



聚羧酸减水剂防腐技术研究

李 顺^{1,2}, 李 安^{1,2}, 温永向^{1,2}, 王胜年^{1,2}

(1. 中交四航工程研究院有限公司, 中交集团建筑材料重点实验室, 广东 广州 510230;

2. 广州四航材料科技有限公司, 广东 广州 510663)

摘要: 以两种异噻唑类防腐剂为研究对象, 探讨了防腐剂对聚羧酸减水剂中细菌和霉菌的抑制作用及其对聚羧酸减水剂外观、pH值和性能的影响。结果表明: 防腐剂能够抑制细菌和霉菌的生长和繁殖, 对霉菌的抑制效果更为显著, 因而能够有效防止聚羧酸减水剂表面发霉和溶液pH值下降; 添加防腐剂后, 聚羧酸减水剂的分散性有所下降, 但减水剂放置时间较短时, 其保坍性有所提高; 当减水剂放置时间较长时, 防腐剂用量对分散性下降的影响逐渐减小; 综合考虑, 防腐剂适宜的用量为0.05%。

关键词: 防腐剂; 聚羧酸减水剂; 贮存; 抑菌; 性能

中图分类号: U 214.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2014)05-0048-04

Antiseptic technology of polycarboxylate water reducers

LI Shun^{1,2}, LI An^{1,2}, WEN Yong-xiang^{1,2}, WANG Sheng-nian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Building Material of China Communications Construction Company, Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China; 2. Guangzhou Sihang Material Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Based on two kinds of isothiazole antiseptic, we explore the effect of antiseptic on the inhibition of bacteria and fungi in polycarboxylate water reducers (PCs), and discusses the influences of antiseptic on the appearance, pH value and performance of PCs. The results show that the antiseptic can effectively inhibit the growth and reproduction of bacteria and mold, especially for the mold. Accordingly, it can prevent the PCs from becoming mouldy on the surface and decreasing of pH value. For the PCs stored in a short time, the adding of antiseptic leads to a decreasing dispersibility while an increasing dispersion stability. The effect of antiseptic content on the decreasing dispersibility of PCs is gradually diminished with the prolonged storage time. Overall, the appropriate dosage of antiseptic in PCs is 0.05%.

Key words: antiseptic; polycarboxylate water reducers; storage; antibacterial; performance

聚羧酸减水剂具有掺量低、减水率高、保坍性好、增强效果明显等优点^[1-2], 目前已成为配置高性能混凝土不可缺少的组分之一, 是近20年来国内外混凝土技术领域研究的热点^[3-11]。目前, 国内外市场上所销售的聚羧酸减水剂产品绝大部分为液体, 其有效成分中大多数有机物质能提供微生物生长和繁殖所需的营养物质及能量, 长期放

置之后会有大量的微生物及其代谢产物存在^[12-13], 出现变色、发霉、有异味等现象, 导致产品性能下降。因此, 在聚羧酸减水剂产品中添加防腐剂来抑制微生物的生长以提高产品的长期保存性能显得非常必要。本研究选取了两种异噻唑类防腐剂, 探讨防腐剂种类与用量对抑制微生物(细菌和霉菌)生长, 以及对聚羧酸减水剂外观和性能

收稿日期: 2013-09-27

作者简介: 李顺(1977—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事建筑材料的研究和开发。

的影响,旨在为提高聚羧酸减水剂产品的长期储存性能提供技术指导。

1 试验

1.1 原材料

酯类聚羧酸高性能减水剂:自主合成,含有糖类缓凝成分,固含量为23%;水泥:粤秀牌硅酸盐水泥(P. II 42.5R);细骨料:ISO标准砂;水:去离子水;异噻唑类防腐剂:防腐剂A(活性物含量为11.37%)、防腐剂B(活性物含量为5.36%),两者的主要成分为异噻唑啉酮。

1.2 仪器与设备

试验所用仪器主要有:pH计、水泥胶砂搅拌机、水泥胶砂振实台、电子天平、生物安全柜、立式压力蒸气灭菌器、生物培养箱、培养皿、冰箱、电热恒温鼓风干燥箱等。

1.3 试验方法

1.3.1 微生物菌数测定^[13-14]

1) 测试前将所用到的器材进行消毒灭菌(温度:115℃,时间:45min)。

2) 对培养基进行活化处理,并放入生物培养箱保温(50℃)。

3) 具体测试过程为:称取1g聚羧酸减水剂放入100g去离子水中,并搅拌均匀;用移动管吸取1mL上述液体放入平板皿中,然后倒入15~20mL培养基,摇平后放入培养箱进行培养并确定菌落数;若菌落数超出100cfu/mL时,将上述液体进行梯度稀释后再进行测试确定菌落数。

1.3.2 pH值测定

按照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》规定的方法进行测试,聚羧酸减水剂溶液浓度为23%。

1.3.3 水泥胶砂流动度测定

按照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》规定的方法进行测试,其中试验温度为25℃,水胶比为0.36,胶砂比为1:3,减水剂掺量为1.0%(占水泥用量的质量百分数)。

2 结果与讨论

2.1 防腐剂对微生物的抑菌作用

聚羧酸减水剂在贮存过程中容易受到细菌、霉菌等微生物的侵蚀而出现沉淀、发霉、异味等现象。模拟工程项目中聚羧酸减水剂的实际贮存环境(20~30℃,不完全密封),选取了两种异噻唑类防腐剂A与B,考察防腐剂用量(减水剂总量的质量百分比)对细菌和霉菌的抑制作用。表1为聚羧酸减水剂贮存7个月后细菌和霉菌微生物的生长情况。由表1可以看出,未加防腐剂的聚羧酸减水剂在贮存过程中更易受到霉菌的侵蚀,霉菌数约为细菌数的15倍,这主要是由于聚羧酸减水剂成分中含有糖类缓凝成分,提供霉菌滋长所需的营养物质。在聚羧酸减水剂中添加防腐剂后,细菌和霉菌的生长得到明显的抑制,对霉菌的抑制作用尤为明显,霉菌数下降300多倍;随着防腐剂用量的增加,减水剂中的细菌数和霉菌数减少,但总体上同一类菌数在同一数量级别,可见,当防腐剂用量超过0.05%后,抑菌效果不再明显;总体上,对于防腐剂A和防腐剂B,后者的抑菌效果略好于前者。

表1 防腐剂对聚羧酸减水剂中细菌与霉菌的抑菌效果

防腐剂	防腐剂用量/%	细菌数/(10 ³ cfu·g ⁻¹)	霉菌数/(10 ³ cfu·g ⁻¹)
防腐剂 A	0	150	2 200
	0.05	77	8.2
	0.10	57	6.3
	0.15	19	6.3
防腐剂 B	0	150	2 200
	0.05	79	9.3
	0.10	58	7.7
	0.15	38	6.7

2.2 防腐剂对聚羧酸减水剂外观的影响

聚羧酸减水剂在微生物的侵蚀作用下引起有效成分的分解,从而导致产品外观改变,如变色、分层、有异味、发霉等。聚羧酸减水剂添加不同防腐剂后分别放置0个月、3个月和7个月,考察其外观的变化(表2)。由表2可以看出,未加防腐剂的聚羧酸减水剂贮存3个月会有少量沉淀产生,7个月后会则会出现浑浊、表面长霉、有异味等现象;而添加防腐剂的聚羧酸减水剂在贮存过

程中外观稳定, 放置7个月后仅有少量沉淀产生, 无长霉、异味现象, 这主要是由于防腐剂在很大程度上抑制了霉菌、细菌等微生物的生长与繁殖, 减少了微生物对减水剂组分的分解以及微生物代谢物的排放。总体上, 无论是防腐剂A还是防腐剂B, 掺量由0.05%增加至0.15%, 聚羧酸减水剂的外观变化并不大。

表2 防腐剂对聚羧酸减水剂外观的影响

防腐剂	防腐剂用量 /%	不同贮存时间下聚羧酸减水剂的外观		
		0个月	3个月	7个月
防腐剂A	0	----	++--	+++*
	0.05	----	+---	+---
	0.10	----	+---	+---
	0.15	----	+---	+---
防腐剂B	0	----	++--	+++*
	0.05	----	+---	+---
	0.10	----	+---	+---
	0.15	----	+---	+---

注: “----”表示减水剂为完全澄清状态; “+”表示减水剂有沉淀或浑浊, 随着+数量的增加, 说明减水剂的沉淀更多或更加浑浊; “*”表示减水剂表面长霉, 有异味。

2.3 防腐剂对聚羧酸减水剂 pH 值的影响

考察了防腐剂掺量和贮存时间对聚羧酸减水剂 pH 值的影响 (表3)。由表3可见, 随着贮存时间增加, 聚羧酸减水剂的 pH 值会变小, 其中未添加防腐剂条件下, 聚羧酸减水剂的 pH 值减小程度较大; 添加防腐剂后, 聚羧酸减水剂的 pH 值减小程度降低, 防腐剂掺量对 pH 值的影响几乎没有。这主要是由于在贮存过程中少量聚羧酸减水剂受到某些微生物的侵蚀而分解, 同时微生物的代谢产物也会引起 pH 值的降低, 具体哪种微生物的作用有待进一步研究。

表3 防腐剂对聚羧酸减水剂 pH 值的影响

防腐剂	防腐剂用量 /%	不同贮存时间下聚羧酸减水剂的 pH 值		
		0个月	3个月	7个月
防腐剂A	0	5.33	5.03	4.63
	0.05	5.32	5.27	5.16
	0.10	5.32	5.27	5.16
	0.15	5.31	5.26	5.16
防腐剂B	0	5.33	5.03	4.63
	0.05	5.32	5.27	5.16
	0.10	5.32	5.26	4.87
	0.15	5.32	5.27	5.16

2.4 防腐剂对聚羧酸减水剂胶砂流动度的影响

关于防腐剂的选用, 除了本身具有良好的杀菌能力之外, 还必须保证对聚羧酸减水剂的性能没有太大影响。用水泥胶砂流动度及其经时变化分别表征聚羧酸减水剂的分散性和保坍性, 考察防腐剂对聚羧酸减水剂性能的影响, 如图1~3所示。

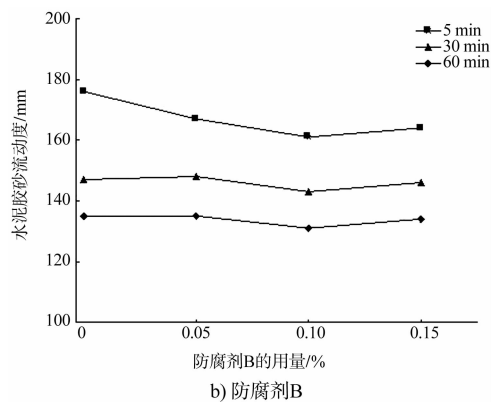
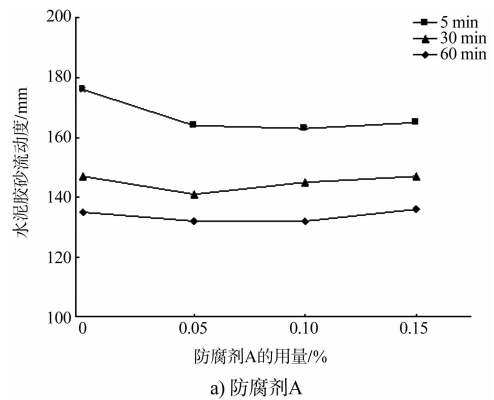
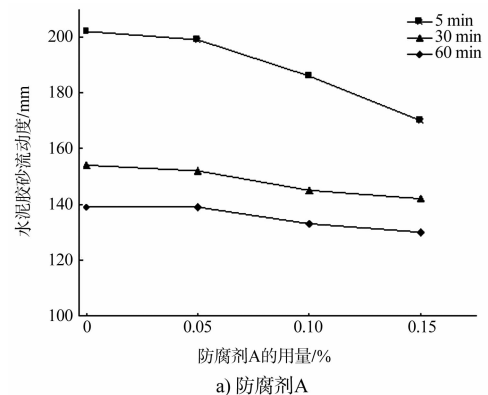


图1 防腐剂对放置0个月时聚羧酸减水剂胶砂流动度的影响



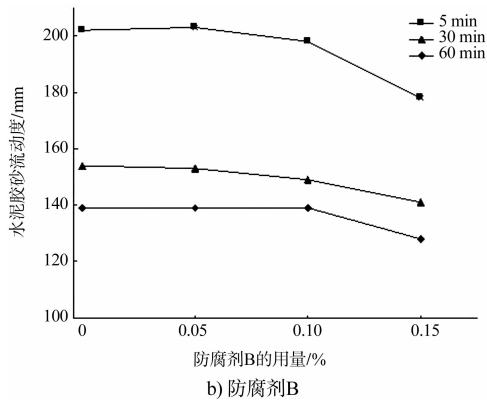
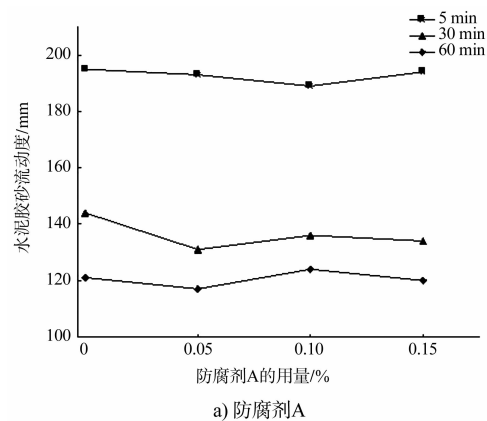
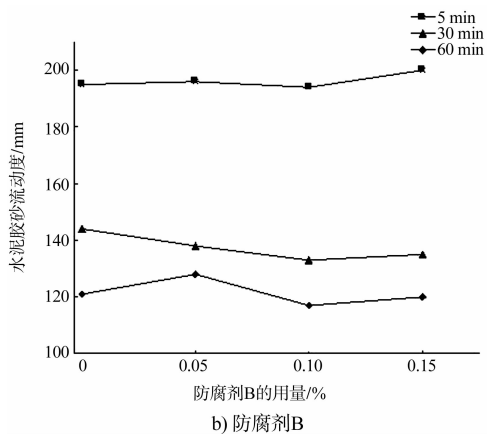


图2 防腐剂对放置3个月时聚羧酸减水剂胶砂流动度的影响



a) 防腐剂A



b) 防腐剂B

图3 防腐剂对放置7个月时聚羧酸减水剂胶砂流动度的影响

由图1可知,对于新配置的聚羧酸减水剂,添加防腐剂后,初始(5 min)水泥胶砂流动度减小,30 min和60 min水泥胶砂流动度变化很小,但水泥胶砂流动度的经时比率增大(与初始水泥胶砂流动度的比值),说明减水剂的保坍性提高。这可能与防腐剂组分有关,其主要成分是异噻唑啉酮,能与阴离子、阳离子及非离子表面活性剂

混溶,且分子结构含有五元杂环,具有一定的空间位阻作用。因此,防腐剂组分会影响减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附,使初始水泥胶砂流动度减小;随着水泥的水化,防腐剂小分子容易被水泥水化产物所覆盖,其对经时30 min和60 min后的水泥胶砂流动度的影响减弱。

对于放置3个月的聚羧酸减水剂,防腐剂对其性能的影响规律与新配置的聚羧酸减水剂类似,见图2。总体上,随防腐剂用量增加,初始水泥胶砂流动度呈现下降趋势,但水泥胶砂流动度的经时比率增大(与初始水泥胶砂流动度的比值),同样说明减水剂的保坍性提高。另外,与防腐剂A相比,防腐剂B对减水剂性能的影响较小。

图3显示,聚羧酸减水剂放置7个月时,随防腐剂用量增加,初始水泥胶砂流动度下降不明显。结合图1和图2结果分析说明,随减水剂放置时间延长,防腐剂用量对减水剂性能的影响接近因微生物作用导致减水剂性能下降的程度;换句话说,防腐剂的用量不宜过高,合理的用量为0.05%。

3 结论

1) 防腐剂能够有效抑制聚羧酸减水剂中细菌和霉菌的生长与繁殖,其中对霉菌的抑制作用尤为显著;因而能够有效防止聚羧酸减水剂表面发霉和稳定溶液pH值。

2) 添加防腐剂后,聚羧酸减水剂的分散性有所下降,但放置时间较短时,其保坍性有所提高;当放置时间较长时,防腐剂用量对分散性下降的影响逐渐减小。

3) 总体上,防腐剂B的抑菌效果略好于防腐剂A,前者对聚羧酸减水剂性能的影响相对较小,适宜的用量为0.05%。

参考文献:

- [1] LI Shun, YU Qijun, WEI Jiangxiong, et al. Effects of molecular mass and its distribution on adsorption behavior of polycarboxylate water reducers[J]. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(1): 80-86.