艺合成PCE过程中，AA链段长度变化较大，控制工艺制备共聚物过程中AA链段长度较均匀。

2.4 聚合工艺对合成PCE分散性能的影响

为检验PCE的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PCE采用有效等质量掺加法进行净浆流动度实验，结果如Fig.7所示。计算PCE的平均主链长度和主链中丙烯酸含量，以及分析侧链空间位阻作用，分别如Tab.7和Fig.8所示，进一步分析说明聚合工艺对其分散机理的影响。

从Fig.7中看出，在3种掺量条件下，控制工艺制备的PCE的初始流动度最大，其次是一次投料工艺，最小是滴加工艺，这与分子链结构中主链长度和丙烯酸含量有关。从Tab.7中看出，3种聚合工艺制备的PCE共聚物的平均主链长度和平均主链中丙烯酸含量顺序为控制工艺 > 一次投料工艺 > 滴加工艺，主链长度越大，PCE覆盖面积越大[16]，主链上羧基基团数量越多，PCE越容易吸附到水泥颗粒表面[17]，初始流动度增大。

此外，控制工艺制备的PCE的流动保持性也是最好的，其次是滴加工艺，最小是一次投料工艺。从Tab.7中看出，控制工艺制备的PCE共聚物的主链中大单体平均含量最多，其次是滴加工艺，一次投料工艺最小，表明控制工艺制备的PCE的侧链密度最大，其次是滴加工艺，一次投料工艺最小。Fig.8为不同聚合工艺制备的PCE(各时间段内瞬时生成的酸醚比大于等于酸醚比设计值的PCE)在水泥颗粒表面吸附过程变化示意图。从图中可看出，当侧链密度较大

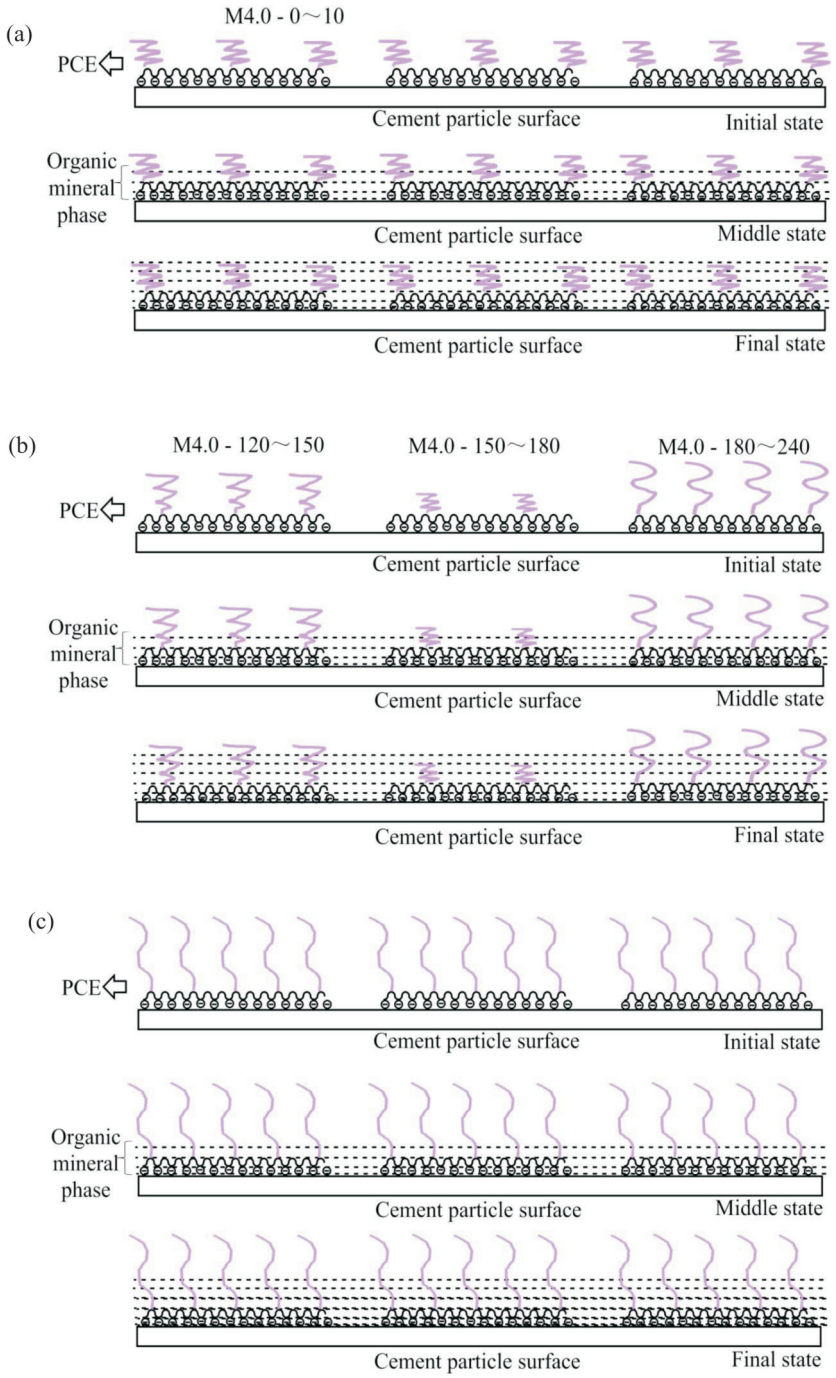


Fig. 8 Schematic diagram of the adsorption process of PCE on surface of cement particles
(a): one-time feeding process; (b): continuous dropping process; (c): precise controlled feeding process

时，侧链间距较小，侧链卷曲程度较小，吸附层厚度较大[18]，水化产物覆盖已吸附PCE使其失活的速度相对较慢[19]，流动保持性提高。3种聚合工艺合成的PCE的初始流动度顺序为控制工艺>一次投料工艺>滴加工艺，流动保持性顺序为控制工艺>滴加工艺>一次投料工艺。

3　结论

对本文提出的控制聚合工艺制备的PCE与传统聚合工艺合成的PCE共聚物系列样品进行对比，分析了不同合成工艺对共聚物结构组成的影响，并通过净浆流动度结果评价对其分散性的影响，得到结论如下：

(1) 基于共聚单体的竞聚率数据，结合理论计算与实验测定方式，获得活泼单体补加量与补加时间之间的关系规律，在共聚过程中补加消耗较快的AA，降低了AA和MAPEG在PCE共聚物链节瞬时组成的变化幅度。

(2) 控制工艺合成的PCE共聚物组成结构与设计目标基本保持一致，各时间段内生成的共聚物中大单体以1个单体链段出现的概率最高(接近100%)，各时间段共聚物的丙烯酸单体链段长度较均匀；一次投料工艺和滴加工艺合成的PCE共聚物组成和结构随反应过程波动较大，显著偏移设计值，反应过程中共聚物的丙烯酸单体链段长度变化较大。

(3) 控制工艺制备的PCE的净浆初始流动度和流动保持性能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，从而提升了净浆初始流动度和流动保持性能。

参考文献：

[1] 王子明. 聚羧酸系高性能减水剂: 制备•性能与应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 3-5.

[2] Lei L, Palacios M, Plank J, *et al*. Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non- calcined clays and calcined clays: a review[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 154: 106717.

[3] He Y, Zhang X, Liu S, *et al*. Impacts of sulphates on rheological property and hydration performance of cement paste in the function of polycarboxylate superplasticizer[J]. Construction and Building Materials, 2020, 256: 119428.

[4] Li S, Pang H, Zhang J, *et al*. Synthesis and performance of a novel amphoteric polycarboxylate superplasticizer with hydrolysable ester group[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 564: 78-88.

[5] Zhang J, Ma Y F, Wang J, *et al*. A novel shrinkage- reducing polycarboxylate superplasticizer for cement- based materials: synthesis, performance and mechanisms[J]. Construction and Building Materials, 2022, 321: 126342.

[6] 徐南. 聚合工艺对聚羧酸减水剂反应过程及分散性能的影响[J]. 新型建筑材料,2017,44(10):116-119.
Xu N. Effect of polymerization process on reaction details and dispersing performance of polycarboxylate superplasticizer[J]. New Building Materials, 2017, 44(10): 116-119.

[7] 孙曰圣, 钟卓尔. 聚羧酸系减水剂的聚合反应工艺及动力学探讨[J]. 南昌大学学报: 工科版, 2006,28(1): 15-18.
Sun Y S, Zhong Z E. Study on the polymerization technology and kinetics of the polycarboxylic type water- reducer[J]. Journal of Nanchang University(Engineering Edition), 2006,28(1):15-18

[8] 王子明, 赵美丽, 张杨. 异丁烯基聚乙二醇醚与丙烯酸共聚物结构形成过程[J]. 化学反应工程与工艺, 2019, 35(3): 234-241.
Wang Z M, Zhao M L, Zhang Y. Structure formation process of copolymerization of methyl allyl polyethylene glycol with acrylic acid[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2019, 35 (3): 234-241.

[9] 周栋梁, 杨勇, 陈露, 等. 聚羧酸减水剂聚合动力学研究[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(7): 1158-1163
Zhou D L, Yang Y, Chen L, *et al*. Study on the polymerization kinetics of polycarboxylate superplasticizers[J]. Chemical Research and Application, 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: 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] 冯中军, 王绍华, 傅乐峰, 等. HPEG型减水剂的聚合过程及性能研究[J]. 建筑材料学报, 2015, 18: 172-177.
Feng Z J, Wang S H, Fu Y F, *et al*. Study on polymerization process and proprieties of HPEG type water reducer[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18: 172-177.

[13] 王子明, 张琳, 刘晓, 等. 聚羧酸减水剂共聚单体活性及共聚物结构组成[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 29-35.
Wang Z M, Zhang L, Liu X, *et al*. Monomer reactivity and copolymer microstructural compositions of polycarboxylate ether superplasticizers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(10): 29-35.

[14] 应圣康, 余丰年. 共聚合原理[M]. 北京: 化学工业出版杜, 1984: 11-12.

[15] Altun M G, Zen S, Mardani A. Effect of side chain length change of polycarboxylate- ether based high range water reducing admixture on properties of self- compacting concrete[J]. Construction and Building Materials, 2020, 246: 118427.

[16] Wang X, Zhang J, Yang Y, *et al*. Effect of side chains in block polycarboxylate superplasticizers on early- age properties of cement paste[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,

2018, 133: 1439-1446.

[17] Nicia D, Lowke D. Effect of the side chain density and length of polycarboxylate ether superplasticizers on the thixotropic structural build-up of cement paste[C]//Mechtcherine V, Khayat K, Secrieru E. Rheology and Processing of Construction Materials: RheoCon 2019, SCC 2019. [S.l.]:Springer,Cham, 2020: 125-133.

[18] Javadi A, Jamil T, Abouzari-Lotf E, *et al*. Working mechanisms and design principles of comb- like polycarboxylate ether superplasticizers in cement hydration: quantitative insights for a series of well- defined copolymers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 8354-8371.

[19] 田润, 张永兴, 周晟, 等. 抗泥敏感性聚羧酸减水剂的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 175-182.
Tian R, Zhang Y X, Zhou S, *et al*. Progress of tolerance type polycarboxylic superplasticizers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 175-182.

Optimization of Polymerization Process for Structural and Property Improvement of Polycarboxylate Superplasticizer

Meili Zhao[1], Ziming Wang[1], Xiao Liu[1], Yali Wang[1], Jinbo Guo[2], Guanhua Zhang[2]

(*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, China)

ABSTRACT: Polycarboxylate superplasticizer (PCE) prepared by free radical copolymerization of different monomers in aqueous solution has the advantages of high efficiency, stability and safety and convenience, which is the mainstream process of PCE production at present. However, the problem with free radical copolymerization is that the composition and structure of the synthesized polymers deviate significantly from the design values. Based on the reactivity rate of comonomers obtained from the experiment, and with the aim of preparing PCE copolymers with uniform and stable composition, this paper investigated a new process for the precise control of monomer conversion rate change and polymer composition during copolymerization by combining theoretical calculations and experimental measurements. Gel permeation chromatography (HPLC) and high performance liquid chromatography (HPLC) were used to study and compare the formation process and structural characteristics of PCE copolymers synthesized by precise controlled feeding process (CFP) and one- time feeding process (OFP) and continuous dropping process (CDP), including the molecular weight of polymers, distribution of monomer sequence structures, and conversion rate of macromonomers. The results show that the composition and structure of PCE copolymers synthesized by OFP and CDP fluctuate greatly with the polymerization process, which deviate from the target design values. The average acid/ether ratio of PCE copolymers synthesized by CFP is close to the design value (4.0), and the acid/ether ratio fluctuates slightly above and below the design value (2.70~4.77) during each time period. The performance of PCE copolymers synthesized by different processes shows that the PCE copolymers prepared by CFP have better dispersing property and flow retention ability at the same raw material ratio.

Keywords: polycarboxylate superplasticizer; copolymer composition control; copolymerization; structural parameters; dispersing property