

技术进展

聚羧酸系混凝土减水剂的研究进展及发展趋势

苏瑜^{1,2,3}, 庞浩^{1,2}, 蒋冰艳^{1,2,3}, 王斌^{1,2}, 廖兵^{1,2}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650;

2. 中国科学院纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 详细介绍了聚羧酸系混凝土减水剂的分子结构、作用机理、制备方法及其性能的影响因素。简要概述了国内外聚羧酸系混凝土减水剂的研究进展, 并提出了今后聚羧酸系混凝土减水剂的发展方向。

关键词: 减水剂; 聚羧酸系; 混凝土

中图分类号: TQ172.46

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0014-04

Research progress and development trend of polycarboxylate type superplasticizers

SU Yu^{1,2,3}, PANG Hao^{1,2}, JIANG Bing-yan^{1,2,3}, WANG Bin^{1,2}, LIAO Bing^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The chemical structure, function mechanism, preparation methods and properties of the polycarboxylate type superplasticizers are reviewed in detail. The research progress in the polycarboxylate type superplasticizers at home and abroad is pointed out. Its development trend is proposed as well.

Key words: superplasticizer; polycarboxylate; concrete

混凝土减水剂根据发展历程可分为3代。第一代减水剂(20世纪30年代):木质素磺酸盐类及松香酸钠、硬脂酸皂类等减水剂。其减水率低,有一定缓凝和引气作用,超掺严重影响混凝土性能。第二代减水剂(20世纪60年代):萘系、三聚氰胺系等减水剂。其减水率高,不引气、不缓凝,增强效果好,超掺对混凝土性能影响不大,但添加这类减水剂的混凝土坍落度损失大,而且所用的萘、甲醛、三聚氰胺等原料对人体及环境有害。第三代减水剂(20世纪80年代):聚羧酸系减水剂。其具有掺量低,减水率高,混凝土坍落度损失小且不引起明显缓凝,水泥适应性好,有害成分含量低,适宜配制高性能混凝土等特点^[1]。

在众多系列的减水剂中,聚羧酸系减水剂由于具有显著的优点,目前已成为科技含量最高、综合性能最优、应用前景最好的一类混凝土减水剂。

1 组成及结构

聚羧酸系减水剂由含羧基的不饱和单体与其他成分接枝共聚而成。所用的不饱和单体主要有:(甲基)丙烯酸及其酯、不饱和酸及其酸酐、烯烃及其衍生物(醚、醇、磺酸盐等)、苯乙烯及其磺酸盐等。

聚羧酸系减水剂分子呈梳型结构,主链为疏水的碳氢链,侧链可引入具有亲水性的羧基、磺酸基、酯基及长聚醚链等。其化学结构如图1^[2]所示。

实际聚羧酸系减水剂的化学结构只由图1中某些部分组成。聚羧酸系减水剂根据其化学结构的不同被分为4代,依次为:甲基丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物、烯丙基醚共聚物、酰胺/酰亚胺型聚羧酸系减水剂和两性型聚羧酸系减水剂^[3]。

收稿日期:2011-01-19

基金项目:中科院与广东省合作项目(2009A091100008)

作者简介:苏瑜(1987-),女,硕士生,020-85231289,suyu0426@163.com;廖兵(1967-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事具有特殊结构的高聚物水基微乳液的研究及高性能高聚物纳米复合材料研究,通讯联系人,020-85231289,liaobing@gic.ac.cn。

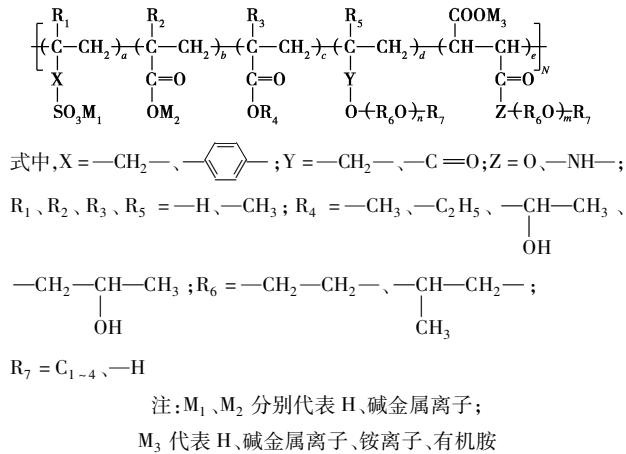


图1 聚羧酸系减水剂的化学结构示意图

2 作用机理

2.1 静电斥力作用和空间位阻作用^[4]

水泥加水拌合后,由于水泥颗粒间存在引力作用会形成絮凝结构,使10%~30%的拌合水被包裹于其中,不能参与自由流动,失去润滑作用,影响混凝土拌合物的流动性。加入减水剂后,减水剂分子会定向吸附于水泥颗粒表面,其带有的阴离子基团会使水泥颗粒表面形成双电层,令水泥颗粒带上同种电荷,产生静电斥力,促使水泥颗粒相互分散,致使水泥的絮凝结构解体,释放出被包裹的水分,从而有效地增加混凝土拌合物的流动性。

减水剂分子中的长聚醚侧链具有亲水性,可以伸展于水溶液中,减水剂分子吸附于水泥颗粒表面后,会在所吸附的水泥颗粒表面形成有一定厚度的亲水立体层。当水泥颗粒相互靠近到达一定距离时,亲水立体层产生重叠,于是在水泥颗粒间产生空间位阻作用,阻碍水泥颗粒的凝聚,使混凝土的坍落度得到很好的保持。

2.2 润滑作用

减水剂分子中带有极性亲水基,如—COOH、—OH、—NH₂、—SO₃H、(—O—R—)_n等,这些基团通过吸附、分散、润湿、润滑等表面活性作用,为水泥颗粒提供分散性及流动性^[5]。减水剂具有的亲水作用,可使水泥颗粒表面形成具有一定机械强度的溶剂化水膜,这不仅可以破坏水泥的絮凝结构,而且可以提高水泥颗粒表面的润湿性,为水泥颗粒与骨料颗粒间的相对运动提供润滑作用,使新拌混凝土和易性更好。另外,减水剂分子主链具有亲油性,减水剂的吸附可以降低水泥颗粒的固液界面能,降低体系总能量,提高分散体系的热力学稳定性,有利于

水泥颗粒的分散^[6]。

2.3 引气隔离“滚珠”作用^[6]

减水剂能降低液气界面张力,具有一定的引气作用。在混凝土拌合物中加入减水剂后,减水剂分子不仅可以吸附排列于水泥颗粒上,也可以定向排列在混凝土拌合物产生的气泡上,使气泡带上与水泥颗粒相同的电荷,并在气泡表面形成一层水化膜,让气泡与气泡间、气泡与水泥颗粒间均产生静电斥力,气泡在隔离水泥颗粒的同时,还起到滚珠和浮托作用,有利于水泥颗粒、骨料颗粒间的分散与滑动,提高混凝土的和易性。

2.4 其他作用

—COOH与Ca²⁺的配合作用,使得减水剂能“捕捉”体系中的Ca²⁺,降低溶液中的Ca²⁺浓度,延缓Ca(OH)₂结晶的形成,减少C—H—S的形成,延缓水泥的水化,对水泥有缓凝作用^[7]。

另外,可在减水剂分子上设计引入一些支链,这些支链除了能提供空间位阻作用外,在一定条件下可以被慢慢切断,释放出具有分散作用的多羧酸,提高水泥颗粒的分散性,并有效控制坍落度损失,使减水剂具有缓释作用。

3 性能影响因素

3.1 分子结构对产物性能的影响

3.1.1 主链长度

主链长度主要取决于相对分子质量的大小。若聚合物的相对分子质量太小,主链过短,则所带负电基团过少,排斥力差,减水剂维持混凝土坍落度的能力不高;若聚合物的相对分子质量太大,主链过长,则不仅会发生一个减水剂分子与多个水泥颗粒吸附,产生凝聚导致流动性变差,还会屏蔽分子主链上发挥减水作用的功能基(如—COOH、—SO₃H等),从而使其分散性降低。通常,减水剂相对分子质量控制在10 000~100 000,多集中于50 000左右^[8]。另外,也需要控制分子质量分布^[2]。

3.1.2 聚醚侧链长度

聚醚侧链越短,水泥浆体流动性损失越快,在一定范围内,随着聚醚侧链长度的增加,减水剂的减水率和坍落度保持性都相应增加,但如果聚醚侧链过长,则侧链间就可能发生缠结,水泥颗粒间会形成桥连,导致水泥浆体的流动性变差^[2]。不同共聚单体减水剂的聚醚侧链长度对流动性的影响也不一致,对于(甲基)丙烯酸类减水剂,聚醚链越长,流动性越好;但对于马来酸酐类减水剂,聚醚链越短,

流动性越好^[9]。

3.1.3 各种基团

聚羧酸系减水剂分子中的主导官能团是—COOH 和—SO₃H。—COOH 具有减水、缓凝和保坍作用,其含量增加有利于提高减水剂的减水率、混凝土的保坍性和抗裂性,但含量过高,会使减水剂分散性明显下降;—SO₃H 具有高减水作用,但多数—SO₃H 单体聚合活性较低,并有链转移作用,添加量过大会造成减水剂主链过短,且未反应的磺酸单体会与减水剂分子发生竞争吸附导致分散性降低。

羟基、酰胺基、腈基、胺基、酯基等官能团具有引气、分散、增稳等作用,也可增加减水剂的流动性保持能力。其中,在一定范围内酯基含量提高,减水剂的保坍性能也相应提高,但随酯基引入量的加大,引气性也将急剧增加,气泡体积迅速增大,反而不利于保坍作用。适当引入丙烯酰胺单体有利于增大水泥的净浆流动度并减小经时损失^[9]。

总之,在减水剂分子上引入强极性基团并尽量使其在主链上分布均匀,可以提高减水剂对水泥颗粒的分散性。引入一定量的弱极性、非极性基团可以加大减水剂流动性保持力。

3.2 其他条件对减水剂性能的影响

体系中 SO₄²⁻ 的含量对减水剂的性能也有影响,主要是由于 SO₄²⁻ 比减水剂更容易吸附在水泥表面,所以它的存在直接影响减水剂的吸附性,从而使减水剂的性能受到影响^[10]。

另外,水泥的水化反应对分散性也有影响^[10],不同水泥的水化反应历程不同,使得同种减水剂对不同水泥会产生不同效果;对于同种水泥,等量添加、直接添加与延缓添加也会得到不同的分散效果。

4 制备方法

4.1 大分子单体直接共聚法

先通过酯化反应制备出具有聚合活性的大分子单体(如甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯),然后采用溶液聚合的方法与其他单体共聚制备聚合物。由于该法工艺简单,单体选择范围广,产物分子结构的可设计性好,主链和侧链的长度可通过活性大分子单体的制备和共聚反应的反应物比例及反应条件控制等优点,应用最为广泛。但该法反应控制较难,酯化反应制备大分子单体效果的好坏直接影响到最终减水剂产品的质量,因此就涉及到不饱和大单体的分离纯化,而且聚合物分子质量的控制也较难^[11]。

4.2 聚合后功能化法

先制备出一定相对分子质量的聚羧酸,然后采用已知相对分子质量的聚醚通过酯化反应对聚羧酸进行接枝。该法存在的主要问题包括聚羧酸与聚醚的相容性不好,使酯化操作困难,酯化水分会使体系出现相分离,且现有的聚羧酸产品种类和规格有限,要调整减水剂分子组成和分子质量较困难等^[12]。

4.3 原位聚合与接枝

聚合与酯化同步,以聚醚作为羧酸类不饱和单体的反应介质,在羧酸类不饱和单体发生聚合的同时发生酯化反应。该法避免了聚合后功能化法中聚羧酸与聚醚相容性不好的问题,制备工艺简单,生产成本低;但产物分子结构设计比较困难,主链一般也只能选择含羧基的单体,否则接枝会很困难,而且该接枝反应为可逆反应,体系中含大量的水,所以接枝率低且反应不易控制^[11]。

5 国内外研究状况

5.1 国外研究进展

国外对聚羧酸系减水剂的研究,无论是在新型系列减水剂的开发应用方面,还是在作用机理等理论研究方面均领先于国内。日本是最先开始研发聚羧酸系减水剂的国家,在这方面的的发展也最为迅速。1981 年日本 Nippon Shobubai 公司和 Master Builders Technology 公司开始研制聚羧酸系减水剂,并于 1986 年首先把产品投入市场。此后,日本的聚羧酸系减水剂快速发展,至 1998 年底日本聚羧酸减水剂系列产品已经占有较高性能 AE 减水剂的 60% 以上^[13],到 2001 年聚羧酸系减水剂用量在减水剂产品总量中已占到 80% 以上^[14],近年来其用量更是占到高性能减水剂的 90%^[15]。1997 年 Tanaka 等^[16]采用甲氧基聚乙二醇单不饱和酯与不饱和酸共聚,并加入少量环氧乙烷-环氧丙烷共聚物,所合成的产品具有良好的性能。2003 年 Etsuo Sakai 等^[17]从理论上分析介绍了日本应用的 3 种梳型减水剂的分子结构对分散性、分散保持性及水泥与减水剂相容性的影响,这对聚羧酸系减水剂的理论研究及工程应用都有重要指导意义。现在日本生产的聚羧酸系减水剂品种、型号及品牌已名目繁多。欧美国家近年来也开始注重对聚羧酸系减水剂的研究开发,在这方面也发表了不少文章。Flatt 等^[18]研究了水泥水化历程对聚羧酸系减水剂使用效果的影响,将所添加的减水剂分为 3 个部分:被夹带包裹无分散效果的部分、被吸附起分散作用的部分及游离

于溶液中的部分。Plank 等^[19]研究了聚羧酸系减水剂与缓凝剂之间的竞争吸附,总结出具有相似化学结构的添加剂的吸附规则,这对聚羧酸系减水剂与其他添加剂的相容性及添加剂的选择有一定指导意义。Flatt 等^[20]通过原子力显微镜检测硅酸钙水合物表面上梳型共聚物特有的位阻效应,定量给出了表面覆盖率、位阻层厚度等相关性质与梳型共聚物分子结构的关系。

5.2 国内研究进展

我国在聚羧酸系减水剂方面的研究起步较晚,20世纪90年代中后期才开始,工业化生产与应用开始于21世纪初期,但到目前为止,国内在减水剂的生产应用方面还是以萘系为主,聚羧酸系减水剂的生产应用还不是很广泛。为此,不少科研人员在这方面做了许多工作,也取得了一些成果。王凌伟等^[21]用马来酸酐和聚乙二醇合成单酯,再与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酸共聚制得减水剂,讨论了共聚反应条件对减水剂性能的影响。唐林生等^[22]采用甲氧基聚乙二醇衣康酸单酯为大单体合成减水剂,其减水效果比用甲氧基聚乙二醇马来酸单酯和甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯为大单体合成的减水剂的减水效果要好。寿崇琦等^[23]用偶氮三氰基戊酸为引发剂,用甲基丙烯磺酸钠、烯丙基聚氧乙烯醚与甲基丙烯酸叔丁酯为原料,接枝共聚合成两端带有羧基的主链,再通过缩合反应,在两端接上超支化聚酰胺-胺,最终得到了超支化型聚羧酸减水剂,添加该减水剂的水泥净浆流动度最高达到了315 mm。随着科研的进行,我国聚羧酸系减水剂的研发水平与生产应用水平均获得了很大提高,近年来,国内生产聚羧酸系减水剂的厂家也逐渐增加,有些公司的产品质量已接近国外产品水平,并开始得到推广应用,聚羧酸系减水剂的应用也相应从过去的重大工程、重点部位的应用向一般重大工程、普通工程应用发展。

6 今后的研究方向

聚羧酸系减水剂今后的研究方向可能集中在以下几个方面:作用机理研究方面(如减水剂在水泥表面的吸附形态、吸附量及其与减水剂效果的关系)、分子设计方面(如不同种类基团的引入、各基团所占比例及分布)、合成工艺优化方面(如通过研究加料条件、反应条件等使产物性能最优、成本最低,绿色环保)、检测表征手段方面(如酯化物分子结构、减水剂分子结构、减水剂性能等的表征)、物

理改性及复配方面(如减水剂与减水剂的复配、减水剂与其他添加剂的复配)等。

7 结语

聚羧酸系减水剂的研究已成为混凝土外加剂研究中的一个热点问题,随着聚羧酸系减水剂的作用机理、结构与性能的关系等研究日益深入,合成工艺日趋成熟,聚羧酸系减水剂将会越来越广泛地应用到各种工程中。聚羧酸系减水剂工业的发展不仅推动整个混凝土材料的发展,而且将推动我国城市建设及经济的快速发展。

参考文献

- [1] 王子明. 聚羧酸系高性能减水剂——制备、性能与应用[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2009.
- [2] 姜玉,庞浩,廖兵. 聚羧酸系高效减水剂的研究和应用[J]. 化工进展,2007,26(1):37-41.
- [3] 孔祥明,曹恩祥,侯珊珊. 聚羧酸减水剂的研究进展[J]. 混凝土世界,2010(11):28-37.
- [4] Uchikawa H, Hanehara S, Sawaki D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(1):37-50.
- [5] 杜丽娟. 聚羧酸系减水剂研究[J]. 现代商贸工业,2009(6):270-271.
- [6] 卫爱民,韩德丰. 聚羧酸系混凝土高效减水剂的作用机理及合成工艺现状[J]. 混凝土,2008(8):69-72.
- [7] 杨斌. 聚羧酸减水剂机理及应用[J]. 广西质量监督导报,2010(6):42-44.
- [8] 周志威,吕生华,李芳. 聚羧酸系高效减水剂的研究进展[J]. 化学建材,2006,22(4):34-38.
- [9] 张振,苏明阳,杨晴,等. 聚羧酸系高效减水剂的研究现状及发展趋势[J]. 天津化工,2009,23(2):4-7.
- [10] 胡国栋,游长江,刘治猛,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.
- [11] 马军委,张海波,张建锋,等. 聚羧酸系高性能减水剂的研究现状与发展方向[J]. 国外建材科技,2007,28(1):24-27.
- [12] 毛建,王钧,杨小利,等. 聚羧酸系高性能减水剂研究现状与发展[J]. 国外建材科技,2005,26(1):4-6.
- [13] 王东云,靳林,阮雪莲. 聚羧酸类高效减水剂研究进展及应用[J]. 广东化工,2009,4(36):83-86.
- [14] 张桂祥,黄建国. 聚羧酸系高性能减水剂及其发展趋势[J]. 山西建筑,2010,36(12):160-161.
- [15] 莫祥银,景颖杰,邓敏,等. 聚羧酸盐系高性能减水剂研究进展及评述[J]. 混凝土,2009(3):60-63.
- [16] Tanaka Yoshio, Ohta Akira, Tahara Hideyuki, et al. Fluidity control of cementitious compositions; US,5661206[P]. 1997-08-26. [http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser? Sect1 = PTO2&Sect2 = HITOFF&p = 1&u = % 2Fnetacgi% 2FPTO% 2Fsearch-adv. htm&r = 1&f = G&l = 50&d = PALL&S1 = 05661206&OS = PN/05661206&RS = PN/05661206](http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fnetacgi%2FPTO%2Fsearch-adv.htm&r=1&f=G&l=50&d=PALL&S1=05661206&OS=PN/05661206&RS=PN/05661206).

(下转第27页)

- [21] 贵州西洋肥业有限公司. 一种多养分缓释尿素的制备方法: 中国, 200910102573. 4[P]. 2009-10-14.
- [22] Bajpai A K, Giri A. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemical[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 53: 125-141.
- [23] Abd El-Mohdy, H L. Water sorption behavior of CMC/PAM hydrogels prepared by γ -irradiation and release of potassium nitrate as agrochemical[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(10): 1094-1102.
- [24] Liu M Z, Liu R, Zhan F L, *et al.* Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization[J]. *Polym Int*, 2007, 56(5): 729-730.
- [25] Teodorescu M, Lungu A, Stanesco P O, *et al.* Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(14): 6527-6534.
- [26] Bajpai A K, Anjali G. Water sorption behavior of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(3): 271-279.
- [27] 肖强, 张大道, 王玉军, 等. 纳米材料胶结包膜型缓/控释肥料特性及对作物氮素利用率与氮素损失的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2008, 14(4): 779-785.
- [28] 陈娟, 毛小云, 王德汉, 等. 控释肥的物理-生化复合控释技术及其效果研究[J]. *华中农业大学学报*, 2009, 28(3): 300-305.
- [29] 张丽莉, 武志杰, 陈利军, 等. 包膜与氢醌结合对尿素释放及水解的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(3): 1112-1117. ■

(上接第 17 页)

- [17] Sakai Etsuo, Yamada Kazuo, Ohta Akira. Molecular structure and disperson-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2003, 1(1): 16-25.
- [18] Flatt R J, Houst Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31: 1169-1176.
- [19] Plank J, Winter Ch. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38: 599-605.
- [20] Flatt R J, Schober I, Raphael E, *et al.* Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 845-855.
- [21] 王凌伟, 王飞镭, 郭宝春, 等. 共聚型马来酸酐系减水剂的制备与结构性能的研究[J]. *材料导报*, 2010, 24(5): 33-36.
- [22] 唐林生, 张国政, 李小丽, 等. 新型聚乙二醇接枝聚羧酸减水剂的制备[J]. *混凝土*, 2010(2): 74-77.
- [23] 寿崇琦, 徐小伟, 初永杰, 等. 超支化型聚羧酸减水剂的合成[J]. *混凝土*, 2010(1): 55-57. ■

拜耳材料科技携手北京大学光华管理学院 共同促进学术交流与人才培养

2011年3月28日,拜耳材料科技与北京大学光华管理学院就学术交流和人才培养签署了谅解备忘录,以持续培养中国的本土高端人才。

根据此次合作项目,拜耳将在北京大学光华管理学院招收的2011年秋季入学的两年制MBA双学位课程的学生中挑选6名学生并向其提供奖学金。拜耳材料科技此次提供的奖学金总额高达180万元,包括6名学生第一年在北京大学光华管理学院、第二年在法国高等商学院或德国WHU商学院学习的学费和往返机票。奖学金获得者还有机会在完成学业后在拜耳工作。此外,拜耳和北大光华管理学院还将开展一系列学术交流活动。届时,拜耳将派高级管理人员到光华做演讲;光华管理学院也将组织资深教授为拜耳员工做讲座,以此增进拜耳员工和北大师生之间

的交流,为培养中国未来的高级人才做贡献。

这是拜耳材料科技和北大光华管理学院的第二次合作。早在2007年,拜耳材料科技就曾为光华管理学院的两名优秀MBA学生提供奖学金,现在他们都已加入拜耳,并在工作中表现出色。

中国经济蓬勃发展的大背景下,明日商界之星的发展和培养需要校企通力合作,在学术培养过程中融入实务操作。正是基于此愿景,拜耳在中国先后与数所高校开展合作,其中包括:与上海交通大学合作创办“名材班”,在北京大学化学学院、山西大同大学分别设立奖学金,在北京大学和上海交大分别举办2010商业策划大赛,与同济大学汽车学院签署谅解备忘录共同推动中国汽车行业的不断创新。(童志勇)