

脂肪族高效减水剂的合成试验研究

郭 鹏¹, 李兴盛², 万维福³

(1. 中铁铁路产品认证中心, 北京 100081;

2. 河北大地土木工程有限公司, 河北 石家庄 050021; 3. 北京金隅混凝土有限公司, 北京 100049)

摘要:以甲醛、丙酮以及亚硫酸盐为原料合成脂肪族羟基磺酸盐高效减水剂, 研究加料顺序、磺化剂和醛酮摩尔比对缩聚反应及产物分散性能的影响。试验表明, 当 $\text{mol}(\text{NaHSO}_3)/\text{mol}(\text{C}=\text{O})$ 比为 0.21、醛酮摩尔比为 2.3 时合成的减水剂效果最好且能满足配制混凝土的需要。

关键词:羟醛缩合; 亚硫酸盐; 分散性; 高效减水剂

中图分类号: TU528.042.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-0300(2009)03-0102-03

1 引言

脂肪族羟基磺酸盐高效减水剂(又称磺化丙酮-甲醛缩合物), 最早始于欧美的油井水泥减阻剂, 是介于萘系和聚羧酸系之间的减水剂产品, 具有减水率高(可达 30% 以上)、不引气、早期强度发展快、耐高温性能好等一系列使用优点^[1,2]。

目前, 我国的高效减水剂市场仍以萘系为主。但萘系减水剂的投入产出比相对较小, 利润微薄, 加之性能上的不足, 夏季混凝土坍落度损失往往较大而冬季普遍的硫酸钠结晶问题已严重影响了萘系减水剂的使用。相比之下, 脂肪族减水剂减水率高、合成工艺简单、生产周期短、能耗低、性价比高, 据中国建筑材料联合会混凝土外加剂分会的统计分析, 2007 年我国脂肪族高效减水剂的产量占高效减水剂总产量的 5.1%, 虽然相对萘系来说市场占有率仍然很低, 但是已经超过了氨基磺酸盐系、密胺系、萘系和洗油系的市场份额^[3], 应用前景广阔。为此, 探讨加料顺序、磺化剂和醛酮摩尔比对脂肪族减水剂合成性能的影响, 并做相应的混凝土试验。

2 试验概况

2.1 主要原料

丙酮(工业品, 燕山石化), 甲醛(分析纯, 37% ~ 40%), 无水亚硫酸钠(分析纯), 焦亚硫酸钠(分析纯)。

2.2 合成试验

实验室合成减水剂在配有电动搅拌器、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中进行, 所采用的基本试验步骤是: 将一定量的无水亚硫酸钠、焦亚硫酸钠和水加入到四口烧瓶中, 水解反应 0.5 ~ 1.0 h 左右; 待水解完成后加入丙酮进行磺化反应约 0.5 h, 再滴加甲醛进行缩合反应 3 ~ 4 h, 即得含固量为 40% 左右的血红色减水剂溶液, 将合成的减水剂保温老化 4 h 后进行试验。

丙酮沸点较低, 只有 56.5 °C, 因此磺化反应在常温下进行, 以免温度过高导致丙酮大量挥发。缩合反应过程中剧烈放热, 通过控制甲醛的滴加速度将滴加阶段的反应温度控制在 65 ~ 70 °C, 滴加后期使温度上升, 将保温阶段的温度控制在 80 ~ 90 °C。

2.3 净浆流动度试验

按照 GB/T8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》水泥净浆流动度中规定的方法进行。采用平

收稿日期: 2009-06-04

作者简介: 郭鹏 男 1981 年出生 工程师

谷 P · 042.5 水泥, $W/C = 0.29$, 减水剂掺量为 1.5%。

3 结果与讨论

3.1 加料顺序的选择

脂肪族羟基磺酸盐高效减水剂的合成主要是基于碱催化条件下 NaHSO_3 对羰基的加成反应(磺化)和羟醛缩合反应,同时伴有一定的甲醛 Cannizzaro 副反应。但反应历程较为复杂,目前还没有统一的说法,反应实施的过程可以先磺化甲醛再缩合,也可以先磺化丙酮再缩合,各有利弊。但采取不同的反应过程时反应的历程是不同的,文献[4],文献[5]中分别给出了可能的反应历程和产物的分子结构。

先磺化甲醛工艺:将焦亚硫酸钠加入甲醛溶液中搅拌磺化,反应放热;在适当降温后加入丙酮,搅拌,配制成磺化液;同时将无水亚硫酸钠加入水中进行水解反应;然后将磺化液滴加到水解液中进行缩合反应,控制好滴加速度和反应温度。反应实施时需要磺化和缩合两套装置。

先磺化丙酮工艺:将焦亚硫酸钠和无水亚硫酸钠加入到水中进行水解反应,然后将丙酮加入溶液中进行磺化,可以看到有沉淀生成;一段时间后滴加甲醛,可以看到沉淀逐渐溶解,随后反应液由无色逐渐转变为亮黄、红色、血红。

相比之下,先磺化丙酮工艺,工序较为简单,反应过程中丙酮挥发较少,反应实施时对设备要求也较少,是比较适宜的合成路线。

3.2 磺化剂的选择

磺化反应的实质是 NaHSO_3 对羰基的加成反应,因此可以选择的磺化剂有亚硫酸氢钠、无水亚硫酸钠和焦亚硫酸钠。其中,亚硫酸氢钠可以直接使用;无水亚硫酸钠通过水解可以产生一分子的亚硫酸氢钠,同时产生一分子的可以提供碱性环境的氢氧化钠;而焦亚硫酸钠水解可以产生两分子的亚硫酸氢钠。因此,从成本和工艺实施的角度考虑,本试验选择了无水亚硫酸钠和焦亚硫酸钠作为磺化剂并同时提供碱性环境。

3.3 磺化剂用量对反应及产物性能的影响

固定反应工艺流程、反应液浓度和甲醛、丙酮的用量不变(醛/酮 mol 比为 2.0),用无水亚硫酸钠将体系的 pH 值调至 12~13,然后改变焦亚硫酸钠的用量,考察 $\text{mol}(\text{NaHSO}_3)/\text{mol}(\text{C}=\text{O})$ 比对反应及产物性能的影响,试验结果见表 1,其中 $\text{mol}(\text{NaHSO}_3) = 1 \text{ mol}(\text{Na}_2\text{SO}_3) + 2 \text{ mol}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5)$, $\text{mol}(\text{C}=\text{O}) = 1 \text{ mol}(\text{CH}_2\text{O}) + 1 \text{ mol}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ 。

表 1 磺化剂用量对反应及产物性能的影响

$\text{mol}(\text{NaHSO}_3)/\text{mol}(\text{C}=\text{O})$	溶液状态	水泥净浆流动度/mm
0.18	凝胶化	—
0.19	凝胶化	—
0.20	正常	235
0.21	正常	255
0.22	正常	240
0.23	正常	205

从数据中可以看出,当焦亚硫酸钠的用量较少时,体系出现凝胶化现象,反应中可以看到明显的爬杆现象,这可能是由于羰基磺化程度较小造成羟醛缩合时产生体系缩聚所造成的;增加焦亚硫酸钠的用量,体系正常化且表现出了较大的流动度,当 $\text{mol}(\text{NaHSO}_3)/\text{mol}(\text{C}=\text{O})$ 比值为 0.21 时净浆流动性最好;继续增加,则流动性下降。

3.4 醛酮摩尔比对产物性能的影响

选取 2.3 中的最佳配比,固定醛酮总摩尔数和其它条件不变,只改变醛酮摩尔比,测定水泥净浆的流动度,试验结果见图 1。从图 1 中可看出,甲醛和丙酮适合的摩尔比为 2.3,此时减水剂的分散效果最好。

3.5 混凝土试验

用合成出的效果最好的一组减水剂进行混凝土试验,与萘系进行对比,试验结果见表 2。所用水泥为平谷 P · 042.5 水泥,配合比为水泥:粉煤灰:矿渣:水:砂:石 = 235: 77: 87: 170: 767: 1 059,萘系

减水剂由建恺 JK-2 高效减水剂(粉剂)稀释而成。

表 2 混凝土试验结果

种类	固含量/%	掺量/%	(坍落度/扩展度)/mm			抗压强度/MPa		
			出机	0.5 h	1.0 h	3 d	7 d	28 d
脂肪族	40.79	1.30	220/610	220/550	210/470	19.9	34.3	44.6
萘系	40.00	1.80	220/520	190	150	19.7	32.6	42.3

试验表明,脂肪族减水剂与萘系减水剂相比,减水率较高,新拌混凝土的坍落度保持性较好,并对混凝土强度无不良影响,可以满足使用要求。唯一不足之处是,单独使用脂肪族减水剂时,混凝土稍有泌水导致表面泛黄,与一般混凝土的表面颜色差异较大,所以需要与其它减水剂复配后使用,以消除对混凝土颜色的影响。

4 结语

采用无水亚硫酸钠和焦亚硫酸钠作为磺化剂,通过先磺化丙酮的合成工艺制备了脂肪族高效减水剂。试验表明,当 $\text{mol}(\text{NaHSO}_3)/\text{mol}(\text{C}=\text{O})$ 比值为 0.21、醛酮摩尔比为 2.3 时,所得的减水剂分散效果最好,能够满足配制混凝土的需要,且有着优良的坍落度保持性能。

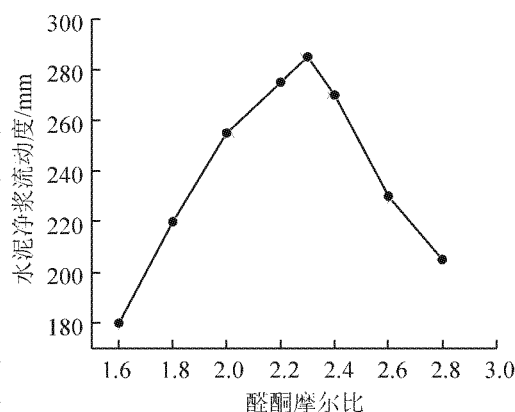


图 1 醛酮摩尔比对净浆流动度的影响

参 考 文 献

- [1] 张清川,王莉. SAF-II 混凝土减水剂的合成与性能[J]. 化学建材,1993(增刊):168-170.
- [2] 李永德,刘荣棠,胡淑珍. AHS 混凝土高效减水剂合成与应用[J]. 化学建材,1996(5):219-221.
- [3] 王玲,田培,白杰,等. 我国混凝土减水剂的现状与未来[J]. 混凝土与水泥制品,2008(5):1-7.
- [4] 庞金兴,张超灿,熊焰,等. SAF 的合成机理及分散性能研究[J]. 武汉理工大学学报,2002,24(6):29-31.
- [5] 崔晔婷. 脂肪族高效减水剂的合成及作用机理的研究[D]. 北京:北京工业大学材料科学与工程学院,2004:27-31.

Test Study on Synthesis of Aliphatic Superplasticizer

Guo Peng¹, Li Xingsheng², Wan Weifu³

(1. China Railways Product Certification Center, Beijing 100081, China;

2. Hebei Dadi Civil Engineering Co., LTD, Shijiazhuang 050021, China;

3. Beijing Jinyu Concrete Co., Ltd, Beijing 100049, China)

Abstract: Aliphatic hydroxyl sulphonate superplasticizer was synthesized by formaldehyde, acetone and sulfite as major materials. The influence of the order of feeding, sulphonation agent and the molar ratio of aldehyde to ketone on polycondensation and product's dispersion performance is studied. Test result shows that when $\text{mol}(\text{NaHSO}_3)/\text{mol}(\text{C}=\text{O}) = 0.21$ and aldehyde to ketone ratio being 2.3, the superplasticizer has the best performance and can meet the need for concrete mixing.

Key words: aldol condensation; sulphite; dispersity; superplasticizer