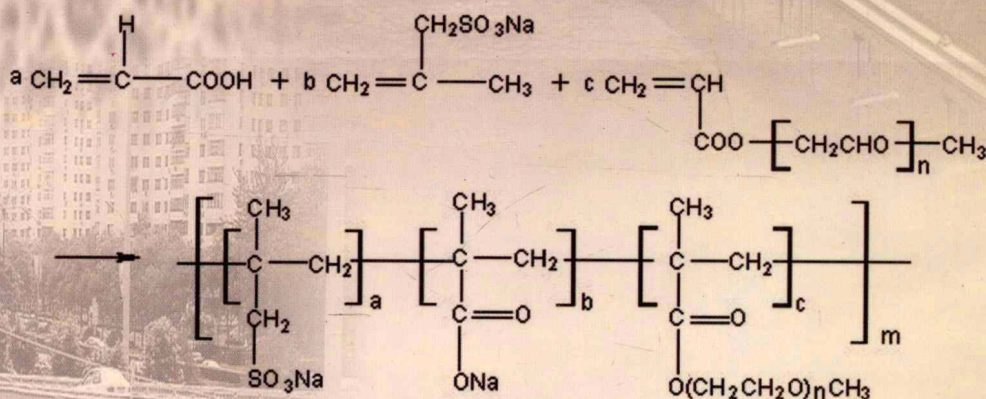


王子明 编著

聚羧酸系高性能减水剂

——制备·性能与应用



中国建筑工业出版社

聚羧酸系高性能减水剂

——制备·性能与应用

王子明 编著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚羧酸系高性能减水剂——制备·性能与应用/王子明
编著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2009
ISBN 978-7-112-10940-1

I. 聚… II. 王… III. 混凝土—减水剂—研究 IV.
TU528.042.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 062980 号

本书是在作者对聚羧酸系高性能减水剂多年的系统研究和积累基础上, 并吸收了国内外最新的相关研究成果编著而成的。全书共分为 12 章, 主要包括: 国内外聚羧酸系减水剂的发展历程、发展现状和目前需要研究和解决的课题, 聚羧酸系减水剂的制备基础, 水泥水化与减水剂应用基础, 聚羧酸系减水剂的制备, 聚羧酸系减水剂的分子结构与性能设计, 缓释型聚羧酸系减水剂的种类和制备, 用于预制构件的聚羧酸系减水剂, 聚羧酸系减水剂的粉状化制备技术, 聚羧酸系减水剂与其他外加剂的相容性, 聚羧酸系减水剂的工程应用, 陶瓷行业用的聚羧酸系减水剂及其制备方法, 水煤浆行业用聚羧酸系分散剂的结构特性与性能。附录中还列出聚羧酸系减水剂的相关标准及测定方法。全书内容丰富, 技术先进、实用, 可为聚羧酸系减水剂的生产、销售、应用和研究提供有益的参考, 并可作为高校相关专业的本科生和研究生教学参考书。

* * *

责任编辑: 范业庶
责任设计: 赵明霞
责任校对: 王金珠 王雪竹

聚羧酸系高性能减水剂
——制备·性能与应用
王子明 编著

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)
各地新华书店、建筑书店经销
北京千辰公司制版
北京市彩桥印刷有限责任公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 27 字数: 674 千字
2009 年 6 月第一版 2009 年 6 月第一次印刷

定价: 58.00 元

ISBN 978-7-112-10940-1
(18188)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换
(邮政编码 100037)

序 言

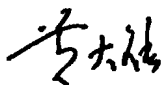
很高兴这么快就看到了聚羧酸系高性能减水剂方面的专著！

自从20世纪60年代发明萘系高效减水剂和三聚氰胺系高效减水剂以来，混凝土生产施工技术得到了突飞猛进的发展，混凝土材料的应用也因为其性能的提高而日益广泛。各种新型混凝土，如高性能混凝土、自密实免振混凝土、活性粉末混凝土、纤维注浆混凝土、水下不离散混凝土等相继开发成功，并在各种工程中获得应用，这些都离不开高效减水剂。

聚羧酸系高性能减水剂是近几年发展起来的新型减水剂，与传统的木质素系减水剂、萘系减水剂相比，其综合性能优异，被称为第三代减水剂。聚羧酸系减水剂被公认为是今后混凝土外加剂的发展方向，在我国的发展还处在初始阶段，其研究工作始于20世纪末，在工程中大量使用也是近5年的事情。即使是在研究发展最早的本国，聚羧酸系减水剂的发展也只有二十几年的时间，目前也还处在不断发展的阶段。

一方面，聚羧酸系减水剂还处在研究发展阶段；另一方面，聚羧酸系减水剂已经在国内外众多重要工程中获得应用。工程施工技术人员、外加剂生产企业和相关研究工作者急需了解聚羧酸系减水剂生产、应用的相关知识。该书作者系统全面地总结了自己在外加剂方面多年的研究成果，并参考了国内外最新研究成果，编写出版了第一部聚羧酸系减水剂方面的专著，无疑对我国工程质量的保证和提高相关生产技术人员的专业知识是一件好事。

当然，聚羧酸系减水剂还处在快速发展阶段，所以希望随着研究的深入和工程应用经验的积累，及时地修改补充本书的相关内容，使其更好地为我国工程建设和科学研究服务。



2009年4月于北京

前 言

从1982年日本公开第一个聚羧酸系减水剂专利开始，聚羧酸系减水剂经历了近30年的不断发展和完善的过程。如今，聚羧酸系减水剂在一些国家已经成为混凝土化学外加剂的主导产品，并成功地应用在许多国内外重要工程的混凝土中——三峡大坝、杭州湾跨海大桥、东海大桥、京沪高速铁路、奥运工程、地铁工程和机场建设等，并正快速地在普通的预拌（商品）混凝土中推广应用。

聚羧酸系减水剂的发展把混凝土外加剂技术带入到分子结构和性能的可设计阶段，并引导混凝土外加剂行业为混凝土施工设计提供特定性能的外加剂产品，以达到最佳的使用效果。高性能混凝土的发展和应用推动了聚羧酸系减水剂的发展，反过来，聚羧酸系减水剂的制备和应用技术的进步又促进了高性能混凝土的应用。聚羧酸系减水剂不仅性能优异，而且生产和使用具有环保特性，有害物质含量少，被公认为是混凝土外加剂今后的发展方向。

自20世纪末我国便开始聚羧酸系减水剂的研究，2005年我国聚羧酸系减水剂的应用进入了快速发展阶段，用量呈几何倍数增加，到2007年底我国聚羧酸系减水剂的用量已经超过40万t。相信未来几年聚羧酸系减水剂的用量还会迅速增加。但是，我国聚羧酸系减水剂的制备和应用技术的发展时间还很短，很多方面还不太成熟，特别是聚羧酸系减水剂的应用技术还处在初期发展阶段，需要不断地系统研究和总结，以满足我国快速发展的经济建设的需要。

作者自20世纪末开始聚羧酸系减水剂的研究，经过多年的系统研究和工程应用经验的积累，并吸收了国内外最新的相关研究成果，编著了《聚羧酸系高性能减水剂——制备·性能与应用》这本书。全书共分为12章，第1章回顾了国内外聚羧酸系减水剂的发展历程和发展现状，提出了目前需要研究和解决的课题；第2章介绍了聚羧酸系减水剂制备的化学基础；第3章介绍了水泥混凝土化学相关知识和进展；第4章介绍了聚羧酸系减水剂的制备技术和大单体的制备技术；第5章讨论了聚羧酸系减水剂的分子结构与性能设计，并探讨了聚羧酸系减水剂的分散作用机理；第6章介绍了缓释型聚羧酸系减水剂的种

类和制备；第7章讨论了用于预制构件的聚羧酸系减水剂的设计与性能；第8章探讨了聚羧酸系减水剂的粉状化制备技术；第9章系统介绍了聚羧酸系减水剂与其他外加剂的相容性研究结果；第10章介绍了聚羧酸系减水剂在不同行业中的工程应用和注意问题；第11章介绍了陶瓷行业用的聚羧酸系减水剂及其制备方法；第12章介绍了水煤浆行业用聚羧酸系减水剂的结构特性与性能。希望本书能够为聚羧酸系减水剂的生产、销售、应用和研究提供有益的参考，为我国聚羧酸系减水剂的进一步发展尽微薄之力。书中相关章节对减水剂的作用原理等基础理论进行了较为系统的讨论，可作为高校相关专业的本科生和研究生教学参考书。

本书编写过程中得到了北京市混凝土外加剂协会、中国混凝土外加剂协会和中国建筑学会建材分会混凝土外加剂应用技术专业委员会等同仁的大力支持，得到了北京工业大学材料学院的同事和研究生的协助和支持，在此表示感谢。对书中引用文献的作者和相关人员表示感谢。

由于聚羧酸系减水剂是一类新型的化学外加剂，其制备和应用技术还处在快速的发展过程中，相关理论基础还在不断完善，加上作者的水平有限，书中难免出现一些不妥甚至谬误之处，敬请读者批评指正。

王子明
2009年4月于北京

目 录

序 言
前 言

第1章 绪论	1
1.1 聚羧酸系高性能减水剂的概念、地位与作用	1
1.1.1 聚羧酸系高性能减水剂的概念	1
1.1.2 聚羧酸系高性能减水剂的地位与作用	2
1.2 聚羧酸系高性能减水剂的发展历程	5
1.2.1 国际上聚羧酸减水剂的发展历程	5
1.2.2 中国聚羧酸系减水剂的发展过程	7
1.3 研究与应用的发展现状和发展趋势	9
1.3.1 生产技术现状	9
1.3.2 结构与性能关系和聚羧酸系减水剂分子结构的设计	10
1.3.3 聚羧酸系减水剂的作用机理	10
1.3.4 工程应用	11
1.3.5 聚羧酸系减水剂与混凝土原材料的相容性和应用技术	11
1.4 目前存在的问题与重要研究课题	12
1.4.1 原材料问题	12
1.4.2 技术力量相对薄弱	12
1.4.3 聚羧酸系减水剂与水泥的相容性问题	12
1.5 聚羧酸系高效减水剂的研究课题	12
本章参考文献	13
第2章 聚羧酸系高性能减水剂制备基础	15
2.1 高分子表面活性剂理论基础	15

2.1.1	表面活性剂	15
2.1.2	表面吸附现象	16
2.1.3	界面吸附的影响因素	19
2.1.4	胶束结构与性质	20
2.1.5	表面活性剂的溶解度	25
2.1.6	润湿和渗透	26
2.1.7	表面活性剂的HLB	27
2.1.8	起泡与消泡作用	30
2.2	高分子合成工艺方法	34
2.2.1	聚合物生产过程的特点	34
2.2.2	原材料的准备和精制	34
2.2.3	引发剂和催化剂	35
2.2.4	聚合物反应过程	36
2.2.5	聚合物生产中的分离过程	38
2.3	高分子表面活性剂的表征与检测	38
2.3.1	高分子表面活性剂	38
2.3.2	高分子表面活性剂的表征与检测	41
2.4	高分子材料结构与性能设计	54
2.4.1	高分子合成、结构与性能的关系	54
2.4.2	高分子微观结构	55
2.4.3	分子设计原理	58
2.4.4	聚合反应制备高分子表面活性剂	59
	本章参考文献	60
第3章 水泥水化与减水剂应用基础		61
3.1	水泥各个单矿物的水化反应	63
3.1.1	硅酸三钙的水化	63
3.1.2	硅酸二钙的水化	65
3.1.3	铝酸三钙的水化	66
3.1.4	铁铝酸四钙的水化	67
3.2	硅酸盐水泥的水化	68
3.2.1	硅酸盐水泥的水化过程	68
3.2.2	硅酸盐水泥的水化速率	70
3.2.3	水泥水化速率的影响因素	72
3.3	“水泥-水-减水剂”系统的界面化学现象	73
3.3.1	减水剂与水泥的相互作用	73
3.3.2	高效减水剂在水泥颗粒上的吸附现象	75
3.3.3	高效减水剂分子在水泥颗粒上的吸附过程及吸附特征	75
3.3.4	高效减水剂在水泥颗粒表面的不均匀吸附	76

3.3.5 高效减水剂在水泥颗粒上的吸附方式	77
3.3.6 吸附量及其影响因素	77
3.3.7 吸附量-分散性-流变性的关系	78
3.3.8 高效减水剂对水泥颗粒表面电位影响及其分散作用	79
3.3.9 高效减水剂对水化产物形貌的影响	80
3.4 新拌水泥混凝土流变学	80
3.4.1 新拌水泥浆体的流变模型和流变参数测定	80
3.4.2 水泥净浆流动度测定的流变学分析	85
3.4.3 水泥净浆与混凝土流变学的联系与区别	86
本章参考文献	86
第4章 聚羧酸高性能减水剂的制备	90
4.1 聚羧酸系高性能减水剂的合成方法	90
4.2 聚羧酸系减水剂的种类	93
4.3 聚酯类减水剂的制备	97
4.3.1 直接酯化法制备大单体	97
4.3.2 酯交换方法制备大单体	118
4.4 聚羧酸系减水剂的聚合反应	123
4.4.1 自由基聚合单体的选取	123
4.4.2 自由基聚合反应机理	123
4.4.3 合成工艺过程	125
4.4.4 聚合反应的影响因素	127
4.4.5 聚合反应动力学	137
4.5 烯丙基聚乙二醇醚类聚羧酸系减水剂的制备	138
4.5.1 聚醚类减水剂的聚合工艺	139
4.5.2 分子结构与官能团设计	139
4.5.3 共聚单体体系的选择	140
4.5.4 中和试剂的选择	142
4.5.5 引发剂的选择	143
4.5.6 反应单体的配比和工艺参数优化	143
4.5.7 聚醚基超塑化剂的分子结构特性	147
4.6 酯-醚混合系列聚羧酸系减水剂	150
本章参考文献	151
第5章 聚羧酸系减水剂的分子结构与性能设计	153
5.1 聚羧酸系减水剂的结构参数与表征	153
5.1.1 分子量测定	155
5.1.2 官能团和结构特点分析	156
5.2 聚羧酸系减水剂结构特征与在水泥颗粒表面的吸附性能	160

5.2.1	聚羧酸系减水剂分子结构与性能	161
5.2.2	聚羧酸系聚合物的主链电荷密度与吸附性能	162
5.2.3	聚合物主链长度与吸附量	163
5.2.4	侧链长度和密度与聚合物吸附性能	163
5.2.5	聚合物分子构象与吸附量	165
5.2.6	硫酸根离子对聚合物吸附的影响	167
5.2.7	温度对聚合物吸附的影响	170
5.2.8	过流化现象与聚合物吸附量	170
5.2.9	吸附量与水泥净浆、砂浆和混凝土流动性的关系	173
5.3	聚合物分子结构的设计	178
5.3.1	混凝土施工对聚羧酸系聚合物的性能要求	178
5.3.2	按照性能要求的聚合物结构设计	178
5.3.3	不同聚羧酸系聚合物的复配与性能互补	179
5.4	聚羧酸系减水剂的作用机理	180
5.4.1	“水泥-水-高效减水剂”系统中粒子的相互作用力的种类	181
5.4.2	“水泥-水-高效减水剂”系统中粒子之间的相互作用力	181
5.4.3	“水泥-水-高效减水剂”系统的表面作用力计算	192
5.4.4	“水泥-水”系统中减水剂静电排斥作用的局限性	195
5.5	高效减水剂对水泥的分散作用机理	197
5.6	吸附量与吸附层厚度	201
	本章参考文献	201
第6章	缓释型聚羧酸系高性能减水剂	203
6.1	高分子内反应型聚羧酸减水剂	205
6.1.1	减水剂分子的化学结构修饰与缓释机理	205
6.1.2	AA-co-MA 系列的缓释型减水剂	205
6.1.3	缓释作用的影响因素	211
6.1.4	缓释效果评价	212
6.2	以萘系减水剂为基础的缓释型减水剂	213
6.3	带有支链的防止混凝土坍落度损失的减水剂	214
6.4	交联缓释型聚羧酸减水剂	218
6.4.1	水解速率的测定方法	221
6.4.2	接枝共聚物的分子结构设计	222
6.5	其他缓释型聚羧酸减水剂	222
	本章参考文献	225
第7章	用于预制混凝土构件的聚羧酸系高性能减水剂	226
7.1	早强型聚羧酸系减水剂的现状	227
7.2	具有早强作用的聚羧酸系聚合物的合成	229

7.3 具有早强作用的聚羧酸系聚合物的复配	236
本章参考文献	238
第8章 粉末状聚羧酸系高性能减水剂	240
8.1 通过对液体减水剂产品改性制造粉末产品	240
8.2 合成适合于制造粉剂产品的聚羧酸系减水剂母液	244
本章参考文献	247
第9章 聚羧酸系减水剂与其他外加剂的相容性	249
9.1 聚羧酸系减水剂与其他减水剂的相容性	249
9.1.1 常用减水剂的介绍	249
9.1.2 PC与木质素磺酸盐减水剂的复合	250
9.1.3 PC与传统高效减水剂的复合性能	252
9.2 聚羧酸系减水剂与缓凝组分的相容性	255
9.2.1 常用的缓凝组分	255
9.2.2 聚羧酸系减水剂与缓凝组分的相容性	256
9.3 PC与早强剂的相容性	267
9.3.1 常用早强剂种类	267
9.3.2 减水剂与早强组分复合对水泥净浆流动度和凝结时间的影响	267
9.3.3 不同类型的聚羧酸系减水剂的流动性与凝结时间	271
9.3.4 聚羧酸系减水剂复合早强剂对胶砂强度的影响	272
9.3.5 聚羧酸系减水剂与二元、三元早强组分复合性能	276
9.3.6 减水剂与早强组分复合对水泥水化过程电-热性能的影响	281
9.4 聚羧酸系减水剂与防冻组分的相容性	282
9.4.1 常用的防冻组分种类	282
9.4.2 不同防冻组分之间的相容性	284
9.4.3 聚羧酸系防冻剂组分优化	286
9.5 聚羧酸系减水剂与其他外加剂的相容性	301
本章参考文献	302
第10章 聚羧酸系高性能减水剂的工程应用	303
10.1 聚羧酸系减水剂在铁路高性能混凝土中的应用	304
10.1.1 铁路混凝土结构耐久性的基本规定	305
10.1.2 铁路高性能混凝土对外加剂的性能要求	308
10.1.3 聚羧酸系减水剂配制客运专线高性能混凝土	309
10.2 聚羧酸系减水剂在桥梁工程中的应用	317
10.2.1 杭州湾跨海大桥工程	318
10.2.2 东海大桥工程	321
10.2.3 湛江海湾大桥	324

10.3	聚羧酸系减水剂在水利水电工程中的应用	325
10.4	聚羧酸系减水剂在奥运工程中的应用	329
10.4.1	国家体育场(鸟巢)工程	329
10.4.2	京津高速公路第二通道工程	331
10.4.3	五棵松文化体育中心体育馆清水混凝土工程	334
10.4.4	地铁奥运支线工程	336
10.4.5	T3航站楼清水混凝土工程	338
10.5	预制构件中的应用	339
10.6	聚羧酸系减水剂在自密实混凝土中的应用	342
10.6.1	流动性混凝土的分类	342
10.6.2	自密实混凝土特性	342
10.6.3	自密实混凝土工作性的质量控制	343
10.6.4	自密实混凝土的工程实例	344
10.7	在大体积大掺量矿物掺合料混凝土中的应用	347
10.8	聚羧酸系减水剂在预拌混凝土中的应用	347
10.8.1	在上海地区预拌混凝土中应用	348
10.8.2	北京地区预拌混凝土中的应用	352
10.8.3	其他地区的应用情况	354
10.9	在机制砂高性能混凝土中的应用	355
10.10	聚羧酸系外加剂使用时应该注意的问题	357
10.10.1	聚羧酸系减水剂与水泥的相容性	357
10.10.2	聚羧酸系减水剂与混凝土其他原材料的相容性	358
10.10.3	聚羧酸系减水剂与其他外加剂的相容性	359
10.10.4	聚羧酸系减水剂的储藏	359
10.10.5	应用过程中注意的问题	359
	本章参考文献	360
第11章	陶瓷行业中聚羧酸系减水剂的应用	361
11.1	陶瓷添加剂概况	361
11.2	聚羧酸盐在陶瓷行业的应用	363
11.3	聚羧酸盐的结构与制备	367
11.4	陶瓷添加剂的发展趋势	371
	本章参考文献	371
第12章	水煤浆用聚羧酸系分散剂	373
12.1	水煤浆用分散剂种类	374
12.1.1	阴离子型分散剂	374
12.1.2	非离子型表面活性剂	375
12.1.3	复配分散剂	376

12.2 水煤浆分散剂的作用机理	376
12.2.1 改善煤炭颗粒表面的亲水性	376
12.2.2 增强煤炭颗粒间的静电斥力	377
12.2.3 空间位阻效应	377
12.3 水煤浆分散剂的作用效果	377
12.4 聚羧酸系水煤浆分散剂的制备	378
12.5 水煤浆分散剂的发展趋势	382
本章参考文献	382
附录	383
附录1 聚羧酸系高性能减水剂产品标准	383
附录2 混凝土外加剂用聚醚及其衍生物	389
附录3 工业丙烯酸及其酯	391
附录4 工业丙烯酸及酯中阻聚剂的测定	394
附录5 工业丙烯酸酯酸度的测定	396
附录6 工业丙烯酸纯度的测定(气相色谱法)	398
附录7 工业顺丁烯二酸酐	402
附录8 混凝土外加剂性能检验用基准水泥技术条件	406
附录9 混凝土外加剂中氯离子含量的测定方法	407
附录10 混凝土外加剂中总碱量测定方法	409
附录11 北京市轨道交通工程混凝土对外加剂性能要求	411
附录12 铁路高性能混凝土对外加剂性能要求	413
附录13 混凝土的电通量快速测定方法	414
附录14 水泥或胶凝材料抗硫酸盐侵蚀性能快速试验法	416
附录15 混凝土抗裂性试验方法	418

聚羧酸系减水剂大体上可以分为两大类,一类是 20 世纪 80 年代国内外广泛关注的用于改善萘系减水剂流动性保持能力的线形分子结构的聚羧酸系聚合物,它是作为萘系减水剂的辅助产品使用;另一类是 20 世纪 80 年代后发展起来的带有侧链的梳状分子结构新型高性能减水剂,它作为减水剂的主要成分使用,并且不能与萘系减水剂等复合使用,现在工程中广泛使用的是后一种接枝共聚的聚羧酸系高性能减水剂。从聚羧酸系减水剂的发明到现在,聚羧酸系减水剂已经历了二十几年的不断发展和改进,进入 21 世纪后由于高性能混凝土概念已经被人们广泛接受,混凝土结构的设计更加强调耐久性,聚羧酸系减水剂也步入了快速发展阶段。这类新型的高性能减水剂的性能与以前的减水剂相比是如此的优异,加上其生产和应用具有绿色环保的特点,以至于普遍公认聚羧酸系高性能减水剂是新一代的减水剂产品,代表着混凝土外加剂行业今后的发展方向,并带领混凝土外加剂行业进入到分子结构与性能设计的发展阶段。

1.1 聚羧酸系高性能减水剂的概念、地位与作用

1.1.1 聚羧酸系高性能减水剂的概念

聚羧酸系高性能减水剂,有时也称为聚羧酸(盐)类高效减水剂,或者聚羧酸酯类高效减水剂、聚羧酸系超塑化剂等,其名称和含义在国内外还不统一。在已经发布实施的行业标准《聚羧酸系高性能减水剂》JG/T 223—2007 中,明确了聚羧酸系高性能减水剂的概念。在该标准的术语和定义中明确指出,聚羧酸系高性能减水剂(Polycarboxylates High Performance Water-reducing Admixture, 简写成 PCA)是由含有羧基的不饱和单体和其他单体共聚而成,使混凝土在减水、保坍、增塑、收缩及环保等方面具有优良性能的系列减水剂。由于聚羧酸系高性能减水剂是由酯类大单体与其他单体共聚而成,所以有时也称为聚羧酸酯类高性能减水剂(简写 PCE)。高效减水剂在英国、澳大利亚、加拿大等国家被习惯称为超塑化剂(Superplasticizer, SP),德国称为超流化剂(Superverflüssigar),在日本被称为高性能减水剂(High Range Water Reducer)或高性能 AE 减水剂(Air Entrain-

ning High Range Water Reducer), 所以聚羧酸系高性能减水剂有时也称为聚羧酸系超塑化剂。

之所以将聚羧酸系减水剂称之为高性能减水剂, 而不是沿用传统高效减水剂的概念, 主要是体现聚羧酸系减水剂作为新一代的减水剂不仅具有高的减水率, 而且还具有掺量低、新拌混凝土坍落度保持能力好、硬化混凝土收缩小、碱含量低、无氯和清洁环保等特性, 适合于配制高性能混凝土。聚羧酸系高性能减水剂的推广应用首先开始于工作性、耐久性和力学性能要求较高的高性能混凝土材料, 如铁路高性能混凝土、水电高性能混凝土、跨海大桥和重要基础设施工程的混凝土。

聚羧酸系高性能减水剂概念中区别于以前的高效减水剂的特点还在于其产品系列化的含义。根据所采用的含有羧基的不饱和单体不同及其不同单体的组合方式不同, 或者合成的技术路线不同, 可以得到多种具有不同结构和性能特点的聚羧酸类的共聚物。据称国际著名的化学公司巴斯夫已经合成出超过 10 种聚羧酸系减水剂母液系列产品, 瑞士西卡公司也研制成功多种聚羧酸系减水剂母液系列, 以便根据不同的混凝土原材料和施工要求选择使用性能最优的聚合物, 或者采用不同聚合物母液复配满足多种多样的混凝土性能要求。但这些减水剂的共同特点是主链中含有一定量的羧基官能团, 分子结构呈梳状、多枝状或者线形, 性能上具有高减水、优异的保塑性能和物理力学性能。根据聚羧酸系聚合物的主要成分, 至少已经研究成功四类梳状结构的聚羧酸系高性能减水剂, 即 (甲基) 丙烯酸-甲氧基聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯共聚物; 马来酸酐-烯丙基聚乙二醇醚共聚物; 丙烯酸-甲基丙烯酸或含甲氧基的聚酯的共聚物上接枝 EO/PO 卤氮化合物的共聚物; 以及两性型聚酰胺-聚乙烯乙二醇支链的共聚物。此外, 丙烯酸-马来酸酐、马来酸酐-苯乙烯等线形结构的羧酸共聚物也有开发和应用的报道。

1.1.2 聚羧酸系高性能减水剂的地位与作用

近几十年来, 国内外的混凝土配制和施工技术取得了很大进步, 高性能混凝土 (High Performance Concrete, HPC)、自密实混凝土 (Self Compacting Concrete, SCC) 等各种混凝土的应用越来越广泛, 因此, 对混凝土外加剂的要求也越来越高。在混凝土技术发展历史上, 高效减水剂或超塑化剂 (High Range Water Reducer, HRWR) 的出现被认为是继钢筋混凝土和预应力钢筋混凝土技术之后的第三次混凝土技术飞跃。在减水剂近 70 年的发展历程中, 经历了普通减水剂——高效减水剂——高性能减水剂的发展阶段, 混凝土的工作性也由最初的干硬性—塑性进入到目前的高流动性时代, 对应的混凝土施工方式也从分散的现场搅拌进入到目前的自动化程度很高的混凝土集中搅拌、机械化输送和泵送阶段。在混凝土材料高性能和混凝土施工技术的机械化和自动化进程中, 减水剂的技术进步起到极其重要的作用。减水剂已成为混凝土中不可缺少的组分, 近年来对它的研究也空前活跃。

根据减水剂的发展进程, 一般把减水剂的发展分为三个阶段, 以木钙为代表的第一代普通减水剂, 以萘系和三聚氰胺为代表的第二代高效减水剂, 以聚羧酸盐为代表的第三代高性能减水剂, 其性能如表 1-1 所示。

三代减水剂性能特点比较

表 1-1

性能	第一代减水剂	第二代减水剂	第三代减水剂
代表产品	木钙、木钠、木镁等	萘系、三聚氰胺系	聚羧酸及其酯聚合物
混凝土减水率	6% ~ 12%	15% ~ 25%	25% ~ 45%
掺量	0.20% ~ 0.30%	0.50% ~ 1.0%	0.20% ~ 0.40%
性能特点	减水率低, 有一定的缓凝和引气作用, 超掺严重影响混凝土性能, 后果严重	减水率高、不引气、不缓凝、增强效果好, 但混凝土坍落度损失大, 超掺对混凝土性能影响不大	掺量低、减水率高、流动性保持好, 水泥适应性好, 有害成分含量低、硬化混凝土性能好, 适宜配制高性能混凝土
混凝土强度	28d 强度比一般在 115% 左右	28d 强度比一般在 120% ~ 135% 左右	28d 强度比 140% ~ 200%
混凝土体积稳定性	增加混凝土的收缩, 收缩率比约为 120%	萘系增加混凝土的收缩, 收缩率比约为 120% ~ 135%; 三聚氰胺对混凝土的 28d 收缩率影响小	和萘系相比, 大大减少混凝土的塑性收缩, 28d 收缩率比约为 95% ~ 110%
混凝土含气量	增加混凝土的含气量 2% ~ 4%	增加混凝土含气量 1% ~ 2%	一般会增加混凝土的含气量, 可以用消泡剂调整

普通减水剂的掺量一般为 0.20% ~ 0.30% (占胶凝材料的质量百分数), 减水率一般为 6% ~ 12%, 主要用于配制低强度等级的混凝土。木质素类减水剂具有一定的引气和缓凝作用, 可以与萘系、三聚氰胺和氨基磺酸盐等高效减水剂复合使用配制混凝土泵送剂, 改善新拌混凝土的和易性和调节混凝土的凝结时间。木质素类减水剂曾经大量用于我国水电大坝的混凝土施工和土木建筑工程中, 其存在的主要问题是与水泥的适应性差, 特别是在水泥中含有硬石膏或者工业副产品石膏时, 容易出现假凝等不正常凝结现象。此外, 如果在使用木质素类减水剂时掺量过高, 或导致混凝土的引气量过多、强度降低和过分缓凝等一系列严重的质量问题, 特别是在冬季使用时, 需要充分注意其过分缓凝的问题。高效减水剂克服了上述木质素类减水剂的一系列问题, 它能大幅度减少拌合用水量, 同时保证混凝土拌合物具有理想的流变性能。高效减水剂的最大优点是即使超过其推荐掺量一倍也不会出现强度大幅度降低和过分缓凝的问题, 因此在工程中得到了非常广泛的应用。高效减水剂的代表产品有萘磺酸甲醛缩合物、磺化三聚氰胺甲醛缩合物(密胺树脂)、磺化酮-醛缩合物、氨基磺酸盐甲醛缩合物等, 一般掺量在 0.50% ~ 1.0% (占胶凝材料的质量百分数) 范围内, 减水率可高达 20% ~ 30%, 其中萘系高效减水剂仍然是世界范围内应用最广泛的减水剂。

萘系高效减水剂和三聚氰胺系高效减水剂在使用过程中存在的主要性能问题是混凝土的坍落度损失快, 与不同品质的水泥、甚至混合材适应性不理想, 萘系减水剂配制的硬化混凝土的收缩率较高; 生产中存在的问题是容易对环境造成污染, 因工业萘容易升华、甲醛容易挥发, 硫酸和烧碱对设备腐蚀性大, 设备维护费用高, 所以达到清洁生产需要环保投入大, 而现在大多数国内企业在环保方面的研究和投入距离清洁生产要求相差很远。此外, 工业萘在我国经常处于供不应求的状态, 价格起伏大, 对稳定生产和产品质量影响较大。脂肪族磺酸盐高效减水剂(丙酮-甲醛缩合物, 或酮-醛缩合物)和氨基磺酸盐高效减

水剂就是在这个背景下发展起来的新型高效减水剂。这两种高效减水剂不使用工业萘作为原材料，生产工艺也较萘系高效减水剂简单和容易控制，生产过程对环境污染小，减水性能和坍落度保持能力也比萘系减水剂有所改善。在萘系减水剂占主导的市场上通过与萘系减水剂复合使用，对萘系减水剂性能具有一定的改善作用，从工业生产上改变了单一品种的减水剂过度依赖工业萘的局面。这两种高效减水剂的减水率可达到 30% 左右，碱含量低且不含氯离子，但多数情况下与萘系高效减水剂复合使用，以改善萘系减水剂减水率不足、坍落度损失快和硫酸钠含量高引起的性能和稳定性问题，实际上起到了第二代高效减水剂向第三代聚羧酸系高性能减水剂发展过程中的过渡产品的作用。萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂、脂肪族磺酸盐高效减水剂和氨基磺酸盐高效减水剂因其亲水基团是磺酸基，所以有时称这些减水剂为磺酸盐类减水剂。

聚羧酸盐系高性能减水剂是近几年发展起来的一种新型高性能减水剂，在掺量为胶凝材料质量的 0.2% ~ 0.3%（只有萘系减水剂的 1/3 ~ 1/4，与木质素磺酸盐相当）时，减水率可高达 25% ~ 45%，是组成、结构和性能完全不同于第二代减水剂的第三代减水剂产品。和磺酸盐系高效减水剂相比，聚羧酸系高效减水剂对水泥混凝土的分散性强，减水率高，混凝土的坍落度经时损失小，对不同水泥的适应性较好。混凝土的强度增长大，一般 28d 抗压强度比超过 150%，且混凝土体积稳定性好。最新研究的两性 PCE 聚羧酸高效减水剂在水灰比为 0.15 时就有塑化性能，饱和掺量时减水率超过 60%。因此，聚羧酸系高性能减水剂应用在混凝土中不仅会大大提高混凝土的技术性能，同时以聚羧酸系高性能减水剂作为一种新的技术手段，可以大大推进建筑施工技术的发展，开发出性能更好的水泥基复合材料和革新的混凝土制品生产工艺。近年来，欧洲正在研究开发的混凝土生产“零能源系统——Zero Energy System”计划就是基于功能性聚羧酸系高性能减水剂的研制成功。世界各国发展起来的自密实免振混凝土、活性粉末混凝土、水下不分散混凝土等都将随着聚羧酸系高性能减水剂的发展而成熟并获得更加广泛的应用。由于聚羧酸系减水剂的减水率比萘系减水剂高得多，并且流动保持性能更好，适用于配制大掺量粉煤灰或大掺量矿渣混凝土、喷射超塑化混凝土、纤维增强流动性混凝土及高强高流动性混凝土；新型特种混凝土的相继开发应用，使聚羧酸系减水剂变得格外引人注目。进入 21 世纪，聚羧酸系减水剂已是高性能混凝土的一种重要材料，许多新型混凝土在高层建筑物、大跨度桥梁、海洋钻井平台、隧道等工程得到大量推广应用。

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今后的发展方向。其分子结构层面的可设计性决定了聚羧酸系高性能减水剂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材料的多样化要求，甚至可以实现混凝土外加剂行业菜单式服务。聚羧酸系高性能减水剂从各个方面满足 N. Spiratos 等提出“理想的高效减水剂”的要求：减水率高、对混凝土性能副作用小等特点。理想的高效减水剂的具体要求：

- (1) 能够应用于各种不同的潜在用户（适用范围尽量广泛）；
- (2) 易于生产和供应；
- (3) 易于计量和使用；
- (4) 与其他常用的各种外加剂适应性好；
- (5) 对应用不当（或过量使用）可能产生的问题有适当了解；