

聚羧酸类减水剂性能的影响因素

陈景文¹, 袁莉弟², 谢吉民²

(1. 江苏省新型环保重点实验室, 江苏 盐城 224051; 2. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:从聚羧酸减水剂的分子结构、分子量、掺入方式、吸附性能、水泥精细度、熟料组分、碱含量、硫酸根离子含量等因素对聚羧酸减水剂性能的影响进行了分析, 以探索提高聚羧酸减水剂性能的解决办法。

关键词:聚羧酸减水剂; 性能; 影响因素

中图分类号: TQ172.4

文献标识码: C

文章编号: 1671-5322(2011)03-0001-08

减水剂是混凝土工程中应用最广泛的外加剂品种, 其使用量已超过外加剂总量的 80%, 被誉为混凝土除水、水泥、砂、石以外的第 5 组分^[1]。减水剂是一种表面活性剂, 加入混凝土中能对水泥颗粒起吸附、分散作用, 把水泥凝聚体中所包含的水分释放出来, 增强水泥质点间的润滑作用、改变水化速度, 从而可改善混凝土的和易性, 提高混凝土的密实性^[2]。减水剂经历了 3 个发展阶段, 第 1 阶段是 20 世纪 30 年代的木质素磺酸盐类普通减水剂; 第 2 阶段是 20 世纪 60 年代的 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐(SNF)和磺化三聚氰胺甲醛缩合物(SMF)高性能减水剂; 第 3 阶段则是 20 世纪 80 年代起步于日本的以聚羧酸系为代表的高性能减水剂^[3]。SNF 系减水剂在混凝土工程中应用普遍, 其减水率较高, 但混凝土坍落度损失较快, 无法满足泵送等施工的要求, 不能用于制备高性能和超高性能混凝土, 尽管采用了各种方法如改性、与其他外加剂混合使用等都很难从根本上减少坍落度损失^[4]。SMF 系减水剂的成本较高, 而且通常只能以较低浓度的液体形式供应, 限制了其使用范围。20 世纪 90 年代初, 随着混凝土发展进入高性能时代, 要求减水剂不仅具有高减水性能, 同时要求能适当引气并能减少和防止坍落度经时损失, 因此, 减水剂向高性能化、多功能化方向发展^[5]。聚羧酸系高性能减水剂是一类具有减水率高(30%以上)、掺量少、保坍性能好、

引气量较适中等诸多优点的新型化学外加剂, 适宜配制高流动性、自密实混凝土, 能显著改善混凝土的和易性和减少其拌合水量, 受到了混凝土工程界的青睐。近 20 年来, 聚羧酸系减水剂在全球的应用发展非常迅猛, 年均生产量稳步提高, 其中日本是研究和应用聚羧酸系减水剂最成功的国家之一^[6]。我国对聚羧酸系减水剂的研究起步较晚, 尽管进展很迅猛, 但大多着眼于对制备原料、制备方法及掺量等方面的考察, 而从微观方面对减水剂的研究较少, 这些基础研究的滞后从根本上影响了聚羧酸系减水剂性能的实质性突破。本文从聚羧酸减水剂的化学结构、相对分子质量大小、减水剂与水泥的吸附情况、掺加方式、水泥细度和熟料组分的比例等因素对减水剂的性能影响进行了分析和总结, 以期推进聚羧酸系减水剂研究的进一步发展。

1 聚羧酸减水剂的化学结构对其性能的影响

凡是分子结构中含有羧基($-\text{COOH}$)的减水剂统称为聚羧酸系减水剂, 是将带活性基团的侧链接枝到聚合物的主链上而获得的一类减水剂, 属于脂肪族型减水剂之一。与脂肪族磺酸系减水剂类似, 聚羧酸系减水剂的分子结构特点是以脂肪族的烃类为憎水性主链, 连接在侧链上的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 或聚氧烷基 EO 长链等则

收稿日期: 2011-07-08

基金项目: 江苏省新型环保重点实验室开放课题基金资助(AE201029)

作者简介: 陈景文(1967-), 男, 山西宝鸡人, 教授, 主要研究方向为功能化合物的设计、合成及其应用。

充当亲水性官能团,其中聚氧烷基 EO 侧链用于提高空间位阻,而 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 基团用于提供静电斥力,这些官能团与侧链通过一定的比例组合在一起而发挥作用^[7]。

20 世纪 80 年代,学者们开始探讨聚羧酸高效减水剂的分子结构与混凝土分散性之间的关系,但当时由于受到测试技术水平的限制,相关研究仅限于合成减水剂的单体性质、官能团种类等对混凝土性能的影响^[8]。随后 Yamada 等^[9]发现,具有较长的 EO 侧链、短的主链,同时含有较多磺酸基的聚羧酸减水剂分子对混凝土具有较理想的分散性。同时发现,具有较大离子功能基团的减水剂分子对混凝土具有缓凝作用。Elakneswaran 等^[10]用 6 种不同 EO 链长的马来酸酐接枝共聚物进行混凝土流动度试验时,发现混凝土的流动性依赖于主链长度,共聚物中 EO 链越短,流动性越好,这正好与甲基丙烯酸接枝共聚物减水剂的情况相反。同时他还探索了普通硅酸盐水泥掺加具有不同聚氧乙烯基侧链长度、不同支链位置的聚羧酸减水剂后混凝土流动度受温度(10~30℃)影响的规律,结果表明,侧链长度越长,掺加该减水剂的水泥浆分散性受温度的影响越小。因此,在主链上具有适当长度 EO 侧链的接枝共聚物既能获得所需的流动性,也能获得流动性的保持性。李崇智等^[11]利用 PEG1000 和 PEG2000 分别与甲基丙烯酸反应形成单酯,用 PEG4000 与马来酸酐作用形成双酯,以这 3 种大单体为基础进行共聚,通过改变这 3 种大单体的比例,得到了一系列减水剂,发现对混凝土均具有较好的分散能力和分散保持性。Kinoshita 等^[12]对甲基丙烯酸乙二醇接枝共聚物系聚羧酸减水剂进行了研究,发现具有不同长度的聚乙二醇组合使混凝土能同时达到较高的流动性和流动度保持性能。含长聚乙二醇链的羧酸减水剂具有较高的立体排斥力,分散时间短,有较好的分散性和流动度,但流动性保持性能较差。相反,含较短聚乙二醇链的聚羧酸减水剂分散时间长,保持流动性能好,然而支链过长也会降低主链的柔顺性,降低减水剂分子在水泥表面的吸附性,从而降低分散性^[13]。

从表 1 中可以看出,短主链、长侧链的分子结构对混凝土具有较好的分散性,同时长侧链对混凝土的流动度保持性较差。较高磺酸基团对混凝土具有较强的分散性,这是因为磺酸基团能够起到减水和提供静电斥力的作用。

表 1 聚羧酸减水剂分子的化学结构对混凝土性能的影响^[9]

Table 1 Effect of chemical structure on the properties of Polycarboxylate - type superplasticizer

分子结构	流动度	流动度保持性	凝结时间
长 PEO 侧链	提高	降低	减短
高主链聚合度	减小	—	增长
高磺酸基团浓度	提高	—	—

由此可见,根据实际需要,从减水剂分子设计入手,通过改变主、侧链长度,并合理控制侧链上的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等功能团的种类和比例,有望使减水剂获得最佳性能。

2 聚羧酸减水剂的相对分子质量对混凝土性能的影响

除了减水剂的化学结构和功能性官能团外,其相对分子质量及质量分布对混凝土的分散性同样有着十分重要的影响^[14]。研究表明,减水剂聚合物的相对分子质量太小,则减水剂保持混凝土坍落度的能力不高;相对分子质量过大时,则不仅容易产生凝聚现象,导致水泥净浆粘性变大、减水剂的溶解性变差,还会屏蔽主链上发挥减水作用的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等功能团,从而引起水泥净浆分散性降低^[15]。

胡建华等^[16]的研究表明,减水剂聚合物的减水率随着相对分子质量的增加先增大,达到一定值后又逐渐减小。雷爱中^[17]发现,聚羧酸类减水剂相对分子质量 M_p 应该控制在 1 000~5 000 之间为佳,而朱俊林等^[18]则认为聚羧酸减水剂的重均相对分子质量 M_w 的范围在 10 000~100 000 之间较好。Okada 和 Mihara 等人^[13]的进一步研究表明,利用聚乙二醇与丙烯酸得到的共聚物与甲基丙烯酸、丙烯酸酯等聚合得到分子量为 25 000~70 000 的性能较好。当分子量低于 5 000 时对混凝土的分散效果较差,而分子量超过 100 000 则产生凝结作用而降低混凝土的流动性。利用聚氧乙烯、单烯丙基单烷基醚、无水马来酸及苯乙烯等共聚得到的分子量为 5 000~8 000 减水剂聚合物的性能最优。

张国荣等^[19]对一系列不同平均分子量的聚羧酸减水剂对水泥流动度和坍落度损失的影响进行了分析(见图 1),从图中可以发现,水泥的流动度随分子量的增加而提高,混凝土坍落度损失也

相应减小,这是因为具有较大分子量的聚羧酸减水剂更容易吸附在水泥表面,减水剂的吸附量相应增多,使混凝土流动度和坍落度保持性得到了提高。

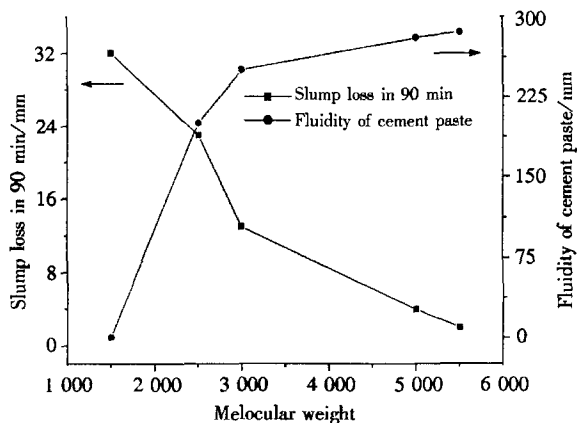


图1 聚羧酸减水剂的平均分子量对水泥流动度和坍落度损失的影响^[19]

Fig.1 The effects of average molecular weights of polyacrylic acid superplasticizer on the performance of slump loss and fluidity of cement

另一方面,聚羧酸减水剂的相对分子质量分布对混凝土的分散性也有一定的影响。20世纪80年代末 Anderson等^[20]利用GPC法测定了减水剂的重均分子量 M_w 和相对分子质量 M_p (曲线最高峰值),发现当 M_w 和 M_p 差值越大时(即体系中含有较多相对分子量高的聚合物),水泥分散性能降低,其保坍能力也会下降。当 M_w 和 M_p 差值较小时(即相对分子量低的聚合物比例较大),混凝土中气泡含量会增加,产品性能也会下降。1997年 Tanaka等^[21]在前人基础上对此进行了深入研究,发现要获得高分散性能水泥,应使减水剂的 M_w 和 M_p 差值控制在0~7000之间为最佳,如果 $(M_w - M_p) > 7000$,水泥分散性就会降低,减少坍落度损失的能力也会下降;相反,若 $(M_w - M_p) < 0$,减水剂的性能同样也会下降。

3 聚羧酸减水剂的掺加方式对其性能的影响

大量研究表明,减水剂的掺加方式不同,对混凝土的减水能力、分散性、坍落度等均可产生不同的效果,该影响主要源于减水剂与水泥有效成分的吸附行为的不同^[22]。减水剂的掺加方式主要有先掺法、同掺法和后掺法。先掺法是指减水剂

粉剂与水泥混合以后再加水搅拌;同掺法是指将减水剂配成一定浓度的溶液,随水一同掺入;后掺法是指混凝土先加水搅拌,过一定时间后再加入减水剂。目前常用的掺加方式是先掺法和同掺法,实践证明,这两种掺法均存在不同程度的缺陷。因水泥熟料中 C_3A 对减水剂分子具有强烈的优先吸附性能,吸附后可在 C_3A 颗粒表面形成了很高的表面电势,从而可导致溶液中减水剂的浓度显著降低,使占水泥熟料矿物成分75%以上的 C_3S 和 C_2S 上的吸附量减少,所以,整个体系的 ζ 电位不高,导致了混凝土后期的分散性变差^[23]。

研究还发现,构成混凝土的原材料与水接触的5~50 min内加入减水剂会导致混凝土坍落度降低^[24],而延迟60 min后加入减水剂则可以使水泥坍落度达到几乎没有损失的效果^[25]。Chiocchio等^[26]的研究表明,在水泥水化过程中的休眠阶段加入减水剂能够达到最佳工作性能。Collepardi等^[27]的进一步研究发现,采用后掺法的混凝土即使在较小掺量下也可以达到较好的效果,要达到相同的流动性只需先掺法和同掺法减水剂剂量的60%~70%,其原因可能是水泥表面形成了钙矾石的缘故。当减水剂带水掺加时,水泥颗粒在与水接触的头一分钟即可生成 C_4AH_{19} 、 $C_3A_3(CSH)_{32}$ 等成分, C_3A 表面已经吸附了一层水膜或水化产物,表面能降低,吸附能力大大下降,这样,减水剂就能在发挥其功能的过程中始终保持一个相对较大的浓度,达到分散作用。减水剂的吸附浓度大小对混凝土的性能起着非常重要的作用。对比实验结果表明(见图2和图3),采用后掺法的减水剂吸附浓度明显高于同掺法,后者减水剂的浓度在初始的5 min内急速下降,然后一直保持在一个比较低的浓度范围。而采用后掺法时,减水剂的浓度随时间变化也出现一定程度的下降,但始终保持在同掺法的2倍左右^[28]。此外,采用同掺法的净浆流动度随时间变化的下降幅度也比后掺法大很多^[29]。

1979年在墨西哥召开的第4届国际混凝土工学会议上,有学者首次提出了采用反复添加减水剂的方式,通过反复掺加减水剂,可使混凝土坍落度在较长时间内保持在一定的范围内,并且对硬化混凝土的物理力学性能几乎没有影响。

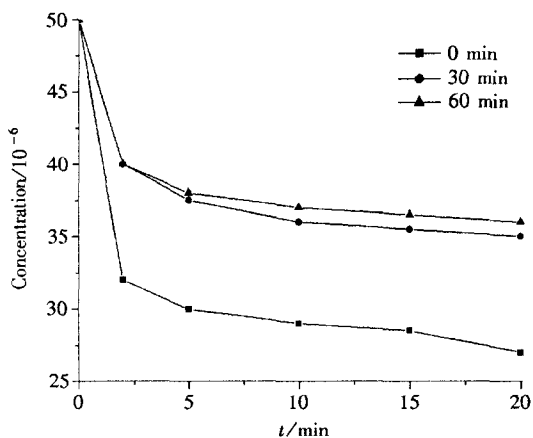


图 2 聚羧酸减水剂添加时间对其吸附性能的影响
 $([PC] = 50 \times 10^{-6})^{[28]}$

Fig. 2 Effect of addition time on
 polycarboxylate-type superplasticizer adsorption
 $([PC] = 50 \times 10^{-6})$

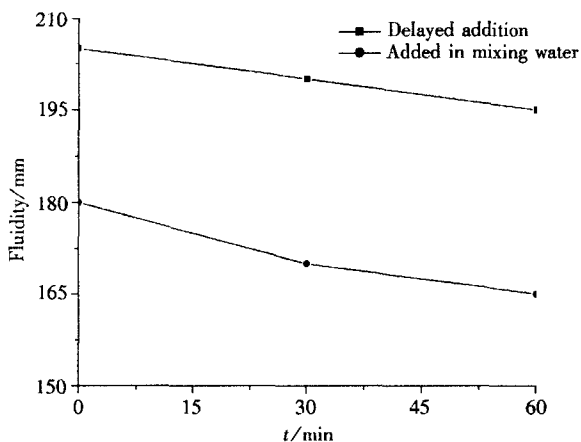


图 3 减水剂添加时间对水泥净浆流动度经时
 损失的影响 $(20\text{ }^{\circ}\text{C}, W/C = 0.27)^{[30]}$

Fig. 3 Effect of addition time on the performance of
 cement paste slump loss $(20\text{ }^{\circ}\text{C}, W/C = 0.27)$

4 聚羧酸减水剂分子与水泥吸附情况对其性能的影响

吸附是减水剂与水泥颗粒发生作用的第一步,也是产生其他界面物理化学作用的基础。减水剂的分散、减水作用正是由减水剂分子在水泥颗粒及其水化产物表面的吸附作用引起的^[31]。大量研究表明,减水剂与水泥颗粒的吸附是一个吸附与脱附同时进行的动态过程,服从 Langmuir 等温吸附方程^[32]。影响减水剂分子在水泥颗粒上的吸附过程和吸附性能的因素很多,主要受减水剂性质的影响,与其组成、分子量分布及分子结

构等因素相关^[30]。减水剂分子结构中含有 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等官能团,这些官能团可以吸附在水泥颗粒或其水化产物表面上,形成一定厚度的吸附层和一定的吸附形态,从而大大改变了固液界面的物化性质和颗粒之间的作用力^[31]。Jolicoeur^[33]发现外加剂分子上的极性基团通过范德化力、氢键、络合等作用选择吸附在水泥颗粒表面的活性点上,产生静电斥力或空间位阻,使水泥颗粒分散性得以提高。Uchikawa 等^[34]通过 AFM 测定了聚羧酸系减水剂在不同相上的吸附层厚度,发现当加入减水剂后,由于钙与减水剂的活性基团,如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等发生了一定程度的化学反应,水泥表面钙元素的结合能产生了一定程度的变化。

减水剂分子不仅能够吸附在水泥颗粒上,还会吸附在新生水化产物上,进而影响水泥水化动力学进程和水化产物的形貌^[35]。Ran 等^[36]采用不同聚合度的聚羧酸减水剂测试其吸附特性,发现减水剂的吸附能力不仅取决于主链上的 $-\text{COOH}$ 的密度,还与侧链长度及水溶液中减水剂的分子形态等直接相关。

减水剂的吸附量是影响其性能的重要参数之一,可采用紫外可见吸收光谱法 (UV-vis)、高效液相色谱 (HPLC)、X-射线荧光光谱法 (XRF)、总有机碳 (TOC) 等方法进行测定。减水剂的吸附量最直接的是对水泥流动性的影响,国内外学者对减水剂的吸附量与水泥流变性之间的关系进行了系统研究,试图找到吸附量和流变性之间的定量关系^[37]。Yamada 等^[38]的实验发现,减水剂的吸附量大,水泥表现出很好的流动性,即水泥流动性大小与减水剂的吸附量成正比关系。Torresna 等^[39]的研究结果证实了 Yamada 的结论,发现水泥颗粒和熟料对减水剂的吸附量越多,就具有更好的分散效果。然而, Nkinamubanzi 等^[40]却认为水泥的流动性与溶液中未被吸附的减水剂的浓度直接相关。在减水剂掺量相同的情况下,溶液中剩余的未被吸附的减水剂(称为“有效减水剂”)越多,水泥浆体的流动性越好,原因是水泥颗粒表面的减水剂被消耗后,溶液中的减水剂可以补充,因而获得了较好的流动性保持能力。

5 水泥中 SO_4^{2-} 和碱对聚羧酸减水剂性能的影响

水泥矿物中的 SO_4^{2-} 离子的存在可影响水泥

熟料颗粒对化学外加剂的吸附量^[41],从而影响外加剂的性能。研究表明,硫酸根离子首先与铝酸盐相反应,且比减水剂与铝酸盐相的反应更容易发生^[33]。Yamada^[42]研究发现,如果水泥中的硫酸盐含量提高,聚羧酸减水剂和 SO_4^{2-} 离子对水泥的表面发生竞争吸附,从而使减水剂的性能降低(见图4)。同时,硫酸根离子还可导致聚羧酸减水剂的 PEO 侧链空间位阻收缩,使水泥流动度下降。Ohno 等^[43]的研究也曾发现, SO_4^{2-} 离子的存在对水泥分散效果具有明显减弱的效果。针对这种影响,Yamada^[42]尝试在水泥浆中加入可溶性多价阳离子,如 CaCl_2 ,通过 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成石膏来降低 SO_4^{2-} 的浓度以消除其对外加剂性能、进而对混凝土性能的影响(见图5)。

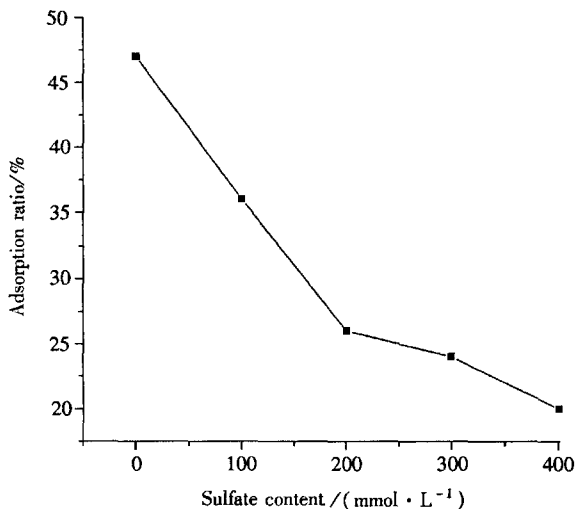


图4 SO_4^{2-} 含量与聚羧酸减水剂吸附率的关系^[44]

Fig. 4 Relationship between sulfate ion concentration and PC adsorption

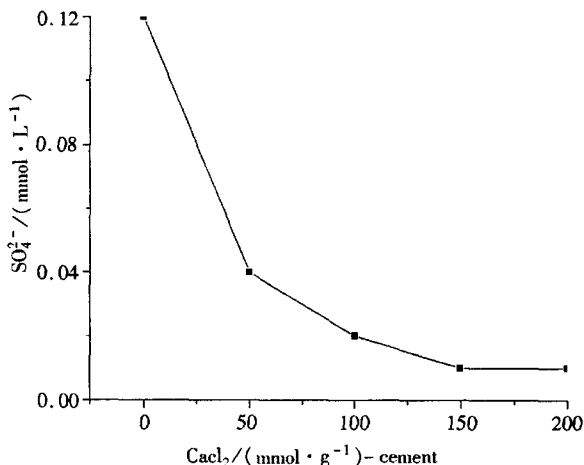


图5 CaCl_2 浓度对 SO_4^{2-} 离子浓度的影响^[42]

Fig. 5 Effects of CaCl_2 addition on sulfate ion concentration

碱含量对减水剂的性能也有重要影响(见图6)。研究发现,当水泥中的碱含量高时,会加速水泥中铝酸盐相的溶出,使水泥早期水化速度加快,对减水剂的吸附量增大,可导致混凝土凝结时间缩短和坍落度损失增大^[45],但当可溶性碱的含量过低而减水剂浓度不高时也会引起混凝土的坍落度损失过快^[46]。大量实验结果表明,碱含量在 0.4% - 0.8% 范围时,对减水剂与水泥间的适应性影响很小。

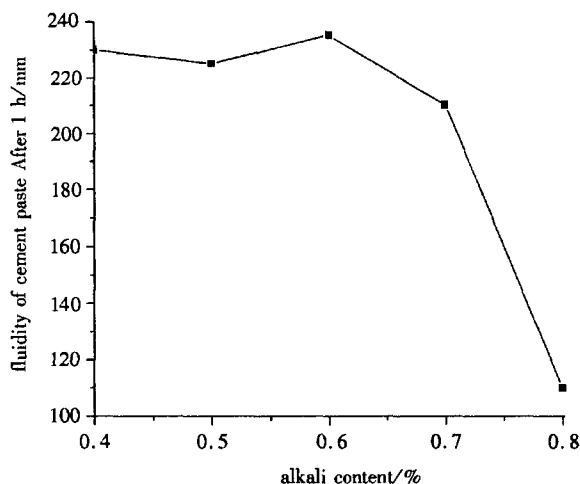


图6 碱含量对 1 h 后的水泥净浆流动度的影响^[47]

Fig. 6 Effect of alkali content on the fluidity of cement paste after 1 h

6 水泥细度对减水剂性能的影响

水泥细度是表示水泥被磨细的程度或水泥分散度的指标,水泥的细度对减水剂的性能也有很大影响。研究发现,水泥颗粒越细,与水发生反应的表面积越大,因而水化反应速度越快、越完全,早期强度也越高,但如果水泥过细,需水量相应增大,降低了液相中残留减水剂的浓度,增加了液体粘度,塑化效果会变差,导致混凝土坍落度损失更快^[48],同时,相应的水泥浆体的流动性损失也变快^[49]。实验结果表明,当加入充足量的减水剂时,比表面积较大(即水泥颗粒较细)的水泥的流动度明显高于比表面积较小的水泥,但在减水剂掺量一定的情况下,具有较大比表面积水泥的流动度经时损失也较大(见图7),因此,对于细度较大的水泥,减水剂的掺量必须增加^[48]。出现上述情况的原因是:水泥颗粒较细时, C_3A 水化速度加快,在早期会吸附更多的减水剂,导致吸附在水化产物表面及游离在浆体溶液中的减水剂分子减

少,从而降低了减水剂对水泥的分散及分散保持性。此外,水泥颗粒本身具有絮凝作用,颗粒越细,这种絮凝作用越显著,要破坏这种絮凝作用所需要的减水剂分子就越多。所以,减水剂在相同掺量下,水泥越细,其分散、塑化效果就越差。当控制水泥颗粒分布的均匀性系数在 0.9~1.0,提高其平均粒径,同时控制细度在较稳定的范围之内时,这个问题便可得到解决^[48]。

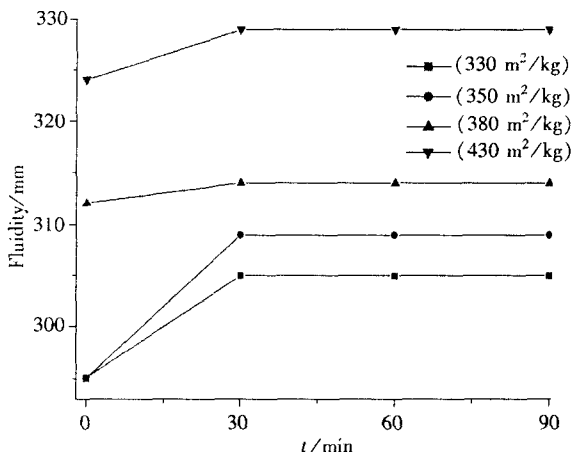


图 7 不同细度水泥对水泥净浆流动度的影响^[48]

Fig. 7 Effect of cement fineness on the fluidity of cement paste

7 水泥熟料组分对减水剂性能的影响

最常用的硅酸盐水泥熟料主要矿物组成为 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF ,各成分对减水剂的吸附能力由大到小的顺序为: $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$,即铝酸盐矿物成分对减水剂的吸附能力大于硅酸盐矿物成分^[49]。在减水剂掺量相同的情况下, C_3A 含量较高的水泥浆体中,减水剂的分散效果较差,混凝土拌合物的坍落度损失也较大。究其原因是 C_3A 水化初期的 ζ 电位呈正值,因而在水泥水化初期对减水剂有较强的吸附能力,而在水泥浆体中起到分散及分散保持作用是由吸附在水泥水化产物表面和游离在水泥浆体中的减水剂浓度共同决定的,因此,如果在水泥熟料组分中 C_3A 含量过高,水泥浆体形成骨架结构的速度就过快,更多的减水剂分子被 C_3A 消耗掉,水化产物表面的吸附量和游离减水剂浓度相对就会降低,致使减水剂的分散能力及分散保持性变差。李崇智等^[45]的研究结果显示, C_3A 含量还决定了水泥浆体的初始流动性。陈建兵等^[50]研究表明, C_3A 含量在

8.0% 以下时,减水剂与水泥的适应性较好,当 C_3A 超过 8.5%,即使调整减水剂用量或砂率均不能解决混凝土坍落度损失较快的问题。因此,水泥熟料中的矿物成分对减水剂性能的发挥有着极其重要的影响,对于普通硅酸盐水泥,通过控制熟料矿物成分中的 C_3A 含量,可有效提高减水剂的性能。

8 其他因素对减水剂性能的影响

除上述各因素外,其他因素如减水剂使用温度、混合材选用等也在一定程度上影响减水剂的性能及减水剂与水泥的适应性。Petit^[51] 研究显示,水泥灰浆的流体性能很大程度上受外加剂使用时的温度影响,提高减水剂使用时的温度可以引起切应力 τ_0 的增加和初始粘度 μ 的减小;降低温度又会使水泥水化速率减慢,从而延长水化时间,可达到缓凝的目的。总之,减水剂使用的温度不同可显著地影响水泥水化动力学和凝结时间。研究还发现,掺入一定比例的粉煤灰、矿渣等混合材,与减水剂共同使用可有效改善混凝土的和易性,增加混凝土的坍落度及减少坍落度损失^[52-53]。

9 结论与展望

(1) 聚羧酸减水剂的分子结构对其性能具有至关重要的影响,因此,可从减水剂的分子设计出发,通过选择合适的主链和侧链结构、合适的功能团,并调节合适的比例,有望获得最佳性能的减水剂。同时,减水剂的分子量是影响其性能的重要因素,分子量过大或过小的减水剂都有缺点,因此,在聚羧酸减水剂的制备过程中,分子量必须控制在合适的范围内。

(2) 改变聚羧酸减水剂的掺加方式,可显著改善减水剂的性能。合理的掺加方式可使减水剂在较低掺量下获得较好的使用效果。

(3) 通过研究聚羧酸减水剂与水泥颗粒的吸附方式,可以更好的帮助理解减水剂的作用机理,为提高减水剂的性能提供更可靠的理论依据。

(4) 水泥中硫酸根离子的含量、碱的含量以及水泥的细度和熟料组分都可影响减水剂的性能,因此,当遇到混凝土需要更换水泥的时候,减水剂的使用更需要注意,必须通过实验,以确定减水剂在这种水泥下的最佳工作条件。

聚羧酸系高性能减水剂的发展对混凝土外加

剂行业发展无疑会产生重要的影响。推广应用聚羧酸系高性能减水剂对混凝土质量的提高,施工技术的进步,混凝土建筑结构的耐久性和安全性提高具有积极的意义。我国目前聚羧酸系高性能减水剂的发展还处于初始阶段,与发达国家还存

在明显差距,应该进一步加强聚羧酸系减水剂相关基础理论和应用技术研究,探索减水剂分子结构与性能之间的关系及水泥各方面物理性质与减水剂性能之间的联系,这样才有望对整个减水剂行业的技术进步起到更大的推动作用。

参考文献:

- [1] 张大利,王元等,陈翠红,等. 聚羧酸系高效减水剂研究现状与方向的探讨[J]. 研究与应用,2008(12):47-49.
- [2] 莫祥银,许仲悌,唐明述. 混凝土减水剂最新研究进展[J]. 精细化工,2004(21):17-20.
- [3] 邵艳霞,都英欣. 高效减水剂的研究进展[J]. 上海建材,2003(4):12-15.
- [4] 李永德,陈荣军,李崇智. 高性能减水剂的研究现状与发展方向[J]. 混凝土,2002(9):10-14.
- [5] 李崇智,李永德,冯乃谦,等. 高性能减水剂的研究现状与展望[J]. 混凝土与水泥制品,2001(2):3-6.
- [6] 卞荣兵,沈健. 聚羧酸混凝土高效减水剂的合成和研究现状[J]. 精细化工,2006,23(2):179-182.
- [7] Winnefeld F, Becker S, Pakusvh J, et al. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cement & Concrete Composites, 2007,29(4):251-262.
- [8] Bradley G, Howarth I M. Water soluble polymer: The Relationship between structure, dispersing action, and rate of cement hydration[J]. Cement Concrete Aggregate, 1986, 8(2):996-1001.
- [9] Yamada K. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000,30(2):197-207.
- [10] Elakneswaran Y, Iwasa A, Nawa T, et al. Ion-cement hydrate interactions govern multi-ionic transport model for cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2010,40(12):1756-1765.
- [11] Li ChongZhi, Feng NaiQian, Li YongDe, et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers[J]. Cement and Concrete Research, 2005,35(5):867-873.
- [12] Kinoshitai M. Properties of an acrylic graft copolymer-based new superplasticizer for ultra high-strength concrete[C]. 4th Canmet/Aci International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, SP-148, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, 1994,281-300.
- [13] 张恂,顾丽瑛,张洪涛. 国内聚羧酸系高性能减水剂的合成及研究状况[J]. 胶体与聚合物,2007,25(2):45-48.
- [14] Ouyang Xinping, Jiang Xinyuan, Qiu Xueqing, et al. Effect of molecular weight of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde condensate on the properties of cementitious system[J]. Cement and Concrete Research, 2009,39(4):283-288.
- [15] Vovk A I, Vovk G A, Usharov-Marshak A V. Regularities of hydration and structure formation of cement pastes in presence of superplasticizers with different molecular mass[C]. Detroit:American Concrete Institute, Press, 1997(173):763-780.
- [16] 胡建华,陈博学. 聚羧酸系高效减水剂合成与分散机理研究[J]. 复旦学报:自然科学版,2000,39(4):463-466.
- [17] 雷爱中. 合成聚羧酸物质对水泥的塑化效果研究[J]. 化学建材,1999(4):18-20.
- [18] 朱俊林,石小斌,戴文杰. 对国内外聚羧酸减水剂研究进展的探讨[J]. 商品混凝土,2006(4):5-7.
- [19] Zhang Rongguo, Guo Huiling, Lei Jiaheng, et al. Effect of molecular structure on the performance of polyacrylic acid superplasticizer[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci, 2007,22(2):245-249.
- [20] Anderson P J, Roy D M, Gaidis J M. The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of cement[J]. Cement and Concrete Research, 1988,18(6):980-986.
- [21] Tanaka Y, Ohta A. Fluidity control of cementitious compositions[P]. US: 5661206,1997-08-26.
- [22] Uchikawa H, Sawaki D. Influence of kind and added timing of organic admixture on the fluidity of fresh cement paste[J]. Concrete Research Technology, 1994,5(2):11-19.
- [23] 王志标. 掺高效减水剂混凝土坍落度损失的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2002.
- [24] Hewlett P C. Experiences in the use of superplasticizers in England. In: Malhotra VM. Superplasticizers in concrete[C]. Detroit:American Concrete Institute Press, 1979:101-22.
- [25] Kasami H, Ikeda T, Yamane S. On workability and pumpability of superplasticized concrete experience in Japan. In:

- Malhotra VM, editor. Superplasticizers in concrete[C]. Detroit: American Concrete Institute Press, 1979: 67-86.
- [26] Chiochio G, Paolini A E. Optimum time for adding superplasticizer to portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(5): 901-908.
- [27] Collepardi M. Superplasticizers and air entraining agents: state of the art and future needs. In: Meta PK. Concrete technology: Past, present, and future[C]. Detroit: American Concrete Institute Press, 1994, 399-416.
- [28] Hsu Kung-Chung, Chiu Jih-Jen, Chen Sheng-Da, et al. Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability[J]. Cement & Concrete Composites, 1999, 21(3): 425-430.
- [29] Uchikawa H, Sawaki D, Hanehara S. Influence of kind and added timing organic admixture type and addition time on the composition, structure, and property of fresh cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(2): 353-364.
- [30] Aitcin P C, Jolicoeur C, MacGregor J. Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't[J]. Concrete International, 1994(5): 45-52.
- [31] 瞿金东, 彭家惠, 陈明凤, 等. 减水剂在水泥颗粒表面的吸附特性研究进展[J]. 建筑材料学报, 2005(4): 410-417.
- [32] Mollah M Y A. Review of cement superplasticizer interactions and their models[J]. Advances in Cement Research, 2000, 12(4): 153-161.
- [33] Jolicoeur C. Chemical admixture - cement interactions: phenomenology and physics chemical concepts[J]. Cement & Concrete Composites, 1998, 20(2-3): 87-101.
- [34] Uchikawa H, Hanehara S, Shirasaka T, et al. Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 1992, 22(6): 1115-1129.
- [35] Yoshiokak, Sakaie, Daimonm, et al. Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(10): 2667-2671.
- [36] Ran Qian Ping, Somasundaran Ponisseril, Miao Changwen, et al. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspension[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(2): 624-633.
- [37] 郭新秋, 方占民, 王栋民. 含长聚醚侧链基团共聚羧酸(CoPoCa-1)SP分子设计合成与性能评价[G]//庆祝外加剂学会成立20周年及第十届全国外加剂学术交流会议论文集—混凝土外加剂新进展. 南京: 工业大学出版社, 2000: 246-251.
- [38] Yamada K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture and paste rheology[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1159-1165.
- [39] Terresan I, Mgarotto R, Zeminian N. Interaction between superplasticizers and limestone blended cement rheological study. In: Malhotra VM. Proceedings of the 6th International Canmet/Aci Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixture in Concrete[C]. Detroit: American Concrete Institute Press, 2000: 229-248.
- [40] Nkinmaubnazi P C, Aitcin P C. Cement and superplasticizer combinations: compatibility and robustness[J]. Cement, Concrete and Aggregates, 2004, 26(2): 1-7.
- [41] Jiang S, Kim B G, Aitcin P C. Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(1): 71-78.
- [42] Yamada K. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(3): 375-383.
- [43] Ohno A, Yamamoto T. Fluidity of various cement pastes added polycarboxylic acid type admixture[J]. Cement Concrete Technical Report, 1999(3): 7-11.
- [44] Yamada K, Hanehara S, Matsuhisa M. Fluidizing mechanism of cement paste added with polycarboxylate type superplasticizer analyzed from the point of adsorption behavior[J]. Proceedings of the Japan Concrete Institute, 1998(20): 73-78.
- [45] 李崇智, 冯乃谦. 梳形聚羧酸系减水剂与水泥的相容性研究[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(3): 252-260.
- [46] 张新民, 胡久宏, 徐展. 浅析水泥特性对聚羧酸减水剂与水泥适应性的影响[J]. 混凝土, 2010(4): 85-88.
- [47] 李海涛, 贾铁昆. 水泥生产质量控制对水泥与外加剂适应性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(5): 1217-1220.
- [48] 李忠坤. 谈混凝土外加剂以及应用[J]. 陕西建筑, 2007(5): 30-34.
- [49] 尤启俊, 陆守稳. 外加剂对几种特殊水泥适应性的解决措施[J]. 混凝土, 2007(11): 110-111.

(下转第14页)

Effects of Dietary Lipid Levels on Blood Lipid, Glucose Indexes of GIFT Tilapia (*Oreochromis Niloticus*)

WANG Ai-min^{1,2}, HAN Guang-ming¹, LV Fu¹, QI Zhi-tao¹,
YU Ye-bing¹, YANG Wen-ping¹, LIU Bo², WANG Tian², XU Pao²

1. Department of Ocean Technology, Yancheng Institute of Technology, Key Laboratory of Aquaculture and Ecology of Coastal pool of Jiangsu Province, Yancheng Jiangsu 224051, China;
2. Wuxi College of Fisheries of Nanjing Agriculture University, Key Open Laboratory for Genetic Breeding of Aquatic Animals and Aquaculture Biology Certificated by the Ministry of Agriculture, Wuxi Jiangsu 214081, China

Abstract: An experiment was carried out to evaluate the effects of dietary lipid levels on the blood lipometabolism parameters. Triplicate groups of fish (average weight $\pm$ SE, 2.63 ± 0.16 g) were fed three isonitrogenous experiment diets (30.40% crude protein, dry matter) formulated with increasing lipid levels (3.71%, 7.67% and 16.55% lipid) using fish oil as the lipid source for 90 days. The blood was randomly collected from three fish in 3.71%, 7.67% and 16.55% group at 0 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h after the refeeding following the 48 h of fasting and the blood indices related to lipometabolism, i. e. blood sugar, triglyceride (TG), cholesterol (CHO), were detected. The results showed that after refeeding for 48 h, the TG, CHO and GLU were first increased and then decreased. At the same time – points after refeeding, the TG and CHO of the high – lipid group were significantly higher than that of the low – lipid group ($P < 0.05$), the GLU had a decreasing trend but no significant change was observed ($P > 0.05$). Those results indicated that the TG, CHO, GLU appeared to be a singlet curve and that the high – lipid dietary could reduce the metabolism of TG.

Keywords: High lipid; Ingestion; Blood lipid; GIFT Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*)

(责任编辑:范大和)

(上接第 8 页)

- [50] 陈建兵,董杰,康惠荣. 水泥及粉煤灰与塑化剂的适应性研究[J]. 水泥,2001(4):1-3.
- [51] Jean – Yves Petit. Effect of temperature on the rheology of flowable mortars[J]. Cement & Concrete Composites, 2010,32(1):43-53.
- [52] 池召坤,赵贤,蔡其全. 混凝土中粉煤灰、矿粉的应用[J]. 工业建筑,2010,40(S1):785-789.
- [53] Zheng Dafeng, Qiu Xueqing, Ouyang Xinping, et al. Effects of water reducer on the properties of high volume fly ash cement mortar[J]. Journal Of SiChuan University, 2006(7):69-74.

Influential Factors on the Performance of Polycarboxylate – type Water – reducing Agent

CHEN Jing-wen¹, YUAN Li-di², XIE Ji-ming²

1. School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu 212013, China

Abstract: Various factors influencing the performance of polycarboxylate – type water – reducing agents were briefly reviewed. The factors such as molecular structure of the agents, molecular weight, addition mode, adsorption property, cement fineness, mineral composition of cement clinker, alkali and sulfate ion content, etc. were summarized and evaluated. The solution to try to enhance the performance of water – reducing agents was tentatively proposed.

Keywords: Influential factors; Polycarboxylate – type water – reducing agent; Performance

(责任编辑:范大和)