

建筑材料研究报告

混凝土减水剂

建筑材料科学研究院水泥研究所等



中国建筑工业出版社

混凝土减水剂

建筑材料科学研究院水泥研究所等

中国建筑工业出版社

目 录

引言.....	1
MF 减水剂的制备、性能和使用	4
建 1 减水剂的研制.....	70
MF 和建 1 减水剂原料和成品暂行技术条件	112
掺 MF 混凝土有机硅消泡剂的研制.....	117
GXP-103 有机硅消泡剂技术条件CYB-7005-77	135
N 系减水剂的研制与应用.....	138
减水剂对混凝土收缩的影响.....	238
减水剂对混凝土长期变形的影响.....	274
MF 与 NNO 减水剂的比较	284
高强度混凝土用高效能减水剂 NF 的合成研究.....	303
UNF 减水剂的性能与应用	332
木质素磺酸钙减水剂试验报告.....	349
木质素磺酸钙减水剂的试验及应用.....	373
木质素磺酸钙减水剂试验应用.....	410
磺化焦油减水剂试验小结.....	425
MGE 减水剂的情况介绍	436
糖蜜缓凝减水剂及其在滑模施工中应用的试验.....	443
胡敏酸复合早强减水剂的研究.....	462
低温早强减水剂在冻结井筒施工中的试验应用.....	471
掺减水剂水泥砂浆的蒸汽养护(试验小结).....	483

引 言^①

减水剂是目前研究和用最广泛的一种混凝土外加剂。在混凝土中掺入少量（一般占水泥重量的 0.2~1.5%）减水剂后，可以达到如下技术经济效果：

1. 在保持和易性不变的情况下，掺减水剂可使混凝土的单位用水量减少 5~25%，从而大幅度提高混凝土早期或后期强度。

2. 在保持水灰比不变的条件下，掺减水剂可使混凝土坍落度增大 10~20 厘米，从而满足混凝土工程大模板施工、升板施工、泵送等新工艺的要求。

3. 在保持混凝土强度不变的情况下，掺减水剂可降低单位水泥用量 5~20%。

4. 可作为提供各种性能水泥混凝土的主要手段之一，在普通水泥中加入不同性能的减水剂，可分别制得高强混凝土、超高强混凝土、缓凝高强混凝土、早强混凝土、超早强混凝土等，这种方法比研制和使用特种水泥更为经济、简便和灵活。

由于减水剂有这样好的技术经济效果，国外早已开始在混凝土工程中大量使用。据介绍采用外加剂（主要是减水剂）的混凝土数量占混凝土总量 50% 以上的国家有：美国、日本、澳大利亚、西德、苏联等。

减水剂按化学成分，可分为以下七大类：

木质素磺酸盐及其衍生物类；

高级多元醇磺酸盐类；

含氧有机酸类；

① 国家建材总局建材研究院水泥所外加剂组执笔。

烷芳基磺酸盐类；
聚氧乙烯烷基醚类；
多元醇复合物类；
其它。

按减水剂对混凝土凝结时间的影响，它可分为标准型、缓凝型和促凝型三种。

按减水剂对混凝土含气量的影响，可分为加气型和非加气型两种。

自从美国三十年代开始采用木质素磺酸盐作为混凝土减水剂以来，减水剂已有四、五十年的发展史。特别是五十年代以后，由于工业发展的需要，对混凝土性能提出了越来越高的要求，许多国家开始研究性能更为优异的减水剂。1962年日本研制成功一种主要成分为 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐的减水剂（商品名 マイテイ ——中译名玛依太）。这种减水剂有减水率高、基本不影响混凝土凝结时间和不加气等特点，因此适于现场制备高强或超高强混凝土。据报导，日本在山阳铁路新干线的岩鼻跨线桥混凝土施工中，掺加 1.5% マイテイ 后，水泥用量 580 公斤/米³，水灰比降至 23%，坍落度仍有 12 厘米，28 天抗压强度超过 800 公斤/厘米²。

西德在 1964 年前后研制成一种三聚氰胺系减水剂。由三聚氰胺和甲醛缩合，再加亚硫酸钠引进磺酸基，然后聚合而得（商品名 Melment）。其特点是减水率高，对混凝土早强效果好，不影响混凝土凝结时间和含气量，能用于石膏制品和铝酸盐水泥。这种减水剂除掺在混凝土中使用外，还可将其溶液注入水泥磨中，跟水泥一起粉磨，直接制得高强快硬的优质水泥。

苏联在六十年代研制成一种水溶性环氧树脂（商品名 № 89 树脂）。由环氧氯丙烷与间苯二胺聚合而成。据资料介绍，对混凝土有良好的增强效果，特别是使抗折强度明显提高，此外对抗裂、抗渗性能也有很大改善。

英国制得的聚磺酸盐类减水剂（商品名超塑化剂 SP 1）。其

特点是可作为混凝土流化剂，制备坍落度大于 20 厘米的流动混凝土。另外制减水高强混凝土也很有效。据介绍，如采用石灰石作粗细骨料，则单位水泥用量为 250 公斤/米³ 和 550 公斤/米³ 的混凝土，两者 28 天抗压强度相差不大，因此有可能节约 50% 水泥。

进入七十年代后，减水剂又有新的发展，主要在三个方面：一是研制效果更好的减水剂，特别是能大幅度提高混凝土早期强度的减水剂。如英国的 Gonplasf NG，即是通过几种外加剂复合的途径制得的早强减水剂。二是研制适用于蒸养混凝土的外加剂。日本最近研制成功的三氮杂苯系高缩合物减水剂 NL-4000，据称是一种良好的蒸养混凝土用减水剂。三是研制用工业副产品或废料制得价廉物美的减水剂。如用沥青、重芳烃等粗质原料制备减水剂，在许多国家都有研究和使用的报导。

我国从五十年代开始用纸浆废液作为塑化剂来改善混凝土和易性和适当提高强度。以后有些单位也曾采用制糖工业的废蜜，稍经加工后作为混凝土减水剂。进入七十年代以后，混凝土施工新工艺和高层建筑的需要，极大地推动了混凝土减水剂的研究和生产。1973 年，染料工业的扩散剂 NNO 移植到建材工业作为混凝土减水剂，取得良好效果。在此基础上，建材、建工有关单位又先后研制成功 ME 减水剂、建 1 减水剂、UNF 减水剂、NF 减水剂等优质高效减水剂。其中 ME 和建 1 减水剂系采用焦化工业副产品为原料制得的，易于大量生产广泛推广使用；NF 减水剂则是无气型的高强混凝土减水剂。

在这期间，用纸浆废液进一步加工制成的木质素磺酸盐类减水剂的质量也在不断提高，并已进入广泛使用阶段。

除此之外，我国已经研制成功或正在研制的减水剂还有三聚氰胺类、环氧树脂类、胡敏酸、磺化焦油等十来个品种。

随着石化工业和焦化工业的迅速发展，必将为混凝土减水剂的研究和生产提供日益众多的技术途径和物质基础，减水剂进入崭新的发展阶段已经是指日可待了。

MF 减水剂的制备、性能和使用^①

建筑材料科学研究院水泥研究所

上海市染料涂料研究所

北京市建筑工程研究所

概 述

随着社会主义建设事业的不断高涨，工程建设日益发展，混凝土需用量与日俱增，从建设工程的多快好省出发，工程结构和施工对混凝土的性能和工艺不断提出了新的要求。

为加速施工速度和缩短混凝土制品生产周期，希望混凝土有早强的性能；为减轻混凝土振捣时繁重的劳动强度，希望采用流动性大的混凝土；为满足泵送混凝土和不同施工工艺如大模板施工、滑升板施工的要求，希望得到适应于不同气温的合适凝结时间的混凝土；在大体积混凝土浇灌时，希望减少水泥的水化热，推迟热峰出现时间，以防止温度裂缝的发生；另外还希望在达到要求的混凝土坍落度和强度情况下减少水泥用量；用一定标号的水泥配制同标号或超过标号的混凝土，以及配制高强混凝土等。所有这些都促进了混凝土减水剂的科研与应用。

混凝土减水剂在国外使用已较普遍，品种也较多。在国内，混凝土减水剂也已有若干品种，都有程度不同的良好效果，但是有的限于货源，有的成本较高，有的甚至还采用进口原料合成，远不能满足建筑工程的用量大、价钱便宜的要求。研制混凝土

① 本文由建筑材料科学研究院水泥研究所外加剂组执笔。

减水剂时，其原料来源必须立足于国内，并应大搞综合利用。

从 1974 年开始，国家建材总局建材研究院、上海市染料涂料研究所和北京市建筑工程研究所进行跨行业的大协作，经过两年多试验研究和工地实际使用，成功地研制出一种以炼焦副产品为主要原料的优质减水剂（即 MF），为我国混凝土减水剂增添了新品种。

在我们研制和使用 MF 减水剂的过程中，得到了许多单位的支持和帮助，在此表示深切的感谢。

以下介绍我们对 MF 减水剂的性能研究和使用情况。

一、MF 减水剂的制备

制备减水剂 MF 的主要原料是甲基萘、硫酸、甲醛和氢氧化钠。这些原料的来源和技术要求如下：

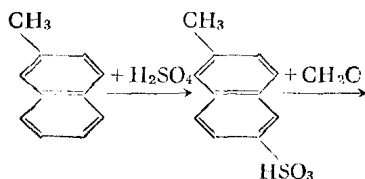
甲基萘 主要来源于煤焦油，我国各地的焦化厂中，有大量煤焦油，而其中的萘残油至今尚未合理使用。为了充分利用这一宝贵资源，我们将萘残油进行分馏，从中提取甲基萘，作为生产 MF 的原料。

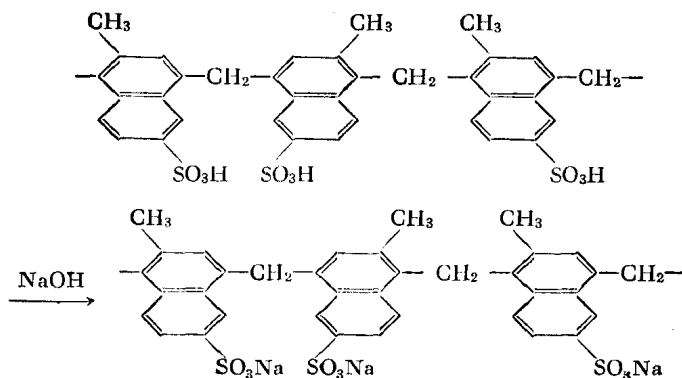
硫酸 工业品，浓度为 98%，也可用浓度为 94~96% 的硫酸，但用量应增加。

甲醛 工业品，浓度为 35~37%。

氢氧化钠 工业品，水溶液浓度为 30~40%。

制备减水剂 MF 的生产工艺流程为：甲基萘→磺化→水解→缩合→中和→MF。主要反应式为：





(一) 工艺条件试验

1. 磺化试验

(1) 磺化时间对磺化的影响 甲基萘:硫酸 (98%) = 1:1.3 (克分子比), 在 160~165 °C 磺化, 以不同的磺化时间观察其磺化程度, 结果如表 1 所示。

表 1 不同磺化时间反应物中硫酸含量

时间 (小时)	硫酸含量 (%)	编 号	51	54
2			14.72	15.07
3			13.88	13.84
4			13.57	13.70
5			12.03	13.66
6			10.48	13.49
7			11.93	13.71

(2) 硫酸用量对磺化的影响 硫酸浓度为 98 %, 磺化时间为 2 小时, 磺化温度为 160~165 °C。试验时, 用不同量的硫酸进行磺化, 观察其磺化程度, 结果以磺化值表示, 见表 2。从表 1 和表 2 可以得出如下结论, 磺化时间在 2 小时以后, 磺化物中硫酸含量没有明显下降, 说明磺化基本结束。为此选择磺化时间为 2 小时。

表 2 用不同量的硫酸磺化反应结束后的磺化值

反 应 批 号	甲基萘：硫酸 (克分子比)	反应结束后 总酸值(%)	反应结束后 残酸值(%)	反应结束后磺化值 (%)
47	1 : 1.3	29.50	13.70	15.80
56	1 : 1.3	28.56	13.27	15.23
60	1 : 1.3	28.37	12.96	15.49
61	1 : 1.3	28.42	12.75	15.67
57	1 : 1.4	29.68	14.29	15.40
58	1 : 1.45	32.07	16.20	15.70

甲基萘磺化时，硫酸用量增加到一定程度后，磺化值并没有提高。为了节约用酸，又能达到充分磺化，以选择克分子比为 1:1.33 为佳，见表 3。

表 3 磺 化 条 件

甲基萘：硫酸 (克分子比)	时 间 (小时)	温 度 (°C)	结束时总酸度 (%)
1 : 1.33	2	160~165	28~29

2. 缩合试验

缩合时，酸度和甲醛用量对缩聚度有一定影响。

(1) 缩合时酸度的试验

在下述条件，看不同酸度对缩合的影响。甲醛用量(甲基萘：甲醛) 1:0.7 及 1:0.6 两种(克分子比)。压力 2.5~3 公斤/厘米²。温度 130~140 °C。

试验表明，酸度低些虽有节约硫酸、反应物料较稀薄等优点，但分散性能较差。酸度增高，反应物随着粘稠起来，分散性能有较大提高。当酸度增高到一定程度，反应物很稠，搅拌困难，甚至发生结块，没法操作，而分散性能又没有明显提高。根据既经济，操作方便，分散性能又好等原则，选择缩合酸度为 24~27 %。

(2) 缩合时加水量试验

由于所用甲基萘是工业粗品，磺化物料较粘稠，在缩合时需

加一定的水,使得物料粘度适当。

试验表明,当缩合时酸度一定,加入水量多少对分散性能无影响。但加入水多时,反应物料稀,产物浓度低。加入水少时,反应物料较稠,搅拌较困难。根据既加水量少,又能使操作正常进行,选择加水量为甲基萘:水=1:11.10(克分子比)。

(3) 甲醛用量试验

根据资料介绍,这类表面活性剂的缩聚度在10~13,对水泥砂浆及混凝土的作用效果最好。为此,要求甲基萘与甲醛的克分子比为1:0.9以上,试生产中暂定为1:0.7。

根据上述试验结果确定缩合条件如表4所示。

表4 缩合反应条件

甲基萘:甲醛 (克分子比)	酸 度 (%)	时 间 (小时)	压力(公斤/厘米 ²)	温 度 (°C)	甲基萘:水 (克分子比)
1:0.7	24~27	2	2~3	130~140	1:11.10

通过工艺条件试验确定原料配比如表5所示。

表5 原 料 配 比

名 称	浓 度 (%)	克 分 子 比	每吨 MF的原料耗量 (吨)
甲 基 萘		1	0.60
硫 酸	98	1.33	0.55
甲 醛	37	0.7	0.24
氢 氧 化 钠	40	1.7	0.72

(二) 制备过程中的操作情况和实验室的制备方法

1. 操作过程

(1) 磺化 甲基萘加热到140℃时,迅速加入全部硫酸。升温至155~165℃,保温2小时。取样用中和滴定法测定反应液的总酸值;测定氯化钡与硫酸生成的硫酸钡沉淀,推算其中的残

余硫酸量并计算磺化值。

(2) 水解 待反应液温度冷却到 100°C 左右时,加水搅拌半小时。用中和滴定法测定总酸值,总酸值为 $24\sim 27\%$ 时进行缩合,否则加水或酸,调节酸值为规定值。

(3) 缩合 迅速加入甲醛,密闭加热,在压力为 2 公斤/厘米^2 ,温度为 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下,保温 2 小时。

(4) 中和 将反应液放入中和器,在搅拌下,缓缓加入氢氧化钠水溶液,用 pH 试纸测定 pH 值。

反应液用氢氧化钠中和至 pH 为 $7\sim 9$,得到低浓 MF (干基含硫酸钠 20% 左右)。如反应液用氢氧化钠中和到 pH 为 2 时,再用石灰乳中和到 pH 为 $7\sim 9$ (同时石灰乳与硫酸钠生成沉淀),将反应液过滤,滤液浓缩,干燥即得高浓 MF (硫酸钠含量在 3% 以下)。

2. 实验室制备方法

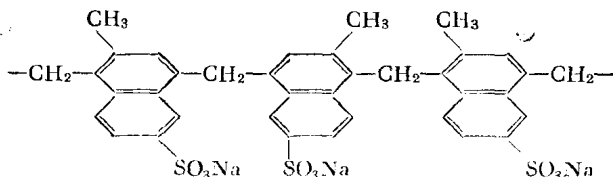
对于备有小型承压反应釜的实验室,制备过程与工业生产相同。对于没有反应釜的实验室,可用三颈玻璃烧瓶作反应器,但硫酸,甲醛,氢氧化钠的加料速度要慢,防止溢料。

由于常压缩合,反应时间延长,反应液变稠,在缩合中,还要不断加水。其它反应条件均同前述。

MF 的制备工艺较简单,生产周期较短,同时操作方便,易于控制,适于工业生产。

二、MF 减水剂的性质及其测定方法

MF 减水剂系阴离子表面活性剂,其主要成分为聚次甲基甲基萘磺酸钠。结构式为:



MF 的一般性质及其测定方法如下。

(一) 外观

肉眼观察为棕褐色粉状物。

(二) 比重

1. 松装容重 0.574 克/厘米³。测定方法如下。

器具：*A* 铁制漏斗，上、下直径分别为 55 毫米和 5 毫米，倾角 60°。

B 截头量筒，将 100 毫升量筒截至 50 毫升刻度处，容积 50 毫升。

A 下缘和 *B* 上缘间距 5.0 毫米。

方法：先将 *A* 的下端堵住，在其中装满 MF，顶端用刮刀抹平，然后放开下端，让 MF 自由流入 *B* 中，直至 *A* 中 MF 流完为止。用刮刀将 *B* 表面抹平，称取其中 MF 的重量 *G*(克)，

$$\text{松装容重 } d_{\text{松}} = \frac{G}{50} (\text{克/厘米}^3)$$

注意：在整个测定过程中要避免振动。

2. 5%水溶液比重(20°C) 1.023。

20%水溶液比重(20°C) 1.084。

测定时，分别配制 5%MF 水溶液和 20%MF 水溶液，在 20°C 恒温半小时，用比重计测其比重。

(三) 干燥减量 7~8%

测定时取 50 克试样，在 100°C 烘箱中恒温四小时，称取加热前后的重量 *G*₁ 和 *G*₂。

$$\text{干燥减量} = \frac{G_1 - G_2}{G_1} (\%)$$

(四) pH 值 7~9

测定时，配制 5%MF 水溶液，用 pH 计测定其 pH 值。

(五) 热稳定性

300°C 以下不发生分解(图 1)。

测定时，取 200 克试样，在 100°C 烘箱中恒温四小时，置于

干燥器中冷至常温。从这 200 克试样中称取七份试样，每份 20 克，将它们分别置于 100°C、200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C 下恒温半小时，称取恒温前后的重量即可得上述诸温度下试样的失重百分数。

(六) 比表面张力

MF 各浓度水溶液的比表面张力如表 6 所示。测定时，

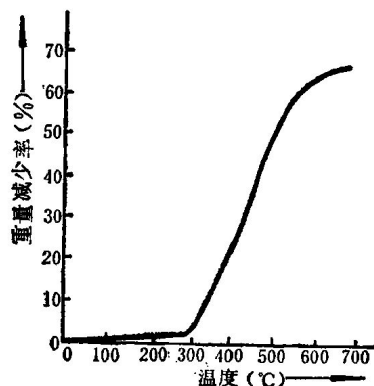


图 1

表 6 MF 溶液的比表面张力

溶 液 浓 度	试验温度 (°C)	比表面张力 (达因/厘米)
1.0	24	57.3
2.0	24	55.3
3.0	24	49.0

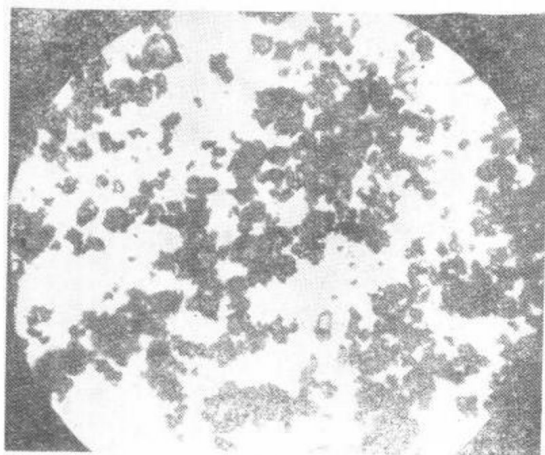


图 2 未掺 MF
(水泥粒子的扩散效应〈显微照相×110〉)

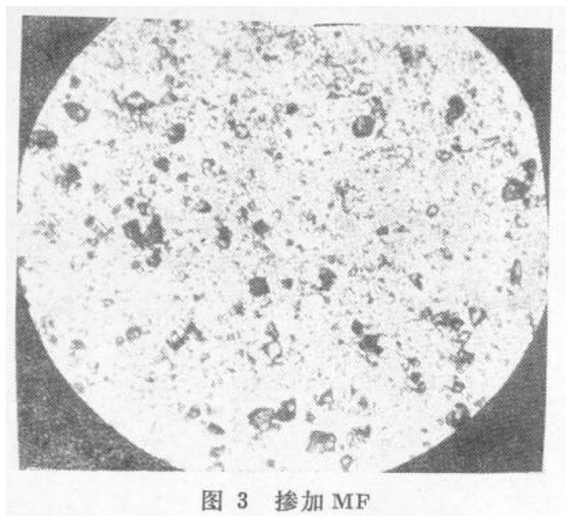


图 3 掺加 MF

(水泥粒子的扩散效应〈显微照相 $\times 110$ 〉)

配制各浓度 MF 水溶液，在所测温度下恒温半小时，用铂环法测定比表面张力。

(七) 分散性

未加 MF 的水泥浆中，水泥粒子成聚集状态，掺加 MF 的水泥浆中，水泥粒子均匀分布(图 2、3)。

三、掺 MF 减水剂水泥砂浆性能

(一) MF 减水剂对水泥砂浆胀缩的影响

MF 对水泥砂浆的胀缩影响，按国家标准规定的“胶砂胀缩试验方法”(即采用 1:3 砂浆，试件在干燥空气和水中养护)进行了试验，结果见图 4、表 7。

从图 4、表 7 中大致可以看出，掺 MF 后，砂浆干缩值与未掺者相差不多。

(二) MF 减水剂对水泥水化热的影响

水泥的水化为放热过程，放热量和放热速度，对混凝土工程

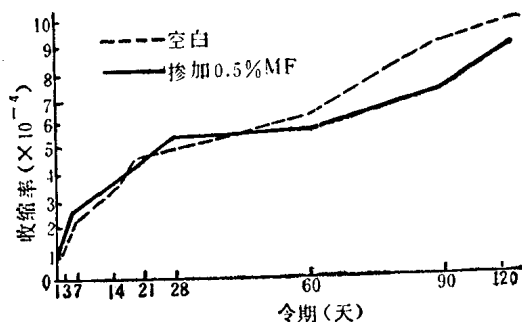


图 4 MF 对普通水泥砂浆干缩影响

表 7 MF 对砂浆胀缩影响

序号	水泥 品种	养护 条件	MF %	胀 缩 率 (%)								
				1 天	3 天	6 天	14 天	21 天	28 天	2 月	3 月	6 月
1	首都 400 号 矿渣 水泥	水中	0	0.001	0	0.001	0	0.002	0.003	0.006	0.005	0.008
2			0.50	0	0.001	0.002	0.006	0.004	0.005	0.007	0.009	0.010
3		干燥 空气中	0	-0.002	-0.006	-0.016	-0.037	-0.049	-0.056	-0.062	-0.085	-0.091
4			0.5	-0.003	-0.007	-0.018	-0.035	-0.048	-0.056	-0.061	-0.087	-0.097
5	江南 硅酸 盐 水泥	水中	0	0	-0.001	-0.001	-0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0
6			0.5	0	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001	0	-0.002
7		干燥 空气中	0	-0.006	-0.009	-0.021	-0.036	-0.046	-0.050	-0.060	-0.088	-0.091
8			0.5	-0.009	-0.013	-0.026	-0.037	-0.047	-0.054	-0.056	-0.070	-0.088

注：减水剂掺量以水泥重量的%计，以下同。

有很大的关系。如用放热较快并放热量很大的水泥来浇灌大体积混凝土是不适宜的，结果势必产生内部应力，引起混凝土开裂从而破坏混凝土的整体性。

从水化热对大体积混凝土的危害性来看，降低水泥水化热和水化速度是保证大体积混凝土质量的重要因素。为确定 MF 减水剂对水泥水化热的影响，我们选用大同 500 号普通水泥掺减水剂 MF 和消泡剂 GXP-103 进行了不同的对比试验。

试验方法按原建材部标准“水泥水化热试验(直接法)”规定进

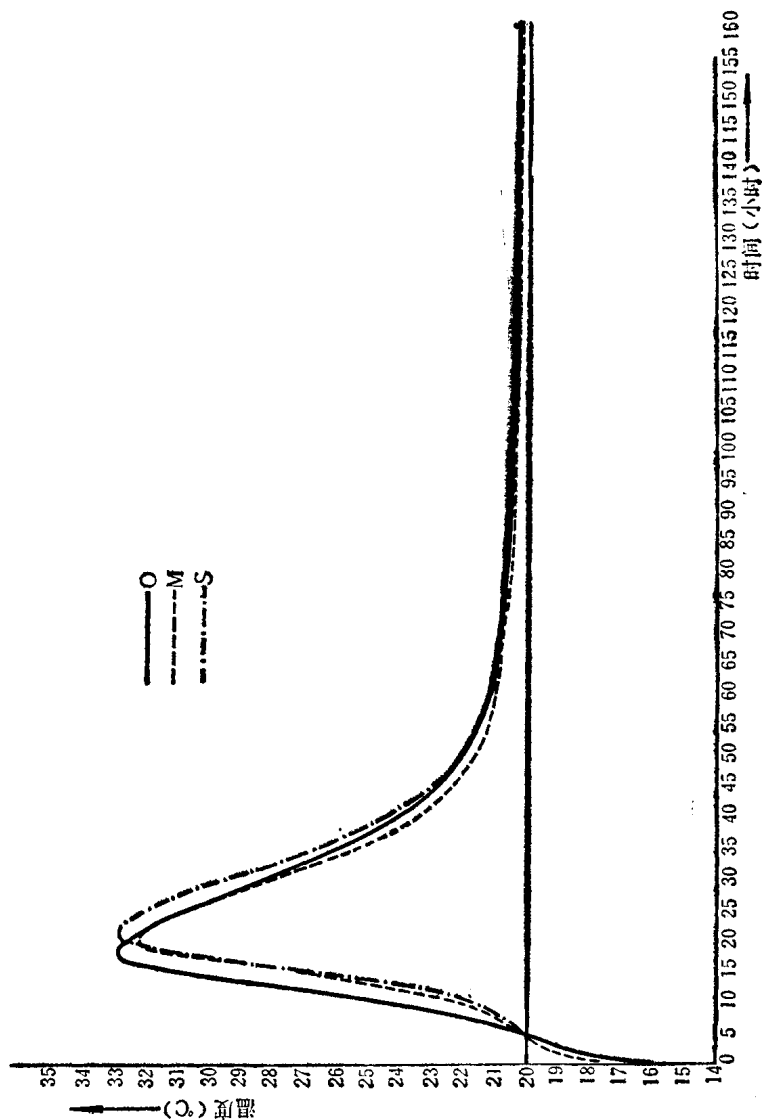


图 5 水泥水化热曲线