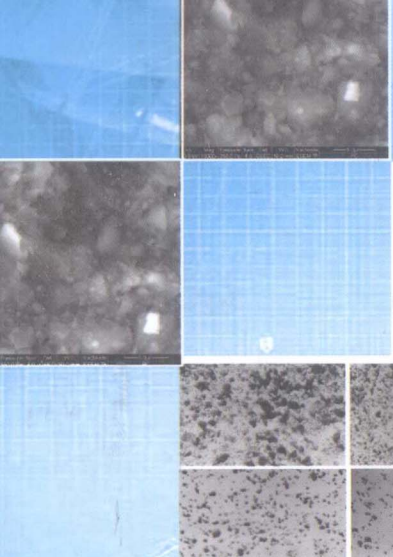
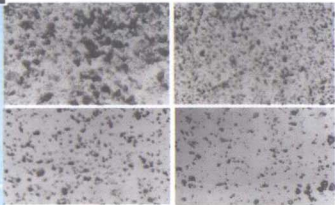


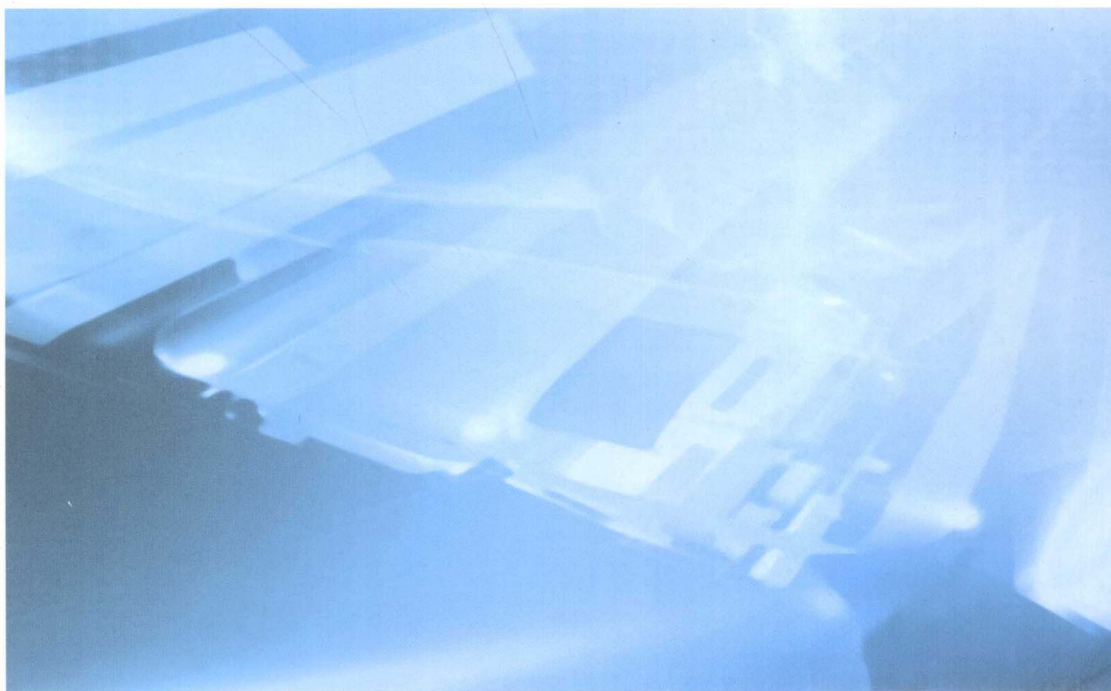


HUNNINGTU
GAOXIAO JIANSHUIJI



混凝土 高效减水剂

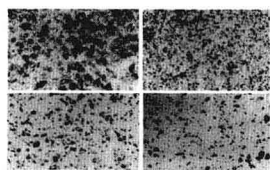
— 王子明 王亚丽 编著 —



化学工业出版社

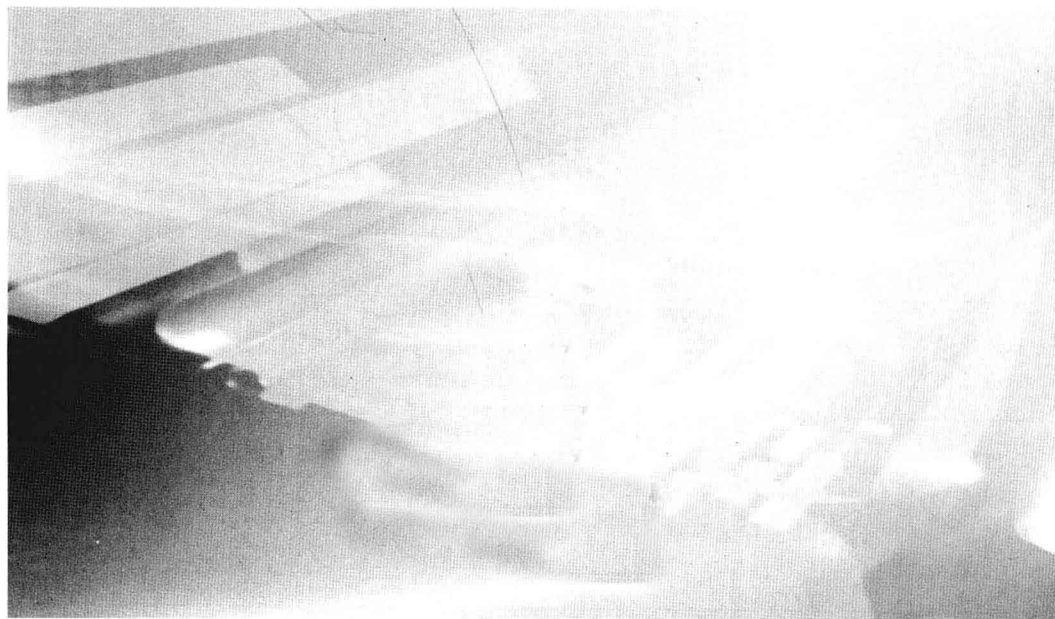


HUNNINGTU
GAOXIAO JIANSHUIJI



混凝土 高效减水剂

王子明 王亚丽 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

混凝土高效减水剂/王子明, 王亚丽编著. —北京:
化学工业出版社, 2011. 5

ISBN 978-7-122-10884-5

I. 混… II. ①王…②王… III. 混凝土-减水剂
IV. TU528.042.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 054209 号

责任编辑: 常 青

责任校对: 宋 夏

文字编辑: 冯国庆

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 28 字数 677 千字 2011 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

前言

近些年来,混凝土化学外加剂(简称混凝土外加剂)生产和应用技术取得了快速发展,混凝土外加剂已经成为一个快速发展的新兴产业。目前,全世界混凝土外加剂的产值约为800亿~1000亿元人民币,我国混凝土外加剂行业的产值已经达到200亿~300亿元人民币。

高效减水剂是所有混凝土外加剂产品中最重要和应用最广泛的品种。混凝土技术的进步离不开化学外加剂,而化学外加剂技术的进步主要依靠不断发展的减水剂新品种。从20世纪30年代的木质素磺酸盐减水剂,到20世纪60年代的萘系和三聚氰胺系高效减水剂,再到现在使用的聚羧酸系高性能减水剂,减水剂从第一代产品发展到第三代产品,混凝土生产和施工技术从粗放式发展到现在的计算机自动控制生产及机械化运输与浇筑。借助混凝土减水剂的奇妙作用,当今混凝土浇筑一次性垂直泵送高度达到600m。

目前,混凝土减水剂的品种不断增加,已经发展成一个品种齐全的减水剂家族,主要包括木质素磺酸盐减水剂、萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂、脂肪族磺酸盐高效减水剂和聚羧酸系高性能减水剂,基本满足了我国经济建设对混凝土减水剂的要求,改变了我国以前主要依靠萘系减水剂的局面。

本书以笔者长期在混凝土外加剂方面的研究成果为基础,吸收总结了国内外在混凝土高效减水剂方面的研究进展,分别介绍了各种高效减水剂的制备原理和工艺、高效减水剂与水泥的相互作用机理、高效减水剂对新拌水泥混凝土结构与性能的影响、高效减水剂对硬化混凝土性能的影响、不同高效减水剂的复合使用、高效减水剂的创新应用及其技术经济分析等,以期能对从事混凝土外加剂研究、生产和应用的技术人员提供有益参考,对我国混凝土外加剂行业的发展有所促进。

本书在编著过程中,得到了北京工业大学同事和研究生的大力协助。毛谦瑾、王晓丰、李婷、李慧群、程勋、郑付营、徐莹、孙启华、叶文娟、李琛、王健等参加了资料的收集和整理,深圳迈地公司陈伟国总经理提供了很多有益的工程应用技术资料,在此一并表示感谢!

本书也是对我国混凝土外加剂方面长期研究成果的总结。因此,特别感谢我的老师们在混凝土外加剂方面的开创性工作。黄大能先生是我国混凝土外加剂行业的创始人,也是我的研究生导师,他把半个世纪的时间都贡献给了我国混凝土外加剂行业的发展,谨以此书献给并告慰黄大能先生——我国混凝土外加剂行业已经取得很大的成就,并正在健康有序地发展。

由于笔者水平和时间的限制,书中难免存在不妥之处,敬请读者批评指正。

王子明

2011年2月于北京

目 录

混凝土高效减水剂

HUNNINGTU GAOXIAO JIANSHUIJI

第 1 章 概 论 1

1.1 国内外研究现状	2
1.1.1 高效减水剂的发展与应用现状	2
1.1.2 高效减水剂的作用机理研究现状	7
1.1.3 高效减水剂对水泥水化速率的影响	12
1.1.4 高效减水剂对水化产物形貌的影响	13
1.2 存在的问题与发展趋势	13
参考文献	15

第 2 章 高效减水剂的结构特征及表征方法 19

2.1 化学组成	19
2.2 化学官能团和分子结构的确定	20
2.2.1 红外光谱方法	20
2.2.2 紫外吸收光谱法	21
2.2.3 核磁共振波谱方法	24
2.3 分子量与分子量分布测定	25
2.3.1 GPC 测定聚合物的分子量	25
2.3.2 凝胶色谱与小角激光散射联用	27
2.4 聚合物离子价的估计	28
2.5 聚合物结构与形状的特征	29
2.5.1 静态柔顺性和动态柔顺性	29
2.5.2 分子结构对链柔顺性的影响	30
2.6 表面张力的测定	31
2.6.1 毛细管上升法	31
2.6.2 威廉米吊片法	31
2.7 分散效率的评估	31
2.7.1 吸附量测定	31

2.7.2 Zeta 电位测定	33
2.8 高效减水剂对水泥水化的影响	34
2.8.1 高效减水剂对水泥水化热的影响	34
2.8.2 阻抗谱	34
2.8.3 光学显微镜	35
2.8.4 环境扫描电镜	36
参考文献	37

第 3 章 萘系高效减水剂的制备 38

3.1 萘系减水剂制备用原材料	38
3.1.1 工业萘	39
3.1.2 工业浓硫酸	39
3.1.3 工业甲醛	40
3.1.4 工业用氢氧化钠	42
3.2 萘系减水剂合成工艺及原理	43
3.2.1 磺化反应	43
3.2.2 水解反应	45
3.2.3 缩合反应	45
3.2.4 中和反应	46
3.3 合成工艺及其参数控制	47
3.3.1 工艺流程	47
3.3.2 磺化反应参数控制	47
3.3.3 水解反应参数控制	49
3.3.4 缩合反应参数控制	50
3.4 中和及硫酸钠的清除	54
3.5 甲基萘减水剂的制备方法	55
3.5.1 磺化反应	56
3.5.2 缩合反应	57
3.6 建-1 减水剂的制备	58
3.7 蒽系及古马隆系	61
3.8 萘系减水剂的生产工艺流程图	62
3.9 萘系减水剂合成过程各阶段的物料平衡	62
3.9.1 磺化阶段的物料平衡	62
3.9.2 水解反应阶段的物料平衡	63
3.9.3 缩合反应阶段的物料平衡	63
3.10 萘系减水剂生产过程中存在的问题	64
3.10.1 原材料质量波动大	64

3.10.2	缺乏对生产过程中一些重要参数的控制及检测	64
3.10.3	原材料的挥发导致产品性能下降	65
3.11	萘系减水剂的改性研究进展	66
3.11.1	坍落度保持性能的改进	66
3.11.2	高聚合度的萘磺酸盐甲醛缩合物的合成	68
3.11.3	减少甲醛含量和硫酸钠含量的改进	69
3.11.4	磺化剂的改进	70
3.12	萘系减水剂的生产环保与安全	70
	参考文献	71

第 4 章 三聚氰胺系高效减水剂的合成 72

4.1	原材料及其要求	73
4.1.1	三聚氰胺	73
4.1.2	磺化剂	75
4.1.3	甲醛	76
4.2	合成工艺与原理	76
4.2.1	合成反应原理	76
4.2.2	合成工艺及其参数控制	79
4.3	三聚氰胺系高效减水剂的改性	90
4.3.1	低成本三聚氰胺系高效减水剂	90
4.3.2	三聚氰胺系高效减水剂改性研究进展	92
4.3.3	合成工艺的改进	96
4.4	合成过程检测控制方法	96
4.4.1	残余甲醛含量的测定方法	96
4.4.2	磺化率的测定方法	96
	参考文献	98

第 5 章 氨基磺酸系高效减水剂 99

5.1	原材料及其要求	99
5.1.1	对氨基苯磺酸钠	100
5.1.2	苯酚	100
5.1.3	改性单体	101
5.2	合成原理与工艺	102
5.2.1	苯酚与甲醛的加成反应（苯酚羟甲基化反应）	102
5.2.2	对氨基苯磺酸钠与甲醛的加成反应	102

5.2.3	缩聚反应	103
5.2.4	碱性重排反应	103
5.3	合成工艺及其参数控制	103
5.3.1	酸性合成路线	104
5.3.2	碱性合成路线	104
5.3.3	合成工艺参数的控制	106
5.4	氨基磺酸盐高效减水剂的改性研究	110
5.4.1	降低成本的改进	110
5.4.2	泌水改性	112
5.4.3	与黏度调节剂复合	113
5.4.4	水杨酸代替苯酚改性	113
5.4.5	复合改性	115
5.5	环保与安全	116
5.6	氨基磺酸盐高效减水剂的性能	116
5.6.1	表面张力与起泡性	116
5.6.2	在水泥颗粒上的吸附量	117
5.6.3	增强效果	119
5.6.4	混凝土体积稳定性	119
	参考文献	120

第 6 章 脂肪族磺酸盐高效减水剂 122

6.1	脂肪族磺酸盐高效减水剂的发展历程	122
6.2	原材料及其要求	123
6.3	反应原理与工艺	124
6.3.1	脂肪族高效减水剂的合成机理	124
6.3.2	脂肪族高效减水剂合成工艺及参数控制	127
6.4	脂肪族磺酸盐高效减水剂的性能	138
6.4.1	水泥净浆流动度	138
6.4.2	水泥净浆的屈服值 (τ_0) 与塑性黏度 (η_{pl})	138
6.4.3	脂肪族磺酸盐高效减水剂对凝结时间的影响	140
6.4.4	脂肪族磺酸盐高效减水剂的减水率与增强效果	140
6.4.5	用脂肪族磺酸盐高效减水剂配制流态高强混凝土	141
6.4.6	配制自密实免振混凝土	141
6.4.7	脂肪族磺酸盐高效减水剂与水泥品种的适应性	143
6.4.8	掺脂肪族磺酸盐高效减水剂混凝土的耐久性	143
6.5	脂肪族磺酸盐高效减水剂与其他化学外加剂复合	145
6.6	脂肪族磺酸盐高效减水剂的结构与减水机理	145
6.6.1	红外光谱分析	145

6.6.2	差热扫描量热分析	146
6.6.3	数均分子量的测定	146
6.6.4	在水泥颗粒上的吸附与 ξ -电位	146
6.6.5	掺脂肪族磺酸盐高效减水剂的水泥净浆的微观结构	147
6.7	脂肪族高效减水剂的应用问题	150
	参考文献	151

第 7 章 聚羧酸系高性能减水剂的制备 152

7.1	概述	152
7.2	聚羧酸系减水剂常用的原材料	155
7.3	聚羧酸系高性能减水剂的生产工艺与原理	155
7.4	聚酯类减水剂的制备	157
7.4.1	直接酯化法制备大单体	157
7.4.2	酯交换方法制备大单体	176
7.5	聚羧酸系减水剂的聚合反应	181
7.5.1	自由基聚合单体的选取	181
7.5.2	自由基聚合反应机理	181
7.5.3	合成工艺过程	183
7.5.4	聚合反应的影响因素	185
7.5.5	聚合反应动力学	193
7.6	烯丙基聚乙二醇醚类聚羧酸系减水剂的制备	195
7.6.1	聚醚类减水剂的聚合工艺	195
7.6.2	分子结构与官能团设计	196
7.6.3	共聚单体体系的选择	196
7.6.4	中和试剂的选择	198
7.6.5	引发剂的选择	198
7.6.6	反应单体的配比和工艺参数优化	199
7.6.7	聚醚基超塑化剂的分子结构特性	204
7.7	聚羧酸系减水剂分子结构与性能设计	207
7.7.1	聚羧酸系减水剂侧链与性能关系	208
7.7.2	关于聚羧酸系减水剂中官能团种类与含量的影响	208
7.7.3	聚羧酸系减水剂分子量的影响	210
7.7.4	聚羧酸系减水剂的亲水-亲油平衡性	210
	参考文献	212

第 8 章 木质素磺酸盐减水剂 214

8.1	木质素磺酸盐减水剂	215
8.2	木质素磺酸盐减水剂的应用现状	216
8.3	木质素系减水剂作用机理	216
8.4	木质素磺酸盐减水剂的改性研究	217
8.4.1	复合改性方法	217
8.4.2	化学改性方法	217
8.4.3	物理改性方法	218
8.5	改性木质素磺酸盐的性能	220
	参考文献	222

第 9 章 高效减水剂在水泥颗粒上的吸附 223

9.1	高效减水剂在水泥单矿物上的吸附行为	223
9.1.1	高效减水剂的特征吸收峰和吸附标准曲线	223
9.1.2	水泥单矿物及其制备	225
9.1.3	高效减水剂在铝酸三钙上的吸附	227
9.1.4	铁铝酸四钙对高效减水剂的吸附	230
9.1.5	硅酸三钙对高效减水剂的吸附	233
9.1.6	β -C ₂ S 对不同高效减水剂的吸附	236
9.1.7	高效减水剂在不同单矿物上的吸附量	239
9.1.8	石膏对高效减水剂的吸附	241
9.2	高效减水剂在水泥颗粒上的吸附现象	242
9.2.1	纯化学试剂烧制的硅酸盐水泥对高效减水剂的吸附	242
9.2.2	工业原料烧制硅酸盐水泥对高效减水剂的吸附	244
9.3	高效减水剂吸附量与水泥净浆流动度	253
	参考文献	256

第 10 章 掺加减水剂的水泥悬浮体系的动电性质 257

10.1	高效减水剂对水泥单矿物的 ζ -电位的影响	257
10.2	单矿物的表面电位与吸附量的关系	260
10.3	高效减水剂对水泥颗粒表面电位的影响	263
10.3.1	高效减水剂对不同水泥的 ζ -电位的影响	263
10.3.2	不同高效减水剂对水泥 ζ -电位的影响	264
10.3.3	ζ -电位随时间的变化	265
10.3.4	温度和水灰比对水泥粒子表面电性的影响	267
10.4	固体表面带电的原因和 Stern 双电层模型	267
	参考文献	269

第 11 章 高效减水剂对水泥水化和新拌浆体结构的影响 — 270

11.1 减水剂对水泥水化的影响	270
11.2 水泥水化过程的电阻率特性	277
11.3 减水剂对新拌水泥浆体的电阻率变化的影响	278
11.4 掺加减水剂水泥混凝土的凝结时间	281
11.5 高效减水剂对水化产物和新拌水泥浆体的早期结构的影响	282
11.5.1 新拌水泥浆体的光学显微镜观察	282
11.5.2 不含减水剂水泥浆体的环境扫描电镜观察	283
11.5.3 含高效减水剂水泥浆体的环境扫描电镜观察	287
参考文献	303

第 12 章 高效减水剂与水泥的相互作用机理 — 305

12.1 溶液中离子强度对静电分散作用的影响	305
12.2 高效减水剂对水泥的分散作用机理	307
12.3 吸附量与吸附层厚度的关系	310
12.4 减水剂与水泥的相容性问题	310
12.4.1 水泥矿物成分对相容性的影响	312
12.4.2 外加剂方面的影响	317
12.4.3 温度的影响	320
12.4.4 矿物掺合料的影响	320
参考文献	321

第 13 章 掺高效减水剂的新拌水泥混凝土性能 — 322

13.1 新拌水泥浆体的流变特征	322
13.2 新拌水泥浆体的触变性质	324
13.3 新拌水泥浆体流变参数的测定与计算	326
13.4 新拌水泥浆体的扭矩经时变化	328
13.5 新拌水泥浆体的粒径分布	329
13.6 水泥净浆流动度测定的流变学分析	330
13.7 掺加高效减水剂的新拌混凝土稳定性	332
13.7.1 新拌混凝土的离析和泌水	332
13.7.2 新拌混凝土离析和泌水的评定方法	333
13.7.3 减水剂对混凝土离析和泌水的影响	334
13.8 高效减水剂与新拌混凝土的含气量	334

13.8.1	含气量对混凝土性能的影响	334
13.8.2	新拌混凝土含气量的测定方法	335
13.8.3	不同减水剂的引气性能	336
13.8.4	其他因素对新拌混凝土含气量的影响	336
13.8.5	新拌混凝土坍落度及其经时变化	337
参考文献		337

第 14 章 掺加高效减水剂的硬化混凝土性能 339

14.1	高效减水剂的早强与增强作用	339
14.2	高效减水剂对混凝土收缩与开裂的影响	344
14.2.1	水泥石中的孔和水对混凝土收缩的影响	344
14.2.2	干燥收缩机理和塑性收缩机理	345
14.2.3	减水剂对混凝土收缩开裂性能的影响	349
14.3	掺高效减水剂混凝土的弹性模量和徐变	357
14.4	掺高效减水剂混凝土耐久性	359
14.4.1	对抗冻性的影响	359
14.4.2	对抗渗性的影响	361
14.4.3	对碳化及钢筋锈蚀的影响	362
14.5	矿物混合材与高效减水剂的双掺作用	363
14.5.1	“双掺”法对混凝土工作性能的改善	364
14.5.2	“双掺”对混凝土强度的影响	365
14.5.3	“双掺”技术对混凝土耐久性的影响	366
14.6	高效减水剂对硬化混凝土的过渡层结构的影响	366
参考文献		367

第 15 章 高效减水剂与其他外加剂的复配 370

15.1	高效减水剂与缓凝剂的复配	370
15.1.1	缓凝剂的分类	370
15.1.2	缓凝剂的作用机理	371
15.1.3	混凝土缓凝剂的辅助塑化效应	372
15.1.4	萘系高效减水剂-缓凝剂复合	373
15.1.5	氨基磺酸盐高效减水剂-缓凝剂复合	373
15.2	高效减水剂与木质素磺酸盐的复配	373
15.3	不同超塑化剂之间的复配	374
15.3.1	氨基磺酸盐减水剂与其他高效减水剂复配	375

15.3.2	脂肪族磺酸盐与其他高效减水剂的复配	379
15.3.3	三聚氰胺减水剂与其他减水剂的复配	380
15.3.4	聚羧酸系减水剂与其他减水剂的复配	382
15.4	高效减水剂与引气剂和消泡剂的复配	388
15.4.1	引气剂	388
15.4.2	引气机理	388
15.4.3	混凝土中含气量的影响因素	389
15.4.4	引气剂对新拌混凝土性能的影响	389
15.4.5	引气剂对硬化混凝土性能的影响	390
15.4.6	引气剂与减水剂的复配	391
15.4.7	引气剂的应用问题	391
15.4.8	消泡剂	391
15.5	高效减水剂与防冻组分的复配	392
15.5.1	防冻剂种类	392
15.5.2	防冻机理	393
15.5.3	复合防冻剂的组成及其作用	394
15.6	高效减水剂与早强剂的复配	395
15.6.1	早强剂的分类	395
15.6.2	各种早强剂的作用机理	395
15.6.3	早强剂与减水剂复合	396
15.7	复合超塑化剂配方设计	397
	参考文献	399

第 16 章 高效减水剂的作用评价与选择 401

16.1	减水剂对水泥颗粒的分散效率	401
16.2	减水剂的分散效能	402
16.3	吸附场的概念	403
16.4	有效减水率概念	404
16.5	吸附分散减水作用与辅助减水作用	405
16.6	减水剂的技术经济性评价	407
	参考文献	411

第 17 章 高效减水剂在水泥基材料中的创新应用 412

17.1	活性粉末混凝土	412
17.1.1	RPC 的基本配制原理	412

17.1.2	RPC 的性能及其影响因素	413
17.1.3	减水剂对 RPC 性能的影响	415
17.1.4	RPC 的应用前景	417
17.2	纤维渗浆混凝土	418
17.3	智能动力混凝土	418
17.4	低流动性混凝土的坍落度损失控制	419
17.5	预填骨料升浆混凝土	421
17.6	低胶材环保混凝土	421
17.7	混凝土生产的零能耗系统	422
	参考文献	426

第 18 章 高效减水剂的经济性和可持续发展 428

18.1	优化混凝土配合比的经济性	428
18.2	改善混凝土耐久性的经济效益	429
18.3	由于改进混凝土浇筑性能和施工方面带来的经济效益	430
18.4	预制混凝土	430
18.5	寒冷季节适用外加剂的经济性	433
18.6	在回收废弃塑性混凝土和冲洗水方法的效益	433
	参考文献	434

第 1 章

概 论

高效减水剂是指在混凝土坍落度基本相同的条件下,能大幅度减少拌和用水量的外加剂。美国混凝土协会对减水剂的定义是指在用水量不变时,能提高新拌砂浆或混凝土坍落度,或者保持同样坍落度能够减少水用量的外加剂,这种减水不是由于引气作用产生的。而高效减水剂是指能大幅度提高新拌砂浆或混凝土流动性,或者大幅度减少用水量,同时不会过量引气和不起新拌砂浆或者混凝土不正常凝结的外加剂。

高效减水剂 (high range water reducer, HRWR) 在不同国家有不同的名称。欧洲和美国等习惯称为超塑化剂 (superplasticizer, SP), 德国称为超流化剂 (superverflüssigar), 而在日本被称为高性能 AE 减水剂 (air entraining high range water reducer)。在混凝土技术发展进程中, 高效减水剂的发明和应用被公认为是继钢筋混凝土和预应力钢筋混凝土技术之后混凝土技术领域的第三次技术飞跃 (3rd technology breakthrough)。近年来混凝土材料性能大幅度地提高和建筑施工技术的迅速发展主要依赖于化学外加剂性能的提高, 特别是高效减水剂 (超塑化剂) 性能的提高和应用的普及。高效减水剂已经大量地应用于各种混凝土和钢筋混凝土结构工程, 特别是水电大坝、交通运输、桥梁隧道、民用建筑、地下建筑和海港码头等国家重要工程, 以混凝土高效减水剂为代表的化学外加剂已经成为混凝土的第五种重要组分, 更是高性能混凝土制造所不可或缺的材料。高性能混凝土已经被公认为是 21 世纪的建筑材料, 而高效减水剂是制备施工性能好、强度高并且耐久性好的高性能混凝土不可缺少的组分。

高效减水剂也是制备先进水泥基材料的关键材料和重要的技术手段。采用高效减水剂能够生产出抗压强度达到 120~150MPa 的超高强混凝土, 远远高出水泥的强度等级, 同时保证混凝土具有良好的施工性能。世界上很多著名的高层建筑, 如迪拜塔、马来西亚的 Petronas 双塔楼和世界上最深的钻井平台——挪威 Troll 石油钻井平台, 都是由混凝土材料建造的。采用高效减水剂和活性微粉材料能够制造出抗压强度达到 200~800MPa 的活性粉末混凝土 (reactive powder concrete, RPC)。高效减水剂不仅能显著提高混凝土的力学性能, 还能大幅度提高混凝土的抗渗性, 改善混凝土材料的耐久性能。依托于高效减水剂的发展和应用, 各种混凝土材料和现代化的施工技术得到了迅速发展, 如自密实免振混凝土、水下不分散混凝土、流态混凝土和泵送混凝土等。日本著名的水泥混凝土专家内川浩博士等认为, 在混凝土高性能化过程中, 化学外加剂对混凝土高性能化所起的作用是不可代替的, 化学外加剂是制造现代混凝土的必备材料, 也是混凝土材料向高科技领域发展的关键材料和技术。



长期以来,一方面高效减水剂的研究和应用极大地推动了混凝土技术的进步,促进了建筑施工技术的现代化进程。同时由于建筑技术的进步,建筑结构不断向大型化、复杂化和功能化方向发展,对水泥混凝土的性能提出了越来越高的要求,迫切要求开发性能更好的新型高效减水剂,满足不同工程、不同环境对混凝土性能多层次多功能要求。近几年,除萘系和三聚氰胺系高效减水剂之外,国内外相继研究开发了氨基磺酸盐系高效减水剂、脂肪族磺酸盐类高效减水剂和聚羧酸系高性能减水剂,并在各种工程中得到了越来越多的应用。另一方面,长期以来对减水剂作用机理等基础理论的研究一直落后于应用实践。新型高性能减水剂的研究开发工作和应用性能由于受到基础研究的限制,表现出很大的盲目性和随意性。随着新品种高效减水剂的出现和应用的普及,许多问题得不到合理的解释,例如高效减水剂与水泥之间的各种物理化学现象,水泥与高效减水剂的适应性问题,高效减水剂对水泥水化产物的影响以及高效减水剂在水化产物中的存在形式等都需进一步深入研究。由于试验条件或采用原材料不同,目前得到的试验结果很不统一,甚至互相矛盾。人们在对高效减水剂作用机理的研究过程中,对高效减水剂性能有影响的某些基本问题还没有得到应有的重视,如高效减水剂在水泥颗粒上的吸附状态及影响因素。因此迫切需要对外加剂应用技术和水泥与外加剂相互作用的基础理论进行深入系统的研究,特别是水泥与高效减水剂的界面化学现象和规律需要进一步系统研究。

从胶体和界面化学角度来看,减水剂是一种分散剂,它加入“水泥-水”系统中改变了系统的固-液界面性质,从而影响了系统的流变特性和水泥的水硬化性质。因此,要理解分散剂对水泥的作用,首先要弄清减水剂对“水泥-水”系统的固-液界面的影响,即研究“水泥-水-高效减水剂”系统中界面现象,并将“水泥-水-高效减水剂”系统中界面现象的变化和随时间的演变与水泥浆体的流变性及随时间的变化联系起来,从而可能揭示减水剂对“水泥-水”系统的分散作用本质,并预测和评价各种减水剂的减水分散特性,以及新拌水泥浆体的工作性、水硬化特性和硬化水泥浆体的物理力学性能。正如 Acitin 所言:有机化学和矿物化学相结合、非晶态化学和胶体材料化学相结合是 21 世纪混凝土成功的秘诀。

1.1 国内外研究现状

1.1.1 高效减水剂的发展与应用现状

从减水剂的性能发展过程来看,减水剂的发展可以分成以下四个阶段:

- ① 以木质素磺酸盐为代表的普通减水剂的开发与应用;
- ② 以 β -萘磺酸盐甲醛缩合物 (PNS) 和磺化三聚氰胺甲醛缩合物 (PMS) 为代表的高效减水剂;
- ③ 对 PNS 和 PMS 进行改性的具有坍落度保持能力的高效减水剂;
- ④ 具有高减水能力和流动性保持能力的新型高效减水剂,典型的如聚羧酸盐类高效减水剂 (PC)。

人类尝试用有机物改善无机胶凝材料性能的实践可追溯到两千年前,当时使用的主要是天然有机材料,包括动物血浆、蛋清、桐油、糯米汁等。我国秦朝修建长城时曾在石灰



中加入了糯米汁；汉朝曹操修建孔雀台时采用了桐油浸渍；古罗马时期兴建的建筑物也曾将动物血浆等有机物掺加到胶凝材料中，以改善拌和物的工作性。据研究血色素对波特兰水泥具有良好的分散性，动物血浆作用相当于现在使用的减水剂。

真正意义上的水泥混凝土外加剂的发展始于20世纪30年代。当时美国东北部的一些州在粉磨水泥时采用动物油脂作为助磨剂，美国纽约公共事务部偶然地发现用这种水泥建造的路面对冻融循环的破坏抵抗力和去冰盐的抵抗力比其他水泥要好，动物油脂起到了现在引气剂的作用。1935年麦斯特公司（Master Builder Technology）的E. Scripture研制成功了以亚硫酸盐纸浆废液为原料的木质素磺酸盐减水剂（Pozzolith，普渥里）。20世纪30年代年美国公开了木质素减水剂的相关专利，1954年日本制定了第一批混凝土外加剂检验标准。20世纪50年代美国开发应用“普渥里”减水剂，后来日本引进了“普渥里”减水剂并加以改进和发展，使“普渥里”减水剂在20世纪60年代得到了广泛应用。

1962年日本花王石碱公司的服部健一博士研究成功了萘磺酸甲醛缩合物高效减水剂（萘系高效减水剂），1964年开始作为工业产品销售。萘系高效减水剂于1966年在水泥PC管的制备中获得应用，并于1970年左右在大跨度桥梁混凝土结构中得到了应用。1963年联邦德国研制成功了三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物高效减水剂（三聚氰胺系高效减水剂）。1971~1973年，德国首先将研制成功的高效减水剂成功用于流态混凝土施工，混凝土垂直泵送高度达到310m，标志着水泥混凝土外加剂及其应用技术进入了快速发展阶段，同时也奠定了现代混凝土技术发展的基础。

20世纪80年代，随着混凝土高效减水剂的推广应用，高效减水剂与水泥的相容性问题和掺加高效减水剂的流态混凝土坍落度损失等应用技术问题引起了工程和研究人员的重视，并进行了大量的研究工作。同时，为了改进高效减水剂的性能，对高效减水剂的作用机理也作了较为深入的研究。在新型高效减水剂的研究方面，日本率先研究开发了减少混凝土坍落度损失的新型高效减水剂，具有代表性的是具有反应活性的缓释型高效减水剂。为克服单独使用高效减水剂时混凝土坍落度损失快等缺点，将高效减水剂与缓凝剂、引气剂等其他外加剂的复合使用技术，也是20世纪80年代减水剂应用技术研究重点之一，并且取得了很好的技术经济效益。将PNS和PMS分别与木质素磺酸盐减水剂复合使用的例子很多，但是将PNS和PMS两种高效减水剂复合使用的尝试很少。

拥有更高减水率和坍落度保持能力的高性能减水剂于20世纪80年代中期研制成功，并于1987年投入市场。高性能减水剂的主要成分是一种含有接枝聚氧乙烯侧链的共聚物。因为在主链上含有羧基，所以这类减水剂通常又被称为聚羧酸系高效减水剂。伴随着20世纪90年代初美国首选提出高性能混凝土（HPC）概念，高性能减水剂得到迅速的发展。1995年版的日本JIS标准中加入了缓凝型和标准型的高性能减水剂的品种。高性能减水剂适用于配制自密实和高强混凝土。另一方面，混凝土骨料的性能越来越差，混凝土的需水量会增加，而使用具有梳型结构的减水剂可以明显降低混凝土的需水量，从而确保了普通混凝土的耐久性。

通过欧洲专利局专利检索系统，共检索到1983~2009年国际上申请的有关聚羧酸系减水剂合成及应用方面的专利180件（检索关键词为：dispersant、superplasticizer、water reducers、cement），其每年的专利申请情况见表1-1。