

# Nghiên cứu tổng hợp phụ gia siêu dẻo polycarboxylate loại polyether (PCE) cho bê tông

Ninh Xuân Thắng<sup>1\*</sup>, Trịnh Minh Đạt<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Đạt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trung tâm Vật liệu hữu cơ & Hóa phẩm xây dựng; <sup>2</sup> Phòng Kế hoạch - Kỹ thuật; Viện Vật liệu xây dựng, 235 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội

**TỪ KHOÁ**

Phụ gia hóa học  
Phụ gia siêu dẻo  
Bê tông  
Polycarboxylate  
Isopentyl polyoxyethylene ether (TPEG)

**TÓM TẮT**

Bài báo này nghiên cứu tổng hợp phụ gia hóa học cho vữa và bê tông xi măng poóc lăng – phụ gia siêu dẻo polycarboxylate loại polyether (PCE) được tổng hợp từ isopentyl polyoxyethylene ether (TPEG), methylallyl polyoxyethylene ether (HPEG) và axit acrylic (AA). Kết quả nghiên cứu đã lựa chọn được tỷ lệ đồng trùng hợp TPEG và AA cùng với các điều kiện nhiệt độ, thời gian và tốc độ khuấy để tổng hợp phụ gia PCE. Phổ hồng ngoại chuyển đổi Furie (FT-IR) và quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR xác nhận phản ứng trùng hợp giữa TPEG và AA có độ trùng hợp cao.

**KEYWORDS**

Chemical admixture  
Superplasticizer  
Concrete  
Polycarboxylate  
Isopentyl polyoxyethylene ether (TPEG)

**ABSTRACT**

This study presents the synthesis of chemical admixture for Portland cement mortar and concrete - polyether-type polycarboxylate (PCE) superplasticizers are synthesized by isopentyl polyoxyethylene ether (TPEG), methylallyl polyoxyethylene ether (HPEG) and acid acrylic (AA). Experimental results have selected the copolymerization ratio of TPEG and AA along with the conditions of temperature, time and stirring speed to synthesize PCE admixture. Furie-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and <sup>1</sup>H NMR nuclear magnetic resonance spectroscopy confirmed the high polymerization reaction between TPEG and AA.

**1. Mở đầu**

Phụ gia siêu dẻo hay phụ gia giảm nước bậc cao đã trở thành một trong những loại phụ gia hóa học cho bê tông quan trọng nhất hiện nay [1-3]. Kể từ khi được phát minh, phụ gia này đã được ứng dụng trong vữa và bê tông xi măng trong gần 100 năm. Sự thành công của các loại phụ gia này là do có những đặc tính đặc biệt như giảm lượng nước sử dụng trong sản xuất bê tông, cải thiện chất lượng bê tông, giúp bê tông đạt cường độ thiết kế ở hàm lượng xi măng thấp hơn và cải thiện các đặc tính bê tông tươi chứa cốt liệu có chất lượng kém hoặc thấp.

Có ba thế hệ phụ gia siêu dẻo/ giảm nước phổ biến hiện nay. Các phụ gia siêu dẻo thế hệ thứ nhất (LS) thường được sản xuất từ lignosulfonate, là sản phẩm phụ của ngành công nghiệp giấy. Các chất siêu dẻo thế hệ thứ hai (SNF) thường được sản xuất từ sulfonated naphthalene formaldehyde hay sulfonated melamine formaldehyde [1]. Mặc dù các phụ gia siêu dẻo LS và SNF có khả năng duy trì độ chảy của bê tông tươi theo thời gian kém và độ giảm nước tối đa chỉ khoảng 20 % nhưng với giá thành rẻ nên chúng vẫn được sử dụng rộng rãi trong công nghệ bê tông thông thường. Phụ gia siêu dẻo polycarboxylate (PCE) đã được nghiên cứu từ những năm 1980 tại Nhật Bản [4]. Do hiệu suất giảm nước vượt trội có thể lên tới gần 40 % và cấu trúc phân tử có thể thiết kế được, PCE được coi là phụ gia siêu dẻo thế hệ thứ ba. Nhìn chung, PCE có hai phần cấu trúc chủ yếu

là nhóm cacboxylic và chuỗi polyethylene oxide (PEO). PCE với chuỗi PEO có các chức năng làm chậm quá trình hydrat hóa xi măng, cuốn khí, khả năng giảm nước và duy trì độ ổn định phân tán ở hàm lượng thấp, chủ yếu là do hiệu ứng cản trở không gian khác với các phụ gia siêu dẻo dựa trên lignosulfonate, naphthalene và melamine truyền thống [5;6]. Nhiều nhà nghiên cứu cho rằng các nhóm cacboxylic đóng vai trò như những cái neo để hấp phụ trên bề mặt của các hạt xi măng và chuỗi PEO tạo ra lực cản không gian để ngăn chặn các hạt xi măng kết tụ và hydrat hóa [7;8].

Có nhiều thông số cấu trúc có thể điều chỉnh được của các macromonomer là thành phần cấu tạo có thể dễ dàng thay đổi cho PCE [9], phổ biến hiện nay là hai dòng PCE loại polyester và polyether. Đối với PCE loại polyester thường sử dụng macromonomer polyester loại MPEG (x-methoxy polyethylene glycol). Quá trình tổng hợp PCE loại polyester bằng MPEG bao gồm quá trình ester hóa và trùng hợp, phản ứng phức tạp và cần thời gian dài. Đối với PCE loại macromonomer polyether, sử dụng nhiều loại macromonomer khác nhau như HPEG (methylallyl polyoxyethylene ether) và TPEG (isopentyl polyoxyethylene ether) [10]. PCE loại polyether chủ yếu được tổng hợp bởi macromonomer loại polyether và axit acrylic. Mặc dù có một số khác biệt nhỏ về cấu trúc phân tử (liên kết ester và liên kết ether) đối với PCE loại polyester và PCE loại polyether, nhưng với công nghệ sản xuất dễ dàng và tính năng vượt trội, PCE loại polyether đã trở thành một trong

\*Liên hệ tác giả: xthang.vibm@gmail.com

Nhận ngày 29/09/2023, sửa xong ngày 21/11/2023, chấp nhận đăng 24/11/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2024.602>

số các phụ gia hóa học giảm nước bậc cao cho bê tông xi măng phổ biến nhất kể từ năm 2009 tại hầu hết các nước trên thế giới.

Tại Việt Nam hiện nay đã có một số các công trình nghiên cứu chế tạo phụ gia siêu dẻo thế hệ thứ nhất (LS), thứ hai (SNF) [11] với mức độ giảm nước có thể lên tới 20 % và chưa có một công trình nghiên cứu cụ thể nào chế tạo phụ gia giảm nước cao thế hệ ba (PCE), do đó việc nghiên cứu chế tạo phụ gia PCE có khả năng giảm nước bậc cao để ứng dụng cho bê tông là rất cần thiết. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu lựa chọn loại và hàm lượng macromonomer phản ứng để tổng hợp phụ gia PCE loại polyether và khảo sát các điều kiện để tổng hợp loại phụ gia này.

**2. Nguyên vật liệu, thiết bị, quy trình tổng hợp và phương pháp nghiên cứu**

**2.1. Nguyên vật liệu, thiết bị**

- TPEG: dạng vảy màu trắng, khối lượng mol M ≈ 2400 g/mol, tên thương mại OXAB-50; HPEG: dạng vảy màu trắng, khối lượng mol M ≈ 2400 g/mol, tên thương mại OXAC-608, Liaoning Oxiranchem Inc (Trung Quốc).

- AA: dạng lỏng, nồng độ ≥ 99 %, Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd (Trung Quốc).

- Ammonium persulfate (APS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), dạng khan, độ tinh khiết ≥ 98 %, Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd (Trung Quốc).

- NaOH: dạng khan, độ tinh khiết ≥ 98%, Xilong Scientific Co., Ltd (Trung Quốc).

- Xi măng Chinfon PCB 30.

- Bể ổn nhiệt HH-2, thể tích 7 lít.

- Máy khuấy trực đứng công suất 100W có khả năng thay đổi tốc độ khuấy.

- Nhớt kế Brookfield Viscosimeter RVDV-II+ Pro RV.

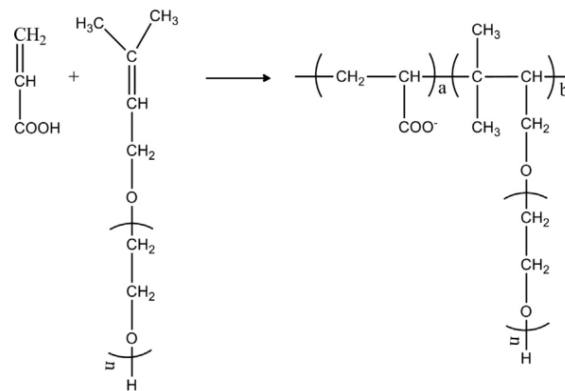
- Máy đo pH Model pH TESTR 30, Eutech (Singapore).

- Máy trộn hành tinh kiểu Hobart; Dụng cụ Vika kiểu V.

**2.2 Quy trình tổng hợp**

Phụ gia PCE được trùng hợp từ HPEG hoặc TPEG và AA trong phòng thí nghiệm thông qua phản ứng trùng hợp gốc tự do, theo quy trình như sau: HPEG hoặc TPEG được hòa tan trong nước cất, khi nhiệt độ tăng lên đến nhiệt độ khảo sát, thêm APS, dung dịch AA và tiếp tục khuấy với tốc độ và thời gian xác định. Sau khi kết thúc thời gian phản ứng, dung dịch phụ gia được trung hòa bằng dung dịch kiềm NaOH 5 %. Sản phẩm cuối cùng là dung dịch PCE trong nước với độ pH khoảng (7 ± 1) và hàm lượng chất khô khoảng 40 %.

Độ trùng hợp và thành phần các nhóm chức của PCE có thể được thiết lập bằng cách chọn tỷ lệ mol thích hợp của TPEG hoặc HPEG với AA. Các điều kiện thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng, tốc độ khuấy cũng được khảo sát. Phản ứng tổng hợp, đồng trùng hợp gốc tự do giữa TPEG và AA được trình bày trong Hình 2.1.



**Hình 1.** Đồng trùng hợp gốc tự do của TPEG, AA.

**2.3. Phương pháp nghiên cứu**

**2.3.1. Các phương pháp tiêu chuẩn**

Trong nghiên cứu này sử dụng các phương pháp tiêu chuẩn được trình bày trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Các phương pháp tiêu chuẩn.

| TT | Chỉ tiêu thử nghiệm | Đơn vị            | Phương pháp thử   |
|----|---------------------|-------------------|---|
| 1  | Hàm lượng chất khô  | %                 | TCVN 8826:2011  |
| 2  | Khối lượng riêng    | g/cm <sup>3</sup> | TCVN 8826:2011  |
| 3  | Độ pH               | -                 | TCVN 9339:2012  |
| 4  | Độ dẻo              | mm                | TCVN 6017:2015  |
| 5  | Thời gian đông kết  | phút              | TCVN 6017:2015  |
| 6  | Độ nhớt             | cP                | TCVN 11196:2017   |
| 7  | Độ giảm nước        | %                 | Tính toán trên thông số nước sử dụng ứng với giá trị độ dẻo khoảng (6 ± 2) mm |

**2.3.2. Các phương pháp phân tích**

- Phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FT-IR) trong vùng cơ bản 400-4000 cm<sup>-1</sup> được ghi lại bằng thiết bị quang phổ hồng ngoại FT-IR Jasco 6300 của hãng Jasco (Nhật Bản).

- Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR được thực hiện trên hệ thiết bị phổ kế cộng hưởng từ phân giải cao 600 MHZ Bruker Avance 500 (Mỹ) với dung môi sử dụng là nước nặng (D<sub>2</sub>O), chất nội chuẩn là tetramethylsilane (TMS).

**3. Kết quả nghiên cứu**

**3.1. Nghiên cứu lựa chọn loại monome trùng hợp phụ gia PCE**

Sau khi nghiên cứu một số tài liệu tham khảo [12;13] và khảo sát sơ bộ, đã lựa chọn hai loại macromonomer là TPEG và HPEG để tiến hành thử nghiệm tổng hợp phụ gia PCE. Phản ứng tổng hợp phụ gia được thực hiện ở nhiệt độ 40 °C; tốc độ khuấy 200 vòng/phút; thời gian khuấy là 2 h cùng với tỷ lệ các hóa chất (TPEG; HPEG):AA

= 1:2,5 (theo tỷ lệ mol). APS được thêm vào với hàm lượng 1,5 mmol/lít nhằm mục đích khơi mào cho phản ứng trùng hợp. Kết quả thử nghiệm so sánh tính chất của các sản phẩm phụ gia trùng hợp và dung dịch TPEG không tham gia phản ứng trùng hợp được nêu trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Tính chất của các sản phẩm phụ gia sau phản ứng trùng hợp.

| TT  | Tính chất của mẫu phụ gia tổng hợp    | M0   | TPEG | TPEG-AA | HPEG-AA |
|-----|---------------------------------------|------|------|---------|---------|
| I   | Độ đồng nhất của phụ gia              |      |      |         |         |
| 1.1 | Hàm lượng gốc khô (%)                 |      | 40   | 38,8    | 39,0    |
| 1.2 | Độ pH                                 |      | 7,2  | 7,6     | 8,1     |
| 1.3 | Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) |      | 1,05 | 1,06    | 1,06    |
| 1.4 | Độ nhớt (cP)                          |      | 64   | 195     | 138     |
| II  | Tính chất trên hồ xi măng             |      |      |         |         |
| 2.1 | XM PCB 30 (g)                         | 1000 | 1000 | 1000    | 1000    |
| 2.2 | Hàm lượng phụ gia (%)                 | 0    | 0,3  | 0,3     | 0,3     |
| 2.4 | Nước (g)                              | 270  | 270  | 215     | 226     |
| 2.5 | Độ dẻo, mm                            | 8    | 9    | 8       | 8       |
| 2.6 | Độ giảm nước, %                       | 0,0  | 0,0  | 20,4    | 16,3    |
| 2.7 | Thời gian đông kết, phút:             |      |      |         |         |
|     | Bắt đầu                               | 95   | 100  | 120     | 115     |
|     | Kết thúc                              | 130  | 130  | 160     | 155     |

Qua các số liệu trong Bảng 2 nhận thấy, tính chất về độ đồng nhất của phụ gia sau phản ứng trùng hợp TPEG-AA và HPEG-AA có nhiều điểm tương đồng, tuy nhiên có một số điểm khác biệt đáng kể về tính chất của sản phẩm trùng hợp từ TPEG-AA so với sản phẩm trùng hợp từ HPEG-AA như sau: độ nhớt của mẫu TPEG-AA cao hơn đáng kể HPEG-AA và TPEG, độ giảm nước của mẫu TPEG-AA cao hơn HPEG-AA và mẫu TPEG không giảm nước so với mẫu hồ xi măng đối chứng khi có cùng độ dẻo, và thời gian đông kết của mẫu TPEG-AA kéo dài hơn so với mẫu HPEG-AA, mẫu TPEG và mẫu hồ xi măng đối chứng. Điều này chứng tỏ rằng mẫu TPEG-AA đã có tác động làm tăng độ dẻo của hồ xi măng hơn các mẫu khác nếu sử dụng cùng một lượng nước. Độ nhớt của mẫu TPEG-AA cao hơn HPEG-AA có thể là do mạch phân tử dài hơn làm cho độ nhớt có sự chênh lệch và TPEG-AA đã xảy ra quá trình trùng hợp khiến cho độ nhớt cao hơn mẫu TPEG không phản ứng. Ngoài ra, thời gian đông kết của mẫu TPEG-AA kéo dài hơn có thể là do tác động tổng hợp của lực cản không gian và lực đẩy tĩnh điện từ chuỗi PEO và các nhóm carboxyl chức năng ưa nước, hoạt động tốt hơn như các nhóm neo xi măng ngăn chặn quá trình hydrat hóa diễn ra. Cơ chế làm chậm của TPEG-AA có thể được tóm tắt như sau: khi thêm TPEG-AA, phức hợp chelate canxi với nhiều thành phần khác nhau được hình thành nhằm ngăn chặn sự phát triển của các sản phẩm tạo mầm và hydrat hóa ở pha rắn, đồng thời dẫn đến làm chậm quá trình hydrat hóa xi măng [14]. Với các ưu điểm của mẫu TPEG-AA, đã lựa chọn TPEG để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2 Nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ chất trùng hợp AA

Để lựa chọn tỷ lệ chất trùng hợp AA cho phản ứng tổng hợp phụ gia, đã khảo sát tỷ lệ (TPEG:AA) lần lượt là (1:2), (1:2,5), (1:3), (1:3,5), (1:4) (theo tỷ lệ mol), APS 1,5 mmol/lít, ở nhiệt độ 40 °C; tốc độ khuấy 200 vòng/phút; thời gian khuấy là 2 giờ. Kết quả thử nghiệm tính chất của các sản phẩm phụ gia trùng hợp được nêu trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Tính chất của các sản phẩm phụ gia sau phản ứng trùng hợp.

| TT  | Tính chất của mẫu phụ gia tổng hợp    | M0   | A12  | A12.5 | A13  | A13.5       | A14  |
|-----|---------------------------------------|------|------|-------|------|-------------|------|
| I   | Độ đồng nhất của phụ gia              |      |      |       |      |             |      |
| 1.1 | Hàm lượng gốc khô (%)                 |      | 37,5 | 38,8  | 38,9 | <b>39,1</b> | 38,4 |
| 1.2 | Độ pH                                 |      | 7,3  | 7,6   | 7,8  | <b>7,5</b>  | 7,1  |
| 1.3 | Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) |      | 1,05 | 1,06  | 1,08 | <b>1,09</b> | 1,09 |
| 1.4 | Độ nhớt (cP)                          |      | 171  | 195   | 215  | <b>228</b>  | 231  |
| II  | Tính chất trên hồ xi măng             |      |      |       |      |             |      |
| 2.1 | XM PCB 30 (g)                         | 1000 | 1000 | 1000  | 1000 | <b>1000</b> | 1000 |
| 2.2 | Hàm lượng phụ gia (%)                 | 0    | 0,3  | 0,3   | 0,3  | <b>0,3</b>  | 0,3  |
| 2.4 | Nước (g)                              | 270  | 232  | 215   | 200  | <b>195</b>  | 193  |
| 2.5 | Độ dẻo, mm                            | 8    | 9    | 8     | 7    | <b>7</b>    | 8    |
| 2.6 | Độ giảm nước, %                       | 0,0  | 14,1 | 20,4  | 25,9 | 27,8        | 28,5 |
| 2.7 | Thời gian đông kết, phút:             |      |      |       |      |             |      |
|     | Bắt đầu                               | 95   | 110  | 120   | 130  | <b>135</b>  | 140  |
|     | Kết thúc                              | 130  | 145  | 160   | 165  | <b>170</b>  | 180  |

Qua các số liệu trong Bảng 3 thấy rằng, một số tính chất về độ đồng nhất của phụ gia sau phản ứng trùng hợp của các mẫu là tương đương nhau. Tuy nhiên, độ nhớt, độ giảm nước và thời gian đông kết trong hồ xi măng khi tăng tỷ lệ (TPEG:AA) từ (1:2) đến (1:4) đã có sự thay đổi đáng kể và các tính chất đạt cao khi ở tỷ lệ (1:3,5), tính chất của các mẫu tăng không đáng kể khi tiếp tục tăng AA (TPEG:AA = 1:4). Điều này chứng tỏ rằng khi tăng AA đã làm tăng phản ứng trùng hợp dẫn tới các tính chất tăng dần lên, và ở tỷ lệ (1:4) thì các tính chất có xu hướng tăng không nhiều chứng tỏ khả năng trùng hợp của sản phẩm đã đạt mức độ nhất định. Vì vậy, đã lựa chọn tỷ lệ trùng hợp (TPEG:AA) = (1:3,5) để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.3 Nghiên cứu khảo sát các điều kiện trùng hợp phụ gia PCE

Phản ứng trùng hợp diễn ra phụ thuộc rất lớn vào các điều kiện công nghệ như nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng và tốc độ khuấy. Do đó, đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện nhiệt độ, thời gian và tốc độ khuấy đến khả năng trùng hợp của sản phẩm.

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến tính chất của sản phẩm trùng hợp

Dựa trên một số tài liệu tham khảo [11;12] và các thí nghiệm thăm dò, đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất của sản phẩm trùng hợp. Phản ứng trùng hợp TPEG với AA theo tỷ lệ (1:3,5), APS 1,5 mmol/lít, ở các điều kiện nhiệt độ 30; 40; 50; 60; 70 °C trong thời gian 2 h và tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Kết quả thử nghiệm tính chất của các sản phẩm phụ gia trùng hợp được thể hiện trong Bảng 4.

**Bảng 4.** Tính chất của phụ gia được trùng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

| TT  | Tính chất của mẫu phụ gia tổng hợp    | T30  | T40  | T50         | T60  | T70  |
|-----|---------------------------------------|------|------|-------------|------|------|
| I   | Độ đồng nhất của phụ gia              |      |      |             |      |      |
| 1.1 | Hàm lượng gốc khô (%)                 | 38,8 | 39,1 | <b>39,6</b> | 39,7 | 39,7 |
| 1.2 | Độ pH                                 | 7,4  | 7,5  | <b>7,7</b>  | 7,8  | 7,8  |
| 1.3 | Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,06 | 1,09 | <b>1,08</b> | 1,09 | 1,08 |
| 1.4 | Độ nhớt (cP)                          | 203  | 228  | <b>242</b>  | 246  | 248  |
| II  | Tính chất trên hồ xi măng             |      |      |             |      |      |
| 2.1 | XM PCB 30 (g)                         | 1000 | 1000 | <b>1000</b> | 1000 | 1000 |
| 2.2 | Hàm lượng phụ gia (%)                 | 0,3  | 0,3  | <b>0,3</b>  | 0,3  | 0,3  |
| 2.4 | Nước (g)                              | 208  | 195  | <b>188</b>  | 186  | 185  |
| 2.5 | Độ dẻo, mm                            | 8    | 7    | <b>7</b>    | 8    | 7    |
| 2.6 | Độ giảm nước, %                       | 23,0 | 27,8 | <b>30,4</b> | 31,1 | 31,5 |
| 2.7 | Thời gian đông kết, phút:             |      |      |             |      |      |
|     | Bắt đầu                               | 125  | 135  | <b>140</b>  | 145  | 150  |
|     | Kết thúc                              | 165  | 170  | <b>170</b>  | 175  | 180  |

Từ kết quả nhận được trong Bảng 4 nhận thấy, khi thay đổi nhiệt độ phản ứng thì phụ gia trùng hợp có sự thay đổi đáng kể ở một số tính chất: khi nhiệt độ trùng hợp tăng thì độ nhớt và độ giảm nước khi trộn với xi măng của phụ gia tăng dần, thời gian đông kết của mẫu xi măng có xu hướng tăng chậm. Điều này chứng tỏ khi tăng nhiệt độ thì khả năng trùng hợp của TPEG và AA tăng lên, điều này là hoàn toàn phù hợp khi APS là hợp chất có tác dụng khơi mào phản ứng chỉ phân tách thành gốc tự do khi có tác dụng của nhiệt độ, vì vậy khi tăng nhiệt độ thì phản ứng trùng hợp sẽ diễn ra dễ dàng hơn, tuy nhiên khi nhiệt độ phản ứng cao hơn 50 °C thì sự gia tăng các tính chất của mẫu phụ gia là không đáng kể. Do đó, đã lựa chọn nhiệt độ phản ứng là 50 °C để tiếp tục tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

**3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến tính chất của sản phẩm trùng hợp**

Phản ứng trùng hợp TPEG với AA theo tỷ lệ (1:3,5), APS 1,5 mmol/lít, ở nhiệt độ 50 °C trong các khoảng thời gian 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 h với tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Kết quả thử nghiệm tính chất của các sản phẩm phụ gia trùng hợp được trình bày trong Bảng 5.

Qua các số liệu trong Bảng 5 có thể nhận thấy khi thời gian phản ứng tăng thì độ nhớt và độ giảm nước khi trộn với xi măng của phụ gia tăng dần, thời gian đông kết của mẫu xi măng cũng có xu hướng tăng

chậm. Độ nhớt của phụ gia tăng chứng tỏ khả năng trùng hợp của PCE đã tăng lên theo thời gian phản ứng làm cho mạch phân tử dài hơn làm tăng độ nhớt, cùng với đó là hiệu quả giảm nước trong hồ xi măng cũng tăng lên chứng minh sự gia tăng của các chuỗi PEO trong mạch phân tử của PCE bao bọc các hạt xi măng không tiếp xúc với nước tự do làm giảm lượng nước sử dụng, tuy nhiên khi thời gian phản ứng dài hơn 3 h thì sự gia tăng các tính chất của hồ xi măng là không đáng kể chứng tỏ nếu duy trì tiếp thời gian phản ứng thì hiệu quả trùng hợp cũng tăng không đáng kể. Do đó, đã lựa chọn thời gian phản ứng là 3 h để tiếp tục tiến hành các nghiên cứu tiếp theo

**Bảng 5.** Tính chất của phụ gia được trùng hợp sau các khoảng thời gian khác nhau.

| TT  | Tính chất của mẫu phụ gia tổng hợp    | 1,5H | 2H   | 2,5H | 3H          | 3,5H | 4H   |
|-----|---------------------------------------|------|------|------|-------------|------|------|
| I   | Độ đồng nhất của phụ gia              |      |      |      |             |      |      |
| 1.1 | Hàm lượng gốc khô (%)                 | 38,8 | 39,6 | 39,8 | <b>40,1</b> | 40,2 | 40,2 |
| 1.2 | Độ pH                                 | 7,6  | 7,7  | 7,9  | <b>7,9</b>  | 7,8  | 7,8  |
| 1.3 | Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,05 | 1,08 | 1,08 | <b>1,09</b> | 1,09 | 1,1  |
| 1.4 | Độ nhớt (cP)                          | 207  | 242  | 265  | <b>283</b>  | 288  | 291  |
| II  | Tính chất trên hồ xi măng             |      |      |      |             |      |      |
| 2.1 | XM PCB 30 (g)                         | 1000 | 1000 | 1000 | <b>1000</b> | 1000 | 1000 |
| 2.2 | Hàm lượng phụ gia (%)                 | 0,3  | 0,3  | 0,3  | <b>0,3</b>  | 0,3  | 0,3  |
| 2.4 | Nước (g)                              | 194  | 188  | 184  | <b>181</b>  | 180  | 180  |
| 2.5 | Độ dẻo, mm                            | 8    | 7    | 7    | <b>7</b>    | 8    | 7    |
| 2.6 | Độ giảm nước, %                       | 28,1 | 30,4 | 31,9 | <b>33,0</b> | 33,3 | 33,3 |
| 2.7 | Thời gian đông kết, phút:             |      |      |      |             |      |      |
|     | Bắt đầu                               | 130  | 140  | 145  | <b>147</b>  | 150  | 152  |
|     | Kết thúc                              | 165  | 170  | 170  | <b>175</b>  | 180  | 185  |

**3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến tính chất của sản phẩm trùng hợp**

Việc khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến tính chất của sản phẩm trùng hợp được thực hiện ở hàm lượng TPEG:AA = 1:3,5; APS 1,5 mmol/lít; nhiệt độ 50 °C trong thời gian 3 h với tốc độ khuấy lần lượt là 100; 200; 300; 400; 500 vòng/phút. Kết quả xác định tính chất của các sản phẩm phụ gia trùng hợp được trình bày trong Bảng 6.

Kết quả nhận được trong Bảng 6 cho thấy, khi tốc độ khuấy tăng thì độ nhớt và độ giảm nước khi trộn với xi măng của phụ gia trùng hợp tăng dần, thời gian đông kết của mẫu xi măng cũng có xu hướng tăng chậm. Điều này chứng tỏ tốc độ khuấy đã ảnh hưởng tới độ trùng hợp. Khi tăng tốc độ khuấy thì các tính chất đều tăng lên, tuy nhiên khi tốc độ khuấy cao hơn 400 vòng/phút thì sự gia tăng các tính chất của mẫu phụ gia là không đáng kể chứng tỏ khả năng trùng hợp của sản phẩm đã gần đạt đến mức tới hạn. Do đó, đã lựa chọn tốc

độ khuấy cho phản ứng trùng hợp là 400 vòng/phút để chế tạo phụ gia PCE.

**Bảng 6.** Tính chất của phụ gia trùng hợp ở các tốc độ khuấy khác nhau.

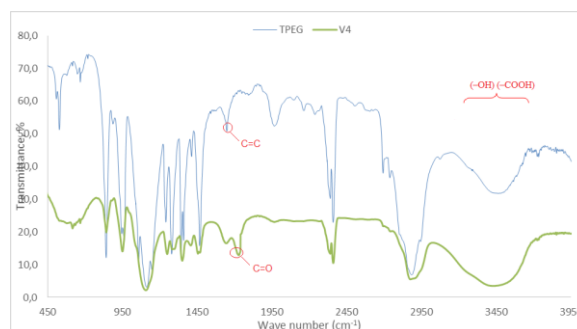
| TT                                  | Tính chất của mẫu phụ gia tổng hợp    | V1   | V2   | V3         | V4          | V5   |
|-------------------------------------|---------------------------------------|------|------|------------|-------------|------|
| <b>I</b> Độ đồng nhất của phụ gia   |                                       |      |      |            |             |      |
| 1.1                                 | Hàm lượng gốc khô (%)                 | 39,2 | 40,1 | 40,3       | <b>40,5</b> | 40,5 |
| 1.2                                 | Độ pH                                 | 7,4  | 7,9  | 7,8        | <b>7,9</b>  | 8    |
| 1.3                                 | Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,07 | 1,09 | 1,1        | <b>1,1</b>  | 1,11 |
| 1.4                                 | Độ nhớt (cP)                          | 270  | 283  | 295        | <b>304</b>  | 306  |
| <b>II</b> Tính chất trên hồ xi măng |                                       |      |      |            |             |      |
| 2.1                                 | XM PCB 30 (g)                         | 1000 | 1000 | 1000       | <b>1000</b> | 1000 |
| 2.2                                 | Hàm lượng phụ gia (%)                 | 0,3  | 0,3  | 0,3        | <b>0,3</b>  | 0,3  |
| 2.4                                 | Nước (g)                              | 188  | 181  | 177        | <b>175</b>  | 174  |
| 2.5                                 | Độ dẻo, mm                            | 8    | 7    | <b>8</b>   | 7           | 7    |
| 2.6                                 | Độ giảm nước, %                       | 30,4 | 33,0 | 34,4       | <b>35,2</b> | 35,6 |
| 2.7                                 | Thời gian đông kết, phút:             |      |      |            |             |      |
|                                     | Bắt đầu                               | 135  | 147  | <b>152</b> | 155         | 157  |
|                                     | Kết thúc                              | 170  | 175  | <b>183</b> | 187         | 190  |

**3.4 Đánh giá hiệu quả tổng hợp thông qua các phương pháp phân tích hiện đại**

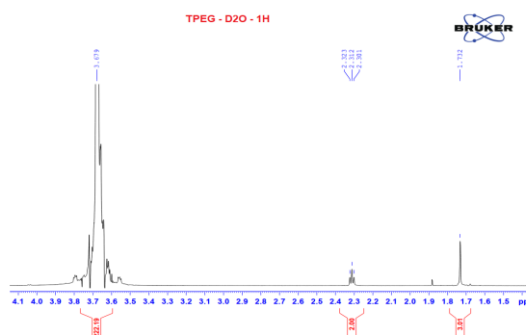
Đã thực hiện phân tích phổ hồng ngoại FT-IR và quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR mẫu TPEG ban đầu và mẫu phụ gia PCE sau phản ứng trùng hợp (mẫu V4 có tỷ lệ trùng hợp giữa TPEG:AA = 1:3,5 ở điều kiện nhiệt độ 50 °C trong 3 h và tốc độ khuấy là 400 vòng/phút) để xem xét sự thay đổi cấu trúc trong phân tử. Phổ FT-IR của TPEG và V4 được phân tích ở vùng cơ bản 400–4000 cm<sup>-1</sup>. Kết quả phân tích hình ảnh qua phổ hồng ngoại FT-IR và quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR của mẫu TPEG và mẫu V4 được thể hiện trên các Hình 2; Hình 3; Hình 4.

Qua biểu đồ FT-IR so sánh giữa hai mẫu TPEG và V4 có thể nhận thấy về cơ bản các pic hấp thụ chính của hai mẫu đều tương đồng nhau, chỉ có một số sự khác biệt cơ bản về pic hấp thụ cacbonyl (liên kết C=O) ở mẫu V4 thể hiện rõ ràng hơn so với mẫu TPEG ở tần số 1750 cm<sup>-1</sup>; nhóm chức -OH và -COOH thể hiện ở dải tần số 3200–3650 cm<sup>-1</sup> và cường độ cực đại tăng lên rõ rệt. Điều này chứng tỏ khả năng tham gia trùng hợp của AA và cường độ pic hấp thụ cũng thể hiện sự có mặt tần suất cao của các nhóm chức. Đối với phổ <sup>1</sup>H NMR của mẫu V4 có thể thấy rằng, các đỉnh của các liên kết khác khá nhỏ so với đỉnh δ (3,50 ÷ 3,85) là do chuỗi (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) có mạch phân tử lớn tương tự như mẫu TPEG nhưng mật độ lớn hơn bởi số lượng lớn đơn vị lặp lại (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) của PCE. Hơn nữa, các đỉnh δ 0,75 ÷ 0,97 (CH<sub>3</sub>-), 1,34 ÷ 1,88 (-CH<sub>2</sub>-), 2,10 ÷ 2,75 (-CH-) trên mẫu V4 khác biệt hoàn toàn so với mẫu TPEG chỉ có đỉnh δ 1,7 ÷ 1,8 (-CH<sub>2</sub>-), 2,20 ÷ 2,40 (-CH-) càng khẳng định sự trùng hợp cao của AA và TPEG. Qua các phép phân tích hiện đại đã chỉ rõ sự trùng hợp giữa

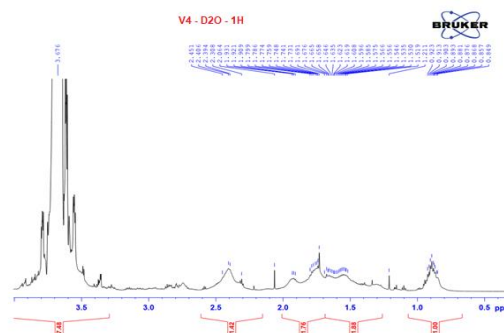
AA và TPEG, mẫu tạo thành có cường độ đỉnh hấp thụ cao và giá trị độ nhớt của mẫu trùng hợp V4 (304 cP) lớn hơn rất nhiều so với mẫu TPEG (64 cP) chứng tỏ sản phẩm có độ trùng hợp cao với khối lượng phân tử lớn.



**Hình 2.** Phổ FT-IR của TPEG và V4.



**Hình 3.** Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR của TPEG.



**Hình 4.** Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H NMR của V4.

**4. Kết luận**

Qua các nghiên cứu lựa chọn loại monome, tỷ lệ đồng trùng hợp và khảo sát các điều kiện phản ứng ảnh hưởng tới quá trình trùng hợp, tính chất của hồ xi măng, đã lựa chọn được các thông số kỹ thuật để chế tạo phụ gia PCE như sau:

- Lựa chọn được loại monome là TPEG có tỷ lệ so với AA là 1:3,5 (tỷ lệ mol);
- Nhiệt độ phản ứng là 50 °C;
- Thời gian phản ứng là 3 h;
- Tốc độ khuấy là 400 vòng/phút.
- Sản phẩm PCE dùng làm phụ gia siêu dẻo cho vữa và bê tông xi măng có khả năng giảm nước trong hồ xi măng lên tới 35,2 %.

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. V. S. Ramachandran; *Concrete Admixtures Handbook Properties, Science, And Technolog*, 410-413; 1995.
- [2]. Flatt RJ, Roussel N, Cheeseman CR, “Concrete: an eco material that needs to be improved”. *J Eur Ceram Soc*, 32, 2787-2798, 2012.
- [3]. Li YW, Guo HL, Zhang YF, Zheng J, Li ZX, Yang CH, et al, “Synthesis of copolymers with cyclodextrin as pendants and its end group effect as superplasticizer”, *Carbohydr Polym*, 102, 278-287, 2014.
- [4]. Boukendakdji O, Kadri EH, Kenai S, “Effects of granulated blast furnace slag and superplasticizer type on the fresh properties and compressive strength of selfcompacting concrete”, *Cem Concr Compos*, 34, 583-590, 2012.
- [5]. Yamada K, Hanehara S, Honma K, “Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer”, *Cem Concr Res*, 30, 197-207, 2000.
- [6]. Winnefeld F, Becker S, Pakusch J, Götz T, “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”, *Cem Concr Compos*, 29, 251-262, 2007.
- [7]. Liu JP, Ran QP, Miao CW, Qiao M, “Effects of grafting densities of comb-like copolymer on the dispersion properties of concentrated cement suspensions”, *Mater Trans*, 53, 553-558, 2012.
- [8]. Li CZ, Feng NQ, Li YD, Chen RJ, “Effect of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers”, *Cem Concr Res*, 35, 867-873, 2004.
- [9]. David R, Thierry H, Christian G, Franck D, Roger S, Sébastien G, et al, “RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water”, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 47, 3045-3055, 2009.
- [10]. Plank J, Lange A, “Concrete admixtures”, WO2013143705, A1, 2013 March 28.
- [11]. Nghiên cứu các chất phụ gia cho bê tông, *Thông tin Khoa học Công nghệ Vật liệu XD*, số 3/2006.
- [12]. Shuncheng Xiang, Yingli Gao, and Caijun Shi, “Progresses in Synthesis of Polycarboxylate Superplasticizer”, *Advances in Civil Engineering*; Volume 2020, Article ID 8810443.
- [13]. Trịnh Đức Công, Nguyễn Văn Khôi, “Nghiên cứu động học của phản ứng trùng hợp acrylamit sử dụng chất khơi mào amoni pesunfat”, *Tap chí Khoa học và Công nghệ*, 53, 43-50, 2015.
- [14]. Plank J, Pöllmann K, Zouaoui N, Andres PR, Schaefer C. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains. *Cem Concr Res* 2008;38:1210–6.