

# 预拌混凝土聚羧酸 减水剂研制及应用

YUBAN HUNNINGTU JUSUOSUAN  
JIANSHUIJI YANZHI JI YINGYONG

马清浩

[美] Qingxiong Ma

编著

中国建筑工业出版社

# 预拌混凝土聚羧酸减水剂研制及应用

马清浩

[美] Qingxiong Ma 编著

中国建筑工业出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

预拌混凝土聚羧酸减水剂研制及应用/马清浩等编著.

北京: 中国建筑工业出版社, 2010. 10

ISBN 978-7-112-12341-4

I. ①预… II. ①马… III. ①混凝土-减水剂-研究  
IV. ①TU528.042.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 154543 号

本书为作者多年来有关聚羧酸减水剂的研究成果和总结。全书共七章内容, 主要包括: 概述、聚羧酸减水剂的分类、聚羧酸减水剂与水泥的适应性、聚羧酸减水剂生产方法、聚羧酸减水剂的检验、聚羧酸减水剂试验总结报告、聚羧酸减水剂在混凝土中的应用等内容。本书适合广大混凝土外加剂的生产人员、建筑工程的施工人员阅读使用。

\* \* \*

责任编辑: 张伯熙

责任设计: 陈旭

责任校对: 王颖 刘钰

## 预拌混凝土聚羧酸减水剂研制及应用

马清浩

编著

[美] Qingxiong Ma

\*

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

北京天成排版公司制版

北京建筑工业出版社印刷

\*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 11½ 字数: 288 千字

2010 年 10 月第一版 2010 年 10 月第一次印刷

定价: 36.00 元(附光盘)

ISBN 978-7-112-12341-4

(19624)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

## 前 言

聚羧酸系减水剂是 20 世纪 80 年代中期由日本开发的, 20 世纪 90 年代在混凝土工程中大量应用。截至 1998 年年底, 日本聚羧酸系列产品已占到高性能减水剂产品总数的 60% 以上, 近年来其使用量更是占到高性能减水剂 90% 以上。目前, 我国减水剂的主要品种是以萘系产品为主体, 但聚羧酸系减水剂在我国发展极为迅速, 其研发水平与生产水平均获得了很大的提高, 已经建立了包括原材料供应的工业化生产体系。此外, 聚羧酸系减水剂的复配技术也在不断发展、完善, 产品从“贵族化”走向了“平民化”。起初, 在三峡工程中使用的国外进口的聚羧酸系减水剂售价高达约 1.5 万元/t, 而现在高速铁路用的聚羧酸系减水剂价格已经降低到 4000~5000 元/t。近年来, 聚羧酸系高性能减水剂在高速铁路、港口码头、水电大坝、市政工程等许多重点项目中得到广泛应用。随着国家相关政策的出台, 对高性能混凝土的要求会更加严格, 而聚羧酸系高性能减水剂凭借其优异的性能, 将得到越来越多的重视和研究。

现有的萘系、三聚氰胺系、氨基磺酸盐等减水剂已经难以满足实际混凝土工程, 特别是高性能混凝土工程对减水剂的要求。聚羧酸系减水剂因其掺量低、减水率高、增强效果明显、混凝土拌合物坍落度损失低、与环境适应性好等特点, 已成为国内外混凝土减水剂研究和开发的热点, 并在各种重大工程中得到广泛应用。目前, 市场上聚羧酸系减水剂有较多国外产品, 如德国的巴斯夫、美国的格雷斯、瑞士的西卡及日本的竹本油脂等。他们的产品已经成功应用于中国部分大型工程, 如苏通大桥、杭州湾大桥、三峡大坝、上海磁悬浮列车等。国外产品虽然性能优异, 但是价格较贵, 致使工程建设成本提高, 不利于国民经济的可持续发展。基于上述情况, 我国国内的企业已经开始对聚羧酸减水剂的分子结构设计、大单体的制备、聚合工艺等进行深入研究, 研发一种成本较低、性能较好、能适应混凝土高性能化发展, 并能满足我国现代化建设需要的聚羧酸系减水剂。

无溶剂法制备聚羧酸系减水剂, 就是在前人的工作基础上, 用无溶剂法研究制备聚羧酸盐减水剂工艺。研究内容主要包括以下两点:

1. 无溶剂法制备活性大单体工艺。研究羧醇比例、催化剂种类及用量、阻聚剂种类及用量、反应温度、反应时间等对酯化率和活性大单体品质的影响。

2. 聚羧酸盐高效减水剂的聚合工艺。研究原料配比、聚合温度、聚合时间、搅拌速度等问题, 找出最佳聚合工艺。

无溶剂法制备聚羧酸系减水剂项目, 根据酯化反应和自由基聚合反应原理, 选择最佳合成路线制备了性能优异的聚羧酸系减水剂。其主要创新点是, 根据减水剂的作用原理设计出合理的分子结构; 对中间大单体的制备方法进行了简化处理; 确定了在新工艺条件下的物料配比及生产工艺, 并对聚合工艺进行了优化处理。

无溶剂法制备聚羧酸系减水剂项目, 专项用于制备聚羧酸系减水剂。该项目解决了现有工艺较为繁琐、反应过程中使用有毒性物质的难题, 创新发明了无溶剂法聚羧酸系减水

剂，简化了生产工艺，能够取得一定的经济效益和社会效益。

(1) 工艺简便，成本降低。采用无溶剂法制备中间反应活性大单体，使反应物质不必经过分离提纯就可以直接进入下一步的聚合反应中。

(2) 产品性能优异。采用本方法制备的产品，减水率在 33% 以上，能大幅度减少用水量。

(3) 绿色环保无污染。现有文献表明，为了提高酯化产率，人们往往采用带水剂除去副产品水。常用的带水剂为甲苯，其使用过程中可能会部分泄漏，从而对环境 and 人体造成危害。

无溶剂法制备聚羧酸系减水剂项目的主要成果是：利用无溶剂法成功制备了聚羧型混凝土超塑化剂的中间反应活性大单体——甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯，并利用该活性大单体制备出了聚羧酸性混凝土超塑化剂。此外，该项目还确定了中间大单体质量的检测方法，对实际生产有一定的指导意义。该项目自主创新，工艺合理，节能减排效果显著，可以实现批量生产，具有显著的经济效益和社会效益的推广应用价值。

# 目 录

第一章 概述	1
第二章 聚羧酸减水剂的分类	2
第三章 聚羧酸减水剂与水泥的适应性	8
第四章 聚羧酸减水剂生产方法	18
第五章 聚羧酸减水剂的检验	23
第六章 聚羧酸减水剂试验总结报告	32
第一节 聚羧酸减水剂试验总结报告一	32
第二节 聚羧酸减水剂试验总结报告二	37
第三节 聚羧酸减水剂试验总结报告三	55
第四节 聚羧酸减水剂试验总结报告四	65
第五节 聚羧酸减水剂试验总结报告五	74
第六节 聚羧酸减水剂试验总结报告六	84
第七节 聚羧酸减水剂试验总结报告七	89
第八节 聚羧酸减水剂试验总结报告八	102
第七章 聚羧酸减水剂在混凝土中的应用	111
第一节 聚羧酸减水剂在普通混凝土中的应用	111
第二节 聚羧酸减水剂在特种混凝土中的应用	119
第三节 聚羧酸减水剂在自密实混凝土中的应用	129
第四节 聚羧酸减水剂在高强混凝土中的应用	137
第五节 聚羧酸减水剂在水源商品混凝土站的应用	142
第六节 聚羧酸减水剂在预制构件中的应用	155
第七节 聚羧酸减水剂在清水混凝土中的应用	160
第八节 聚羧酸减水剂在水工混凝土中的应用	166
参考文献	175

# 第一章 概 述

混凝土外加剂中的减水剂是一种在混凝土搅拌之前或搅制过程中加入的，用以改善新拌硬化混凝土性能的材料。混凝土外加剂的特点是掺量少、作用大，所以有人将其比作食品中的调味素，也有人称其能起“四两拨千斤”的作用。混凝土外加剂的重要作用主要体现在改善了混凝土性能，促进了混凝土施工技术革命；节约资源，保护环境。

混凝土外加剂中的减水剂在我国推广应用已有 20 年时间，从最初为了节约水泥使用木质素磺酸钙普通减水剂，到今天为改善混凝土性能使用聚羧酸减水剂，由几种外加剂发展到 14 大类几百个品种，产量由近千吨发展到百万吨，发展速度异常迅速。混凝土的强度及耐久性大大提高，外加剂起到了混凝土工艺不能起的作用，并且也推动了混凝土技术的发展。然而，如果聚羧酸减水剂使用不当，则往往达不到预期效果，甚至出现质量事故，因此如何生产与应用好聚羧酸减水剂是每位技术人员关心的问题。

## 1. 推广使用聚羧酸减水剂的意义

(1) 聚羧酸系高性能减水剂的推广应用是提高我国现代混凝土技术总体水平、提高我国混凝土总体质量的必然要求，对于提高我国混凝土耐久性、进而提高我国建设工程的服务年限，以及建筑节能、节材、节地的节约型社会具有重要意义。

(2) 聚羧酸系高性能减水剂之所以能作为萘系等第二代减水剂理想的更新换代产品，是由其本身的高性能决定的。与萘系等第二代高效减水剂相比，聚羧酸系高性能减水剂性能的提高是全面的，是质的提高，并且从技术性能上来说，这类产品一般没有明显的缺陷与不足。

## 2. 聚羧酸类减水剂具有以下特点

聚羧酸减水剂是继以木钙为代表的第一代普通减水剂和以萘系为主要代表的第二代高效减水剂之后发展起来的第三代高性能减水剂，是减水机理和分子结构全新的一类高性能减水剂，与萘系等第二代高效减水剂相比，具有如下特点：

- (1) 掺量低、减水率大(掺量通常为胶结材用量的 0.05%~0.5%，减水率可达到 30%~40%，甚至更高)；
- (2) 保持混凝土坍落度的性能更好，可以做到 120min 之内基本无损失；
- (3) 分子结构上的自由度大，实现减水剂的高性能化的潜力更大；
- (4) 由于合成不采用甲醛，环境污染小，对建筑业的可持续发展有利；
- (5) 与水泥、掺合料及其他外加剂相容性好；
- (6) 为推广使用大掺量粉煤灰、矿渣、钢渣等工业废料提供了技术保证。

该类产品的全面推广应用，将对提高我国建设工程中的混凝土质量，大大提高其使用年限等具有重大意义。

## 第二章 聚羧酸减水剂的分类

### 1. 分子组成及分子单元结构

#### 1) 分子组成

根据作用机理及大多数资料查实的情况，尽管难以获得核心的研究内容，但分析认为：聚羧(磺)酸系高性能减水剂聚合物大分子结构遵守一定规则，主要包括：碳-碳主链，羧酸系列以碳链为骨架，在分子单元上某些位置枝节活性基团或支链，多由不饱和酸或醚、酯类组成。羧酸、磺酸为两种主导官能团，醚、酯、酰胺类非主导官能团。常用原料有不饱和的丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、酸酐，聚苯烯类磺酸盐、醇类、胺类、酚类以及烯烃等。以羧酸、磺酸、羧酸-磺酸三种基本存在形式构成了三大系列的减水剂物质。磺酸系列以苯环、稠环、杂环或环烷烃为骨架，以亚硫酸或硫酸盐为磺化剂，磺酸根与骨架直接相连，少数以碳链为骨架；羧酸-磺酸复合系列以碳链为主骨架，结合上述官能团的数量、比例、支链长短调节分子性能。其中与磺酸根相连的链可以是苯环、稠环、杂环类。

#### 2) 分类

羧(磺)酸系列减水剂是指同一减水剂分子中含有多个羧基，磺酸基主导官能团(高效减水基团)和多种不同结构的非主导官能团(辅助性能基团)的高聚物，根据主导官能团的不同分成了三大系列，根据非主导官能团的不同分成七类存在形式，非主导官能团和主导官能团组合复杂：或为稳定性基团组合、或为反应性活性基团组合、或为两种基团与主导官能团的混合组合，聚合物的具体结构组成视原料和工艺而定。

##### (1) 仅含主导官能团的多羧(磺)酸类

在高聚物分子里含有一个或多个羧基、磺酸基，不存在其他任何结构形式的非主导官能团，从本质上来看该类物质属多元有机酸的高分子，羧基、磺酸基直接连接在主链首尾或作为支链存在。基团型式：

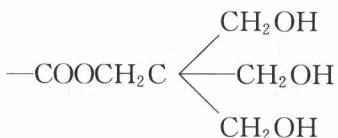
羧基： $-\text{COOH}(\text{M})$       磺酸基： $-\text{SO}_3\text{H}(\text{M})$

##### (2) 既含主导官能团又含非主导官能团的多羧(磺)酸类

① 在含羧基、磺酸基的高分子聚合物里，非主导官能团常以醚键、酯键、酰胺键型等形式存在，上述键型均为非离子表面活性物质结构，任意一种或几种与主导官能团的组合可以组成高性能减水剂。其键型结构：

醚键： $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

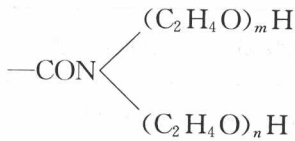
酯键：



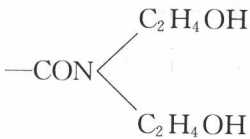


酰胺键:

a. 醚酰胺:



b. 醇酰胺:



② 在含羧基、磺酸基的高分子聚合物里,非主导官能团以不饱和基团的型式与不饱和的羧酸类或磺酸在一定条件下共聚,获得既有羧基、磺酸基又有反应活性基团的共聚物;活性基团在碱性介质条件下水解产生含羧基、磺酸基的水解产物,起到混凝土分散保坍作用。常见活性基团型式:

羧酸酐:—COOCO—

酯基:—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H

酰胺基:—CO—NH<sub>2</sub>

③ 非主导官能团的键、基混合型结构:可以推测,利用上述两类特性基团的作用区别,采取分步聚合,获得聚合支链中反应性基团和键型同时存在,将会提高聚合物分子对混凝土拌合物减水、制品改性的作用。

### 3) 分子单元结构模型

聚羧(磺)酸系高性能减水剂,主导官能团是羧酸、磺酸,其高聚物分子中,羧基、磺酸基数量是一个或多个,羧基主要以羧酸形式存在,少量以羧酸的盐类存在。磺酸基主要以盐类或酸类存在。这些高分子聚合物里,可以有非主导官能团或非主导官能团,若有非主导官能团存在时,它以醚键、酯键、酰胺键或以反映活性的酸酐、酯、酰胺基形式与分子主链支接聚合生成既含羧基、磺酸基又含醚、酯、酰胺键或活性基团的高分子聚合物,其中醚、酯、酰胺键与其活性基团比较,前一类很稳定,后一类很活泼。概括所有类型分子单元结构模型见表 2-1。

新型高效减水剂基本单元结构模型及特点

表 2-1

系 列	结 构	名 称
羧酸系列	$  \left[ \begin{array}{cccc} \text{A} & \text{B} & \text{C} & \text{D} \\   &   &   &   \\ \text{—} & \text{—} & \text{—} & \text{—} \end{array} \right]_n  $	羧酸 * 醚-酯-酰胺键型
	$  \left[ \begin{array}{cccc} \text{A} & \text{B}' & \text{C}' & \text{D}' \\   &   &   &   \\ \text{—} & \text{—} & \text{—} & \text{—} \end{array} \right]_n  $	羧酸 * 醚-酯-酰胺基型
磺酸系列	$  \left[ \begin{array}{cccc} \text{E} & \text{B} & \text{C} & \text{D} \\   &   &   &   \\ \text{—} & \text{—} & \text{—} & \text{—} \end{array} \right]_n  $	磺酸 * 醚-酯-酰胺键型
	$  \left[ \begin{array}{cccc} \text{E} & \text{B}' & \text{C}' & \text{D}' \\   &   &   &   \\ \text{—} & \text{—} & \text{—} & \text{—} \end{array} \right]_n  $	磺酸 * 醚-酯-酰胺基型

续表

系 列	结 构	名 称
羧酸-磺酸系列	$\left[ \begin{array}{ccccc} \text{A} & \text{E} & \text{B} & \text{C} & \text{D} \\   &   &   &   &   \\ \text{---} & & & & \text{---} \end{array} \right]_n$	羧酸-磺酸 * 醚-酯-酰胺键型
	$\left[ \begin{array}{ccccc} \text{A} & \text{E} & \text{B}' & \text{C}' & \text{D}' \\   &   &   &   &   \\ \text{---} & & & & \text{---} \end{array} \right]_n$	羧酸-磺酸 * 醚-酯-酰胺基型
	$\left[ \begin{array}{ccccccc} \text{A} & \text{B} & \text{C} & \text{D} & \text{B}' & \text{C}' & \text{D}' & \text{E} \\   &   &   &   &   &   &   &   \\ \text{---} & & & & & & & \text{---} \end{array} \right]_n$	羧酸-磺酸 * 醚-酯-酰胺键基型

注：A：主官能团，减水缓凝保坍作用。E：主官能团，减水作用。B、C、D：非主官能团，键型，引气分散增稳作用。B'、C'、D'：非主官能团，活性基团，起引气、控制坍落度损失的作用。

#### 4) 高聚物特点与官能团类型的关系

高聚物中主导官能团羧酸、磺酸基团及非主导官能团三种可同时全部存在也可部分存在。无论以何种方式结合形成的高聚物其主链均是憎水性的，而主链上的官能团均为亲水性基团。聚合物分子由于兼有亲水基团和憎水基团而成为混合型表面活性物质，分子内亲水基团协同作用，引起其功能作用的变化。

主导官能团是离子型的，水化能力强，极易溶于水；非主导官能团亲水能力弱，该类基团具有一定的惰性和对介质酸度改变的稳定性，因此它不但在分子中起到增溶作用还起到增稳作用。根据需要适当改变分子支链长度、结构、数量，有助于改变物质的性质，易于获得改性新产品。

无论在合成原料或合成工艺上采取措施，改变分子单元结构图中的主导，非主导官能团的组合、排列、数目、比例，均会获得不同的聚合链，从而形成性能各异的产品品种。总之，随结构及官能团的不同，高聚物减水剂会产生不同的减水率、分散、引气、缓凝保坍、增稳、增溶、控制坍落度损失等多种功能。

对于品种繁多的水泥材料，性能各有区别，掺入同种减水剂对性能影响不同。研究表明：减水剂与水泥的相容性、水泥水化、凝结等均受硫酸盐含量影响，羧酸类减水剂能抑制铝酸盐早期水化，控制混凝土流动性，与萘系减水剂相比区别较大。在混凝土制品性能方面，羧酸减水剂适用于弱碱性条件，有效降低了混凝土中碱与集料反应。

## 2. 减水机理

在混凝土掺加减水剂后，伴随水化反应进行，减水剂分子分散于分散系，均匀吸附在水泥颗粒表面，破坏水泥颗粒的团聚，使得水泥颗粒由于减水剂分子存在的特殊作用处于高度分散安定状态，在低含水量时就具有较高流动性。对于高性能减水剂在水泥颗粒表面的吸附状态及分散作用机理的研究有许多，其中较为著名的有立体效应理论、空位稳定型理论、DLVO 理论等。

### 1) 立体效应理论

减水剂提高水泥颗粒分散性的主要原因在于提高颗粒相互之间的空间排斥能。根据 Mackor 的熵效应理论，立体效应的排斥能可根据界面活性剂的结构、吸附状态、吸附厚度的熵增值计算。由于立体排斥能的存在使得系统中无机微粒保持相对分散安定。影响这种空间稳定性的因素有：第一，高聚物分子结构。利用特定原料和工艺获得的高聚物分子

支链吸附在颗粒表面，另一端延伸至溶剂中，形成一定空间势垒，即空间位阻，阻碍颗粒吸附团聚。第二，高聚物分子量的影响：高聚物分子量越大、吸附层越厚，分散稳定性越好。但是高聚物分子太大、太小均会导致水泥分散安定性变化及混凝土坍损值变化。第三，分散介质的影响。在不同分散介质，不同酸碱性条件下会使得水泥颗粒团聚絮凝沉淀，影响流动性。

该理论表明大分子支链越长，空间位阻越大，立体排斥能越高，对粒子的分散性越好。但试验结果表明支链越长减水剂的减水效果并不是越好，所以减水性能必然还受其他条件影响。Ohta 研究了聚羧酸类减水剂性能与减水剂分子之间关系，认为减水剂的减水性能与主、支链的长度和数量多少都有关系；主链越短，支链越长，支链数量越多，减水剂分散稳定性越好。

## 2) 空位稳定理论

该理论认为如果颗粒对高聚物吸附时，颗粒表面层内高聚物浓度低于分散体相中浓度，在颗粒表面产生空位层，空位层导致分散体系稳定。1980 年 Napper 曾阐述空位层的稳定作用和絮凝作用，指出空位层密度变化及空位层重叠引起的自由能变化。其中影响空位稳定的因素有：高聚物分子量大小；体系颗粒大小；分散介质性质等。

另外，Derjaguin Landau Verway Overbreak 理论认为：粒子吸附减水剂分子使得粒子间存在一定静电排斥从而处于分散稳定。静电排斥力大小可通过测定水泥颗粒表面的 Zeta 电位确定，Zeta 电位越高，胶粒之间排斥力越大。有研究表明硅酸盐水泥用萘系减水剂 Zeta 电位大于 20mV 才稳定分散，聚羧酸系减水剂 Zeta 电位达 5mV 水泥颗粒处于分散稳定。表明聚羧酸类减水剂分子不仅具备静电排斥作用还具有空间立体效应，在同样掺量时后者具备较高的分散减水效果。

聚羧-磺酸类分子结构中如果综合羧基、磺酸基阴离子，其静电排斥力及各支链间的空间位阻作用，配合特定功能的辅助性基团作用，将有效提高水泥颗粒分散稳定。Uchikawa 等人研究了羧基丙烯酸与丙烯酸共聚物的减水效果，证明水泥颗粒表面吸附聚合物分子能阻止水泥颗粒的团聚及絮凝。通过 TOC 法测定水泥表面聚合物浓度，计算出了水泥颗粒表面聚合物吸附量。比较发现聚羧酸吸附量大于萘系及其他减水剂。因此，聚羧磺(酸)系列，支链空间排斥力很大，仅需少量添加就可达到良好减水性能。

## 3) 机理分析

在减水剂分子结构设计中，通过合理的原料选择、比例分配、特定工艺制度获得特定主支链排列的分子，加入拌合料，打破水泥颗粒的团聚絮凝，提高颗粒分散稳定性，可有效降低掺水量。其分散减水机理概括如下：

(1) 阴离子的静电排斥作用：羧酸根、磺酸根依靠静电排斥作用减少团聚絮凝自由水，使得水泥颗粒相互分散。

(2) 空间位阻作用：减水剂分子吸附在水泥颗粒表面产生一定厚度吸附层，水泥颗粒之间的吸附层会产生空间排斥作用，阻止水泥颗粒靠近。空间位阻大小与溶液中离子浓度及减水剂在颗粒表面的吸附浓度有关，利用聚合物分子主、支链合理分配可有效提高减水剂减水效果。

(3) 引气分散增稳作用：聚羧-磺酸减水剂的支链官能团容易吸附在固液、液气界面，形成拌合物中气泡的规则分布，起到引气作用，降低气液界面张力。同时气泡与水泥颗粒间的

静电排斥也会降低水泥颗粒团聚，降低颗粒相对运动的滑动阻力，改善混凝土的和易性。

(4) 提高混凝土制品密实度、耐压强度及耐久性，对混凝土建筑物寿命提高具有重要意义。

### 3. PC 剂用于清水混凝土

清水混凝土外观质量标准见表 2-2。

清水混凝土外观质量标准

表 2-2

项次	项目	质量标准
1	颜色	距离混凝土表面 2m，肉眼看不到色差
2	气泡	气泡直径不大于 3mm、深度不大于 2mm、每平方米气泡面积小于 $3 \times 10^{-4} \text{m}^2$
3	裂缝	不得出现宽度大于 0.2mm 或深度超过 5mm 或长 50mm 的裂缝
4	平整度	表面光滑无涩感，平整度达到高级抹灰标准
5	外形缺陷	不应有(主要指端头不直、倾斜、缺楞掉角、飞边和凸肋疤瘤、露筋、孔洞、蜂窝)
6	外表缺陷	不应有(主要指麻面、掉皮、起砂和漏抹)
7	外表油污	不应有(主要指表面有油污和粘杂物)

清水混凝土表面偏离感观质量标准的现象、原因及解决对策见表 2-3。

清水混凝土表面偏离感观质量标准的现象、原因及解决对策

表 2-3

项次	项目	偏离现象	偏离原因	解决对策
1	颜色	距离墙面 2m，肉眼能看到混凝土表面颜色明显不同即色差问题	模板工程：模板不平整、模板漏浆、脱模剂不均匀。 混凝土工程：原材料变化及配料偏差、混凝土离析或搅拌不均匀，过振。 养护工艺：养护温度和时间变化	模板工程：采用平整光洁且接缝严密的模板、采用无色脱模剂。 混凝土工程：采用同样的原材料且计量准确，根据气候和原材料变化抽检含水率调整施工配合比，延长搅拌时间，适当振捣。 养护工艺：严格执行养护工艺
2	气泡	混凝土表面气泡大小、深度显著不同，数量多	模板工程：模板清理不干净导致的表面湿润性不良或脱模剂涂刷不均匀。 混凝土工程：混凝土原材料特别是减水剂引气量变化、砂率过大、坍落度偏小、一次布料过多、振捣不足	模板工程：仔细清理模板、均匀涂刷脱模剂。 混凝土工程：严把混凝土原材料质量关特别是减水剂的引气量，寻找混凝土的合理砂率、坍落度要适中、要控制和易性，控制混凝土浇筑分层厚度，控制振捣插入下一层深度和振捣时间
3	裂缝	裂缝宽度大于 0.2mm 或长度大于 50mm	模板工程：模板浸润系数不一致或脱模剂涂刷不均匀。 钢筋工程：钢筋保护层偏小。 混凝土工程：混凝土原材料选用不合理、水胶比过大、胶凝材料用量过多、混凝土不密实等引起的化学收缩、自收缩、干燥收缩、温度收缩、塑性收缩、碳化收缩、湿差收缩和晶体转变引起的膨胀等。 养护工艺：预养护不好或时间太短、升降温速率太大、脱模强度不够、拆模时温差太大。 张拉工艺：张拉时强度低或拆模后未及时张拉	模板工程：选择合适的模板并均匀涂刷脱模剂。 钢筋工程：控制钢筋保护层的垫层厚度。 混凝土工程：合理选用混凝土原材料、确定合理的混凝土配合比和水胶比、适当降低水泥用量，选择级配良好的碎石以减少空隙率和砂率，捣固密实，提高混凝土抗裂强度。 养护工艺：及时喷养护液或覆盖塑料薄膜，发现有细微裂缝时及时抹压，严格执行养护工艺。 张拉工艺：张拉时梁体强度不低于 75%，拆模后及时张拉

续表

项次	项目	偏离现象	偏离原因	解决对策
4	光洁度与平整度	黑斑、花纹斑, 集料显露或砂痕, 错台错缝, 锯齿状导致的平整度大于 2mm	模板工程: 模板加工不规范、存在残余应力, 模板螺栓连接不全, 对拉钢筋松弛, 板缝不平, 模板有铁锈, 脱模剂不纯或使用过量。 钢筋工程: 绑丝头外露, 外漏插筋有锈。 混凝土工程: 砂率低, 石子形状不好, 振捣过度或在外部振捣	模板工程: 将模板面杂物处理干净后采用无色水性脱模剂并涂刷均匀, 清理模板上的铁锈, 模板刚度要适中, 消除钢模残余应力, 加强围檩刚度, 减少面板焊缝点, 面板刮腻子补平磨光上漆, 紧固连接螺栓。 钢筋工程: 外露插筋、铁件用水泥浆进行涂刷, 绑扎钢筋的钢丝头折向中间和防止锈斑外露污染表面。 混凝土工程: 控制砂率, 采用级配和形状好的石子, 正确振捣
5	密实度和耐久性	抗渗性、抗冻性、抗腐蚀性、体积稳定性、抗碳化以及预防碱集料反应等耐久性性能指标不能满足要求	混凝土工程: 混凝土原材料选用不合理、配合比不适当, 混凝土振捣不密实, 掺合料使用不合理。 养护工艺: 养护制度不合适	混凝土工程: 正确选用原材料、加大掺合料用量, 拌合物性能满足要求, 加强振捣。 养护工艺: 采用良好的养护制度
6	—	混凝土泌水	模板工程: 模板刚度不够, 混凝土初凝时模板表面有水。 混凝土工程: 砂率小, 坍落度大, 天气冷时减水剂配料不当或混凝土凝结时间太长	模板工程: 采用刚度够且能吸水的模板, 采用轻机油脱模剂并控制其用量。 混凝土工程: 控制含水量和砂率, 选用与水泥相适应的减水剂并控制其掺量
7	—	出现接缝挂浆、漏浆砂带	模板工程: 模板接缝不严密, 模板下口不严密, 模板拼板刚度不够。 混凝土工程: 混凝土中水分太多, 流动性太大, 过度振捣	模板工程: 模板接缝外部控制平直、中间设凹槽, 采用刚度适中模板, 面板接缝处用海棉条、橡胶条油膏嵌实。 混凝土工程: 控制混凝土坍落度的变化范围, 振捣适当并避免直接振捣板缝
8	—	蜂窝麻面	模板工程: 接缝不严密, 拆模时间过长。 混凝土工程: 细集料不足, 振捣不充分或漏振	模板工程: 模板清理干净, 脱模剂涂刷均匀。 混凝土工程: 严格控制混凝土配合比, 混凝土浇筑要分层、均匀, 接缝处用油膏密封严实, 保护混凝土表面不受磕碰
9	—	水印	模板工程: 混凝土泌水, 沿收缩后的板缝浸流下渗。 养护工艺: 养护过早	模板工程: 模板设企口缝, 加密封条, 紧固下层的对拉钢筋, 灌注中及时排出泌水。 养护工艺: 延长预养护时间

### 第三章 聚羧酸减水剂与水泥的适应性

#### 1. 中国混凝土外加剂现状

2003 年对中国外加剂生产情况进行了调查。本次调查共涉及外加剂生产企业 559 家。

1) 我国外加剂行业的现状可以归纳为以下几点:

(1) 外加剂品种齐全, 国外有的外加剂品种国内几乎都有;

(2) 高效减水剂从原来较单一的萘系向多品种方向发展, 如新品种的氨基磺酸盐、聚羧酸减水剂等;

(3) 一批新建外加剂企业起点提高, 改变了以前作坊式生产的模式, 许多新建企业都有一定规模的化学合成生产线, 并有完善试验检验设备和管理制度;

(4) 企业生产向规模化过渡, 目前年产万吨以上高效减水剂的企业有 20 家, 年产 3 万~4 万 t 的企业有 4 家, 产值超亿元的企业有 7~8 家;

(5) 企业创名牌产品的力度加大, 推动了外加剂产品质量的全面提高, 为大批工程提供了优质的外加剂产品;

(6) 复合外加剂的生产技术提高, 性价比更为经济合理。

#### 2) 存在问题

(1) 外加剂的生产和使用各地区不平衡, 东部沿海省市和大城市, 外加剂应用较多和普遍, 中西部地区偏少;

(2) 高效减水剂的产量有大幅度增长, 新品种高效减水剂也投入生产和使用, 但目前萘系高效减水剂占高效减水剂总量的 83% 以上, 新品种高效减水剂所占的比例还较小。年产量及比例图见图 3-1。

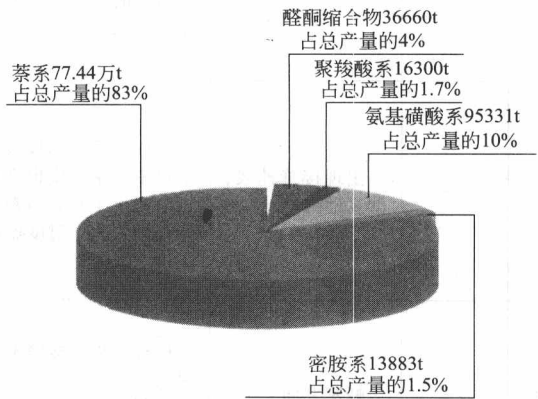


图 3-1 中国高效减水剂的年产量及比例

#### 3) 2003 年中国混凝土外加剂(不包括复合外加剂)的产量

2003 年中国混凝土外加剂(不包括复合外加剂)的产量见表 3-1。

2003 年中国混凝土外加剂(不包括复合外加剂)的产量

表 3-1

省、市	高效减水剂(t/a)					膨胀剂(t/a)	速凝剂(t/a)	引气剂(t/a)	木质素磺酸盐(t/a)	缓凝剂(t/a)	总产量(t/a)
	萘系	密胺系	醛酮(脂肪族)	氨基磺酸盐	聚丙烯酸盐						
北京	84250	927	8588	32839	—	20980	4365	30	—	—	151979
上海	40836	2500	—	400	3500	—	—	150	—	—	47386
天津	95205	1000	372	1592	—	130300	—	89	10000	—	238558

续表

省、市	高效减水剂(t/y)					膨胀剂 (t/a)	速凝剂 (t/a)	引气剂 (t/a)	木质素磺 酸盐 (t/a)	缓凝剂 (t/a)	总产量 (t/a)
	萘系	密胺系	醛酮 (脂肪族)	氨基 磺酸盐	聚丙 烯酸盐						
重庆	5300	—	5000	300	—	30800	1700	—	—	—	43100
内蒙古	9000	—	—	300	—	3000	—	—	—	—	12300
山西	45000	—	—	9300	—	9000	11500	1410	2800	—	79010
河北	46500	—	—	1600	—	8000	4000	320	6000	—	66420
辽宁	16861	700	—	—	—	1300	100	70	28000	—	47031
吉林	300	—	—	—	—	3092	—	—	61000	—	64392
黑龙江	2000	—	—	—	—	8000	—	460	2000	—	12460
江苏	66032	2020	—	2000	300	28860	—	—	—	—	99212
安徽	15100	800	—	600	—	18800	18800	—	—	—	54100
山东	68500	—	—	9800	—	69220	1700	275	—	—	149495
浙江	61400	4100	—	—	—	75380	—	175	—	—	143555
江西	23500	—	—	—	500	66600	—	—	—	—	90600
福建	6200	800	—	500	—	45000	—	2050	—	—	54700
湖南	13700	400	—	250	—	12200	5000	350	—	—	31900
湖北	20000	—	—	3000	—	60000	—	80	—	—	83080
河南	9670	—	10500	8500	—	51000	11320	100	300	—	91390
广东	65000	—	7700	15500	1200	2000	—	—	48000	—	139400
广西	500	—	4500	—	—	29000	—	—	—	—	34000
贵州	6200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6200
四川	49300	136	—	7000	—	4600	1500	1500	—	—	78036
云南	6238	—	—	400	—	1557	50	50	—	—	8295
陕西	13050	500	—	1250	—	18800	2260	210	800	—	36870
甘肃	700	—	—	200	—	—	—	—	—	—	900
宁夏	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600
新疆	3500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3500
总计	774442	13883	36660	95331	5500	697489	62295	7319	158900	16650	1868469

业内人士习惯用“相容性”或“适应性”来描述水泥和外加剂的相互作用，当掺外加剂的混凝土不流动、坍落度损失快或混凝土离析、泌水时，就认为这种水泥和这种外加剂不适应。

## 2. 混凝土不流动、坍落度损失快

由于水泥的矿物组成、含碱量、细度及生产水泥时使用的石膏品种等的不同，与外加剂的相容性也不尽相同。

水泥熟料的矿物组成和石膏形态对外加剂的作用效果影响较大。对减水剂的吸附活性

顺序为： $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ ， $C_3A$ 含量高，水泥水化速度快，混凝土坍落度损失快；水泥中石膏的用量是与水泥熟料中 $C_3A$ 含量相匹配的。加水后在水泥中形成足够的钙矾石，控制 $C_3A$ 的水化，从而调整水泥的凝结时间。

水泥的碱含量对减水剂的作用也有较大影响，碱含量高、流动度变小、凝结时间缩短、早期强度提高，而后期强度增进率降低。

在配制流态混凝土时，有时即便调整了外加剂中缓凝组分的掺量或品种也不能控制坍落度损失，即使缓凝组分超掺效果也不明显，这种现象称为“欠硫化”，原因是由于水泥中可溶性 $SO_3$ 的含量不足，或熟料粉磨过程中温度变化改变了石膏的形态。使石膏溶解度降低，破坏了 $SO_3$ 与 $C_3A$ 和碱含量的平衡，使水泥凝结较快，浆体很快失去流动性。解决的方法可采用加入少量硫酸钠，补充可溶性 $SO_3$ 的不足，有效地控制坍落度损失。硫酸钠是公认的中强剂，但使用得当，也有控制坍落度的作用。

### 3. 混凝土离析、泌水

混凝土流动性与黏聚性失去平衡，黏聚性降低时混合物在重力或其他外力作用下互相分离，破坏了材料组成的均匀性和稳定性，导致离析。而泌水是更深层次的离析。离析必然导致分层板结，在此情况下施工存在堵泵的危险性。少量的泌水对防止混凝土表面裂缝有利，尤其是在夏期施工时。

造成泌水的原因众多：砂率偏低、砂(石子)级配不好、用水量偏大、外加剂减水率过高等。

而水泥中可能的因素是：碱含量偏低，水泥的早期水化作用弱，当水泥单位用量偏少时，在配制混凝土时宏观表现为容易造成泌水。水泥的颗粒分布也是影响因素之一，分布过粗和过细都会引起水泥本身泌水性的增加。

水泥中其他影响因素(例如混合材料性能)，目前没有成熟的观点，有待深入探讨。

出现水泥与外加剂存在不适应的现象后，通过调整外加剂，可采用的解决方法：

(1) 额外加碱(NaOH)；

(2) 掺加增稠剂，提高拌合物黏聚性和保水性；

(3) 使用好的引气组分：三萜皂苷类、松香类、在混凝土内部生成气泡，切断水分游动的毛细管通道；

(4) 改变缓凝剂品种及掺量。

另外，调整混凝土的配合比，改变掺合料的品种和用量，也是一种有效的办法。

### 4. 机理分析

聚羧酸减水剂是继以木钙为代表的第一代普通减水剂和以萘系为主要代表的第二代高效减水剂之后发展起来的第三代高性能减水剂，是减水机理和分子结构全新的一类高性能减水剂，与萘系等第二代高效减水剂相比，具有掺量低、减水率高、混凝土拌合物坍落度保持性能优异、增强效果显著、低收缩、低含碱量、引气量适中、环保性能好等一系列优点，其性能优势明显、全面，对于混凝土的综合性能有质的提高。该类产品的全面推广应用，将对提高我国建设工程中的混凝土质量，大大提高其使用年限等具有重大意义。



### 1) 定义及理论基础

聚羧酸系减水剂是一类分子结构为含羧基接枝共聚物的表面活性剂，分子结构呈梳形，主要通过不饱和单体引发剂作用下共聚而获得，主链系由含羧基的活性单体聚合而成、侧链系由含功能性官能团的活性单体与主链接枝共聚而成，具有高减水率并使混凝土拌合物具有良好流动性保持效果的减水剂。

减水剂的减水效果取决于水泥的分散性和分散稳定性。水泥粒子的分散稳定性又取决于吸附表面活性剂的电斥力和立体稳定效应。聚羧酸减水剂其分散作用机理是非水溶性的聚丙烯酸盐或酯等，在水泥浆体的碱性环境中缓慢溶解，聚合物分子因分解而变为带羧基、酰氨基、羟基等活性官能团的分散剂，从而保持混凝土高度流动性。羧酸分子结构中主链、侧链长度对减水剂的分散性、分散保持性能、水泥水化有重要影响。具有长侧链、短主链、高磺酸基密度结构的聚羧酸系减水剂的分散性能好。侧链越长，分散性越好，主要原因是分子链间的立体排斥力的作用。本文综合上述理论，对减水剂分子进行了分子设计，通过强离子型、弱离子型及非离子单体的共聚，使合成的减水剂既具有一定的表面活性，同时又依靠离子基团的电性斥力及非离子基团的阻隔效应实现减水特性。

### 2) 分类

按主链所用原材料不同分为：丙烯酸、甲基丙烯酸系和马来酸酐、马来酸系等。

主要品种：

聚羧酸减水剂是一种分子结构为含羧基的接枝共聚物的表面活性剂，在混凝土中有很高而又相对持久的减水作用。其中有丙烯酸酯共聚物，末端有磺酸基的聚羧酸多元共聚物，马来酸衍酯形成“梳状”或“树枝状”支链结构，所不同的是主链和支链的长短，刚度、形态、极性等不同。

(1) 丙烯酸酯共聚物：具有相对较高的减水率；缺点是对我国部分水泥适应性相对较差，主要表现在这些水泥中坍落度损失较大，含气量难以做到很低；

(2) 末端带磺酸基团的共聚物：具有相对较高的早期强度，含气量较低，缺点是减水率和和易性相对较差；

(3) 马来酸共聚物：具有很好的坍落度保持性能，有时有坍落度经时增大现象，水泥适应性更广泛，缺点是强度和减水率略低；

(4) 酰基类等具有更好的拌合物和易性和更广泛的适应性。

### 3) 适用范围

由含有羧基的不饱和单体和其他单体共聚而成，使混凝土在减水、保坍、增强、收缩及环保等方面具有优良性能的系列减水剂。聚羧酸减水剂用于高强混凝土、自密实混凝土、清水混凝土、混凝土预制构件等特种混凝土中。

### 4) 分子结构性能特点

(1) 分子结构成梳形、自由度大，可对其进行分子结构设计，并可通过比较简单的合成工艺制造出所需要的高性能减水剂；

(2) 主链较短，可以接枝不同的活性基团；如羧基基团( $-\text{COOH}$ )、磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、羟基基团( $-\text{OH}$ )、聚氧烷基烯基团( $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m-R}$ )等；

(3) 侧链较长，带有亲水性的活性基团，其吸附形态主要为梳形柔性吸附，可形成网状结构，具有较高的空间位阻效应等。