



黎思幸, 练继建

(天津大学 水利水电工程系, 天津 300072)

【摘要】 概述了高效减水剂及其主要类型和在水工混凝土中的应用现状,对国内外仍广泛应用的萘系高效减水剂、氨基磺酸盐系、聚羧酸系等新型高性能减水剂以及复合型高效减水剂的主要特性、作用原理和合成或生产工艺进行了介绍,为突出新型高效减水剂的特点,将减水剂的减水率和混凝土坍落度保留功能相结合,引入了“有效减水率”的概念,并通过氨基磺酸盐系减水剂实例验证了其技术特点,还根据高效减水剂的研究发展及其在水工混凝土中的应用等方面的经验,指出了水工混凝土用高效减水剂的发展方向。

【关键词】 高效减水剂; 高性能减水剂; 水利水电工程; 应用

中图分类号: TV424

文献标识码: B

文章编号: 1000-0860(2002)05-0040-03

目前,我国水利水电工程中几近100%的水工混凝土掺用着各种类型的减水剂,其应用率与工业与民用建筑、道路桥梁工程等行业相比是较高的,但与其他工程领域外加剂的研发势头相比,针对水利水电工程特点的新型外加剂的研究工作却显得不足,因此需要在进一步普及应用技术的同时,继续加强水工混凝土外加剂的新品开发。

1 高效减水剂及其主要品种

1.1 萘系高效减水剂

高效减水剂主要有如下作用:在保持混凝土水灰比及稠度的情况下显著降低混凝土的水灰比、使混凝土早强、增强;保持用水量不变,提高混凝土的稠度或流动性;保持混凝土强度(水灰比)不变,节约水泥。近十几年来,水工混凝土中使用的高效减水剂各品牌的成分主要是 β -萘磺酸甲醛缩合物高效减水剂,这种高效减水剂的减水率明显大于规范中12%的减水要求,其减水增强作用明显,基本不引气,也不影响混凝土的凝结、推广成本较低,因此常作为各类减水型复合外加剂的母体。

萘系减水剂呈棕褐色粉末,掺量为0.3%~1.5%,经济掺量为0.4%~0.75%,减水率为15%~25%。国内萘系减水剂的生产厂家较多,工艺流程均比较接近,但其反应控制条件略有差别,国内一些研究单位及厂家关于 β -萘磺酸甲醛缩合物高效减水剂的合成工艺如表1^[2]所列。

1.2 高性能减水剂

高效减水剂是伴随着混凝土性能的发展而向前发展的,随着混凝土的高性能化趋势,对高效减水剂也提出了更高的要求,主要体现在更高减水率、更优异的稠度保持功能等方面,而后者已经受到了工程界的重视,在经历了木质素磺酸盐、糖蜜类普通减水剂以及萘磺酸甲醛缩合物的发展过程后,业内技术人员

已开始了对高性能减水剂的深入研究。在诸多高性能减水剂研究成果中,最具有代表性的就是最新研制成功的芳香族氨基磺酸盐系、聚羧酸系高性能减水剂,而它们的高减水率和优异的保塑性特点也正是水工混凝土所需要的。

1.2.1 芳香族氨基磺酸盐系高效减水剂

芳香族氨基磺酸盐系减水剂是新开发出的一种高效减水剂,不仅减水率高(达25%~30%),而且具有独特的保塑作用,对凝结时间的影响不妨碍早期及后期强度的发展,由于这类减水剂碱含量很低,对防止混凝土碱集料反应、提高混凝土的耐久性也是非常有利的。

氨基磺酸盐聚合物减水剂主要以苯胺、浓硫酸、酚类化合物、甲醛以及其他助剂等为合成材料,工艺流程主要有两步:(1)氨基苯磺酸单体的合成,苯胺在155~160℃与硫酸的磺化反应,然后在更高温度下进行脱水重排转位;(2)共缩聚反应,氨基苯磺酸、酚类化合物、水和其他助剂按一定摩尔比,合适的pH值和温度条件下进行混合溶解,然后与甲醛进行共缩聚反应。

氨基磺酸盐系减水剂的作用原理为:氨基磺酸盐系减水剂高分子链结构呈齿轮或引线型,在水泥浆体内不仅可形成立体吸附,而且Zeta电位随时间降低也少,可使水泥粒子间的静电斥力呈现立体的交错纵横式,对水泥粒子间的凝聚作用阻碍较大,分散系统的稳定性较好,因此具有较强的分散减水作用和减少坍落度损失作用,而传统的萘系和三聚氰胺系减水剂的吸附状态则呈刚性平直横卧吸附,吸附量比较小,仅靠静电吸引,缺少立体保护能力,所以会有更快的解吸速率,其Zeta电位降低很快,静电平衡容易随水泥水化进程的发展受到破坏,使范德华力占主导,其分散作用持续的时间不长,水泥浆容易产生物理凝

收稿日期: 2001-07-30

作者简介:黎思幸(1965—),男,博士后研究员。



				合 成 工 艺 条 件						
				磺 化		水 解		缩 合		
				温度/°C	时间/h	温度/°C	时间/h	酸度/%	温度/°C	时间/h
NF	清华大学土木系	精 萘	1:1.3:1	160~163	2	110	0.5	30	95~100	2
SN-II	上海建研所	黑 萘	1:1.4:0.9	160~165	2	120	0.5	30~32	105(1.5 MPa)	3
FDN	武汉一冶建研所	工业萘	1:1.36:0.9	160~165	2.5			31~33	100~105	1.1
UNF	天津市建研所	工业萘	1:1.3:1	160~165	3	100	0.5		100~110	5

聚,坍落度经时损失快。

氨基磺酸盐系高效减水剂的生产条件容易控制,无“二废”,属环保型化工产品,其生产成本与目前开发的具备高减水和保塑性的高性能减水剂来说相对较低,因此相信不久将在水利水电工程和其他领域得到推广。

1.2.2 聚羧酸系高效减水剂

聚羧酸系减水剂是由丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸等不饱和羧酸与可聚合单体共聚而成的聚合物,如烯炔/顺丁烯二酸酐聚合物、苯乙烯/顺丁烯二酸酐共聚物、丙烯酸/顺丁烯二酸酐共聚物、丙烯酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物等。这些聚合物的特点是具有较高的减水效果,混凝土有较好的保塑性,坍落度损失小。由于羧酸系可聚合的合成单体较多,因此可利用的产物也很多,但其结构基本上是由羧基-COOH、磺酸基-SO₃H等活性基团与链基烯炔、聚丙烯酸酯链、聚醚链等在引发剂或分子调节剂作用下的共聚而成的高分子物质。

形成聚羧酸类减水剂高性能的原因主要在于这种化合物具有梳状分子结构,其主链上带有多极性较强的活性基团,而数量较多的侧链呈悬挂式与主链连接。这类减水剂与水泥粒子的吸附呈立体形态,溶剂化膜较厚,水泥粒子表面电荷电位增加,由于相同电荷的排斥作用,使水泥粒子不断处于被分散状态,从而维持其分散性。

聚羧酸类减水剂的掺量与萘系、氨基磺酸盐系减水剂相比相对较小,其减水作用非常突出(可达25%~35%),能有效减少或防止新拌混凝土的坍落度损失。这种高性能减水剂目前国内已有成功研究,鉴于其合成成本较高,未能在工程上得到推广应用。但考虑到其掺量、减水率、保塑功能等综合效益,仍不失为优选的高性能混凝土减水剂。相信通过进一步的优化材料选择、分子设计、工艺控制和降低成本后,聚羧酸类减水剂将会逐渐为工程界所接受。

1.3 复合型高效减水剂

用于改善混凝土性能的外加剂组分很多,各种组分又往往具有不同的作用机理和功能。水工混凝土往往要求外加剂具有减水、引气、缓凝、抗离析泌水等综合性能,而复台型高效减水剂则是实现水工混凝土多功能及高性能的一条重要途径。

不同的外加剂组分由于化学成分和结构上的差异具有不同的作用机理,为了达到有效地提高混凝土性能的目的,可以将不

同品种的外加剂按剂量合理搭配,以体现互补关系和叠代效应,从而使混凝土外加剂各组分取长补短,协同发挥作用。对不同类型的外加剂进行配合试验时发现,因所用组分的不同其配合效果有很大差异,通过配合方式得到的复合剂可达到多种功能的相容与平衡,不仅性能有较大的改善而且造价低廉,能有效地克服单一品种外加剂性能的不足及不经济性等缺陷。复合的最终效果一般可实现三元复合>二元复合>单掺减水剂,如将萘系减水剂与水钙复合(0.5%FDN+0.20%MG),减水率可由18%增加到23%,保塑、引气作用也有所改善,混凝土的和易性得到提高;将萘系减水剂与保水剂、一种或几种缓凝剂复合可以任意调节初凝时间,方便夏季混凝土的施工;将萘系减水剂与具有立体吸附效果的氨基磺酸盐系或聚羧酸系减水剂复合不但可实现高减水率,还能有效缓解坍落度损失较快的问题,如文献[4]报导的采用减水率为20%的萘系FDN(掺量0.5%)与减水率为11%的含有羧基和聚乙氧基的羧基共聚物(掺量0.1%)进行复合,减水率可达29%。

基于功能性的要求,单纯型的高效减水剂在水工混凝土中应用较少,而复合型高效减水剂在水工混凝土中的应用则占有绝对的份额。复合的方式一部分是工程施工时按预定的组分进行配掺,如普定碾压混凝土拱坝使用了建-I(萘系)、木钙、糖蜜和DH9引气剂四复合外加剂,减水率达28%,而主要的方式还是外加剂厂家按照工程的需要进行配方优化和生产,这样也更利于工程现场使用和管理。

2 高效减水剂的“有效减水率”概念

高效减水剂的主要功能就是减水、分散、塑化作用,为了综合体现高效减水剂的分散、塑化作用,笔者认为将新拌和混凝土用水量、坍落度与保塑性结合起来看待更能体现高效减水剂的综合效应。现引入“有效减水率”的概念予以解释,其定义为:将掺用减水剂的混凝土历经拌和、运输、摊铺等工序后临浇筑时刻的坍落度值(或稠度)达到与基准混凝土的坍落度(以机口新拌混凝土坍落度为基准)相等时的混凝土用水量与基准混凝土用水量进行对比计算所得的减水率称为“有效减水率”。试验时可采用将混凝土静停进行近似模拟来测定坍落度的历时变化,下面举例给予说明。

如表2所列是高温条件下萘系减水剂和氨基磺酸盐系减水剂的对比试验结果,表中掺0.70%萘系减水剂的混凝土用水量



序号	减水率/%					有效减水率/%	坍落度/cm	
	1	2	3	4	5		初始	60 min (或浇捣时刻)
1	270	80	218	696	1144		9.5	0
2	270	80	175	705	1150	N0.70+缓凝剂0.07	19.7	9.5
3	270	80	167	713	1163	N1.2+缓凝剂0.07	23.4	10.0
4	270	80	160	720	1174	AW0.70+缓凝剂0.05	26.6	10.2

注:(1)N表示萘系高效减水剂,AW表示氨基磺酸盐系高效减水剂;(2)编号1为基准混凝土,基准参照坍落度为9.5cm;(3)气温30~32℃

为175 kg/m³时坍落度为17.4 cm,经过60 min后下降为9.5 cm,实际减水率约为19.7%;而增加萘系减水剂掺量至1.2%,并调整混凝土的用水量为167 kg/m³,混凝土的初始坍落度为16.5 cm,60 min后为10.0 cm,具有有效减水率为23.4%,而掺用0.7%的氨基磺酸盐系高性能减水剂的混凝土坍落度经过60 min后仍可基本保持原坍落度。按照“有效减水率”概念,其有效减水率为26.6%。从上述分析可以看出,“有效减水率”体现出了高性能减水剂在新拌状态时的初始减水率和其稠度的时间效应,因此方便用于对高效减水剂性能的评价。

由于掺用高性能减水剂,混凝土的延时施工易操作性好,与之相对应的是机口混凝土稠度就可以尽量减小,即可以充分降低混凝土的单位用水量,而且由于稠度的保持性优良,对简化施工管理、保证施工质量同样具有重要意义。高性能减水剂主要是针对已受到重视的高性能混凝土而开发的。在水利水电工程领域主要适用于水工大坝远距离运输混凝土、抗裂防渗混凝土、泵送混凝土、碾压混凝土VC值保持、变态混凝土浆液改性剂、堆石坝面板混凝土、高抗磨蚀混凝土、水下灌注混凝土和水下分散混凝土等方面。

3 水工混凝土用高效减水剂的发展方向

随着水利水电工程建设规模、施工技术的革新,在混凝土的施工工艺、施工质量、技术性能和经济性等方面都将会有更新更高的要求。为了保证混凝土具有满意的流动性、和易性、保塑性、缓凝性、低水化热、低造价、高强度、高性能等方面的性能以及实现更好的技术经济效益,必须继续做好如下方面的研究

和推广应用工作。(1)加深对减水剂在混凝土中的重要性的认识,积极普及高性能混凝土的知识,结合工程需要开展应用技术研究、进行应用技术成果交流,扩展混凝土减水剂应用范围;(2)利用不同外加剂组分在性能上的叠加、互补关系进行多功能复合型高效减水剂的研究;(3)通过高性能减水剂进一步改善混凝土的长期性能、提高混凝土耐久性,延长水工建筑物的寿命;(4)开展混凝土新型高效减水剂作用机理的研究,注意

吸收国外新技术成果,培养化工建材复合型科学技术人才,研究开发外加剂新品种。

4 结 语

高效减水剂已成为水工混凝土中的不可缺少的第六种组分。实践表明,使用高效减水剂对降低工程造价、改进混凝土的性能起到了非常重要的作用。而且更高性能的新型减水剂的采用则是混凝土技术进展和提高性能的简易而必要的手段。因此对体现高减水、高保塑、利于施工管理的高技术水平减水剂的开发和推广显得非常重要。随着我国近年来对高性能混凝土的研究和应用的日趋重视,有必要将新型高效减水剂作为水工混凝土材料的一个重要课题,在理论研究、新品种开发及其应用方面开展攻关,并相应制定出高性能减水剂专用的技术规范,以进一步推动我国水工混凝土的技术进步。

参 考 文 献

- [1] 黄兰台,黄其兴,吴中孚等.混凝土外加剂浅说[M].北京:中国建筑工业出版社,1984.
- [2] 孙伯标等.混凝土工程新技术与材料[M].吉林科学技术出版社,1998.
- [3] 周广德.新型聚羧酸系混凝土流化剂[J].化学建材,1995增刊.
- [4] 卜荣兵,姜国庆.新型高效保塑剂的合成与应用[J].化学建材,1998,(6).
- [5] 陈宗卿,王月容,杨家修.肯定碾压混凝土结构设计介绍[J].碾压混凝土技术动态,1993,(1).

(责任编辑 陈小敏)

·简 讯·

中国研制成功海水淡化新技术

中国科研人员最近研制成功“高效膜法海水、苦咸水淡化技术”,标志中国海水淡化技术取得突破性进展。这项新技术是由中国科学院长春应用化学研究所研制成功的。据科研人员介绍,这项技术运用高性能反渗透复合膜进行纯水、高纯水制备和污水处理,为解决水资源短缺,改善水质提供了科学高效的方法。

目前,以反渗透为主的膜技术已成为国际处理海水、苦咸水的主导技术,其核心技术是高脱盐、高透水和高耐氧的反渗透膜和膜组件。20世纪80年代,美国等国已经开发出这项技术,并

垄断了国际市场,对其他国家实行技术封锁。中科院长春应用化学研究所在“国家重点科技攻关计划”支持下,于1989年开始“高效膜法海水、苦咸水淡化技术”的研究工作。研究人员突破了传统研究思路,在国际上率先提出了反渗透复合膜的性能主要决定于复合膜的超薄功能层的理论假设,把研究重点放在复合膜的界面上,开创了多种方式的界面化学、物理处理技术。中国已将此项技术列入重点高新技术产业,并已经与企业合作,开始产业化。

(摘自“水信息网”2002年4月23日)