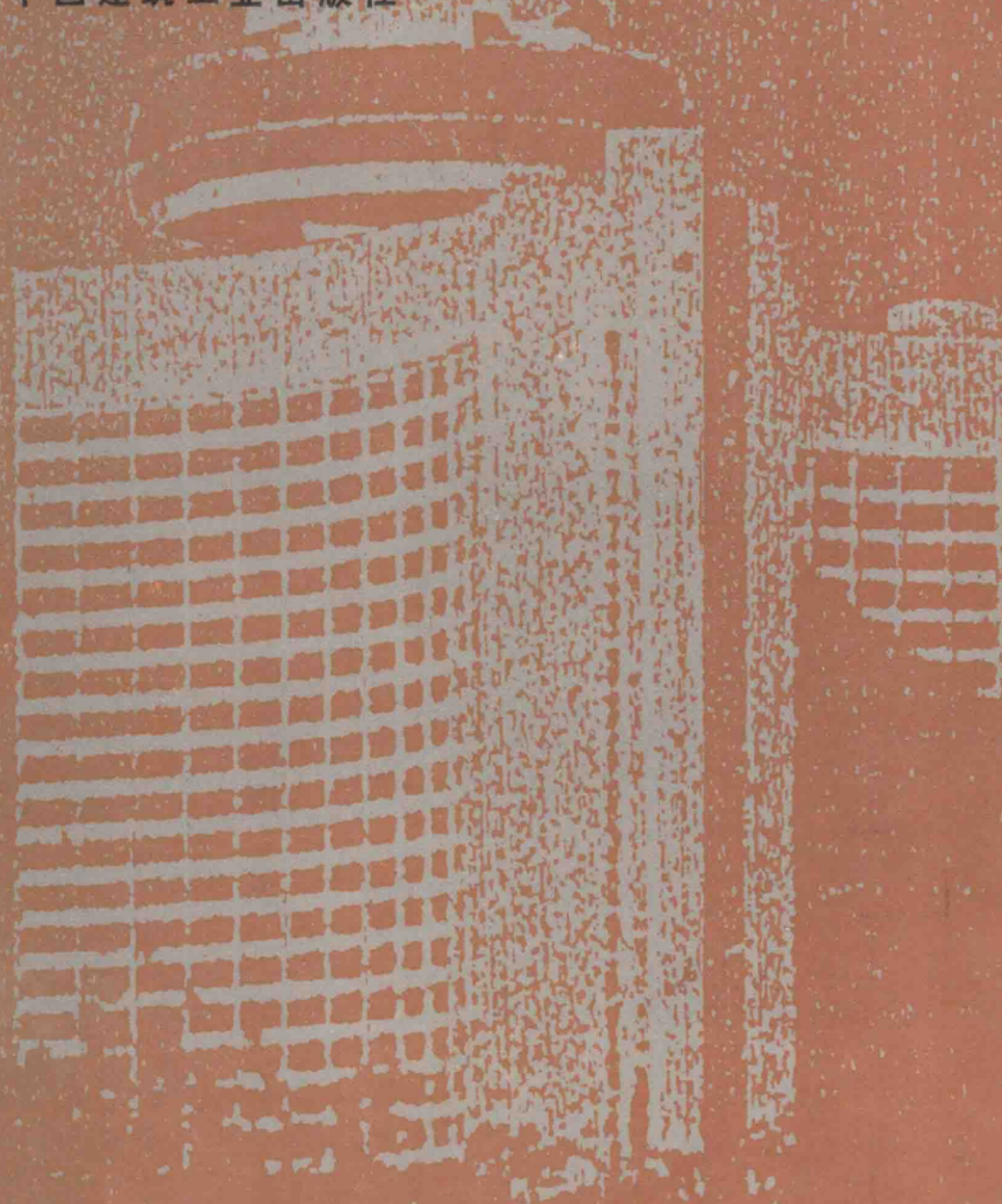


主 编：黄大能 副主编：石人俊 卢 璋 陈嫣兮 顾德珍
中国建筑工程出版社



混凝土外加剂 应用指南

混 凝 土 外 加 剂 应 用 指 南

主 编 黄大能
石人俊 卢 璋
副主编 陈嫣兮 顾德珍

中国建筑工程出版社

本书总结了我国十多年来各类混凝土应用外加剂的经验。内容涉及建工、水电、铁道、冶金、交通、建材等有关部门。书中对我国混凝土外加剂的生产也作了简要的介绍，但重点介绍了建筑施工部门应用外加剂的经验及注意事项。对从事土建部门的工程师及技术人员有较重要的参考价值。

★ ★ ★

责任编辑 曾镜鸿

混凝土外加剂应用指南

主 编 黄大能

副主编 石人俊 卢 璋
陈嫣兮 顾德珍

★

中国建筑工业出版社出版、发行（北京西郊百万庄）
北京京辉印刷厂印刷

★

开本：787×1092毫米1/16印张：16¹/₄字数：391千字

1989年9月第一版 1989年9月第一次印刷

印数：1—3,100册 定价：14.00元

ISBN 7-112-00900-X/TU-647

(5986)

序

我会自成立以来，为普及和推广混凝土外加剂的应用知识，曾在全国各地举办了二、三十次的培训班和大小型的学术讨论会，受到各地建筑部门、特别是施工部门的热烈欢迎。许多技术人员（也包括一部分从事施工多年的工程师）要求我们出版学习班的讲义。考虑到混凝土外加剂这一新技术的迅猛发展，征得原讲课教师的同意，在原讲义的基础上作了修改和新内容的补充，最后经有关专家的审查、鉴定和认可，现交付出版。应该指出的是，本书是作者们在不同岗位上多年来从事科研、生产和应用方面的成果，是反映我国各类混凝土工程中应用外加剂的技术总结。相信它对我国的建设事业能起到一定的作用。

参加本书执笔的同志有（按姓氏笔划为序）：

王利华 卢 璋 石人俊 吴忠孚 吴绍章 陈金川 陈建奎 陈嫣兮 陈曼卿
陈鹤云 杨德福 陆继光 林永达 张冠伦 张云理 胡秀春 胡浣青 徐亚萍
黄大能 谢尧生 雷富恒 熊大玉 覃维祖 游宝坤 顾德珍 潘庭玉

最后由黄大能（主编）、石人俊、卢 璋、陈嫣兮、顾德珍（副主编）负责整理、校改、编纂。

本书得到青岛十梅庵助剂厂的热情支持与赞助，表示感谢！

中国土木工程学会混凝土与预应力混凝土学会
混凝土外加剂专业委员会

1989年3月

目 录

绪论	1
I 各类外加剂及有关基础理论	7
1. 表面化学基本知识	7
2. 水泥凝结硬化及其它主要物理性能	17
3. 普通减水剂	24
4. 高效减水剂——超塑化剂	33
5. 引气剂	45
6. 调凝剂	51
7. 其它外加剂	59
II 混凝土外加剂的应用	65
8. 高强混凝土	65
9. 流态混凝土	78
10. 大体积混凝土及夏季施工混凝土	97
11. 防水混凝土	108
12. 聚合物水泥混凝土	118
13. 喷射混凝土	127
14. 膨胀混凝土	137
15. 冬期施工混凝土	146
16. 油井水泥	155
17. 耐火混凝土	165
18. 预制构件混凝土	175
19. 商品混凝土	188
20. 多孔混凝土	197
21. 砌筑砂浆	204
22. 应用外加剂中的几个问题	215
III 混凝土外加剂标准及试验方法	223
23. 外加剂质量标准	223
24. 外加剂匀质性试验方法	231
25. 外加剂现代测试方法	236

绪 论

国际标准化组织ISO TC71/Sc3 从1980年开始讨论了混凝土外加剂国际标准。经在挪威奥斯陆和瑞士日内瓦两次会议后,提出一个混凝土外加剂的定义如下:

“在混凝土、砂浆、净浆拌和学、拌和时或在额外增加的拌和操作中掺加等于或少于水泥重量5%,使混凝土的正常性能得以按要求改性的一种产品。”

国际标准化组织是经过充分讨论后才获得上述统一意见的。其中,有些问题争论较多。以美国为代表的一些国家,把外加剂分成所谓“化学外加剂”(Chemical Admixture)、“矿物外加剂”(Mineral Admixture)等。但多数国家认为矿物外加剂(如掺粉煤灰、硅灰等)由于掺量往往超过5%,且其性能和作用和化学外加剂迥然不同,因此不应混为一谈地称为“外加剂”而应称为“外加物”(Addition)。我国代表同意这个意见,并说明我国水泥生产中一般均掺有混合材料,其目的和作用与化学外加剂完全不同,所以认为这类矿物外加物应排除在混凝土外加剂定义以外。同时认为“化学”两字可以免去。最后大家同意这个意见。但美国由于长期沿用了化学外加剂这一称呼,至今仍有用化学外加剂这一名词的。当然,美国的所谓“矿物外加剂”应不属于我们统称为“混凝土外加剂”范畴之内。另外,国际标准化会议上,我国提出水泥生产工艺中一般也有矿化剂、助磨剂之类是否也应有所区别。大家认为只要外加剂前冠以“混凝土”名词,就可排除和水泥工艺外加剂(Additive)的混淆。

混凝土外加剂近一、二十年来受到国际上的如此重视是有其原因的。

以水硬性水泥为胶凝材料的混凝土,自1924年波特兰水泥问世开始,就与水泥工业亦步亦趋地发展着。到1980年世界混凝土的总产量估计已接近30亿 m^3 。由于混凝土所用的水泥,其工业能耗仅及钢材的1/5到1/6,铝合金的1/25,即比红砖也要节能35%,加以混凝土抗压强度高,耐久性好,所用砂石集料易得,所以即使进入21世纪,仍将是无其他材料可替代的主要建筑材料。

混凝土工艺的发展,自十九世纪中叶在法国首先出现的钢筋混凝土,是其第一次技术突破。用钢筋承受混凝土薄弱的抗拉强度后,混凝土材料进入第一个飞跃时期。1928年法国人Freyssinet第一个设计了一种张拉钢丝锚具,开创了预应力混凝土的应用,从此混凝土发展获得了第二个飞跃。这是混凝土技术的第二次突破。到二十世纪六十年代,日本、西德分别研制成功一种高效减水剂,减水率高达5~20%,可轻易配制80MPa号混凝土,从此又一次扩大了混凝土的使用面。应该承认,这是混凝土技术的第三次重要突破。

自从日本六十年代初研制出一种商品名称为 Mighty 的以萘磺酸盐甲醛缩合物为主要成分的高效减水剂, 联邦德国以三聚氰酰胺与甲醛反应成三甲基三聚氰胺, 再与亚硫酸钠反应生成以三聚氰胺甲醛树脂磺酸盐为主要成分的称为 Melment 高效减水剂以来, 世界各国无不竞相研制, 品种日益增多, 用途日益扩大, 使外加剂逐渐成为混凝土除水泥、水、砂、石外的第五种组份材料。不少国家目前已很少见到不掺任何外加剂的混凝土。从此, 混凝土品种增多了。过去从未达到的超快硬、超高强混凝土已能轻易地达到了。过去难以使用混凝土的高层建筑以及一些特种工程, 如深海油田平台工程, 通过采用多种品种的外加剂, 可以克服施工中的各种困难。混凝土新的施工技术, 如泵送技术已普遍采用, 不仅混凝土质量大为提高, 而且工程周期可大为缩短。在我国, 这一技术还因节约水泥而格外受到重视。

近代混凝土外加剂, 按功能划分, 其品种可分为六大类:

1. 改善新拌混凝土流变性的外加剂, 包括各种减水剂, 引气剂、灌浆剂、泵送剂等。
2. 调节混凝土凝结时间及硬化性能的外加剂, 包括缓凝剂、促凝剂、早强剂等。
3. 调节混凝土空气含量的外加剂, 包括引气剂、加气剂、发泡剂等。
4. 增强混凝土物理力学性能的外加剂, 包括引气剂、防水剂、防冻剂、灌浆剂、膨胀剂等。
5. 改进混凝土抗侵蚀作用的外加剂, 包括引气剂、防水剂、阻锈剂等。
6. 为混凝土提供特殊性能的外加剂, 包括发泡剂、着色剂等。

如果从具体经济效益或社会效益来分析, 混凝土外加剂的贡献目前已可肯定的有以下五个方面:

1. 在取得同样混凝土强度条件下, 节约水泥用量一般可达 10~20%。
2. 在某些需要蒸汽养护的工程, 可以减免蒸养, 从而节约能源。
3. 可提高混凝土强度, 为配制高强或超高强混凝土创造条件。1 天龄期, 一般可提高 100~200%, 28 天强度随水灰比的减小也可有不同程度的提高。采用高强混凝土可减小构件尺寸, 减轻构件自重。
4. 可改善混凝土的耐久性, 包括抗冻、抗渗及各种化学侵蚀, 从而延长使用寿命。
5. 可扩充混凝土的用途, 为建筑大跨度预应力桥梁、高层楼房创造条件。也可缩短工期, 减轻劳动强度, 创造混凝土施工新工艺, 如泵送混凝土、喷射混凝土、挤压混凝土等。

目前世界各国外加剂生产的品种日益增多。如果把复合的计算在内, 为数在 300 种以上。其中, 减水剂是外加剂中用途极广的一种。一般分普通型、高效型、早强型、缓凝型、引气型等。从化学分类, 主要有以下六点:

1. 木质素磺酸盐系。
2. 磺化煤焦油系。
3. 磺化三聚氰胺甲醛树脂系。
4. 糖蜜系。
5. 腐蚀酸系。
6. 复合减水剂及其他。

世界上最早出现的混凝土外加剂应推 1895 年的疏水剂和塑化剂, 但到 1910 年才成为工业产品, 而较大规模的发展则开始于三十年代。当时美国用松香树脂 Vinsol resin 为原料,

首先搞出一种 AE 引气剂，由于解决了公路路面的抗冻，曾风行一时。五十年代国外又出现一种用亚硫酸盐纸浆废液经发酵去糖加上其他物质而得的阴离子表面活性剂，掺入混凝土后大大提高了可塑性。这应该说是现代减水剂的开始。以后就是六十年代日本和联邦德国开始的高效减水剂。由于效果更为突出，适宜于配制早强、高强、泵送、流态、压蒸、耐火混凝土，使混凝土技术进入了一个划时代时期。

1978年5月，加拿大和美国联合召开了第一届混凝土超塑化剂国际会议。19个国家的304名代表参加了会议，宣读论文33篇，交流了超塑化剂在流态混凝土和高强混凝土中使用的经验。

1981年6月，在加拿大渥太华召开了第二届超塑化剂国际会议。8个国家的210名代表参加，宣读论文37篇。主要内容包括：减水剂与高强混凝土；超塑化剂混凝土的抗冻性；外加剂与节能；坍落度损失与流变学；表面效应与特殊应用等。

这些国际会议大大推动了各国外加剂品种、质量和应用技术的发展。另外，特别需要提出的是预拌混凝土工业的大发展。通过混凝土生产工业化、商品化、种子化，促使了混凝土外加剂的普遍应用。

国外发展外加剂品种一般以木质素磺酸盐系和磺化煤焦油系较多。他们普遍利用废料和量大价廉的工业副产品，如纸浆废液、煤焦油等。更多的是生产复合减水剂，即减水剂分别和缓凝剂、促凝剂、早强剂、引气剂等复合使用，以满足不同工程的需要。

挪威庞大的北海油田平台竖井工程，用了各种复合外加剂以满足八级大风大浪的海水工程中施工，四个混凝土竖井高达140m，据主持七号平台的总工程师告：没有各种复合外加剂的掺入，这样庞大而艰巨的平台工程是不可能建成的。

加拿大在预制构件中应用了高效减水剂，6小时就可以得到21MPa的脱模强度。联邦德国在高速公路施工中用高效减水剂后，只需1~2天即可通车，强度1~2天达21~28MPa，28天达30~40MPa。日本混凝土基础桩强度用减水剂后可达80MPa。挪威某构件厂掺复合减水剂后，不经蒸养，1天强度可达35MPa。世界泵送混凝土的垂直泵送纪录可达310m而水平输送可达1000m。这种泵送效果，不掺泵送外加剂是不可能达到的。

由于外加剂品种多、使用面广，所以我国建工、建材、交通、铁道、水电、冶金以及高校，近一二十年来都进行着外加剂的研制工作。各部门并且都联系了一些工厂生产着各自需要的外加剂品种。

如果从历史发展来看，我国正式生产和应用外加剂应从建国初期即五十年代算起。1950年前华北窑业公司研究所（即中国建材研究院前身）配制成一种松香树脂为原料的类似美国AE引气剂，取名长城牌引气剂，曾在天津塘沽新港防波堤及天津飞机场跑道应用。其抗冻、耐蚀性比不掺的显著得到改善。以后在武汉长江大桥及佛子岭水库大坝中都曾使用。以后，铁道部和有关单位协作，用亚硫酸盐纸浆废液为原料生产了一种塑化剂，使混凝土工作性和强度都有所提高。有些单位也曾利用制糖工业废蜜稍经加工做成塑化剂。1956年原国家建委颁布了《水泥混凝土及砂浆中掺用塑化剂的暂行规定》。五十年代，国内有许多工程曾采用氯化钙或氯化钠作防冻剂或早强剂。

七十年代初，受日本和西德影响，同时因混凝土施工新工艺及高层建筑需要，在我国推动了高效减水剂的研制和生产。1973年染料工业中的扩散剂被移植到建材工业，作为混凝土的减水剂，称为NNO，并由此推动了以煤焦油中各馏分，尤其是以蒽及其同系物为主要原

料所生产的减水剂获得迅速发展。1974~1976年前建材部建材研究院等单位研制了以甲基萘、萘残油为主要原料的MF和建1两种减水剂。类似的产品有冶金建筑研究院和镇江焦化厂研制的JN减水剂,河北省水利厅工程局研制的DH减水剂。同期,清华大学等单位研制了以萘为原料的NF高效减水剂,天津市建科所研制的UNF,武汉冶金建筑研究所的FDN等。鉴于原料萘的缺乏,建材研究院研制了以蒽油为原料的AF减水剂,交通部二航局以古马隆树脂为原料的CRS超塑化剂等。

其间,普通减水剂也有较大发展。1975年吉林开山屯化纤厂用亚硫酸盐纸浆废液,提取酒精后,用热风干燥制成粉状木质磺酸钙(简称木钙)减水剂。广州造纸厂也制成了同类产品。

在复合减水剂中,发展最快的是将硫酸钠早强剂和减水剂复合使用。黑龙江省低温建科所研制了亚硝酸钠——硫酸钠复合早强抗冻剂,在东北寒冷地区工程中已收到良好效果。山东省建研所的NC-Ⅱ负温早强剂能使寒冷气候下混凝土的强度发展和常温发展相同。目前,硫酸钠系早强剂和减水剂的复合已成为我国使用较广的一种外加剂。

截止1986年底的统计,我国外加剂生产厂家至少已有120余家,品种主要是以木钙为主的普通减水剂和以工业萘为主要原料的高效减水剂。其他就是早强剂和早强减水剂,缓凝剂和缓凝减水剂。这几个品种的年生产能力有15万吨左右,但实际产量还不足7万吨。除此以外,还有少量引气剂、引气减水剂、加气剂、缓凝剂、膨胀剂、防冻剂等。近年一些科研单位又研制成有一定成效的泵送剂以及适宜于商品混凝土中用的外加剂。

在实际应用上,近一、二十年来在我国一些较大工程中外加剂已显示出很好的效果。例如:1974~1981年间乌江渡水电站的建设,在 245.5万m^3 的混凝土工程中掺用了引气剂和减水剂,除改善了工作性,提高了抗裂、抗渗、抗冻外,还节约水泥9.7万吨,折金额469万元。葛洲坝混凝土工程中,1977~1985年间,共使用4700吨木钙减水剂,浇筑混凝土约 1000万m^3 ,节约水泥约1.9万吨,节约工程投资900余万元。上海宝钢一期工程200多万 m^3 混凝土中,用了木钙1400吨,不仅满足了大体积混凝土及泵送混凝土质量的要求,还节约水泥4.8万吨,资金140万元。上海市商品混凝土供应站年供应混凝土 50万m^3 ,到1986年底,掺用木钙等外加剂的混凝土 130万m^3 ,节约水泥3万吨多。

另外,我国长江流域及南方一些预制构件厂,在夏季使用高效减水剂后,把自然养护的生产周期从6~7天缩短到3~4天,提高产量30%以上;冬季使用早强减水剂后,生产周期从12~15天缩短到5~7天,使产量成倍增加。一些用蒸汽养护的混凝土构件厂使用高效减水剂后,节约蒸养能耗 $1/3$ 以上。如钢丝网水泥船厂,当气温在 15°C 以上时,可以取消蒸养工序;气温如低到 0°C ,在蒸养方面也可节约能耗一半以上。这些对于缺煤的南方地区,经济效益尤为显著。

高强混凝土多用于铁道轨枕、桥梁和一些国防工程中。采用高效减水剂可轻易将混凝土标号提高到80MPa。如在湘桂铁路398m长的红水河预应力斜拉桥施工中,掺用高效减水剂后,在坍落度为8~12cm时,混凝土标号达到了60~70MPa。

近年我国推行了若干施工新工艺,例如滑模施工,要求模板滑升时与混凝土接触的阻力小,并要求在特定时间内缓凝及早强。采用复合减水剂后,满足了施工中的这些要求。而近年研制成的脱模剂,则十分有利于脱模和墙体外表的光整。

泵送混凝土这一施工新技术,在我国也正在高层建筑中逐渐推广开来。掺加泵送剂后,

通过新拌混凝土流变性的改善,提高了泵送效果。如南京金陵饭店施工中采用木钙后,垂直泵送高达112m,水平距离也有114m,效果良佳。在喷射混凝土中采用速凝和减水复合剂,减少了回弹损失,节约了水泥并提高了强度。如淮南矿务局在煤矿的喷射混凝土施工中,将NF高效减水剂和速凝剂复合使用,回弹率从20%降低到5%,节约水泥18%,混凝土强度提高了30~40%,而喷射混凝土的厚度即从150mm降到100mm,降低造价达16%之多。

由于混凝土外加剂的使用面极广,我国建工、建材、交通、铁道、水电、冶金乃至某些高校先后都联系了若干工厂生产各自需要的外加剂。这种“各自为政”的状态,一直持续到1982年3月,中国土木工程学会混凝土及预应力混凝土学会分会成立了外加剂专业委员会时才开始扭转。这个专业委员会包括各部门的有关科研单位和人员。成立之初就抓了外加剂质量标准及应用技术研究和学术交流。同年10月召开了第一届全国混凝土外加剂学术交流会。1983年又召开了外加剂质量标准讨论会。学会成立之后,加强了各部门间的横向联系,加强了科研、生产、使用的三结合,并开展了推广宣传和技术培训。几年来在全国各地举行过十多期的技术培训班,编印了讲义和书籍,各地受训学员不下数千人。这些活动在打破部门界限,推动我国外加剂发展,缩短与国外差距上起了一定作用。

1985年国家计委、国家物资局联合发文,指定国家建材局归口管理这一早被确认为十分重要的外加剂产品。1986年计委和物资局又将减水剂作为“七五”期间工程建设节约水泥的重要措施之一。要求在“七五”期间把掺减水剂的混凝土年产量提高到混凝土总产量的40%以上,其中国家重点工程高达70%。

当时共同认为,首先要制订全国统一的混凝土外加剂质量标准并及时颁布实施,让生产有所遵循,使用有所保证。水电部1983年曾按水电工程的需要颁布了《水工混凝土外加剂技术标准》(SD108-83),城乡建设及环保部1984年颁布了《混凝土减水剂质量标准和试验方法》(JGJ-S6-84),但这些都不是全国性的。所以1985年初,在国家标准局主持下,成立了一个由国家建材局建材研究院、苏州混凝土水泥制品研究院及城乡部所属中国建筑科学研究院共同负责,有十余个单位参加的外加剂质量“国标”制订协调小组。经过两年的大量试验研究,并经过多次会议协调讨论,终于在1986年10月在江苏常州通过了我国第一个混凝土外加剂国家标准,经国家标准局审批颁布了包括《混凝土外加剂的分类、命名和定义》(GB 8075-87),《混凝土外加剂标准》(GB 8076-87)及《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB 8077-87)等的国家标准。

1986年10月在江苏常州会议上还正式成立中国建材工业协会混凝土外加剂协会分会,有百余个外加剂生产、使用、科研、高等院校参加。成立了这样的行业组织,就有可能展开对产品进行行检行评,对生产、使用两得其利。

我国外加剂近年来虽取得了前所未有的速度发展着,但与国外先进水平相比差距仍大。以“七五”规划要求指标而言,目前掺量比例尚不及20%,要翻上一番决非易事。

首先,从全国范围来说,外加剂还远未得到普及。除了若干大城市以及一些较大工程外,中小城市,边远地区从上到下还很少有人考虑到外加剂的使用,很少具有外加剂的有关知识。所以首要问题还是要在我国加紧普及。

其次,我国外加剂的品种结构还很不合理。减水剂品种占总产量80%以上。其中,一些以纸浆废液为原料的木钙,成本低,销路广,亟待扩建增产。这需要投入一定资金。严重的问题是,至今尚有数十个工厂仍争用着来源愈益稀少的工业萘为原料,而萘的价格已提高到

数千元一吨，影响到外加剂售价已非一般用户所能承受。这个问题虽经外加剂协会的努力，但因萘的用途广泛，极难争得更多的国家配额。所以这些工厂大部分势必转产，或采用其他原料代替。

第三个问题涉及外加剂的质量。一百数十个工厂，极大部分都是规模小，技术力量薄弱。协会须要早日开展行检行评工作。通过行检促使上市产品质量全部符合国家标准。今后通过国家指定的检测站经常检测，帮助工厂稳定质量。最后并应通过颁发生产许可证加以控制。

最后一个是提高混凝土外加剂的学术水平。这些年各科研单位虽然都做了不少研究工作，但总的看来，我们的水平还是一般化的，因而在扩充品种、提高质量，掌握应用技术上都还没能很快进入新的台阶。例如在应用高效减水剂或流化剂时出现的坍落度损失，再如复合外加剂对不同水泥品种的适应性，泵送混凝土流变性能的掌握等等，都有待我们很好研究掌握。

从国外经验来看，外加剂的广泛应用是与商品混凝土的发展分不开的。只有在混凝土生产工业化、商品化情况下，外加剂的普及应用才能畅通无阻。很难设想，我国成千上万个中小工程施工工地都会具有普遍应用外加剂的条件。事实上，商品混凝土的发展是和外加剂的发展亦步亦趋的，因此，发展商品混凝土也应是我国当务之急。

《混凝土外加剂应用指南》一书，是我国自1982年成立外加剂专业委员会以来，在多年生产、应用实践中的总结。它是由千多位执笔者在各自的外加剂工作岗位上的努力，化心得为成果，把经验上升到理论，汇总成书。其目的无非希望通过本书的流传，在混凝土外加剂这一领域中，作出一些贡献而已。

各类外加剂及有关基础理论

本篇就混凝土中常用的各类外加剂分别予以介绍,对其成分、制取、作用原理及其对各种混凝土性质的影响等,作简括的叙述。目的在于为以后各章讨论各类外加剂时,打下基本的理论基础。

许多外加剂就其本身而言多属表面活性剂,而外加剂的作用又与水泥本身的性质紧密相关。因此,本篇将就表面化学、水泥基本性质等,作一些必要的叙述。

1. 表面化学基本知识

研究非均相体系中异相界面间的物理和化学现象的一门化学学科,称为表面化学,它主要研究表面现象、表面能、表面张力,吸附现象,电动现象及其有关作用等内容。表面化学又称界面化学。

能显著改变(通常为降低)液体表面张力或二相间界面张力的物质,称为表面活性剂。这种物质在讨论外加剂的作用时关系密切,本章将就其基本种类及作用机理等,给以适当介绍,以便在今后讨论减水剂、引气剂等的作用时,能有比较清晰的概念。

1.1 表面化学基本概念

固相、液相、气相等任何两个相的接触面称为界面,可以组成气—液、液—液、气—固及液—固界面。一般,把有气相组成的界面称为表面。在多相体系中,界面的问题非常重要;在与水泥、混凝土及外加剂有关的许多问题中,界面是经常要考虑的问题,因而对界面现象的认识就具有重要的意义。

1.1.1 表面张力与表面能

在液体表面,液—液界面,固—液界面,以及有气体参加的液—气表面、固—液—气表面的性质中,反映于实验中容易测得的物理量即表面张力与界面张力。

将水银散成小滴,则水银趋向于球形;荷叶上的水珠也是以小球状存在的。这些自然现象说明了液体在没有外力的影响或影响不大时,总是趋向于成为球状。而在体积一定的几何形体中,球形的表面积最小,因此,一定量的液体从其它形状转变为球形时,将伴随表面积的缩小。所以,液体表面有自动收缩的趋势。

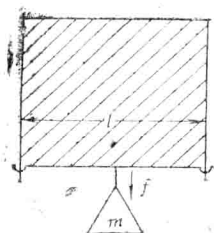


图 1.1 表面张力

若把液体做成液膜，如图 1.1 所示，为保持表面平衡而不收缩，就必然施加一个适当的，与液面相切的力 f 作用于宽度为 l 的液膜上。当达到平衡时，则必有一个与 f 大小相等、方向相反的力存在，这就是表面张力。由于液膜有两面，故平衡时有以下关系：

$$f = \gamma \times l \times 2$$

式中的比例系数 γ 是垂直通过液体表面上任一单位长度、与液面相切的收缩表面的力，常简称为表面张力。一定成分的液体在一定温度和压力下，有一定的 γ 值。它通常以 N/m 为单位。

液体自动收缩表面的趋势，也可由能量的角度来了解。设于图 1.1 中所示的外力 $f = mg$ 减小 df ，变为 $m'g$ ，则由于自动收缩的趋势暂时处于优势而使液面边缘收缩而上升，同时提升重物 m' 。这表明膜收缩时能作功，即产生自由能。当上升 δ 厘米时，则所做的最大功为：

$$W = mg \cdot \delta = \gamma l \cdot \delta = \gamma \cdot a \quad (\because l \cdot \delta = a)$$

式中 a 为收缩的液面面积， γ 则为单位液体表面的过剩自由能，简称表面能。其意义是增加单位表面积液体时自由能的增值，也就是单位表面上的液体分子，比液体内部的同量分子的自由能过剩值。其单位通常以 J/cm^2 表示。

表面张力与表面能是不同的概念，但其数值在取合适的单位时可以相同。它们的数值大小随体系成分而异，并随温度而改变。一般液体的表面张力大都在 100mN/m 以下，水在 25°C 左右时，其表面张力为 72mN/m 。液体的表面张力，常随温度上升而降低。一些常见液体的表面张力，如表 1.1 所示。

液体的表面张力 (20°C)

表 1.1

水	72.80mN/m	四氯化碳	26.66mN/m
苯	28.86mN/m	乙醚	17.10mN/m
甲苯	28.4 mN/m	油酸	32.50mN/m
氯仿	27.13mN/m	汞	485.0 mN/m

液体的表面张力，可以用毛细管法、铂环法、滴重法、最大气泡压力法等测定。固体的表面张力则可由固体拉断时生成新的表面所做的功而推算出来。

1.1.2 吸附现象

固体或液体表面对气体或溶质的吸着现象称为吸附。按吸附作用的本质可分为物理吸附与化学吸附两类。在吸附过程中，会发生溶质分子由液相朝向液体和固体表面，或气体分子由气相朝向液体和固体表面排列的过程。那些未停留在表面而是吸入到内部时，则称为吸收。吸附与吸收同时发生时称为吸着。

物理吸附是由分子间引力引起的，吸附力为范氏力或静电力。吸附剂与吸附物质间不发生键合的电子转移或共有。这种吸附的特点是能量小，或吸附热小。物理吸附一般没有选择性或选择性较差，且易于解吸，通常其吸附量随温度上升而下降。

化学吸附中有吸附剂和被吸附物的分子间键合的电子关系，故吸附力本质上是化学力。其特点是能量大，或吸附热高。化学吸附一般具有选择性，吸附比较牢固，不易解吸，通常随着温度升高而吸附量也加大。当化学吸附进一步发展时，常可导致在吸附剂表面发生化学反应，此时使反应产物在表面上构成独立的相。

在固体对溶质或气体的吸附中, 吸附物在吸附剂表面具体地如何排列, 目前还不十分清楚, 但肯定有某种规律, 而并非杂乱无章地任意组合的。目前大多认为紧靠吸附剂表面多为化学吸附, 再外面为物理吸附。吸附物在吸附剂表面的分布并不均匀, 吸附剂表面由于晶格缺陷、杂质的存在以及表面化学反应等; 也由于吸附剂破碎面上不同方向的结晶性质、表面余键等的差别, 就会形成对吸附物的高能和低能区域及电性质不同的区域。故在不同部位上吸附物的密度可能差别很大, 通常在吸附剂的颗粒边角、裂隙处密度较大。

液体对气体或溶质的吸附中, 它们也会采取一定的形式排列起来, 其排列形成会与溶质浓度等因素有关。

吸附量的大小, 除与吸附剂本身性质有关外, 还与被吸附物质特性, 以及所处的环境状态有关。对固体吸附气体来说, 其吸附量与所处的温度 T 和气体压力 P 有关。通常为了实验及表达的方便, 常固定其中某个量, 来找另一个条件与吸附量的关系, 最常用的是温度固定条件下的吸附等温线, 它可用方程式来表示。其中, Gibbs吸附等温式是基本式, 该式为:

$$\gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

式中: γ 为吸附量, 单位常用 mol/cm^2 ; c 为吸附质的浓度; $\frac{d\sigma}{dc}$ 是溶液时其浓度改变时引起表面张力的变化。

Gibbs 吸附等温式是从热力学方法推导出来的, 它对液—液、气—液、液—固、气—固等各种界面均适用。此外, 它对于单层吸附、多层吸附、化学吸附或物理吸附也都能广泛地应用。

以后, 在其基础上, 建立了BET方程式等, 这里不再详细讨论。

表面化学中还将讨论电动现象、毛细现象等。有关内容, 将于遇到有关叙述再加以介绍。

1.2 表面活性剂及其性质

表面活性剂是这样一种物质, 它在加入量很少时就能大大降低溶剂(一般为水)的表面张力(或液/液界面张力), 改变体系界面状态, 从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、以及增溶等一系列作用, 以达到实际应用要求。

实际应用中的表面活性剂品种非常繁杂, 但总括起来, 可把它们从化学结构上的特点予以简单归纳。表面活性剂的分子可以看作是在一个碳氢化合物分子上加一个(或多个)极性取代基而构成的。此极性取代基可以是离子, 也可以是不电离的基团, 由此就可区分出离子型和非离子型表面活性剂。

1.2.1 表面活性剂的分子结构特点

不论属于何种类型, 表面活性剂的分子一般总是由非极性的、亲油(疏水)的碳氢链部分, 和极性、亲水(疏油)的基团共同构成的; 而且两部分分处两端, 形成不对称的结构。因此, 表面活性剂分子是一种两亲分子, 具有又亲油又亲水的两亲性质。

这种两亲分子结构使得其分子具有一部分可溶于水, 而另一部分易于自水中逃离的双重性质。此种分子在水溶液体系中相对于水介质而采取独特的定向排列, 并形成一定的组织结构。

在水溶液中, 其分子的非极性基团会相互靠拢、缔合等而表现出显著的相互吸引作用。

这就导致那些非极性分子或基团本身自相缔合而表现出逃离出水介质的倾向。表面活性剂有比较大的非极性基团、而且又有较强极性基团的两亲分子,这种趋势更为突出。由此表现出活性剂的表面吸附及胶束形成两种效果。

1.2.2 表面活性剂的分类

表面活性剂分子中的亲油基团在结构变化上差别较小,而亲水部分的原子团则种类繁多,其结构变化大得多,故一般以亲水基团的结构作为分类的依据。现概要介绍如下:

1) 阴(或负)离子表面活性剂 这类表面活性剂在水中离解成离子,而起表面活性作用的基团为阴离子。

脂肪酸皂类、多羧酸皂、松香酸皂等羧酸盐类;烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐及萘磺酸甲醛缩合物、石油磺酸盐类;硫酸酯盐;磷酸酯盐等属于这一类物质。这类物质在混凝土中可作为减水剂、引气剂。

2) 阳(正)离子表面活性剂 这类表面活性剂起表面活性作用的基团为阳离子。其中应用较广的为带长链烷基的季铵盐。

3) 非离子表面活性剂 这类表面活性剂在水中不离解成离子,在水溶液中不电离,其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团(一般为醚基和羟基)构成。在水溶液中稳定性高,不易受无机盐及酸、碱的影响。由于不电离,故在一般固体表面上亦不易发生强烈吸附。

属于这类的有脂肪醇聚氧乙烯醚;脂肪酸聚氧乙烯酯;烷基苯酚聚氧乙烯醚;聚氧乙烷烷基胺;多醇类等。

4) 两性表面活性剂 同时具有两种离子性质的表面活性剂称为两性表面活性剂。它们多易溶于水,在较浓酸、碱中,以至无机盐浓溶液中也可溶解。它们还具有防金属腐蚀和表面抗静电作用。

5) 一些特殊类型表面活性剂 有氟表面活性剂,其表面活性更大些,且极稳定,耐高温,不怕酸、碱及强氧化剂作用。

硅表面活性剂:有聚硅氧烷化合物(如硅油、硅树脂等),其憎水性非常突出,其表面活性较碳氢链的要高。

高分子表面活性剂:一些天然高分子物质,如水溶性蛋白质、树脂及许多合成高分子如聚乙烯醇、部分水解的聚丙烯酰胺及聚丙烯酸盐等均属于此。故可认为,凡是有很高分子量的水溶性物质,皆有保护作用,均可作为某种目的使用。

1.2.3 表面活性剂在溶液中状态

由于表面活性剂分子的两亲性这一结构性质,可预料表面活性剂分子易于自溶液内部迁移到、并富集于溶液表面或“油”-水界面上,这称之为界面吸附。它也可以被吸附于某些固体表面上,从而改变固体的某些性质。当其溶液浓度超过一定量时,则本身将聚集在一起而形成胶束。这些是其基本状态。

1) 在溶液表面上的吸附 若一溶质能降低溶剂的表面张力,它就被吸附(即富集于表面)。表面活性剂皆能显著降低水的表面张力,故表面活性剂在水溶液表面将被强烈地吸附。吸附后将使整个体系的能量更低,体系更为稳定。

随着表面活性剂浓度的不同,其分子可在溶液表面上以不同状态出现,图1.2为其示意图。(a)为浓度很稀时状态;(b)为中等浓度时情况;(c)为吸附近于饱和时的情况。在c状态下,由于水的极性表面在很大程度上已被两亲分子所覆盖,且非极性的亲油基朝

外，等于形成了一层由碳氢链构成的表面层，使表面性质大大改变了。此时，溶液具有最低的表面张力，有较好的润湿性质以及较大的起泡能力。

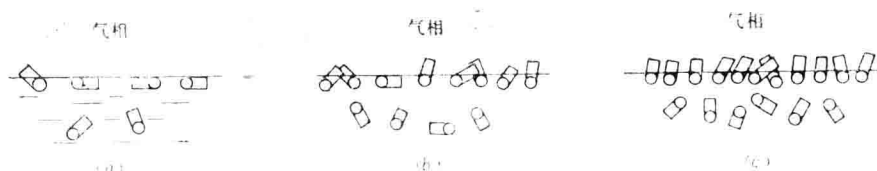


图 1.2 表面活性剂分子在溶液表面吸附状态示意图

一种较好的表面活性剂，应该在其浓度较稀时即能达到吸附饱和状态，即在浓度较稀时就有最低的表面张力。因此，可以用达到最低表面张力时的浓度大小，作为衡量表面活性剂表面活性的量度，实际上则用表面活性剂的临界胶束浓度 cmc 作为此种量度。

当表面活性剂吸附在气—液界面而形成吸附膜时，由于吸附膜的表面张力比纯溶剂的要小，则形成纯溶液的表面张力 γ 比吸附膜面上表面张力 γ' 要大的现象。同时可随浓度不同，使其表面的粘性也有增大趋势。此外还可建立可以表征表面膜机械强度的量。这些均可与泡沫的稳定性有一定关系。

2) 在固体表面上的吸附 固体自溶液中吸附表面活性剂，即表面活性剂分子或离子在液—固界面上的富集，使表面活性剂在溶液—固体表面上的浓度比在溶液内部大。这种现象与溶液中吸附相似。

由于表面活性剂种类多，固体表面结构也非常复杂，再加上溶剂的影响，故对其吸附机理仅有初步认识。在浓度不大的水溶液中，一般认为表面活性剂在固体表面的吸附是单个表面活性剂离子或分子。但除了单个离子吸附外，表面活性剂在固体表面也可以胶团或表面胶团的形式被吸附。

表面活性剂碳氢链的长短对吸附有影响，一般，链越长越易于吸附；而温度升高可使吸附量降低；溶液的 pH 值，以及表面活性剂的类型及吸附剂的表面性质等都会对吸附量有影响。

固体自水溶液中吸附表面活性剂后，表面性质会有不同程度的改变。吸附改变了固体表面性质，从而改变了固体质点在液体中的分散性质，可使稳定性较差的悬浮体变得更稳定。使某些原来非极性表面逐渐变成亲水的极性表面，使其易于分散于水中。此外，固体表面的润湿性质可以由于吸附了表面活性剂而大为改变。

3) 胶团化作用 表面活性剂在溶液中超过一定浓度时，会从单体(单个离子或分子)缔合成为胶态聚集物，即形成胶团。溶液性质发生突变时的浓度即形成胶团时的浓度，称为临界胶团浓度，简写成 CMC ；此过程称为胶团化作用。

在浓度不很大，而且没有其它添加剂及加溶物的溶液中，在超过 cmc 不多时胶团大多呈球状。十倍于 cmc 或更浓溶液中，可呈现棒状及层状等形状。

若在溶液中加入极性或非极性有机物质，在表面活性剂 cmc 以上则会发生加溶作用，那些不易溶的极性或非极性有机物将溶于胶团中，从而使其在水中溶解性加大。

1.2.4 表面活性剂的作用

表面活性剂具有润湿、乳化、分散、增溶、发泡、洗涤和减摩等多种作用。所有这些作用的机理，都是由于表面活性剂同时具有亲水和憎水两种基团，能在界面上选择地定向排

列,促使两个不同极性和互相不亲合的表面间的桥联和键合,并降低其界面张力的结果。

在混凝土外加剂中,经常遇到与各种表面活性剂有关的问题。常用的减水剂、引气剂大多实际上就是表面活性剂,其它剂种中也常掺加某些表面活性剂。象减水剂则主要是润湿、分散等作用;引气剂则主要是发泡作用;有些外加剂与乳化、增溶有直接关系。为了对这些剂种的作用原理有所认识,以下再对固体颗粒的分散、起泡、润湿、乳化等基本知识简略介绍。

1.3 固体颗粒的分散

1.3.1 固液界面的吸附及润湿作用

固体颗粒在液体中能被很好的分散,主要首先是吸附作用及润湿作用。

关于吸附现象,在本章第一节中已有叙述。而于水泥颗粒表面上,吸附一定量的减水剂也已被许多研究试验所证实。但吸附的多少则与许多因素有关。首先是表面活性剂品种的影响。有些减水剂吸附量较大,如萘磺酸盐甲醛缩合物类,正常使用量时吸附量可达80%,而像木质素磺酸盐类则相对吸附量要小的多。其次,固体表面性质,即水泥的表面状态也与吸附量有关。一般固体表面缺陷多的物质,其吸附量大。而对于温度效应,则若吸附物质在溶剂中的溶解度温度系数为正值时,温度升高吸附减少。而表面活性剂的吸附,一般会由于盐类的添加而增大,特别敏感的是与活性剂分子的表面活性离子电荷相反的盐类离子。

当固体表面和液体接触时,原来的固-气界面消失,形成新的固-液界面,这种现象叫润湿。支配溶液产生润湿的主要因素是固体和溶液界面上物质的化学组成、该物质在界面上的密度和处于何种定向排列状态。一般可将表面活性剂加到液体中,或者将固体预先用表面活性剂处理,就可使固体表面容易润湿。

1.3.2 分散的原理

1) 分散和凝聚 在液体中分散的细小颗粒,当颗粒很小时其布朗运动相当激烈,很小的微粒能相当稳定地分散在水中。但如果粒径变大,则即使是分散的原始粒子,由于存在着比重差也将发生沉降。

分散较好的粒子所形成的沉降体,将紧密凝聚在一起,则难以重新分散开。而大粒子形成的疏松凝聚体,稍加搅拌就容易再分散,而且其中的水也容易流通。

在以研磨机或混合机使固体微粒分散于介质中时,被分散的微粒在分散介质中必须有良好的润湿性。这样形成的分散体系,一般在热力学上是不稳定的,在Brown运动和外来的振动、搅拌等作用下,互相碰撞就使微粒凝聚。

2) 表面活性剂的分散作用

A. 润湿效果:对分散来说,润湿是非常重要的必需条件。

由于表面活性剂吸附于微粒上,改进了微粒和分散介质的润湿,从而改进了分散作用。表面活性剂的吸附可分为:活性剂溶解于分散介质中直接和微粒接触而进行吸附的溶液吸附法;和在和分散介质接触之前,用表面活性剂处理微粒表面,进行吸附或者析出的表面处理方法。

表面活性剂的溶液吸附法吸附一般是可逆吸附。而用不溶于分散介质的活性剂所处理的吸附层是不可逆的。

B. 防止凝聚效果

即使是润湿良好的分散体系,由于Brown运动或搅拌作用,粒子也会凝聚。为了使体系