

# 基于 TPEG 和 VPEG 单体早强型聚羧酸减水剂的试验研究

戴民<sup>1</sup>, 郭婧雯<sup>1</sup>, 常兴科<sup>2</sup>, 周贤明<sup>3</sup>

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 山西省高速公路集团有限责任公司, 山西 太原 030006; 3. 中海建筑有限公司, 广东 深圳 518000)

**摘要** 为了满足混凝土预制构件生产对减水剂早强功能的需求, 开展早强型聚羧酸减水剂的试验研究。**方法** 采用 TPEG、VPEG 两种大单体, 调整酸醚比与链转移剂用量, 合成了两种聚羧酸减水剂; 通过水泥净浆流动度、水化放热速率、胶砂强度、XRD 等实验, 分析不同减水剂对水泥的分散性能和强度的影响。**结果** 随酸醚比的增加, 掺加两种单体减水剂的水泥净浆流动度均先增加后减小, 链转移剂用量变化对水泥净浆流动度无明显影响; 掺加减水剂后, 水泥水化放热速率有不同程度的降低, 影响较小的是 TPEG-4:1-0.31 和 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂; 标准养护和蒸汽养护条件下, VPEG-4.5:1-0.26 减水剂各龄期的强度都是最高的, XRD 结果显示掺此种减水剂的净浆样品生成了更多的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。**结论** 采用 VPEG 大单体, 通过调整酸醚比和链转移剂掺量, 可制备出有利于水泥砂浆早期强度增长的聚羧酸减水剂, VPEG-4.5:1-0.26 减水剂更符合预制构件生产的早强要求。

**关键词** 预制混凝土构件; TPEG; VPEG; 早强; 蒸汽养护

中图分类号 TU528.1

文献标志码 A

## Study on Early-strength Polycarboxylate Superplasticizers Based on TPEG and VPEG Monomers

DAI Min<sup>1</sup>, GUO Jingwen<sup>1</sup>, CHANG Xingke<sup>2</sup>, ZHOU Xianming<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Shanxi Expressway Group Co. Ltd., Taiyuan, China, 030006; 3. China Overseas Construction Limited, Shenzhen, China, 518000)

**Abstract:** In order to meet the requirement of early strength of polycarboxylate superplasticizer in the production of precast concrete components, two kinds of polycarboxylate superplasticizer were synthesized by using TPEG and VPEG macromonomers, adjusting the ratio of acid to ether and the

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51908378)

作者简介: 戴民(1973—), 男, 副教授, 从事高性能混凝土、外加剂及新型建筑材料等方面研究。

amount of chain transfer agent. The effects of different superplasticizers on the dispersion property and strength of cement were evaluated by experiments on the fluidity of cement slurry, hydration heat release rate, cement mortar strength and XRD. With the increase of acid-ether ratio, the fluidity of cement paste mixed with two monomer superplasticizer first increased and then decreased, and the influence of the change of the amount of chain transfer agent on the fluidity of cement paste was not obvious. After adding superplasticizer, the heat release rate of cement hydration decreases in different degrees, and TPEG-4:1 - 0.31 and VPEG-4.5:1 - 0.26 superplasticizer has less influence. Under the conditions of standard curing and steam curing, the strength of VPEG4.5:1 - 0.26 superplasticizer at each age is the highest, and XRD results show that more  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is generated in the samples doped with the superplasticizer. Using VPEG macromonomer, polycarboxylate superplasticizer which is beneficial to the early strength growth of cement mortar can be prepared by adjusting the ratio of acid to ether and the content of chain transfer agent. VPEG-4.5:1 - 0.26 superplasticizer is more in line with the early strength requirements of precast component production.

**Key words:** precast concrete component; TPEG; VPEG; early strength; steam curing

聚羧酸减水剂具有减水率高、掺量低、分子结构可调性强等优点,且生产过程中不使用甲醛<sup>[1-2]</sup>,是我国目前混凝土生产中用量最大的减水剂品种。为适应施工环境的复杂性、混凝土原材料的多样性以及满足混凝土各种性能需求,功能型聚羧酸减水剂已逐渐成为减水剂领域研究的热点。随着现代建筑工业化的发展,装配式建筑越来越多,混凝土预制构件的规模化使用十分普遍。由于混凝土预制构件需达到规定强度后才能拆模,为缩短拆模周期,提高模具周转效率,因而要求聚羧酸减水剂必须具有良好的早强功能。早强型聚羧酸减水剂还能较好地适应 PC 构件的少蒸养环境。少蒸养、低能耗,可以达到降低碳排放量、提高效率、节约资源的效果<sup>[3]</sup>。

现阶段早强型聚羧酸减水剂的研制主要有两种手段<sup>[4]</sup>,一是优化分子结构设计,如调整聚羧酸减水剂主链、侧链密度或接枝具有早强功能的小单体<sup>[5-8]</sup>,得到短主链、长侧链形态的分子,以提高减水剂的早强性能;二是与早强剂复配获得早强型聚羧酸减水剂。Lai Guangxing 等<sup>[9]</sup>以 HPEG 作为大单体,通过调整巯基乙酸的用量,合成侧链长度不同的具有早强功能的聚羧酸减水剂,发现侧链越长,早强效果越好。熊旭峰等<sup>[10]</sup>分别用丙

烯酰胺(AM)和 N-羟甲基丙烯酰胺(HAM)代替 10% 的丙烯酸(AA)合成具有早强功能的聚羧酸减水剂,与不含酰胺单体的普通聚羧酸减水剂相比,AM 可使水泥砂浆 1 d 龄期的抗压强度提高 34.7%,HAM 可使水泥砂浆 3 d 龄期的抗压强度提高 26.1%。逢建军等<sup>[11]</sup>通过试验得出,随着酸醚比的增加,掺聚羧酸系高效减水剂混凝土的早期强度降低,而增加侧链的长度会提高混凝土的早期强度,引入阳离子单体 DAC 可提高混凝土的早期强度,但减水率略有下降。张鹏<sup>[12]</sup>发现两性型聚羧酸减水剂 PC-E 与有机早强剂  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$  复配后,混凝土在蒸养条件下 1 d 龄期的抗压强度与不加早强剂的混凝土强度比为 104%。小山広光等<sup>[13]</sup>将含 C-S-H 纳米颗粒的早强剂与聚羧酸减水剂进行复配,添加 4% 早强剂的混凝土在 60℃ 蒸养条件下 5.5 h 的抗压强度与不添加早强剂的 7 h 抗压强度几乎相同,实际应用于预制构件厂,可做到提前 1 h 脱模,且构件表面光滑完整,无缺损和裂痕。

羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚(VPEG)是近年来逐渐发展起来的六碳大单体,与以往的聚醚大单体的起始剂不同,VPEG 采用 4-羟丁基乙烯基醚,为 C6 型起始剂。 $\text{C}_{4+2}$  的

结构性能与五碳单体(异戊烯醇聚氧乙烯醚,TPEG)相比,具有更高的反应活性,合成的聚合物侧链分布更加均匀,具有配制时间短、反应温度低等优点<sup>[14]</sup>。笔者采用 TPEG 和 VPEG 两种大单体制备聚羧酸减水剂,通过测试,分析它们对水泥水化速率、胶砂强度的影响,力求制备出能有效加快水泥水化并提高胶砂早期强度的减水剂。

## 1 试 验

### 1.1 原材料

①减水剂合成原材料。TPEG 和 VPEG 大单体,相对分子质量均为 3 000,工业级;丙烯酸(AA)、巯基丙酸(MPA)、甲醛次硫酸氢钠( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{Na}$ )、氢氧化钠(NaOH)和抗坏血酸(Vc),均为化学试剂,分析纯;过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),化学试剂,浓度 30%。

②性能测试用材料。水泥为普通硅酸盐水泥,强度等级为 42.5;细骨料为石英砂,细度为  $0.425 \sim 0.85 \mu\text{m}$ (20~40 目)。

### 1.2 聚羧酸减水剂合成工艺

按比例分别称取大单体试剂和水,倒入四口烧瓶中,由恒温水浴锅控制 TPEG 减水剂合成初始温度为  $25^\circ\text{C}$ ,VPEG 减水剂合成初始温度为  $15^\circ\text{C}$ 。使用电动搅拌器搅拌至大单体完全溶解后,加入引发剂,持续搅拌 1~2 min 后同时滴加 A、B 料(A 料为丙烯酸水溶液,B 料为还原剂和链转移剂的水溶液),滴加完毕后,恒温下持续搅拌 1 h,最后使用质量浓度为 200 mg/L 的 NaOH 溶液中和,调节 pH 值为 7~8,得到质量分数为 40% 左右的聚羧酸减水剂。

### 1.3 测试方法

①净浆流动度测试:净浆流动度按照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2012)中的要求进行测试,水灰比为 0.29,减水剂掺量为水泥质量的 0.2%。

②水化速率测试:采用 TAM AIR 型微热量仪测试水泥水化放热速率,测试时长为 72 h。

③胶砂强度测试:水泥胶砂的抗折、抗压强度按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)测定,水灰比为 0.5,减水剂掺量为水泥质量的 0.1%。

④养护方式:水泥胶砂试件采取标准养护和蒸汽养护两种方式。蒸汽养护制度为常温( $20^\circ\text{C}$ )静置 1 h,升温速度  $15^\circ\text{C}/\text{h}$ , $65^\circ\text{C}$  恒温 3 h,2 h 内匀速降温至  $20^\circ\text{C}$ ,蒸养总时间为 9 h。

⑤水泥水化产物分析:使用岛津 XRD-7000 X 射线衍射仪分析水泥水化产物,铜靶,扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚羧酸减水剂的分散性能

#### 2.1.1 酸醚比对水泥净浆流动度的影响

改变 TPEG 和 VPEG 两类聚羧酸减水剂的酸醚比,寻求最佳配合比。减水剂酸醚比对水泥净浆初始和 1 h 流动度的影响如图 1 所示。

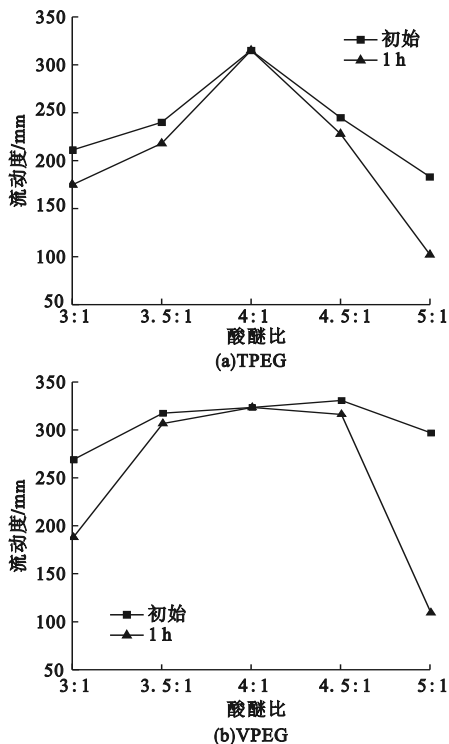


图 1 减水剂酸醚比对水泥净浆流动度的影响

Fig. 1 Effect of acid-ether ratio type polycarboxylate superplasticizer on fluidity of cement paste

由图 1(a)可以看出,对于 TPEG 减水剂,酸醚比对水泥净浆流动度影响较大。随酸醚比从 3:1 增大到 4:1 时,净浆流动度不断增大,最大水泥净浆初始流动度达到 315 mm,1 h 后直径仍能保持在 315 mm;随酸醚比继续增加,水泥净浆流动度随之减小直至失去流动度。由图 1(b)可以看出,VPEG 型减水剂的减水能力整体效果优于 TPEG 型减水剂,酸醚比对水泥净浆流动度的影响同样呈现为先增加后减小的规律。当酸醚比为 3:1 时,对水泥浆体的分散作用较小,浆体的初始流动度为 282 mm,1 h 后为 215 mm;当酸醚比达到 4.5:1 时,净浆流动

度最大,水泥净浆初始流动度达到 333 mm,1 h 后仍能保持在 321 mm;酸醚比继续增加,水泥净浆流动度初始值虽未有大幅度减小,但 1 h 后的流动度骤然减小,已失去流动度。

2.1.2 链转移剂对水泥净浆流动度的影响

根据净浆流动度实验,选择最大初始流动度对应的酸醚比,即 TPEG 减水剂的酸醚比为 4:1,VPEG 减水剂的酸醚比为 4.5:1,调整链转移剂(巯基丙酸)用量以获得不同主链长度的聚羧酸减水剂。图 2 为掺加不同减水剂的水泥净浆初始及 1 h 流动度测试结果。

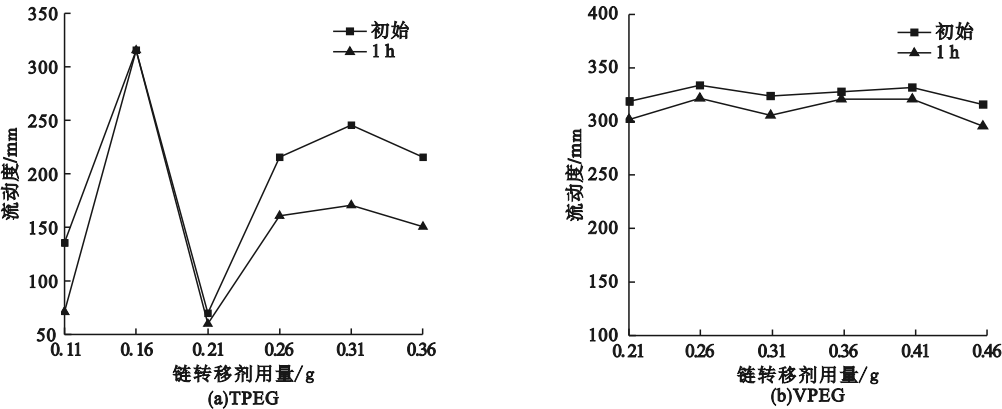


图 2 链转移剂用量对水泥净浆流动度的影响

Fig. 2 Effect of dosage type polycarboxylate superplasticizer chain transfer agent on fluidity of cement paste

由图 2(a)可知,TPEG 型减水剂对链转移剂含量的变化较为敏感,当链转移剂用量为 0.16 g 时,相较于其他配比,此时减水效果最优。从图 2(b)可以看出,VPEG 型减水剂对链转移剂含量的变化敏感度不大,当链转移剂用量为 0.26 g 时,减水效果最优。

2.2 不同减水剂对水泥水化速率的影响

根据图 2 中的净浆流动度结果,在 TPEG 减水剂中选择酸醚比为 4:1,链转移剂用量分别为 0.16 g 和 0.31 g,两个配比记作 TPEG-4:1-0.16 和 TPEG-4:1-0.31;在 VPEG 减水剂中选择酸醚比为 4.5:1,链转移剂用量分别为 0.26 g 和 0.31 g,两个配比记作 VPEG-4.5:1-0.26 和 VPEG-4.5:1-0.31。将这四个配比的减水剂样品分别掺入

水泥中进行水化放热速率测试,并与同水灰比的空白水泥对比,分析其对水泥水化放热速率的影响,测试结果见图 3。

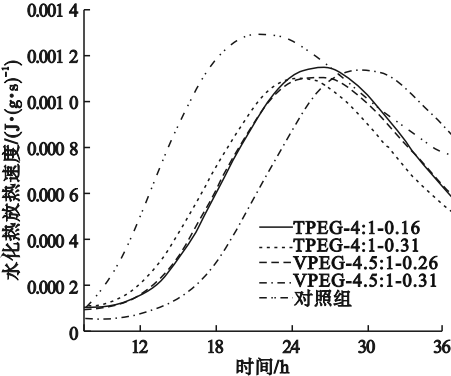


图 3 不同聚羧酸减水剂对水泥水化放热速率的影响

Fig. 3 Effect of different polycarboxylate superplasticizers on hydration heat of cement

从图 3 中水泥水化放热的峰值位置可知,无论是 TPEG 减水剂,还是 VPEG 减水剂,在 24 h 内对水泥水化都起到了延缓抑制作用,第二放热峰出现时间明显晚于空白样品 3~5 h,集中出现在 26 h 附近。这说明聚羧酸减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附、包裹作用减少了水泥颗粒表面的活化点,且减水剂分子中带负电的羧酸根离子与水泥浆溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  形成内络合物,使溶液中游离态的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度降低,延缓  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  形成结晶,减少 C-H-S 凝胶的形成,从而延缓水泥水化进程<sup>[15]</sup>。当然,诱导期延长正是使水泥浆体长时间保持塑性的原因,也是聚羧酸减水剂

具有更好分散保持性的原因<sup>[16]</sup>。

基于预制构件生产的早强要求,选取水泥水化放热峰位置相对靠前、对水泥水化速度影响相对较小的 TPEG-4:1-0.31 和 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂作为进一步研究对象,分析其对水泥胶砂强度的影响。

2.3 聚羧酸减水剂对胶砂强度的影响

在水泥胶砂试验中分别掺入水泥质量 0.1% 的 TPEG-4:1-0.31 和 VPEG-4.5:1-0.26 两种减水剂,测试水泥胶砂在标准养护与蒸汽养护条件下不同龄期试件的强度。图 4 和图 5 分别为标养方式下的不同龄期水泥胶砂抗折和抗压强度。

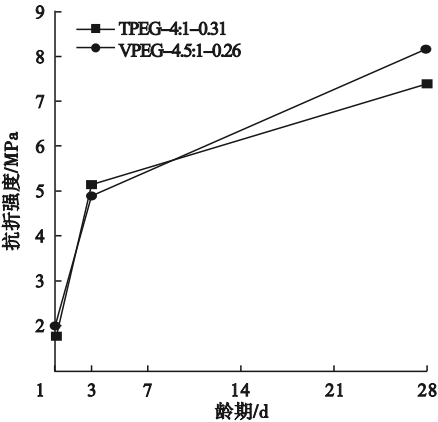


图 4 标养方式下的水泥胶砂抗折强度

Fig. 4 The flexural strength of cement mortar under standard curing conditions

由图 4 和图 5 可知,在标养方式下,掺有 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的试块 1 d、3 d 龄期的抗折强度与掺有 TPEG-4:1-0.31 减水剂相差不多,但 28 d 龄期时 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的强度更大一些。掺有 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的胶砂试块的抗压强度在 1 d、3 d、28 d 龄期时均明显大于掺有 TPEG-4:1-0.31 减水剂的胶砂试块。

图 6 和图 7 为蒸养条件下的水泥胶砂强度试验结果。从图中可以看出,掺有 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的试块具有较好的 9 h 脱模强度,远大于标养条件下 1 d 的强度,且 1 d、3 d 及 28 d 的抗折和抗压强度都在稳定

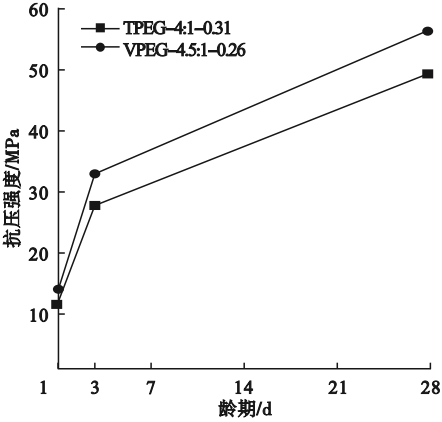


图 5 标养方式下的水泥胶砂抗压强度

Fig. 5 The compressive strength of cement mortar under standard curing conditions

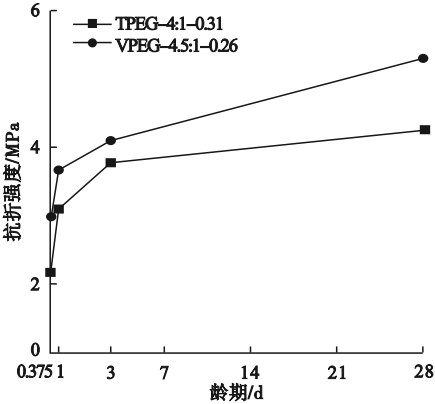


图 6 蒸养条件下的水泥胶砂抗折强度试验结果

Fig. 6 The flexural strength of cement mortar under steam curing conditions



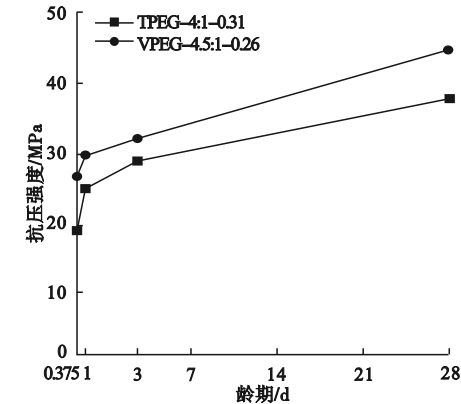


图 7 蒸养方式下的水泥胶砂抗压强度结果  
Fig. 7 The compressive strength of cement mortar under steam curing conditions

增长。相较于 TPEG-4:1-0.31 减水剂, VPEG-4.5:1-0.26 减水剂能明显促进水泥水化,9 h 抗压强度提高了 37%,不仅能大幅提高早期强度,并且对后期强度的提升也有一定的促进作用。

2.4 水泥水化产物分析

对空白组以及掺入 TPEG-4:1-0.31、VPEG-4.5:1-0.26 聚羧酸减水剂的水泥净浆的试件分别进行标养至 1 d,按前述条件蒸养 9 h 后标养至 1 d,取样研磨烘干后进行 XRD 分析,结果如图 8、图 9 所示。

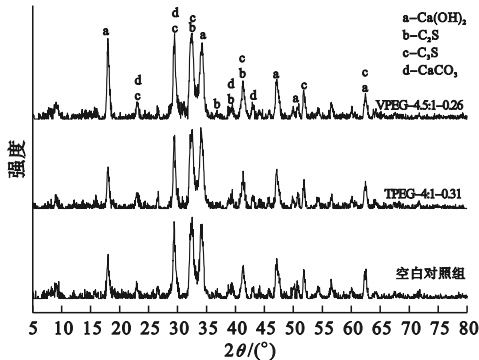


图 8 标养下水泥浆体 X 射线衍射图  
Fig. 8 X-ray diffraction pattern of cement paste under standard curing

从图 8 中可以看出,掺有 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的样品在 18°附近出现较强的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰,而空白组和掺有 TPEG-4:1-0.31 减水剂的净浆样品对应的  $\text{Ca}$

$(\text{OH})_2$  衍射峰较弱,这说明掺 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的净浆样品在标养条件下生成了更多的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,促进了水泥的水化。此结果与标养条件下相应水泥胶砂样品强度试验结果一致。

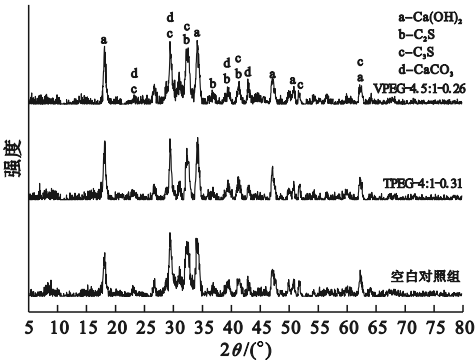


图 9 蒸养条件下水泥浆体养 X 射线衍射图  
Fig. 9 X-ray diffraction pattern of cement paste under steam curing

从图 9 中可以看出,蒸养条件下的 XRD 图谱中掺加减水剂的两个样品时水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的衍射峰强度相近,均强于空白样品,这表明蒸养环境中两种减水剂均促进了水泥的水化,这两种减水剂均可用于 PC 构件的生产。由于标养时掺 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的水泥净浆水化更快,在静停时就能形成较高的初始结构强度,提高了机体抵抗蒸养对结构的破坏作用,所以在蒸养后的强度表现更好。

3 结 论

- (1) 无论是 TPEG 型减水剂,还是 VPEG 型减水剂,在一定范围内,其减水效果都随着酸醚比的增加先增大后减小;
- (2) 增加链转移剂的用量,TPEG 型减水剂的减水效果会产生较大波动,而 VPEG 型减水剂对链转移剂的用量变化不太敏感;
- (3) 相较于纯水泥对照组,加入减水剂后的水泥水化进程会延后;
- (4) 标养和蒸养两种养护条件下,掺有 VPEG-4.5:1-0.26 减水剂的水泥胶砂试块

各龄期的抗压强度均高于掺有 TPEG 型减水剂的试块;其中掺有 VPEG 型减水剂的试块 9 h 脱模时的抗压强度相较于掺有 TPEG 型减水剂的试块提高了 37%。

## 参考文献

- [1] 冉千平,吴石山,张云灿,等.梳状共聚物水泥分散剂构效关系研究进展[J].高分子通报,2014(2):68-77.  
(RAN Qianping, WU Shishan, ZHANG Yuncan, et al. Research progress of comb-like copolymer dispersant for cement [J]. Polymer bulletin, 2014(2):68-77.)
- [2] POE G D, JARRETT W L, SCALES C W. Enhanced coil expansion and intrapolymer complex formation of linear poly(methacrylic acid) containing poly(ethylene glycol) grafts [J]. Macromolecules, 2004, 37(7):2603-2612.
- [3] 孙艳丽,刘娟,夏宝晖,等.预制装配式建筑物化阶段碳排放评价研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2018,34(5):881-888.  
(SUN Yanli, LIU Juan, XIA Baohui, et al. Study on carbon emission evaluation of prefabricated building at materialization stage [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2018, 34(5):881-888.)
- [4] 陈颖.早强型聚羧酸减水剂研究进展及存在问题[J].福建建材,2019(1):14-16.  
(CHEN Ying. Research progress and existing problems of early-strength polycarboxylate superplasticizer [J]. Fujian building materials, 2019(1):14-16.)
- [5] YAMADA K, TAKAHASHI T, HAHEHARA S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer [J]. Cement and concrete research, 2003(2):197-207.
- [6] DANZINGER W, SAITOH K, TOMOYOSE T, et al. Powdered polycarboxylic acid-based cement dispersant and dispersant composition containing the dispersant:0139701[P]. 2008-6-12.
- [7] WINNEFELD F, BECKER S, PAKUSCH J. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems [J]. Cement & concrete composites, 2007, 29(4):251-262.
- [8] 武仲全.减水保坍复合型聚羧酸减水剂的研制及其在混凝土中的应用[D].广州:华南理工大学,2019.  
(WU Zhongquan. Synthesis of a new water-reducing and collapse composite polycarboxylate superplasticizer and its application in concrete [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.)
- [9] LAI Guangxing, FANG Yunhui, SHAO Youzhe, et al. Research on synthesis and properties of early strength polycarboxylate superplasticizers with different lengths of side chain [C]. IOP conference series: earth and environmental science, 2019, 358:052018.
- [10] 熊旭峰,张金龙,钟开红,等.酰胺基团对聚羧酸减水剂早强性能的影响研究[J].新型建筑材料,2021,48(8):95-99.  
(XIONG Xufeng, ZHANG Jinlong, ZHONG Kaihong, et al. Effect of different amide groups on the early-strength properties of polycarboxylic superplasticizers [J]. New building materials, 2021, 48(8):95-99.)
- [11] 逢建军,陈雅菲,汤建树,等.聚羧酸减水剂分子结构对早强性能的影响[J].新型建筑材料,2021,48(10):108-111.  
(PANG Jianjun, CHEN Yafei, TANG Jianshu, et al. Effect of the structure of polycarboxylate superplasticizer on property of early strength [J]. New building materials, 2021, 48(10):108-111.)
- [12] 张鹏.复配早强型聚羧酸减水剂对蒸养混凝土性能影响研究[D].西安:西安建筑科技大学,2017.  
(ZHANG Peng. Effect of early strength agent mixed with polycarboxylate superplasticizer on strength of steam-cured concrete [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.)
- [13] 小山広光,井元晴丈,小泉信一,など. C-S-H ナノ粒子を含有する早強剤の特性と効果について[J]. コンクリート工学, 2015, 53(7):614-621.  
(KOYAMA H, IMOTO H, KOIZUMI S, et al. Characteristics and effects of accelerator containing C-S-H nanoparticles [J]. Concrete journal, 2015, 53(7):614-621.)
- [14] 赖广兴.高适应型聚羧酸减水剂的合成及性能研究[J].新型建筑材料,2018,45(9):95-97.  
(LAI Guangxing. Synthesis and performance study of highly adaptable polycarboxylate superplasticizer [J]. New building materials, 2018, 45(9):95-97.)
- [15] 陈小龙,张金龙,熊旭峰,等.早强型聚羧酸减水剂研究现状与发展趋势[J].广州建筑,2020,48(1):15-19.  
(CHEN Xiaolong, ZHANG Jinlong, XIONG Xufeng, et al. Research status and development trend of early strength polycarboxylate superplasticizer [J]. Guangzhou architecture, 2020, 48(1):15-19.)
- [16] 刘晓,王子明,朱洁,等.新型酰胺结构聚羧酸高性能减水剂的制备与表征[J].硅酸盐学报,2013,41(8):1079-1086.  
(LIU Xiao, WANG Ziming, ZHU Jie, et al. Preparation and characterization of new type amide-structural polycarboxylate superplasticizer [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2013, 41(8):1079-1086.)  
(责任编辑:王国业 英文审校:范丽婷)