

建材情报资料第 7503 号

国外高强混凝土减水剂

国家建委建筑材料科学研究院
技术情报研究所

毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

古为今用，洋为中用。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

高强混凝土用减水剂- β 萘磺酸甲醛缩合物 钠盐是日本花王石碱公司研制的一种表面活性剂——麦地(マイティ, Mighty)。它的特点是: 分散性强, 发泡性低, 加气量少, 无延缓硬化作用。掺入混凝土中可使有效水量减少9~18%, 从而显著地提高混凝土的强度、耐久性、不透水性及和易性, 有利于经济地生产致密的高强混凝土。据称 一般在同一水泥用量的情况下, 强度可增加 30~50%。在早强水泥混凝土中加入1%这种减水剂, 可用低达26.7%的水灰比制备塌落度为 10.8 厘米和易性良好的混凝土, 28天抗压强度达994公斤/厘米²。遵照毛主席关于“洋为中用”的教导, 我们同本院水泥研究所减水剂小组汇编了译文 15篇, 以供读者参考, 有错误之处, 请批评指正。

一九五五年四月

目 录

- 一、混凝土外加剂简介..... (1)
- 二、外加剂..... (5)
- 三、高强混凝土用减水剂的研制..... (8)
- 四、高强混凝土用减水剂的研究 (以多环芳香族磺酸盐系化合物为主) (13)
- 五、水泥分散剂的研究—— β -萘磺酸甲醛缩合物对水泥的分散作用..... (30)
- 六、水硬性水泥混和物用外加剂..... (43)
- 七、高强混凝土用减水剂——麦地150 (49)
- 八、掺减水剂的高强混凝土的性质..... (65)
- 九、 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐各组分的纸上层析分离和分子量的测定..... (76)
- 十、用红外吸收光谱来推断 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐的结构..... (89)
- 十一、 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐的紫外吸收光谱 ... (109)
- 十二、 β -萘磺酸与甲醛初期缩合 (2 核体生成) 的反应速度..... (120)
- 十三、 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐在水溶液中的性质及分散性..... (144)
- 十四、三聚氰胺外加剂对混凝土性能的影响..... (161)
- 十五、混凝土减水剂——普蜀里..... (182)

混凝土外加剂简介

一般较为多量且普遍使用的外加剂，按 ASTM C494 可分为下面五类：

*A*类（减水剂）；*B*类（缓凝剂）；*C*类（促凝剂）；*D*类（减水缓凝剂）；*E*类（减水促凝剂）。

一、加气剂

加气剂是混凝土用表面活性剂的一种，由于表面活性作用，使混凝土在拌合时产生少量微小气泡，主要是用来增加混凝土的流动性和抗冻融性。

表面活性剂，在水溶液中由于电离可分为阴离子活性剂，阳离子活性剂，两性活性剂和非离子活性剂。现在日本的加气剂，阴离子系较多，也有一部分非离子系的表面活性剂。

阴离子系的化学成分有树脂酸盐，烷基苯磺酸盐，烷基磺酸的三乙醇胺酸等。非离子系的以聚氧化乙烯烷基酚醚乙醚为主。

在美国出售的加气剂一般分成七类：

1. 木材树脂的盐类；
2. 合成洗涤剂；
3. 木质磺酸盐类；
4. 石油酸的盐类；
5. 蛋白质物质的盐类；
6. 脂肪酸和树脂酸及其盐类；

7. 磺化碳化氢的有机盐类。

以上几类表面活性剂在混凝土中均属加气型，但其效果和气泡组织的特性因其种类而异。过氧化氢和粉末金属铝可以作为发泡剂使用。

一般说来非离子系表面活性剂的气泡稳定性较差，而多数的阴离子系活性剂由于生成高浓度的钙盐而沉淀，这种沉淀的盐便吸着于气泡膜上，使气泡有稳定的倾向。

加气剂主要用于增加混凝土的耐久性和流动性，但同时，强度会有所减少，通常，强度的减少和加气量成比例。使抗压强度降低15%，使抗折强度降低10%，但这种强度的降低对于多数的混凝土来说，较耐冻融性和水密性的改善要小得多。

二、减水剂

减水剂，历来一般称之为水泥分散剂。其使用时的主要效果，可以使混凝土的单位用水量的减少比用加气剂时要更多。所以通常在性能上是以其减水效果的大小作为基准。

减水剂可分为具有加气减水效果及只具有减水效果两种。

一般使用的减水剂的种类，按其化学成分又可分为下面几种：

1. 木质素磺酸盐及其衍生物；
2. 高级多元醇磺酸盐；
3. 含氧有机酸为主要成分；
4. 烷基烯丙基磺酸盐为主要成分；
5. 聚氧化乙烯烷基醚为主要成分；
6. 多元醇复合体；
7. 芳香族多环缩合物磺酸盐；

8. 水溶性三聚氰酰胺甲醛树脂的磺酸盐；

9. 其它。

其中使用较多的是木质磺酸盐及其衍生物。

最近较引人注目的是一种含气量少，并因特殊的分散效果而显示较大的减水性，且没有过度的缓凝性的减水剂。主要用于制造预制混凝土用的高强混凝土。

使用普通、良好的减水剂，并有适当含气量的减水率，对普通混凝土是12~18%，对加气混凝土大约是4~8%。另外，由于减水作用，使灰水比减少，又因水泥的分散，使水泥的效率增大，因而使强度得到增加。用良好的减水剂，在同一水泥量的情况下强度增加是10~20%，而同一强度时的水泥用量可节省6~12%。

减水剂的效果，因水泥的种类、水灰比、混凝土的温度，外加剂的使用量等条件而异。

三、其它的外加剂

1. 缓凝剂 最典型的是氯化钙 (CaCl_2)，此外，还有几种可溶性氯化物，可溶性碳酸化物和有机化合物的三乙醇胺。

但值得注意的是，由于加了氯化钙会减少混凝土的耐硫酸盐性，同时也容易使混凝土中的各种埋设金属发生腐蚀。

氯化钙还可以和加气剂并用，但在这种情况下，气泡变大，间隔系数也变大。

2. 发泡剂、起泡剂 当采用压蒸处理，制造比重小的气泡混凝土制品时，一般用铝粉作发泡剂。这是由于铝粉在有硷存在时可产生氢气。所加入的铝粉的量通常是水泥用量的0.005~0.2%范围内。但温度越低发泡越难，如在4°C时加的铝粉的量要相当于21°C时的2倍。

当采用预制或现场拌合方式制造时，可以用皂角甙，加水分解的蛋白质，高分子表面活性剂等做起泡剂。

3. 膨胀性掺合料 主要是用来防止由于混凝土的硬化干燥而引起的开裂。

较为大量使用的膨胀性水泥掺合料，在日本有硫铝酸钙系（CSA系）和石灰系两种。前者是以无水硫铝酸钙（ $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ），石灰（ CaO ）和石膏（ CaSO_4 ）为主要成分。由于水化后产生水化硫铝酸钙（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）的针状结晶而膨胀。在美国是把这种系统的膨胀性掺合料和波特兰水泥混合，作为K型膨胀水泥而出售。后者是有效地利用了氧化钙的膨胀力。

接头部位用的薄浆，机械设备基础等锚固用的膨胀掺合料有CSA系和铁粉等，后者是利用了铁粉的生锈而引起的膨胀，最近的研究表明也显著地改善了流动性。

4. 保水剂 保水剂主要是用来防止砂浆中的水外流和减小材料的分离。一般使用的保水剂有石灰类和甲基纤维素类等。

最近也使用了木质素系，把它混入砂浆中增加其保水性，由于作业性的增加，也改善了与基础混凝土的粘着性。

5. 聚合物分散系外加剂 由于水泥混凝土系的抗拉和抗折强度低，且有耐药性，耐磨性，耐冲击性和粘着性低的缺点。为了克服此缺点，可把适量的橡胶胶乳和树脂乳状液加入波特兰水泥中，这样便把聚合物的优越性质付于混凝土和砂浆。这些聚合物砂浆已广泛地使用于铺面材、地板材、防水材、粘着材和防蚀衬里等方面。

6. 防水剂 防水剂一般是用来减小混凝土的吸水性和透水性，提高其水密性。目前作为商品的有无机质系的也有有

机质系的，种类极多。

ACI212委员会把属于此范围的掺合料分成为防湿用掺合料和减少透水性用掺合料。因本来在质量、施工良好的情况下，结构物的混凝土事实上是不透水性，首先关于“防湿”的定义如下。

“防湿”即是防止水浸入到已干燥了的混凝土中去。用于此目的的材料有脂肪酸的盐类，通常是钙和铵的油脂酸盐或油精酸盐，是加气型的，油脂酸丁基盐（有疏水效果，非加气型，以乳状液形式加入）和某些石油制品（矿物油类，沥青乳状液和某些软制地沥青类）。但实际如水灰比在60%以下，养护良好时的空隙少的水泥净浆，防湿剂对其没有什么改良的效果。

所谓“透水性”通常可定义为，在由外部一定水的压力下，通过已饱水后的混凝土试块的水的透过率。前述的防湿用掺合料无减少此透水性的效果。如适量地掺加以烟灰等物质粉末便具有此效果，减水剂等由于减水也间接的有减少总空隙的效果。

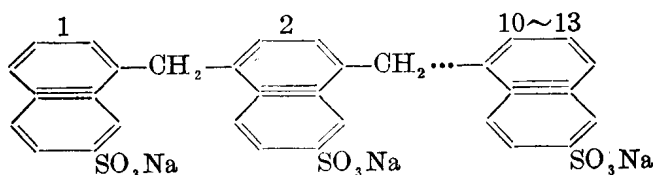
译自日本《工业と制品》No.55, 1973.

外 加 剂

近藤逵一介绍，日本缺乏砂石等材料，但混凝土制品必须尽量做的小些，壁做的薄些，为此必须提高混凝土制品的强度。日本采用外加剂降低混凝土搅拌用水量达到这一目的。日本目前用的外加剂有木质素类（商品名为普蜀里一

Pozzolith) 和 β -萘磺酸盐和甲醛的缩合物(商品名为麦地—Mighty)。

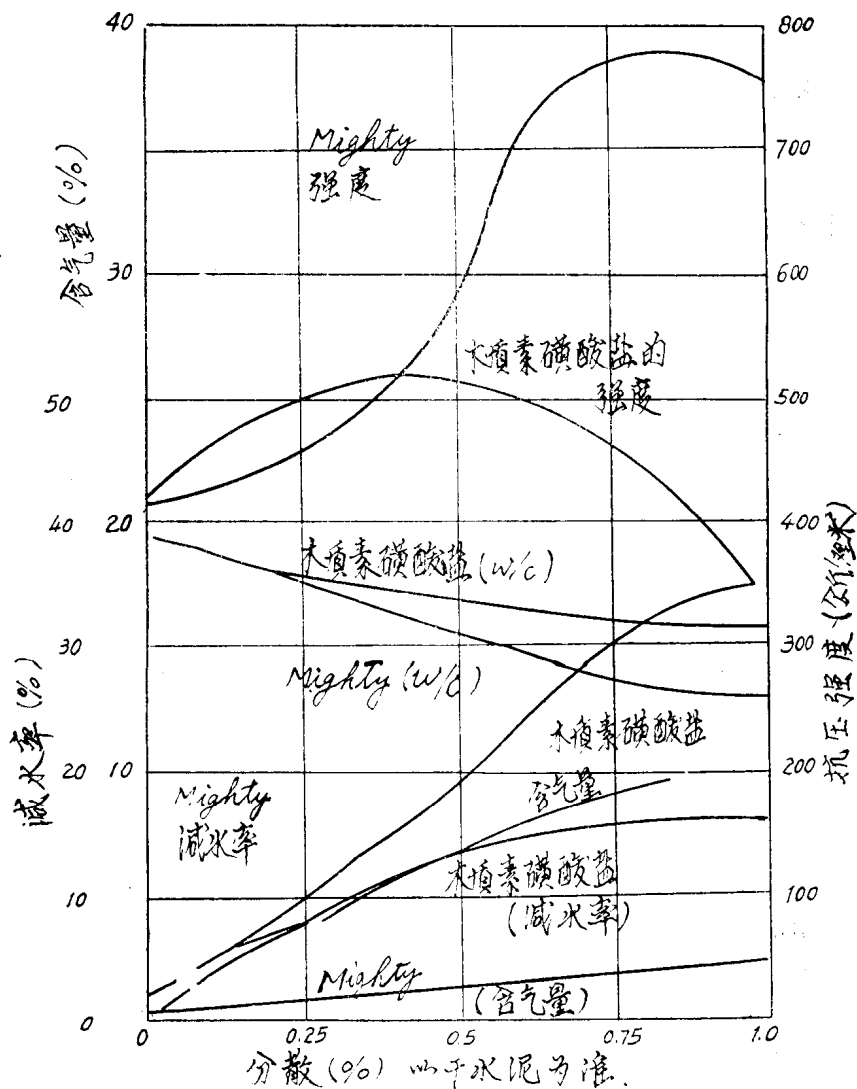
木质素磺酸盐可以从纸浆废液中提取，因此它价格便宜，能起到在稠度不变的情况下，降低水灰比的作用，但它不能将水灰比降低到0.3以下，还有缓凝作用。因此许多国家在研究新的减水剂。德国有商品名为 Melment 的合成树脂，它的性能比木质素好。日本花王石碱公司已研制的麦地减水剂，它是用萘合成的，其分子式如下：



这种减水剂的详细情况，日本还未发表。麦地减水剂的特性是吸附在水泥颗粒的表面，使颗粒不粘结，它吸附在水泥颗粒表面，水分仍能透过进入水泥颗粒内部，其成分不含使水泥缓凝的OH及其它有害基团。它的分散性很强，可使混凝土水灰比减少到0.25或更低，而保持较好的流动性，搅拌时不带入空气，因此混凝土很致密，早期和后期强度都很高。用同一种水泥配制混凝土，用木质素为外加剂，混凝土强度为500号。而采用麦地为外加剂时，混凝土强度可达800号。木质素和麦地外加剂性能比较见附图。

对木质素的改性途径，可降低其糖分含量，糖分对缓凝有利。要提高早期强度可加 CaCl_2 。

美国已从日本引进麦地外加剂的生产技术。美国在高速公路建设中使用它，保证了负荷越来越大的公路的耐久性，因而节约了维修费。日本在高强度桩方面使用它，由于桩的



附图 含有麦地或木质素磺酸盐的混凝土的性质

水泥含量: 440公斤/米³

W/C: 39%(普通), 塌落度: 5.5±1.0;

S/A: 36.3%(麦地), 34.3%(木质素磺酸盐);

集料的大小: 最大粒径25毫米

强度提高了，可以节约材料。

外加剂的使用以现场配制较好，和熟料同时粉碎，虽有一定的助磨作用，但有时用户不了解情况，在使用时可能造成混乱。日本采用了现场配制法。

美国把加气剂（AE剂）和熟料同时粉碎，对防止风化起一定作用。英国为了防止水泥风化，加入硬脂酸，从而使水泥带泡，三丁磷酸盐和辛醇类乳浊剂可以消泡，对木质素的效果如何尚不清楚。除此，加拿大和印度也对木质素做了研究。

摘自“日本窑业访华代表团技术座谈第三组（近藤连一）
技术总结资料”1974年11月

高强混凝土用减水剂的研制

一、日本高强混凝土发展概况

日本超高强混凝土（抗压强度800公斤/厘米²以上）的历史始于1940年。当时用高压脱水法，制得水灰比小的混凝土，抗压强度达1,000公斤/厘米²以上。

这项研究，引起了许多人注意。但在后来很长的一段时间里，由于土木和建筑一般不要求高强度，未得到普及。

但在最近4、5年间，超高强混凝土制品很快引起了人们的注意。特别是混凝土桩制造业，认为高强混凝土允许应力大，耐冲击性强。尤其是水灰比极低，接近于理论硬化

需水量26%，因此预期它的结构将是致密的，不透水性、耐久性和耐药性都好，空气量越低，抗冻融性越强，蠕变和干缩也小，作为一种新型结构材料，随着压蒸法的普及，生产量将急剧增长。

1965年用压蒸法可使钢筋混凝土桩的抗压强度达到400公斤/厘米²以上，1966年用压蒸法使预应力混凝土桩的抗压强度普遍达到700公斤/厘米²左右。

接着，1969年制成抗压强度800~1,000公斤/厘米²的超高压蒸气养护混凝土桩。从1971年的销售情况看，钢筋混凝土桩约为180万吨/年（比1970年减少20.2%），预应力混凝土桩310万吨/年（比1970年增加2.6%），压蒸混凝土桩110万吨/年（比1970年增加141%）。另外，从总的构成比例来看，则如表1所示。钢筋混凝土桩的比例缩小，而压蒸混凝土桩则显著增加。由此可知，在混凝土桩制造业中，混凝土的高强度化是多么激烈。由钢筋混凝土桩向压蒸混凝土桩转变的趋势目前还在继续下去。

混凝土桩售量比例（%）

表 1

年 份	钢筋混凝土桩	预应力混凝土桩	压蒸混凝土桩
1969	39.4	52.7	7.9
1971	30.0	51.6	18.4
1972	29.0	47	24

因超高强混凝土的强度与铁相近，所以不仅在水泥的二次制品中，就是作为新型结构材料，在大型桥梁和高强路面等土木建筑方面都是引人注目的。

二、高强混凝土用减水剂的研制 及其使用效果

制备高强混凝土的方法有:

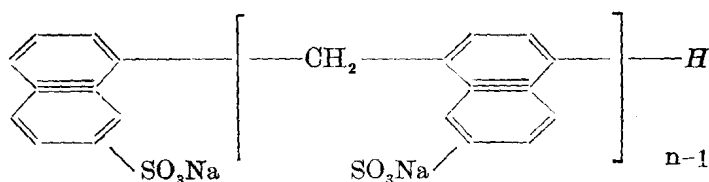
1. 高压脱水;
2. 掺入二氧化硅粉末, 然后在高温高压下生成托勃莫来石;
3. 用减水剂减少需水量。

但掺用减水剂的方法最易实行。为此目的, 减水剂必须分散力强, 能大幅度减少需水量, 使水灰比降到30%以下, 而且要保证和易性。用以前的木质素系的分散剂, 若水灰比降到30%以下, 制出的混凝土流动性差, 不能保证自由浇灌。另外, 在这过程中, 不得发生加气作用、缓凝作用和腐蚀钢筋的作用, 这也是很重要的要求。但是木质素系减水剂不能满足这些要求。特别是采用压蒸法时, 热稳定性也成为问题, 木质素在这方面也是不能令人满意的。

1962年作者研制了以 β -萘磺酸钠甲醛缩合物为主要成分的水泥分散剂(商品名为麦地—マイテイ), 能满足这些要求, 但一般土木和建筑不要求高强度, 故难以推广。直到1965~1966年, 日本大同混凝土公司制造预应力混凝土桩时采用了这种外加剂, 自此逐渐被主要的水泥二次制品制造商所采用。

作者的基础研究表明, β -萘磺酸甲醛缩合物并不象以前所认为的那样以2核体为主要成分, 而是具有如下结构式的一系列核体数不同的聚烷烯丙基磺酸同族混合物, 而且还查明了在分散机理上有两个方面, 对于象分散染料的含 π 电子系的有机粉末, 它是通过单核体和多核体($n \geq 5$)的相互

作用引起分散的。另外，对于锌白和水泥这类无机粉末，高分子性则起有效作用， n 越大，分散性越强。



作为水泥分散剂，最好 $n = 10 \sim 13$ ，根据这种见解，现已进行工业生产了。图 1 表示这种减水剂与其它分散剂分散性能的比较。

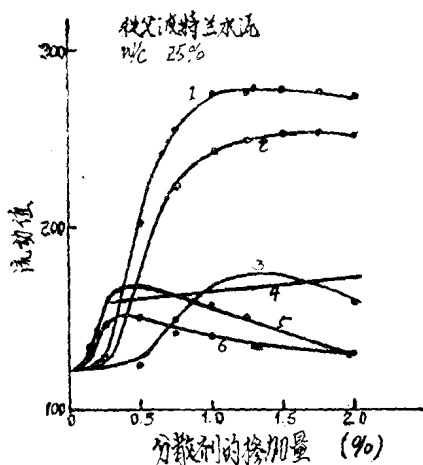


图 1 水泥分散剂的分散性

1— β -萘磺酸甲醛高缩合物钠盐；2—杂酚油磺酸；3—三聚氰胺树脂磺酸钠；4—葡萄糖；5—木质素磺酸钠；6—聚氧化乙烯醛乙醚

把 0.25~1.5% 的这种减水剂掺入水泥中，把水灰比减低到表 2 所列数值，就能制得强度如表 2 中目标强度一项所

不同目标强度时的水灰比

表 2

目 标 强 度 (公斤/厘米 ²)	700	800	900	1000
普通波特兰水泥	34.1%	30.1%	27.0%	24.4%
早强波特兰水泥	36.8%	31.9%	28.2%	25.3%

用减水剂“麦地100”制得的混凝土抗压强度

表 3

(用秩父牌早强水泥, 塌落度 8 ± 1 厘米)

按固体计“麦地 100”掺入量 (%)	水 灰 比 (%)	砂和集 料之比 (%)	用 水 量 (公斤/米 ³)	水泥用量 (公斤/米 ³)	塌落度 (厘米)	抗压强度 (公斤/厘米 ²)	
						7 天	28天
0	43.8	38.8	175	400	6.0	465	548
0.25	40.8	39.9	163		7.2	513	589
0.5	38.0	40.8	152		8.3	558	652
0.75	36.0	41.5	144		8.5	669	755
1	34.3	42.0	137		7.8	677	774
0	38.0	34.0	190	500	6.0	529	601
0.25	35.4	35.5	177		5.8	571	651
0.5	33.0	36.6	165		7.8	652	734
0.75	31.2	37.5	156		8.0	718	843
1	29.6	38.2	148		9.2	738	862
0	34.2	28.0	205	600	8.1	552	643
0.25	31.8	30.4	191		8.3	605	779
0.5	29.7	31.9	178		7.5	750	854
0.75	28.0	32.9	168		7.8	839	912
1	26.7	33.2	160		8.2	858	970

列的高强混凝土。

用“麦地”减少用水量后, 混凝土水灰比与28天强度之间的关系, 若用早强波特兰水泥或普通波特兰水泥, 以

蒸汽养护*的混凝土抗压强度

表 4

麦地掺入量 (%)	水灰比 (%)	砂率 (%)	用水量 (公斤/米 ³)	水泥用量 (公斤/米 ³)	塌落度 (厘米)	抗压强度 (公斤/厘米 ²)		
						1 天	3 天	5 天
0	28.6	27.1	200	700	2.3	547	667	670
0.85	21.4	27.6	150	700	3.0	705	891	1023

* 养护条件：预养期 4 小时，在 70°C 下养护 2 小时，静置冷却 18 小时后测一天强度，然后在水中养护 24 小时，在 85°C 下养护 2 小时，静置冷却 22 小时后测 3 天强度。在水中养护 1 天，并在 85°C 下蒸汽养护 2 小时，静置冷却 22 小时后测 5 天强度。

600~700 公斤/米³的水泥用量，25% 的水灰比，根据所要求的塌落度加适量的减水剂“麦地”，则可制得和易性好的混凝土，其强度约为 1,000 公斤/厘米²。至于其它目标强度，在表 3 中还列出了实验实例。另外，用蒸汽养护达到超高强度的例子列于表 4。

译自日本《セラミックス》1973.No7, 549~550

高强混凝土用减水剂的研究（以多环芳香族磺酸盐系化合物为主）

一、前 言

最近在混凝土桩的制造中，采用了抗压强度达 800~1,000 公斤/厘米² 的高强混凝土，同时也正在探讨将这种高强混凝土用于大型桥梁的设计和施工。特别引人注意的是目