

国外专题情报资料

7901总909

高效塑化剂的研究与应用之一

建筑材料工业部山东水泥制品研究所

一九七九年九月



一、性能研究

1、高效减水剂	3
2、高效减水剂海邦罗特 (ハイウルート)	15
3、混凝土混合物的高效塑化剂 C — 3	17
4、混凝土混合物的高效塑化剂 "Melment L — 10"	24
5、高强混凝土用的高效塑化剂	26
6、流动混凝土的专用塑化剂 Cerinol — 16	42
7、掺高效塑化剂的高强混凝土	43
8、用高效塑化剂改善钢筋混凝土的制作工艺	50
9、降低波特兰水泥需水量的方法	61
10、混凝土高效塑化剂实验室研究结果	67
11、聚合物外加剂对混凝土放热的影响	74
12、掺流化剂混凝土的变形性能	81
13、掺流化剂的水泥悬浮液的流变学研究	86

二、生产应用

14、高效塑化剂的合理使用范围	91
15、梅尔门特在预制混凝土管和隧道管片中的应用	95
16、高效减水剂在预制混凝土工业中的应用	104

17、专门研究和生产流动混凝土的予样公司	127
----------------------	-----

三、专利介绍

18、磺化三聚氰胺树脂与羧基羧酸或其盐的复合减水剂	130
19、三聚氰胺树脂复合减水剂	132
20、分散水泥的方法	134
21、减水剂及其改进	137
22、预应力混凝土及其制品的制造方法	138

四、会议简报

23、预制混凝土用的高效塑化剂	139
24、混凝土用的流化剂	141
25、第九届预制混凝土工业国际会议 (BIBM)	
有关流动混凝土的报告	144

高效减水剂

潘士勤 高英雄

一、前言

15年前日本和法国开始在混凝土中应用高效减水剂，英国、西欧各国、美国也开始普及。日本在60年代，最初出售的高强混凝土用减水剂係苯磺酸盐高聚合物系，随后芳香族多环缩合物系及三聚氰胺系的高效减水剂也有市售，用于制作高强及重养的板、预制构件等高强混凝土制品。最近又作为流化剂用于流动混凝土。

二、高效减水剂类别

凡在不引起缓凝、引入过多空气及强度下降等的前提下，能大量掺入混凝土中减少拌合用水，从而制得高强混凝土，或者在不降低强度及其它性能的情况下制得和易性良好的“流动混凝土”；这样的减水剂均称为高效减水剂。其共性如下：1) 减水效果大；2) 引入空气少；3) 无缓凝作用；4) 不锈蚀钢筋；5) 安全无毒。

根据上述性能，可用作高效减水剂的水泥分散剂，根据其化学结构分类如下：1) 羧烷基丙烯酸磺酸盐系；2) 三聚氰胺甲醛树脂磺酸盐系；3) 芳香族多环缩合物磺酸盐系；4) 其它。

根据其用途，又可分为“高强混凝土用减水剂”和“流化剂”，但基本上没有区别。利用良好的减水作用，在保持相同和易性的情况下，降低混凝土的水灰比，一般就称作“高强混凝土用减水剂”；而在不减水的情况下，以普通的水灰比制得和易性优良的混凝土，就成了“流化剂”。

日本当前市售的高效减水剂概况列于表1和表2。表1所列为高效混泥土和混泥土制品用的减水剂；表2为流化剂，它在拌合的后期掺入以普通方法拌制的混泥土，用来获取流动性和恢复下降的稠度。其主要成份大致与高强度用减水剂相同，特点是掺入后能引入适量空气，并能使混泥土流化后的空气量保持稳定。这些高效减水剂大多以亚烷基丙烯基磺酸盐和芳杂族多环缩合物磺酸盐为主要成份，但西欧则多半使用三聚氰胺甲醛树脂磺酸盐系，也有用改性木质素磺酸盐的。

日本市售的高强混泥土用减水剂

表1

品名	主要成份	主要效果	掺量(CX%)	备 注
A 1 2	高缩合三氮杂苯系	高减水 早强	100公斤水 泥掺2~4升	高强混泥土用 混泥土制品用
B 1 2		高减水	1~3) (2)	高强混 泥土用 —— 用于细度高的水泥
C 1 2 3	聚烷基磺酸盐	高减水	0.6~2.4 0.4 0.4	高强混泥土用 混泥土制品用

日本市售的流化剂

表2

品名	主要成份	主 要 效 果	掺 量 (CX%)	备 注
A 1 2	高缩合多 环磺酸盐	流化, 减水, 减少或恢 复稠度的下降 早强	300~800厘米 ³ /100公斤 500~1500厘米 ³ /100公斤	拌制后期 掺入
B	烷基芳烃磺 酸盐聚合物	流化, 减水, 减少或 恢复稠度的下降	0.5	拌制后期 掺入
C	萘磺酸盐	流化, 减少或恢复 稠度的下降	0.6	拌制后期 掺入

三、高效减水剂性能

1. 化学结构

目前已知的代表性的聚烷基烯基磺酸盐系和三聚氰胺甲醛树脂磺酸盐系高效减水剂的化学结构示于图1。芳香族多环缩合物磺酸盐系的高效减水剂结构复杂，不便于结构式表示。

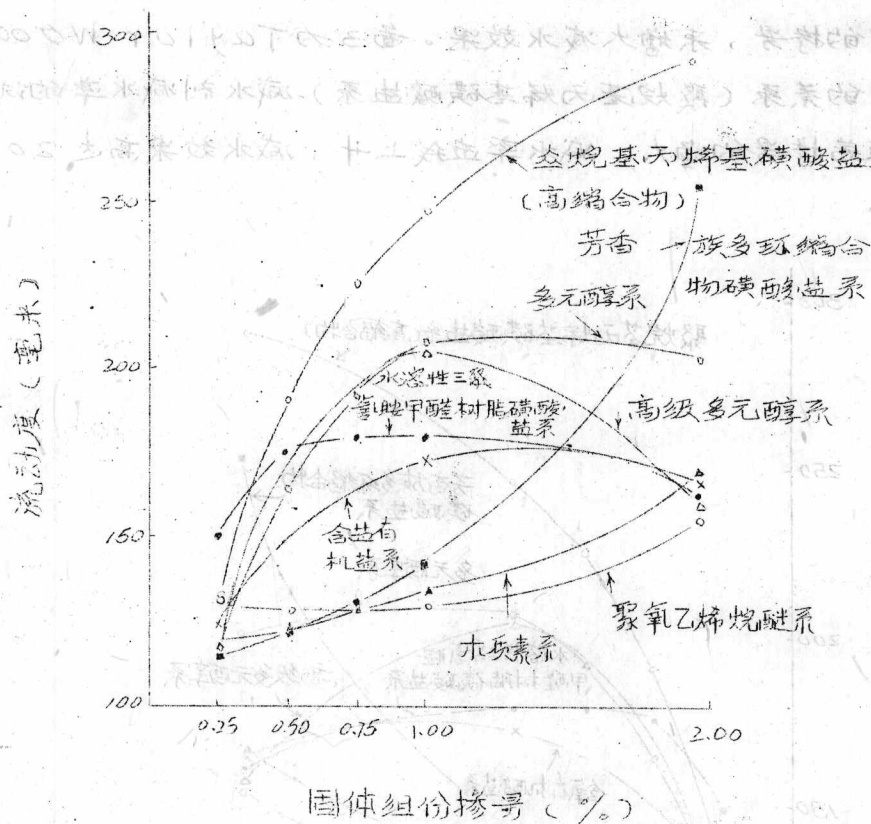


图1 高效减水剂的化学结构

2. 减水性

高效减水剂一般可减水20~30%，而普通加气型减水剂的减水率为15%左右。这不仅是由于高效减水剂对水泥的分散

效果好，而且可以通过增加掺量来加大效果。图2表明，水泥浆中各种减水剂的掺量为0.25~2%（占水泥重量）时流动度的变化情况。按普通减水剂的掺量0.25%拌入时，掺普通减水剂与掺高效减水剂的水泥浆的流动度差别不大，但是随着掺量增大到0.5~1.0%，后者的流动度大大提高，两者差别显著。特别是可以增加烷基丙烯基磺酸盐系和芳香族多环缩合物磺酸盐系的高效减水剂的掺量，来增大减水效果。图3为Taylor Woodrow公司的素系（聚烷基丙烯基磺酸盐系）减水剂减水率的试验结果，随着掺量的增大，减水率直线上升，减水效果高达20~30%。

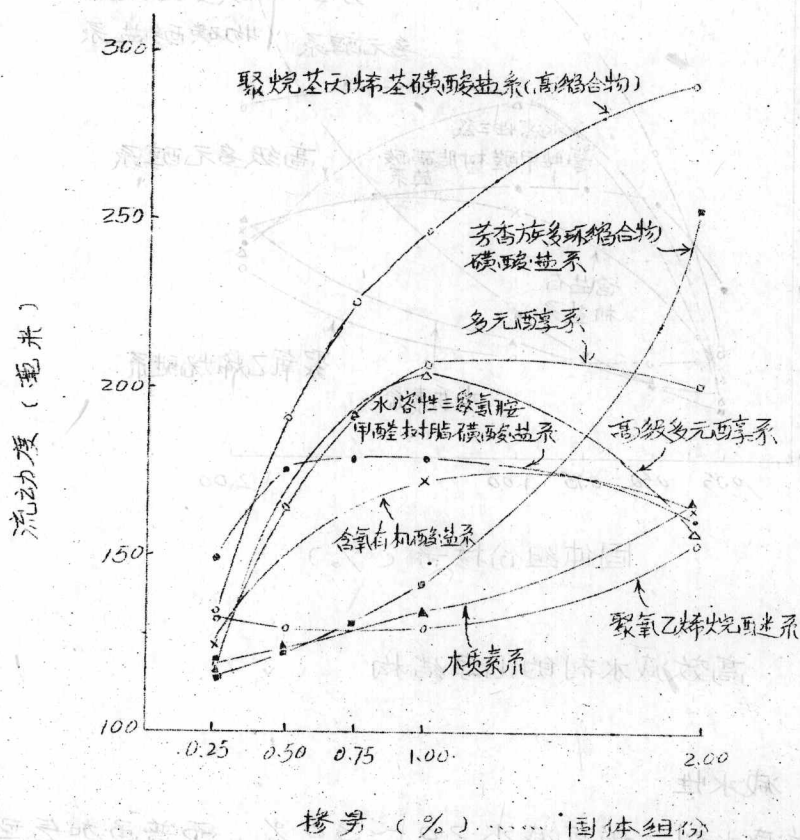


图2 各国减水剂的掺量与水泥浆流动度的关系

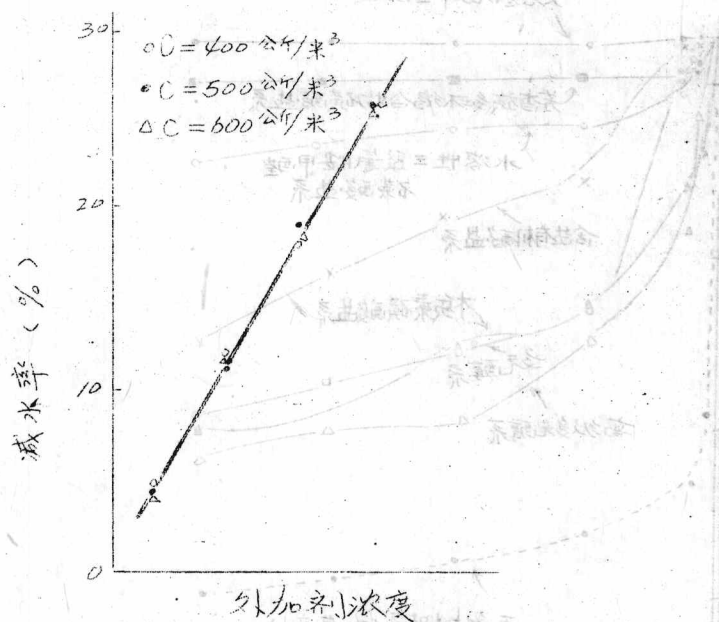
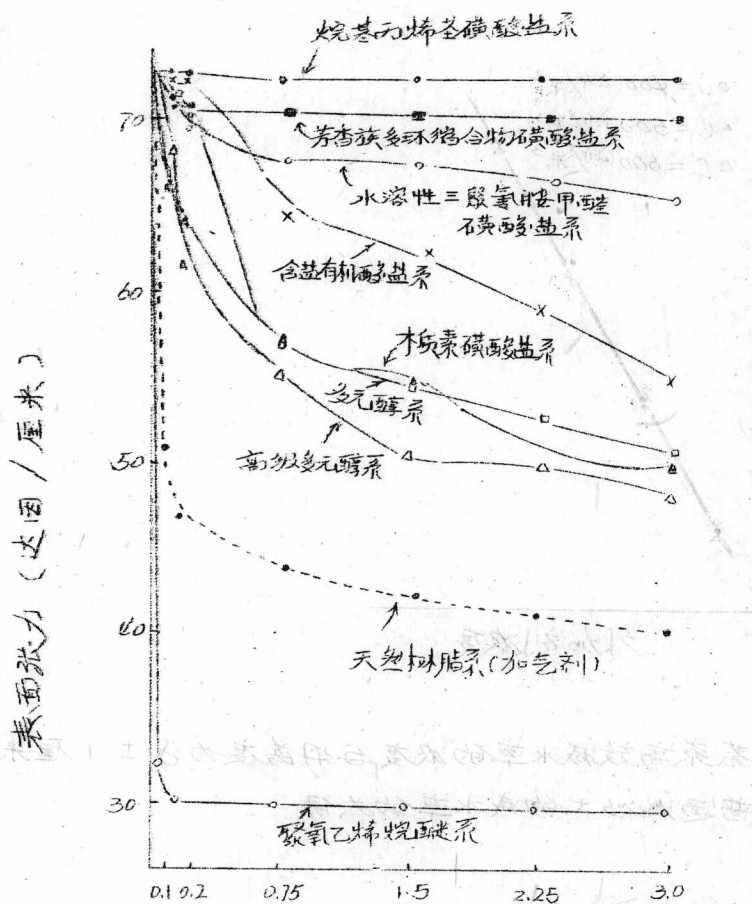


图3 聚羧酸高效减水率的浓度与坍落度为 8 ± 1 厘米的普通混凝土的减水率的关係

3. 加气性

A~C型高效减水剂几乎都没有加气性，增大坍落度亦很少增加空气量。由于引入空气会使高强混凝土的强度大幅度下降，而是否会引入空气就成了高效减水剂的一个重要性能。图4为各种减水剂水溶液浓度与表面张力的关系。普通减水剂随着浓度增大，表面张力大大下降，而高效减水剂表面张力却下降极小，这与随着坍落度增大而空气量很少增加是一致的。表面张力下降小，证明高效减水剂用作流化剂时，混凝土不会出现过度的离析和材料分层现象。



表面张力 (达因/厘米)

水溶液浓度 (%) ---- 固体组份

图4 各种减水剂水溶液的表面张力

4. 缓凝剂

即使高效减水剂掺量高, 也不致产生缓凝现象。图5为掺量占水泥重量1%的各种减水剂的凝结时间。木质素系、含盐有机醇系减水剂缓凝7~8小时, 多元醇系缓凝2小时, 而三种高效减水剂均无缓凝性。

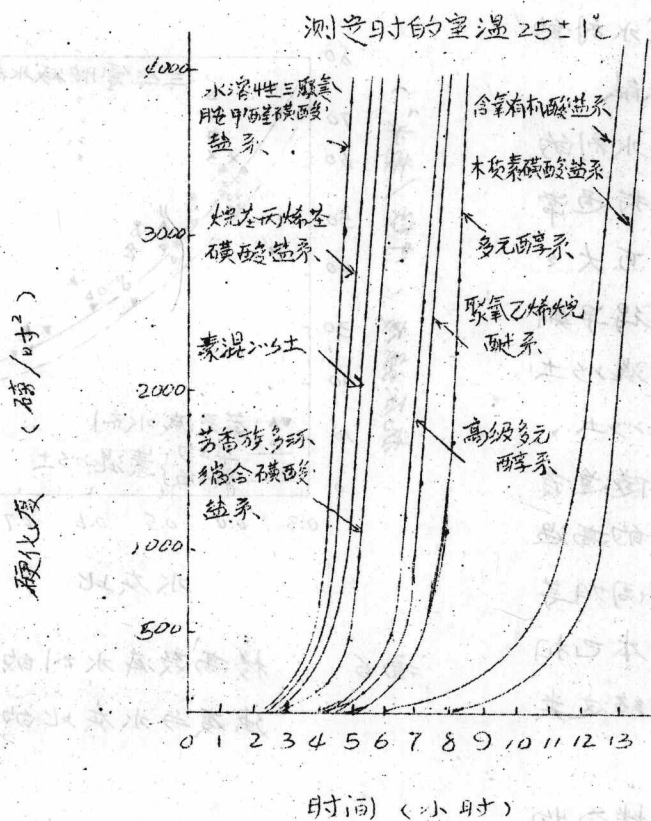


图5 掺有占水泥重量 1% 的各种减水剂的砂浆的凝结时间

5. 减水及水化机理

在一般的掺量范围内，高效减水剂的减水及水化机理与普通减水剂相同。

掺高效减水剂的混凝土强度与水灰比的关系如图6所示。由此可见，掺高效减水剂的混凝土强度仍取决于水灰比，即服从于水灰比法则（阿勃拉姆斯法则）。

四、掺有高效减水剂的 混凝土的性能

利用高效减水剂的减水率高，在保持通常和易性的条件下可大大地降低水灰比，制得早期和后期强度高、收缩小、强度高的混凝土，缩短预应力混凝土、预制构件、桩、隧道管片等混凝土制品的高温养护时间和工艺周期等。这些用途在日本已相当普及。以下介绍这类混凝土的性能。

1. 混凝土拌合物的性能

图7为在混凝土拌合物和易性一定的条件下，具有代表性的高效减水剂的掺量与单位用水量、减水率之间的关系。获得同一坍落度而需的单位用水量随掺量的增加而成反比例直线减少，掺量1.2%时减水率为13%，掺量2.4%时减水率达24%。但据报导：掺有高效减水剂的混凝土的和易性一般随着时间的延长而显著降低，特别是气温低时，坍落度降低更大。图8係混凝土拌合物在运输过程中坍落度下降的实例。

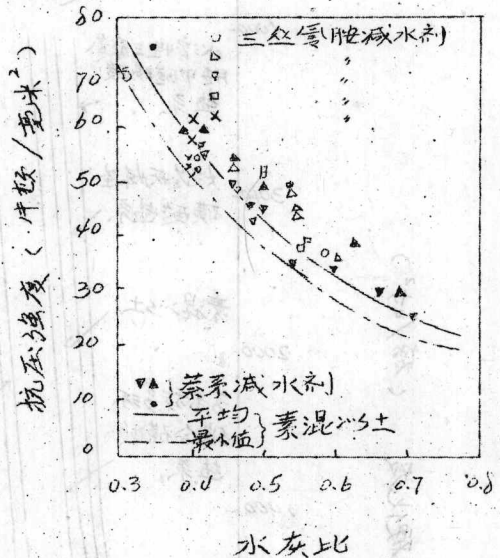
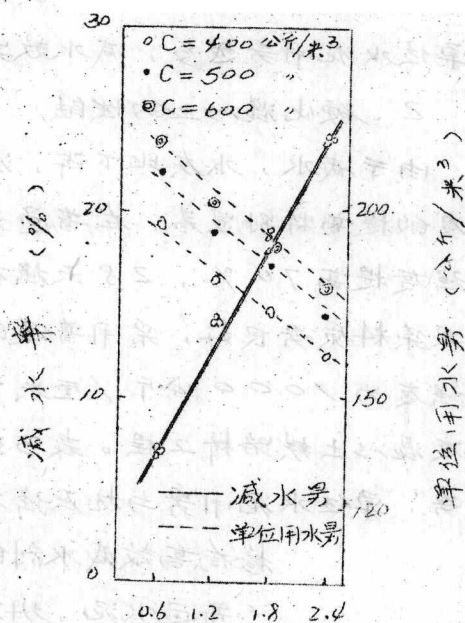
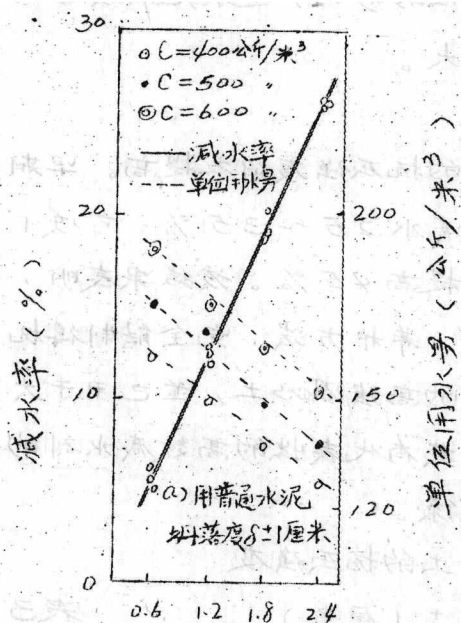


图6 掺高效减水剂的混凝土
强度与水灰比的关系



掺量与水泥重量 %

掺量与水泥重量 %

b) 普通水泥, 坍度 21±2 厘米

图7 高效减水剂掺量与减水率的关系
(聚烷基丙烯基磺酸盐系)

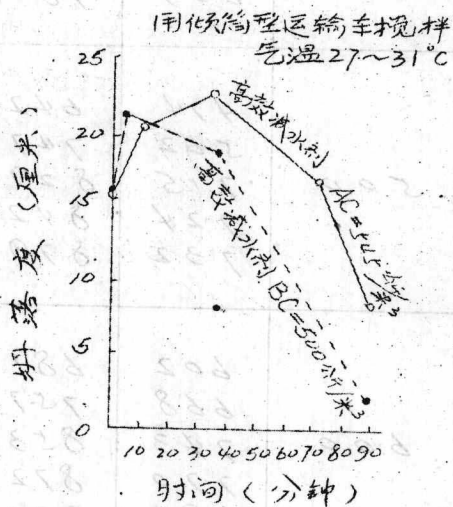


图8 掺高效减水剂的混凝土的坍落度下降

水泥品种和單位水泥用量对減水性的影响，是水泥細度越高，單位水泥用量越多，減水效果也越大。

2. 硬化混凝土的性能

由于減水，水灰比下降，混凝土的抗压强度相应提高。早期强度的提高特别显著，在普通条件下減水 25~35%，可使 1 天强度提高 70%，28 天强度仍可提高 45%。该结果表明，如果集料质量好，采用普通的搅拌、养护方法，完全能制得抗压强度为 1000 公斤/厘米² 左右的高强混凝土，并已用于大跨度混凝土铁路桥工程。表 3 列出了具有代表性的高效減水剂的掺量、單位水泥用量与抗压强度的关系。

掺有高效減水剂的混凝土的抗压强度

(普通水泥，坍落度 8 ± 1 厘米)

表 3

掺量(%) 制成溶液掺入	水灰比 (%)	用水量 (公斤/米 ³)	水泥用量 (公斤/米 ³)	抗压强度(公斤/厘米 ²)	
				7 天	28 天
0	42.5	170	400	352	508
0.6	40.0	160		462	627
1.2	37.3	149		519	700
1.8	34.3	137		632	735
2.4	31.5	126		659	781
0	37.0	185	500	474	642
0.6	35.0	175		562	747
1.2	32.0	160		715	829
1.8	29.6	148		724	842
2.4	27.4	137		732	879
0	33.8	200	600	602	681
0.6	31.7	190		668	757
1.2	29.2	175		743	853
1.8	27.2	163		770	872
2.4	25.3	152		786	920

强度以外的其它物理性能，如干缩、碳化、耐海水性等，也可因减水而得到改善，从而制得优质混凝土。但还存在抗冻性等问题有待今后研究解决。

3. 混凝土的拌制和养护

可采用普通自落式或强制式搅拌机搅拌混凝土，搅拌时间由试验确定。用于预拌混凝土时，由于混凝土拌合物的坍落度下降大，粘度增高，因此有必要着重改善运送车辆的性能及运输时间。

许多研究人员认为，掺有高效减水剂的混凝土进行高温养护不会影响混凝土的质量，目前正在采用压蒸养护或蒸汽养护方法，制备抗压强度达 900 公斤/厘米^2 以上的高强混凝土制品。

五、掺高效减水剂的流动混凝土

采用一般的水灰比，减少单位用水量，在仍保持干硬性混凝土质量的情况下，利用高效减水剂的减水效果来改善、提高混凝土拌合物的和易性，以便不经振捣就完成灌注的混凝土称做“流动混凝土”。该用途的高效减水剂称作“流化剂”。

由于掺有高效减水剂的混凝土拌合物在运输过程中坍落度大大下降，因而采取推迟掺入减水剂时间的方法能增大减水效果。制作流动混凝土一般在按普通方法拌制的干硬性混凝土拌合物运到现场临灌注之前才掺入流化剂，再在搅拌机内高速搅拌 $1 \sim 2$ 分钟，使之流化。但也有在制造厂内将混凝土拌好后，掺入流化剂，使混凝土至临灌注时均保有流动性。

为了改善建筑工程用混凝土的质量，日本自 1975 年起开始使用並出售表 2 而列的专用流化剂。流化剂掺量与混凝土坍落度、抗压强度的关系示于图 9、图 10。流化后的坍落度很快提高，往往在 $30 \sim 60$ 分钟之内即恢复到流化前的水平，施工时应予注意。硬化后混凝土的抗压强度、静弹性模量与不掺流化剂

的相同配比混沙土一样，干缩值一般比普通混沙土小，但与掺流化剂前的相同配比的混沙土的干缩值相等，或稍大一些。

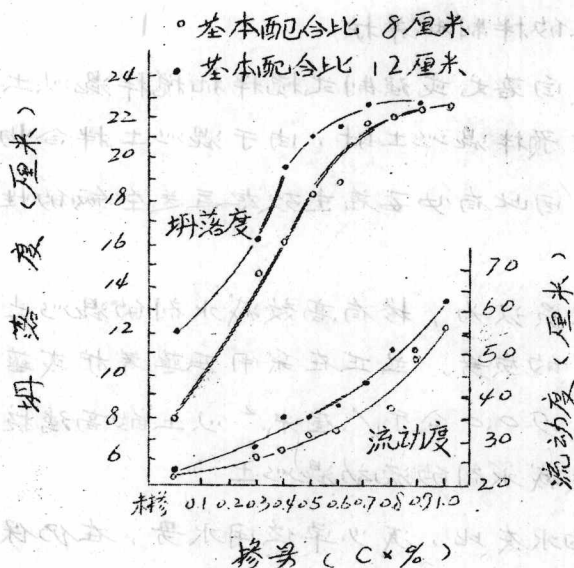


图9 流化剂掺量与混凝土坍落度及流动度的关系

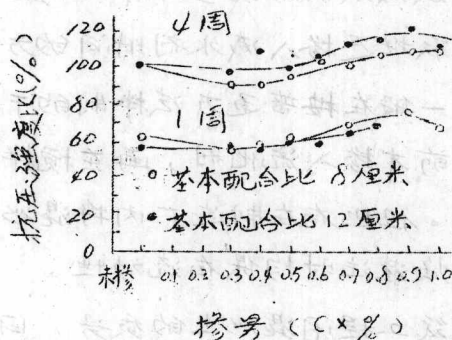


图10 流化剂掺量与混凝土抗压强度比的关系

流动混泥土应用于结构物的历史还很短，制作工艺、质量控制等也存在一些问题，特别是流化剂的性能及使用标准尚未确定，日本建筑学会已着手组织流动混泥土研究委员会，研究制订使用标准的问题。

吴超敏 摘译自日本《工と材料工学》

1978年第3期 32~37页

李世如 校

高效减水剂海弗罗特 (ハイフルート)

日本竹中油脂公司最近研制成功一种名为“海弗罗特”的高效减水剂。其主要成分为烷基芳基磺酸盐缩合物，系高分子阴离子型表面活性剂，为深褐色液体， 20°C 下的比重为 $1.18 \sim 1.22$ ，pH值 $8.0 \sim 10.0$ ，易溶于水，属于日本材料学会“混泥土用化学外加剂标准（草案）”中规定的A型减水剂，可用于至50的混泥土结构物。其搅拌时的标准掺入量为水泥用量的1%，嗣后掺入量为 $0.5 \sim 0.7\%$ 。日本主产用它拌制泵送的流动混泥土，至1977年7月为止，已拌制混泥土90万立方米。

“海井罗特”的特质如下：

1、对混凝土无有害的作用，即使掺入过多，亦不会导致混凝土的不硬化；

2、可在混凝土混合物搅拌后，15~30分钟内掺入，且不影响其减水效果；

3、对于硬性混凝土，其减水率为17%；普通混凝土为21%；

4、泌水率降低70%；

5、干硬性混凝土的28天抗压强度可提高40%，普通混凝土提高50%。

李立龙 摘自日本《コンクリート工学》1977,

No 6, 133~142