

何廷树 主编

混凝土外加剂

HUNNINGTU WAIJIAJI

8.042



陕西科学技术出版社

混凝土外加剂

主 编 何廷树
副主编 詹美州 伍勇华
主 审 王福川



陕西科学技术出版社

内容提要

本书系统地介绍了混凝土外加剂的研究应用现状及理论基础;详细地介绍了减水剂、引气剂与引气减水剂、缓凝剂与缓凝减水剂、速凝剂与早强剂、膨胀剂、泵送剂、防水剂、防冻剂等外加剂的组成、生产工艺、技术性能、作用机理,对混凝土性能的影响及其工程应用的基本知识;扼要介绍了阻锈剂、养护剂等9种外加剂的基本性能及用途;简要论述了外加剂与水泥的适应性及其影响因素和改善措施。书中附录介绍了外加剂检验抽样方法及技术性能指标。

本书可作为土木工程、建筑材料及其相关专业的本科生、研究生的教学用书,也可供土木工程设计、混凝土生产与施工、外加剂研究、生产与应用等科技人员,以及工程管理、监理人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

混凝土外加剂/何廷树等编著. —西安:陕西科学技术出版社, 2003.4
ISBN 7-5369-3634-6

I.混… II.何… III.混凝土—助剂
IV. TU528.042

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第027806号

出版者	陕西科学技术出版社 西安北大街131号 邮编710003 电话(029)7211894 传真(029)7218236 http://www.snstp.com
发行者	陕西科学技术出版社 电话(029)7212206 7260001
印刷	西安建筑科技大学印刷厂
规格	787mm×1092mm 16开本
印张	16.5
字数	410千字
版次	2003年8月第1版 2003年8月第1次印刷
定价	22.00元

(如有印装质量问题,请与承印厂联系调换)

前 言

混凝土外加剂是除水泥、水、砂、石以外的水泥混凝土的第五组分。品种多样、性能优异的各种外加剂的广泛使用，扩大了混凝土的用途，不断地满足了现代建筑技术对混凝土性能和质量提出的越来越高的要求。正确选择和使用不同品种的外加剂，不但可以节约水泥，降低混凝土综合成本，而且可以大幅度提高混凝土的工作性、匀质性、稳定性、强度和耐久性，使混凝土向轻质、高强、耐久、经济、节能、绿色等方向不断发展。因此，混凝土外加剂的生产和应用技术已成为混凝土向高新技术领域发展的关键技术。

混凝土外加剂技术的快速发展，对从事建筑业者所掌握的外加剂知识提出了越来越高的要求。本书结合作者从事外加剂教学和科研的多年经验，参考大量有关外加剂方面的论文、论著以及标准规范，内容力求层次分明，推陈出新。一方面注重讲清外加剂的基础理论和各种外加剂的组成、性能、作用机理及对混凝土性能的影响等基础知识，另一方面着力于介绍外加剂的工程应用、应用技术要点，外加剂的抽样检验方法及标准规范中各项指标的具体含义，从而为培养学生独立分析和解决工程问题打下良好基础。

本书由西安建筑科技大学何廷树主编，詹美州、伍勇华为副主编。王福川为主审。何廷树负责全书统稿。各章节编写人员如下：何廷树（第2章、第3章、第4章、第12章）；王福川（第1章、第10章）；詹美州（第8章、第11章第1节、2节、3节）；伍勇华（第6章、第9章）；尚建丽（第7章、第11章第4节、5节、6节）；郭刚（第5章）；杨晓东（第11章第7节、8节、9节）；南峰（附录1、附录2）。

限于编者水平，不妥之处在所难免，谨请读者批评指正。

编 者
2003年7月

目 录

第 1 章 绪 论	(1)
第 1 节 外加剂的发展概况与前景	(1)
第 2 节 外加剂的定义与分类	(4)
第 3 节 外加剂的作用	(6)
第 4 节 外加剂的发展趋势	(8)
第 2 章 混凝土外加剂的理论基础	(12)
第 1 节 物质的表面性质	(12)
第 2 节 表面活性剂	(24)
第 3 节 水泥颗粒的分散与凝聚	(31)
第 4 节 混凝土拌合物的流变特性	(34)
第 3 章 减水剂	(40)
第 1 节 概述	(40)
第 2 节 减水剂的作用机理	(41)
第 3 节 减水剂对混凝土性能的影响	(44)
第 4 节 普通减水剂	(49)
第 5 节 高效减水剂	(54)
第 4 章 引气剂与引气减水剂	(66)
第 1 节 概述	(66)
第 2 节 引气剂的种类	(67)
第 3 节 引气剂的作用机理	(69)
第 4 节 混凝土的含气量及气泡分布特征	(72)
第 5 节 引气剂对混凝土性能的影响	(76)
第 6 节 引气减水剂	(78)
第 7 节 引气剂及引气减水剂的工程应用及技术要求	(81)
第 5 章 缓凝剂与缓凝减水剂	(84)
第 1 节 概述	(84)
第 2 节 缓凝剂和缓凝减水剂的种类	(84)
第 3 节 缓凝剂作用机理	(92)
第 4 节 缓凝剂及缓凝减水剂对混凝土性能的影响	(94)
第 5 节 缓凝剂与缓凝减水剂的工程应用	(100)
第 6 章 速凝剂与早强剂	(103)
第 1 节 概述	(103)
第 2 节 速凝剂	(108)

第3节	早强剂	(112)
第4节	早强减水剂	(120)
第7章	膨胀剂	(121)
第1节	概述	(121)
第2节	膨胀剂的种类及性能	(121)
第3节	膨胀剂对混凝土性能的影响	(129)
第4节	膨胀剂的工程应用	(135)
第8章	泵送剂	(141)
第1节	概述	(141)
第2节	泵送混凝土的特性	(142)
第3节	泵送剂	(148)
第4节	泵送混凝土的施工	(151)
第5节	泵送混凝土的质量控制	(160)
第9章	防水剂	(162)
第1节	概述	(162)
第2节	防水剂的分类	(163)
第3节	防水剂的作用机理	(164)
第4节	防水剂对混凝土性能的影响	(168)
第5节	防水剂的工程应用	(169)
第10章	防冻剂	(170)
第1节	水泥混凝土在负温下的硬化	(170)
第2节	混凝土冬期施工	(172)
第3节	混凝土防冻剂	(177)
第4节	防冻剂对混凝土性能的影响	(187)
第5节	防冻剂在工程中的应用	(189)
第11章	其他外加剂	(191)
第1节	阻锈剂	(191)
第2节	养护剂	(194)
第3节	增粘剂	(197)
第4节	脱模剂	(200)
第5节	碱-骨料反应抑制剂	(204)
第6节	减缩剂	(206)
第7节	加气剂	(209)
第8节	消泡剂	(214)
第9节	泡沫剂	(219)
第12章	外加剂与水泥的适应性及其改善措施	(224)
第1节	概述	(224)
第2节	外加剂与水泥的适应性概念	(224)
第3节	外加剂与水泥适应性的影响因素	(225)

第4节 外加剂与水泥适应性的改善措施	(229)
附录1 混凝土外加剂检验抽样方法	(235)
1. 抽样检查的基本概念	(235)
2. 抽样方法简介	(235)
3. 样品处理	(236)
4. 混凝土外加剂取样数量及批量	(237)
5. 混凝土外加剂试样处理及留样要求	(237)
6. 混凝土外加剂检验类型	(237)
7. 混凝土外加剂检验结果的判定规则	(240)
附录2 混凝土外加剂的技术性能指标	(241)
1. 混凝土外加剂性能检测有关规定	(241)
2. 混凝土外加剂的技术性能指标	(242)
2.1 混凝土减水剂、早强剂、缓凝剂、引气剂	(242)
2.2 混凝土泵送剂	(245)
2.3 混凝土防冻剂	(246)
2.4 混凝土膨胀剂	(248)
2.5 混凝土速凝剂	(250)
2.6 砂浆、混凝土防水剂	(251)

第1章 绪 论

当21世纪到来的时候,我国水泥产量已达5.97亿t,混凝土用量达20亿m³以上。在土木工程用的结构材料中,混凝土的用量之大,范围之广是其他任何材料所不能取代的。化学外加剂作为混凝土组成材料的第五组分,在混凝土技术发展的历程中所起到的里程碑式的巨大作用,已得到世人的公认。

第1节 外加剂的发展概况与前景

在建筑材料中掺用化学物质的历史可以追溯到很久以前。据历史记载,公元258年曹操曾将植物油加入灰土中建造了铜雀台;宋代将糯米汁加入石灰中修造了和洲城墙;清朝乾隆年间曾用糯米汁、石灰和牛血建造了永定河堤。糯米汁、植物油、牛血就是古代的化学外加剂。

19世纪30年代,美国E·W·斯克里彻取得了用亚硫酸盐纸浆废液改善混凝土和易性,提高强度和耐久性的专利,拉开了现代混凝土外加剂的序幕。1948年我国华北窑业公司引进美国文沙引气剂,命名为长城牌引气剂,并成功应用于天津新港工程。20世纪50年代我国在工程中开始应用自己生产的松香热聚物和松香皂类引气剂、亚硫酸盐纸浆废液塑化剂以及氯盐类防冻剂。1962年日本服部健一博士研制成功聚合度为10的萘磺酸盐甲醛缩合物并取得了专利权,这就是一直沿用至今的萘系高效减水剂。1964年日本花王石碱公司将该产品正式命名为“麦地”(MT-150)高效减水剂,并作为商品出售。同年,联邦德国研制成功三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物高效减水剂,命名为“美尔门脱”,并用这种减水率高达25%以上的减水剂,成功配制了坍落度达200mm以上的流态混凝土。

我国20世纪70年代末首先将用于染料工业的分散剂NNO用于混凝土中。之后,清华大学等单位合成了我国的萘磺酸盐甲醛缩合物高效减水剂NF。至今,萘系高效减水剂已形成诸多品牌,如FDN, UNF, NF等,它是我国高效减水剂的最主要品种,约占减水剂的80%以上。这一时期,木质素磺酸盐减水剂(主要是木钙和木钠)成为普通型减水剂的主要品种。据中国混凝土外加剂协会统计,2000年我国减水剂产量已达25万t。

在混凝土减水剂蓬勃发展的带动下,在商品混凝土飞速发展的推动下,我国已形成了混凝土外加剂的完整体系,除减水剂之外,尚有泵送剂、引气剂、早强剂、防冻剂、防水剂、速凝剂、缓凝剂以及膨胀剂等。这些各具不同功能的外加剂,满足了各种土木工程的不同需要,为混凝土的技术进步以及提高工程质量,作出了巨大贡献。

为了规范外加剂的生产与应用,保证外加剂的质量,我国从20世纪80年代开始,陆续制定了一系列外加剂技术规范,主要有:《混凝土外加剂》(GB8076-1997)、《混凝土外加剂应用技术规范》(GBJ50119-2003)、《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB8077-2000)、《混凝土泵送剂》(JC473-2001)、《砂浆、混凝土防水剂》(JC474-1999)、《混凝土防冻

剂》(JC475-1992)、《混凝土膨胀剂》(JC476-2001)和《混凝土速凝剂》(JC477-1992)等。这些规范的不不断修订并正确贯彻,保证了混凝土技术的不断进步和质量的不断提高。

混凝土外加剂在短短半个多世纪里得到了飞速发展,取得了令世人瞩目的成就。那么,在21世纪里,外加剂的发展前景如何呢?只要我们稍加分析,就会对混凝土外加剂的重要性及发展前景建立起更大的信心。

众所周知,世界人口从1925年的20亿发展到20世纪末的60亿,根据联合国权威部门预测,到2025年,世界人口将增长到80亿!而地球表面的三分之二是海洋,陆地面积的四分之三是丘陵山地。最适宜人类居住的当然是气候温和、水源充足的平地。但是,在25年内增加20亿人口,需要大量的土地种植粮食和蔬菜,所以解决人类的居住问题只有向高空、向海洋、向山地要面积,而不可能以牺牲大量耕地来换取居住面积的增加。这无一不需要大量的混凝土建筑材料,尤其是可提高混凝土耐久性、强度等级,以满足建筑物向高空、大跨度发展需要的混凝土外加剂。

在众多建筑材料中,作为用量最大、能耗最低、适用范围最广、耐久性最好的混凝土,其地位是其他任何材料所难以取代的;钢材不仅能耗高,而且易锈蚀,维护费用极高;木材由于生长周期过长,易燃以及物理力学性能方面的缺陷,尤其是为了保护生态环境,不可能大量采伐木材作为主要建筑材料;高分子材料则因其刚度低、易老化、不耐高温作用等使其应用受到了限制。所以混凝土及其必备的外加剂在改善和满足人类居住条件方面,将大有用武之地。

随着人口的增长以及对物质文明要求的提高,大型基础设施工程、大跨度桥梁工程、海上采油平台、大型水电站、大型地下建筑以及高速公路、超高速铁路、机场的建设等都将进一步发展。这些工程都离不开寿命可达几百年甚至上千年的、满足快速施工要求的大流动性高性能混凝土。外加剂正是配制高性能混凝土的不可或缺的组分。

保护生态,走可持续发展之路是人类的共识,这就要求建筑材料的生产要节约能源、节约资源、可再生利用并保护环境。众所周知,水泥是混凝土中惟一高能耗、高污染的材料,粉煤灰、矿渣等都是污染环境的工业废弃物。每生产1t水泥熟料,约消耗1.3t的石灰石,0.3t的粘土,并排放1t左右的CO₂,消耗标准煤130kg(新型干法窑)。为此,世界各国都在大力发展高性能混凝土技术。所谓高性能混凝土是以高耐久性、高工作性为基本特征的混凝土。科学研究表明,在混凝土中尽量减少水泥用量,同时掺用外加剂和粉煤灰或矿渣等矿物掺合料是实现混凝土高性能化的基本保证。因此,高性能混凝土是绿色混凝土、生态混凝土,而外加剂则是配制高性能混凝土的重要技术保障。

混凝土还因消耗大量砂石自然资源而危及环境保护,为此,国内外均非常重视废弃旧混凝土、碎砖混凝土、矿渣及全矿渣混凝土的研究,而以废弃混凝土块、碎砖、矿渣块(或矿渣砂)取代天然砂石作再生混凝土的骨料,由于其密度小,吸水率大等原因,则必须同时掺用化学外加剂才能保证再生混凝土的工作性能。

在供人类所用的能源中,煤电、油电和核电均是以消耗地下矿产资源为代价而得来的,是一种不能再生的资源,而且对大气和水质等人类生存的环境均会造成污染,而只有水电是一种取之不尽,用之不竭的可再生的洁净能源。

我国是世界上水电资源最为丰富的国家,可开发的水电资源约3.78亿kW,到2000年底已开发水电资源为7.68亿kW,为可开发总量的20%,还有80%的水电资源有待开发。

水电站的主要建、构筑物包括大坝、水库、发电厂和输变电系统。其中大坝多为混凝土

坝,其混凝土用量极大,20世纪50年代建造的新安江水电站,坝高102m,混凝土用量175万 m^3 ;而目前在建的三峡水电站,大坝高183m,混凝土用量达3000万 m^3 。

我国有12个大的水电发展基地,有金沙江、雅砻江、大渡河、乌江、长江上游、澜沧江、红水河、黄河上游及中游的北干流、湘西、东北等。近十年间将开发兴建的大型水电混凝土工程如表1.1所示。

水电行业是我国最早研制、生产并推广应用混凝土外加剂的行业,也是100%采用外加剂的建筑行业。该行业混凝土使用量大,应用方式集中,为外加剂的应用提供了十分有利的条件和前景。

由上述可见,混凝土外加剂是21世纪的朝阳工业,一个品种更加齐全,技术更为先进,规模更为宏大的外加剂发展前景正展现在我们面前。

表 1.1 近十年间将兴建的大型水电混凝土工程

工程名称	装机(万kW)	省 份	可能的设计单位
小 湾**	420	云 南	中国水电建设总公司昆明水电勘测设计院
糯扎渡**	550	云 南	中国水电建设总公司贵阳水电勘测设计院
学 洪*	150	云 南	中国水电建设总公司中南水电勘测设计院
向家坝**	600	云 南	
洪家渡	54	贵 州	中国水电建设总公司贵阳水电勘测设计院
思 林	84	贵 州	
引子渡	24	贵 州	
三板溪*	100	贵 州	
浮洛渡**	1200	四 川	中国水电建设总公司成都水电勘测设计院
虎跳峡*	280	四 川	
瀑布沟**	330	四 川	
锦屏一级**	330	四 川	
瓦屋山	24	四 川	
紫坪铺	69.7	四 川	
龙 滩**	402	广 西	
恶 滩	40	广 西	
拉西瓦**	372	青 海	中国水电建设总公司西北勘测设计院
公仙峡*	150	青 海	
积石峡*	100	青 海	中国水电建设总公司西北勘测设计院
龙 口	50	山 西	北京勘测设计院
西龙池*	120	山 西	
碛 口*	180	山 西	
吉林台	46	新 疆	

续表

工程名称	装机(万 kW)	省 份	可能的设计单位
大柳树*	174	宁 夏	水利部松辽委东北水电勘测设计院
呼和浩特*	100	内 蒙	
双 沟	28	吉 林	
尼尔基	25	黑龙江	中国水电建设总公司北京勘测设计院
荒 沟*	120	黑龙江	
蒲石河*	120	辽 宁	
板桥峪*	120	北 京	中国水电建设总公司北京设计院
张河湾*	100	河 北	中国水电建设总公司北京设计院
水布垭*	160	湖 北	长江设计院
姚家坪	—	湖 北	
涇天河	—	湖 南	中国水电建设总公司中南勘测设计院
洮 水	88	湖 南	湖南省水电勘测设计院
江 垭	30	湖 南	
洪 江	22.5	湖 南	
碗 米	24	湖 南	
泰 山*	100	山 东	江苏省水电勘测设计院
琅琊山	60	安 徽	
响水涧*	100	安 徽	
铜管山*	120	江 苏	中国水电建设总公司华东勘测设计院
桐 拍*	120	浙 江	中国水电建设总公司华东勘测设计院
滩 坑	60	浙 江	
街 面	30	福 建	

注：* 100kW 以上为大型水电工程；** 300 万 kW 以上为特大型水电工程。

第 2 节 外加剂的定义与分类

1. 外加剂的定义

混凝土外加剂是在拌制混凝土过程中掺入的，并能按要求改善混凝土性能的，一般掺量不超过水泥质量 5% 的物质。

混凝土外加剂在拌制混凝土过程中，可以与拌合水一起掺入拌合物，也可以比拌合水滞后掺入。研究认为，滞后掺入可以取得更好的改性效果。根据需要，外加剂也可以在从混凝土搅拌到混凝土浇筑的过程中，分几次掺入，以解决混凝土拌合物流动性的经时损失问题。

混凝土外加剂不包括在水泥生产过程中掺入的助磨剂等物质。

混凝土外加剂的掺量从万分之几至百分之几。除混凝土膨胀剂、防冻剂等少数外加剂以外,大部分掺量都在2%~3%之内。

外加剂的掺量,一般情况下以水泥质量的百分比计,但在高性能混凝土中,应以胶凝材料总用量的百分比掺用。

每种外加剂按其具有一种或多种功能给出定义,并根据其主要功能命名。复合外加剂具有一种以上的主要功能,按其一种以上主要功能命名。

混凝土外加剂可以用于水泥砂浆或水泥净浆中,其主要作用与掺入混凝土中所起作用相同。

主要混凝土外加剂的名称及定义如下:

(1) 减水剂:在混凝土坍落度基本相同的条件下,能减少拌合用水量的外加剂。减水率 $\geq 5\%$ 的减水剂为普通减水剂;减水率 $\geq 10\%$ 的减水剂为高效减水剂。

(2) 早强剂:可加速混凝土早期强度发展的外加剂。

(3) 缓凝剂:可延长混凝土凝结时间的外加剂。

(4) 引气剂:在搅拌混凝土过程中能引入大量均匀分布、稳定而封闭的微小气泡的外加剂。

(5) 早强减水剂:兼有早强和减水功能的外加剂。

(6) 缓凝减水剂:兼有缓凝和减水功能的外加剂。

(7) 引气减水剂:兼有引气和减水功能的外加剂。

(8) 防水剂:能够降低混凝土在静水压力下的透水性的外加剂。

(9) 阻锈剂: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。

(10) 加气剂:混凝土制备过程中因发生化学反应,产生气体,而使混凝土中形成大量气孔的外加剂。

(11) 膨胀剂:能使混凝土产生一定体积膨胀的外加剂。

(12) 防冻剂:能使混凝土在负温下硬化,并在规定时间内达到足够防冻强度的外加剂。

(13) 泵送剂:能改善混凝土拌合物泵送性能的外加剂。

(14) 速凝剂:能使混凝土迅速凝结硬化的外加剂。

2. 外加剂的分类

2.1 按主要功能分类

(1) 改善混凝土拌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。

(3) 改善混凝土耐久性的外加剂:包括减水剂、引气剂、防冻剂、防水剂和阻锈剂等。

(4) 改善混凝土其他性能的外加剂:包括加气剂、膨胀剂、着色剂等。

2.2 按化学成分分类

(1) 无机物外加剂:包括各种无机盐类、一些金属单质和少量氢氧化物等。如早强剂中的 CaCl_2 和 Na_2SO_4 ;加气剂中的铝粉;防水剂中的氢氧化铝等。

(2) 有机物外加剂:这类外加剂占混凝土外加剂的绝大部分。种类极多,其中大部分属于表面活性剂的范畴,有阴离子型、阳离子型、非离子型表面活性剂等。如减水剂中的木质素磺酸盐、萘磺酸盐甲醛缩合物等。有一些有机外加剂本身并不具有表面活性作用,但却可作为优质外加剂使用。

(3) 复合外加剂：适当的无机物与有机物复合制成的外加剂，往往具有多种功能或使某项性能得到显著改善，这是“协同效应”在外加剂技术中的体现，是外加剂的发展方向之一。

第 3 节 外加剂的作用

1. 改善混凝土拌合物的性能

在改善混凝土拌合物性能方面，外加剂主要有以下作用：

- (1) 在和易性不变条件下减少用水量，或用水量不变条件下大幅度提高和易性；
- (2) 提高拌合物的粘聚性和保水能力；
- (3) 减小拌合物坍落度的经时损失；
- (4) 延长或缩短拌合物的凝结时间；
- (5) 提高拌合物的可泵性，减少泵阻力；
- (6) 提高拌合物的含气量；
- (7) 减少体积收缩、沉陷或产生微量膨胀；
- (8) 提高拌合物的抗堵塞能力，实现自密实；
- (9) 降低拌合物液相冰点，使水泥在负温下水化。

2. 改善硬化混凝土的性能

在改善硬化混凝土的性能方面，外加剂主要有以下作用：

- (1) 改变混凝土的强度增长规律；
- (2) 在水泥用量不变条件下提高混凝土强度，或在混凝土强度不变条件下节约水泥；
- (3) 减少水泥水化热，延缓温峰出现时间；
- (4) 提高混凝土密实度，提高耐久性；
- (5) 增加混凝土含气量，提高耐久性；
- (6) 减小混凝土的收缩或产生微量膨胀；
- (7) 使混凝土在负温下硬化并在规定时间内达到抗冻临界强度；
- (8) 阻止混凝土中钢筋（或预埋件）的锈蚀；
- (9) 提高混凝土与钢筋的握裹力。

混凝土外加剂的主要成分及作用如表 1.2 所示。

表 1.2 各种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	<ol style="list-style-type: none"> (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

续表

外加剂品种	主要作用	主要成分
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、铝酸盐和硫铝酸盐、碳酸钾等
引气剂	引气, 提高混凝土流动性和粘聚性, 减少离析与泌水, 提高抗冻融性和耐久性	松香热聚物、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物或衍生物; (3) 羟基羧酸及其盐类; (4) 羟基羧酸及其盐的改性物或衍生物; (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	粘结油井、在油井中远距离泵送	缓凝剂、凝胶、粘土、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	减少混凝土干燥收缩	细铁粉或粒状铁粉与氧化促进剂, 石灰系, 硫铝酸盐系, 铝酸盐系
粘结剂	增加混凝土粘结性	合成乳胶、天然橡胶胶乳
泵送剂	提高可泵性, 增加水的粘度, 防止泌水、离析、堵塞	(1) 高效减水剂、普通减水剂、缓凝剂、引气剂; (2) 合成或天然水溶性聚合物, 增加水的粘度; (3) 高比表面积无机材料: 膨润土、二氧化硅、石棉粉、石棉短纤维等; (4) 混凝土掺合料: 粉煤灰、水硬石灰、石粉
着色剂	配制各种颜色的混凝土和砂浆	灰到黑: 氧化铁黑、矿物黑、炭黑; 蓝: 群青、酞青蓝; 浅红到深红: 氧化铁红; 棕: 氧化铁棕、富锰棕土、烧褐土; 乳白、奶白、米色; 氧化铁黄; 绿: 氧化铬绿、酞青绿; 白: 二氧化钛

续表

外加剂品种	主要作用	主要成分
絮凝剂	增加泌水速率, 减少泌水能力, 减小流动性, 增加粘度, 早强	聚合物电解质
灭菌剂和杀虫剂	阻止和控制细菌和霉菌在混凝土墙板和墙面上生长	多卤化物、狄氏剂乳液和铜化物
防潮剂	减小水渗入混凝土的速度或减小水在混凝土内从湿到干的传导速度	皂类、丁基硬脂酸、某些石油产品
减渗剂	减小混凝土的渗透性	减水剂、氯化钙
减小碱-骨料反应的外加剂	减小碱-集料反应的膨胀	锂盐、钡盐, 某些引气剂、减水剂、缓凝剂、火山灰质掺合料
阻锈剂	防止钢筋锈蚀	亚硝酸钠、苯甲酸钠、木质素磺酸钙、磷酸盐、氟硅酸盐、氟铝酸盐

第4节 外加剂的发展趋势

混凝土技术的发展在很大程度上取决于外加剂技术的发展, 混凝土技术发展过程中提出的问题, 正是外加剂的发展方向。目前, 混凝土发展的主要趋势是耐久、节能与环保。为此, 外加剂正向着高效能、低掺量及复合化的方向发展。

1. 新型高效减水剂的开发

1.1 氨基磺酸盐系减水剂

氨基磺酸盐减水剂是一种减水率高达 30% 以上、掺量低、坍落度损失小的新型高效减水剂。一般由带磺酸基和氨基的单体 (如氨基磺酸、对氨基苯磺酸等) 与苯酚、水杨酸等单体, 通过甲醛, 在一定温热含水条件下缩合而成, 为可溶性树脂类减水剂。主要合成工艺参数有酸碱度、投料顺序与速度、配料比与浓度、反应温度与时间等, 合成工艺较萘系简单, 反应温度较低。

氨基磺酸盐减水剂主链为线型结构, 同时带有多个支链, 含有多个羟基、磺酸基和氨基活性基团, 具有很好的分散作用和增强效果。其分子对水泥颗粒的吸附呈垂直的线型吸附, 可形成立体屏蔽, 因而能保持较长时间的分散效果。

1.2 聚羧酸系高效减水剂

这是一种经过分子设计的接枝共聚产品。合成高分子主链的原料有马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯等。主要活性基团有磺酸基团 ($-\text{SO}_3^-$)、羧酸基团 ($-\text{COOH}$)、羟基基团 ($-\text{OH}$) 以及聚氧烷基烯类基团 [$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_M-\text{R}$] 等。

接枝共聚反应分两步进行。首先合成有一定侧链长度的聚合物单体, 并用这些单体与含羧酸、磺酸等基团的原料接枝共聚, 以接上活性基团。第二步为在引发剂作用下将两种或两种以上共聚物进一步聚合成二元或多元共聚物, 最终形成一个高分子聚合物减水剂。其主链长度、活性基团品种及数量是决定产品质量的关键因素。

聚羧酸系减水剂的掺量一般不超过 0.3%, 而减水率可高达 30% 以上, 坍落度 1~2h 基本不损失, 28d 强度增长在 20% 以上。这是因为, 该类减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附状态呈齿形, 支链的立体静电斥力阻碍了粒子凝聚; 分子中含有大量羟基, 具有一定的螯合能

力；在强碱性环境中，接枝共聚链逐渐断裂开，不断释放出羧酸分子，使分散作用得以持续。

1.3 聚苯乙烯磺酸盐减水剂

聚苯乙烯磺酸盐减水剂以饱和烃为主链，每个单体上都有一个苯基，通过磺化在苯环上引入磺酸活性基团。它是一种水溶性树脂减水剂，具有减水率较高，高温下使用效果好，不引气，坍落度损失小等优点。缺点是易泌水。

我国石油科学研究院利用工业聚苯乙烯合成了分子量在15 000~20 000范围内的聚苯乙烯磺酸盐减水剂，掺量为0.5%时净浆流动度为227mm，用作油井水泥减阻剂，也可用作高效减水剂。

聚苯乙烯磺酸盐减水剂也可以用废旧聚苯乙烯为原料，但由于纯度欠佳，所合成的减水剂减水率较低，并具有引气作用，不过它对环境保护具有现实意义。

1.4 脂肪族羟基磺酸盐减水剂

脂肪族羟基磺酸盐减水剂的主要原料是丙酮、甲醛和亚硫酸钠，将其按一定摩尔比混合，在碱性条件下进行磺化及缩合反应，反应温度一般为60~65℃。该减水剂掺量为1%时，减水率为15%~20%，有一定坍落度损失，与萘系减水剂复合使用效果较好。

2. 木质素磺酸盐减水剂的改性与开发

木质素磺酸盐减水剂是我国应用最为广泛的普通减水剂，主要是钙盐减水剂，其有效成分为木质素。不同树种，同一树种的不同树龄、不同部位所含木质素的结构及分子量、糖类都是不同的。由于森林资源锐减以及环境保护的关系，化纤及造纸业已从过去以优质松木为原料，改变为松木、杨木、桦木混用，木材直径变小，树龄变短，过去不用的枝杈材也被利用。由于原料品质的劣化，导致了木质素磺酸盐减水剂的减水率下降，引气量上升，凝结时间过长。为此，对这种性能指标本来就不高的普通减水剂进行改性就显得十分必要了。

木质素磺酸盐减水剂常用的改性方法有：化学改性、物理改性、降糖（生物降糖和化学降糖），使用木质素磺酸钠等。

3. 外加剂的复合技术

实际工程对外加剂功能的要求很少是单一的，如冬期施工的混凝土工程，要求外加剂既要降低水的冰点，还应具有早强、减水和引气作用；泵送混凝土要求外加剂具有较高减水率和缓凝作用等。所以，从总体上讲，“多功能”应当是外加剂的重要发展方向，但这并不等于说，一种外加剂可以“包治百病”，而且也不是所有不同外加剂都可以复合使用。

外加剂的复合不仅包括具有不同功能外加剂的复合，使所得产品具有一种以上的功能，而且还包括具有同种功能而品种不同外加剂的复合，使所得产品在某一种功能方面取得超叠加效应，或取得同等效应时减少了掺量。

外加剂的复合应用有以下几种类型：

3.1 具有不同功能外加剂的复合

(1) 减水剂与早强制复合可配制多种早强减水剂。通过减水剂与早强剂的复合不仅可以显著提高混凝土的早期强度，而且可以使28d强度不降低或有所提高，凝结时间按需要调整。如单掺木钙减水剂，其早期强度低于基准混凝土，而28d强度可提高10%~15%；单掺硫酸钠早强剂，其早期强度显著提高，但28d强度则降低5%~10%；若将二者复合，则

早期强度和 28d 强度均可得到提高。

不同品种的减水剂均可和一种或一种以上的早强剂复合，构成众多的早强减水剂品种。

(2) 减水剂与引气剂复合可配制多种引气减水剂。引气减水剂克服了在混凝土中单掺引气剂而导致强度下降的缺点，所以得到了广泛应用。常用引气剂有松香皂、松香热聚物、烷基苯磺酸盐减水剂、皂角苷类引气剂和脂肪酸及其盐类引气剂。

(3) 减水剂与缓凝剂复合可配制多种泵送剂。泵送剂既要求有较高的减水率，以降低混凝土拌合物的塑性粘度和屈服剪切应力，提高流变性能，还应当具有较长的凝结时间，以满足混凝土拌合物坍落度经时损失的要求。高品质的泵送剂往往还复合适量的引气剂、保塑剂等。

(4) 减水剂与早强剂、引气剂、防冻剂复合可配制多种防冻剂。

(5) 减水剂与缓凝剂复合可配制多种缓凝减水剂。常用缓凝剂有柠檬酸、葡萄糖酸钙、糖蜜等。木钙和糖钙以及木钠、木镁等兼具减水和缓凝作用。

3.2 早强剂与早强剂的复合

复合早强剂往往比单组分早强剂具有更好的早强效果，得到超叠加效应。在早强效果等同条件下则可以降低掺量。

为了加快施工进度，加速模板及台座的周转，取消或缩短蒸汽养护时间，通过掺用早强剂的方法来提高混凝土的早期强度是最简便而有效的途径。常用早强剂有硫酸钠、氯化钙、三乙醇胺等。研究表明，将两种或两种以上的早强剂进行复合，其早强效果往往大于单独使用各复合组分增强效果的算术叠加。复合早强剂在低温条件下（如 12℃ 以下）增强效果更为显著，如 3d 抗压强度可提高 90% 以上，28d 抗压强度仍有不同程度的提高。

3.3 减水剂与减水剂的复合

(1) 高效减水剂的复合。研究表明，不同品种高效减水剂的复合，在外加剂总掺量不变的条件下，由于不同极性基团在水泥颗粒上的吸附形态，吸附强弱不同，往往可以起到协同效应，从而显著改善混凝土拌合物的和易性并减少坍落度的经时损失。如表 1.3 所示，用秦岭 P.042.5R 水泥配制的混凝土，复合使用萘系高效减水剂 FDN 和蜜胺树脂高效减水剂 SM 可显著改善混凝土拌合物坍落度经时损失。

表 1.3 复合使用 FDN+SM 与单独使用 FDN 及 SM 的大流动性混凝土坍落度经时损失

编 号	外加剂种类与掺量 (%)	坍落度 (mm)					坍落度经时损失率 (%)		
		0min	60min	120min	150min	180min	60min	120min	180min
1#	FDN: 1.0	240	220	110	20	—	8.3	54.2	91.7
2#	SM: 1.0	230	220	200	100	30	4.3	13.0	56.5
3#	FDN: 0.5 SM: 0.5	233	230	220	150	40	1.3	5.6	35.6

表中数据说明，在外加剂总用量未变的条件下，复掺 FDN 和 SM，比单掺一种外加剂时的坍落度经时损失率减小了 50% 以上。

氨基磺酸盐系高效减水剂是一种非引气可溶性树脂减水剂，它含有多个羟基、磺酸基和氨基，具有掺量少而分散作用强的特点；缺点是对掺量变化十分敏感，稍有过量即导致拌合物泌水，但将其与 FDN 等萘系高效减水剂复掺，在总掺量不变的条件下，既可提高减水率，