

水泥混凝土聚合物外加剂研究进展 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/457/2021_2022__E6_B0_B4_E6_B3_A5_E6_B7_B7_E5_c58_457058.htm 摘要:主要综述了水泥聚合物外加剂的发展进程和分类，并对混凝土外加剂的发展方向作了展望。 关键词:水泥混凝土，聚合物外加剂 水泥混凝土外加剂是一种在混凝土搅拌过程中掺入，用以改善混凝土性能的物质，其掺量一般不大于水泥质量的5%(特殊情况除外)[1]。它是现代高性能混凝土不可缺少的组分之一，是混凝土改性的一种重要技术和方法。掺少量外加剂既可显著改善新拌混凝土、砂浆、水泥浆的性能(不增加用水量提高和易性，调节凝结时间，减小泌水和离析，改善渗透性和可泵性，减小坍落度损失率等)，又可改善硬化混凝土、砂浆、水泥浆的性能(延缓或减小水化热，加速早期强度的增长，提高抗压、抗弯或抗拉强度，提高防冻性、防渗性和防锈性，增强抗干缩、抗碱集料反应的能力等)[2]。混凝土外加剂按其主要功能可分为四类:(1)调节或改善混凝土拌和物流变性能的外加剂；(2)调节混凝土凝结时间、硬化性能的外加剂；(3)改善混凝土耐久性的外加剂；(4)改善混凝土其它性能的外加剂。按化学组成可分为三类:(1)无机化合物外加剂；(2)有机化合物外加剂包括小分子有机物和聚合物表面活性剂；(3)有机物和无机物复合外加剂[3]。本文仅就聚合物类混凝土外加剂进行分类综述。 1 水泥混凝土聚合物外加剂 水泥混凝土外加剂中，聚合物表面活性剂占有极其重要的作用。它们是有一定的相对分子质量范围的、可溶于水的、离子型或非离子型的碳链或杂链的聚合物，可明显分为亲水部分和疏水部分。它们

中的绝大多数对水泥具有分散作用，因而常用作混凝土减水剂。

1.1 普通减水剂

普通减水剂是在混凝土水灰比不变的情况下能提高和易性；或相同和易性时可降低混凝土用水量并能提高水泥石强度的外加剂。普通减水剂基本效能是：减水率大于5%（一般小于10%）；3天、7天的抗压强度提高10%以上，28天抗压强度提高5%以上。早在本世纪30年代初，美国就已使用亚硫酸盐纸浆废液制备木质素磺酸盐作为混凝土减水剂。40年代和50年代，与木质素系减水剂具有同等效果的各种普通减水剂的开发和研究工作已开始发展起来。根据文献资料检索，到目前为止，常见的用做普通减水剂的聚合物有：(1)木质素磺酸盐及其改性物[4~7]。(2)高级多元醇及其衍生物。该类减水剂主要包括磺化多糖[13]、纤维素及其衍生物如纤维素硫酸酯、纤维素醚[14~15]等。它们又具有较强的缓凝作用，故常归类为缓凝减水剂，其综合性能优于木质素磺酸盐。(3)腐殖酸及其衍生物[a:0腐殖酸是含有酚羟基、羧基、簇基、甲氧基等多种活性基团的有机化合物，具有亲水性、阳离子交换性和高吸附能力等特点，是一种阴离子表面活性剂。腐殖酸减水剂一般以草炭、风化煤为原料制备，其主要品种有腐殖酸钠、磺化腐殖酸、硝酸氧解化腐殖酸等。(4)聚丙烯酸盐及其共聚物[9]。(5)聚氧烷烯醚及其衍生物[4~12]，如壬基酚聚氧乙烯醚、高级多元醇聚氧乙烯醚[16]等。

1.2 高效减水剂

高效减水剂是本世纪60年代开发出来的减水剂。1962年，日本的服部键一等人将蔡磺酸甲醛高缩合物(聚合度 $n = 10$ 核体)用于混凝土分散剂；1964年已作为商品销售(日本花王石碱公司商品，商品名为玛依太以-蔡磺酸甲醛缩合物钠盐为主成分的高效减水剂)。1963年，联邦德国研制

成功三聚氰胺磺酸盐甲醛缩聚物；同时出现的还有多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物。由于这三种外加剂对水泥有强的分散能力，减水率高达20%—30%，而不同于普通的塑化剂(减水剂)，因而称为高效减水剂或超塑化剂。高效减水剂给混凝土带来了变革性的变化，促进了高强混凝土、流态混凝土和集中搅拌的商品混凝土的发展，已广泛用于制备自流平砂浆和混凝土、水下浇灌混凝土、宏观无缺陷混凝土和高性能混凝土等。近10年来，新型高效减水剂和超塑化剂的研究和开发进展很快。国内外高效减水剂已形成两大类：一是合成型单组分高效减水剂，二是复合型多组分高效减水剂。合成型单组分高效减水剂主要有以下一些类别：1.2.1 聚烷基芳基磺酸盐A效减水剂(PI(NS)) (1)聚次甲基烷基萘磺酸钠，简称烷基萘系减水剂。(2)萘成酸甲醛缩合物系，简称萘系高效减水剂。(3)聚次甲基萘磺酸钠，即萘系减水剂，亦称稠环芳烃磺酸盐甲醛缩合物。(4)芳香族氨基磺酸聚合物，即氨基成酸系，例如：氨基苯成酸—苯酚-甲醛共缩聚物、苯酚磺酸盐—经甲基化三聚氰胺—甲醛共缩聚物等。(5)苯及其衍生物磺酸盐甲醛缩聚物；(6)聚乙烯基苯磺酸盐(7)苯乙烯和。一甲基苯乙烯共聚物磺酸盐 1.2.2 水溶性树脂系高效减水剂 (1)磺化聚氰胺甲醛缩合物，亦称水溶性蜜胺树脂系(MS)；(2)氧布树脂成酸钠，亦称古玛隆树脂系(GS)；(3)在脲醛树脂中引入羧基和(或)成羧基后获得的水溶性树脂；(4)在三聚氰胺与甲醛缩聚物中引入羧基后获得的水溶性树脂。 1.3 引气剂、引气减水剂和引气高效减水剂 早在本世纪30年代，美国、日本、英国等就已使用引气剂，而木松香精翻过程中的副产品文沙树脂成为最早获得专利权的混凝土引气剂，一直沿用到现在。由于引气剂

使握握土工程的寿命特别是在冻融作用下的使用寿命显著延长，因而它们对混凝土作为一种耐久的建筑材料起着不可替代的作用。

1.3.1 引气剂和引气减水剂

引气剂和引气减水剂的主要功能是：(1)引入大量微小且独立、封闭的小气泡，通过这些气泡的滚动浮托作用，使混凝土的和易性大大提高。(2)增大水泥浆的塑性粘度、对水泥顺位的润湿分散和未硬化水泥浆中气泡的移动与再分布等因素可显著降低混凝土拌和物的泌水沉降与离析，从而提高抗渗性能以及与抗渗性能有关的混凝土的抗化学侵蚀作用、抗中性化作用。(3)减水作用。(4)显著提高混凝土的抗冻触性。等等。常见的引气剂和引气减水剂主要有：

- (1)阴离子系：木质素磺酸盐、松香热聚物、文沙树脂等。
- (2)阳离子系：烷基醇聚氧乙烯醚硫酸钠等。
- (3)非离子型：烷基苯酚聚氧乙醚、烷基醇聚氧乙烯醚、聚乙二醇等。
- (4)两性型：蛋白质盐类。

1.3.2 高效引气减水剂

高效引气减水剂近几年来开发出来的减水率高、保坍性能好，并有一定的引气作用的高效减水剂。它不仅保持了高效减水剂减水率高的优点，而且还克服了高效减水剂保坍性差的缺点，从而使混凝土的各项性能(特别是耐久性)得到进一步改善。因此高效引气减水剂特别适用于长距离输送的商品混凝土、高强混凝土、泵送混凝土和高性能混凝土。日本在高效引气减水剂研制、开发和应用方面居于世界领先地位。高效引气减水剂都是复合型外加剂，一般由三大部分组成：

- (1)高减水部分如改性木质素磺酸盐及其衍生物、改性萘磺酸盐缩合物、烷基萘磺酸盐缩合物、改性密胺树脂等。
- (2)保坍部分如氨基磺酸系减水剂、经基竣酸盐及聚竣酸盐系减水剂、徐放型反应性高分子及特殊高分子表面活性剂等。
- (3)引气部分如合成高

分子引气剂(阴离子表面活性剂)、松香类引气剂等。其中徐放型反应性高分子是一种不溶于水的反应性微细粒子，在混凝土碱性介质中，在OH⁻离子的作用下分解，慢慢转化为水溶性高分子化合物，并吸附在水泥粒子表面，产生强电场斥力，使水泥粒子不断处于被分散状态，减少坍落度经时损失。特殊高分子表面活性剂(包括聚羧酸系分散剂)是分散作用很强的聚合物电解质，在水泥粒子表面呈环状、引线状和齿轮状吸附，使水泥粒子间的静电斥力呈立体的交错纵横式，立体的静电斥力的电位经时变化小，宏观表现为分散性更好，坍落度经时损失小。同时，在水泥粒子之间形成一层立体障碍，以阻止粒子的碰撞凝聚，从而保持分散性。

1.4 琪建酸系[PC] 蔡系和密胶系等高效减水剂赋予新拌混凝土较好的流动性和强度，对于现场搅拌，基本上能满足需要，但用于商品混凝土中，普遍存在着坍落度损失过大的问题。多年来，科研和生产部门采用把减水剂与缓凝剂的复合物掺入混凝土以使坍落度损失有所减缓，但仍未根本上解决问题。聚羧酸系减水剂的问世，使高流动、低坍落度损失混凝土的制备得以实现。近年来，通过“分子设计”合成聚羧酸系高性能减水剂并探讨其结构与性能之间关系的研究非常活跃。聚羧酸系物质由于其分子结构特性具有如下优点:低掺量发挥高效塑化效果、坍落度保持性好、水泥适应性广、减水效率高、分子构造上自由度大、合成技术多，因而高性能化的余地很大。

1.4.1 分类 聚羧酸系高性能减水剂主要是通过各种乙烯基类单体的共聚合反应获得，必须在聚合物分子链上引入对水泥颗粒具有分散作用的基团，即羧酸(及其盐)基(-COOM)；磺酸(及其盐)基(-SO₃M)、-OH；聚氧烷烯基如(

—CH₂CH₂O—)等。聚羧酸系高性能减水剂的应用性能与分子结构的关系密切:相对分子质量、各重复单元的比例、侧链的长短、极性基团的种类及数目(如—COOM/—SO₃M)等对其应用性能会产生很大的影响。综合文献报道,该类减水剂可分为以下两大体系:(1)丙烯酸系:不饱和丙烯酸及其衍生物(如醋、酞按等)的均聚物和它们与其它可共聚单体(主要是不饱和羧酸及其衍生物,烯炔及其衍生物如不饱和脂基磺酸盐、乙烯基苯磺酸盐、磺化共扼烯炔等)的二元或多元共聚物。(2)马来酸系:马来酸If或马来酸盐与其它可共聚单体(包括可共聚烯炔如苯乙烯,乙烯基苯磺酸盐,烯丙基磺酸盐,烯丙基聚氧烷烯基醚,不饱和羧酸及其衍生物等)的二元或多元共聚物。

1.4.2 作用机理

聚羧酸系高性能减水剂对水泥具有显著的塑化效果和具有良好的保坍性能,其作用机理表现在以下几个方面:(1)缓凝作用。(2)在水泥颗粒上吸附,极性亲水端朝向溶液,多以氢键与水分子缔合,再加上水分子之间的氢键缔合,构成了水泥微粒表面的一层水膜,阻止水泥颗粒的直接接触,起到了润滑作用。(3)更为重要的是聚羧酸系减水剂分子在水泥颗粒表面的立体吸附层结构,聚羧酸系减水剂大分子在水泥颗粒表面的吸附状态呈环状、引线状和齿轮状吸附(多数呈现齿型),使水泥粒子间的静电斥力呈立体的交错纵横式,立体的静电斥力的电位经时(随时间增长)变化小,宏观表现为分散性更好,坍落度经时损失小。(4)聚羧酸系接枝共聚物电位绝对值比蔡系(NS)和三聚氰胺系(MS)减水剂的低,要达到相同的分散状态时所需要的电荷总量不如NS及MS多,即掺量相同时,接枝共聚物对水泥粒子的分散效果更好。

2 复合外加剂和外加剂复合技术

进入90年代后,几乎所有

的外加剂商品都是复合外加剂，单一成分的外加剂已难以满足现代混凝土的各种需要。应用多种外加剂的优化，取长补短，可以调节和改善混凝土的综合性能，从而满足不同工程的需要。

2.1 外加剂复合以改善混凝土的工作度 减水机理

研究表明，通过三种作用能够减少混凝土用水量，或保持相同的水灰比，增加其流动性，即：(1)分散作用(塑化剂)；(2)初期水化抑制作用(缓凝剂)；(3)引气作用(引气剂或引气减水剂)。通过外加剂的复合，可使不同减水作用“叠加”，可以进一步提高减水效果，减低坍落度。另外，无机电解质离子的正负水合现象，也可影响水泥浆的塑性。

2.2 外加剂复合以改善水泥石的强度

要提高新生水泥石的强度，必须降低表面能，增加液相离子过饱和程度，降低液相粘度，增加温度和延长反应时间。采用复合外加剂，可综合起到上述作用，从而加速晶胚生成速度和结晶过程，调节结构之间键的生成类型，使水化晶体之间的作用以离子-离子键为主，从而以一定的方式影响水泥石强度增长的动力学。例如：掺具有促凝和早强作用的无机盐，可增加离子交换过程、增加液相离子过饱和程度，促进水化完善；掺具有分散减水作用的表面活性剂，可以降低表面能和液相粘度，减少结合水量和降低水灰比而增加成键比例，提高水泥石的密实性和强度。

2.3 外加剂复合以提高混凝土材料的耐久性

上述水泥石强度和密实性的提高是提高混凝土材料耐久性的重要方面。另外，孔结构也影响混凝土复合材料的强度、抗渗性、抗冻性等。故应调整混凝土的孔结构以提高其耐久性。其中最有效的办法是应用复合外加剂调整混凝土的孔结构。例如：掺少量的引气剂，可使混凝土含气量达到4%—6%，产生大量直径为0.1—300的气泡，

气泡间隔系数在200 μm 以下，使混凝土具有较好的抗冻性。同时，掺入高效减水剂不仅可以起到减水增强作用，还可使水泥石的孔隙率保持在较低的范围，使无害孔明显增多。

3 展望

混凝土外加剂今后发展的方向主要表现在：(1)混凝土外加剂复合技术和复合理论的研究。研究各功能性外加剂的协同作用机理、结构与性能关系和相互优化配置等；研究如何将外加剂复合并用之于混凝土材料，提高混凝土材料的强度、工作性能和耐久性，其意义重大。(2)各种单一型功能性外加剂的基础性研究及其开发。混凝土外加剂的复合离不开各单一型功能型外加剂这一坚实的物质基础。单一型功能型外加剂研究主要朝着以下几个方向：(a).从结构与性能的关系出发，采用“分子设计”手段，研制新型高效且具备一定综合性能的单一型外加剂；(b).从废物利用和环境保护角度出发，利用工农业副产品研制物美价廉的外加剂；(c).对现有常用的外加剂进行改性，改变其分子结构(包括分子量范围、功能基的数目和种类等)，以获得性能更优、使用范围更广的外加剂品种。近十年多来，世界各国包括我国都在研制高性能混凝土[4]。高性能混凝土将成为跨世纪的新材料。而发展高性能混凝土的关键之一是高效多功能外加剂的研制和应用。因此，为了满足不同工程的需要，研制新型高效多功能的混凝土添加剂不仅具有重大的现实意义，而且还具有广阔的发展前景。

100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com