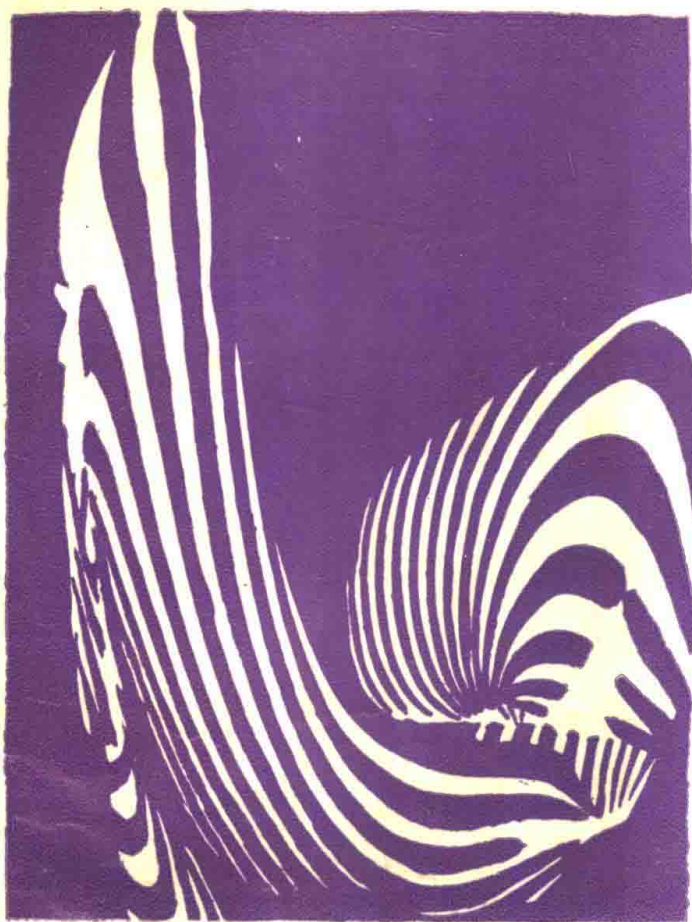




● 西南師範大學出版社

● 謝慈儀 編著

混凝土外加劑 作用机理 及合成基础

谢慈仪编著

混凝土 外加剂作用机理 及合成基础

西南师范大学出版社

1993·重庆

(川) 新登字 019 号

内 容 提 要

本书在全面介绍混凝土材料性能的基础上,着重论述了能显著改善混凝土性能的化学外加剂的表面化学性能和作用机理,并对几种常用外加剂的合成方法、原料来源和生产流程作了系统介绍,有关章节中选编了外加剂研制与开发中的最新成果。

本书既有一定的理论深度,又有很强的实用价值,可供从事建材研究、设计和施工方面的技术人员及有关院校的师生阅读,也可供生产精细化工产品的中小型化工企业、乡镇企业和校办工厂的有关人员参考借鉴。

混凝土外加剂作用机理及合成基础

谢 慈 仪 编著

西南师范大学出版社出版

(重庆 北碚)

新 华 书 店

西南师范大学印刷厂印刷



开本:787×1092 1/32 印张:7.50 插页: 字数:163 千

1993 年 9 月 第一版 1993 年 9 月 第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN 7—5621—0926—5/TQ·1

定价:5.50 元

□ 前 言

混凝土外加剂是一门新的涉及面很广泛的材料科学和工程的分支。近年来,国内外建材行业对混凝土外加剂的开发与应用十分活跃,但关于系统论述混凝土外加剂的化学性能、作用机理以及合成方法的书籍却很难寻觅。

本书针对当前建筑材料和精细化工产品产销两旺的势头,在重点阐述混凝土外加剂的物理化学性能和作用机理的基础上,对常用外加剂的合成原理、原料特性和工艺流程等作了详细介绍,并适当选编了部份很有实用价值的外加剂研制中所取得的最新成果;还在书后的附表列出了国内外生产混凝土外加剂的主要厂家,以便生产和使用混凝土外加剂的有关人员查阅。总之,本书力求使有关混凝土外加剂性能和机理方面的理论知识与外加剂的开发与研制融为一体,做到深入浅出,使本书既可供从事小化工或精细化工生产的技术人员参考借鉴,又能为进行建材高层次研究开发的科技工作者提供帮助与启迪。希望本书能为加快我国混凝土外加剂品的系列化和多功能化起到了抛砖引玉的作用。

本书在编著过程中参阅和选用了近百名专家学者的著、专利和研究论文,并得到了各方面的大力支持。在本书出版之际,谨向为书提供文献资料和给予帮助的有关人士致以深切的谢意!

由于本人水平有限,撰写时间仓促,错误之处恳请批评指正!

作者

一九九三年六月

目 录

第一章 混凝土外加剂简介	(1)
1.1 混凝土外加剂的历史、现状和发展趋势	(1)
1.2 混凝土外加剂的分类、用途与经济价值	(4)
第二章 水泥混凝土的组成材料及性能	(10)
2.1 水泥	(10)
2.1.1 硅酸盐水泥的化学组成	(11)
2.1.2 水泥矿物成份的晶体结构和活性	(13)
2.1.3 硅酸盐水泥的水化	(16)
2.1.4 水化热效应对水泥强度的影响	(21)
2.2 骨料	(21)
2.2.1 骨料类型	(21)
2.2.2 骨料的特征及意义	(22)
2.3 拌合用水的要求	(25)
第三章 新拌混凝土的性质	(27)
3.1 和易性及其影响因素	(27)
3.1.1 用水量对和易性的影响	(28)
3.1.2 水泥用量对和易性的影响	(28)
3.1.3 骨料特征对和易性的影响	(29)
3.1.4 外加剂对和易性的影响	(29)
3.2 坍落度损失及其影响因素	(29)
3.3 离析和泌水产生的原因	(32)
3.4 凝结性及其影响因素	(34)
3.5 含气量及其影响因素	(37)
第四章 混凝土外加剂的物理化学性质	(43)

4.1	表面活性剂的基本概念	(43)
4.1.1	表面活性剂的分子结构	(44)
4.1.2	表面活性剂的分类	(45)
4.2	表面活性剂的物理化学性质	(48)
4.2.1	界面现象	(48)
4.2.2	表面活性剂的临界胶束浓度与胶束生成	(57)
4.2.3	混合表面活性剂的特性	(64)
4.3	表面活性剂类外加剂与水泥分散体系的性能	(73)
4.3.1	外加剂分子结构对水泥颗粒表面吸附的影响	(74)
4.3.2	外加剂对水泥分散体系电动性质的影响	(82)
4.3.3	外加剂对水泥分散体系流变性能的影响	(87)
第五章	混凝土外加剂的作用原理	(91)
5.1	减水剂在混凝土中的作用	(91)
5.1.1	减水剂的分散作用	(92)
5.1.2	减水剂的塑化作用	(94)
5.1.3	减水剂对水泥凝结和硬化的影响	(97)
5.1.4	减水剂对水泥结构密实性的影响 ...	(102)
5.1.5	减水剂作用机理小结	(105)
5.2	引气外加剂的作用原理	(106)
5.2.1	表面活性剂的起泡性能	(108)
5.2.2	分子结构对引气剂性能的影响	(113)
5.2.3	引气剂对混凝土性质的影响	(116)
5.3	调凝剂在混凝土中的作用	(119)

5.3.1	电解质浓度对水泥浆体凝结和硬化的影响	(119)
5.3.2	速凝剂在混凝土中的作用	(126)
5.3.3	早强剂(促凝剂)在混凝土中的作用	(133)
5.3.4	缓凝剂在混凝土中的作用	(138)
第六章	混凝土外加剂的合成基础	(142)
6.1	减水剂的制造过程	(142)
6.1.1	聚烷基芳基磷酸盐类减水剂的制造	(143)
6.1.2	木质素磷酸盐类减水剂的制造	(155)
6.1.3	反应性高分子减水剂的制备	(169)
6.1.4	树脂类高效减水剂的合成	(175)
6.1.5	腐植酸类减水剂的制取	(178)
6.2	引气剂的合成方法	(181)
6.2.1	松香及其热聚物类引气剂的制造 ...	(181)
6.2.2	非离子型表面活性剂类引气剂的制造	(183)
6.2.3	烷基苯磺酸类引气剂的制造	(184)
6.3	早强剂及早强减水剂的配料与制备	(187)
6.4	混凝土防水剂的配料与制备	(190)
6.4.1	硅酸钠系防水剂的制取	(190)
6.4.2	乳液型混凝土和砂浆防水剂	(193)
6.5	混凝土外加剂的质量标准及试验方法 ...	(199)
6.5.1	外加剂的质量标准	(199)
6.5.2	外加剂均质性试验方法简介	(203)
附录		(220)
	我国混凝土外加剂生产企业简表	(220)
	主要参考文献	(231)

□ 第一章

混凝土外加剂简介

1.1 混凝土外加剂的历史、 现状和发展趋势

混凝土外加剂是在混凝土(包括砂浆、净浆)拌和时或拌和前掺入的一种能对混凝土按施工要求改性的精细化工产品,掺量不大于水泥重量的 5%(特殊情况除外)。

混凝土外加剂的应用历史已有半个世纪之久,最早使用的外加剂主要是氯化钙,石膏一类的无机盐。到了一九三二年,美国的 E. W 斯克里普彻获得了生产木质素磺酸盐类塑化剂(就是现在的混凝土减水剂)的专利权。此后,木质素类减水剂的开发与研究逐渐活跃起来。六十年以后,各种混凝土制品品种日益增多,结构的复杂程度也增加了,并相继出现了许多超大型的结构物,单靠传统的混凝土制造工艺远不能满足各种工程施工的要求,混凝土外加剂由此得以迅速发展。

1962 年,日本花王石碱公司的腹部建一博士研究制成以 β -萘磺酸盐甲醛缩合物钠盐为主要成份的减水剂,商品名称

“麦蒂”。这种减水剂具有减水率高、基本不影响凝结时间、不引气等特点,适合于配制高强(1000 公斤力/厘米² 左右)或大流动度(坍落度 20 厘米以上)的混凝土,是一种具有代表性的减水剂,在国际市场上很有竞争力。

1964 年,联邦德国研制成磺化三聚氰胺甲醛树脂减水剂,商品名称“美尔门脱”。这类减水剂的效果与“麦蒂”相似,具有减水率高、不引气、早期强度高特点,适合于制备需要早期强度的混凝土和大流动的混凝土。

六十年代,苏联又研究制成了一种由环氧丙烷与甲苯二胺聚合而成的水溶性环氧树脂外加剂,简称 89 树脂,其特点是对混凝土具有良好的增强效果,尤其能使混凝土抗折强度显著提高,并对抗裂、抗渗性有明显的改善。

到了七十年代,几乎所有发达国家都研制或应用了以减水剂为主的混凝土外加剂。

我国五十年代才开始研究和生产混凝土外加剂,起步晚、发展慢,因此,在外加剂的研究、生产和使用与国际水平相比都有差距。七十年代后期,我国的外加剂生产加快了发展速度,迄今已取得较大成效。目前我国混凝土外加剂牌号已达二百多种。

据不完全统计,目前全世界混凝土外加剂已达四百多种之多,就年产量来讲,仅西欧国家 1978 年便达 70 万吨,日本 1979 年达 21 万余吨,1982 年日本商售外加剂就有 206 种。据报道,日本、北欧、澳大利亚等国几乎 100% 的混凝土使用了

外加剂,美国、苏联、英国等国的混凝土外加剂掺用率也在 50~80%。有的国家甚至把掺有外加剂的混凝土称为普通混凝土,而未掺有外加剂的混凝土称为特种混凝土,混凝土外加剂使用的广泛性由此可见一斑。

随着建筑设计水平的不断提高,相继出现了滑模、木模板、泵送混凝土、喷射混凝土、真空混凝土等先进工艺,对混凝土的技术性能和经济指标都提出了新的要求。掺用外加剂就能改善混凝土在流动性、可塑性、密实性、抗冻性、快硬、缓凝、高强、早强等方面的性能、满足各种施工新工艺的需要。因此,今后的混凝土外加剂将向以下几方面发展:

1. 复合多功能型。使用复合外加剂,在性能上可以取长补短,趋于完善,并且价格便宜,使用面广,性能良好。
2. 品种系列化,多样化。以满足各种特殊工程的需要和方便工程使用及质量控制。
3. 发展使混凝土高强度、抗老化所需用的减水剂。近年来,各国使用的混凝土的平均强度和最高强度都在不断提高。高效减水剂的研制成功,为制备高强混凝土提供了条件。利用高效减水剂的减水作用可制备出大流动性混凝土,施工省力,造价低,工效高。
4. 降低外加剂的生产成本。利用工业废料生产外加剂,改革外加剂的配方和生产工艺。生产价廉物美的外加剂产品,对广泛应用混凝土外加剂是极为有力的。
5. 加强外加剂作用机理的深入研究。应用先进的测试

手段、剖析外加剂的工作机理,为进一步发挥外加剂的作用,取得更好的经济效益,有效地指导生产奠定基础。

使用外加剂是发展多品种混凝土的正确方向,有关专家预测,到本世纪末,全世界使用外加剂的混凝土将占混凝土总量的 80% 以上。我国主管部门高度重视外加剂的应用,要求“八五”期间,80% 以上的重点工程,全国 50% 以上的混凝土要掺用外加剂。预见混凝土外加剂将成为制备混凝土不可缺少的第五种组成材料。

1.2 混凝土外加剂的分类、 用途与经济价值

混凝土外加剂按其功能主要分为五类:

1. 改善新拌混凝土流动性的外加剂。包括普通减水剂、高效减水剂、早强减水剂、缓凝减水剂、引气减水剂或泵送减水剂。
2. 调节混凝土凝结时间和硬化性能的外加剂。有速凝剂、缓凝剂和早强剂等。
3. 改善混凝土耐久性的外加剂。如抗冻剂、防水剂等。
4. 调节混凝土含气量的外加剂。有引气剂和消气剂。
5. 提高混凝土特殊性能的外加剂。如膨胀剂、养护剂、防锈剂等。

以上混凝土外加剂的定义和主要性能如下:

1. 普通减水剂(Water-Reducing Admixture)

普通减水剂是在保证混凝土坍落度及强度不变的条件下,可节约水泥和减少用水量的外加剂。在保证混凝土坍落度及水泥用量不变的条件下,一般可减少用水量 5%~12%,提高混凝土强度约 10%~15%。在保证混凝土用水量及水泥用量不变的条件下,可增大混凝土的流动性,适用于最低气温 5℃以上的各种预制及现浇混凝土、钢筋混凝土、预应力混凝土及大模板、泵送混凝土和流动性混凝土等。

2. 高效减水剂(Superplasticizer Admixture)

高效减水剂是在保证混凝土坍落度及水泥用量不变的条件下,有较高的减水和增加混凝土强度的效果的外加剂,可减少用水量 12%以上,提高混凝土强度 15%以上。在保证混凝土用水量及水泥用量不变的条件下,可以将混凝土的坍落度增加到 20 厘米以上,大大提高混凝土的流动性。适用于最低气温 0℃以上的混凝土施工。通常用于配制高强(抗压强度 $\geq 80\text{MPa}$)、大流动度、泵送、耐久性高的混凝土。也可用于干硬性、塑性混凝土和预应力构件,以及用于滑模施工自流灌浆和自密实混凝土等。

3. 早强减水剂(Hardening Accelerating and Water Reducing Admixture)

早强减水剂是兼有加速混凝土早期强度发展和减水功能的外加剂。早强减水剂除有普通(或高强)减水剂的功能外,还可缩短混凝土的凝结时间,即可缩短混凝土的养护时间,加速自然养护的混凝土的硬化,提高 25%的混凝土早期抗压强

度,适用于日最低气温 $+5^{\circ}\text{C}\sim-5^{\circ}\text{C}$ 时自然气温正负交替的亚寒地区混凝土的施工,在有早强要求的普通混凝土、钢筋混凝土、预应力混凝土中,早强减水剂可用于锚固地脚螺栓、设备基础、二次灌浆、修补接缝等采用砂浆及细砂混凝土中。

4. 缓凝减水剂(Set Retarding and Water—Reducing Admixture)

缓凝减水剂是兼有延长混凝土凝结时间和减水功能的外加剂。它除具有普通(或高强)减水剂的一般性能外,能使新拌混凝土在较长时间内保持其塑性,以有利于浇灌、成型,提高施工质量,降低水化热。适用于大体积混凝土、水工混凝土及炎热地区夏季施工的混凝土。也可用于泵送混凝土、预拌混凝土以及滑模施工。

5. 引气减水剂(Air Entraining and Water—Reducing Admixture)

引气减水剂是能在混凝土拌和时引入大量均匀而稳定的微小气泡,并具有减水功能的外加剂。引气减水剂能在混凝土中兼有引气和缩小气泡对水泥颗粒起分散润湿的双重作用,因而具有减水和增强的双重作用。还可增加硬化混凝土的抗冻性,改善新拌混凝土的和易性,减少混凝土泌水离析,适用于工业、民用建筑中有防水、防渗、抗冻融要求的混凝土。即用于港工、水工、地下、防水、道路、桥梁等有耐久要求的混凝土中。

6. 速凝剂(Flash Setting Admixture)

速凝剂是能使混凝土迅速硬化的外加剂。它可使混凝土在很短时间(3~5 分钟)内急速凝结、硬化,可用于工业和民用建筑工程中要求速凝的混凝土及坑道喷锚支护等工程施工用的喷射混凝土。

7. 防冻剂(Anti-Freezing Admixture):

防冻剂是通过降低混凝土中拌和水的冰点,使混凝土能在负低温条件下硬化,并在规定时间内达到足够防冻强度的外加剂,适用于工业、民用建筑工程中有抗冻要求的混凝土及冬期施工的混凝土。

8. 防水剂(Water Repellent Admixture)

防水剂是能降低混凝土在静水压力下透水性,使砂浆致密,达到抗渗、防水效果的外加剂。通常的防水剂都兼有早强、塑化,抑制碱质反应作用等综合效应,适用于地下工程和有防水要求的建筑物。

9. 膨胀剂(Expanding Admixture):

膨胀剂是能使混凝土在硬化过程中产生微量体积膨胀,以补偿混凝土收缩,有少量静余膨胀使体积更为微密、减少因混凝土收缩引起的开裂的一种外加剂。适用于地下防水工程、自防水混凝土层面及混凝土的后浇缝、接头、地脚螺栓和补偿收缩砂浆等。

10. 防锈剂(Anti-Corrosion Admixture):

防锈剂是能抑制或减轻混凝土中钢筋或其他预埋金属锈蚀的外加剂。防锈剂具有较强的缓凝性。

有关专家认为,外加剂除了能提高混凝土的质量和施工工艺外,还在于应用不同类型的外加剂,至少可在以下几方面获得不同程度的经济效益:

1. 改进混凝土流变性能。

2. 改变混凝土强度发展规律,包括提高早期或后期强度。通过掺外加剂可摆脱比较困难的水泥工艺及配料方面调整,而使混凝土获得早强和高强。

3. 应用各种减水剂,尤其是高效减水剂可减少水泥用量而达到同样的水泥标号。如果我国能将外加剂的掺用比例提高到50%,则全国一年可节约水泥500~800万吨,相当于节约100~160万吨标准煤。

4. 采用早强剂可以早期达到混凝土构件需要的强度,从而加速构件厂的模型周转,缩短工期,在不扩充场地的条件下成倍提高构件产量。

5. 初凝时间可按需要调节,从而满足不同工地的要求。尤其是高强混凝土,可通过使用缓凝剂控制混凝土因输送所需的初凝时间。

6. 通过采用引气剂或加气剂,可以调节混凝土内部含气量。细微气泡可以提高混凝土抗冻及抗渗能力,大气泡可降低混凝土自重,生产轻混凝土。

7. 一些外加剂可以延缓产生水化热或降低水化热,从而代替低热水泥。

8. 采用引气剂可以减少混凝土的分离与泌水。

9. 可提高混凝土抗各种侵蚀盐及酸的破坏力,从而在海水或其他能侵蚀水中提高耐久性。

10. 某些外加剂可以减轻混凝土的碱骨料反应。

11. 某些外加剂可以提高混凝土的抗渗性。

12. 在不增加用水量情况下,通过提高流动性为泵送混凝土制造条件。同时,可提高水浆的可灌性,生产专用的灌浆水泥进行海底混凝土作业。

13. 可以提高对钢筋锈蚀的抵抗力。

14. 可以增强混凝土对钢筋的握裹力。

15. 可以提高新老混凝土的粘结力。

16. 通过掺加养护剂,使新浇混凝土表面含薄膜,从而避免水分蒸发,达到保温保湿的养护效果。

可见,大力发展和使用混凝土外加剂是很有现实意义的。

□ 第二章

水泥混凝土的组成材料及性能

混凝土主要是由胶结材料(无机的,有机的或无机有机复合的),颗粒状骨料以及必要时加入的外加剂和矿物掺和料经水泥合理调配后硬化而形成的具有堆聚结构的复合材料。现在国内应用最广泛的仍然是由无机胶结材料制成的普通水泥混凝土。它是由水泥,粗细骨料(碎石或细石及硅质砂)与水拌合经水化硬化而成的一种人造类的结构材料。

普通水泥混凝土的力学性能和耐久性与新选用的材料及配合比有着密切的关系,了解水泥混凝土的组成和结构是正确认识外加剂的性能与作用不可缺少的环节。本章将扼要阐述水泥混凝土的组成材料及性能。

2.1 水泥

水泥是由适当成分的物质烧至熔融、加入适量的石膏,磨细而成的一种水硬性胶凝材料,它的性能对混凝土的性能起着至关重要的影响,同时,也对掺入的外加剂有一定的影响,因此掺入混凝土外加剂时,首先要考虑新掺外加剂对水泥的