

国内外聚羧酸系高性能减水剂的性能比较

胡红梅¹, 姚志雄^{1*}, 黄春泉², 宋明辉¹, 李彦豪¹, 于飞宇³

(1. 厦门大学建筑与土木工程学院, 福建 厦门 361005; 2. 桂林师范专科学校, 广西 桂林 541001;

3. 福建科之杰新材料有限公司, 福建 厦门 361004)

摘要:选取了国内外 4 个品牌 5 种聚羧酸系高性能减水剂作为研究对象, 分别从水泥净浆流动度、与水泥的相容性、保坍性以及产品的性价比等方面进行了对比研究。研究表明: 不同品牌的国内外聚羧酸系减水剂具备了低掺量、高减水率、保坍性好、增强效果显著等共同特点, 但是与水泥的相容性存在着较大差异。分析认为, 国产聚羧酸系高性能减水剂产品与国外同类产品相比, 技术性能差距不大, 基本上处于同一档次, 但是却拥有明显的价格优势。与此同时, 我国庞大的建筑市场为国内外聚羧酸系高性能减水剂的推广应用提供了广阔的发展空间, 使其具有良好的应用前景。

关键词:聚羧酸系; 高性能减水剂; 水泥; 混凝土

中图分类号: TU 528.53

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)04-0538-05

作为第三代新型混凝土减水剂的代表, 聚羧酸系高性能减水剂因具有低掺量、高减水率、高保坍性、低收缩以及无污染、环境友好等前两代减水剂所无法比拟的性能优势, 被普遍认为代表了当今混凝土减水剂的发展方向。自 20 世纪 80 年代在日本首次研发成功并在工程中应用以来, 聚羧酸系高性能减水剂经历了将近 20 年的发展历程。日本是研究和应用该系列减水剂最多、最成功的国家, 其用量在高效减水剂中已超过了 60%, 主要生产厂商有花王、竹本油脂、触媒等。欧美等国目前也正从萘系、蜜胺系减水剂向聚羧酸系高性能减水剂方向发展, 主要生产家有美国的 MASTE 公司、GRACE 公司及意大利的 MADI、瑞士的 SIKA 公司等^[1-3]。我国对于聚羧酸系高性能减水剂的研究始于 2000 年之后, 虽然起步较晚, 但是随着我国经济建设的迅猛发展以及高速铁路、大跨桥梁、奥运工程和大型水电项目的开工建设, 聚羧酸系高性能减水剂已经在我国土木工程建设中呈现出良好的应用势头。基于中国十分庞大的建筑市场, 国外许多大的化学建材公司, 如意大利的 MADI 集团、瑞士的 SIKA 公司、韩国的 LG 公司和日本的触媒公司等, 纷纷将聚羧酸系高性能减水剂技术和产品引入中国市场, 竭力占据中国市场。面对巨大的市场潜力和国外产品的有力竞争, 国内部分高校、科研院所和有实力的外加剂生产企业, 通过几年的努力, 在聚羧酸系高性能减水剂的研发和工业化生产上取得了可喜的进步, 部分产品性

能并不逊于国外产品, 并且随着合成原料的逐步国产化, 性价比的优势逐步凸显^[2-3]。然而, 由于对国产品牌的质量持怀疑态度, 因此形成了国内重大工程普遍使用国外产品, 但国外产品价格较高的价格一定程度上又制约了聚羧酸系高性能减水剂在我国的推广应用这一矛盾局面。国内外品牌的聚羧酸系高性能减水剂究竟存在多大差异, 国产品牌的市场前景如何? 为此, 本文选取国内外 4 个品牌 5 种聚羧酸系高性能减水剂作为研究对象, 通过净浆流动度、水泥相容性和保坍性等一系列试验以及性价比分析, 对国内外聚羧酸系高性能减水剂的性能差异进行了对比研究。

1 试验原材料与试验方法

1.1 试验原材料

1) 水泥(C)

- a. 三德牌 P. O 42.5R 普通硅酸盐水泥;
- b. 闽福牌 P. O 42.5R 普通硅酸盐水泥;
- c. 建福牌 P. O 42.5R 普通硅酸盐水泥。

2) 骨料

砂(S): 漳州九龙江河砂, 含泥量小于 2.0%, 中砂, 细度模数 2.8;

石(G): 碎石, 粒径为 5~20 mm, 由 2 种单粒级组合成连续级配, 其中 5~10 mm 占 40%, 10~20 mm 占 60%。

3) 水(W): 自来水。

4) 减水剂(Adm):

本试验选用了 4 个品种的国内外聚羧酸系高性能

收稿日期: 2008-11-10

* 通讯作者: yzx_9200@qq.com

减水剂纯母液,均为透明液体,固含量均在 20%。

- a. TS-1,福建科之杰新材料有限公司生产;
- b. TS-4,福建科之杰新材料有限公司生产;
- c. GJ-80,上海固佳化工科技有限公司生产;
- d. CP-WR,韩国 LG 生产;
- e. HW-1,日本触媒生产。

1.2 试验方法

1) 水泥净浆流动度试验

水泥净浆流动度参照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB8077 - 2000)的相关规定进行检测。

2) 混凝土性能试验

外加剂减水率、抗压强度参照《混凝土外加剂》(GB8076 - 1997)的相关规定进行检测。坍落度损失参照《混凝土泵送剂》(JC 4730 - 2001)标准进行检测^[3]。

2 试验结果与分析

通过水泥净浆流动度、混凝土坍落度、混凝土抗压强度和保坍性试验,对各种品牌聚羧酸系高性能减水剂进行了对比,并对其经济性进行了分析。

2.1 水泥净浆流动度

分别使用 5 种减水剂和三德水泥进行水泥净浆流动度试验。各种减水剂按照折固掺量掺入,当掺量低至净浆无法流动或高至流动性几乎不随掺量增加而增大时结束试验,试验结果见图 1。

根据试验数据绘制减水剂折固掺量与净浆流动度关系曲线,从图 1 中可以看出这些曲线形状大致是相同的。当减水剂掺量较低时,随着掺量增大,净浆流动度增大较快,此时曲线斜率较大,近似为一直线;随着减水剂掺量进一步提高时,净浆流动度增幅开始变小,直至最后流动度不随掺量提高而增大,甚至反而略有下降,曲线上出现一个拐点,此后曲线变得较为平缓,斜率变小,最后接近于 0。

对比不同减水剂的曲线可以发现,不同减水剂对净浆流动度的影响有所不同:TS-1 是徐放性减水剂,起效时间长,其净浆初始流动度比较小,60 min 后明显增大,尤其在掺量低于 0.300% 时,增幅在 100 mm 以上,而 120 min 时流动度基本无损失;TS-4 的特点是保持性较好,60 min 流动度与初始相比几乎无损失,120 min 损失较小,不超过 20 mm;GJ-80 情况较为复杂,掺量小于 0.175% 时经时损失明显,掺量为 0.200%~0.250% 时又体现出徐放性,60 min 流动度大于初始流动度,但 120 min 依然有损失。而在 0.275% 掺量时,3 个时间点的流动度几乎重合在 300 mm 点上,此后 3 条曲线共同上升,经时变化不明

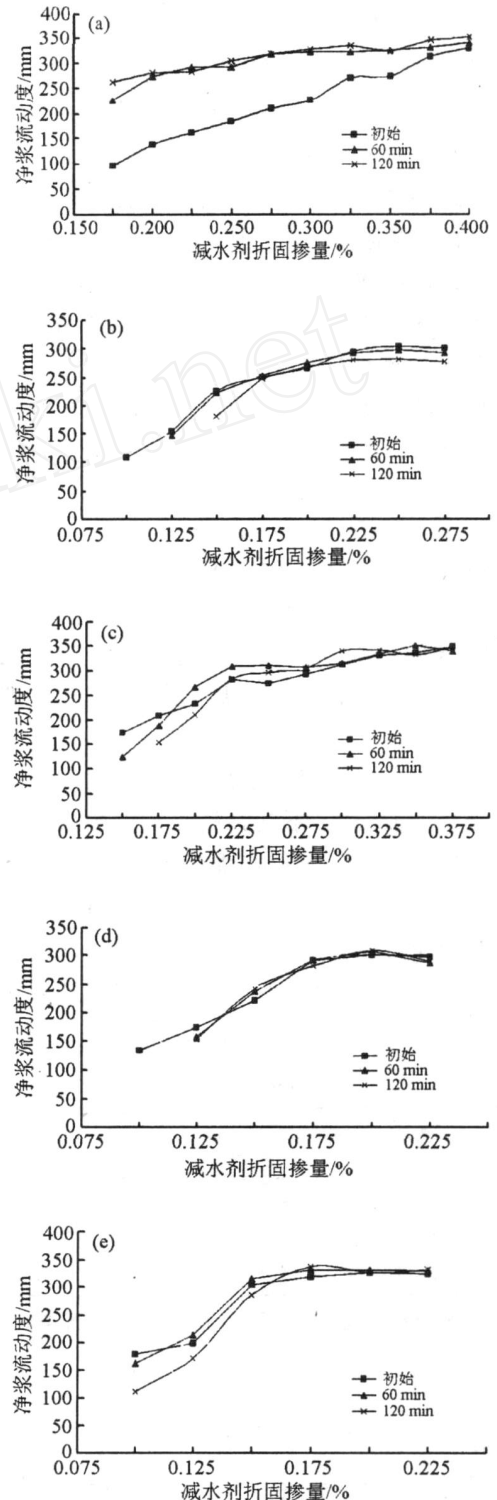


图 1 水泥净浆流动度试验结果

(a) TS-1;(b) TS-4;(c) GJ-80;(d) CP-WR;(e) HW-1

Fig. 1 Test result of cement paste fluidity

显;CP-WR 表现出与 TS-4 相似的规律;掺 HW-1 的净浆不仅流动度经时损失小,而且流动度大,掺量只有 0.175% 时的流动度已经达到 300 mm 以上,明显高于其他几种减水剂。

2.2 与水泥的相容性

我国水泥产量大,生产企业多,材料来源广,不同水泥矿化成分复杂,加之混合材品种复杂,外加剂用于不同品种水泥时的技术效果差别很大.因此在工程中经常会遇到这样一个问题:水泥与外加剂按相关标准检验均合格,但是在使用过程中,却经常出现混凝土坍落度损失过快和假凝等异常现象,导致无法施工,甚至引发工程事故.所以,外加剂与水泥的相容性是评价其质量好坏的重要依据之一.

分别选用三德牌、闽福牌和建福牌 42.5R 级早强型普通硅酸盐水泥作为试验水泥,按照表 1 所示配合比拌制混凝土,在各种减水剂掺量均为 1%、各组拌合物坍落度控制在(80 ±10) mm 的前提下,加入不同用水量,以基准组为基准计算减水率;将拌和好的混凝土成型 28 组试块,标准养护至规定龄期,检测各组试块 3,7 和 28 d 的抗压强度.各种减水剂在 3 种水泥中的减水率以及测得的混凝土试块抗压强度结果如图 2 及表 2.

从图 2 可以得出两点结论:1)对于同一品牌的聚羧酸系减水剂而言,在不同品种水泥中的减水率有所不同.其中 GI-80 在 3 种水泥中的减水率均保持在 23%附近,表现出很好的相容性,但其他 4 种减水剂的在 3 种水泥中的减水率呈现阶梯状减少:三德牌 > 建福牌 > 闽福牌,在三德水泥中的减水率比在闽福水泥

表 1 混凝土配合比方案(一)

Tab.1 The mix program of concrete(1)

组别	掺量/ %	砂率/ %	配合比/(kg · m ⁻³)				
			Adm	C	S	G	W
基准	0	38	0	330	700	1140	X
掺减水剂	1.0	38	4.95	330	700	1140	Y

注: X、Y 分别代表基准及掺减水剂的混凝土配合比中的用水量,下同.

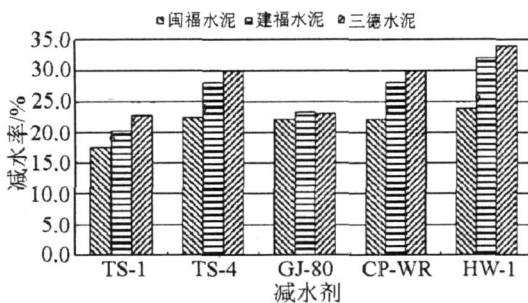


图 2 减水剂在 3 种水泥中的减水率

Fig.2 The water reducing rates of water-reducer in 3 kinds of concrete

中的减水率提高了 5% ~ 10%,说明与水泥的相容性存在差异;2)不同品牌的聚羧酸系减水剂在同一种水泥中的减水率也不尽相同,甚至有较大差距,按照减水率大小排序为:HW-1 > TS-4 CP-WR > GI-80 > TS-1.造成上述差异的原因显然与各减水剂的化学组成、分子结构、制备工艺有关,与此同时,不同水泥的熟料矿物组成、掺合料品种及掺量、煅烧工艺也有很大影响.有关资料表明,熟料矿物组成对水泥与外加的相容性有很大影响.相同烧成制度下,熟料中熔剂矿物越多,熔剂矿物中 C₃A 越多,硅酸盐矿物中 C₃S 越多,其水泥对应的外加剂饱和点掺量增大,浆体流动性经时损失加剧,与外加剂的相容性越差^[4].由于本次试验采用的都是早强型普通水泥,熟料矿物中的 C₃A 和 C₃S 会比普通型偏多,所以对各品牌减水剂与水泥的适应性造成了一定的影响.

表 2 显示,聚羧酸系减水剂对硬化混凝土有显著的增强效果,无论是早期强度还是后期强度,都有不同程度的提高.掺入该系列减水剂的混凝土试块相比基

表 2 各组混凝土试块的抗压强度

Tab.2 The the compressive strength of each concrete sample

水泥品种	组别	抗压强度/MPa		
		3 d	7 d	28 d
闽福水泥	基准	21.1	30.3	43.8
	TS-1	31.9	43.4	54.4
	TS-4	32.1	43.1	55.7
	GI-80	33.7	44.7	54.9
	CP-WR	34.6	44.5	54.9
建福水泥	基准	18.8	30.2	44.8
	TS-1	29.0	35.6	55.3
	TS-4	33.5	47.3	57.9
	GI-80	33.1	47.4	55.9
	CP-WR	35.0	50.9	58.6
三德水泥	基准	22.1	34.5	46.7
	TS-1	33.3	41.1	54.2
	TS-4	35.9	46.5	57.6
	GI-80	32.2	43.9	55.3
	CP-WR	37.5	46.9	56.8
	HW-1	37.2	50.5	60.1

准试块,3,7 和 28 d 强度增幅达 10~15 MPa。显而易见,正是因为上述减水剂对新拌混凝土的高效减水作用,才会获得如此显著的增强效果。值得关注的是,各品牌的增强效果差别不大,有的国产品牌甚至较国外品牌的增强效果更好,表明国产品牌与国外品牌的差距正在缩小。

2.3 保坍性

预拌混凝土对节省能源、节约资源和保护环境,实现混凝土这一大宗建筑材料的可持续发展打下了坚实基础。预拌混凝土在施工现场均采用泵送工艺浇注,要求混凝土必须具有较好的流动性和可泵性,而且由于混凝土需要长途运输,也要求具有较好的坍落度保持性。因此,保坍性是判断一种减水剂应用性能好坏的重要指标。

选用三德牌 42.5R 级普通硅酸盐水泥,按照表 3 配合比方案拌制混凝土,通过调整用水量,使未加减水剂的基准混凝土坍落度控制在(100±10)mm,掺了减水剂的混凝土坍落度控制在(210±10)mm。检测各组新拌混凝土初始坍落度和 60 min 坍落度,对 60 min 坍落度的损失值进行比较(见表 4)。

试验表明,由于本次试验使用的各种品牌的聚羧酸母液只是将聚羧酸固体与水的简单复合,并未添加缓凝剂等助剂,因此坍落度损失普遍比较明显,保坍性

表 3 混凝土配合比方案(二)

Tab.3 The mix program of concrete(2)

组别	掺量/ %	砂率/ %	配合比/(kg·m ⁻³)				
			Adm	C	S	G	W
基准	0	44	0	390	766	978	X
掺减水剂	1.0	44	5.85	390	766	978	Y

表 4 各组新拌混凝土的坍落度损失

Tab.4 The slump loss of each fresh concrete (mm)

组别	坍落度		60 min 坍落度 损失值
	初始	60 min	
基准	105		
TS-1	200	155	45
TS-4	210	155	55
GF-80	200	130	70
CP-WR	210	150	60
HW-1	220	165	55

与成品有较大差距,但是依然能比较出这 5 种减水剂保坍性的优劣。在初始坍落度为(210±10)mm 情况下,60 min 后除了 GF-80 坍落度损失稍大(70 mm)外,其它各组损失均在 55 mm 左右,其中 TS-1 略小。但与水泥净浆流动度试验结果有所不同的是,掺 TS-1 的混凝土坍落度在 60 min 后不但没有增大反而明显减小,说明其在混凝土当中的徐放性被明显削弱了。究其原因,主要是受到混凝土骨料的影响,砂石含泥量较大,泥会吸附出一部分聚羧酸分子,缩短了减水剂的起效时间,而在水泥净浆试验中,聚羧酸分子只对水泥起作用,故能体现出明显的徐放性。比较发现,国内外品牌的聚羧酸系减水剂在保坍性方面差别并不明显。

2.4 经济性

为了满足混凝土工程对减水剂的多方面需求,市场上销售的聚羧酸系减水剂成品是将聚羧酸母液加入缓凝剂、引气剂、消泡剂等助剂复配而成。表 5 显示的是用上述 5 种母液配制的成品的市场销售价格。

表 5 各种聚羧酸减水剂的市场销售价格

Tab.5 The market price of each polycarboxylate-type water reducer

成品	P-400S	GF-80	CP-WR	HW-1
价格 (元/t)	8 000~8 300	8 500~8 800	约 10 000	约 11 000

注:P-400S 为 TS-1 和 TS-4 复配的成品

显而易见,国内产品价格明显低于国外产品,每吨差价高达 1 000~3 000 元。因此,在性能差距不大,能够满足工程使用要求的条件下,国产品牌相对于国外品牌的聚羧酸系减水剂体现出更高的性价比,有明显的价格优势。根据有关资料^[5]获悉,2006 年,我国水泥年产量达到 12.4 亿 t(占世界年产量的 47%),混凝土年用量达到 20 亿 m³,而掺外加剂的混凝土只占混凝土总量的 40%。同年,国家发文,我国将在 114 个大中城市禁止现场搅拌混凝土;2007 年,国产聚羧酸系高性能减水剂年产量已达 41.35 万 t,但仅占减水剂总产量的 15%左右。显而易见,性能优异的聚羧酸系高性能减水剂面临着难得的发展商机,在性价比上占有优势的国产品牌的市场需求十分巨大,有着广阔的发展空间。

3 结 论

1) 国内外 4 个品牌 5 种聚羧酸系高性能减水剂具备了低掺量、高减水率、保坍性好、增强效果显著等共

同特点,但是与水泥的相容性存在较大的差异. 相比而言,日本触媒公司生产的 HW-1 型减水剂各方面性能表现最为优异,体现了日本在聚羧酸系高性能减水剂领域的领先地位;厦门产 TS-4 和韩国 LG 公司生产的 CP-WR 也表现出较高的品质,虽不及 HW-1,但差距并不明显;两种国产 TS-1 和 GJ-80 减水剂的减水率较低,但 TS-1 的保坍性良好,GJ-80 与水泥相容性好. 总体认为,国产聚羧酸系高性能减水剂产品与国外同类产品相比,技术性能差距不大,某些方面甚至更好,基本上处于同一档次.

2) 国内聚羧酸系高性能减水剂产品拥有明显的价格优势,综合性能与价格的因素,国内一些优良产品拥有很高的性价比,因此比国外同类产品具有一定的市场优势.

3) 我国庞大的建筑市场为国内外聚羧酸系高性能减水剂的推广应用提供了广阔的发展空间,性能优异的聚羧酸系高性能减水剂面临着难得的发展商机,在

性价比上占有优势的国产品牌的市场需求十分巨大,有着良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 郭延辉,郭京育,赵霄龙,等. 聚羧酸系高性能减水剂及其应用技术[C]//郭延辉,郭京育,等编. 第二届全国混凝土外加剂应用技术专业委员会年会论文集. 北京:机械工业出版社,2005:3-9.
- [2] 田培,姚燕,王玲,等. 2002-2003 年中国混凝土外加剂现状及发展趋势[J]. 国外建材科技,2004,25(4):92-94.
- [3] 中国标准出版社第二编辑室. 混凝土外加剂及相关标准汇编[M]. 北京:中国标准出版社,2004:5-38,108-114.
- [4] 吴笑梅,樊粤明,张登频. 熟料烧成工艺对水泥与外加剂相容性的影响[J]. 材料导报,2007,21(12A):1-4.
- [5] 陈世民,庄建坤,张征强,等. 聚羧酸系 KS-JS 高性能减水剂的主要性能特点与工程应用[J]. 施工技术,2005,34(增刊):105-108.

The Performance Comparison of Home and Abroad Polycarboxylate-type Water Reducer

HU Hong-mei¹, YAO Zhi-xiong^{1*}, HUANG Chun-quan², SONG Ming-hui¹,
LI Yan-hao¹, YU Fei-yu³

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Guilin Teachers College, Guilin 541001, China; 3. Prominent Science New Materials Co., Ltd, Xiamen 361004, China)

Abstract: 4 brands of 5 polycarboxylate-type high-performance water reducers, both at home and abroad, are considered as research subjects through the comparisons on the aspects: degree of fluidity of neat cement mortar, compatibility with cement, the performance of maintaining slump and the cost performance. The results show that, some prominent characteristics such as, low volume, high water reducing rates, good performance of maintaining slump and the remarkable enhancement effect could be found in different water reducers, as well as the big difference in the compatibility. The analysis shows that, compare with similar products abroad, domestic water reducers are quite comparable in technical performances, and having clear advantages in price. Meanwhile, the huge construction market in China has provided the broad space for the development of polycarboxylate-type high-performance water reducers both at home and abroad, giving it a good application prospect.

Key words: polycarboxylate-type; high performance water-reducer; cement; concrete