

# 聚羧酸系高性能减水剂及其 应用技术新进展—2021

混凝土外加剂应用技术专业委员会 编



北京理工大学出版社



# 南京棋成新型材料有限公司

南京棋成新型材料有限公司成立于2010年10月,主要从事进出口化工品的销售,致力于为国内化工应用客户提供优质的化工产品。主要经营的建筑外加剂部门产品有:引气剂、消泡剂、防腐剂、流平保水剂、降粘剂、木质素、HPEG、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、VC、巯基系列、十二烷基硫酸钠等,此外包括农化部、木质素部、乳化剂部、日化清洗部,公司经营品种超过100个。经过几年努力,年销售营业额超过3.5亿元人民币,客户逾千家。

公司为多家跨国化工品公司在中国地区的代理商或指定代理商,如Clariant (科莱恩)、Borregaard (鲍利葛)、Chevron Phillips (雪佛龙菲利普斯)、Sino-Japan (中日合成)、日本大赛璐、有机化学等。

公司秉承“质量第一、顾客至上、诚信为本、创新发展”的经营理念。为国内外客户提供一流的产品、一流的服务,真诚期待与您的合作。

## 公司特色优势的产品

科莱恩

德国原装

进口/国产

异构酯MA

聚醚大单体

流平保水剂RH-S

润湿胶材型引气剂AEplus

耐高温长效防腐剂CIB HS

混凝土降粘剂GN365

巯基乙醇



南京市鼓楼区中山北路95号江苏议事园大厦2021室

电话:025-86700202

传真:025-86701212

手机:18602172008张 18512129911蔡

网址:www.chessm.com.cn

# 聚羧酸系高性能减水剂及其 应用技术新进展—2021

混凝土外加剂应用技术专业委员会 编

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

---

### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚羧酸系高性能减水剂及其应用技术新进展. 2021 /  
混凝土外加剂应用技术专业委员会编. --北京: 北京理  
工大学出版社, 2022. 3

ISBN 978 - 7 - 5763 - 1103 - 7

I. ①聚… II. ①混… III. ①混凝土—减水剂—文集  
IV. ①TU528. 042. 2 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2022) 第 035957 号

---

---

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68944723 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 /

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 23

字 数 / 537 千字

版 次 / 2022 年 3 月第 1 版 2022 年 3 月第 1 次印刷

定 价 / 126.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 刘亚男

责任印制 / 李志强

---

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

# 编 委 会

主 编：黄 靖 王 万 金 麻 秀 星 郭 京 育

副主编：（按姓氏笔画排序）

王 子 明 王 玲 刘 加 平 孙 振 平

朱 卫 中 苏 波 杨 思 忠 周 南 南



顺琪国际

# 上海顺琪国际贸易有限公司

Shanghai Shunqi International Trading Co.,Ltd.

## 公司简介

公司以进口特种化学品，自主研发复配专用化学品为主，应用领域涵盖日化，纺织，建材，电子，电镀等领域。

公司拥有多名教授级高工做技术支持，在表面活性剂和高分子聚合物领域有多年营销应用经验。

## 德国赢创Evonik 引气剂，消泡剂 国内签约代理商

### 建筑外加剂

| 产品                     | 产地   | 包装           | 使用推荐                    |
|------------------------|------|--------------|-------------------------|
| 引气剂SITREN AirVoid® 601 | 德国赢创 | 1000Kg/200Kg | PCE中添加量0.01%~0.1%       |
| 引气剂SITREN AirVoid® 616 | 德国赢创 | 1000Kg/200Kg | PCE中添加量0.01%~0.1%       |
| 引气剂TEGO® XP 22065      | 德国赢创 | 1000Kg/200Kg | PCE中添加量0.01%~0.1%       |
| 消泡剂SITREN AirVoid® 304 | 德国赢创 | 200Kg        | PCE中添加量0.01%~0.1%       |
| 消泡剂TEGO® XP 22063      | 德国赢创 | 200Kg        | PCE中添加量0.01%~0.1%       |
| EMAL 10G-3 (球状K12)     | 日本花王 | 20Kg         | 含量高、稳泡性能好、加料无粉尘污染       |
| 脱模剂LS-50               | 日本花王 | 25Kg         | 改善混凝土表面外观               |
| 降粘剂                    | 国产   | 1000Kg/200Kg | C50以上标号推荐               |
| 多功能调节剂                 | 国产   | 1200Kg       | PCE中添加量0.1%~1%          |
| 抗泥超分散剂                 | 国产   | 1100Kg       | PCE中添加量1%~2%            |
| 瓷砖胶抗滑移剂113N            | 进口   | 20Kg         | 在羟丙甲基纤维素醚 (HPMC) 中添加量5% |

电话：021-62210617 62210818

手机：张先生 13916586178 (总经理)  
陈小姐 13564362174 (客服经理)  
肖先生 18701908468 (销售经理)

邮箱：2742716392@qq.com

地址：上海市闵虹路166弄中庚环球创意中心T3-1205室

网址：www.shunqit.com





## 让混凝土爱上外加剂

迈伯仕化学建材

混凝土外加剂行业领导者



# 南京国晨化工有限公司

Nanjing Guochen Chemicals Co.,Ltd.

专注化工17年

PCE链转移剂供应领导者

## 公司简介

南京国晨化工有限公司自2004年成立至今，经过十多年的持续发展，我司代理的产品种类持续丰富，市场占有率稳步提升。我们与众多国内外知名化工企业建立了良好的合作关系，涉及医药、农药、涂料、光伏、日化、纺织、电子、建材等诸多行业。

我司自2007年进入PCE行业，引领开拓了该行业链转移剂的更迭发展，为行业内众多标杆客户持续提供了高品质服务。

## 合作伙伴



## 发展历程



## 优势产品

|        |               |                  |
|--------|---------------|------------------|
| 新品推介   | 调聚剂(CTA)      | 聚羧酸增效剂(PS)       |
| 链转移剂产品 | 2-巯基乙醇(ME)    | 巯基乙酸(TGA)        |
|        | 3-巯基丙酸(MPA)   |                  |
| 聚醚单体产品 | 甲氧基聚乙二醇(MPEG) | 甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG) |
| 其他配套产品 | 引气剂(CRA-505)  | 消泡剂(TDF-541)     |
|        | 维生素C(VC)      | 丙烯酰胺(AM)         |
|        | 异己二醇(HG)      |                  |

17 YEARS OF EXCELLENCE



江苏省南京市江宁区福英路1001号联东U谷11号楼  
联系人: 朱宝贵 137 7092 9750 (微信同号)  
邮箱: zbg@gcchem.com.cn

# 千亩厂区 百万产能

匠/心/产/品 专/业/服/务

科之杰 —— 您的行业共享工厂

- 垒知集团 (002398.SZ) 核心子集团
- 中国混凝土外加剂行业技术领军的生产与应用技术集成方案提供商
- 产品品种齐全、业务辐射海内外，远销俄罗斯、巴西、非洲、中东、东南亚等二十多个国家与地区



ISO管理  
体系认证

CRCC  
产品认证

7家国家  
级高新技术  
企业

60余项  
国家、部省、市  
各级科技进步  
奖励

80余项  
国家、行业  
地方标准

206项  
授权专利

远销20+  
国家与地区

科之杰——中国混凝土外加剂行业领军企业



# 前 言

2021年，我们迎来中国混凝土外加剂应用技术发展七十周年纪念之年。从1951年吴中伟先生开启混凝土外加剂工程应用先河，中国混凝土外加剂历经多代科技工作者和工程技术人员的共同努力，使我国混凝土外加剂的科研开发、生产制备和工程应用技术达到国际领先水平，他们为中国建设事业做出了非凡的贡献。2021年也是聚羧酸系高性能减水剂发明应用四十周年纪念之年。这期间正值我国改革开放和现代化建设飞速发展的阶段，聚羧酸系高性能减水剂在轨道交通、公路航空、跨海大桥、体育场馆等重大基础设施和城市建设中发挥了重要作用。我国聚羧酸系高能减水剂经过二十余年巨大工程量及应用技术的发展，形成了从MPEG、APEG、IPEG、HPEG到VPEG的系列化烯基聚氧乙烯醚功能大单体产品，制备出了减水型、保坍型、降黏型等不同功能的聚羧酸系高性能减水剂母液，基本满足了我国各领域复杂地材和不同气候条件下的混凝土工程技术要求，而且跟随“一带一路”倡议走向世界，产量达到世界首位，应用技术也位于世界前列。

伴随中国基础设施建设纳入国家生态发展战略计划，在环境保护、碳达峰、碳中和的实践进程中，天然骨料日益短缺，各种机制砂、尾矿砂、再生骨料、河滩砂等成为骨料主要来源，各种工业尾渣、超细粉变废为宝用于矿物掺合料，使混凝土材料来源更为广泛、成分更为复杂。级配欠佳，含泥量、含粉量、絮凝剂残留量过高，使聚羧酸系高性能减水剂再次面临和易性差、掺量高、黏度大、损失快等不相适应的新问题，给混凝土外加剂科技工作者带来新的要求和挑战。为此，聚羧酸系高性能减水剂技术发展逐步转向通过分子设计来实现功能差异化，在基本梳形分子结构基础上，探索开发了众多小功能单体，在改善混凝土的和易性、适应地材质量波动方面效果显著。将淀粉、木质素等可再生生物质材料进行磺化接枝改性，已成为制备低碳绿色外加剂的发展方向之一。用于低碳胶凝材料、喷射混凝土等领域新型功能聚羧酸系减水剂的开发也有所突破。总之，聚羧酸系高性能减水剂大家族又将开启一轮创新高潮。

借“第八届全国聚羧酸系高性能减水剂及其应用技术交流会”暨“纪念中国外加剂应用技术发展七十周年大会”之际，我们收录了54篇会议论文。本论文集

内容涵盖了聚羧酸系高性能减水剂的发展现状及前沿趋势、基础理论研究、新型功能单体及应用技术、特殊功能聚羧酸减水剂合成技术及喷射混凝土用外加剂制备等内容，其研究成果在一定程度上代表了近两年相关技术的发展方向，可为从事外加剂研究、生产、检测和工程应用的专家、学者、学生及广大工程技术人员提供参考。

由于我们水平有限，本论文集如有不足之处，恳请广大读者批评指正。

《混凝土外加剂及应用技术》编委会

2021年7月15日

# 目 录

## 第 1 部分 综述与基础理论研究

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 我国早期混凝土与外加剂开发应用纪实               | 3   |
| 当前聚羧酸高性能减水剂发展现状及其在低碳绿色胶凝材料中的应用  | 10  |
| 磺化 $\beta$ -环糊精在混凝土中阻抗絮凝剂作用的研究  | 21  |
| 含多胺侧链聚羧酸梳状分子溶液构象动力学研究           | 28  |
| 微生物对聚羧酸系减水剂产品分散性能影响的实验室研究       | 36  |
| 相对分子质量对缓释型聚羧酸性能的影响              | 43  |
| 不同结构参数聚羧酸减水剂对水泥吸附量的影响           | 49  |
| 早强型聚羧酸系减水剂对基准水泥早期水化影响的初步研究      | 56  |
| 水泥与聚羧酸减水剂适应性原因分析                | 63  |
| 煅烧黏土种类对聚羧酸高性能减水剂工作性能的影响研究       | 70  |
| 改性小单体对聚羧酸减水剂结构与性能的影响研究          | 75  |
| 不同施用方式下三乙醇胺和聚羧酸系减水剂对水泥水化反应进程的影响 | 82  |
| 不同侧链长度聚羧酸减水剂对油井水泥浆流变及水化性能的影响研究  | 89  |
| 聚合物增稠剂的吸附基团对水泥净浆的影响             | 93  |
| 聚合体系酸碱值对聚羧酸减水剂性能的影响             | 99  |
| 聚羧酸减水剂微结构对吸附、流变及水化热的影响研究        | 106 |
| 聚羧酸减水剂分子尺寸对吸附-分散性能的影响           | 116 |

## 第 2 部分 制备与性能研究

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 基于短支链淀粉大单体合成支化型 ST-g-PCE 减水剂的研究 | 127 |
| 纳米微球形聚羧酸减水剂的制备                  | 134 |
| 新型 VPEG 聚羧酸减水剂低温制备及其性能研究        | 139 |
| 一种接枝木质素缓释型聚羧酸高性能减水剂的合成及研究       | 146 |
| 降黏型聚羧酸系减水剂的合成及性能                | 153 |
| EPEG 聚醚与酯类单体共聚型外加剂的合成与应用        | 158 |
| 共价修饰型杂化纳米晶核早强剂的效能研究             | 163 |
| 两种乙烯基醚类单体制备降黏聚羧酸减水剂的研究          | 169 |
| 纳米颗粒型聚羧酸减水剂的制备与研究               | 174 |
| 超长缓释型聚羧酸减水剂制备及其应用研究             | 180 |
| 柠檬酸改性低相对分子质量减水剂的合成及性能研究         | 186 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 一种嵌段聚醚合成的早强型聚羧酸减水剂·····           | 192 |
| 一种抗絮凝剂 (PAM) 聚羧酸减水剂的合成及性能研究 ····· | 196 |
| 抗泥型聚羧酸减水剂的合成及应用性能研究·····          | 201 |
| 一种新型抗泥缓释功能单体的研制与应用·····           | 208 |
| 高保坍型聚羧酸减水剂的制备及性能研究·····           | 215 |
| 高和易性低敏感型聚羧酸减水剂的合成及性能研究·····       | 222 |
| 一种低成本高效缓释聚羧酸减水剂的制备·····           | 227 |
| 保坍型聚羧酸减水剂常温合成及性能研究·····           | 232 |
| 基于 APEG 型聚羧酸系减水剂的抗黏土性能研究 ·····    | 239 |
| 聚羧酸系减水剂合成过程异常及应对措施的研究·····        | 246 |
| 本体聚合法制备减水保坍型聚羧酸减水剂·····           | 255 |
| 磷酸酯功能化聚羧酸减水剂在碱激发材料中的应用研究·····     | 260 |
| 一种磷酸化降黏型聚羧酸减水剂的制备及其性能研究·····      | 267 |
| 复合引发体系在新型聚羧酸减水剂合成中的应用研究·····      | 272 |
| 磷酸基抗泥型聚羧酸的合成与应用·····              | 277 |

### 第 3 部分 新型引气剂与速凝剂研究

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 新型混凝土引气剂的制备与性能研究·····        | 285 |
| 不同类型引气剂对混凝土外观的影响研究·····      | 290 |
| 疏水改性聚羧酸减水剂气泡调控及性能研究·····     | 297 |
| 喷射混凝土对高性能外加剂的需求与思考·····      | 303 |
| 纳米材料协同无碱速凝剂对水泥基材料性能的影响·····  | 309 |
| 钙类膨胀剂与无碱速凝剂复掺对水泥浆体的性能影响····· | 316 |

### 第 4 部分 其他相关技术研究

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 聚羧酸减水剂的相对分子质量测试方法研究·····    | 325 |
| 自密实混凝土外加剂在大流态普通混凝土中的应用····· | 333 |
| 混凝土用水性脱模剂·····              | 341 |
| 缓释型聚羧酸 GPC 数据与砂浆性能的探讨 ····· | 346 |
| 淀粉基减水剂相关标准的编制工作介绍·····      | 352 |

# 第 1 部分

## 综述与基础理论研究

---



# 我国早期混凝土与外加剂开发应用纪实

## ——纪念混凝土外加剂开发应用七十周年

石人俊

(原铁道部科学研究院)

**摘要：**本文阐述了我国早期水泥混凝土重大工程，调查考证第一个混凝土研究（试验）室的建立、混凝土配合比设计新法推行，以及化学外加剂（引气剂、减水剂）研发应用及工程混凝土病害剖析。

**关键词：**混凝土；外加剂；青藏铁路；高速铁路

建立于1889年的唐山细绵土厂是我国第一个水泥生产厂，土窑年产1万吨。距亚斯布丁（Aspdin）1824年发明波特兰水泥（波特兰水泥又称硅酸盐水泥）65年。我国土木工程领域最早应用混凝土可追溯到1893年滦河铁路大桥钢筋混凝土（RC）沉箱和1907年上海吴淞口混凝土防波堤，公共建筑最早应用混凝土可追溯到1916年的上海第一座亚细亚大楼与1920年上海罗斯福公馆，这些混凝土建筑已有100余年历史。国内其余早期混凝土应用实例如：20世纪30年代新建的黑龙江嫩江大桥、丰满水电站、上海国际饭店（亚洲第一高楼）及浙江钱塘江大桥（我国自主设计）等。

1950年以前，混凝土使用的水泥为美标（ASTM）五类波特兰水泥。混凝土配合比基本固定，常用配合比有三种：水泥：细骨料：粗骨料（质量比或体积比）=1：2：4、1：3：6或1：4：8，工程混凝土用水泥类别和配合比由工程技术主管选用。20世纪30年代，美、苏等国开发了改善混凝土耐久性、和易性的化学外加剂文沙剂（Vinsol Resine）和普蜀里（pozzolith），推广应用于公路、铁路、港口、水利等工程，混凝土技术得到跨越式发展。抗日战争胜利后，我国一些留学归国学者（王柢、吴中伟、郭成举、黄大能等）引入混凝土化学外加剂技术。

1946—1947年，国民政府南京交通部材料试验所和中央大学土木工程系分别筹建我国第一批混凝土实验室。中华人民共和国成立后，交通部材料试验所王柢、姚明初调入唐山工学院铁道部铁道（技术）研究所（铁科院前身），中央大学吴中伟调入北京重工业部华北窑业公司研究所（中国建材院前身），从此加快我国混凝土技术变革，国内混凝土制品和外加剂应用得到跨越式发展。70多年来，经多方共同努力，已建多项世界著名工程，如：三峡水电工程、港珠澳跨海大桥、京沪高速铁路、北京大兴国际机场、上海中心大厦等。如今，我国混凝土和化学外加剂年产量和使用量都为世界首位，外加剂应用技术水平进入世界先进行列，部分领域处于领先地位。

## 1 早期混凝土应用

### 1.1 世纪混凝土典型工程

土木工程：1893年，詹天佑采用“气压沉箱”法修建的滦河大桥，不仅是我国最早的一座铁路桥梁，也是国内最早有记载的混凝土应用工程实例。其后，1907年吴淞港防波堤和1908年自主设计及建造京张铁路等也在工程中使用混凝土。

建筑工程：除了土木工程外，我国公共建筑早期开始使用混凝土的实例有：1916年建造的“上海外滩第一楼”，高七层、面积过万的亚细亚大楼；1920年罗斯福家族修缮的“上海罗斯福公馆”。

### 1.2 20世纪30年代典型工程

其后，混凝土在国内应用范围越来越广。典型土木工程实例有：1934年嫩江大桥、1937年钱塘江大桥和丰满水电站。典型民用建筑有：1922年建造的三层混凝土结构建筑“天津兴业银行”、1934年上海国际饭店（22+2层，高84m（当时亚洲最高建筑））和上海百老汇大厦（即上海大厦）。

## 2 我国首个混凝土研究（试验）室与推行混凝土配合比设计新法

### 2.1 首个混凝土研究（试验）室

吴中伟于1947年受聘于国立中央大学土木工程系，筹建我国第一个混凝土研究（试验）室。后经笔者调研考证，1946年王柢负责筹建南京交通部材料试验所（下设混凝土、枕木防腐和化学组），1948年姚明初任混凝土组组长，同年由交通部协调归口进口现代仪器（其中包括空气含量测定仪、泥浆流动度仪、碱-骨料快速试验仪、光学显微镜等），运抵上海港后，因时局影响，仪器库暂时存于上海中央研究院。1950年相继成立铁道部铁道（技术）研究所（姚明初任混凝土组主任）和重工业部华北窑业公司研究所（吴中伟任混凝土组主任）。铁道部铁道研究所混凝土实验室除了有常规水泥混凝土试验仪器设备外，从美国进口混凝土外加剂试验仪器，是中华人民共和国成立初期国内唯一具有外加剂试验手段的混凝土实验室。

### 2.2 混凝土配合比设计新法推行

1950—1952年，国家基本建设需要把传统混凝土固定配合比转变为配合比设计新法。吴中伟和姚明初都做出了巨大贡献。吴中伟撰写文章，举办讲座推行混凝土配合比设计新法。1952年，姚明初主持“铁道部天水混凝土配合比设计新法”培训班，从此我国开始推行使用多品种、多标号硅酸盐水泥和混凝土配合比设计新法，并且此方法应用到国家其他土建系统。