

文章编号: 1006 - 544X (2005) 02 - 0225 - 04

高效减水剂的性能及其发展趋势

张 勇¹, 马双平², 杨富民¹, 高礼雄³

(1. 铁道科学研究院, 北京 100081; 2. 武汉武钢实业浩源化工有限公司, 武汉 430082;
3. 中国建筑材料科学研究院, 北京 100000)

摘 要: 阐述了合成型和复合型两类高效减水剂的分类和性能特点, 对高效减水剂的化学结构特点进行了分析. 对合成类高效减水剂产品的原材料替代、改性以及开发新品种减水剂进行了介绍, 并对复合型高效减水剂采用减水剂复合使用和减水剂与功能型保坍组分、引气组分复合使用进行了探讨. 介绍了日本高效减水剂的应用情况及发展趋势, 并预测聚羧酸系减水剂将是我国高效减水剂发展的一个重要方向.

关键词: 混凝土; 高效减水剂; 性能; 发展趋势

中图分类号: TU528.042.2

混凝土中掺入减水剂是改善混凝土的和易性、提高混凝土强度、改善混凝土长期耐久性能、降低硬化混凝土的收缩、节约水泥、降低能耗等方面的有效措施. 超塑化剂技术的应用, 是配制高性能混凝土的重要手段^[1-4].

1 高效减水剂的分类与性能

高效减水剂一般分为合成型单一组分和复合型组分两大类, 主要控制技术指标有^[2]: 减水率、含气量、凝结时间、保坍性能、泌水率比、抗压强度比和相对耐久性指数等, 其中减水率为坍落度相同时基准混凝土和掺外加剂混凝土单位用水量之差与基准混凝土单位用水量之比, 是减水剂最重要的品质指标之一.

1.1 合成型高效减水剂

(1) 聚烷基芳基磺酸盐高效减水剂 (NS): 根据原料不同, 分为萘系减水剂、甲基萘系减水剂、萘系减水剂等 3 类. 其中萘系减水剂 (主要为萘磺酸盐甲醛缩合物) 以工业萘为主要合成原料; 甲基萘系减水剂以甲基萘或含有较高甲基萘的洗油为主要合成原料; 萘系减水剂以萘油为主要合成原料.

(2) 磺化三聚氰胺甲醛缩合物, 亦称水溶性蜜胺树脂系 (MS).

文献标识码: A

(3) 氧茛树脂磺酸盐, 亦称古玛隆树脂系.

(4) 芳香族氨基磺酸聚合物, 即氨基磺酸系.

(5) 聚羧酸系 (水泥分散性好, 保持混凝土的和易性、流动性, 减水率 > 30%): 主要分为马来酸酐聚氧乙烯酯磺酸盐和丙烯酸盐丙烯酸酯系 (包括聚羧酸系和有末端磺酸基的多元聚合物).

上述高效减水剂对新拌混凝土的影响^[1]: 坍落度损失大小, 甲基萘系 > 蜜胺树脂系 > 萘系 > 古玛隆树脂系 > 氨基磺酸系; 对混凝土引气量的大小, 甲基萘系 > 古玛隆树脂系 > 蜜胺树脂系 > 萘系 > 氨基磺酸系; 对混凝土凝结时间影响的快慢: 蜜胺树脂系 > 萘系 > 甲基萘系 > 古玛隆树脂系 > 氨基磺酸系.

1.2 复合型多组分高效减水剂

由减水剂组分和功能性组分 (如保坍组分、引气组分等) 以一定比例复合而成.

1.2.1 保坍组分 主要作用是减少混凝土拌和物的早期坍落度损失, 其分类及特点: (1) 木钙、糖钙、糖蜜类, 适于短距离运输, C40 强度等级以下的混凝土, 新拌混凝土超过 1 h 后, 坍落度损失率往往可达 50% 以上, 带来不利. (2) 羟基羧酸及其盐类 (如柠檬酸, 葡萄糖酸钙等), 一般可控制新拌混凝土 1 h 之内坍落度损失较小, 缺点是易导致混凝土离析,

收稿日期: 2004 - 02 - 19

基金项目: 国家“973”计划资助项目 (2001CB10700)

作者简介: 张 勇 (1974 -), 男, 硕士, 研究方向: 建筑材料开发和应用.



和易性不好。(3)无机盐类(如硼酸、各种磷酸盐类),缺点是随时间和温度变化,缓凝作用不稳定。

(4)反应性高分子(分子链上有分子内酯、酸酐基团),不溶于水的粉体粒子在碱性环境中不断溶解、释放,使其在水泥浆体中浓度相对恒定,从而防止坍落度损失,而释放后可根据反应性高分子的种类、粒径及掺量进行调节。

1.2.2 引气组分 是一种憎水型表面活性剂,在搅拌时会附在拌合物混入并形成的微小气泡表面,使气泡的液膜较牢固,并稳定存在。它与减水剂的主要区别在于减水剂的表面活性作用主要发生在液、固界面上,而引气剂则作用在气、液界面上。引气组分主要有^[5]:(1)松香树脂类,如松香热聚物、松香皂类;(2)烷基苯磺酸盐类,如烷基苯磺酸盐、烷基苯酚聚氧乙烯醚等;(3)脂肪醇磺酸盐类,如脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯磺酸钠等;(4)其他,如蛋白质盐、石油磺酸盐等。

2 高效减水剂的化学结构特点

(1)聚合物中含有单环、多环和杂环,即具有大键(聚羧酸类除外),因此易产生静电吸附和形成氢键,有利于固体粉末分散^[5]。

(2)聚合物电解质的聚合度应控制在适当的范围,相对分子量一般在1 500~10 000左右,相对分子量小有利于分子在气-液界面取向而使水的表面张力下降,而分子量过高使减水作用降低。

(3)大分子中应控制有害基团(如羟甲基—CH₂OH,醚键—O—)等。

(4)分子链中一般均含有主导官能团^[6]。主导官能团在外加剂大分子中具有特殊性能,并在应用中起主导作用。—SO₃H的主导作用为高效分散产生高减水率,—COOH的主导作用为缓凝、保坍,—COOH、—SO₃H可分别与一种或多种多个极性基团、原子团中的极性原子组合在同一分子里,而赋予主导作用以及主导作用以外的一些作用。同性质主导作用的高分子化合物的主导性能,可以通过复合使主导作用具有加和性,从而可产生协同叠加作用。如减水率为20%的FDN与减水率11%的含有“COOH—SO₃H”双主导官能团的接枝共聚物聚合,减水率可因协同作用提高到30%。故可通过分子设计来获得一种水泥混凝土用高性能减水剂^[7],在大分子链上引入—COOH、—SO₃H主导官能团中的一种或几种,并与相符的非主导官能团、极性基团或极性原子团中的极性原子与之组合。单一或双主导官能团减水剂极性单体中的亲水基团与疏水基团

的组合要相符,比例要合适。双主导官能团的接枝共聚物中COOH/SO₃H的比例对接枝共聚物的性能有所影响,并且应有相符的、合适比例的憎水基相配,如增加(—CH₂CH₂—O—)链节,会导致引气量过高。为了使设计产品获得优良的性能,除在共聚物中引入极性基团外,还引入反应性的活性基团使一些性能更为突出、持久。

3 高效减水剂的发展趋势

3.1 合成型单一组分高效减水剂的发展趋势

(1)萘系减水剂原材料的代用。除萘外,可以使用蒽及蒽油、苯及苯的同系物^[8]。用工业废渣或廉价原材料制备减水剂^[9],既廉价、高效,又消除污染。例如,利用苯酚残渣制备减水剂的工艺流程为:苯酚残渣—浓硫酸萃取—浓硫酸酸化—与甲醛缩合—与氢氧化钠中和—浓缩—干燥—红色粉末。另外还可以采用磺化聚苯乙烯。其原料除用苯乙烯外,还可以用甲基乙烯和茚,制备磺化聚苯乙烯时可将分子量12 000左右的聚苯乙烯用浓硫酸、发烟硫酸或氯磺酸在催化剂下进行磺化,磺化聚苯乙烯减水剂对混凝土的作用不亚于萘系减水剂。

(2)木质素磺酸盐的改性。在碱介质中,将木质素磺酸盐用空气氧化至木质素磺酸的糖份含量(换算成戊糖)为 m (戊糖) m (木质素磺酸)=2.5%~5%,可以有效的降低坍落度损失,通过分划分子量为1万以上的超滤膜的低分子区,使木质素磺酸固体中的低分子量含量小于20%,同时添加磺酸-甲醛缩合物,作为水泥分散剂,可有效防止水泥浆或混凝土流动性的下降。在此基础上进一步改良,采用聚碳酸或聚烯烃薄膜材料进行超过滤、浓缩而得特种改性木质素磺酸盐作为添加剂的必要成分,另一必要成分是其它水泥添加剂,如葡萄糖酸盐、三聚氰胺磺酸甲醛缩合物或其盐,烯烃-不饱和和二元羧酸共聚物以及多聚羧酸盐等。烯烃-不饱和二元羧酸共聚物中的烯烃可以是乙烯、丙烯和乙丁烯等,不饱和二元羧酸可以是顺丁烯二酸和衣康酸等,其盐可以是碱金属盐、碱土金属盐或铵盐等。例如,在顺丁烯二酸酐与催化剂偶氮二异丁腈溶液中添加丙烯可得到此种分散剂。多聚羧酸可以是聚丙烯酸、聚甲基丙氨酸等,如丙烯酸与催化剂过硫酸铵反应可以得到聚丙烯酸。多聚羧酸盐可以是碱金属盐、碱土金属盐或铵盐。

另一种改性方法是用偶氮盐和木质素磺酸盐反应而得到偶氮磺化木质素,其能缩短胶化时间的延迟,改善水泥浆料的流动性。

(3)其它树脂型减水剂,如复合磺化脲醛树脂. 工艺流程:在碱性条件下,按 m (戊糖) m (木质素磺酸) = 1 (2.1 ~ 3)加料,进行羟甲基化反应,生成 1 羟甲基脲,再按尿素与复合磺化剂的摩尔比为 1 (1 ~ 5)的配比依次加入复合磺化剂的各组分,进行磺化反应,然后在酸性条件下,在 75 ~ 100 回流 1 ~ 4 h,进行缩合反应,最后稳定在 $\text{pH} = 7.5 \sim 8.0$ 条件下进行分子重排反应即得 (用量少而减水效果显著,适应混凝土在高流态连续生产中的泵送、管送的需要).

(4)聚羧酸系新型减水剂^[10]. 要通过各种乙烯类单体的共聚物反应来获得一种水溶性减水剂,必须在大分子长链上含有能对水泥颗粒提供分散和流动性能的极性单体 (如羧基 ($-\text{COOH}$),羟基 ($-\text{OH}$),磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 以及聚氧烷基类集团 ($(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}$ 等,并且这些极性单体要以合适比例出现在高分子主链上. 例如,选择含羧基的烯烃单体与含磺酸基的烯烃单体进行自由基聚合,得二元或三元共聚物,使合成的高分子链上具有羧酸基和磺酸基两种阴离子表面活性基团^[7] (该减水剂减水率大于 30%,新拌混凝土初始坍落度 1 h 内基本不损失,1.5 h 损失 1 cm). 同萘系减水剂相比^[11],聚羧酸系减水剂具有掺量低、减水率大、与水泥适应性好、坍落度保持性能优异、强度增长明显、生产及使用过程中无污染等众多优点,因此受到广泛的研究. 日本的聚羧酸系产品的产量比例逐年上升,而萘系所占比例有下降趋势^[13] (表 1). 表 2 列出日本聚羧酸减水剂的一般分类^[12],主要有: 多羧酸类,这类具有较好的长时间保持坍落度不降低特性. 反应性 PRA 高分子共聚物类,这类不溶性反应性高分子共聚物与混凝土中高碱性的碱性介质发生水解反应,徐徐放出水溶性的水解产物分散剂或缓凝剂从而

控制坍落度维持在相当水平. 羧酸磺酸基,用分子设计手段,通过各种乙烯类单体的共聚反应而获得的水泥混凝土水溶性减水剂,主导官能团是 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$, 分子结构中极性单体以合适的比例出现在高分子主链上,并有一定的侧链长度.

我国目前减水剂品种以萘系产品为主体,聚羧酸系减水剂产量到 2003 年底占减水剂总产量不到 2%,而日本、欧美等一些国家已较广泛地应用聚羧酸系高性能减水剂,并逐步取代萘系等第二代减水剂. 聚羧酸系减水剂必将也是我国高效减水剂发展的一个重要方向.

3.2 复合型多组分高效减水剂的发展趋势

3.2.1 减水剂组分的复合使用 一般而言,复合型多组分高效减水剂的减水剂组分为单一型的减水剂,如单一萘系、单一密胺系、单一氨基磺酸系,但越来越多的试验研究及工程应用发现,具有不同种类极性基团分子结构高效减水剂的复合使用 (如萘系、密胺复合使用,萘系与氨基磺酸复合使用等),可以起到优于单一类型减水剂组分的性价比效果. 由于多种极性基团及多种分散减水剂的共同作用,在总掺量不变的情况下,不但使复合高效减水剂的减水率得到提高,而且可使复合高效减水剂与水泥的适应性得到显著改善. 除了不同种类的减水剂组分复

表 1 日本高效减水剂产量比例
Table1 Development of air- entraining superplasticizer admixtures in Japan %

年份	1992	1993	1994	1995	1998
萘系	19	19	19	16	14
聚羧酸系	15	17	19	25	36
氨基磺酸系	4	4	6	7	7
密胺系	4	8	7	7	5
合计	42	48	51	55	62

表 2 日本高效聚羧酸减水剂

Table2 Polycarboxylic acid superplasticizer produced in Japan

名称	主要成分	掺量 w_B / %	用途
勒奥比卢多 SP-8HE	多羧酸醚系与交联聚合物复合	1.0 ~ 5.0	高强超高强混凝土
巴里克库 FP200U	马来酸酐衍生共聚物	0.5 ~ 3.0	高强超高强混凝土
马依特依 2000TH	多羧酸系高分子表面活性剂	1.0 ~ 4.0	高强超高强混凝土
确波卢 HP-II	多羧酸系末端带磺基多元聚合物 (标准型)	0.5 ~ 4.0	高强超高强混凝土
确波卢 HP-III	多羧酸系末端带磺基多元聚入物 (缓凝型)	0.5 ~ 4.0	高强超高强混凝土
勒克斯 100OPHX	多羧酸系化合物	0.3 ~ 2.5	从一般至超高强
西卡默恩多 1100N	多羧酸系化合物	0.3 ~ 2.0	从一般至超高强
桑不罗 H3-700	多羧酸与变性木质素	0.5 ~ 2.5	从一般至超高强

合外,不同厂家生产的同种高效减水剂的复合使用,或不同厂家生产的萘系与萘系复合使用,同样也可以取得非常好的使用效果.一般而言,影响同种减水剂与水泥适应性的因素有:(1)杂质含量及聚合物分子的极性基的个数;(2)聚合物平均分子量大小;(3)分子量大小的分布特征.由于其生产工艺不同,故对水泥适应性的影响也不相同,不同厂家生产的同种型号的减水剂复配,可以使减水剂的分子大小及分布等不同,得到更为合理的分子级配,因而可达到较好的使用效果.

3.2.2 功能性组分的复合使用 为了改善混凝土的工作性及耐久性,经常将多种功能组分复合用于复合减水剂,如为了使混凝土具有良好的可泵性能和抗冻融耐久性能,常将引气组分和缓凝组分复合使用.与相同类型的减水剂组分也可复配使用,如木钙与糖钙复合使用、木钙与无机盐类复合使用、羧基羧酸及其盐类与无机盐类复合使用等.由于不同功能性组分的差异巨大,对混凝土性能的影响又各不相同,因此,在选用不同的功能组分时要引起足够的重视,在满足混凝土工作性能和耐久性能的前提下,应尽可能减少不同性质功能组分的复合,以免引起不良后果.

4 结 论

(1) $-\text{SO}_3\text{H}$ 具有高效的分散作用(高减水性), $-\text{COOH}$ 具有高效的缓凝作用(显著的保坍度保持值).

(2)通过分子设计,在大分子链上同时引入 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团,并控制其比例,使其具有显著的坍落度保持值、适宜的减水率和引气性.羧酸-磺酸系具有较强的分子设计性,能满足从一般到高强至超高强混凝土的不同要求.

(3)减水剂组分的复合使用,可以是不同类型(如萘系、密胺、氨基磺酸等)的减水剂复合使用,也可以是同一类型不同厂家的减水剂复合使用,都可以起到较好的使用效果.

(4)高效减水剂和功能组分复配使用,可很好地满足混凝土的工作性需要和耐久性需要.

(5)聚羧酸系高性能减水剂具有掺量低、减水率大、与水泥适应性好、坍落度保持性能优异、强度增长明显、生产及使用过程中无污染等众多特点,将是我国高效减水剂发展的一个重要方向.

参考文献

- [1] 冯浩,朱清江. 混凝土外加剂工作应用手册 [K]. 北京: 中国建筑出版社, 1999: 20 - 35.
- [2] 姜国庆. 江苏省混凝土外加剂的现状及其研究进展 [J]. 化学建材, 1999, (2): 1 - 5.
- [3] Collepardi M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 1998, 20 (V): 103 - 122.
- [4] 田培. 我国混凝土外加剂现状与展望 [J]. 混凝土, 2000, (3): 1 - 5.
- [5] 陈建奎. 混凝土外加剂的原理和应用 [M]. 北京: 中国计划出版社, 1997: 120 - 134.
- [6] 蔡希高. 高性能混凝土外加剂主导能团理论 [J]. 化学建材, 1999, (5): 13 - 16.
- [7] 陈剑雄. 论高效减水剂在混凝土中的主导作用 [J]. 混凝土, 1998, (3): 10 - 13.
- [8] 杨伯科. 混凝土实用新技术手册 [K]. 长春: 吉林工业出版社, 1998: 126 - 140.
- [9] 邓舜扬. 精细化工配方集锦 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 88 - 109.
- [10] 姜国庆. 日本高性能 AE 减水剂的研究进展及应用现状 [J]. 化学建材, 2000, (2): 42 - 44.
- [11] 王正祥. 羧基羧酸盐复合型高效减水剂 [J]. 化学建材, 1997, (2): 72 - 75.
- [12] 卞荣兵. 聚羧酸高效减水保坍剂的研制与应用 [J]. 化学建材, 1999, (6): 10 - 15.

Performance and Development of Superplasticizers

ZHANG Yong¹, MA Shuang-ping², YANG Fu-min¹, GAO Li-xiong³

(1. China Academy of Railway Science, Beijing 100081, China;

2. WISCO Haoyuan Chemistry Industrial Co Ltd, Wuhan 430082, China;

3. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: The classification and performance of two kinds of superplasticizers, synthetic and compound, are introduced. Chemical structure characteristics of superplasticizers are analysed. Performance of superplasticizers through controlling the ratio of $-\text{COOH}$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ is discussed, especially substitution and modification of raw material of synthetic superplasticizers and new superplasticizers are introduced, followed with the applying of the functional integrates such as slump-keeping and air-entraining in compound superplasticizer. The application and development of superplasticizers in Japan are put forward. The study forecasts polycarboxylic acid superplasticizer will be developing in our country.

Keywords: concrete; superplasticizer; performance; development trend; development trend