

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2015.01.018

## 聚羧酸助磨剂合成及其性能

张海波, 师广岭, 尚海涛, 管学茂

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作 454000)

**摘要:**利用水泥粉磨过程中的机械力促使水解聚马来酸酐(HPMA)与聚乙二醇单甲醚(MPEG)进行酯化反应形成聚羧酸助磨剂。试验研究了 HPMA、MPEG、HPMA 与 MPEG 的混合物、HPMA 与 MPEG 的反应合成物对水泥助磨效果以及对砂浆性能的影响。结果表明,HPMA 与 MPEG 都有一定的助磨性,HPMA 与 MPEG 的混合物和反应合成物具有更佳的助磨性能,且可以改善水泥砂浆的流动性能和显著提高水泥砂浆的早期强度。激光拉曼光谱测试表明 HPMA 与 MPEG 的混合物和反应合成物与水泥共同粉磨后吸附在水泥颗粒表面,具有相似的拉曼位移图谱。

**关键词:**水解聚马来酸酐;聚乙二醇单甲醚;助磨剂;强度

**中图分类号:**TU528.042 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2015)01-0112-05

## Performance of synthesized polycarboxylic grinding aid

Zhang Haibo, Shi Guangling, Shang Haitao, Guan Xuemao

(College of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, P. R. China)

**Abstract:**Hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) and polyethylene glycol monomethyl ether (MPEG) synthesized a kind of polycarboxylic grinding aid, the esterification was prompted by the mechanical force during the process of cement grinding. The effects on cement grinding and mortar property were tested from HPMA, MPEG, the mixture of HPMA and MPEG, and the resultant of HPMA and MPEG. The results showed that the mixture of HPMA and MPEG and the resultant of HPMA and MPEG had better grinding performance than HPMA and MPEG, and which can improve the fluidity and early strength of cement mortar. Laser Raman spectrum tests showed that the resultant of HPMA and MPEG had a similar Raman shift spectrum with the mixture of HPMA and MPEG, when they were adsorbed on the cement particle surface after co-grinding.

**Key words:** hydrolyzed polymaleic anhydride; polyethylene glycol monomethyl ether; grinding aids; strength

目前中国每吨水泥的粉磨能耗约 31~35 kW·h, 5%, 其余 95% 以上的能量都作为热能消失了<sup>[1-4]</sup>。但其中用于水泥颗粒比表面积增加的能量不到 提高粉磨效率、降低粉磨能耗的主要方法之一是在

**收稿日期:**2014-04-15

**基金项目:**国家自然科学基金(U1204513);国家大学生科技创新训练计划(201410460060)

**作者简介:**张海波(1974-),男,博士,副教授,主要从事混凝土及其外加剂和聚合物固体废弃物综合利用研究,(E-mail)zzhb@hpu.edu.cn。

**Received:**2014-04-15

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(No. U1204513); National Student Research Innovation Training Project(No. 201410460060)

**Author brief:** Zhang Haibo(1974-), PhD, associate professor, main research interests: concrete, concrete admixture and comprehensive utilization of solid waste polymer, (E-mail)zzhb@hpu.edu.cn.

水泥粉磨过程中添加助磨剂<sup>[5-6]</sup>。聚羧酸盐助磨剂作为新型合成高分子助磨剂已有较多研究<sup>[7-9]</sup>,其工业合成方法是将原料加入反应容器中,在一定温度下搅拌加热一定时间使原料反应。此过程中需要消耗大量能量,而且会有工业废水产生。水泥粉磨过程中水泥颗粒与水泥颗粒、磨球与水泥颗粒、磨球与衬板之间存在剧烈碰撞,具有巨大的机械能,而且球磨内温度可以达到 90℃ 以上。如果将聚羧酸助磨剂合成原料直接混合加入球磨中,利用水泥粉磨能量来激发原料之间的反应,反应产物将直接吸附在水泥颗粒上发挥助磨作用。这样既提高水泥粉磨效率,又提高水泥粉磨能量利用率,还可以节约聚羧酸助磨剂合成所需能量。至今还未见过这方面研究的相关报道,笔者对此进行了初步探索研究,比较了解聚马来酸酐(HPMA)、聚乙二醇单甲醚(MPEG)、HPMA 与 MPEG 的混合物(下文简称混合助磨剂)、HPMA 与 MPEG 的反应合成物(下文简称合成助磨剂)对水泥助磨效果及砂浆性能的影响,结果表明混合助磨剂表现出了良好的助磨性能,而且具有与合成助磨剂相似的激光拉曼光谱图,说明

HPMA 与 MPEG 在水泥粉磨过程中发生了酯化反应,且反应产物具有优异的助磨性能。

## 1 试验原料及试验方法

### 1.1 试验原料

水解聚马来酸酐(HPMA):工业品,相对分子量 800,枣庄市东涛化工技术有限公司,使用时采用旋转蒸发器蒸除水分;聚乙二醇单甲醚(MPEG):工业品,相对分子量 1000,辽阳科隆有限公司;氢氧化钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;浓硫酸:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

硅酸盐水泥熟料由焦作坚固水泥有限公司生产,天然石膏由焦作坚固水泥有限公司提供。

### 1.2 试验方法

1.2.1 粉磨方法及助磨剂配比 将硅酸盐水泥熟料(质量分数:95%)与天然石膏(质量分数:5%)混合料共 2 kg 加入水泥试验小磨,将如表 1 所示的助磨剂分别加入试验小磨中,粉磨 18 min,甩出粉磨料进行相关性能测试。助磨剂加入量为硅酸盐水泥熟料与天然石膏总质量的 0.2%。

表 1 助磨剂配料比  
Table 1 Mixture ratio

水泥试样	HPMA/%	MPEG1000/%	NaOH/%	Water/%	SA1/%	SA2/%	SA3/%
GA0							
GA1	21.9		8.1	70.0			
GA2		30.0	0	70.0			
GA3	15.8	7.9	6.3	70.0			
GA4	14.0	10.5	5.5	70.0			
GA5	12.5	12.5	5.0	70.0			
GA6					100		
GA7						100	
GA8							100

表 1 中 SA1、SA2、SA3 为通过化学合成方法制备的聚羧酸助磨剂,GA0~GA8 为不同助磨剂掺量的水泥试样。合成方法为:将温度计、冷凝装置和搅拌器装入三口瓶,按表 2 所示质量百分比加入 HPMA 和 MPEG,搅拌均匀后加入催化剂浓硫酸,浓硫酸质量保持为两者质量和的 3%,采用抽真空的方法去除反应生成的水,促进反应正向进行。加热温度设为 90℃,加热时间 5 h,合成产物冷却后加水配制成质量分数为 30% 的溶液,用质量分数为 30% 的氢氧化钠溶液滴定至中性。GA3、GA4、GA5 中 HPMA 与 MPEG 的配比分别与 SA1、SA2、SA3 相同。

表 2 化学合成助磨剂配料比  
Table 2 Synthetic grinding aid ratio

助磨剂	HPMA/%	MPEG/%
SA1	66.7	33.3
SA2	60.0	40.0
SA3	50.0	50.0

1.2.2 粉磨作用下 HPMA 和 MPEG 反应模拟 为了模拟粉磨作用下 HPMA 和 MPEG 的反应,采用快速研磨机对 HPMA 和 MPEG 的混合物进行研磨,以 30% 的标准 NaOH 溶液滴定中和研磨前后混合物,用

NaOH 溶液消耗量变化来表征 HPMA 和 MPEG 是否发生了酯化反应。其具体方法为:分别取 200 g HPMA 和 MPEG 的混合物 2 份,一份直接用 30% 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定,一份放入氧化铝研磨罐中在快速研磨机上研磨 30 min,取出用 30% 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定,比较研磨前后 NaOH 溶液消耗量。

1.2.3 粒度表征方法 采用  $45\ \mu\text{m}$  筛余和勃氏比表面积为指标表征助磨剂助磨效果。将粉磨料在烘箱中保持  $60\ ^\circ\text{C}$  烘干 24 h,使用负压筛析法测试  $45\ \mu\text{m}$  筛余,使用 SBT-127 型数显勃氏比表面积仪测定比表面积;依照 GB/T 2419—2005 测定胶砂流动性,依照 GB/T 17671—1999 测试胶砂强度。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 $45\ \mu\text{m}$ 筛余与勃氏比表面积

$45\ \mu\text{m}$  筛余测试结果如图 1 所示,勃氏比表面积测试结果如图 2 所示。可以看出,HPMA、MPEG 都有一定的助磨作用,与空白组相比,掺入 HPMA、MPEG 的试样  $45\ \mu\text{m}$  筛余分别降低 34.7% 和 26.4%,比表面积分别提高 5.9% 和 8.0%。合成助磨剂表现出了最佳的助磨效果,筛余最大降低了 76.4%,比表面积最大增加了 14.8%。而且混合助磨剂也表现出了比 HPMA 和 MPEG 分别单掺更优异的助磨效果。

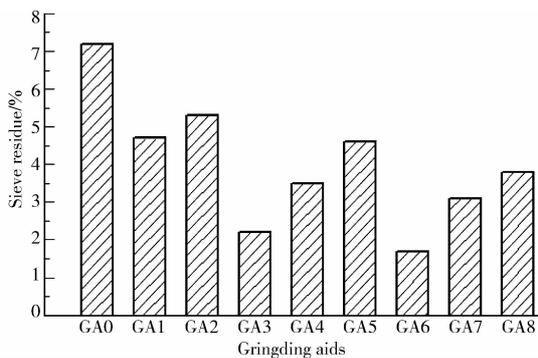


图 1  $45\ \mu\text{m}$  筛余测试结果

Fig. 1 Test results of  $45\ \mu\text{m}$  sieve residue

无论合成助磨剂还是混合助磨剂,其助磨效果都随 HPMA 与 MPEG 质量比的增加而提高,在 HPMA 与 MPEG 质量比为 2 : 1 时助磨效果最佳。

### 2.2 水泥胶砂性能

水泥胶砂跳桌流动性测试结果见图 3。由图 3 可以看出,HPMA 助磨水泥的砂浆流动性变差,MPEG 助磨水泥的砂浆流动性没有明显变化。合成助磨剂助磨水泥的砂浆流动性在 HPMA 与

MPEG 质量比为 2 : 1 时有所改善,此后随质量比降低水泥砂浆流动性反而降低。混合助磨剂对水泥砂浆流动性的影响规律与合成助磨剂相似,而且在 HPMA 与 MPEG 质量比为 2 : 1 时水泥砂浆流动性提高更加明显。

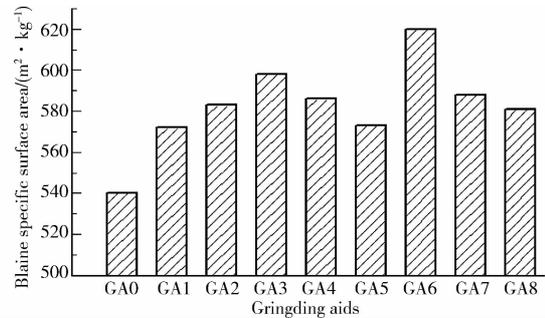


图 2 勃氏比表面积测试结果

Fig. 2 Test results of Blaine specific surface area

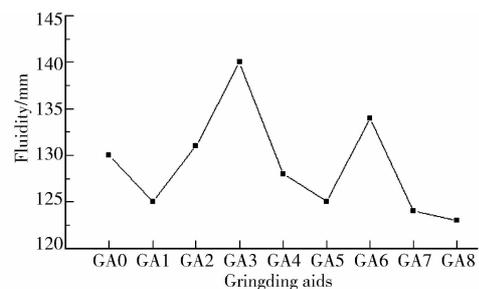


图 3 流动性测试结果

Fig. 3 Test results of fluidity

水泥砂浆抗压抗折强度测试结果如图 4、图 5 所示。助磨剂的加入,可以提高水泥砂浆的 3、28 d 抗折抗压强度,但 HPMA 与 MPEG 分别加入对水泥砂浆强度提高不明显,加入混合助磨剂和合成助磨剂对水泥砂浆强度提高较为明显,尤其对于 3 d 抗折抗压强度。当 HPMA 与 MPEG 质量比为 2 : 1 时,3 d 抗折强度分别提高 16.1% 与 21.4%,3 d 抗压强度分别提高 19.8% 与 21.0%。

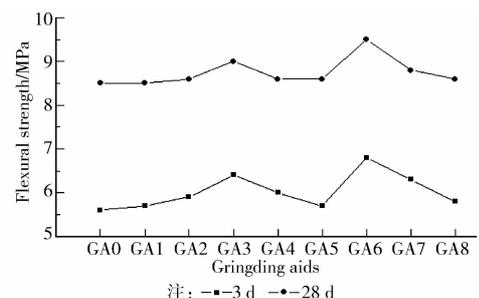


图 4 抗折强度测试结果

Fig. 4 Test results of flexural strength

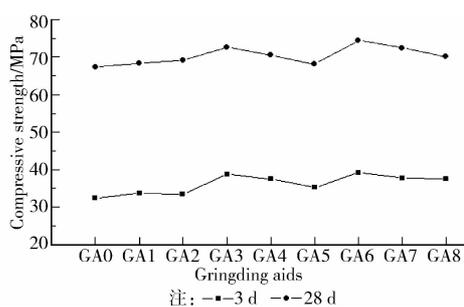


图 5 抗压强度测试结果

Fig. 5 Test results of compressive strength

### 2.3 结果与讨论

HPMA 与 MPEG 分子上分别带有极性的羧基和羟基,在水泥粉磨过程中这些极性基团会吸附在颗粒表面,平衡了颗粒表面的剩余价键及电荷,防止颗粒相互团聚,同时可以避免粉磨过程中颗粒表面产生的裂纹重新愈合,有助于粉碎过程的进行<sup>[10-15]</sup>,所以 HPMA 与 MPEG 都具有一定的助磨效果。而且两者酯化反应后,MPEG 接枝在 HPMA 分子上形成多支链的线型梳状分子结构<sup>[16]</sup>,这种结构的分子具有更加优异的助磨性能,故而 HPMA 与 MPEG 合成助磨剂表现出了良好的助磨效果。分子结构决定着助磨剂的功能,不同的 HPMA 与 MPEG 质量比(即羧基( $-COOH$ )摩尔数  $n_{COOH}$  与羟基( $-OH$ )摩尔数  $n_{OH}$  之比)决定了助磨剂分子侧链的数量,对助磨效果有着明显的影响。试验中,当 HPMA 与 MPEG 质量比为 2 : 1 ( $n_{COOH} : n_{OH}$  近似为 15 : 1) 时,所合成的助磨剂表现出最佳效果,而当两者质量比减小时,助磨剂分子中侧链数增加,助磨性能变差。

HPMA 与 MPEG 混合物在物料粉磨过程中,可能在机械力的作用下发生了酯化反应,形成了类似两者经化学反应生成的梳状大分子,表现出了良好的助磨效果。激光拉曼光谱测试结果证明了以上分析,图 6、图 7 和图 8 分别为空白、混合助磨剂和合成助磨剂助磨水泥试样的激光拉曼光谱,与空白样相比,混合助磨剂和合成助磨剂试样的激光拉曼光谱具有相似性,都在  $1\ 600\ cm^{-1}$  左右出现了酯基( $-COOR$ )的拉曼位移峰,在  $1\ 070\ cm^{-1}$  左右出现了助磨剂分子 C—C 键弯曲振动拉曼位移峰,在  $2\ 500\sim 3\ 000\ cm^{-1}$  之间的宽峰是由处于不同环境下的甲基和亚甲基的 C—H 键伸缩振动特征峰构成, $840\ cm^{-1}$  左右的拉曼位移峰为硅酸三钙特征峰。共同粉磨所合成聚羧酸的酯基( $-COOR$ )中的—O—键由于极性较大与水泥颗粒表面电荷发生作用,使其会吸

附在颗粒表面,中和水泥颗粒表面的电荷能,避免颗粒间的相互团聚。

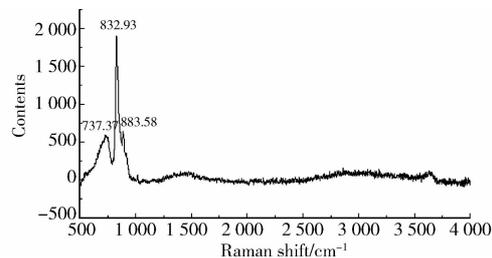


图 6 空白水泥试样激光拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum of the blank cement sample

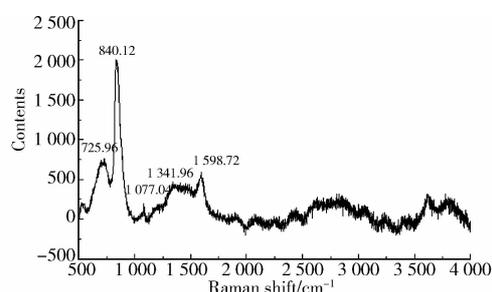


图 7 混合助磨剂水泥试样激光拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectrum of the cement sample with mixed grinding aid

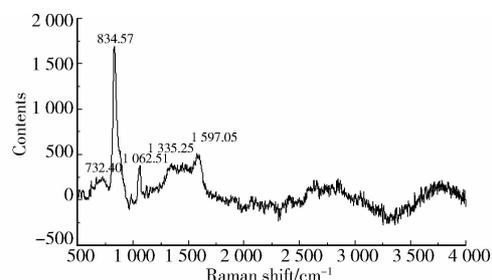


图 8 合成助磨剂水泥试样激光拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectrum of the cement sample with synthetic grinding aid

利用 1.2.2 节所述方法对 HPMA 与 MPEG 质量比为 2 : 1 的混合物在快速磨机中研磨前后中和滴定消耗 NaOH 溶液量进行了测试,发现相同质量的混合物研磨后较研磨前中和滴定消耗 NaOH 溶液量减少了 65.8%,说明 HPMA 与 MPEG 在研磨过程中发生了酯化反应,消耗了羧基。这说明在研磨作用下 HPMA 与 MPEG 可以发生反应,但关于在研究中小掺量下 HPMA 与 MPEG 的反应研究还有待于深入研究。

由于掺入 HPMA 或 MPEG 后水泥颗粒整体细化,标准稠度需水量会增加,水化速率也会增加,所以水泥砂浆流动性变差,3 d 抗折抗压强度都有较明

显增加。当 HPMA 与 MPEG 质量比为 2 : 1 时,反应产物具有较好的减水性,所以虽然物料细度增加,合成助磨剂和混合助磨制备的水泥砂浆流动性仍都有所提高,3d 抗折抗压强度与空白样相比明显增加。

### 3 结论

1) HPMA 与 MPEG 的混合物具有良好的助磨性能,当两者质量比为 2 : 1 时,助磨效果最佳。

2) 激光拉曼光谱测试说明,HPMA 与 MPEG 混合料在水泥粉磨过程可以发生酯化反应,且反应产物具有优异的助磨性能。

3) HPMA 与 MPEG 的混合物和反应合成物可以改善水泥胶砂性能,特别是可以显著提高水泥砂浆的早期强度。

#### 参考文献:

- [1] Sottili L, Padovani D, Bravo A. Mechanism of action of grinding aids in the cement production [J]. *Cement & Building Materials*, 2002(9):40-43.
- [2] Boesch M E, Hellweg S. Identifying improvement potentials in cement production with life cycle assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23):9143-9149.
- [3] 刘明帝,徐玲玲. 国内水泥助磨剂的研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(19):366-369.  
Liu M D, Xu L L. Review of cement grinding aids [J]. *Materials Review*, 2012, 26(19):366-369. (in Chinese)
- [4] 詹镇峰,李从波,陈峭卉. 水泥助磨剂研究与应用评述[J]. *水泥工程*, 2012(2):6-10.  
Zhan Z F, Li C B, Chen Q H. Reviews on research and application of cement grinding aid [J]. *Cement Engineering*, 2012(2):6-10. (in Chinese)
- [5] 罗晶,唐晓春,张兵. 浅谈水泥助磨剂及复合助磨剂的作用[J]. *黑龙江科技信息*, 2012(35):290.  
Luo J, Tang X C, Zhang B. Introduction to the function of cement grinding aids and composite grinding aids [J]. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2012(35):290. (in Chinese)
- [6] 罗翔,徐振宁. 水泥助磨剂的应用现状与发展趋势[J]. *水泥工程*, 2011(5):9-11.  
Luo X, Xu Z N. Application situation and development trend of cement grinding aids [J]. *Cement Engineering*, 2011(5):9-11. (in Chinese)
- [7] 卫晓慧,王自为,任建国,等. 新型聚羧酸水泥助磨剂的合成及应用[J]. *混凝土*, 2013(2):147-151.  
Wei X H, Wang Z W, Ren J G, et al. Synthesis and application of new polycarboxylate cement grinding aids [J]. *Concrete*, 2013(2):147-151. (in Chinese)
- [8] 张昀,徐正华,黄世伟,等. 聚羧酸盐系水泥助磨剂的合成[J]. *南京工业大学学报:自然科学版*, 2009, 31(6):73-76.  
Zhang Y, Xu Z H, Huang S W, et al. Synthesis of polycarboxylic cement grinding-aids [J]. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition*, 2009, 31(6):73-76. (in Chinese)
- [9] 方云辉,郑飞龙,龚明子,等. 聚羧酸系水泥助磨剂的研究及其应用效果[J]. *水泥*, 2010(12):12-14.  
Fang Y H, Zheng F L, Gong M Z, et al. Polycarboxylic acid series cement grinding aids and its application [J]. *Cement*, 2010(12):12-14. (in Chinese)
- [10] Sottili L, Padovani D. Einfluss von mahlhifsmitteln in derzementindustrie: Teil 1 [J]. *ZKG Int*, 2000, 53(10):568-575.  
Sottili L, Padovani D. Effect of grinding admixtures in the cement industry, Part1 [J]. *ZKG International*, 2000, 53(10):568-575.
- [11] Sottili L, Padovani D. Einfluss von mahlhifsmitteln in derzementindustrie: Teil 2 [J]. *ZKG Int*, 2001, 54(3):146-151.  
Sottili L, Padovani D. Effect of grinding admixtures in the cement industry, Part2 [J]. *ZKG International*, 2001, 54(3):146-151.
- [12] Li S, Wen Z Y. Synthesis of polycarboxylate-type superplasticizer and its effects on the performance of cement-based materials [J]. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2008, 30(7):197-208.
- [13] 向汉江,丁哨兵,田崇海. 水泥助磨剂的应用前景分析[J]. *荆门职业技术学院学报*, 2004, 19(3):11-14.  
Xiang H J, Ding S B, Tian C H. Cement polisher and its application [J]. *Journal of Jingmen Technical College*, 2004, 19(3):11-14. (in Chinese)
- [14] Prince W, Espagne M, Aitcin P C. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizers compatibility [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 33(5):635-641.
- [15] 朱宪伯,吕忠亚,张正锋. 水泥助磨剂的作用机理——薄膜假说[C]//第四届水泥学术会议论文集. 北京:中国建材工业出版社,1992:143-144.
- [16] 卫晓慧. 聚羧酸-醇胺型水泥助磨剂的合成与性能研究[D]. 太原:山西大学,2013.

(编辑 胡英奎)