

# 萘系高效减水剂的优化合成与改性

胡红梅<sup>1</sup>, 马保国<sup>2</sup>, 何柳<sup>2</sup>

(1. 厦门大学建筑与土木工程学院, 厦门 361005; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘要:** 研究了工业萘系高效减水剂合成工艺的优化方案, 得出了各合成阶段的关键工艺参数——时间、温度和原料用量的最佳控制值。尝试了一次性投酸法和用石灰代替液碱中和等新的工艺手段, 前者可以简化合成工艺, 但不会影响产品质量; 后者不仅可以降低成本, 而且所得产品除了用作减水剂, 还可兼作加气混凝土的稳泡剂。对复合改性的研究发现, “萘系-糖钙”复合外加剂, 既保持了显著的减水、增强效果, 又达到了控制混凝土坍落度损失的改性目的。

**关键词:** 萘系高效减水剂; 合成; 工艺参数; 优化; 改性

中图分类号: TU 528.04

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2005)09-0038-04

## Optimum Synthesis and Modification of Naphthalene Series Super Plasticizers

HU Hong-mei<sup>1</sup>, MA Bao-guo<sup>2</sup>, HE Liu<sup>2</sup>

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The optimum plan of industrial naphthalene series super plasticizer's synthetic technique was studied. The optimum control value of the critic parameter-time, temperature and raw material amount of every stage were got. New technological means by means of one shot throw acid method and liquid alkali replace by lime to acid-base titration were tried. The research confirmed that the former simplified synthetic technique and not affect the product quality; the second method reduced cost, and the product can be foam stabilizer of air-entrained concrete besides super plasticizer. By studying on compound-modified, it was found that “naphthalene series-sugar calcium” compound kept prominent effect on reduce water and strengthen, and then come to modify purpose for control slump loss of concrete.

**Key words:** naphthalene series superplasticizers; synthesis; technological parameter; optimum; modification

萘系减水剂是一种性能优越、价格适中、用途广泛的混凝土高效减水剂。我国自 1973 年开始研制该类减水剂, 现已生产出多种品牌的系列产品, 是目前用得最多的高效减水剂<sup>[1]</sup>。但是, 在生产与使用过程中发现, 与世界上有代表性的产品如日本麦地-150 相比, 我国生产的萘系减水剂仍存在一定差距, 主要表现在质量特性、组分含量及稳定性<sup>[2]</sup>。因此, 优化萘系减水剂的合成工艺参数, 合成高质量、低成本的萘系减水剂十分必要。

## 1 试 验

### 1.1 原料

工业萘: 纯度(质量分数) > 96%, 工业品; 硫酸: 含量 95% ~ 96%, 工业品; 甲醛: 含量 36% ~ 37%, 工业品; 液碱: 含量 30% 左右, 工业品; 石灰: 化学纯; 煤焦油; 糖钙: 缓凝型减水剂。

收稿日期: 2005-05-20.

基金项目: 厦门大学科研基金(Y08004).

作者简介: 胡红梅(1962-), 女, 副教授. E-mail: hhmxm2002@163.com

## 1.2 合成工艺参数的优化实验

萘系高效减水剂的合成主要包括萘的磺化、磺化物的水解、磺化物的缩合及缩合物的中和等阶段。笔者认为,在上述合成工艺中,对产品质量影响较大的有 3 个基本工艺参数,它们是各合成阶段所控制的时间、温度和原料用量。考虑现阶段我国萘系减水剂的生产设备和控制手段,尤其应该注意的是缩合工艺的控制。因此,分别对各主要阶段的 3 个参数开展了实验研究,进行了多组对比实验,从中筛选出最佳合成方案,进而得出优化合成工艺参数。同时,还进行了一次性投酸法和用石灰代替液碱中和的试验研究。

## 1.3 降低成本实验

萘系减水剂的含萘原料主要来自煤焦油中的稠环芳烃,它们是煤焦油经分馏处理所得的萘及其同系物。其中,以工业萘(精萘)为原料生产的萘系减水剂的质量好,但生产成本低,销售价格较贵。为此,对直接以煤焦油为原料合成的磺化焦油减水剂进行了实验研究。首先将煤焦油进行脱水后经硫酸磺化,再用液碱和石灰中和即得产品,同时测定产品水泥净浆的流动度;考虑煤焦油来源广、成本低,可以作为萘系减水剂的降低成本之组分,因此按照  $w(\text{煤焦油}) : w(\text{工业萘}) = 100 : 20$ ,在煤焦油中掺入部分萘,按照上述方法合成产品,同时测定产品所配水泥净浆的流动度。

## 1.4 复合改性试验

复配的目的是克服萘系高效减水剂坍落度损失快,提高新拌混凝土的保塑性能及大坍落度混凝土的和易性。根据掺有萘系高效减水剂新拌混凝土坍落度损失机理,只要加入能抑制水泥初期水化的物质(它们大多是缓凝剂)即可<sup>[3,4]</sup>。所以,将上述经优化合成的萘系高效减水剂 FDN 与糖钙按以下 4 种配方进行复合配制:1) B-1<sup>#</sup>: 0.9%FDN + 0.1%糖钙;2) B-2<sup>#</sup>: 0.85%FDN + 0.15%糖钙;3) B-3<sup>#</sup>: 0.8%FDN + 0.2%糖钙;4) B-4<sup>#</sup>: 0.75%FDN + 0.25%糖钙。然后将 4 种复合外加剂按 1%掺量加入水泥净浆和水泥胶砂拌合物中,依次测定其凝结时间及各龄期强度等相关性能。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合成工艺参数优化方案的确定

### 2.1.1 磺化参数

工业萘或萘渣经过浓硫酸磺化后,在萘核上与碳原子相连的一个氢原子被磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )所取代而形成磺酸衍生物,如  $\alpha$ -萘磺酸、 $\beta$ -萘磺酸、二磺酸及多磺酸等。萘的磺化是可逆反应,且磺酸基进入萘核的位置与反应条件有关。在较低温度(35~60 $^{\circ}\text{C}$ )磺化时,易生成  $\alpha$ -萘磺酸;而在较高温度(160~165 $^{\circ}\text{C}$ )磺化时,则主要生成较为稳定的  $\beta$ -萘磺酸。

由于萘磺酸与甲醛的缩合反应是一个亲电结合反应,而磺酸基是一种吸电子基团,它会降低萘环的反应活性,不利于缩合反应的进行。相比而言, $\beta$ -萘磺酸比  $\alpha$ -萘磺酸的反应活性降低得更多,二磺酸、多磺酸亦同样如此。因此,为了保证缩合反应的顺利进行,必须严格控制萘的磺化反应条件,以便得到尽可能多的  $\beta$ -萘磺酸产物。

通过固定其他参数对不同磺化时间的取样进行缩合,对所得产品的净浆流动度进行测试,结果见表 1。

表 1 不同磺化时间对净浆流动度的影响

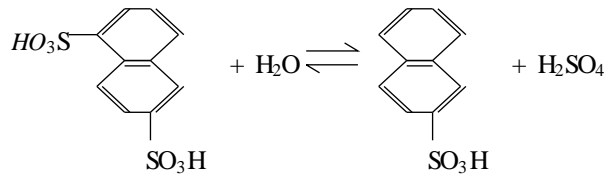
磺化时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	商品 UNF
流动度/mm	220	235	235	240	270	276	245

表 1 显示,净浆流动度随磺化时间延长而递增,但是超过 2.5 h 后,流动度的增加已不明显,考虑节能要求,将磺化时间定为 2.5 h。另外,经过不同磺化温度的对比试验认定,磺化温度应控制在 160~163 $^{\circ}\text{C}$  之间。

萘完全熔化后开始投入硫酸时的温度对磺化效果的影响也较大。多次试验证实投酸温度高些较好,一般控制在 155~160 $^{\circ}\text{C}$  的范围。

### 2.1.2 水解分析

在温度由低变高(如投酸温度过低)或由高变低(如降温过快)时,可能会生成二磺酸。水解的目的就是要将二磺酸中的  $\alpha$  位磺酸根水解下来,其反应式为



从反应式看出,水解反应是一个可逆平衡反应,水解用水量越多,越有利于反应向正方向进行。但水解反应之后的缩合反应需要一定的酸度,若水解加水量过多,势必会降低酸度,不利于缩合反应的进行。还应考虑的是水解反应的温度不宜过高,否则因水分蒸发而减少了实际水解用水。通过反复试验,将水解反应的加水量定为每摩尔萘 20 g 水解用水,反应温度则定为 100 ~ 105 之间。在充分发挥水解作用效果的前提下,为了缩短生产周期及节约能源,水解时间不宜过长,试验表明,水解半小时是合理的。

### 2.1.3 缩合过程研究

萘系减水剂的缩合反应是由  $\alpha$ -萘磺酸与甲醛在酸性介质中,通过烷基将  $\alpha$ -萘磺酸连接成为含有 2 个或多个萘核混合物的过程。为了得到长链型减水剂,缩合的 2 种物料甲醛与  $\alpha$ -萘磺酸的物质的量之比应尽可能接近 1:1;缩合反应需要在一定酸度下进行,故在缩合之初要补加浓硫酸,最好是发烟硫酸,所补加酸量为每摩尔萘 0.25 摩尔酸;温度对缩合过程影响不太明显,但过高容易喷料。在常压下通过对 100、105 及 110 3 种温度缩合产物进行比较,认为缩合温度控制在 105 ~ 110 之间为宜;同样从节能角度考虑,缩合时间也不宜过长。对不同缩合时间所得产品的比较(见表 2)可以看出,当缩合时间超过 3 h 后,其净浆流动度的增加已不明显,所以将缩合时间确定为 3 h。

如前所述,在萘系减水剂的合成过程中,为了满足缩合所需总酸度的要求,在缩合反应之初一般都要补投一次浓硫酸。如果能在磺化阶段一次性投入足够的酸而免去二次投酸的麻烦,就会给工艺控制与实际操作带来方便,减少不必要的麻烦。笔者进行了反复的试验,在相同缩合时间内,一次性投酸法所得产品质量并不比二次投酸法差,所测净浆流动度(系列 2)达到并超过了商品 UNF(系列 1)的水平,如图 1 所示。试验证明,一次性投酸法是可行的。因此,该研究的后续试验均采用一次性投酸工艺。

表 2 缩合时间对净浆流动度的影响

缩合时间/h	2.5	3.0	3.5	商品 UNF
流动度/mm	230	245	247	250

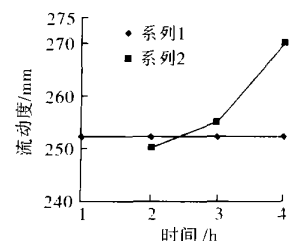


图 1 一次性投酸法合成产品的流动度检测

### 2.1.4 中和过程探讨

在磺化和缩合过程中均有过量的硫酸未被作用掉,这些残余硫酸在合成的最后阶段需要采用碱液将它们中和成盐类。中和就是用液碱(NaOH)或生石灰水与萘磺酸甲醛缩合产物及过量的硫酸反应,分别生成  $\alpha$ -萘磺酸盐甲醛缩合物及硫酸盐的过程。其目的是为了调整减水剂的 pH 值,最终要求中和至 pH = 7 ~ 9。

由于 NaOH 价格较贵,考虑用廉价石灰代替或部分代替 NaOH 进行中和。在控制其他合成参数相同的条件下,设计了 4 种中和方案:a)完全用石灰中和;b)先用 NaOH 中和至 pH = 2 再用石灰中和;c)先用 NaOH 中和至 pH = 5 再用石灰中和;d)完全用 NaOH 中和,要求最终 pH 值均控制在 8。经检测发现,4 种样品制得的水泥净浆流动度均达到了 270 mm,超过了市售商品 UNF 的流动度值(其值为 255 mm)。此后,笔者又专门对 a) 组样品进行了稳定性实验,测得净浆流动度为 258 mm,也超过了同组用于对比的商品 UNF 流动度值(此次测得的流动度值为 248 mm),说明完全用石灰中和的方案基本可行。

此外,还对 4 组样品进行了起泡性试验。结果表明,四者的起泡高度均不大,但在消泡时间上唯有 a) 组样品较长,达 3 min 之久。说明完全用石灰中和的试样,一旦起泡,消泡就较困难;但从另一方面表明该组减水剂既可作普通混凝土的减水剂,也可用作加气混凝土的稳泡剂。

最后经研究确定,萘系高效减水剂的优化合成工艺参数如表 3 所示。

表 3 萘系减水剂的优化合成工艺参数

合成阶段	投酸	磺化	水解	缩合	中和后的 pH 值
温度/	155 ~ 160	160 ~ 163	100 ~ 105	105 ~ 110	8
时间/ min	20 ~ 30	150	30	180	
原料的配比(物质的量之比)	萘 浓硫酸 甲醛 水解用水 碱液 = 1 1.3 1 1.1 1.51				

2.2 复合改性效果讨论

对 4 种配方的“FDN-糖钙”复合外加剂的有关性能检测结果见表 4。从表 4 中看出,与空白试样 A 相比,掺入 1%不同配方的“FDN-糖钙”复合外加剂之后,水泥净浆的凝结时间有所延长,其中初

表 4 “FDN-糖钙”复合外加剂性能测试结果

试样 编号	标准稠 度/ %	凝结时间/ (h:min)		减水率/ %	抗折强度/ MPa			抗压强度/ MPa		
		初凝	终凝		3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
A	26	2:05	3:50	—	6.0	7.2	7.9	21.2	32.3	54
B-1 <sup>#</sup>	21	2:00	3:55	16.1	6.36	8.34	9.36	24.7	40.3	63.5
B-2 <sup>#</sup>	21	2:19	4:35	14.5	6.08	8.02	9.15	22.1	38.8	61.1
B-3 <sup>#</sup>	21	2:35	5:00	13.0	5.85	7.82	8.91	20.2	35.6	59.4
B-4 <sup>#</sup>	20	2:50	5:55	11.6	5.69	7.6	8.76	18.9	34.5	58.0

凝延长了 10 ~ 40 min,终凝则延长 10 ~ 120 min。随着糖钙含量的增多,缓凝作用愈加明显,但水泥胶砂强度的增幅趋缓,3 d 强度甚至出现负增长局面。试验显示糖钙的适宜掺量不应超过 0.2%,上述结果正是糖钙的缓凝作用与萘系减水剂的高效减水、增强作用的综合体现。

以 -萘磺酸盐甲醛缩合物为有效成分的萘系减水剂是一种阴离子型表面活性剂,掺入水泥浆体后离解成金属阳离子(Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup>) 及具有亲水和亲油作用的双亲有机阴离子基团(R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>),该双亲基团被水泥粒子所吸附,并在其表面形成双电层。通常,该体系的 电位值越大,减水剂的分散能力就越强。有关方面的研究证实<sup>[5,6]</sup>,掺萘系减水剂的水泥浆体,其 电位为 - 20 ~ - 40 mV,具有较高的 电位值,因而其分散性能好。但是随着水化的继续进行,吸附在水泥颗粒表面的高效减水剂的量将大大减少,从而导致体系的 电位值迅速降低,静电斥力被范德华引力所代替,水泥浆开始凝聚,便产生了掺萘系减水剂的混凝土的坍落度经时损失问题。糖钙是一种多羟基化合物,产生缓凝的原因认为是由于羟基被水泥颗粒表面吸附,两者之间通过离子键、氢键和偶极键的作用,形成了一层抑制水泥水化的缓凝剂膜层,主要是抑制了 C<sub>3</sub>A、C<sub>3</sub>S 等矿物成分的水化速度和结晶过程,从而阻碍了水泥的水化进程。试验结果证明,通过两者的有机复合,达到了控制混凝土坍落度损失的目的。

3 结 论

- a. 在萘系高效减水剂的合成过程中,4 个主要合成阶段的温度、时间与原料用量为应重点控制的工艺参数。通过反复试验,确定了萘系减水剂合成工艺的优化方案,得出了各合成阶段的最佳工艺参数控制值。
- b. 试验证实,一次性投酸法可以简化合成工艺,给生产操作带来方便,同时不会影响产品质量;用石灰代替液碱进行中和反应,不仅可以降低成本,而且所得产品除了用作减水剂,还可兼作加气混凝土的稳泡剂。
- c. 掺适量糖钙组分的“萘系-糖钙”复合外加剂,一方面保持了萘系高效减水剂的显著减水、增强效果,另一方面因糖钙的缓凝作用达到了控制混凝土坍落度损失的改性目的。

参考文献

[1] 田 培.我国混凝土外加剂现状和展望[J].混凝土,2000,(3):3~8.  
 [2] 何孟文,廖列文.我国混凝土高效减水剂现状和展望[J].混凝土,2002,(11):16~17.  
 [3] 王发洲,胡曙光.大流动性高强轻集料混凝土的研究[J].武汉理工大学学报,2004,26(3):30~32.  
 [4] 李崇志,李永德,冯乃谦.21 世纪的高性能减水剂[J].混凝土,2001,(5):16~17.  
 [5] 陈建奎.混凝土外加剂原理与应用[M].第 2 版.北京:中国计划出版社,2004.218~221.  
 [6] Spiratos N,Jolicoeur C.Trends in Concrete Chemical Admixtures for the 21st Century[A].6th CANMET ACT International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete[C].France:ACT International Conference,2000.1~15.