

040256

8733

557

全所

加有塑化劑摻合料的 水泥混凝土

1955.11.10

技术科学碩士 C. B. 舍斯托彼罗夫

Ф. М. 伊 万 諾 夫

С. Н. 扎 舍 皮 恩

化学科学碩士 Т. Ю. 柳 皮 洛 夫

合著



人民交通出版社

加有塑化劑摻合料的 水泥混凝土

技術科學碩士 С. В. 舍斯托彼羅夫

Ф. М. 伊 萬 諾 夫

С. Н. 扎 舍 皮 恩

化學科學碩士 Т. Ю. 柳 皮 洛 夫

合著

人民交通出版社

本書詳細地介紹了蘇聯幾年來關於塑化劑摻合料（亞硫酸酒糟）對水泥、砂漿和混凝土混合物性質影響的主要研究成果，特別是對水泥中摻加塑化劑摻合料以改善混凝土的技術性質和節約水泥的方法等作了系統全面的闡述。

此書適合道路工程人員和筑路材料試驗人員學習參考。

加有塑化劑摻合料的水泥混凝土

ГУШОСДОР МВД СССР
ДОРОЖНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
(ДОРНИИ)

Кандидаты технических наук С. В. ШЕСТОПЕРОВ,
● М. ИВАНОВ, А. Н. ЗАЩЕПИН, кандидат химических
наук Т. Ю. ЛЮБИМОВА

ЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ДОРОЖНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ГУШОСДОР МВД СССР
Москва 1962

本書根據蘇聯道路出版社1952年莫斯科俄文版本譯出

黃 健 譯

人 民 交 通 出 版 社 出 版
(北京安寧門外和平里)

北京市書刊出版業營業許可證出字第〇〇六號

新 華 書 店 發 行

人 民 交 通 出 版 社 印 刷 廠 印 刷

1959年6月北京第一版 1959年6月北京第一次印刷

開本：787×1092 1/16 印張：3 1/2 張

全書：95000字 印數：1—2600 冊

目 录

第一节	前言.....	2
第二节	概論.....	3
第三节	吸附掺合料对砂浆和混凝土混合物 塑化作用的理論.....	7
第四节	亞硫酸酒精在水泥和純粹的矿物块 表面上的磺褐碳酸盐吸附作用.....	8
第五节	水泥的保水性能 and 水泥漿內生成凝結 結構的現象.....	25
第六节	水泥顆粒表面上亞硫酸酒精吸附膜的形成.....	33
第七节	亞硫酸酒精掺合料对砂浆和混凝土混合物 流动性的影响.....	35
第八节	亞硫酸酒精掺合料对水泥漿的凝結時間和 塑化强度的影响.....	39
第九节	亞硫酸酒精掺合料对硬化的水泥漿力学强度 变化的影响.....	44
第十节	亞硫酸酒精掺合料对硬化的水泥漿的放热 速度的影响.....	59
第十一节	亞硫酸酒精掺合料和松脂对提高砂浆和 混凝土的抗冻性影响.....	62
第十二节	亞硫酸酒精掺合料对水泥的耐硫酸 盐性的影响.....	79
第十三节	亞硫酸酒精掺合料对水泥“保持性”的影响.....	80
第十四节	在生产条件下制造塑化水泥.....	84
第十五节	关于工厂塑化水泥的抗冻性.....	94
第十六节	塑化混凝土在道路和桥梁建設中的应用.....	98

第一节 前 言

苏联大规模的建設，最近几年来由于偉大的共产主义建設而特別扩大，所以需要大量的高质量建筑材料；并在保証完成工程的高质量前提下建筑工作者有责任节省使用这些建筑材料。因此，道路建筑工作者对水泥——最重要的、同时也是最贵的建筑材料之一，其需要量总是随着苏联修建水泥混凝土路面道路的发展而逐年增加的。

水泥中应用塑化剂掺合料是改善混凝土技术性質和节省水泥的方法之一。道路科学研究所的工作人员曾于1947年修筑道路时，在实践中第一次采用亞硫酸酒精作为塑化剂。道路科学研究所曾建議在工厂中直接用亞硫酸酒精掺合料制造塑化水泥，并在水泥科学研究所的参加下，道路科学研究所的工作人员曾于1949年制成了塑化水泥。

本書中蒐集了几年来在道路科学研究所水泥混凝土科所进行的、关于塑化剂掺合料——亞硫酸酒精对水泥、砂浆和混凝土混合物性質影响的主要研究成果。

研究工作系由道路科学研究所的工作人员在斯大林獎金获得者技术科学碩士C·B·舍斯托彼罗夫和A·H·扎舍皮恩的指导下进行的。

本書由研究工作的主要参加者技术科学碩士C·B·舍斯托彼罗夫指导下编写成的；第1~10节和第12~16节由C·B·舍斯托彼罗夫、Φ·M·伊万諾夫和化学科学碩士T·Ю·柳比莫夫写成；第11节由技术科学碩士A·H·扎舍皮恩写成。

讀者对本書的批評和希望，請寄苏联道路科学研究所。

苏联內务部公路总局道路科学研究所所长 H·H·伊万諾夫教授。

苏联內务部公路总局道路科学研究所科学工作副所长技术科学碩士 C·B·舍斯托彼罗夫。

第二节 概 論

建筑工作者、混凝土工艺学家、水泥工作者、早就致力于解决采用最少量的水泥使砂浆和混凝土混合物获得高度的流动性的問題。已經查明,可以用在砂浆(混凝土)混合物中摻加很少数量的特种塑化剂摻合料的方法,使混合物在固定的水灰比时增加流动性,或在保持固定的流动性时縮小水灰比。在大量的有机塑化剂中,亞硫酸酒糟(水解纖維素工业副产品)早就引起科学工作者的特別注意,根据以前的試驗表明,当亞硫酸酒糟和石膏同时应用时有最好的效果。

必須檢驗,怎样才能配合这些摻合料(用各种不同比例的): 1)在减少水泥消耗量时获得規定标号的砂浆和混凝土; 2)获得具有較高的流动性,和改变消失流动性時間(为建筑所需要的),并具有能被調节的动力放热的砂浆和混凝土混和物; 3)获得强度、抗冻性、抗鹽性等方面的技术性質較好的砂浆和混凝土。

在道路科学研究所进行的、并在本書中所闡述的研究課題中,包括有寻求十分簡單的改善水泥技术性質的方法和節約水泥的方法。在工作中沒有涉及到有关用改变水泥熔块成份的方法以改善水泥性質的問題,这个問題不仅是道路科学研究所今后的一个特殊任务,而且也是其他專門研究所的一个特殊任务。

道路科学研究所进行的研究曾估計到根据每种水泥的特点来解决制造耐久的、在各种侵蚀条件下都安定的混凝土的任务的重要性。我們想用各种不同的研究方法來綜合地解决这个問題。对我们混凝土工艺学家來說,最可贵的是这个研究吸引了由П·А·列宾杰尔院士所领导的物理化学家們。水泥性質的物理化学研究的成果証明了綜合研究这个問題的正确性和繼續采用各种不同研究方法(岩相学和电子显微镜研究法,示踪原子法等)的重要性。

下面所述的各种摻有塑化剂摻合料(亞硫酸酒糟)的水泥的研究成果再次証明,对建筑实践中的絕大多数情况來說,仅根据习惯上千篇一律的一种力学强度指标«标号»來鑑定水泥質量的重要性,这种鑑定方法

是基于一个不正确的概念，这个概念与人造石材的单位力学强度和其他不太重要的技术性质有关。实际上，对一切建筑物不仅要求强度，而且要求在规定的使用时期内保持这个设计强度。当外界环境和在试验室混凝土硬化的条件不利情况相同下，则在试验室内选择的混凝土成份应符合所规定的条件。这种情况是对工业与民用建筑的混凝土和建筑物内部（柱、天花板、梁等）的混凝土而言的。对于在使用时受到各种不同自然因素作用的材料，如道路、桥梁、飞机场、水工和其他建筑的混凝土，通常所用的选择混凝土成份的方法是有缺点的。有关胶结材料和混凝土方面研究的发展，使选择混凝土成份的方法接近于建筑物上混凝土工作的各种条件所提出的实际要求。可以肯定说，必须立刻讨论扩大选择混凝土成份的方法，例如设计具有规定的技术性质的水泥和混凝土，这些性质应根据以后长期使用时间内的具体工作需要而定。应当这样设计混凝土，使它在工作几年后材料不仅不会损坏，而且相反地，由于未水化的（未与水化合的）水泥颗粒的水化，将使它逐渐增加强度。

在研究水泥砂浆的硬化过程时，必须考虑到水泥颗粒的矿物成份及水化作用和水解作用的条件，因为这些条件对确定掺加石膏的数量有特殊意义。到目前为止，水泥中的石膏掺合料没有根据它应有的价值而认为是水泥中的一种主要成份；而只是被认为是凝结调节剂，以获得具有缓慢的硬化（消失流动性）作用的水泥浆。实际上，石膏在创造高度技术性质的水泥石方面起着显著的作用。

根据我们的试验确定，在水泥中掺加亚硫酸酒精掺合料可能造成局部增加水泥中的石膏含量。同时，水泥石和以水泥石为基础的砂浆和混凝土对外界环境中的各种物理和化学侵蚀的作用变得更安定和更坚硬。

在研究混凝土时，应当特别注意从各方面查明铝酸三钙（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、含水铝酸钙（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硫铝酸盐（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）和铝铁盐（ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）的作用。

采用亚硫酸酒精掺合料后可以看出，由于水泥内这些矿物含量的不同，可以获得截然不同的效果，即使是在节省混凝土内的水泥方面。当亚硫酸酒精吸附于不论由那一种矿物所组成的水泥颗粒表面上时，随着亚硫酸酒精怎样分布，也能使我们从掺加硬化剂掺合料中获得各种不同的

結果。

道路科學研究所第一次進行鑑定鋁酸三鈣的物理安定性試驗表明了它的非常重要的性質：鋁酸三鈣在各種水泥中的含量變動範圍很大（從3~15%），由這種礦物組成的水泥石實際上不抗凍；這種水泥需水量大，當摻加塑化劑時需水量將更增加。同時如在鋁酸鹽內摻加其重量50%的石膏，水灰比將顯著地降低，而且在摻加亞硫酸酒糟時水灰比也不會改變，始終等於0.63~0.65。這就證明，不能在談到水泥塑化作用時而不考慮到水泥的礦物成份和其他的許多因素（水泥的化學成份、磨細度、表面狀況等）。在水泥塑化實踐中，如不考慮一切影響因素，在許多情況下會在工作中帶來損失，甚至獲得流動性小的、難澆築的混合物——“快凝物”。

某些研究者認為，如在水泥礦物成份中摻加亞硫酸酒糟摻合料，並不會嚴重地影響混凝土的質量。這些結論是錯誤的，不應當不考慮到建築物上一定區域的混凝土的工作，而只根據一些試驗室的試驗孤立地作出結論。

在受到各種冰凍影響而產生侵蝕的情況下，建築物使用時期內混凝土在各種不同的條件下交替凍融也可能是不同的，而且材料的抗凍性將會逐步減少。在《水工混凝土》國家標準中關於必須試驗150循環的凍融試驗以測定混凝土對這種侵蝕的安定性的指示，是由於標準的擬訂者未解決該問題的結果，須要最迅速地改變。實際上，在許多情況下在一年內凍融循環的次數可以達到甚至超過這個數字。大家知道，一定成份的混凝土雖然經過了150~300次循環的凍融試驗而沒有明顯的與可覺察的損壞，但在以後不長的試驗期內開始損壞。因此所有的水泥應當根據具體混凝土成份工作時的安定性來考慮。如一年內凍融循環次數比較少，應用亞硫酸酒糟摻合料在許多情況下會提高混凝土安定性帶來的無可懷疑的效果。但此時必須注意水泥的礦物成份。

有人建議應用經過特種加工的干粉狀亞硫酸酒糟（熱聚合劑）摻合料進行研究，但在道路科學研究所的工作中沒有發現干粉狀的亞硫酸酒糟超過實際上我們廣泛應用濃縮液體亞硫酸酒糟的特別優點。這種摻合料可以大大地改善。必需盡量設法用這種塑化混合物的方法，使消耗少

量的膠結材料時也能以任何礦物成份的水泥製成耐久混凝土。

水泥砂漿和混凝土以及其他材料（例如粘土、穩定的膠結材料、礦渣混凝土等）塑化的無可爭辯的合理性，不排斥用其他方法改善水泥成份與混凝土技術性質的必要性。根本改變水泥的技術性質需要採取較為複雜的措施，這些措施涉及到製造水泥與混凝土過程中的一切範疇。

在道路科學研究所的工作中，曾研究過許多因素對砂漿和混凝土塑化效果的影响；研究系用工廠水泥和在試驗室內用磨細熔塊的方法所獲得的水泥進行的；研究時，我們力求涉及到各式各樣的礦物成份的熔塊的研究。

直接在水泥工廠中生產塑化水泥（在獲得良好結果的情況下）能最有效地解決這個問題，因為在工廠中高度的工作與檢驗的技術水平下，可以在短時期內生產出大量的塑化水泥。

總的說來，這部份的研究可以肯定，水泥塑化是最有效而又簡單的技术措施。在所進行的工作中成功地確定了在工廠與工地是水泥塑化的最合適的地点。考慮到用摻加液體亞硫酸酒糟會使各種不同水泥進行塑化的特点，道路科學研究所所提出的在工廠中使水泥塑化的方法值得重視和運用。目前，在水泥工廠中使水泥塑化的主要工作還未總結，也沒有從各個部門中吸收專家作出應有的分析，這是不對的。道路科學研究所和水泥科學研究所以及兩個水泥工廠的工作人員所進行的檢驗混凝土塑化效果的試驗工作表明，必需繼續加強與擴大這個研究。應當為塑化水泥制訂單行標準，這個標準應考慮到混凝土內的塑化水泥質量的特点。

我們不否認深入研究與亞硫酸酒糟成份有關的問題的必要性，但我們不能同意脫離水泥而單純研究塑化劑的方法是正確的。只有把兩個組成部分——吸附劑和吸着劑——配合起來研究，才可以成功地解決建築砂漿和混凝土混合物塑化的任務。

研究工作者（建築工作者、水泥工藝學家和物理化學家）的繼續努力能使我們對摻加塑化劑時水泥的硬化過程的了解提高到應有的高度。所有工作都應當能保證所有工廠水泥的塑化，而且塑化劑應當成為水泥中的一個組成部份，正如石膏一樣。應該在一切有條件塑化的方法中找出一個最有效的方法。

第三节 吸附掺合料对砂浆和混凝土

混合物塑化作用的理論

根据 И·А·列宾杰尔的意見，所有在水中被吸附于水泥顆粒表面上的物質可分为三类：

1) 无机电解質，在一般情况下，它是硬化加速剂；

2) 憎水性表面活性物質（工艺肥皂类物質），在吸附憎水性表面物質的同时生成不溶于水的鈣肥皂表面的化合物。如在砂浆和混凝土混合物中掺加这种掺合料，由于掺合料有生成泡沫的性能，和增加其含气量，故在某种程度上会促使混物流动性的增加（由于微細的空气泡层减少了水泥顆粒和顆粒聚合物間的摩擦力）；

3) 亲水性表面活性物質，它的吸附作用不仅能引起水泥顆粒和它的聚合物的膠溶作用，而且会引起它們的稳定作用，即由于削弱分子作用力而提高了凝結作用（粘結作用）的安定性。

只有最后一类亲水性的表面活性物質才能保証直接的塑化作用。在这里占第一位的是亞硫酸酒精濃縮物和以它为基础制成的制剂。从塑化性質的观点来看，亞硫酸酒精和它的制成品的主要成份是磺褐碳酸和磺褐碳酸的鹽（磺褐碳酸鹽）。这些掺合料的作用，首先在于在水泥顆粒表面上生成磺褐碳酸鹽的膠体-吸附层（膜），吸附层全部地或局部地遮盖住水泥顆粒的表面（視塑化剂的数量而定）。磺褐碳酸鹽的吸附层是十分亲水的，能吸住水泥顆粒表面近旁大量的水分子，部份水受到分子力而直接地吸附于水泥顆粒表面上，部份水存在于磺褐碳酸鹽分子間的吸附层中。因此，生成的吸附水化层能保証顆粒間的水动力滑潤，即减小作用于它們之間的摩擦力和粘結力，这是提高水泥浆、砂浆和混凝土混物流动性（塑性、稠度）的主要原因。同时，这些吸附层在某种程度上会使水向水泥矿物流动困难，因此，对水泥和水間的化学作用的过程，即对硬化过程的延緩是最有效的。显然，这延緩程度取决于吸附层的厚度，也就是隨着塑化剂剂量的增加而增加。在通常的水泥砂浆硬化条件下，实

实际上所应用的亚硫酸酒精的剂量（占干物质的0.3%以下）只有很小的阻滞作用，表现为强度增长较慢，通常经3~5天硬化后强度即停止增长。亲水性表面活性掺合料的一个重要特点是它们的胶溶（“分散”）作用和变革作用。胶溶作用是原有颗粒的聚合物在吸附层的分离作用的影响下分散的，并且在水化和水解过程中增加水泥颗粒的有效（活性）表面，因此，加速了水泥和水的作用，并且减少水泥石内未与水反应的矿物的数量。

表面活性掺合料的变革作用在于延缓结晶体核新生成物的成长，当水泥矿物和水作用时，由于水泥表面上生成吸附层，因而在水泥胶上生成结晶体核。延缓各别结晶体核的成长，会促使核的总数增加，也就显著地增加水泥水解和水化物的细度，因此，对水泥石结构的密实度和变形性能起着良好的作用。

具有细颗粒组成的水泥浆的触变性质在凝结早期的强化，与塑化掺合料的胶溶作用有关。道路科学研究所的工作表明，塑化掺合料对水泥熔块内的各个矿物的作用是不同的：在1克原始矿物上吸附的表面活性物质以 C_3A 为最大，而以 C_2S 为最小， C_3A 是最容易被胶溶。触变的凝结结构也是这些矿物的特征，由于掺加塑化掺合料时的胶溶作用加强了凝结结构的形成。正如道路科学研究所和莫斯科大学胶体化学教研室的工作所表明的一样，水泥浆内具有铝酸盐凝结结构能使它具有触变性质。所有这些问题的将在本书有关各节中较详细地阐述。

第四节 亚硫酸酒精在水泥和纯粹的矿物 块表面上的磺褐碳酸盐吸附作用

概論和一般的研究方法

直到现在为止，文献中还没有阐述过表面活性物质在水泥或组成水泥的矿物上吸附作用的系统研究的成果。在许多研究这个问题的工作中，需要引用掺加这些掺合料时所产生的现象的吸附性质，但吸附作用本身并不是研究的对象。

在本节中說明的是，道路科学研究所1949~1950年所进行的液体亚硫酸酒精对純粹的矿物熔块和各种矿物成份的水泥，以及对石灰石、砂藻土、石膏和砂的吸附作用的研究結果。

現在用的研究溶液吸附作用的方法可以归結为：測定被吸附物質（吸附剂）的濃度的变化；吸附剂濃度的变化是由于其溶液在該溫度时不会引起吸附平衡时間內接触到吸附物質（吸附剂）而造成的。由于吸附平衡，在溶液濃縮时吸附剂表面停止吸收物質而保持不变的情况是可以理解的。可以根据研究吸附动力学的事先試驗决定达到吸附平衡所需的时间。

若 C_0 和 C 表示表面活性物質溶液开始时的濃度和平衡濃度（以毫克/公升計）， m 表示吸附剂的剂量（以克計）， V 表示溶剂的体积（以毫升計），則1克吸附剂的吸附数值的毫克数可按下式計算：

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad \text{毫克/克。} \quad (1)$$

若吸附剂的比面 S （以平方公分/克計）已知，則单位表面上的吸附可按下式計算：

$$\gamma = \frac{\Gamma}{S} \quad \text{毫克/平方公分。} \quad (2)$$

被吸附的物質的平衡濃度（ C ）随原来溶液的原始濃度的增加而增加。在一定溫度时，吸附数值和平衡濃度的关系 [$\Gamma = f(c)$ 或 $\gamma = g(c)$] 叫做吸附等溫綫，它能表示吸附剂和被吸附物質間关系的特征。对于在被稀釋的溶液中有可逆的吸附作用的最簡單情况下，如此时溶液內溶剂的吸附作用可以不計，而且在体系內沒有化学变化，則对于各种不同的固相和液相的比例时，吸附数值和平衡濃度之間的关系是单值的，并且也是不变的。

在本試驗中，考虑到水泥顆粒表面上进行吸附作用条件的特点，我們应用求吸附等溫綫的方法，求吸附等溫綫时把同样剂量的吸附剂放入体积相等的各种不同濃度的溶液中。

在經過仔細拌和而达到吸附平衡以后，固相与液体分开（用离心

法、吸附法、过滤法），根据方程式(1)对每个試驗（平衡濃度 c 数值的資料）計算吸附数值。对各个不同 c 的数值試驗的总合得出吸附等溫綫。

在平衡濃度时，吸附层的厚度（吸附剂单位表面上的吸附数值）只根据吸附作用的性質（吸附剂和吸着剂的性質）决定。因此，对吸附剂的不同的比面数值 S 应该有一等溫綫組 $\Gamma = f(c)$ （即 1 克吸附剂吸附的数值随其細度規律而变化），但是对各种不同 S 的数值，等溫綫 $\gamma = \varphi(c)$ 应该保持不变（不变性，亦即吸附剂单位表面上吸附的数值不变，吸附数值随吸附表面的总面积而变化）。

由于水泥顆粒表面生成吸附层的規律随物理-化学条件而变化，研究「水泥（矿物）——塑化剂——水」体系內的吸附作用十分复杂。

在水泥內（或組成水泥的矿物內）产生吸附作用的同时，会产生水泥与水的化学作用，并且这二个作用相互产生影响。由于水泥和水作用的结果，改变了物理-化学性質（成份），并增加了吸附剂的比面。因为生成的新相——新生成物——具有很高的（膠体的）細度，吸附剂表面的增加会使 1 克物質的吸附数值增长；化学变化进行的速度取决于一系列的因素：体系內水的相对数量，水泥的細度，表面活性物質的濃度。縮小固相与液体的比值和增加吸附剂的細度，以及加入很少（膠溶的）表面活性摻合料，能加速水泥矿物的水解与水化；如被吸附的物質有很大（抑制的）的濃度和很大的固相与液相的比值，則水泥（或組成水泥的矿物）与水的反应就緩慢。

由于所发生的一切作用的复杂性和彼此相互影响，上面所提到的数值中的許多条都不能应用于「水泥——塑化剂——水」体系內。

1. 由于在吸附过程中，吸附剂表面变化时同时发生水解作用和水化作用，所以測定吸附剂单位表面上的吸附数值是不可能的，只能根据方程式(1)算出在 1 克試驗用的材料上的估計吸附数值。由于同样的原因，在許多情況下，在吸附数值和試驗时所用的干水泥的比面之間缺乏有規律的联系。

2. 1 克水泥的吸附数量不会是平衡濃度的单值函数，因为水泥矿物的水解作用和水化作用的速度取决于体系內水的相对数量。因而，对各

种不同的固相与液体的比值，不能保持吸附等温线的不变性，在不同的固相与液体的比值时，对于1克水泥的同样的吸附数值，溶液的平衡浓度可以是不同的；相反地，当固相与液体的比值变化时，对同样平衡浓度的吸附数值也可能变化。

3. 根据试验得知，改变砂浆内表面活性物质的浓度 ($C_0 - C$) 会影响到二个相反方向的作用：一方面，表面活性物质吸附在固相表面上，而另一方面，由于水泥矿物的水化而减少溶剂的数量。为了获得有关在水泥颗粒表面上生成吸附层的较正确的概念，应该在尽可能小的固相与液体的比值（较大的水灰比）时进行吸附试验，因为首先在这样的情况下可以忽略溶剂数量减少对吸附剂浓度的影响，其次，由于显著地加速了水解与水化的过程。但在用很淡的悬浊液工作时，试验时的物理-化学条件将与实际在砂浆和混凝土混合物塑化时发生的条件有很大的差别。

4. 大家知道，水泥与水的作用以极限的速度进行，这个速度对水泥的单个组成矿物均不相同；此外，在“水泥——水”体系中，除了化学反应以外，还会发生结晶与再结晶的过程。因此，严格地说，“水泥——塑化剂——水”体系内的吸附平衡只有在所有的化学反应和结晶过程都结束以后并经过长时间才能达到。

可以正确地测出在各种实际情况下加水后不同的时间内的吸附数值。但从这些数值中，不能获得吸附等温线，因为溶液内表面活性物质的浓度虽符合于求得的吸附数值，但不是平衡浓度。正是用这种方法来研究吸附动力学，即吸附数值与时间的关系 [$\Gamma = f(\tau)$]。

根据下列假定，可以获得水泥或组成水泥的矿物的吸附等温线，经过我们的研究，也证明了这些假定的正确性：

- 1) 原来的矿物及其与水作用的产品吸附性能差不多。
- 2) 当比值 ≤ 1 时，由于溶剂数量的减少，而使表面活性物质浓度的变化可以忽略不计。

3) 吸附动力曲线上的这段时间可以作为达到吸附平衡的时间 此后吸附数值实际上没有变化（在试验精确度极限外）。

这样获得的资料可以表示出在相同的条件下（亚硫酸酒精溶液的浓度，吸附剂与溶液接触的时间，原来材料的细度等）各种水泥（或组成

水泥的矿物)的相对吸附性能,并能得出計算1克原有材料从水泥(或矿物)溶液中吸收的表面活性物質最近似的数量。

測定水溶液內的表面活性物質亞硫酸酒糟的数量,可以用下列方法之一进行:

- 1)測定溶液-空气交界处的表面能力(Π. A. 列宾杰尔的方法);
- 2)亞硫酸酒糟溶液比色法;
- 3)亞硫酸酒糟溶液、苏打和磷-鎢-鉬試剂的混合物的比色法。

在我們的研究中,应用1)、2)两种方法获得很一致的结果,因而,以后規定不再用測量亞硫酸酒糟濃度的方法。

應該指出,如具有十分新鮮的亞硫酸酒糟时,并在十分短的时间內可采用第一种方法。这种方法是:在試驗前作出在空气周圍的表面張力与表面活性物質溶液濃度的关系曲綫(等溫綫) $[\sigma = f(C_0)]$ 。測定一种砂浆在它与吸附剂接触以后的表面張力,在这个曲綫上可以找出新的(平衡)濃度,并且可以根据方程式(1)算出“固体——溶液”边界上的吸附数值。

当研究个别成份不变的,并且具有較大表面的活性物質在“溶液——空气”边界处的吸附作用时,可以有效地应用这个方法。

亞硫酸酒糟是由各种物質的混合物所构成的工艺制成品,这些物質的性質正如我們的試驗所表明是随时变化的。我們的試驗表明,亞硫酸酒糟在“溶液——空气”边界上的表面活性在儲藏期間会逐漸变化。仅仅經過几个小时,稀溶液性質的变化已显得很明显,濃縮物的表面活性物質的变化进行得較緩慢,但是,对放置了几个月的亞硫酸酒糟,用測定表面張力來測定吸附的方法是不適用的。我們用測定表面張力的方法和比色法所得的有关具有高度表面活性的新鮮亞硫酸酒糟与空气边界处的資料完全一致,这表明表面活性物質的性質的变化只对表面活性物質与空气边界上生成吸附层起作用,而且也影响到水泥顆粒表面上吸附层的形成。因此在与測定表面張力有关的一切試驗中,應該用新制成的亞硫酸酒糟溶液,并且总是在調制砂浆时同时进行測定的。

因为水泥表面吸收亞硫酸酒糟是在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中进行的,而

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水泥矿物水化时生成，故建議必須檢查 Ca^{++} 游子的存在及 pH 环境对“溶液——空气”边界上亞硫酸酒精吸附等溫綫的影响。已經指出，在适合于飽和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液濃度中，在亞硫酸酒精中存在 Ca^{++} 游子〔从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中〕和 OH^- 游子（从 KOH 中），将影响到“溶液——空气”边界上亞硫酸酒精的等溫綫（图 1）。

我們在 II. A. 列賓杰尔和 K. Ф. 柔迦奇的仪器中用測定最大气泡压力的方法測量表面張力，这种仪器能够使生成气泡的时间从几秒钟到20分鐘的范围内变化，因此可保証在一切情况下获得表面張力的靜力数值。

由于氧化作用的結果，将使水溶液中的亞硫酸酒精的表面活性逐漸减小，这表示新鮮的亞硫酸酒精溶液在經過空气吹过以后迅速地陈化：1%的亞硫酸酒精溶液在空气中吹过8小时以后表面張力增加到2尔格/平方公分。

表 1 列出了新鮮的和用人工氧化的亞硫酸酒精的溶液；在水灰比相同时对摻有 3% 石膏的少鋁水泥的 1 : 3 塑性砂浆制成的 $5 \times 5 \times 5$ 公分試制的塑化作用的比較資料。

从表中可以看出，在和空气接触处亞硫酸酒精的表面活性的减少不会影响它作为塑化剂的性質，并且不会影响到試件 7 天的强度数值。但是由于长期存储在亞硫酸酒精而致“陈化”的情况下，不能用測量亞硫酸酒精水溶液表面張力的方法来研究它对固体表面的吸附作用。

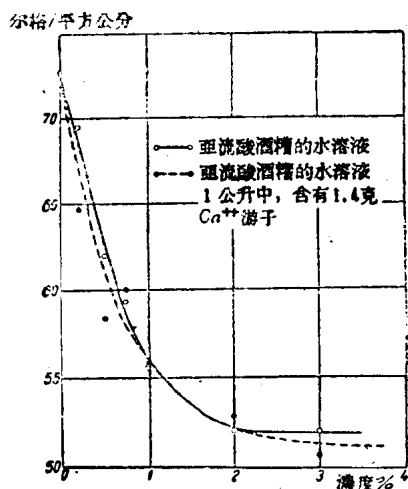


图1 鈣游子对亞硫酸酒精在“溶液——空气”边界上的吸附等溫綫的影响

表 1

	无掺合料	新鲜亚硫酸酒糟		氧化的亚硫酸酒糟	
		0.2%	0.75%	0.2%	0.75%
塑性, 公分	125	193	238	199	237
抗压强度	3天	148	114	88	—
极限, 以	7天	206	204	198	—
公斤/平方公分计	15天	—	22	—	23

在研究吸附的試驗中, 亞硫酸酒糟溶液的比色法用米哈里丘克的光比色計进行。50%的亞硫酸酒糟溶液的顏色不发生变化, 但在稀淡的溶液中顏色会改变, 同时在調制溶液后第一晝夜特別显著。因此, 在这种情况下只用調制的溶液进行研究工作。

假使溶液染色只是以被水泥吸收的物質为先决条件, 并且在亞硫酸酒糟成份中沒有使水溶液染色的其他物質, 則借比色法来测定表面活性物質亞硫酸酒糟的濃度的方法是一个十分精确的方法。由于沒有类似的資料, 曾进行过下列試驗: 在 1 % 的亞硫酸酒糟溶液內加入水泥剂量; 悬浮液被攪拌几晝夜, 溶液显著褪色以后滤出固相, 并在过滤器內用比色法测定濃度。然后制备具有过滤液濃度的新鲜亞硫酸酒糟溶液。相同水灰比的两种液体被加入水泥砂浆中, 并測定試件的塑性和强度。所得的資料(表 2)表明, 同样濃度的亞硫酸酒糟溶液具有同样的塑化作用, 并不取决于制得亞硫酸酒糟的方法。这表明, 測定亞硫酸酒糟最近

表 2

0.3%亚硫酸酒糟溶液的种类	塑性, 公厘	1:3砂浆試件的抗压强度极限, 齡期为	
		11天	28天
新調制的.....	125	141	224
加水泥后.....	136	145	230