

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

新型化学建材设计与 制备工艺

乔英杰 武湛君 关新春 主编
李家和 主审



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

新型化学建材设计与 制备工艺

乔英杰 武湛君 关新春 主编
李家和 主审

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

新型化学建材设计与制备工艺/乔英杰, 武湛君, 关
新春主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 6
(精细化学品配方设计与制备工艺丛书)
ISBN 7-5025-4470-4

I. 新… II. ①乔…②武…③关… III. ①建筑化工
材料-设计②建筑化工材料-制备 IV. TU53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 041341 号

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

新型化学建材设计与制备工艺

乔英杰 武湛君 关新春 主编

李家和 主审

责任编辑: 路金辉

文字编辑: 丁建华

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 23 字数 569 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4470-4/TQ·1728

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编 审 委 员 会

主 任：强亮生

副主任：王慎敏 徐崇泉

委 员（以姓氏汉语拼音为序）：

郭亚军	郭艳丽	郝素娥	黄玉东
李家和	强亮生	乔英杰	唐冬雁
王慎敏	徐崇泉	许 越	杨春晖
赵九蓬	周德瑞		

丛书序言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,精细化学品已深入到科学研究、工农业生产和衣、食、住、行的各个领域,引起了全社会的普遍关注。为了满足全社会对精细化学品的需求,近年来,我国在加速精细化学品研发、生产和推广的同时,出版了大量有关精细化学品的书籍,但大都集中在制备原理、配方和手册方面,很少有将配方设计和制备工艺融为一体的书籍,为此,在化学工业出版社的提议下,我们组织哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、东北林业大学、北京航空航天大学、甘肃农业大学的部分教授和博士,编写了这套《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。考虑到编写的必要性和作者的实际情况,暂编了《新型功能材料设计与制备工艺》、《催化剂设计与制备工艺》、《新型化学建材设计与制备工艺》、《化妆品配方设计与制备工艺》、《洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例》、《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》、《涂料配方设计与制备工艺》、《食品添加剂制备与应用技术》、《饲料添加剂预混料配方设计与加工工艺》9册。

本系列丛书的编写思想是注重基础、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色。以配方设计和制备工艺为主线,适当介绍基本原理、制备方法和发展趋势,并将科学性、实用性、先进性和新颖性融为一体。内容以必须和够用为度,表述注意深入浅出、简明扼要、突出重点,便于多个层次的读者阅读、领会和掌握。为使丛书的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,特成立丛书编审委员会。编审委员会由丛书各分册主编和主审组成。

考虑到丛书各册的篇幅和内容的均衡性,对内容较多的精细化学品门类,只介绍了最主要的品种和制备工艺。在编写过程中参考了许多图书、文献和其他相关资料,均作为参考文献列于各册之后,在此谨向参考文献的作者表示衷心的感谢。另外,虽然本丛书的编写大纲均由编审委员会讨论决定,但其具体内容都是由各分册主编把关,读者若有疑问,请直接与各分册主编或相应内容的作者联系。

尽管丛书编审委员会对编写大纲几经讨论,力求做到内容安排合理、配方数据可靠、图表体例规范、文字表述通畅,但限于编者水平,不足之处一定难免,恳请读者原谅。

《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》

编 审 委 员 会

2003年3月

前 言

我国化学建材已具有多年的技术积累和应用经验。随着经济的蓬勃发展，特别是中国加入世界贸易组织（WTO）后，为了满足现代化基础设施建设对建筑材料的需求，相继引进和开发了许多新型建筑材料，其中，大部分属于化学建材的范畴。化学建材品种日益增多，应用领域不断扩大，涉及的学科也较多。为适应我国化学建材发展的需要，我们编写了此书。

在编写此书时，作者考虑到我国现有化学建材的现状和发展，将众多的化学建材划分为八大种类，上百种产品。力求做到原理与生产相结合；产品性能与应用相结合；传统化学建材与新型化学建材相结合；科研现状与发展方向相结合。

本书系统地介绍了有关传统与新型化学建材的基本知识，详细讨论了各种化学建材的原料要求、合成原理或机理；重点介绍了生产工艺、工艺控制参数和配方组成；简述了各种化学建材应用情况、注意事项；综述了新型化学建材以往的科研成果和今后的发展方向。

本书取材新颖、内容广泛、论述详尽、有较强的系统性。既可作为高等院校相关专业高年级本科生和研究生的教材或教学参考书，也可供从事化学建材的科研、生产及科技管理人员学习参考。

本书由哈尔滨理工大学乔英杰副教授，哈尔滨工业大学武湛君博士、关新春博士主编。书中第2、4、6、8章部分内容由乔英杰执笔；第1、3、7章部分内容由关新春执笔；第1、4、6章部分内容由武湛君执笔；第3、5、8章部分内容由曲彦玲执笔；第2、5、6章部分内容由张晓红执笔；参加本书编写的还有哈尔滨工业大学硕士研究生张贺新、徐志伟、谢颖等。全书由乔英杰统编定稿，由哈尔滨工业大学李家和副教授主审。

本书在编写过程中参考了大量的化学建材相关刊物和书籍，为避免重复，多章引用的同一参考文献仅列一次，在此一并向本书所引参考文献的作者表示感谢。

由于编写时间较短，篇幅有限，加之编者的水平有限，书中疏漏与谬误之处恳请读者予以批评指正。

编者

2003年6月

内 容 提 要

本书结合我国化学建材发展的需要，系统地介绍了有关新型化学建材的基本知识，详细讨论了各种新型建材的原料要求、合成机理；重点介绍了生产工艺、工艺控制参数、配方组成；简述了各种化学建材应用情况与使用中需注意的事项；综述了新型化学建材科研成果和今后的发展方向。全书分为混凝土外加剂、建筑用耐腐蚀材料、建筑防火与耐火材料、建筑用胶黏剂、建筑密封材料、建筑涂料、建筑防水材料、建筑玻璃，共 8 章。

本书取材新颖、内容广泛、论述详尽、有较强的系统性。可供化学建材的科研、生产单位及有关应用部门的工程技术人员参考，也可作为高等院校相关专业高年级和研究生的教学用书。

目 录

第 1 章 混凝土外加剂	1
1.1 概 况	1
1.2 普通减水剂和高效减水剂	4
1.2.1 减水剂的分类和基本性能	4
1.2.2 木质素磺酸盐减水剂	6
1.2.3 腐殖酸减水剂	8
1.2.4 煤焦油系减水剂	9
1.2.5 水溶性树脂类减水剂	12
1.3 引气剂和引气减水剂	14
1.3.1 引气剂及引气减水剂的分类	14
1.3.2 引气剂作用机理	15
1.3.3 几种引气剂制造过程	15
1.3.4 引气剂及引气减水剂的应用	16
1.4 调凝剂	17
1.4.1 缓凝剂	17
1.4.2 速凝剂	20
1.4.3 早强剂	21
1.5 防冻剂	24
1.5.1 防冻剂的分类	24
1.5.2 防冻剂的主要成分	25
1.5.3 防冻剂的作用机理	26
1.5.4 防冻剂的生产与应用	28
1.6 其他外加剂	29
1.6.1 膨胀剂	29
1.6.2 阻锈剂	33
1.6.3 泵送剂	34
1.6.4 发气剂	35
1.6.5 混凝土脱模剂	36
参考文献	38
第 2 章 建筑用耐腐蚀材料	40
2.1 概 述	40
2.1.1 腐蚀的类型及原理	40
2.1.2 影响建筑材料耐腐蚀性的因素	41
2.2 防腐涂料	42
2.2.1 概 述	42
2.2.2 防腐涂料的组成和涂层结构	43
2.2.3 防腐涂料的主要类型与品种	46
2.2.4 常用防腐涂料	46
2.3 硫磺混凝土	52
2.3.1 概 述	52

2.3.2 硫磺混凝土的原材料及其组成	53
2.3.3 硫磺混凝土的性能	56
2.3.4 硫磺混凝土的发展	60
2.4 水玻璃胶泥及水玻璃混凝土	63
2.4.1 概 述	63
2.4.2 水玻璃混凝土的原材料要求	66
2.4.3 水玻璃混凝土硬化与密实机理	69
2.4.4 水玻璃耐酸混凝土及胶泥的配 合比	72
2.4.5 水玻璃耐酸混凝土和胶泥的 应用	74
参考文献	76
第 3 章 建筑防火与耐火材料	77
3.1 防火材料	77
3.1.1 基本性能要求	77
3.1.2 高温性能	78
3.2 不燃材料	79
3.2.1 概 述	79
3.2.2 陶瓷棉及其制品	80
3.2.3 岩棉及其制品	83
3.2.4 玻璃棉及其制品	85
3.2.5 硅酸钙板	87
3.2.6 珍珠岩板	89
3.2.7 其他材料	91
3.3 防火涂料	92
3.3.1 防火涂料的特点	93
3.3.2 防火涂料的基本性能	93
3.3.3 防火涂料的类型	93
3.3.4 防火涂料的基本组成	94
3.3.5 防火涂料的材料体系及影响选 择的各种因素	95
3.3.6 防火涂料配方设计	95
3.3.7 防火涂料的作用与应用领域	102
3.3.8 防火涂料的性能评价指标	102
3.3.9 现状、趋势和存在的问题	104
3.4 耐火材料	105
3.4.1 耐火材料生产技术	107
3.4.2 耐火材料新品种	108
3.4.3 不定形耐火材料	108
3.4.4 建材工业窑炉用耐火材料	117

3.5 防火材料和耐火材料的现状及 进展	119	5.4.1 丁基橡胶密封膏	173
3.5.1 防火涂料	119	5.4.2 溶剂型氯丁橡胶密封膏	173
3.5.2 防火材料	123	5.4.3 氯磺化聚乙烯橡胶密封膏	174
3.5.3 耐火材料	128	5.5 水乳型弹性密封材料	175
参考文献	133	5.5.1 水乳丙烯酸密封膏	175
第4章 建筑用胶黏剂	134	5.5.2 水乳型氯丁橡胶建筑密封膏	176
4.1 概述	134	5.5.3 丁苯橡胶密封材料	177
4.1.1 建筑用胶黏剂的特点及分类	134	5.6 反应型弹性密封材料	177
4.1.2 胶黏剂在建筑中的应用	134	5.6.1 聚氨酯密封材料	177
4.2 木质胶黏剂	135	5.6.2 聚硫密封材料	184
4.2.1 概述	135	5.6.3 改性聚硫橡胶密封剂	186
4.2.2 木质胶黏剂粘接理论	136	5.6.4 脱酮肟型单组分硅酮密封 材料	186
4.2.3 木质胶黏剂应具备的条件	137	5.7 密封条带	187
4.2.4 木质胶黏剂的配方、工艺和应 用举例	138	5.7.1 高性能单组分建筑用腻子粉	187
4.3 塑料用胶黏剂	142	5.7.2 高阻燃氯丁橡胶密封条	189
4.3.1 塑料的粘接技术	142	5.7.3 YL-93 建筑门窗密封膏	190
4.3.2 塑料粘接常用的胶黏剂	148	5.7.4 遇水自膨胀橡胶	191
4.3.3 胶黏剂粘接塑料的注意事项	157	参考文献	192
4.4 陶瓷用胶黏剂	158	第6章 建筑涂料	194
4.4.1 陶瓷表面的处理	158	6.1 概述	194
4.4.2 陶瓷用有机胶黏剂的选择和 粘接工艺	158	6.1.1 建筑涂料的定义及功能	194
4.4.3 陶瓷用无机胶黏剂的选择和 粘接工艺	160	6.1.2 建筑涂料的发展概况	195
4.5 建筑用胶黏剂国内外现状及发展 目标	161	6.1.3 建筑涂料的分类	198
4.5.1 建筑胶黏剂的发展状况	161	6.2 建筑涂料常用原辅材料	199
4.5.2 建筑胶黏剂的发展目标	163	6.2.1 基料	200
参考文献	164	6.2.2 颜料	209
第5章 建筑密封材料	165	6.2.3 溶剂	214
5.1 概述	165	6.2.4 助剂	220
5.1.1 建筑密封材料的定义及其 功能	165	6.3 建筑涂料主要生产工艺及设备	226
5.1.2 建筑密封材料的发展概况	165	6.3.1 建筑涂料主要生产工艺	226
5.1.3 建筑密封材料的分类	166	6.3.2 主要生产设备	226
5.2 沥青基嵌缝密封材料	168	6.4 建筑外墙涂料	229
5.2.1 橡胶改性沥青油膏	168	6.4.1 建筑外墙涂料的基本要求	229
5.2.2 沥青鱼油油膏	169	6.4.2 建筑外墙涂料的分类	230
5.2.3 桐油沥青防水油膏	170	6.4.3 新型外墙涂料	230
5.2.4 SH-高固改性沥青胶	170	6.5 建筑内墙涂料	245
5.3 热塑性嵌缝密封材料	171	6.5.1 建筑内墙涂料的基本要求	245
5.3.1 聚氯乙烯胶泥	171	6.5.2 建筑内墙涂料的分类	245
5.3.2 防水塑料油膏	172	6.5.3 新型内墙涂料	246
5.4 溶剂型弹性密封材料	173	6.6 建筑地面涂料	253
		6.6.1 建筑地面涂料的基本要求	253
		6.6.2 建筑地面涂料的分类	253
		6.6.3 新型地面涂料	254
		参考文献	259
		第7章 建筑防水材料	261

7.1 概述	261	8.6 夹层玻璃	328
7.1.1 建筑防水材料的定义及其功能	261	8.6.1 主要性能	329
7.1.2 建筑防水材料的分类	261	8.6.2 质量检验	330
7.1.3 建筑防水材料的发展现状	262	8.6.3 应用技术	331
7.2 防水卷材	265	8.7 保温绝热玻璃	331
7.2.1 沥青类防水卷材	265	8.8 热反射玻璃	332
7.2.2 合成高分子防水卷材	272	8.8.1 分类与用途	332
7.3 防水涂料	276	8.8.2 热反射玻璃的性能特点	334
7.3.1 乳化沥青类防水涂料	276	8.9 建筑用微晶玻璃	335
7.3.2 改性沥青类防水涂料	277	8.9.1 组成的选择	335
7.3.3 橡胶类防水涂料	282	8.9.2 建筑微晶玻璃的性能	335
7.3.4 合成树脂涂料	287	8.9.3 微晶玻璃的生产工艺	335
7.4 刚性防水材料	292	8.10 玻璃马赛克	336
7.4.1 防水混凝土	292	8.10.1 熔融法	336
7.4.2 聚合物防水砂浆	295	8.10.2 烧结	337
7.4.3 无机防水剂	299	8.11 浮法玻璃	337
7.4.4 注浆堵漏材料	300	8.11.1 规格与技术要求	338
参考文献	303	8.11.2 性质和应用	338
第8章 建筑玻璃	305	8.12 其他种类的建筑玻璃	338
8.1 平板玻璃	306	8.12.1 热反射膜玻璃和其他 镀膜玻璃	338
8.1.1 原料、配合料制备及成型 工艺	306	8.12.2 磨光玻璃	342
8.1.2 主要性能	316	8.12.3 彩色玻璃	343
8.1.3 质量检验	316	8.12.4 磨砂玻璃	343
8.1.4 应用技术	318	8.12.5 低辐射玻璃	344
8.2 压花玻璃	319	8.12.6 减反射玻璃	344
8.2.1 主要性能	319	8.12.7 单向透视玻璃	344
8.2.2 质量与检验	320	8.12.8 光栅玻璃(镭射玻璃)	344
8.2.3 应用技术	320	8.12.9 冰花玻璃	346
8.3 夹丝玻璃	321	8.12.10 空心玻璃砖	346
8.3.1 主要性能	321	8.12.11 异形玻璃	346
8.3.2 质量检验	321	8.12.12 防火玻璃	347
8.3.3 应用技术	322	8.12.13 釉面玻璃	348
8.4 钢化玻璃	322	8.12.14 泡沫玻璃	349
8.4.1 主要性能	322	8.12.15 离心玻璃棉	350
8.4.2 质量检验	323	8.13 建筑玻璃的最新发展	351
8.4.3 应用技术	325	8.13.1 现状分析	351
8.4.4 釉面钢化玻璃及其应用	325	8.13.2 存在的问题	352
8.5 中空玻璃	326	8.13.3 发展动向	353
8.5.1 主要性能	326	8.13.4 21世纪新型建筑玻璃	354
8.5.2 质量检验	327	参考文献	356
8.5.3 应用技术	328		

第 1 章 混凝土外加剂

1.1 概况

混凝土外加剂是在混凝土（包括砂浆和水泥净浆）拌和时或拌和前，掺入的一种能改善混凝土、砂浆或水泥净浆性能的物质，其掺量一般小于或等于水泥质量的 5%。

从历史上看，人们在土木工程材料中掺用外加剂早已有过记载。例如，在公元前广泛使用的石灰胶结材料中，就有混入猪油的记录；也有将牛油、牛血、牛奶以至尿类等混入火山灰里使用的；在我国，数百年以前建造的许多城墙的胶结材料，就采用糯米等以增强耐久性和黏结力。自从水泥广泛用于工程以后，如何针对工程要求采取相应措施，成为从事有关工作的人们比较感兴趣的内容。因此，混凝土或水泥的外加剂就逐渐得到了发展。20 世纪 20、30 年代时，随着当时公路交通事业的发展，提出了如何提高路面耐磨性、如何在寒冷地区施工和如何在易受冰冻地区提高公路耐久性等问题，从而促进了引气剂的研究和发展。人们认识到在混凝土拌和物中掺入一些造纸的纸浆废液，可以改善新拌混凝土的和易性；外加剂合理使用时，还能使硬化混凝土的强度有所提高，使混凝土的耐候性有所改善，这就成为研究混凝土减水剂的开端。从那时起，直到目前，我国和世界上许多国家都先后开展了有关混凝土外加剂的研究和推广工作，并相继研制成功具有减水、速凝、早强、缓凝、引气等各种不同功能特性的外加剂。

从世界范围讲，在不同条件下可以满足各种要求的外加剂有数百种之多，且不仅限于混凝土工程，其他诸如砂浆用外加剂、水泥浆用外加剂，泥浆用外加剂、石膏用外加剂等均有很多品种。外加剂的应用不仅改善了混凝土的性能，而且提高了混凝土的施工技术水平。

混凝土外加剂已经成为混凝土中除水、水泥、石子、沙子之外的第五重要组分。在现代混凝土材料与技术领域，生产高质量的混凝土已完全离不开外加剂。

减水剂，尤其是高效减水剂应用技术的发展，把水泥应用科学和混凝土生产技术推向了一个新的阶段。由于高效减水剂以及各种复合外加剂的优良性能，使人们发现，依靠化学添加剂来改善新拌混凝土的工作性能和混凝土的建筑性能具有特殊意义。近 20 年来树脂、聚合物、浸渍混凝土以及外加剂的发展，尤其是高效减水剂的出现以及混凝土的改性及工艺改进等方面的进步，使利用外加剂已经成为钢筋混凝土、预应力混凝土之后的水泥应用科技发展史上的第三次重大突破。高效减水剂的研制和应用使混凝土由于硬性、塑性走向了流动性的新阶段。

改善混凝土的性能是近半个世纪混凝土研究工作的中心课题之一。目前主要在提高混凝土的抗拉强度、改善其脆性、加快现场施工速度、提高混凝土的耐久性以及减轻混凝土的自重等方面展开。外加剂虽不能说是解决上述问题的“万能剂”，但可以认为是解决上述问题的一个重要而可行的方法。

随着科学技术的进步，对混凝土的性能要求更加多样化，因此出现了许多特殊品种的混凝土。外加剂的应用，使我们不必一一去研制和生产各种特种水泥（必要的除外），而能用掺加外加剂来制备拥有特殊性能要求的混凝土。

外加剂可以在以下几个方面改善混凝土的性能，改进混凝土的技术：

① 改善施工条件、减轻体力劳动强度、适于机械化作业，这对保证并提高混凝土等的工程质量很有好处。掺用外加剂后，能使以前难以完成的、要求有较高质量的混凝土结构可以在现场条件下完成。例如，可通过掺加高效减水剂，在工地现场条件下配制 80~100MPa 的超高强混凝土；掺加合适的减水剂，可配制泵送流态混凝土等。

② 减少养护时间、或缩短预制构件厂的蒸养时间，可以使工地提早拆除模板、加速模板周转，还可以缩短对预应力钢筋混凝土的钢筋放张、剪筋时间。总之，掺用外加剂可以加快施工进度，提高建设速度。

③ 改善混凝土质量。有些外加剂掺入到混凝土中后，可以提高混凝土的强度，增加混凝土的耐久性、密实性、抗冻性及抗渗性，并可改善混凝土的干燥收缩及徐变性能。一些外加剂掺入到混凝土中以后，还能提高混凝土中钢筋的耐腐蚀性能。

④ 在采取一定的工艺措施以后，掺加外加剂能适当地节约水泥而不致对混凝土质量有不利的影

响。

⑤ 掺用外加剂在一定程度上可以节省能源。节约了水泥本身既节省了能源，又增加了混凝土拌和物的和易性；使捣固、抹平等工序易于进行，也必会使能耗减少；减少了养护尤其是蒸汽养护的时间，更是直接节省了能源。而制造外加剂所消费掉的能源，比起所节约的能源来说是微不足道的。因此，掺用外加剂后，对能源的节约将能起到相当大的作用。

当前世界一些先进国家混凝土外加剂的应用情况大体可分为三类。第一类是广泛应用的 国家，掺外加剂的混凝土量占混凝土总量的 75%~90%，这些国家包括日本、挪威、美国、 澳大利亚等。第二类是有一定程度的应用，掺外加剂的混凝土量占混凝土总量的 40%~ 75%的国家，比如丹麦、瑞典、德国、俄罗斯等。第三类是少量应用的国家，掺外加剂的混 凝土量占混凝土总量的 10%~40%，这类国家有英国、法国、意大利、芬兰等。我国掺外 加剂混凝土总体比例约为 30%，在我国的大城市（如北京、上海、天津、广州等）和沿海 开放地区，外加剂使用率在 70%以上，和发达国家相差不大，但从全国利用外加剂的平均 水平来看，外加剂的应用水平还是较落后的。

混凝土外加剂的品种很多，为了便于科学研究和工程应用，我国通常按照以下两种方法 对外加剂进行分类。

按外加剂主要作用分类：

- ① 改善混凝土拌和物流变性能的外加剂，包括各种减水剂、引气剂和泵送剂等；
- ② 调节混凝土凝结时间、硬化性能的外加剂，包括缓凝剂、早强剂和速凝剂等；
- ③ 改善混凝土耐久性的外加剂，包括引气剂、防水剂和阻锈剂；
- ④ 改善混凝土其他性能的外加剂，包括加气剂、膨胀剂、防冻剂和着色剂等。

按外加剂化学成分及其性能分类：

① 无机物类，包括各种无机盐类、一些金属单质和少量氢氧化物等。这类物质多用于 调凝剂、防冻剂、着色剂及发泡剂等；

② 有机物类，这类物质种类很多，其中大部分属于表面活性剂的范畴，有阴离子型、阳 离子型、非离子型以及高分子型表面活性剂等。高聚物在一定条件下也能作为外加剂使用。有 一些有机物本身并不具有明显的表面活性作用，但也可以在某种用途中作为外加剂使用。

混凝土外加剂的品种和分类如图 1-1 所示，各外加剂的主要成分和主要作用见表 1-1。

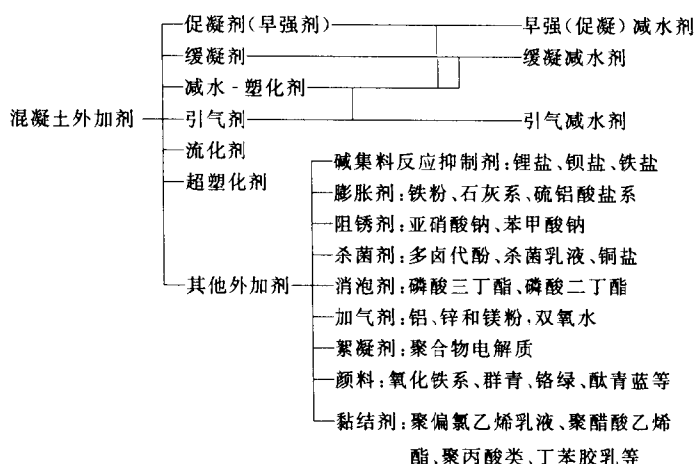


图 1-1 混凝土外加剂的品种和分类

表 1-1 各外加剂的主要成分和主要作用

外加剂品种	主要作用	主要成分
早强剂	(1)提早拆模; (2)缩短养护期使混凝土不受冰冻或其他因素的破坏; (3)提前完成建筑物的建设与修补; (4)部分或完全抵消低温对强度发展的影响; (5)提前开始表面抹平; (6)减少模板侧压力; (7)在水压下堵漏效果好	可溶性无机盐:氯化物、溴化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐、硫代硫酸盐、硅酸盐、铝酸盐和碱性氢氧化物 可溶性有机物:三乙醇胺、甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙和丁酸钙、尿素、草酸、胺与甲醛缩合物
速凝剂	喷射混凝土、堵漏或其他特殊用途	铁盐、氟化物、氯化铝、铝酸钠和碳酸钾
引气剂	引气、提高混凝土工作度和黏聚性、减少离析与泌水、提高抗冻融性和耐久性	木材树脂盐、合成洗涤剂、木质素磺酸盐、蛋白质的盐、脂肪酸和树脂酸及其盐
减水剂和调凝剂	减水、缓凝、早强、缓凝减水、早强减水、高效减水、高效缓凝减水	(1)木质素磺酸盐; (2)木质素磺酸盐的改性或衍生物; (3)羟基羧酸及其盐类; (4)羟基羧酸及其盐的改性或衍生物; (5)其他物质: ①无机盐:锌盐、硼酸盐、磷酸盐、氯化物; ②铵盐及其衍生物; ③碳水化合物、多聚糖酸和糖酸; ④水溶性聚合物,如纤维素醚、蜜胺衍生物、萘衍生物、聚硅氧烷和磺化碳氢化合物
高效减水剂(超塑化剂)	高效减水;提高流动性;或二者结合	(1)萘磺酸盐甲醛缩合物; (2)多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物; (3)三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物; (4)其他
加气剂(起泡剂)	在新拌混凝土浇注时或浇注后水泥浆凝结前产生气泡,减少混凝土沉陷和泌水,使混凝土更接近浇注时的体积	过氧化氢、金属铝粉、吸附空气的某些活性炭
灌浆外加剂	黏结油井、在油井中远距离泵送	缓凝剂、凝胶、黏土、凝胶淀粉和甲基纤维素;膨润土;增稠剂;早强剂、加气剂
膨胀剂	减小混凝土干燥收缩	细铁粉或粒状铁粉与氧化促进剂;石灰系;硫铝酸盐系

1.2 普通减水剂和高效减水剂

减水剂又称为分散剂或塑化剂，因使用时可使新拌混凝土的用水量明显减少而得名。它既是混凝土工程中应用最早、最为广泛（无论从使用面还是从使用量上）的外加剂，也是一种价格相对低廉，且能有效的改善混凝土性能的外加剂。

混凝土内水泥水化所需水量约是水泥质量的四分之一，也就是说从水泥水化观点来看，理想水灰比 0.23 就可满足需要。实际上混凝土的水灰比主要受施工情况的影响，比理想的水灰比大。过剩的水量会造成混凝土孔隙的形成、干缩增大、强度和耐久性降低，从而导致混凝土质量劣化。因此要配制优质混凝土，则必须降低用水量。干硬性混凝土采用降低混凝土用水量来提高密实度和强度、减少收缩的方法被称为机械方法；采取掺用表面活性剂——减水剂的方法被称为物化方法。采用物化方法同样可以取得降低用水量、提高密实度和强度、减少收缩的效果，并可提高耐久性同时和易性也可得到改善或保持不变。采用物化方法比机械方法简便经济，故深受工程界的欢迎。

早在 20 世纪 30 年代初，美国就使用亚硫酸盐纸浆废液制作混凝土，以改善混凝土的和易性、强度和耐久性。1937 年，斯克里彻获得此项美国专利，从而开始了现代的减水剂的研究与应用。20 世纪 40 年代和 50 年代，减水剂以木质素系普通减水剂为主。进入 20 世纪 60 年代，国外市场上出了三种高效减水剂（或称超塑化剂），它们是萘磺酸盐甲醛缩合物、多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物和三聚氰胺磺酸盐甲醛缩聚物。高效减水剂的应用给混凝土带来革命性变化，掺少量高效减水剂就可以配制高强混凝土和流态混凝土。它们因应用于不同场合，又派生为超塑化剂、流化剂、泵送剂等。同时，高效减水剂的应用范围也在不断地扩大，发展了一些新型混凝土品种和材料，如自流平砂浆和混凝土、水下浇灌混凝土、宏观无缺陷水泥（MDF）、高性能混凝土等。近 10 多年来，新型高效减水剂和超塑化剂的研究和开发有较大的进展，如磺化聚苯乙烯、苯磺酸盐甲醛缩合物、马来酸磺酸盐聚氧乙烯酯（SBM）、多元醇磺酸盐与环氧乙烷或环氧丙烷共聚物、磺化脂肪酸聚氧乙烯酯等。超塑化剂发展的另一方向是为了满足混凝土的工作性能以及对硬化混凝土性能的特殊要求，将高效减水剂与其他外加剂复合。现在单一成分的高效减水剂很少直接用于混凝土工程和商品混凝土中，大都是使用满足特定性能的高效能、多功能复合外加剂。可以说单一成分的高效减水剂只是生产复合外加剂的一种原料，但这丝毫不意味着高效减水剂不重要，反而进一步证明它促进了混凝土材料的发展。

从 20 世纪 50 年代到 80 年代初期，我国的普通减水剂用量较大，高效减水剂的研究则开始于 20 世纪 70 年代。但即使高效减水剂出现后，普通减水剂仍然有不可替代的作用。特别是混凝土技术发展的今天，复合多功能外加剂使用更为广泛，普通减水剂仍是许多复合型外加剂中必不可少的重要组成部分之一。

1.2.1 减水剂的分类和基本性能

1.2.1.1 减水剂的分类

减水剂的种类很多，分类的方法也较多。一般来说，减水剂可以按照塑化效果、引气量、对凝结时间的影响或原材料及化学成分等方式分类。

（1）按塑化效果分类 减水剂按塑化效果可分为普通减水剂和高效减水剂。

普通减水剂又称塑化剂，要求减水率 $\geq 5\%$ ，混凝土 3~7d 龄期的抗压强度提高 10%，28d 强度提高 5% 以上。常用的普通减水剂如国外的普蜀里（Pozzolith）及国产的木质素磺酸

钙减水剂。

高效减水剂又称超塑化剂，能大幅度减少拌和用水量或显著地提高混凝土的流动性。要求减水率 $\geq 10\%$ ，混凝土 1d 的强度提高 30% 以上，3d 强度提高 25% 以上，7d 强度提高 20% 以上，28d 强度提高 15% 以上。目前应用较多的高效减水剂有两类：一类是聚烷基芳基磺酸盐类，如日本研制的迈蒂 150 (Mighty150)、国产的蔡系高效减水剂；二是三聚氰胺甲醛树脂磺酸盐类，又称蜜胺类减水剂，如德国研制的梅尔明 (Melmemt)、国产的 SM 高效减水剂。

(2) 按引气量分类 减水剂按混凝土中引入的空气量分为引气减水剂和非引气减水剂。

引气减水剂混凝土的含气量为 3.5%~5.5%；非引气减水剂混凝土的含气量 $\leq 3\%$ 。国内习惯上将含气量 $< 2\%$ 的称为非引气型减水剂，将含气量 3% 左右的称为低引气型减水剂。

(3) 按对凝结时间及早期强度的影响分类 减水剂按对凝结时间及早期强度的影响分为标准型、缓凝型及早强型。掺标准型减水剂混凝土的初凝时间至少要延长 1h，但不超过 3.5h。终凝时间延长不超过 3.5h。

早强型减水剂除具有减水增强作用外，还能显著地提高混凝土的早期强度。如：1d 强度提高 30% 以上，3d 强度提高 20% 以上，7d 强度提高 15% 以上，28d 强度提高 5% 以上。GB 8076 标准允许掺早强减水剂混凝土的初凝和终凝时间延长（不超过 2h）或缩短（不超过 1h）。早强减水剂和高效减水剂均有早强功能，只不过前者在低温下早强效果更显著，后者在常温下早强效果显著。

(4) 按原材料及化学成分分类 减水剂按原材料及化学成分可分为：木质素磺酸盐及其衍生物、高级多元醇、羟基羧酸及其盐、萘磺酸盐甲醛缩合物、聚氧乙烯醚及其衍生物、多元醇复合体、多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物、三聚氰胺磺酸盐甲醛缩聚物、聚丙烯酸盐及其共聚物等。

1.2.1.2 减水剂的基本性能

减水剂的基本性能主要体现在其对新拌混凝土及已硬化混凝土性能的影响。

(1) 减水剂对新拌混凝土性能的影响 减水剂对新拌混凝土性能的影响主要表现在以下六个方面。

① 改善和易性。应用减水剂后，在保持水泥用量和水灰比不变的情况下，塑性混凝土的坍落度可增大 5~15cm，高效减水剂可使坍落度为 2~3cm 的低塑性混凝土成为坍落度在 20cm 左右的流态混凝土。

应用减水剂后，混凝土拌和物的黏聚性显著改善，不易分层离析。

应用减水剂后，在坍落度相同的情况下，因用水量减少以及部分气泡的引入，从而使拌和物保水性显著改善。如坍落度为 6cm 左右时，掺高效减水剂混凝土的泌水率仅为基准混凝土的 50%~70%，掺木质素磺酸盐的混凝土的泌水率仅为基准混凝土的 60%~80%。

② 减少拌和水用水量。掺普通减水剂后，在保持混凝土坍落度相同的情况下，单位体积混凝土的拌和用水量可减少 5%~10%；掺高效减水剂后，用水量可减少 10%~20%。

③ 增加含气量。不含外加剂混凝土的含气量约为 1%，掺木质素磺酸盐的混凝土含气量为 3%~4%，掺 MF 型减水剂的含气量为 4%~5%，掺高效减水剂的含气量为 2% 左右。

④ 延长凝结时间。木质素磺酸盐类、糖蜜类、腐殖酸类减水剂可使凝结时间延长 1~3h。气温越低、掺量越多，缓凝越剧烈。高效减水剂对凝结时间影响较小，但当气温较低、掺量较多及坍落度较大时也有明显的缓凝现象。减水剂按对凝结时间影响不同，分为缓凝

型、标准型及早强型几种；而高效减水剂则不再分类。

⑤ 延缓水泥水化放热速度。掺减水剂后，28d 内水泥的总发热量与不掺者大致相同，但大多数减水剂能使水泥初期水化放热速度减缓，水泥水化热峰出现的时间推迟，从而有利于提高大体积混凝土的施工质量。

⑥ 增加坍落度损失。混凝土拌和物出搅拌机后，其坍落度逐渐变小的现象称为坍落度损失。掺减水剂能使初始坍落度增大，但同时其坍落度损失也大。有关坍落度损失问题，可以采取不同方法解决，如：加入比正常剂量大时能使较高流动性多维持一些时间；在混凝土拌和物拌和几分钟后再加入减水剂或分几次加入减水剂可减少坍落度损失；减水剂复合缓凝剂能使坍落度损失减小。

(2) 减水剂对硬化混凝土的影响

① 对强度的影响。水泥、砂、石和用水量相同情况下，应用普通减水剂后混凝土的和易性提高，但 28d 强度略有降低，应用非引气型高效减水剂的混凝土强度变化不大。

在和易性和水泥用量相同情况下，减水剂的减水增强效果与减水剂品种、水泥品种、减水剂掺加方法、环境温度及养护方法等有关。在常温条件下，掺木质素磺酸钙减水剂的混凝土，龄期 1d 的抗压强度低于不掺减水剂的混凝土，但 3~28d 的强度比不掺的提高 10%~15%；掺高效减水剂混凝土的 1~3d 龄期的抗压强度提高 30%~100%，28d 强度提高 15%~30%。

② 变形性能。在同强度和坍落度条件下，因混凝土的集料用量增加，因此掺外加剂的混凝土的弹性模量略有增加。

用减水剂改善和易性，增大混凝土坍落度时，混凝土的收缩值略大于或接近于掺减水剂的混凝土的收缩值，增值不超过 0.1mm/m；用减水剂减少用水量，提高强度或节约水泥时，混凝土的收缩值与不掺减水剂的混凝土接近。

③ 耐久性。掺入减水剂后，因用水量减少及少量气泡的引入，混凝土的抗渗性提高；掺引气型减水剂（如木钙）的混凝土耐冻融性能成倍提高；掺非引气型减水剂的混凝土，由于水灰比降低，耐冻融性能也有所改善；大量的试验表明，无论是木钙，还是高效减水剂，对钢筋锈蚀均无危害作用，护筋性能改善。

掺减水剂后，由于用水量减少，密实性提高，抗中性化能力显著提高。在矿渣水泥中掺入高效减水剂后，可克服矿渣水泥抗中性化性能低的缺陷，达到普通水泥的抗中性化水平。

1.2.2 木质素磺酸盐减水剂

木质素磺酸盐包括木钙、木钠，是亚硫酸盐法生产纸浆的副产品。木材与亚硫酸钙一起在高温高压下蒸煮后，将纤维素与木质素分离，纤维素浆用于造纸，生产人造丝等。剩下的木质素磺酸盐废液经发酵脱糖，提取酒精后的废液（亚硫酸盐酒糟废液），经浓缩喷雾干燥，

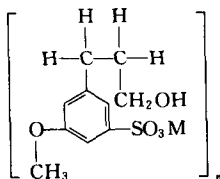


图 1-2 木质素磺酸盐结构式

n 为 20~40； M 为 Na^+ 或 Ca^{2+} 等离子

即得棕色粉状的木质素磺酸钙（简称木钙或 M 剂）。木钙减水剂属于阴离子表面活性剂，其中木质素磺酸钙占 60%，含糖量低于 12%，灰分占 14%，氧化钙占 8%，水不溶物含量占 6.5%，硫酸盐占 2% 左右。木质素磺酸盐系减水剂分子结构较复杂，但其基本组分是苯甲基丙烷衍生物，在水溶液中电解成木质素磺酸根阴离子和钙的阳离子。其结构式如图 1-2 所示。

1.2.2.1 木钙的生产工艺

木钙的传统生产工艺如图 1-3 所示。

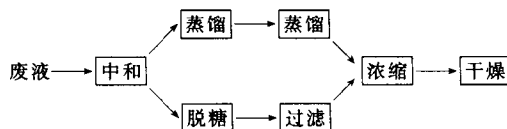


图 1-3 木钙的生产工艺

废液中含有木质素 40%~55%，还原糖 14%~20%，如果不经发酵或脱糖直接浓缩，得到木钙为高糖木钙。如果经过生物发酵处理脱糖提取酒精，其废液中固含量为 10% 左右，经浓缩至浓度为 50%，再经喷雾干燥而得到粉状普通木质素磺酸盐减水剂。

为了提高木钙的质量，我国从 20 世纪 80 年代末到 90 年代初开始从国外引进膜分离技术，经过超滤、精滤可以把木钙中大分子和小分子分开，分别加以利用，生产出性能更好、品种更多的产品，其生产工艺如下。

(1) 大分子木钙生产工艺 大分子木钙生产工艺如图 1-4 所示。

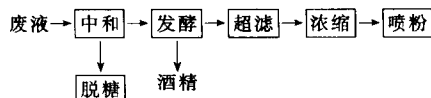


图 1-4 大分子木钙生产工艺

(2) 普通分子木钙生产工艺 普通分子木钙生产工艺如图 1-5 所示。

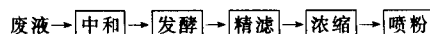


图 1-5 普通分子木钙生产工艺

(3) 高糖木钙生产工艺 高糖木钙生产工艺如图 1-6 所示。

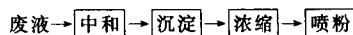


图 1-6 高糖木钙生产工艺

1.2.2.2 木钠的生产工艺

木钠即木质素磺酸钠盐。分子结构与木钙基本相同，只是在木钙大分子中的磺酸基团形成的不是钙盐而是钠盐，因此在生产过程中只需用 NaOH 代替 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来中和废液。木钠的生产工艺如图 1-7 所示。

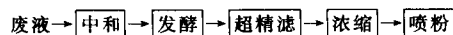


图 1-7 木钠的生产工艺

1.2.2.3 木钙的性能

木质素磺酸钙减水剂性能指标见表 1-2。木质素磺酸盐盐含量 55%~67% 时对混凝土性能无影响；还原物含量小于 6% 时对水泥的凝结硬化影响较小，大于 14% 时缓凝明显较早期强度降低；水不溶物中 80% 为饱和的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其含量 2.5%~4.5% 时对混凝土性能影响较小。