

聚羧酸系高性能减水剂的发展现状及应用

张明¹, 郭春芳²

1. 山东华伟银凯建材科技股份有限公司, 山东 淄博 256410;

2. 山东丝绸纺织职业学院, 山东 淄博 255300

摘要:简述了混凝土外加剂的发展历程,介绍了聚羧酸系高性能减水剂的分子结构、作用原理、主要的合成方法和应用现状以及存在的问题,并展望了聚羧酸系减水剂的发展趋势。

关键词:聚羧酸系减水剂;发展趋势;应用

中图分类号:O643.12;TQ031.5

文献标识码:A

混凝土减水剂是用于混凝土中,能减少混凝土用水量的外加剂,其已成为继水泥、砂子、石子和水之后混凝土的第五组分^[1]。到目前为止,混凝土外加剂的发展经历了三代^[2]。第一代是木质素磺酸盐普通减水剂^[3],主要是以造纸废液纤维素为原料。产品具有废物资源化利用的特点,但它的减水率低于10%,目前已很少单独使用,一般是与萘系和聚羧酸系减水剂复配使用。

以 β -萘磺酸甲醛缩合物为主要成分的萘系高效减水剂代是第二代混凝土减水剂产品的代表,它包括蜜胺系、氨基磺酸系、咕隆玛系和脂肪族高效减水剂^[4]。第二代混凝土减水剂的减水率可达20%以上,具有较高的性价比,是目前减水剂市场上的主流产品^[5]。但此类产品的坍落度损失较大,受分子结构的限制,很难从结构上改善其保塑性能^[6],且由于产品在合成过程中以对环境具有污染性的甲醛为主要原料,使其发展和应用受到了制约。萘系高效减水剂的生产工艺包括磺化、水解、缩合和中和等工序。

聚羧酸系高性能减水剂是混凝土减水剂的第三代产品,具有掺量小、减水率高、保塑性好、收缩率低、绿色环保和性价比高的特点,它的合成工艺相对简单,易于实现自动化,代表了混凝土减水剂的发展方向^[7]。由于聚羧酸系减水剂的分子结构具

有可设计性,改性的潜力大^[8],已成为国内外的研究热点^[9]。国外从20世纪80年代开始了对聚羧酸系减水剂的研究,到20世纪90年代中期已正式工业化生产和应用^[10]。以日本为例,至1995年,聚羧酸系高性能减水剂的用量首次超过了萘系高效减水剂的用量。国外生产聚羧酸系减水剂的公司主要有:德国的巴斯夫、日本的触媒和竹本油脂、美国的格瑞斯、瑞士的西卡和意大利的马贝等^[11]。我国20世纪90年代中后期才开始研发聚羧酸系减水剂,虽然起步较晚,但发展较快,一些主要产品在性能上已经接近或达到国外产品的先进水平,主要的科研机构和生产厂家有江苏省建科院、上海市建科院、江苏博特新材料有限公司、浙江五龙有限公司和山东华伟银凯建材有限公司等。

1 聚羧酸系高性能减水剂的分子结构

聚羧酸系高性能减水剂的分子结构如图1所示。它包括:(1)线性主链:以非极性基团相互连接为主,可以包括脂肪烃、芳烃和部分弱极性基团,影响着减水剂的平均分子量和分子量分布;(2)锚固性基团:主要包括羧基和磺酸基,起到将减水剂分子锚固到水泥粒子上和静电斥力的作用;(3)聚氧乙烯醚基侧链:聚羧酸系减水剂的主要组成部分,

收稿日期:2012-02-27

作者简介:张明(1982-),男,山东昌乐人,工程师,硕士。

在混凝土体系中,与水分子形成溶剂化的长链,起到分散水泥粒子的空间位阻作用。

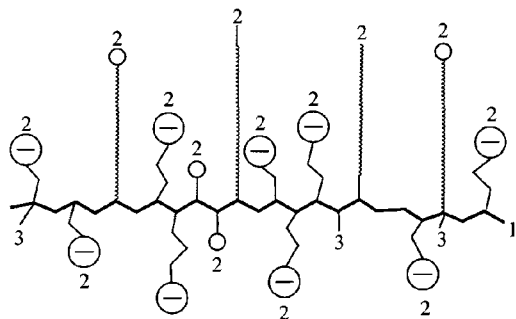


图1 聚羧酸系高性能减水剂分子结构示意图

1—线性主链;2—锚固基团;3—聚氧乙烯侧链

Fig.1 Schematic figure for molecular structure of the polycarboxylic acid superplasticizer

2 聚羧酸系高性能减水剂的作用机理

由于水泥水化体系和硬化作用机理的复杂性,聚羧酸系高性能减水剂对水泥水化过程的微观影响规律至今尚未清楚,目前被广泛接受的主要有静电斥力和空间位阻理论等。

2.1 静电斥力作用(DLVO理论)^[12]

聚羧酸系高性能减水剂静电斥力分散机理如图2所示。减水剂分子吸附在水泥颗粒表面上,非极性的分子主链锚固在水泥颗粒上,由于分子结构中的磺酸根和羧酸根离子的扩散双电子层作用,使水泥颗粒带上电荷,从而使水泥颗粒之间产生静电斥力而分散,破坏水泥颗粒的絮凝结构,释放包裹于其中的拌和水,使水泥颗粒充分分散,改善混凝土的易和性,减少了拌和用水量。

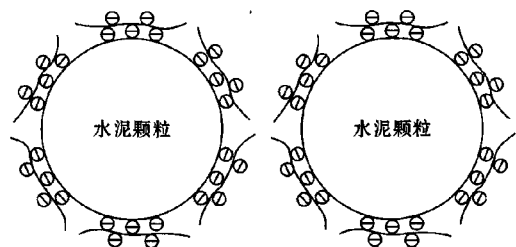


图2 聚羧酸系高性能减水剂静电斥力分散机理示意图

Fig.2 Schematic figure for the dispersion mechanism of electrostatic forces

2.2 空间位阻作用^[13]

聚羧酸系高性能减水剂分子吸附在水泥颗粒表面,聚氧乙烯基侧链与水通过氢键结合形成了厚的溶剂化水层,形成长链。当水泥粒子相互靠近时,聚合物溶剂化长链产生空间阻碍作用,阻止水泥颗粒的凝聚,起到分散水泥粒子,增加混凝土流动性的作用。其空间位阻分散机理如图3所示。

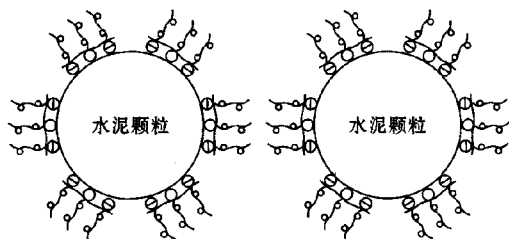


图3 聚羧酸系高性能减水剂空间位阻分散机理示意图

Fig.3 Schematic figure for the dispersion mechanism of steric hindrance

2.3 “滚珠”和浮托作用

聚羧酸系减水剂具有引气性,气泡带电,产生斥力作用。滚珠和浮托作用有利于水泥颗粒和骨料颗粒之间的相对滑动且引气隔离滚珠作用可以改善混凝土拌合物的易和性,不离析,不泌水。

2.4 缓凝作用^[14]

聚羧酸系减水剂分子结构中的羧酸根可以与水泥水化产生的钙离子作用形成络合物,降低溶液中钙离子的浓度,延缓氢氧化钙结晶的形成,降低水泥的水化速率,可提高产品的保塑性。

3 聚羧酸系减水剂的合成方法

根据所用原料的不同,聚羧酸系减水剂的合成方法可分为丙烯醇聚氧乙烯醚(APEG)法、甲氧基聚氧乙烯醚(MPEG)法和甲基丙烯醇聚氧乙烯醚(TPEG)法三种。

APEG法^[15]是以APEG为原料,加入(甲基)丙烯酸、顺丁烯二酸酐、衣康酸和柠檬酸等不饱和酸和引发剂,通过一步法合成,其生产流程如图4所示。产品基本结构单元中带有羧基和聚氧化烯基等基团。采用APEG法合成的聚羧酸系减水剂的减水率较高,但含气量高,具有明显的缓凝作用,限制了其在工程中的应用。



图4 APEG法合成聚羧酸系减水剂生产流程图

Fig.4 Production flow chart of the polycarboxylic acid superplasticizer by APEG method

MPEG法^[16]包括酯化和聚合,主要过程是:MPEG与甲基丙烯酸(MAA)或丙烯酸(AA)等不饱和酸进行酯化反应,生成不饱和酯化大单体;然后以不饱和酯化大单体为原料,在引发剂的作用下与不饱和酸进行自由基共聚合合成聚羧酸系减水剂。其生产流程如图5所示。目前,有许多厂家采用过量的MAA或AA与MPEG酯化后直接聚合合成减水剂的方法。与APEG法合成的聚羧酸系减水剂相比,MPEG法合成的聚羧酸系减水剂具有更高的减水率,但存在酯化大单体收率较低(仅有70%左右),合成工艺相对复杂的问题。

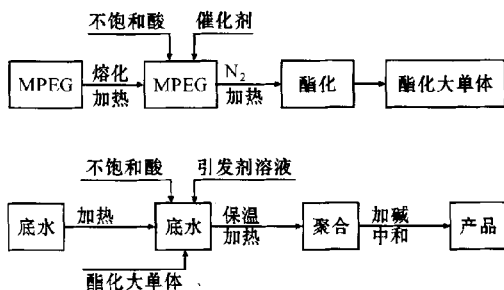


图5 MPEG法酯化生产流程图

Fig.5 Production flow chart of the polycarboxylic acid superplasticizer by MPEG method

TPEG法为近几年发展起来的一种新方法,它以TPEG和不饱和酸为主要原料,采用氧化还原体系引发的方式合成聚羧酸系减水剂。其生产流程如图6所示。采用此方法合成的聚羧酸系减水剂在掺量较低时,具有减水率高和保塑性好的特点,且对水泥的适应性强。

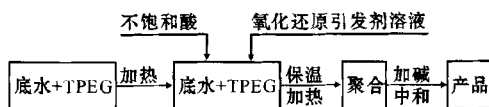


图6 TPEG法合成聚羧酸系减水剂生产流程图

Fig.6 Production flow chart of the polycarboxylic acid superplasticizer by TPEG method

4 聚羧酸系高性能减水剂的应用及发展趋势

随着国家对工程质量的重视和对环境保护要求的提高,绿色环保的聚羧酸系高性能减水剂的应用越来越广泛,其取代传统萘系减水剂的趋势越来越明显。

聚羧酸系高性能减水剂具有更高的减水率和较低的坍落度损失。使用聚羧酸系高性能减水剂后,在保证配制混凝土性能的前提下,可在混凝土中掺入更多的矿渣粉和粉煤灰替代水泥,从而节约大量的水泥。

目前,在几乎所有国家重大、重点工程中,尤其在高速铁路、核电、水利水电、海工、桥梁等工程中都已广泛使用聚羧酸系减水剂,其中包括上海磁悬浮列车轨道梁(低变形混凝土),金茂大厦、环球金融广场(超高层建筑)、东海大桥、杭州湾大桥(海洋环境,高性能混凝土)、广州珠江大桥、苏通大桥(清水混凝土)、三峡工程、官地水电站、溪洛渡水电站、锦屏水电站、京沪高速铁路、武广客运专线、海阳核电、石岛湾核电、青岛海湾大桥和东海大桥等^[17-18]。

虽然聚羧酸系减水剂在诸多工程中得到了广泛的应用,但还存在下列问题:(1)聚羧酸系减水剂与萘系减水剂复配后效果较差,限制了其使用范围^[19];(2)使用聚羧酸系减水剂配制高标号混凝土时,混凝土的粘度较大;(3)配制混凝土的砂子若含泥量高或石粉含量高时,使用聚羧酸系减水剂的效果不好;(4)由于聚羧酸系减水剂具有高的减水率,在工程应用时存在配制的混凝土质量波动性大,不易控制的问题^[20];(5)聚羧酸系减水剂是一种引气型减水剂,采用后加消泡剂的方法存在消泡剂分散不良的问题^[21]。

从聚羧酸系减水剂的分子结构设计出发,针对不同的工程问题,合成出专用的减水剂产品,是聚羧酸系减水剂的发展趋势。

参考文献:

- [1] 胡晓波,陈志源. 混凝土外加剂研究和应用现状及存在的几个问题[J]. 混凝土, 2001(11):23-24.
- [2] 张明,贾吉堂,郭春芳,等. 丙烯酸代替甲基丙烯酸酯化聚合合成聚羧酸减水剂的研究[J]. 化学建材, 2009,25(2): 37-39.

- [3] 姜玉,庞浩,廖兵.聚羧酸高效减水剂的研究和应用[J].化工进展,2007,26(1):37-41.
- [4] 郑国峰,鲁统卫,管西祝,等.聚羧酸高效减水剂的研究[J].化学建材,2002(6):42-45.
- [5] 巫辉,郭惠玲,雷家珩,等.聚羧酸系高效减水剂的合成及其作用机理研究[J].武汉理工大学学报,2006(9):18-21.
- [6] 李崇智,冯乃谦,李永德.聚羧酸类高性能减水剂的研究进展[J].化学建材,2001(6):38-41.
- [7] 姜玉,庞浩,廖兵,等.接枝聚羧酸系高效减水剂的研究[J].化学建材,2006,22(6):40-42.
- [8] 张明,段彬,贾吉堂,等.新型聚羧酸系高性能减水剂的合成研究[J].新型建筑材料,2010(3):84-87.
- [9] 陈明凤,张华洁,彭家惠,等.聚羧酸减水剂的合成与性能[J].混凝土,2005,21(2):53-55.
- [10] 张忠厚,方少明,阎春绵,等.含乙烯基苯磺酸钠单体聚羧酸减水剂的合成[J].化学建材,2004(6):53-56.
- [11] 胡国栋,游长江,刘志猛,等.聚羧酸系高效减水剂减水机理研究[J].广州化学,2003,28(1):48-53.
- [12] 李崇智,冯乃谦,牛全林.聚羧酸系减水剂结构模型与高性能化分子设计[J].建筑材料学报,2004,7(2):194-201.
- [13] 游长江,丁超,胡国栋,等.聚羧酸类高效减水剂的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2003,19(2):34-38.
- [14] 宋波,魏金尤.聚羧酸改性萘系高效减水剂的研究[J].混凝土,2003(4):45-47.
- [15] 沈军,傅乐峰,冯中军,等.聚醚基超塑化剂的合成及其性能研究[J].混凝土,2005(6):61-64.
- [16] 李崇智,冯乃谦,王栋民,等.梳形聚羧酸系减水剂的制备、表征及其作用机理[J].硅酸盐学报,2005,33(1):87-92.
- [17] 杨健英,SVEN M F A. RHEOPLU新改良聚羧酸醚类外加剂[J].混凝土,2004(9):18-22.
- [18] 吴慧华,叶信民.聚羧酸类高效减水剂SP-8CN在东海大桥工程中的应用[J].混凝土,2005(4):64-67.
- [19] 覃维祖.聚羧酸系高效减水剂的发展与应用[J].施工技术,2007,36(4):9-13.
- [20] 赵昕南.聚羧酸减水剂应用中的几点理解误区[J].化学建材,2007,23(6):47-48.
- [21] 卞荣兵,沈建.聚羧酸混凝土高效减水剂的合成和研究现状[J].精细化工,2006,23(2):179-182.

Development and application of the polycarboxylate high performance water-reducing agent

ZHANG Ming¹, GUO Chunfang²

1. Shandong Huawei Yinkai Building Materials Co., Ltd, Zibo 256410, China;

2. Shandong Silk textile Vocational College, Zibo 255300, China

Abstract: The development of water-reducing agents in concrete was summarized including the molecule structure, action mechanism, main synthesis methods and application status of the polycarboxylate high performance water-reducing agent. The problems in application and development trends of this type water-reducing agent are also proposed.

Key words: polycarboxylate water-reducing agent; development trend; application