

混凝土外加剂概论

卢 璋 吴佩刚 顾德珍

清华大学出版社

混凝土外加剂概论

卢 璋 吴佩刚 顾德珍

清华大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了混凝土外加剂的定义、分类，着重介绍了减水剂、引气剂及调凝剂。对其它剂种也做了概略介绍。书中对外加剂的制造，作用原理，它对混凝土性能的影响，试验、研究方法，以及几类主要外加剂的质量标准，各类混凝土中外加剂的应用等，做了比较全面、系统的阐述。

本书涉及外加剂的面较广，系统性较强，又有一定的理论深度。书中还有较多的应用实例。

本书可供土木、建筑、水利等方面工程技术人员参考，也可作为各类学校本门课程的教材。

混 凝 土 外 加 剂 概 论

卢璋 吴佩刚 顾德珍

★

清华大学出版社出版

北京清华园

北京昌平区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

★

开本：787×1092 1/16 印张：11.5 字数：271千字

1985年11月第一版 1985年11月第一次印刷

印数：00001~15000

统一书号：15235·196 定价：1.95元

目 录

第一章 引言	(1)
第一节 混凝土外加剂能起的作用.....	(1)
第二节 混凝土外加剂的定义和分类.....	(2)
第三节 在哪些工程中可以使用外加剂.....	(4)
第四节 现状及发展.....	(4)
第二章 减水剂	(6)
第一节 减水剂所起的作用.....	(6)
第二节 国内目前现有的一些减水剂品种.....	(7)
第三节 几种常用减水剂制造过程介绍.....	(9)
第四节 减水剂作用原理.....	(19)
第五节 外加剂与浆体流变性.....	(32)
第六节 减水剂对水泥水化过程及水泥石结构的影响.....	(41)
第七节 减水剂有关试验方法.....	(52)
第八节 减水剂对新拌混凝土影响.....	(54)
第九节 减水剂对硬化混凝土的影响.....	(56)
第十节 减水剂的使用和应用.....	(57)
第三章 引气剂	(59)
第一节 引气剂所起的作用.....	(59)
第二节 国内目前已有的一些引气剂.....	(59)
第三节 几种主要引气剂的制造过程简介.....	(60)
第四节 引气剂作用原理.....	(62)
第五节 对引气剂质量检验可进行的试验.....	(69)
第六节 引气剂对混凝土或砂浆性能的影响.....	(74)
第七节 引气剂的使用.....	(75)
第四章 调凝剂	(78)
第一节 概述.....	(78)
第二节 水泥的组成及其凝结硬化.....	(79)
第三节 调凝剂作用原理.....	(81)
第四节 速凝剂.....	(86)
第五节 早强剂(促凝剂).....	(90)
第六节 缓凝剂.....	(94)
第五章 其它外加剂	(97)
第一节 注水泥外加剂.....	(97)

第二节	膨胀剂	(100)
第三节	防水剂	(102)
第四节	脱模剂	(105)
第五节	发泡剂(发气剂)	(105)
第六节	粘合剂	(106)
第七节	着色剂	(106)
第八节	减少碱-骨料膨胀的外加剂	(107)
第九节	阻锈剂	(107)
第六章	砂浆塑化剂	(108)
第一节	砂浆及其性质	(108)
第二节	砂浆塑化剂的性质及作用原理	(109)
第三节	塑化剂对砂浆物理力学性能的影响	(112)
第四节	影响塑化剂作用的因素	(116)
第五节	砂浆塑化剂质量检验方法	(117)
第七章	外加剂应用中的几个问题	(119)
第一节	关于混凝土外加剂的质量标准问题	(119)
第二节	关于外加剂应用技术的研究	(127)
第三节	关于混凝土外加剂与水泥适应性问题	(129)
第八章	各类混凝土中外加剂的应用	(131)
第一节	概述	(131)
第二节	高强混凝土中外加剂的应用	(132)
第三节	防水混凝土中外加剂的应用	(139)
第四节	喷射混凝土中外加剂的应用	(148)
第五节	大体积混凝土中外加剂的应用	(151)
第六节	泵送混凝土中外加剂的应用	(154)
第七节	预制混凝土中外加剂的应用	(156)
第八节	流动混凝土中外加剂的应用	(161)
第九节	其它	(162)
第十节	各类混凝土选用外加剂参考表	(165)
附录		(166)
1.	国内现有混凝土外加剂产品一览表	(166)
2.	国内现有混凝土外加剂生产工厂及产品一览表	(172)
主要参考资料		(175)

第一章 引言

第一节 混凝土外加剂能起的作用

混凝土是土木、建筑、水利以及许多工程中使用得十分广泛的材料。随着科学技术的不断发展，对混凝土的各方面性能就会不断地提出各种新的要求。如何来满足这些要求，可以有多种途径，而使用混凝土外加剂则是其中的一种效果比较显著、技术上又不太复杂、经济上还比较合算的手段。因而，近数十年来，国内及海外一些技术较先进国家，都在大力推广应用各种类型混凝土外加剂。目前，混凝土外加剂已逐渐成为混凝土中必不可少的一种有用组分即第五组分。

从历史上看，人们在工程材料中掺用外加剂早已有过记载。例如，公元前，在当时广泛使用的石灰胶结材料中，就有混入猪油的迹象；也有将牛油、牛血、牛奶以至尿类等混入火山灰里使用的；在我国，许多城墙的胶结材料中，就掺有糯米等以增强耐久性和粘结力，这至少也有数百年之久了。自从水泥广泛用于工程以后，如何针对工程要求，采取相应措施来满足它，成为从事有关工作的人们比较感兴趣的内容。因此，混凝土或水泥的外加剂就逐渐得到了发展。本世纪二十、三十年代时，随着当时公路交通事业的进展，如何提高耐磨性、如何在寒冷地区施工和在易受冰冻地区提高耐久性等问题的提出，促进了引气剂的研究和发展。人们还看到在混凝土拌合物中掺入一些造纸的纸浆废液。就可以改善新拌混凝土的和易性；合理使用时，还能使硬化混凝土的强度有所提高，对它的耐气候性有所改善，这就成为研究混凝土减水剂的开端。自那时起，直到目前，我国和世界上许多国家都先后开展了有关混凝土外加剂的研究和推广工作。现在从世界范围讲，在不同条件下可以满足各种要求的外加剂有数百种之多，且不仅限于混凝土工程，诸如砂浆用外加剂、水泥浆外加剂，泥浆外加剂、石膏用外加剂等均有不少品种。所有这些均已经显示了它们的力量，发挥了不小的作用。我国使用外加剂也已有数十年的历史，取得了不小的进展。目前已经有百余种各牌号的、各种用途的外加剂作为商品出售，供给工程中使用。此外，在许多工程中也自制一些外加剂使用。总起来，我国每年用于混凝土工程中的外加剂有数万吨之多，而且还将会逐年增加使用量。已经使用的这些外加剂对提高各类工程质量，满足各种特殊要求等起了不少积极作用。

各类外加剂都各自能在哪些方面起作用呢？综合起来，有以下这些方面：

① 能改善施工条件、减轻体力劳动强度、有利于机械化作业，这对保证并提高混凝土等的工程质量很有好处。掺用外加剂后，能使以前难以完成的、要求有较高质量的混凝土工程可以在现场条件下完成。例如，可掺加高效减水剂，在工地现场条件下配制800~1000*的超高强混凝土；掺加合适的减水剂，可配制泵送流态混凝土等。

② 能减少养护时间、或缩短预制构件厂的蒸养时间；也可以使工地提早拆除模

板、加速模板周转；还可以提早对预应力钢筋混凝土的钢筋放张、剪筋。总之，掺用外加剂可以加快施工进度，提高建设速度。

③ 能提高或改善混凝土质量。有些外加剂掺入到混凝土中后，可以提高混凝土的强度，增加混凝土的耐久性、密实性，抗冻性及抗渗性，并可改善混凝土的干燥收缩及徐变性能。一些外加剂掺入到混凝土中以后，能提高混凝土中钢筋的耐腐蚀性能。

④ 在采取一定的工艺措施以后，掺加外加剂能适当地节约水泥而不致对混凝土质量有不利的影响。

⑤ 掺用外加剂在一定程度上可以节省能源。节约了水泥本身就是节省了能源；增加了混凝土拌合物的和易性，使捣固、抹平等工序易于进行，也必会使能耗减少；减少了养护尤其是蒸气养护的时间，更是直接节省了能源。而制造外加剂所消费掉的能源，比起所能节约的能源来说是微不足道的。因此，掺用外加剂后，对能源的节约将能起到相当大的作用。

第二节 混凝土外加剂的定义和分类

1. 混凝土外加剂定义

对于混凝土外加剂如何下个确切的定义，目前仍是有关的问题。比较多的人认为象下面所述的定义比较合适些，即：混凝土、砂浆或水泥净浆等拌和时、拌合前或额外拌和工序中掺入的，其掺量小于或等于水泥重量5%，能保持混凝土、砂浆或水泥净浆的正常性能，并可以按使用要求对混凝土、砂浆或水泥净浆改性的产品，称作混凝土、砂浆或水泥净浆用外加剂，简称混凝土外加剂。

混凝土外加剂是一些这样的材料，将它们混凝土某个制备阶段加入进去，这些外加剂可以使混凝土不论是处于流态，或处于塑状态，还是在凝结、硬化的前或后，能得到某些新的性能。按照以上定义及其特性，混凝土外加剂与水泥掺合料有所不同。对于掺合料来说，一方面它们的掺量均较大，许多远大于5%。另一方面，掺合料大多是在生产水泥时掺加进去，或是与水泥共同粉磨以制备某种水泥；有些为了水泥生产的需要而加入的少量物质，如助磨剂；以及为了控制水泥的质量指标而加入的物质，如石膏等，一般都不划归混凝土外加剂的范畴以内。当然也会有些外加剂，其掺量较大，但按其作用则仍属外加剂的领域。由于外加剂的范围很广，各国各自有不同的划分方法，因此，不必过分拘泥于范围的划分而影响了外加剂的使用及研究。

对于外加剂的分类，有几种方法，各有其特点。以下简单介绍一些分类方法。

2. 按外加剂主要作用分类

① 改善新拌混凝土、砂浆或水泥净浆和易性的外加剂。包括普通减水剂、高效减水剂、引气剂。

② 调节混凝土、砂浆或水泥净浆凝结、硬化速度的外加剂。包括速凝剂、早强剂、缓凝剂等。

③ 调节混凝土、砂浆或水泥净浆空气含量的外加剂。包括引气剂、发泡剂，泡沫

剂、消泡剂等。

④ 改善混凝土、砂浆或水泥净浆物理力学性能的外加剂。包括引气剂、膨胀剂、抗冻剂、防水剂等。

⑤ 增强混凝土中钢筋抗腐蚀性的外加剂。如阻锈剂等。

⑥ 能为混凝土、砂浆或水泥净浆提供特殊性能的外加剂。包括引气剂、着色剂、脱模剂等。

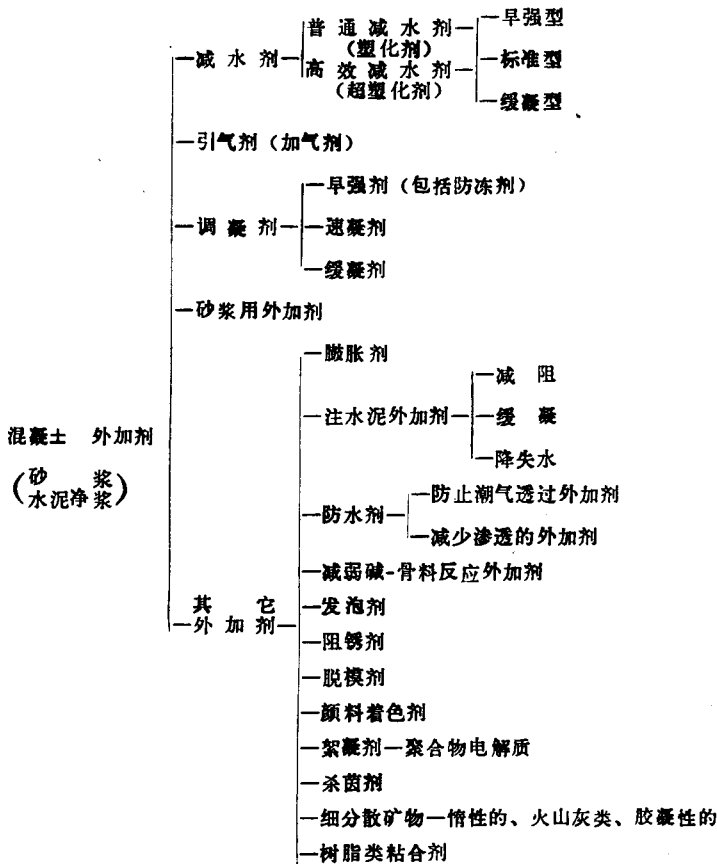
可以将外加剂汇总成为表 1-1。

3. 按外加剂化学成分及其性能分类

① 无机物类：包括各种无机盐类、一些金属单质和少量氢氧化物等。这类物质多用于调凝剂、防冻剂、着色剂及发泡剂等。

② 有机物类：这类物质种类很多，其中大部分属于表面活性剂的范畴内，有阴离子型、阳离子型、非离子型以及高分子型表面活性剂等。有一些属于高聚物的高分子化合物，在一定条件下能作为外加剂使用。有一些有机物，它本身并不明显的具有表面活性作用，但也可以在某种用途中作为外加剂使用。

表 1-1 混凝土外加剂分类表



尽管混凝土外加剂的分类方法有好几种，但其中每一种也只能在某些方面显示出该种分类方法的优越性，而很难用某一种分类方法就可以既全面、又高度概括地对各类外加剂性质一目了然地表达清楚。在我国目前条件下，实际使用外加剂时，也只有某几类用的最多。因而，本书不拟全面系统阐述各类外加剂，而只着重叙述其中用的最多的外加剂，如减水剂、引气剂、调凝剂几类，对其它各类外加剂则只做概略介绍。

第三节 在哪些工程中可以使用外加剂

这个问题涉及的面很广，各种不同类型的工程其目的及要求会不一样，而且随着工业及技术水平的发展，可以使用外加剂的场合也会有所变化，要求也会变更。因此，对在哪些工程中可以使用外加剂的问题，不会也难得有一个明确答案。综合起来，在以下这些方面均可以考虑使用外加剂。

- ① 在自然条件下养护的混凝土制品和构件，掺用减水剂后能改善和易性，或者提高强度，或者节约水泥。
- ② 冬季现场浇注混凝土施工时，可掺用早强剂或早强型减水剂。
- ③ 夏季滑模施工、水坝等大体积混凝土工程中，可掺用缓凝剂或缓凝型减水剂以降低水泥水化反应的放热速度，这样可使温升降低些，有利于减水混凝土收缩裂缝的产生，保证混凝土质量。
- ④ 在喷射混凝土、防水堵漏等工程中可掺用速凝剂，能使混凝土很快就凝结。
- ⑤ 在大模板或钢筋密集的预应力钢筋混凝土工程中，可使用高效减水剂。
- ⑥ 港工、水工混凝土中，可适当选用引气剂或引气减水剂、缓凝减水剂等。这样可降低水泥用量，提高混凝土拌合物的和易性和硬化混凝土的耐久性。
- ⑦ 一些要求有高标号混凝土(600-1000*)、超高标号混凝土(1000*及以上)的工程中，可掺用高效减水剂。
- ⑧ 在大型设备基础螺栓孔灌浆、座浆时；大体积混凝土工程防止产生裂缝；补偿混凝土收缩，防止裂缝和对混凝土补强时的屋面、地下防水工程中，均可掺用膨胀剂。
- ⑨ 许多混凝土预制构件厂在生产各种预制构件时，可掺用适合使用的外加剂，以改善工艺条件，改进工艺过程，或减少蒸养或养护的时间等，这些均有利于混凝土预制构件制品的质量提高。
- ⑩ 在砌筑砂浆中可掺用砂浆塑化剂，使砂浆和易性提高，有时可减少或不用石灰等辅助材料就能有较好的和易性。并使工人操作方便，减轻劳动强度。
- ⑪ 在注水泥和灌浆工程中，可选用合适的外加剂，如缓凝剂、减阻剂等以改善工作条件，提高工程质量。

第四节 现状及发展

目前，许多国家已在大力推广或已大面积使用着各种类型的外加剂，有些工业先进国家，已在全部混凝土中掺用着外加剂，如挪威等。许多国家也在相当大的比例中掺用着混凝土外加剂，如日本、英、美等许多国家就是这样。在那里，外加剂的品种也很多，

并且大部分已配成系列产品供用户使用。它们多数有许多专业生产工厂定型生产,并与商品混凝土生产配合使用。各国对外加剂的质量要求及将它用于混凝土后的质量标准也多先后制订了。在许多国家中,它们生产的水泥品种不是很多,国家制订的标准品种也较少,而对于不同的工程要求,则主要靠掺加各类外加剂使混凝土性能有所改变的途径来满足那些要求。以上的种种因素,就促使了在一些工业先进国家中,外加剂有了较快的发展。

我国在五十年代就已经使用外加剂了。在七十年代中叶,又掀起了一个新的、使用及研制外加剂的高潮。据到一九八三年底的不完全统计,全国已有百多种不同牌号外加剂在工厂或附属车间生产着,能作为产品出售。在一些水利工程、港工工程中,也已有近一半的混凝土中在掺用着各类外加剂。许多公路交通,铁路建筑,房屋建筑及地下工程中,也都在不断地扩大着外加剂的使用范围。在煤炭建井及巷道的混凝土中,地质、石油的注水泥工程中,以及国防建设的各式各样混凝土工程中,也都在逐步推广或摸索使用外加剂。最近,有的地区已开始有商品混凝土出售。国内的许多研究单位、工程单位及高等院校等也已在逐渐重视混凝土外加剂方面的工作,理论研究方面也有不少单位在开展着工作。因而,可以认为我国在混凝土外加剂的推广、应用、研究、生产等各方面,已经取得了不少的成绩。

今后,混凝土外加剂可能在以下几方面更加发展:

① 利用工业废料,如各种废液、废渣等作为原料,稍经加工而制成外加剂。这样既可降低成本,又有助于环境保护、变废为宝。

② 发展多品种外加剂。各种功能的外加剂,将来会多样化,系列化,以便满足各式各样的需求。

③ 各类外加剂复合使用。各种外加剂往往仅仅在某些方面或某一方面有较好性能,但它不会是万能的。因而针对各种具体要求,将合用的数种外加剂适当的复合来使用,这将会对扩大外加剂的使用起促进作用。

④ 人工合成外加剂也将会随着石油化工工业及有机合成工业的发展而更增多。利用人工合成的方法,可以制成有更优越性能的外加剂。但目前由于售价较高而影响大面积推广使用。今后各类化工原料充足,售价降低后,合成高性能外加剂也将会成为一个很重要的外加剂来源。

⑤ 有些定型的,使用量较大,适应性较好的外加剂,在有条件时可制成掺剂水泥,使外加剂随水泥一起出售,这样使用起来更为方便。国外已有这方面的尝试,国内今后也将会逐渐有所发展。

由于近几年在外加剂应用方面进展较快,因而在某些方面会出现一些问题。如外加剂的生产有一定的盲目性;缺少统一的外加剂的质量标准;一些生产厂生产的外加剂质量不太稳定;外加剂的品种还不够多;推广使用的面也还不够宽,这些方面与国外先进工业国相比还有不少的差距。所有这些均有待于从事这方面工作的各界人士一起努力,大力宣传、推广外加剂的使用,进一步研制出有优越性能的外加剂,并积极争取各级领导的支持、扶助。经过不会太久的时间,我国在混凝土外加剂方面的工作一定会有长足的进展。

第二章 减水剂

减水剂是这样一种物质，它能在不影响混凝土和易性（或砂浆、净浆流动性）条件下，使给定的混凝土（或砂浆、净浆）的用水量减少，“减水剂”一词即来自此特性；减水剂也可以在不改变用水量的条件下增加混凝土（或砂浆、净浆）的和易性；在保持混凝土拌合物有相同流动性及硬化混凝土有相近强度时，加入减水剂后可以减少水泥用量。这三者是互相联通的性质。

在国际上常称具有上述性能的外加剂为“减水剂”，有时又称为“塑化剂”。而对具有较高减水能力的减水剂常称之为超塑化剂。在国内一般均称为减水剂，将性能较好的减水剂称作“高效减水剂”。

一些引气剂也可以有一定的减水作用，但使用引气剂的主要目的并不是为了增加和易性。一般将能有一定引气作用的减水剂称作“引气减水剂”。从目前实地使用状况看，引气剂的用量都比较小，常常在万分之几的剂量范围内。而减水剂的使用量相对比较大，一般都在千分之几到百分之一的范围内。

第一节 减水剂所起的作用

根据减水剂的特性，它能在以下几方面发挥作用：

① 减水剂能在不同程度上对水泥颗粒有分散作用。它能使水泥遇水后凝聚成的絮状块破碎，加上许多类减水剂多多少少有一些引气作用，使水泥浆的粘度下降，流动性增高，能使混凝土在所有配合比完全不改变的条件下，拌合物的流动性大大增加。这种作用可有利于操作、便于机械化施工，还能减轻劳动强度，同时对提高工程质量也有好处。

② 在适当的改变水灰比、略调整骨料的配合比例及较低水灰比的条件下就能使混凝土拌合物有与不掺减水剂时相近似的流动性。由于水灰比减小，硬化混凝土的强度将有明显的提高。使用高效减水剂而能较多减少用水量时，使用相当低的水灰比（低于0.3）就可以配制出高强度的混凝土。例如，使用625*的水泥，掺加高效减水剂后可以配制1000*左右的超高强混凝土。在提高了混凝土强度的同时，对混凝土的其它性能，如密实性、抗渗性、耐久性等也有不同程度的改善。

③ 在不改变拌合物的流动性、也不增加或减少硬化混凝土强度时，可适当节约水泥。因为掺入减水剂后，由强度的要求则可改变水灰比，而减水剂已使拌合物流动性加大了，因此，可以使用较少的单位体积混凝土中的水泥用量，就能达到工程所需的流动性及后期强度，这就使混凝土的水泥用量减少了，即起了节约水泥的作用。一般减水剂，使用得好时，可节约水泥5—10%，高效减水剂节约的更多些。这对在我国的具体条件下，工程建设很多，水泥供应较紧张时，还是很有意义的。

④ 除了以上的直接作用外，由于减水剂的分散作用，这有利于水泥石微细结构的

生长，并不同程度的改变水泥石的孔分布情况，使大孔减少，能生成更多的较小的孔，此外还可使结晶生长更密实等，因此，减水剂使混凝土的一些物理、力学性能有所改善，使其耐久性提高、耐化学侵蚀能力有所增强，对混凝土的收缩、徐变等也有一些影响。

⑤ 有一些减水剂对水泥的凝结产生一定的影响，有一些减水剂没有什么影响。有时为了人为地再改变水泥凝结时间，常常复合使用调凝剂。故按减水剂对水泥凝结时间的影响，将减水剂分为标准型减水剂、早强型减水剂和缓凝型减水剂等系列品种。

第二节 国内目前现有的一些减水剂品种

国内已生产了不少种牌号的减水剂，按它们原材料及加工工艺上的差别，可以分成以下这样几类（或系统）。

1. 木质素系减水剂

它的主要有效成分是由草本、木本植物造纸纸浆废液中提取得到的各类木质素衍生物。有木质素磺酸盐、硫酸盐木素（硫化木素）、碱木素等。现已正式生产的产品有：M型、WN型、JMN型、TRB型、MZS-3F型、木镁型、TL-A型等。有些工程直接使用纸浆废液作为减水剂使用，其有效成分也是木质素衍生物。有些单位研制了将纸浆废液与其它无机、有机物质复合使用，其中有效成分仍是木质素衍生物。

这类减水剂有一定的减水作用，同时有相当的引气性，它对水泥颗粒的分散作用不很明显，但它们能使减水剂水溶液的表面张力下降不少，故而易于生成较稳定的气泡。这类减水剂具有一定的缓凝性。

由于这类减水剂制造过程较简单，又能与造纸厂治理环境污染的工作结合起来，因此，产品售价比较低。在我国各地有许多各种造纸厂，若能将它们排放的废液充分利用起来，那将会为生产木质素系各类减水剂提供很广泛的原材料来源。

从目前的减水剂性能指标看，木质素系减水剂属于普通减水剂范畴。但由于原材料来源丰富，加工简单、售价较低、性能稳定，故它仍是一种主要使用的减水剂。如再经过进一步的研究、对木质素系减水剂加以改性处理，有可能将其性能再加以提高。有关这方面的情况已有少量报导。

2. 磺化煤焦油系减水剂

它的主要成分是芳香族磺酸盐或芳香族磺酸盐甲醛缩合物以及一部分杂环化合物。按原材料种类可分成以下一些品种：

① 以萘为主要成分的减水剂。主要原材料为萘，萘先经磺化、再经缩合、中和而成产品。国内现有牌号有NF、UNF、FDN、NSZ、DH、SN及NNO等。

在用醛类缩合时，采取一些措施使用聚合度较大的（约9以上），其性能更好些，对水泥浆或混凝土流动性的增加比较大，如NF、UNF、FDN、SN等属于此类；若缩合时，由于种种原因使聚合度偏低（5以下），则对水泥浆及混凝土流动性改变比较小，如NNO即属此类。

② 以萘的衍生物为原料合成的减水剂。如使用甲基萘为原料，经磺化、缩合而成产品，MF为其一例。这类减水剂对流动性的增加还是较大的，其引气性也较大。

③ 以蒽或蒽油为原料合成的减水剂。生产工艺与用萘为原料时基本相同，如AF、FA等即属此类。它们有低引气性，比NF类的引气性大些，但比MF类的引气性要小。

④ 以煤焦油的各种不同馏分为原料制成的减水剂。它们对水泥浆或混凝土流动性的改善也比较大，但也有较大的引气性，如建1、JN等可属于此类。

⑤ 用煤焦油的其它成分制成的减水剂。如CRS即使用煤焦油中高沸点成分古玛隆树脂为原料、经磺化后（或再经缩合）制成产品。它对水泥浆或混凝土流动性的改善也比较大，也具有一定的引气性。

煤焦油系减水剂大多是通过合成途径制取来的，使用的原材料种类比较多，其中许多物质是化工生产的原材料，因此，这类减水剂的造价比较高，一般的其售价均在每吨千元以上。同时，生产这类减水剂时使用的原材料常常受到化工生产的制约，因而这类减水剂的产量是有限度的，难以产量很高。

但是这类减水剂的性能比较好，使水泥颗粒分散开的能力比较大，能使水泥浆或混凝土拌合物有比较大的流动性，它们的减水率常常可达到20%或更多些。

鉴于这类减水剂的性能比较好，但它们的售价比较高、其原材料又多多少少受些限制，因此它们主要用于某些特殊工程，或对混凝土性能有某些要求的工程中。

3. 树脂系减水剂

这类减水剂可属于合成树脂的范畴内。它们由单体聚合或缩合时，控制好条件，使它们形成为线性分子，有一些经过适当的工艺处理，使它们变为水溶性树脂。将这些水溶性树脂加到水泥或混凝土中后，常常可取得相当的减水效果。

国内研制成功的树脂系减水剂还很少。如SM，它是三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物。其性能与非加气型煤焦油系减水剂差不多，分散作用比较大，基本上无引气作用。由于这种减水剂的原料属于合成树脂类型，在目前条件下还比较贵，再加上合成时工艺条件比较复杂，因此它的售价较高，这就影响了这类减水剂的推广和使用。

树脂中可以作为减水剂的，还有尿素甲醛树脂、酚醛树脂、环氧树脂等原料，经过适当处理后都可以具有一定的减水作用。

4. 其它减水剂

许多种减水剂已在国内研制成功，它们也大多具有一定的减水作用。

① 以糖密为主要成分的减水剂：其主要成分为蛋白质酵母残体、多种有机酸和部分残糖。它有一定的减水作用和缓凝作用。经过适当处理也可制成无缓凝性的减水剂产品。

② 腐植酸类：又称胡敏酸，它是由草炭、泥煤、褐煤中提炼得来的物质。其主要成分为腐植酸钠，有的又经过磺化处理（ Na_2SO_3 共沸数小时）成多磺酸基物质。现有牌号有棉浆类减水剂、长城牌腐植酸盐减水剂、天山I型减水剂等几种。

③ 拷胶及其废渣提取的物质：拷胶是用野生植物的果壳或树皮作原料，经过浸提等工艺加工过程，制得的一种以单宁为主要成分的化工原料。生产拷胶时排出大量废

渣，将它用亚硫酸盐高温蒸煮，可制得以磺化木素为主的减水剂。它可改善混凝土拌合物和易性，具有缓凝作用。

在国外可用来作为减水剂的物质很多，除了以上这些品种以外，还有些物质也常被用作减水剂或其原材料使用。如高级多元醇磺酸盐、氧化有机酸、聚氧乙烯烷基醚及聚烯烃的复合物等。

第三节 几种常用减水剂制造过程介绍

一般讲，在工地现场或构件工厂等工程单位主要是使用各种外加剂，大多不须要工地自行生产、制造。但为了能将外加剂用的更好，让它发挥的作用尽量大，加之在某些地区、某些工程由于条件限制必须自行制造一些外加剂、或制造其中的部分组分以进行复合等等，因此，对于一些外加剂的制造过程，尤其是使用得最多的减水剂的制造过程能有个大致的了解，这对土木、水利及各工程行业的技术人员是有益的。本节将择其中最常用的品种简略加以介绍。

1. 煤焦油系减水剂的合成方法原理

总的合成工艺是将煤焦油中的某种组分或某一些组分，经过磺化反应而生成磺酸衍生物，再用醛类与其缩合成有一定聚合程度的缩合物，然后将此缩合物以碱类或碱性物质中和，除去或不除去多余的硫酸盐即可制得产品。

一般的合成工艺流程如图 2-1 所示

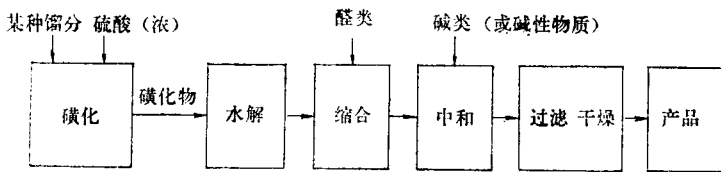


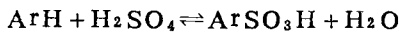
图 2-1 煤焦油系减水剂合成方法流程图

① 磺化：一般用浓硫酸或发烟硫酸作为磺化剂。

芳香烃磺化反应是一个亲电取代的可逆平衡反应。磺化后，在苯核上原来直接与碳

原子相连的一个氢原子被磺酸基（磺基— $\text{S} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \text{=O} \\ \diagdown \text{O}-\text{H} \end{matrix}$ ）所取代而形成磺酸衍生物。

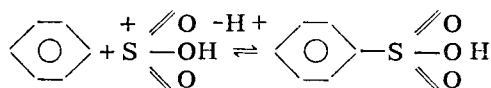
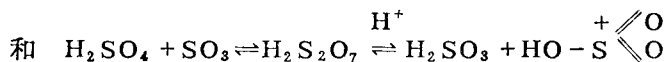
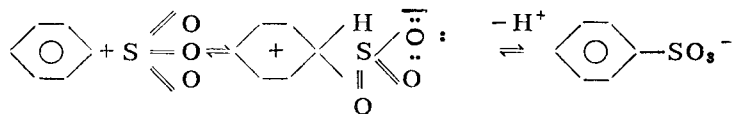
芳香烃的磺化反应可用下列通式表示



由于芳烃的磺化反应是可逆的，随着反应的进行，水量会逐渐增多，这不利于磺化反应的继续进行。为了尽可能地使磺化反应向右移动，可以使用过量的硫酸，更好的方法是除去反应中所形成的水，常用恒沸蒸馏方法。若以发烟硫酸为磺化剂，由于三氧化硫可与反应过程中生成的水结合成硫酸，故发烟硫酸的磺化能力不仅比浓硫酸强，而且可以在稍低的温度下进行磺化反应。

最重要的磺化剂是70—100%的硫酸以及含有不同数量SO₃的发烟硫酸，有时也可使用SO₃在有机溶剂（如吡啶或二氧环己烷）中的溶液。氯磺酸也可作为磺化剂。

三氧化硫和HSO₃⁺阳离子被认为是真正的磺化剂：

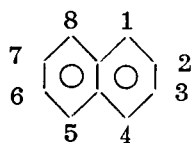


除氨基磺酸外，磺酸都是高度水溶性的强酸。许多磺酸盐，包括磺酸钡和磺酸钙一般都是水溶性的。

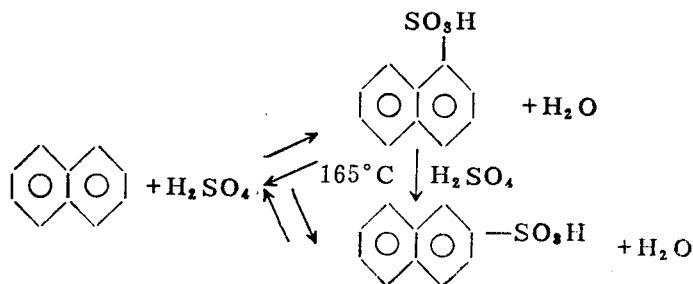
在一定的条件下，将芳香族磺酸在加热加压或在过热水蒸气中加热，它们会水解而生成原来的物质。

苯的磺化：苯在70—80℃时，用浓硫酸即可磺化，在较高温度下继续进行反应则可生成苯二磺酸，主要是间位取代物。当苯上有烷基时，由于烷基的作用使它更易于进行磺化反应，产物是邻位和对位取代物。由于甲基的供电子性，它使邻位、对位更易取代，在较低温度时二者相当，在高温时，由于基团振动的加强，使邻位的空间比较拥挤，产生了位置上的阻碍，因此主要是在对位进行反应。

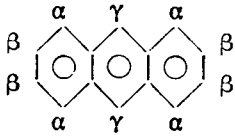
萘的磺化：萘的磺化与苯的磺化又有些不同。由于在萘核上有8个可取代的位置，其中1、4、5、8位称α位，2、3、6、7位称β位。在萘分子中由于有两个萘环相连接，使α位电子云密度更大些，因而α位比较活泼些。



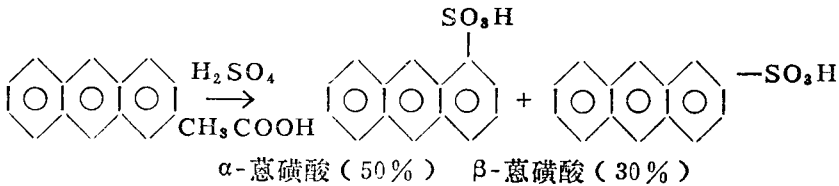
萘的磺化也是可逆反应，且磺基进入的位置与外界条件有关。在较低温度（60℃）时磺化，易生成α-萘磺酸，在较高温度（165℃）时磺化，主要生成β-萘磺酸。α-萘磺酸与硫酸共热至165℃时也能转变为β-萘磺酸。萘的α位因为比较活泼，故容易进行磺化反应，同时，生成的α-萘磺酸也容易脱磺基。但在低温时，这种平衡的建立是很慢的，故在低温时进行磺化有利于α-萘磺酸生成。升高温度，环上另一个α位氢原子与磺基之间相互干扰加大，则不利于磺化反应的进行，又易脱磺基，使平衡主要向脱磺基方向进行。此时，萘将与所有反应产物都建立起平衡关系。由于β位不易磺化，则生成的β-萘磺酸，就比较稳定，故高温时萘磺化的主要产物是β-萘磺酸。



对于与甲醛进一步进行缩合反应则β-萘磺酸更为有利。因为萘磺酸的缩合是发生在萘异核上(即不与磺基在同一个苯环上),使异核的二个α位互相连接起来而生成缩合物。若在另外一个苯环的α位上有一个磺基,则两个相邻的α位相互干扰大,位阻很大,故会妨碍缩合的进行;而β位有磺基时,它的空间障碍要小些,利于缩合反应的进行。因此,在磺化时应尽量争取多生成β-萘磺酸。但温度过高或局部过热又都会导致生成二磺酸、多磺酸,它们对于下一步的缩合反应也不利,故也应避免生成它们。

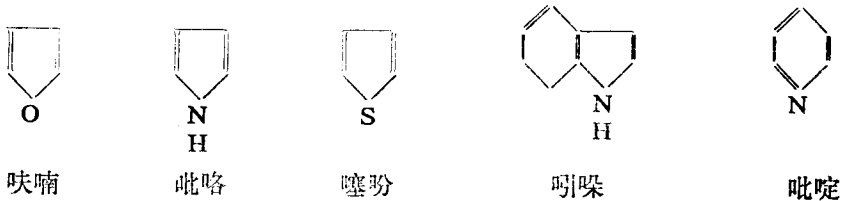


萘的磺化:它也是可逆的亲电取代反应。萘分子中C原子在不同位置其活泼性也不同。萘的γ位电子云密度最大,它最活泼。但由于它处于两个环的中间,空间阻碍的影响比较大,故并不易于在γ位进行反应,主要生成α位及β位的取代物。其反应可如下表示:



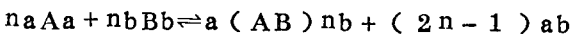
萘的磺化取代产物,除了可以在不同位置上发生外,还能生成多取代物和一些其它产物。反应结果最终总是混合物。但由于进一步再与醛来缩合,大多是异核取代,因此其α位或β位有磺基对缩合反应的进行就不会象萘的α位或β位有磺基的影响那么大了。

杂环化合物的磺化:呋喃、吡咯、吲哚和噻吩类杂环化合物在浓的强酸作用下会变



成树脂,因此不应采用硫酸来磺化。用吡啶和三氧化硫的分子化合物作为磺化剂,容易制得这些化合物的磺酸衍生物。反应的方向和产量取决于试剂的用量。通常在封管内于80—140°C进行磺化,1、2-二氯乙烷可作为溶剂。

② 缩合:低分子化合物相互作用形成高聚物,同时析出水、卤化氢、氨、醇或酚等小分子化合物的反应叫缩聚反应,其产物叫缩聚物。缩聚反应可用下列通式表示:



式中, aAa, bBb 为低分子化合物; a、b 为官能团(基团); ab 为低分子产物。

缩聚反应一般是可逆反应。它的反应历程可分为高分子链的开始、链的增长及链的终止这样三个阶段。当两个反应物分子的两个官能团相互作用时即发生缩聚反应链的开始。缩聚反应链的增长是逐步进行的。增长链与反应物分子间作用,增长了链之间的相互作用以及低缩聚物、二、三、四缩聚物等都可以相互作用,均将使链得到增长。但随着分子链的增长,因长链分子所具有活性基的浓度较小,使长链分子之间相互缩聚的可

能性很小。在缩聚过程中，每一个分子的链在以不同的速率进行着连续的链增长。而这些反应物分子又可相互反应生成新的分子链，反应后生成的是链的长度有所不同的混合物。但许多缩聚反应产物却是比较均一的，即它们的分子量差别不太大，这是因为在缩聚过程中正在增长的链会相互作用，或与反应中生成的小分子作用发生降解，使长链断裂成较短的链的结果。

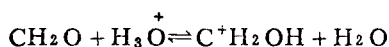
缩聚反应过程中许多因素可以促使链终止。在物理因素方面是随着缩聚反应的进行，反应官能团的浓度逐渐降低，因此二种可以相互作用的官能团相遇的机会减少了。同时反应混合物的粘度也随着反应的进行而逐渐增大，这对分子链的相互碰撞也带来阻力，并且使生成的小分子难于排出去。在化学因素方面则有的是随着反应的进行，当反应物的挥发性有明显差别时，其中较易挥发的反应物逐渐损失，使另一种反应物过量，这就破坏了反应物的当量比；在反应过程中会同时进行一些副反应，这也会破坏了反应物的当量比，使某一反应物过量。当反应达到一定阶段时，所有长链分子的两端均带有过量组分相同的官能团，这就丧失了继续反应的能力。正是由于上述这些物理的和化学等方面的种种原因，使缩聚反应进行到一定程度时链即终止。这些因素使得缩聚物与加聚物不同，缩聚物的分子量一般不会很大。

缩聚反应多是吸热的逐步反应。缩聚反应过程中首先变成有不同缩聚程度的低缩聚物，逐渐缩合成高分子化合物，使缩聚物分子量的大小与缩聚反应进行的程度有关。在大多数情况下，缩聚反应是在较高温度下进行。而缩聚反应一般是可逆反应，为了使反应有利于生成高聚物（相对高些），常常要将生成的低分子产物从反应系统中排出去。

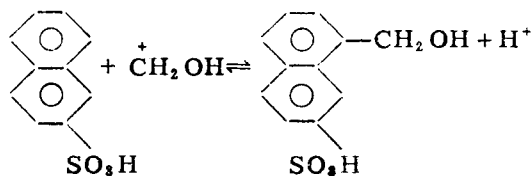
芳香族化合物与甲醛进行的缩合反应过程，可大致用下式表示：



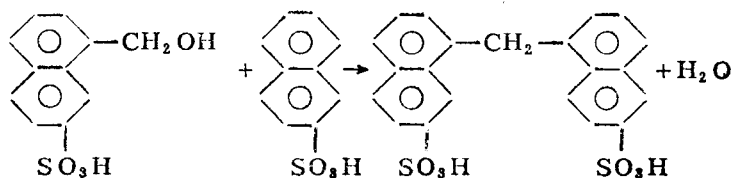
反应中使用的缩合剂通常是无机酸或有机酸。缩合剂的作用是将甲醛转化成反应性强的碳离子（羟甲醛阳离子）



此碳离子再与芳香族化合物作用而将它们连接起来。



接下去是



这些反应产物还可进一步反应而生成多核产物。

③ 中和：在磺化时有过量的硫酸未用掉，在缩合时也大多以硫酸作为缩合剂，这