

耐材专用高效减水剂的原理和应用

李文 胡梁 熊明继 刘学新

湖北斯曼新材料股份有限公司 湖北红安 438400

摘要: 介绍了高效减水剂的设计原理和技术特点, 并就耐材专用高效减水剂与建材行业高效减水剂性能设计做了对比, 从应用角度分析了二者不同的技术特点, 并对耐材专用高效减水剂的性能发展方向做了探讨。

关键词: 耐火浇注料; 高效减水剂; 载体喷雾干燥; 泌水; 气孔分布

高效减水剂以其良好的减水作用和复合功能, 显著改善了浇注坯体的微观结构和机械性能, 提升了材料的综合性能。高效减水剂广泛应用于高性能混凝土、特种砂浆等领域, 是至关重要的核心原料^[1,2]。随着喷雾干燥技术的普及, 高效减水剂也从液体形态发展到粉体, 扩大了运输半径, 在批量使用上也更加方便。上世纪末, 与耐火材料行业的不定形化趋势相适应, 耐火浇注料的技术发展和应用普及也越来越快, 微粉等新原料、高效减水剂的大量使用, 提升了耐火浇注料系统的致密性和综合性能。随着不定形技术的进步, 对耐火材料行业专用高性能减水剂的需求日益紧迫, 针对不同的应用性能需求, 设计相应的高效减水剂已经成为减水剂行业的基本共识。

建材行业是高效减水剂的最主要市场, 直接推动高效减水剂技术发展和应用研究, 而耐火材料行业作为高效减水剂细分市场的一部分。过去, 因为市场规模太小, 没有受到足够的重视。近年来, 随着不定形耐火材料市场的扩大和性能提升的压力越来越大, 高效减水剂作为一种核心原料, 已经吸引一些减水剂生产企业开展相应的研究, 并获得了显著成果^[3,4]。耐火材料行业与建材行业所用的高效减水剂相比, 最大的差异在于两个方面: 其一, 建材行业一般以泵送施工为主, 依靠自身的重力在施工时完成排气密实化过程; 而耐火浇注料一般以振动施工为主, 主要靠外力完成坯体排气的密实过程, 由此带来气孔迁移导致分布不均匀性问题。其二, 建材行业对施工后坯体内的水分不做特殊处理, 在季节转换的情况下, 必须抑制坯体内水分结冰-融化而带来的体积膨胀破坏问题——抗冻融的技术要求, 高效减水剂需要复合引气性能^[5]; 而耐火材料施工后需要将坯体内的水分烘干后使用, 不存在抗冻融的需求, 不需要引气, 相反引气会加剧施工时的气孔迁移, 导致坯体的微观均匀性恶化。

基于以上应用需求的不同, 对于耐火材料用高效减水剂的性能要求也必然不同于建材行业的要求, 本文将从高效减水剂的设计原理, 及不同应用特点出发, 对耐材专用高效减水剂的发展作以探讨, 以期与行业技术人员交流, 推动耐材专用高效减水剂的技术应用进步。

1 高效减水剂的作用原理

减水剂的作用原理可以用 DLVO 理论说明, 基于静电排斥和位阻效应两种主要作用机理来实现^[5,6]。常见的减水剂包括两大类, 一类是以聚磷酸盐为代表的电解质类减水剂, 其对微细粉的分散作用是通过溶解后在微细粉表面的吸附, 形成吸附双电层, 并由双电层产生电位排斥作用将微细粉填充在细小的空隙中, 降低填充水量而减少拌合用水量。另一类是各种有机酸(盐)类为代表的表面活性剂, 属于高效减水剂, 通过其在微细粉离子表面吸附后形成的以位阻效应为主的排斥作用而实现在微小空隙中的填充效果, 从而降低填充水量而减少拌合用水量。

20 世纪以来, 得益于粒度分布模型的研究成果, 混凝土行业通过优化原料颗粒分布, 获得良好的堆积效果, 从而制造出高致密的坯体, 提升其机械性能, 由此带来了高性能混凝土的普及使用。粒度分布模型

的研究成果在应用上指导了坯体中粗颗粒、细粉、微细粉分级配比。在自然搅拌状态下，颗粒之间会形成空隙，这些空隙会被细小的颗粒、粉体填充，粉体之间形成的空隙很小，只能由更小的微细粉体或者水分填充。减水剂的作用就是通过微细粉表面的吸附产生排斥作用，将微细粉之间的团聚打开，填充到更小的空隙中去，降低坯体中的填充水量，同时改善浆体的和易性和流动性能，实现更紧密的堆积^[7,8]。

2 高效减水剂的分子结构与发展方向

从结构上看，可以将高效减水剂分为两部分组成，即亲水基团（极性基团）和憎水基团（非极性基团）。亲水基团具有亲水性，具有氢键效应，容易形成表面水膜。常见的亲水基团有磺酸基、羧基、磷酸基等，具有强烈的亲水性。憎水基团具有定向吸附在粉体表面的能力，其吸附量取决于粉体的表面积大小和憎水基团本身的大小，一般憎水基团为碳链、碳环、杂环、烷基等，常见的高效减水剂的憎水基团以碳链和碳环为主。当高效减水剂溶解后，憎水基团一端通过吸附密布在微细粉的表面，另一端亲水基团则溶于水中，通过氢键作用形成连续的水膜，包裹在微细粉的外面，在位阻效应和静电排斥效应作用下实现微细粉的分散和间隙里的填充。

一般我们依据主导官能团命名高效减水剂，根据亲水基团和憎水基团的种类可以将高效减水剂简单分类如下^[9-11]：

(1)磺酸系列：以 HSO_3 官能团为主导官能团，既可以有次官能团与之组合，也可以无次官能团与之组合；次官能团可以是官能团、极性基团或原子团中的极性原子。相应分子结构的憎水基团可以是碳链、碳环或杂环。

(2)羧酸系列：以 COOH 官能团为主导官能团。其中代表性的是多羧酸系，含有多个羧基的，它具有较好的长时间保持坍落度不降低的特性。另一类是反应性高分子聚合物，通过与碱性介质发生水解反应生成羧酸基，缓慢地释放出水溶性的水解产物，而达到有效控坍落度损失。反应性高分子聚合物的分子结构分两部分，一部分含有能与碱性介质反应的酸酐或酰胺基，它们是释放基础；另一部分是憎水性的链段。

(3)磺酸-羧酸复合系列：以 HSO_3 和 COOH 官能团为主导官能团。该类减水剂也被称为接枝共聚物，基于分子设计手段，通过各种聚乙烯类单体的共聚反应而获得的水溶性减水剂。接枝共聚物的共同特点都是含有 COOH 、 HSO_3 两种主导功能团，分子结构中极性单体以合适的比例出现在高分子主链上，并有一定的侧链长度。与相应的极性基团、原子团的极性原子和相符的憎水链节一同组成接枝共聚物。

高效减水剂的技术持续发展，针对不同的微细粉表面特性，设计不同的分子结构实现功能的提升。在结构设计上分子量和基团的控制是根本手段，提高减水率依然是主要工作方向。提高减水率的途径有两个，一是改变憎水基团性质，从而增加在微细粉表面的吸附量，通过增加吸附量得到更大的位阻效应，提高减水率。二是增加亲水基团的数量，提高水膜质量，获得更完整的水膜，从而提高减水率。

多功能复合化是高效减水剂发展的另一个重要方向，在保证减水率的前提下，通过调整次要基团的种类，实现附加的功能。比如通过羟基的缓释达到缓凝效果，通过反应基团缓慢释放出气体，提高微孔率，通过调整主链长度改变引气功能等^[12]。

3 高效减水剂在耐材中的应用特点

长期以来，耐材行业没有专用的减水剂，一般耐火浇注料直接使用建材行业用的高效减水剂。分为减水剂原粉直接使用，或者原粉与其他改性成分复配使用两种情况，其减水效果都依赖于高效减水剂本身。近年来，耐材专用高效减水剂开始普及，其最大的特点是针对耐材中的微细粉等分散对象的表面性质创新设计了减水剂分子结构，能够满足更好的减水效果，同时，与浇注料的施工工艺和烘烤特点结合起来，达到比较好的性能平衡。结合各具体使用指标，性能特点表现阐述如下：

(1)减水率的比较：

减水率是评价高效减水剂的核心指标之一，一般而言减水率达到 20%以上称为高效减水剂。以磺酸基

HSO₃为主导官能团的大多数磺酸（盐）系减水剂属于这类，减水率在20~25%之间，常见的代表性产品有磺化三聚氰胺甲醛树脂，萘磺酸盐甲醛缩合物等。以同时含有磺酸基 HSO₃、羧基 COOH 为主导官能团的高效减水剂一般减水率在25~30%，其通常带有支链而且具有缓释功能，可以延长流动性衰减时间，以磺化聚乙二醇减水剂为代表。新一代聚羧酸（盐）减水剂以羧基为主导官能团，通过缩短主链，嫁接大量的富含羧基的支链获得更高的吸附效果和位阻效应，其减水率可达30%~40%。

对于高性能混凝土和特种砂浆等建材产品而言，原料主要为自然砂石，辅以粉煤灰（偶尔会使用低品位硅微粉）、硅酸盐水泥（少量会复合硫铝酸盐和铝酸盐水泥）等，高效减水剂的分散对象主要为粉煤灰和水泥。由于这些细粉的粒度较大，吸附点多，对新型的聚羧酸（盐）减水剂而言，分子量与聚合度的设计较大就能获得良好的减水率。对耐火浇注料而言，配方中使用的微细粉主要为硅微粉和氧化铝微粉，颗粒更细微，使用分子量和聚合度相对较大的高效减水剂难以达到最佳的分散效果，更适合分子量聚合度较低的减水剂分子结构。几种常见的高效减水剂的标准减水率及在耐火浇注料中的实际减水效果如表1所示，可见，耐材专用聚羧酸减水剂 WSM-M 具有显著的减水优势，其针对微粉分散对象专门设计的超低聚合分子量是获得了更好的减水效果的主要原因。

表1 几种高效减水剂的减水效果比较

种类	萘磺酸盐甲 醛缩合物	磺化三聚氰 胺甲醛树脂	磺化 聚乙二醇	聚羧酸盐（分 子量>20000）	WSM-M（分 子量>8000）
标准减水率	20-23%	20~26%	30~35%	30~35%	30~35%
浇注料水量*	4.7%	4.5%	4.0%	3.8%	3.5%

注*：以不定形浇注料实际配方做参考，在同样搅拌条件下，达到相同初始流动值时的搅拌用水量。

(2)溶解性的比较：

溶解性反应的是高效减水剂的溶解度和溶解速度性能，是一个重要的应用性质评判。在实际应用中，与浆体的性质紧密相关。在与减水率相适应的拌合用水量下，良好的溶解性能够保证在施工搅拌的有限时间内达到满意的拌合效果，获得良好的施工流动性与物料的和易性。对于建材应用来说，由于配方原料的特点（自然砂石、粉煤灰，硅酸盐水泥等），碱含量高，浆体呈较强的碱性。针对这种原料特性，为了保证良好的减水效果和坍落度保持，在减水剂设计时一般会考虑引入反应性支链来增加缓释性能，弥补坍落度的损失。而在耐火浇注料的应用中，浆体通常为弱碱、偏中性，不需要强调缓释性来调整坍落度损失。当在耐火浇注料中使用建材高效减水剂时，由于浆体碱度的不同，减水剂的溶解速度减慢，在相对稳定的搅拌时间内，必须增加水量才能达到预期的流动性，而随着放置时间的延长，多加的水量会缓慢地向表层迁移，导致浆料泌水偏析，破坏了坯体的一致性，进而影响产品的最终使用性能。耐材专用高效减水剂在设计时，针对此问题调整了反应性支链的脂化程度，保证了耐火浇注料在稳定的搅拌时间内完成溶解过程，保证了高减水的同时不发生泌水偏析问题。

(3)多功能的比较：

对高效减水剂来说，减水率是核心指标，但是多功能化是高效减水剂的发展方向。比如通过调整反应性支链的脂化可以实现流动性保持的改善，通过改变支链聚醚基团可以调整引气量，实现抗冻融性能的改善等都是建材用高效减水剂必须具备的性能。对耐火浇注料的应用而言，由于其振动施工工艺的特点以及投入使用前需要干燥脱水的特别要求，对高效减水剂的要求也出现了差异化。通用的建材高效减水剂的多功能化，在某些方面会对耐火浇注料产生不良影响。比如前文所述的反应性支链在弱碱环境下的缓慢溶解导致泌水偏析问题。引气抗冻融设计会导致耐火浇注料在振动时气孔的移动，气泡的消长和分布不均导致微观结构的劣化等。因此，耐材专用高效减水剂的设计必须要针对耐材施工应用工艺的实际，在多功能化方面做到差异化，才能更好地满足应用服役时的性能需求。

(4)保质期的比较:

对大多数高效减水剂而言,都具有比较强的吸湿性,由于吸潮导致结块甚至失效等比较常见。高效减水剂生产厂家在产品的包装上做了大量的工作,保质期也只能达到3~6个月的水平。对于耐火浇注料而言,减水剂的用量远低于建材产品规模,而且高效减水剂的配方添加量很低,批次用量很少,从采购的角度面临着更长保质期的需求。现有建材用高效减水剂的保质期难以满足,要求开发保质期更长的耐材专用减水剂。斯曼股份公司开发的载体喷雾干燥工艺,通过在合成后期引入特种载体,经过喷雾干燥后得到的高效减水剂产品具有良好的防潮性能,显著延长了产品的保质期问题,保质期超过一年,很好地解除了耐材客户的储存之忧。

4 耐材专用减水剂的应用性能评价

在耐材专用高效减水剂问世以前,耐材行业一般直接使用建材行业用的高效减水剂或者其复配后的产品,解决了耐火浇注料的减水问题。但是,由于高效减水剂本身是为建材应用设计的,如前文所述,这些高效减水剂在耐材使用具有一定的不适应性,难以通过其他调整手段根本解决。随着专用高效减水剂的问世,耐材应用面临的一些问题得到了较好的解决,配方的拌合用水量进一步降低,而且避免了泌水偏析,气孔偏析的问题,改善了耐火坯体的显微结构。下表2对耐火浇注料具体的配方的施工性能进行了比较,其中母粉减水剂为建材用聚羧酸盐减水剂,复配减水剂是母粉减水剂复合一些改性成分,专用减水剂是基于耐火微细粉及应用工艺设计制造的减水剂产品,依托聚合合成载体喷雾干燥工艺技术工艺。由表2数据可知,采用专用减水剂可以获得最好的综合应用效果。

表2 不同高效减水剂在耐火浇注料中运用的对比

减水剂类型	加入量	加水量	含气量	润湿性	均匀性	保质期
母粉减水剂	~0.1%	3.8%	5.2%	易泌水	差	较短
复配减水剂	~1.0%	4.0%	4.9%	易泌水	好	较长
专用减水剂	~0.4%	3.6%	4.1%	不泌水	好	长

注:以不定形浇注料实际配方做参考,在同样搅拌条件下,相同初始流动值成型比较。

5 结语

本文回顾了高效减水剂的发展,对高效减水剂的设计思路和发展方向做了分析综述,并对耐材专用高效减水剂的研发背景、性能设计特点及应用性能做了分析探讨,提出了耐材专用高效减水剂的发展方向。我们有理由相信,随着技术宣传的推进,广大耐火企业将越来越多地采用耐材专用高效减水剂来提升产品应用性能。专用高效减水剂作为一个细分的专业化技术产品,其研发和应用必将获得更好的发展。

参考文献

- [1] 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):10-13.
- [2] 江京平.利用聚羧酸系高效减水剂配制C100高性能混凝土的试验研究[J].混凝土,2002(4):19-20.
- [3] 刘学新,周安宏等.浇注料用高效减水剂的现状和技术演进[C]//2011全国不定形耐火材料学术会议论文集,上海,中国,2011:469-472.
- [4] 刘学新,陈士华等.减水剂对刚玉-尖晶石浇注料泌水性的影响[J].耐火材料,2008,42(4):311~312.
- [5] 施惠生,孙振平,邓恺等.混凝土外加剂技术大全[M].1版.北京,化学工业出版社,2013:53-56.

- [6] 熊大玉, 王小虹. 混凝土外加剂[M]. 北京, 化学工业出版社, 2002:68-71.
- [7] Flatt R J, Houst Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2001 (31) :1169-1176.
- [8] 沈一丁. 高分子表面活性剂[M]. 北京, 化学工业出版社, 2002.
- [9] 郭新秋, 方占民, 王栋民, 等. 共聚羧酸高效减水剂的合成与性能评价(第一部分)[J].应用基础与工程科学学报, 2002, 10 (3) :219-225.
- [10] 吴绍祖, 方占民, 王栋民, 等.共聚羧酸高效减水剂的合成与性能评价(第二部分)[J].应用基础与工程科学学报, 2002, 10 (3) :226-233.
- [11] 姜玉, 庞浩, 廖兵, 等. 接枝聚羧酸系高效减水剂的研究[J]. 化学建材, 2006, 22 (6) :40-42.
- [12] 冉千平, 游有鲲, 丁蓓. 低引气性聚羧酸类高效减水剂的制备及性能研究[J]. 化学建材, 2003 (6) :33-35.

李文, 女, 1992年生, 材料学学士, 湖北斯曼新材料股份有限公司研发工程师

Email: lw@hbsmile.cn