

聚羧酸系高性能减水剂的研究现状及发展趋势

缪昌文, 冉千平, 洪锦祥, 徐 静, 周栋梁

(江苏省建筑科学研究院有限公司, 江苏 南京 210008)

摘 要: 首先简要回顾了减水剂的发展历程, 综述了聚羧酸减水剂的结构和应用情况。然后分别从吸附-分散、胶体化学和界面化学角度, 系统总结和分析了聚羧酸减水剂的构效关系和作用机理的最新研究进展。最后, 根据目前研究和应用中存在的问题及将来发展的需求, 提出了今后的发展方向。

关键词: 混凝土; 聚羧酸减水剂; 构效关系; 作用机理

中图分类号: TV43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2009)11-0036-10

Present Situation and Developmental Trends of Polycarboxylate-Type Superplasticizers

MIAO Changwen, RAN Qianping, HONG Jinxiang, XU Jing, ZHOU Dongliang
(Jiangsu Research Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 210008, China)

Abstract: The history of the development of superplasticizers was reviewed, and the structure and application of polycarboxylate-type superplasticizers were introduced. From the perspectives of dispersion-adsorption, colloid chemistry and interface chemistry, the latest developments in research of the relationship between molecular structure and its performance, as well as the mechanism of polycarboxylate-type superplasticizers, were summarized and analyzed. Finally, considering the problems appeared in study and application, and the requirement for concrete development, the new trends of developing polycarboxylate superplasticizers market were discussed.

Key words: concrete; polycarboxylate-type superplasticizers; relationship between molecular structure and its performance; mechanism

1 前 言

化学外加剂是降低水泥用量、提高工业废渣利用率、实现混凝土高耐久性和性能提升最有效、最经济、最简便的技术途径, 是制造现代混凝土的必备材料和核心技术, 也是混凝土向高科技领域发展的关键材料^[1-3], 被认为是继钢筋混凝土、预应力钢筋混凝土之后的混凝土技术的第 3 次突破。

减水剂作为化学外加剂中最重要成员之一, 它对现代混凝土的发展起到了不可替代的作用。自 20 世纪 60 年代日本和联邦德国相继开发出了 β -萘磺酸甲醛缩合物和三聚氰胺甲醛缩合物超塑化剂, 俗称高效减水剂, 由此引发了世界范围内的高效减水剂的研究、开发和应用的热潮。这类传统聚电解质类减水剂, 包括萘系、三聚氰胺系、氨基磺酸盐系和木质素磺酸盐系等, 对新鲜混

凝土具有较好的工作性, 并持续发展和应用了 30 余年, 至今仍占有一定市场份额, 但是, 由于自身结构和分散作用机理的局限性, 使得它们存在一系列如坍损大、收缩大、环境不友好等几乎无法克服的问题^[4]。

然而人们解决问题和开发新产品的努力一直没有停止过, 高分子合成技术的发展加快了新型高效减水剂的开发, 20 世纪 80 年代初日本率先成功研制了聚羧酸系减水剂。新一代聚羧酸系高效减水剂克服了传统减水剂一些弊端^[5-7], 具有掺量低、保坍性能好、混凝土收缩率低、分子结构上可调性强、高性能化的潜力大、生产过程中不使用甲醛等突出优点, 是高性能混凝土外加剂的发展方向和世界性的研究热点。

本文全面总结了聚羧酸系减水剂主要分子结构、构效关系、作用机理等方面的最新研究进展, 并提出了今后的发展方向。

2 聚羧酸系减水剂的结构、合成及应用

聚羧酸系高性能减水剂定义为由含有羧基的不饱和

收稿日期: 2009-09-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(2009CB623200)

通信作者: 缪昌文, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师

单体和其他单体共聚而成,是使混凝土在减水、保坍、增强、收缩及环保等方面具有优良性能的系列减水剂,它的结构目前主要指 20 世纪 80 年代后发展起来的由带有羧酸基团的主链和聚醚侧链而构成梳形分子结构(见图 1)。

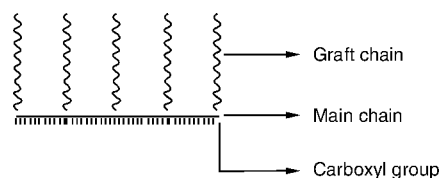


图 1 聚羧酸系高性能减水剂分子结构示意图

Fig. 1 The schematic illustration of molecular structure of polycarboxylate high performance superplasticizer

从国内外发表的研究论文和公开的专利^[5-10]来看,根据其主链结构的不同可以将聚羧酸系高效减水剂产品分为两大类:Ⅰ类以丙烯酸或甲基丙烯酸为主链,接枝不同侧链长度的聚醚(表 1 a-c);Ⅱ类以马来酸酐为主链接枝不同侧链长度的聚醚(表 1 d-e)。

目前,国内外市场上聚羧酸类产品的主要区别也就在于:①主链化学结构及长度;②侧链种类、长度及接枝密度;③离子基团含量;④分子量大小及分布等几个方面。由此可见,聚羧酸分子结构上自由度大,制造技术上可控制的参数多,高性能化的潜力非常大。由于受到构效关系的认知程度及合成工艺方面的限制,其它新型高性能和功能型产品还鲜有面市。

就应用方面来看,目前聚羧酸减水剂已在世界范围内推广开来。据报道,日本聚羧酸外加剂使用量已占有高性能外加剂产品总量的 80% 以上,北美和欧洲也占了 50% 以上。在我国,聚羧酸系减水剂已成功应用仅在三峡大坝、苏通大桥、田湾核电站、京沪高铁等国家大型水利、桥梁、核电、铁路工程,并取得了显著的成果,总结了一些宝贵经验,同时也发现了一些问题:①高温环境下保坍性不足;②温度敏感性强,同种聚羧酸减水剂在不同季节施工,混凝土保坍性相差甚远;③功能性产品较少,很难满足超高、超长距离混凝土泵送、负温施工、超早强混凝土的制备以及混凝土高耐久等要求;④粘度高,在高掺合材、低水胶比混凝土配制中,混凝土粘度高,不利于施工;⑤对砂石集料的含泥量敏感性强。

当然,这些问题并非无法克服,由于聚羧酸分子结构上自由度大,制造技术上可控制的参数多,如果对其聚羧酸构效关系和作用机理拥有足够的认识,就可以根据工程性能需要,采用现代分子裁剪技术,设计并合成理想的共聚物分子结构。

表 1 聚羧酸系高性能减水剂的主要种类和化学结构

Table 1 The chemical structure of polycarboxylate superplasticizer

Type	Chemical structure
	<p>(a)</p>
Ⅰ	<p>(b)</p>
	<p>(c)</p>
	<p>(d)</p>
Ⅱ	<p>(e)</p>

3 构效关系

普遍认为,在水泥体系中,聚羧酸减水剂主链上羧酸根等离子性基团吸附在水泥颗粒表面,而聚醚侧链伸展到溶液中,提供强大的空间位阻,从而实现对水泥粒子的分散。因此,聚羧酸系减水剂的性能取决于其化学结构,深入研究其构效关系对发展高性能聚羧酸减水剂和实现建筑业的可持续发展意义非凡,及时地总结国内外最新研究成果,对今后该类产品的深入研究、制备和应用具有一定的指导性作用。

3.1 结构与吸附

减水剂在水泥颗粒表面产生吸附是其发挥良好分散性能的前提,也是产生其它界面物理化学作用的基础。

聚羧酸减水剂在水泥及其水化产物上的吸附量、吸附层形态是决定分散性能的关键。聚羧酸系减水剂由离子型主链和非离子型聚醚侧链组成,因此其吸附特性也主要取决于主链中离子基团种类、含量和侧链长度。目前关于结构与吸附性能的关系,国内外已有不少研究报道,但由于聚羧酸系减水剂分子结构的多样性、测试手段的局限性和吸附表征方法的不一致性,没有统一适用的结论,甚至不同学者得出的结论相互矛盾。

G. Ferrari 等人^[11]系统研究了甲基丙烯酸酯体系中羧酸和羧酸酯摩尔比(0.6~6.3)对吸附性能的影响规律,结果表明,摩尔比对聚羧酸减水剂吸附影响很大,其最佳比例为1~3。T. A. Bürge^[12]也发现低离子聚合物比高离子聚合物在水泥离子表面吸附更少,但分散性能更好。F. Winnefeld^[13]等人和其他学者^[14]也得到了相类似的结论。

国内冉千平等人^[15]固定了聚羧酸减水剂侧链的长度,并将聚合物分子量控制基本一致,研究了主链不同电荷密度与吸附之间的关系(图2)。研究结果表明,聚羧酸减水剂在水泥粒子上的吸附量随着酸酯比的增加而升高,但是并不是越高越好。由图2可以看出,聚羧酸减水剂在水泥粒子表面的最大吸附量出现在酸酯比为4,

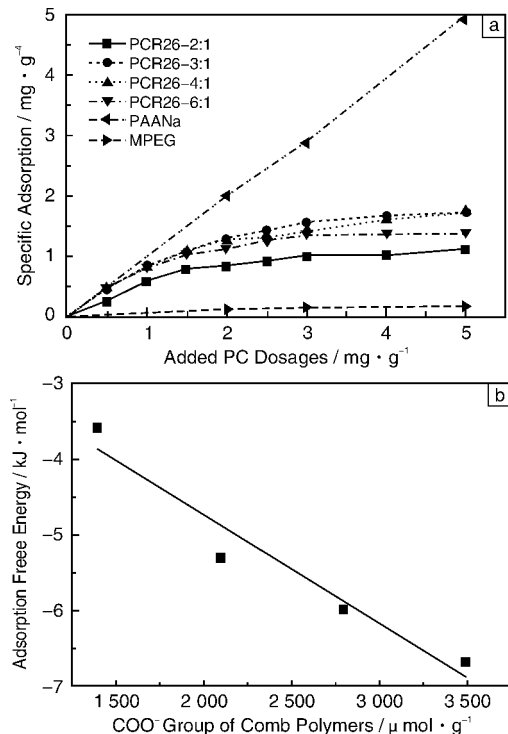


图2 聚羧酸外加剂主链电荷密度对吸附行为的影响:
(a)等温吸附, (b)吸附自由能

Fig. 2 Effect of charge density of polycarboxylate superplasticizer on adsorption behavior: (a) isothermic adsorption and (b) adsorption free energy

而不是酸酯比最大值6(图2a),且吸附自由能随羧酸基团含量增加而增大(图2b)。王子明^[16]也得出了类似的结论,认为过多的吸附基团不能带来更多的吸附反而会引起吸附的降低。事实上,共聚物中主链中羧酸基团的含量还会通过影响分子构象,从而影响吸附行为。当羧基增大到一定程度,由于分子构象蜷曲,羧基被埋在聚合物内部,没机会与水泥粒子表面接触,吸附量反而下降。

关于侧链长度对吸附的影响,不同学者也得出了不同的结论。K. Yamada 等人^[8]认为聚羧酸减水剂分子中侧链长度增加会逐渐降低吸附量(图3a)。A. Zingg^[14]研究不同侧链长度的聚羧酸减水剂分子在 C-S-H 上的吸附却发现,长侧链聚合物(PCE102-6)比短侧链聚合物(PCE23-6)吸附量要大(图3b)。事实上,共聚物中侧

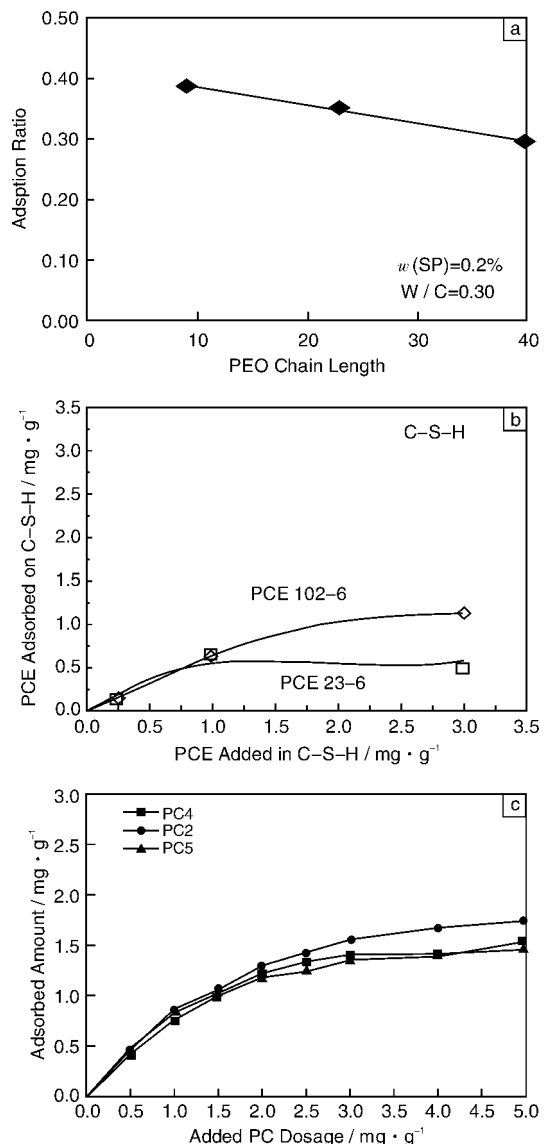


图3 聚羧酸侧链长度对吸附的影响

Fig. 3 Effects of the side length of superplasticizer on the adsorption

链长度对吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)的影响是矛盾的两个方面,一方面侧链长度增加,主链中含有的羧酸根离子重量降低,吸附的分子个数会减少,吸附量降低;另一方面,侧链长度增加,侧链分子的重量增加,如果吸附的分子个数相同,吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)应该增大。不同学者得出矛盾的结论主要是主链中吸附基团含量(摩尔比或 $\mu\text{mol COO}^-/\text{g polymer}$)和吸附量(mg/g 或吸附率或 mol/g)的表达式不一致造成的。冉千平^[17]固定了不同侧链长度共聚物中羧酸基团含量($\mu\text{mol COO}^-/\text{g polymer}$),研究了侧链长度对吸附量的影响(图 3c)。研究发现,侧链长度对吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)没有明显的影响,但会对吸附的分子个数(mol/g)发生影响。

此外,共聚物分子量的大小也会直接影响其在水泥颗粒界面的吸附性能。对于梳形共聚物体系,当化学成份固定时,共聚物分子量大小主要取决于主链的聚合度,从而影响了吸附性能。K. Yamada 等人^[8]和 G. Ferrari 等人^[11]研究发现,高分子量的聚合物优先吸附在水泥颗粒上, F. Winnefeld^[13]等人也得出相同的结论。共聚物主链分子高,则分子所带的离子型吸附基团就多,因此不但吸附快,而且吸附量大。冉千平^[15]等人通过研究等温吸附、盐效应以及漫反射红外谱图也认为聚羧酸减水剂与水泥颗粒间为静电相互作用,并提出了其吸附模型(图 4)。因此梳形共聚物主链中吸附基团含量、侧链长度或分子量大小等参数对吸附的影响,其最终都归结于分子中吸附基团含量的影响。

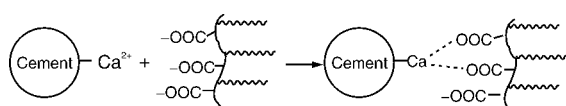


图 4 聚羧酸减水剂在水泥颗粒上的吸附模型

Fig. 4 Adsorption model of polycarboxylate superplasticizer on cement particle

3.2 结构与分散

聚羧酸减水剂分散水泥团聚体主要是空间位阻效应^[5-8,18-22],因此聚醚侧链的长短和接枝密度等因素对空间位阻效应,从而对分散性能起到至关重要的作用。

目前国内外关于最佳链长说法不一,不同主链体系具有不同的最优接枝侧链。M. Kinoshita 等人^[19]用 3 种不同长度 PEO 侧链的梳形聚羧酸聚合物进行分散性能研究,结果表明,具有短链的梳形共聚物,由于其主链长,侧链短,分子呈卷曲结构,其构象充分舒展需要一定的时间,所以它需要较长的混合时间才显示出一定的分散性,但后期流动度损失较小。具有长侧链的共聚

物,由于主链短,分子比较伸展,可以在很短的时间内被水泥颗粒吸附,显示出很好的分散性能,但流动性保持能力有限。K. Yamada^[8]和 L. Schober^[20]等人在侧链长度方面也做了大量的研究工作,其结果基本上与 M. Kinoshita^[19]等人相一致。A. Ohta 等人^[21-22]针对 3 种不同分子结构的聚羧酸梳形共聚物进行了研究(环氧乙烷聚合度 $n=0 \sim 20$),对于 3 种不同体系都得到了相似的结论,认为接枝侧链长度 $n=12$ 分散性能最优,并对主链和侧链的长度以及接枝密度等高分子的结构与混凝土的分散性、分散性保持、凝结等的关系进行了报道(见表 2)。

表 2 结构因素对分散以及分散保持的影响

Table 2 Effect of structural factors on dispersibility and retention of dispersibility

Dispersibility	Structural factor		
	Relative chain length of trunk polymer	Relative graft length	Relative number of grafts
Low dispersibility and short dispersibility retention	Long	Short	Large
High dispersibility	Short	Long	Small
Long dispersibility retention	shorter	Long	Large

也有部分学者提出并不是长侧链就一定具有很好的分散能力,还必须取决于主链的化学性质。T. Nawa^[23]研究结果却发现:EO 链长对流动性的影响要依赖于主链化学特性,马来酸酐基共聚物中,EO 链越短,流动性越好;然而对于(甲基)丙烯酸基梳形共聚物,EO 链越长,流动性才越好。且链长延迟水化程度也明显依赖于主链。对于马来酸酐基共聚物,EO 链越短,水化延迟程度急剧增加,相反对于(甲基)丙烯酸基共聚物,水泥水化基本上不受 EO 链长的影响。E. Sakai^[24]发现,短主链长支链好于长主链短支链,太田晃^[22]也得出了相似的结论。对于马来酸酐主链体系的梳形共聚物,EO 链越短分散性越高,和 T. Nawa 等人^[23]的研究结果相一致。

国内目前对梳形共聚物外加剂也展开了大量研究。刘长春^[25]研究了(甲基)丙烯酸主链体系的梳形共聚物,认为侧链聚醚分子量为 1 150 较为合适(即 $n=25$)。陈明凤等人^[26]研究了不同的侧链长度共聚物的性能,认为侧链聚合度为 $n=23$ 时合成产品性能最优。张孝兵^[27]认为侧链聚醚分子量为 400 时初始流动性最好。童代伟^[28]认为侧链聚醚链长对水泥净浆初始流动度及

混凝土减水率影响均较小,但会对混凝土坍落度、混凝土强度等指标产生影响。向建南等^[29]研究了马来酸酐接枝大单体与甲基丙烯酸的共聚物,认为侧链聚合度为 $n=12$ 时分散性能最好,李永德^[30]也有同样的看法。但王国建^[31]指出只有当侧链聚醚链长 n 大于15时才能提供较有力的立体位阻作用,分散效果更好。冉千平等^[18]通过研究多种长度侧链在不同水灰比下的分散能力,用流变学方法研究了掺减水剂后浆体的剪切应力等流变性能,研究认为,在低水胶比条件下,长侧链共聚物的分散性能要优于短侧链,而在高水灰比条件下,它们之间并没有明显的区别。

按照空间位阻理论推算^[17,21],当聚醚侧链长度 n 达到23后,侧链长度增加,由于侧链分子构象卷曲,其提供的位阻效应基本上不再增加。不同学者得出不同的结论,根本原因在于都是假设添加的共聚物全部吸附在水泥颗粒上,且都能提供分散作用。事实上,不同结构的共聚物,其吸附行为截然不同,添加的共聚物不可能全部吸附,还有部分共聚物被水化产物所掩埋^[33]。另外,吸附在水泥颗粒界面上的共聚物的构象也会影响其分散效果^[34-36]。因此不用结构的共聚物分散效能的大小是由吸附基团数量和侧链长度二者共同决定的。

3.3 吸附与分散

聚羧酸减水剂提供的分散作用大小主要是与吸附的共聚物相关联。被吸附在水泥颗粒表面的共聚物产生静电排斥力和空间位阻效应,从而导致了良好的分散性能。虽然有很多关于吸附量与分散性能的关系的研究报道,但这些研究得到的结论却相当矛盾^[16,32]。有些研究结果^[32]表明减水剂在水泥上的吸附量越大,分散性越好(图5a);同时发现了相反的现象^[32],指出在外加剂掺量相同的条件下,减水剂在水泥上吸附量越大,溶液中剩余的减水剂越少,分散性越差(图5b)。

聚羧酸高效减水剂在水泥-水悬浮体系中可分为3部分^[33](图6),并且各部分所起的作用各不相同。第1部分穿插在水泥水化产物中或者参与到水化产物的形成(OMP),其作用是改变了水化产物的形貌;第2部分吸附在水泥颗粒或水化产物表面形成了吸附层,这部分减水剂对水泥颗粒起分散作用;第3部分减水剂残留在溶液中,这部分减水剂与吸附层之间保持动态平衡,并随时补充由于水泥水化等因素消耗的高效减水剂,主要对分散保持作用(保坍)性能其重要作用。因此可以认为,高效减水剂对水泥具有分散作用的基础是形成一定厚度的有效吸附层^[34-36]。

已有研究证明^[34-36],减水剂对水泥分散作用产生影响的是吸附层厚度与吸附层结构,而并不是吸附量。

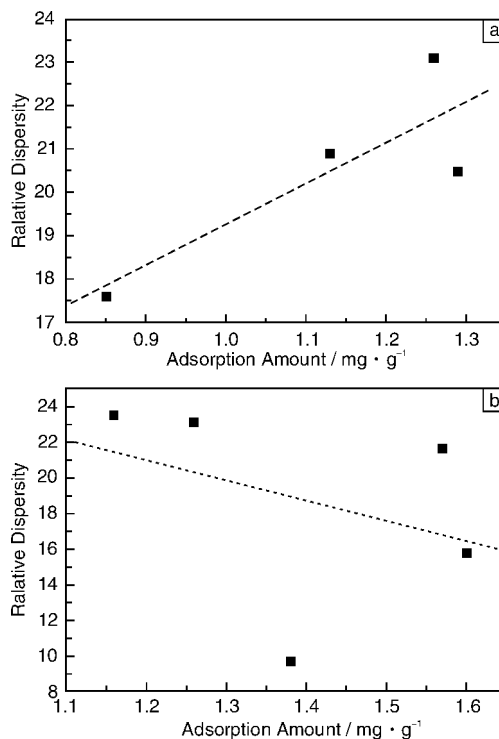


图5 聚羧酸减水剂在水泥颗粒界面的吸附量和分散度之间的关系: (a)阴离子型梳形共聚物, (b)两性离子型梳形共聚物

Fig. 5 Influence of adsorbed amount of polycarboxylate superplasticizer on dispersion ability of cement paste: (a) anionic type comb-like copolymer and (b) amphoteric comb-like copolymer

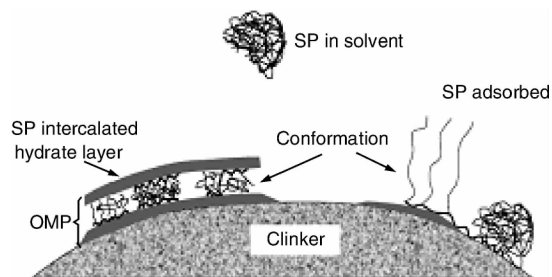


图6 聚羧酸减水剂(SP)在水泥-水系统中外加剂存在的3种形态

Fig. 6 Three reservoirs of superplasticizers in cement-water system: intercalation of SP, adsorption of SP, and SP remaining in solution (OMP = organomineral phase)

减水剂分子在加入到水泥体系以后,会出现嵌入到水泥水化产物中的现象,此时测定的吸附量与实际水泥颗粒表面的减水剂吸附层厚度没有相关性。部分已经吸附在水泥粒子表面的减水剂分子被水泥水化产物掩埋,则在表面上起分散作用的有效吸附层厚度很小。

目前尚没有直接测量梳形共聚物在水泥颗粒表面吸附层厚度的方法。国外有人^[36]采用原子力显微镜测定吸附高效减水剂后表面高度差的方法得到高效减水剂的

吸附层厚度,但样品表面平整度很难达到试验要求;也有人采用带探针的俄歇电子能谱^[37]或 X 射线光电子显微镜^[38]测定厚度方向上的元素分布,由此推测出吸附层厚度,样品处理和试验位置的选取等非试验因素的影响对试验结果有很大的影响,试验可靠性需要进一步研究。

4 作用机理

目前减水剂的作用机理基本上可以分为 3 类:静电排斥机理、空间立体效应机理和 Depletion 理论。传统的萘系、三聚氰胺系等缩聚型减水剂的作用机理基本比较清晰,已经形成了以“吸附- ζ 电位(静电斥力)-分散”为主体的静电斥力理论(图 7 a)^[37-38]。梳形共聚物分散剂的 ζ 电位很低,甚至不能逆转水泥悬浮体系的电荷性能,但却在极低的掺量下表现出优异的分散性能,显然以 DLVO 理论为基础的静电斥力学说无法解释这一结果,大都认为其高的分散性主要是由于空间位阻效应引起的(图 7 b)。根据现有空间位阻理论推测,侧链越长分散性能应该会越高,但有学者研究发现^[18],部分短侧链共聚物也显示出了良好的分散性能,这预示着对于侧链长度较短而主链上离子基团含量较高的梳形共聚物,其产生的静电排斥能不能忽略,这说明纯粹的空间位阻理论不足以完全解释聚羧酸减水剂在水泥体系中的作用机理。

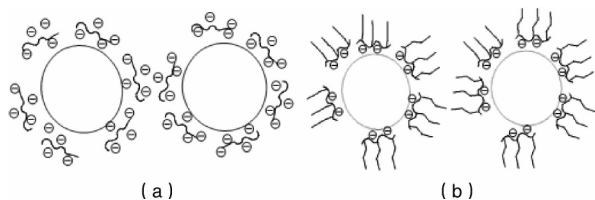


图 7 减水剂的分散机理示意图:(a)传统减水剂,(b)聚羧酸减水剂

Fig. 7 The schematic illustration of dispersion mechanisms of superplasticizers: (a) conventional superplasticizers and (b) polycarboxylate superplasticizer

也有学者认为^[39-45]:水泥粒子的分散作用主要是由于高效减水剂吸附在水泥粒子表面而产生的静电斥力(V_{elect})、高分子吸附层的相互作用产生的空间位阻效应(V_{steric})及水分子的润湿作用而引起的。减水剂在水泥体系中的作用机理目前已经证实不是用每一种理论能够完全解释的,所以必须综合多种机理进行综合分析。在水溶液介质中,静电排斥和空间位阻是同时共存的,分散性能的好坏是由体系中总位能(V_T)大小决定的。只是在不同的条件下是哪一种起决定作用而已,而另一种可以忽略不计。对于大多数梳形共聚物,其静电排斥效应

可以忽略不计,其总位能可由式(1)计算。

$$V_T = V_{\text{vdw}} + V_{\text{steric}} \quad (1)$$

冉千平^[17]通过理论计算考察不同侧链长度对总位能曲线的影响(图 8),在侧链吸附密度相同的情况下,侧链越长,空间位阻效应越大,当侧链 n 超过了一定程度后,总位能 V_T 增加的速率变慢,由于侧链的回转半径并不是随侧链分子量的增加不断增加,增大到一定程度后,分子构象会发生蜷曲,即侧链分子量增大,空间位阻效应并没有增强。

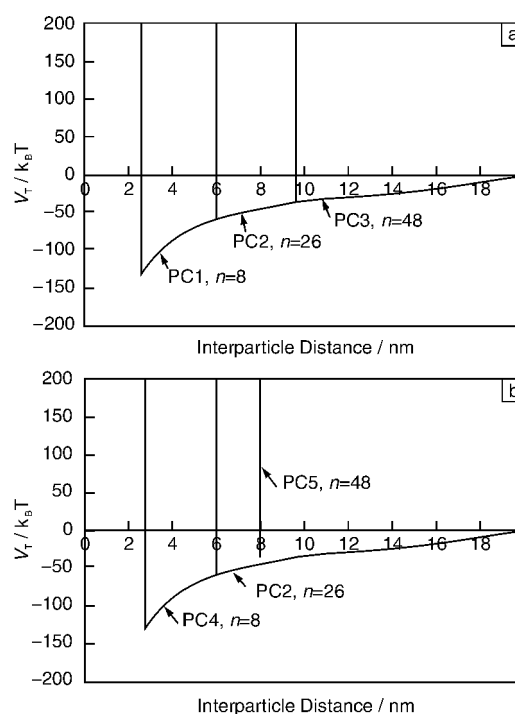


图 8 侧链长度对总位能的影响:(a)每摩尔共聚物分子,不同侧链长度共聚物羧酸基团含量相同,(b)每克共聚物,不同侧链长度共聚物羧酸基团含量相同。注:吸附侧链密度相同 $0.5/\text{nm}^2$,颗粒粒径 $a = 10 \mu\text{m}$

Fig. 8 Calculated total potential energy of interaction V_T as a function of interparticle separation distance h for spherical cement particles $a = 10 \mu\text{m}$ at the adsorbed numbers of side chain $0.5/\text{nm}^2$ for comb-like dispersants varying side chain length: (a) constant carboxylic contents per mol comb-like polymer molecule and (b) constant carboxylic content per g comb-like copolymer

若把静电排斥和空间位阻效应都增强,将对微粒体系的分散性和稳定性起到重要作用。体系的总位能可以用公式(2)来计算。

$$V_T = V_{\text{adv}} + V_{\text{elect}} + V_{\text{steric}} \quad (2)$$

冉千平^[18]用侧链长度 $n = 7$ 和 $n = 22$ 两种吸附基团比例一样的梳形共聚物分别记为 AP7-4 和 AP22-4,验证了综合考虑体系中多种作用力的必要性。在高水灰

比时短侧链共聚物显示出了和长侧链共聚物一样的分散性能,添加 AP7-4 的水泥悬浮体系 ζ 电位约在 -4 mV 左右,而长侧链共聚物的 ζ 电位基本在 0 mV 左右。说明在短侧链聚合物中存在着较强的静电排斥作用。图 9 则是采用式(2)计算出的添加 AP22-4 和 AP7-4 总的位能曲线图。结果表明,考虑了共聚物的静电排斥作用后,添加短侧链聚合物出现的第二最小值基本和长侧链聚合物一致,只是出现第二最小值的平衡距离要短。这样的结果更能全面的解释聚羧酸外加剂的作用机理。

因此,对于不同结构的聚羧酸系外加剂在水泥浓分散体系中发挥其分散效能或空间位阻效应大小的最关键问题就是共聚物分子构象及共聚物吸附在水泥颗粒界面后的界面吸附形态。

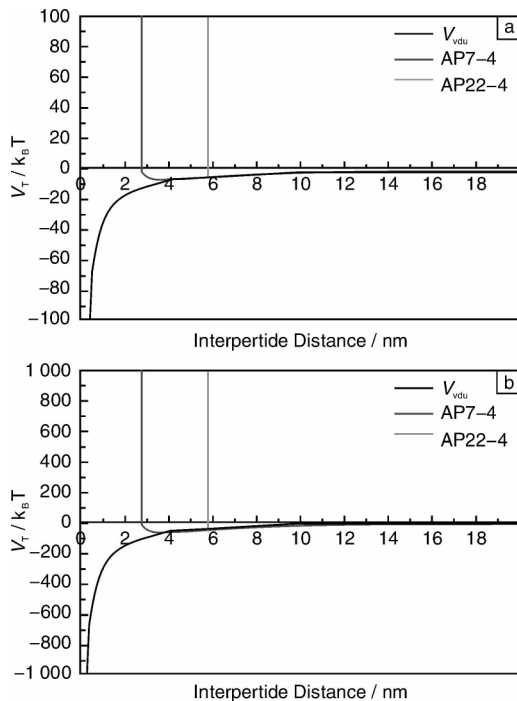


图 9 静电排斥-空间位阻协调分散机理

Fig. 9 The synergistic dispersion mechanism of electrostatic repulsion and steric hindrance

5 发展趋势

基于聚羧酸减水剂在应用中发现的问题以及混凝土发展的需求、在对构效关系和作用机理的深入研究的基础上,目前聚羧酸系外加剂正朝高性能化、功能化和绿色化方向发展。

(1) 高性能化

为满足高性能混凝土发展的需求,聚羧酸减水剂应继续向低粘度、高分散、高保坍等高性能化方向发展。

对此,各国学者都提出了自己的设计和构想。日本学者通过主链上引入多种离子制备降低低水胶比混凝土粘度的高效减水剂产品^[45],D. Hamada 教授^[46]首先在实验室内通过超支化聚合物理论,制备出了一种新型的超支化型混凝土超塑化剂(图 10)。与传统聚羧酸超塑化剂相比,这一新型的超支化聚合物,可以更好地控制新拌混凝土的流变学性能,也具有更佳适应性和低粘性。国内外先后^[47-49]提出在聚羧酸盐主链上引入“两性离子类”,从而提高外加剂的饱和掺量,实现高分散性。另外,D. Hamada^[50]等提出将羧基团进行改性,调控其吸附速率和在水泥强碱性环境下的水解速率,从而达到高保坍的目的(图 11)。

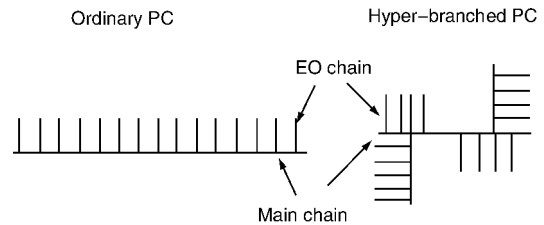


图 10 聚羧酸系减水剂分子结构示意图

Fig. 10 Schematic diagram of structure of the polycarboxylate superplasticizer (PC) and the new hyper-branched polymer-based superplasticizer

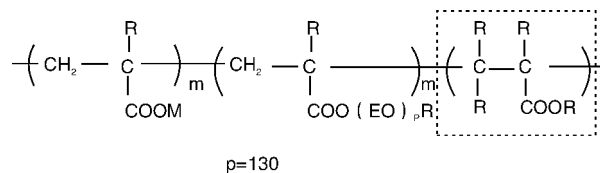


图 11 高保坍型聚羧酸分子结构

Fig. 11 Chemical structure of slump-loss-controlling agent

(2) 功能化

随着预制混凝土、大体积混凝土、钢筋混凝土的应用及不断涌现的问题,在对聚羧酸构效关系和作用机理的深入认识的基础上,设计和合成具有特殊功能的分子结构,使其具有超早强、减缩抗裂和阻锈等多种功能,有利于进一步推动混凝土的技术进步和可持续发展。意大利的 T. Cerulli 等人^[51]采用高分子量聚氧乙烯支链结构合成了新型纳米结构的聚羧酸盐类减水剂,可将水泥水化放热峰提前 5 h 左右,用于预制混凝土构件的生产或用于在冬季低温环境中施工的混凝土工程。日本和中国^[4,52]先后有人提出在聚羧酸主链上接枝不同侧链长度的聚醚,可以起到减缩抗裂功能。江苏建筑科学研究所的冉千平^[53]设想将具有减缩、阻锈功能烷基聚醚和提供空间位阻效应的聚醚接枝到共聚物主链中,从而实现化学外加剂的多功能化(图 12)。

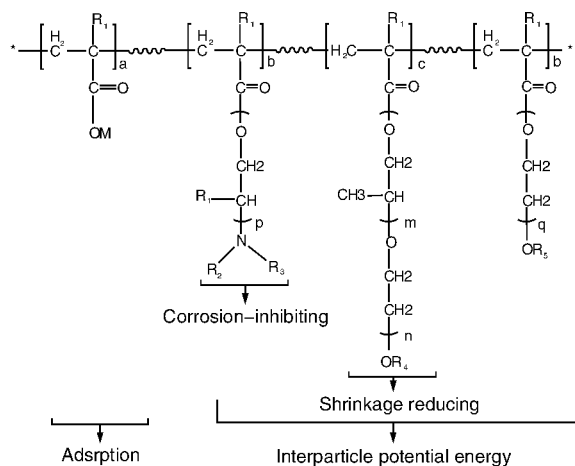


图 12 多功能型超塑化剂分子结构

Fig. 12 Chemical structure of multi-function superplasticizer

(3) 绿色环保化

目前一部分聚羧酸减水剂的制备过程仍然需要使用挥发性有机溶剂作为带水剂接枝聚醚侧链,该酯化过程存在温度高、加工时间长的缺点,而且有机溶剂的使用不可避免会对生产工人和环境造成不利影响,并且还会不利于可持续发展。因此目前聚羧酸系减水剂的制备合成过程及产物正在向无毒、无污染、节能等方向努力,达到绿色环保化。

6 结 语

聚羧酸系高性能减水剂由于其优良的性能和绿色环保特性,代表了混凝土外加剂的今后的发展方向。分子结构层面的可设计性决定了可以开发出不同性能特点的系列化产品,满足建筑工程对混凝土外加剂的多样化要求,甚至可以实现混凝土外加剂行业菜单式服务。然而目前在构效关系方面主要集中在共聚物分子结构-吸附-分散性能方面,对共聚物分子参数与水泥浆体微结构形成的规律以及共聚物化学结构与水泥、温度以及集料的适应性等研究还处于起步阶段,严重阻碍了能够根据工程施工需要和混凝土耐久性要求设计理想的分子结构,影响了聚羧酸系减水剂的大力发展和应用。因此,笔者建议今后的工作重心主要围绕如下方面进行:

(1)研究传统无规共聚物化学结构和分子参数(主链离子基团种类和含量、分子量大小及其分布、侧链化学性质与长度、接枝密度、侧链 EO/PO 链段组成和序列分布、桥接基团等)对水泥水化历程、水泥水化产物形态及初始结构形成的演变规律,从微观层次探索共聚物分子结构与收缩、早强等宏观性能之间的相互关系和规律。在此基础上建立起构建高性能外加剂的系列基础数据以实现水泥浆体微结构的诱导和化学外加剂功能的

可控性,从而为高性能、功能型外加剂的分子设计提供理论指导。

(2)研究嵌段共聚物、超支化聚合物、星形共聚物、两性离子共聚物等新型聚羧酸共聚物化学结构和分子参数对水泥分散与分散保持、浆体粘度和微结构的影响规律,从而为高性能化学外加剂的分子设计提供一定的依据。

(3) 研究传统无规共聚物和新型聚羧酸共聚物化学结构和分子参数与浆体粘度和水泥、温度以及集料间的适应性, 力求从分子设计的角度解决外加剂的适应性难题, 促进聚羧酸系高性能减水剂的推广应用。

(4) 采用现代计算机模拟和现代实验手段研究传统和新型聚羧酸共聚物化学结构和分子参数对溶液分子构象, 以及在水泥颗粒界面的吸附构象的影响规律, 并将其构象与宏观分散性能相关联, 从而为高性能化学外加剂的分子设计提供更科学的视角。

(5)聚羧酸系高性能减水剂最关键原材料——聚醚的功能化、系列化和清洁化生产以及其它新型聚醚大单体的研发,为聚羧酸系高性能减水剂的开发和生产提供支撑。

(6)加强聚羧酸系高性能减水剂应用技术的研究,包括与其它化学外加剂的协同效应研究及混凝土的原材料和使用环境变化对应用性能影响的研究。

参考文献 References

- [1] Tang Mingshu(唐明述). Cement Concrete and Sustainable Development(水泥混凝土与可持续发展)[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2004, 14: 165-172.
- [2] Miao C W, Tian Q, Ran Q P, *et al.* Influence of Polycarboxylate-based Superplasticizer on the Microstructure of Concrete[C]// *1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*. China: Rilem Publications S. A. R. L, 2008: 667-676.
- [3] Sakai E. Constructions of the Concrete Industry Toward Sustainable Development[C]// *Sustainable Construction Materials and Construction Materials and Technologies*. Coventry: [s. n.], 2007.
- [4] Ran Q P, Miao C W, Liu J P. Performance and Mechanism of a Multi-Functional Superplasticizer for Concrete [J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(6): 1 599-1 604.
- [5] Collepardi M, Valente M. Recent Developments in Superplasticizers[C]// *8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. New Orleans: American Concrete Institute, 2006: 1-14.
- [6] Spiratos N, Jolicoeur C. Trends in Chemical Admixtures for the Twenty-First Century[C]// *6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*.

- crete. New York: American Concrete Institute, 2000: 1-16.
- [7] Collepardi M. Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete[J]. *Cem Concr Comp*, 1998, 20(2/3): 103-112.
- [8] Yamada K, Hanehara S, Honma K. Effect of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate Type Superplasticizer[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(2): 197-207.
- [9] Kinoshita M, Suzuki T, Soeda K, et al. Properties of Methacrylic Water Soluble Polymer as a Superplasticizer for Ultra High-Strength Concrete[C]//5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 1997, SP-173: 143-162.
- [10] Valenti S. Copolymers of Styrene and Semi-Esters of Maleic Acid, and Use Thereof as Fluidizing Agents for Cement. EP 0306449 [P], 1989-03-08.
- [11] Ferrari G, Cenulli T, Clemente P, et al. Influence of Carboxylic Acid Carboxylic Ester Ratio of Carboxylic Acid Ester Superplasticizer on Characteristics of Cement Mixtures[C]//6th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 2000: 505-520.
- [12] Bürge T A, Sulser U, Widmer J K H, et al. Dispersing Agent for High-Flow or Self-Compacting Concrete. US 5919300 [P]. 1999-07-06.
- [13] Winnefeld F, Becker S, Pakusch J, et al. Effects of the Molecular Architecture of Comb-Shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems[J], *Cem Concr Compos*, 2007, 29, 251-262.
- [14] Zingg A, Winnel F, Holzer L, et al. Adsorption of Polyelectrolytes and Its Influence on the Rheology, Zeta Potential, and Microstructure of Various Cement and Hydrate Phases[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323: 301-312.
- [15] Ran Q P, Somasundaran P, Miao W M, et al. Adsorption Mechanism of Comb Polymer Dispersants at the Cement/Water Interface[J]. *Published in Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, 31.
- [16] Wang Ziming(王子明). *Synthesis, Performance and Application of Polycarboxylate Type High Performance Superplasticizers*(聚羧酸系高性能减水剂——制备、性能与应用)[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009, 6: 15-60.
- [17] Ran Q P, Ponisseril Somasundaran, Changwen Miao, et al. Effect of the Length of the Side Chains of Comb-Like Copolymer Dispersants on Dispersion and Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336: 624-633.
- [18] Ran Qianping(冉千平), Miao Changwen(缪昌文), Liu Jiaping(刘加平), et al. Action Mechanism and Effect of Side Chain Length of Comb-like Copolymer Dispersant on Dispersion of Cement Paste(梳形共聚物分散剂侧链长度对水泥浆体分散性能的影响及机理)[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2009, 37(7): 1153-1160.
- [19] Kinoshita M, Nawa T, Iida M, et al. Effects of Chemical Structure on Fluidizing Mechanism of Concrete Superplasticizer Containing Polyethylene Oxide Graft Chains[C]//6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New York: American Concrete Institute, 2000: 163-180.
- [20] Schober I, Flattr R J. Optimizing Polycarboxylate Polymers [C]. 8th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 2006: 169-184.
- [21] Ohta A, Sugiyama T, Uomoto T. Study of Dispersing Effects of Polycarboxylate-Based Dispersant on Fine Particle[C]//6th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 2000: 211-227.
- [22] 太田晃, 魚本健人. 高性能 AE 減水剤の化学構造とモルタルの流動性に及ぼす作用効果の基礎的研究 その(1)[J]. 生産研究, 1997, 49(12): 637-640.
- [23] Nawa T. The Effects of Chemical Structure of Superplasticizers on the Fluidity of Cement Pastes and the Hydration of Cement [J]. *Semento, Konkuritu Ronbunshu* (In Japanese), 1999, 53: 751-758.
- [24] Sakai E, Kang J K, Daimon M. Action Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Containing Grafted Polyethylene Oxide Chain[C]//6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. American Concrete Institute, 2000, SP-195: 75-89.
- [25] Liu Changchun(刘长春). Copolymerization of Polycarboxylic Superplasticizer(聚羧酸类高效减水剂的共聚合成)[J]. *Chemical Material for Construction*(化学建材), 2005, 21(4): 41-42.
- [26] Chen Mingfeng(陈明凤), Zhang Huajie(张华洁), Peng Jiahui(彭家惠). Synthesis Performace of Polycarboxylic Water Reducing Agent(聚羧酸减水剂的合成与性能)[J]. *Chemical Material for Construction*(化学建材), 2005, 21(2): 53-55.
- [27] Zhang Xiaobing(张孝兵). *Study on Preparation and Properties of Poly Maleic Anhydride-Co-Acrylamide*(聚马来酞酐-丙烯酸酞胺高性能减水剂的合成及性能研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2003.
- [28] Tong Daiwei(童代伟). *Synthesis of Polycarboxylic Series of High Performance Water Reducer*(聚羧酸高性能减水剂的合成)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004.
- [29] Xiang Jiannan(向建南), Xu Guangyu(徐广宇), Zhang Weiqiang(张伟强), et al. Study on Preparation and Dispersion Property of Unsaturated Carboxylic Acid Copolymer AE Water-reducing Agent(羧酸类共聚物 AE 减水剂的合成与分散性能研究)[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences*

- Edition)(湖南大学学报(自然科学版)), 1999, 26(4): 30-33.
- [30] Li Yongde(李永德), Tan Li(谭力), Zhao Shiqi(赵世琦). Study of Synthesis and Performance of Single Aromatic Ring Type High Performance Water Reducer(新型羧酸类共聚型高效减水剂)[J]. *Chemical Material for Construction*(化学建材), 1997(3): 123-125.
- [31] Wang Guojian(王国建), Huang Hanying(黄韩英). Synthesis and Characterization of Polycarboxylate High Range Water-Reducer(聚羧酸盐高效减水剂的合成与表征)[J]. *Chemical Material for Construction*(化学建材), 2003, 19(6): 47-51.
- [32] Ran Qianping(冉千平). *Research on Structure, Adsorption, Dispersion of Comb Copolymer and Its Working Mechanism*(梳形共聚物的结构、吸附、分散及其作用机理)[D]. Nanjing: Nanjing University, 2007.
- [33] Zingg A. *Cement-Superplasticizer Interaction: Link between Macroscopic Phenomena and Microstructural Data of the Early Cement Hydration*[D]. Switzerland: Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2008.
- [34] Plank J, Sachsenhauser B. Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxy-polyethylene Glycol-Maleic Anhydride Superplasticizers[J]. *Adv Concr Tech*. 2006, 4(2): 233-239.
- [35] Houst Y F, Bowen P, Perche F, et al. Design and Function of Novel Superplasticizers for More Durable High Performance Concrete(Superplast Project)[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38: 197-209.
- [36] 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]. *Cem Concr Res*. 1997, 27(1): 37-50.
- [37] Sun Tianwen(孙天文). 外加剂在水泥表面的吸附层厚度研究[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉工业大学学报), 1989(1): 29-35.
- [38] Peng Jiahui(彭家惠), Qu Jindong(瞿金东), Zhang Jianxin(张建新), et al. 石膏减水剂的吸附形态与分散稳定性研究[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉工业大学学报), 2003, 25(11): 25-28.
- [39] Sakai E, Daimon M. *Mechanisms of Superplasticizers*[M]. New York: Am Ceram Soc, 1995: 91-111.
- [40] 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]. *Cem Concr Res*, 1997; 27(1): 37-50.
- [41] Ohta A, Sugiyama T, Tanaka Y. Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers[C]//5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 1997: 359-378.
- [42] Yoshioka K, Sakai E, Daimon M. Role of Steric Hindrance in Performance of Superplasticizer for Concrete[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80: 2667-2671.
- [43] Nawa T. Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-Based Superplasticizer[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, 4(2): 225-232.
- [44] Plank J, Vlad D, Brandl A, Chatziagorastou P. Colloidal Chemistry Examination of the Steric Effect of Polycarboxylate Superplasticizers[J]. *Cement International*, 2005, 3: 100-110.
- [45] Japan Cement Association. Dispersion Mechanism of Dispersant and Flowability of Cement and Concrete[R]. *Committee Report on Fluidity of Cement Concrete*. 2003: 111-133.
- [46] Hamada D, Hamai T, Shimoda M, et al. Development of New Superplasticizer Providing Ultimate Workability[C]//8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 2006: 31-49.
- [47] Yuasa T, Nishikawa T, Sakamoto N. *Polycarboxylic Acid Copolymer, Production Method and Use Thereof*: US, 20020193547[P], 2002-12-19.
- [48] Amaya T, Ikeda A, Hiratsuka I, et al. Cement Dispersant and Concrete Composition Containing the Dispersant. US 6680348[P]. 2004-01-20.
- [49] Ran Qianping(冉千平), Miao Changwen(缪昌文), Liu Jiaping(刘加平), et al. *Amphoteric Carboxylic Graft Copolymer Concrete Superplasticizer*(两性羧酸类梳形接枝共聚物混凝土超塑化剂). CN 200510037870[P], 2005-09-28.
- [50] Hamada D, Sato H, Yamamuro H, et al. Development of Slump-Loss Controlling Agent with Minimal Setting Retardation[C]//7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 2003: 127-142.
- [51] Cerulli T, Clemente P, Decio M, et al. A New Superplasticizer for Early High-Strength Development in Cold Climates[C]//8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. New York: American Concrete Institute, 2006: 113-126.
- [52] Nananishi H, Tanaka S, Yaguchi M, et al. Performance of a Multifunctional and Multipurpose Superplasticizers for Concrete[C]//7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete. New Orleans: American Concrete Institute, 2003: 327-337.
- [53] Ran Qianping(冉千平). *The Design and Architecture of Multifunction Durable Material*(多功能耐久性改进材料的构筑)[R]. Nanjing: Jiangsu Provincial Institute of Building Science Co. Ltd. 2009.