

混凝土复合外加剂复合理论和复合设计

The Composite Theory and Composite Design of the Concrete Composite Admixture

蔡希高

Cai Xigao

(广西建筑科学研究设计院 南宁市北大南路 17号 530011)

(Guangxi Architectural Sci. Research Institute, 17 South Beidalu, Nanning, Guangxi, 530011)

摘要 以分子结构有无条件形成氢键作为分类标准,将基准外加剂分成两类:一类能形成氢键;一类不能形成氢键。提出复合外加剂是由能形成氢键的基准外加剂和不能形成氢键的基准外加剂两部分组成的新观点。以此观点为基础,作者用数学模式表述复合外加剂和它的复合,将复合外加剂的“组成—结构—功能—名称”有机地联系起来。

关键词 复合外加剂 氢键 复合规律 理论复合式

Abstract Concrete admixture should be classified by whether its structure can form the hydrogen-bond. The standard concrete admixture should be separated into two groups. One should form the hydrogen-bond, the other can not. The conception of concrete admixture included non-standard admixture which should form and which should not form basing on the foundation of this conception, the author constructed the mathematical model to describe the composite admixture and its composition. As a result the relationship of “composition—structure—function—name” of the concrete composite admixture should be connected organically.

Key words composite admixture, hydrogen-bond, composite rules, theoretical combined type
中图法分类号 TU 528.042

已广泛应用于各种建筑工程中的混凝土外加剂是构成混凝土的第五种材料,国家标准 GB8075-87 已明确给出混凝土外加剂的分类、命名与定义,每种外加剂按其具有的一种或多种功能给出,并根据其主要功能命名,复合外加剂具有一种以上的主要功能按其一种以上功能命名^[1]。但基准外加剂、复合外加剂的组分和分子结构与功能之间的关系,即“组成—结构—功能”的内在联系如何,不甚清楚,因此,复合外加剂的复合设计、复合生产还都缺少必要的指导理论,为了解决这些问题,本文着重研究混凝土外加剂组成物质的分子结构、成键形式与外加剂功能之间的内在联系,进而研究复合外加剂的复合规律、原理、条件和功能,探讨“组成—结构—功能”之间的关系,为设计、指导生产新品种复合外加剂提供理论依据。

1 氢键的本质和在混凝土外加剂中的存在

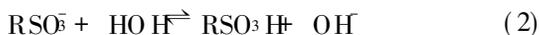
当氢与电负性很大、半径很小的元素(F、O、N等)键合时,会表现出化学键理论或分子作用力理论都无法解释的强烈作用,这种作用人们称为氢键。具体的说,同一分子或不同分子里,在官能团 A—H和 B原子团中的原子或基团之间形成的键。除了 B原子团以外,只在 A是氧、氮或氟和 B是氧、氮或氟时才能形成氢键。氧可能是单键或双键的,氮可能是单、双或叁键的。氢键能存在于固体、液相和溶液中,甚至气相里^[2-4]。

含—OH—NH—COOH的外加剂具有能形成氢键的条件和能力。混凝土外加剂中的高效减水剂都含有磺酸基,磺酸基有无可能形成氢键,这是一个复杂的理论问题。

磺酸可以看作是硫酸中的一个羟基被芳香基取代后的生成物,通式为 ArSO₂OH,或者芳香族磺酸可以看作是芳香烃环上的氢被磺酸基(—SO₃H)取代

后生成的化合物 磺酸内的硫是和烷基或芳基内的碳直接相连的 磺酸是一个极强的酸,常制成盐使用。如:混凝土外加剂中的磺酸盐就是如此

在水溶液中,磺酸盐有如下反应:



如果 R 是芳基, $RSO_3^- H$ 是强酸,酸性与硫酸相当,且在水中完全电离,无 $RSO_3^- H$ 存在;如果 R 是比较大的有机基团,则 $RSO_3^- H$ 是弱酸,存在电离平衡,水中有 $RSO_3^- H$ 存在,即 $RSO_3^- H$ 存在;R 越大, $RSO_3^- H$ 的酸性越弱,因此, $RSO_3^- H$ 可以形成氢键

高效减水剂萘磺酸盐甲醛缩合物、磺化密胺树脂等,其聚合度有一定要求,道理显而易见;木质素是含羟基的大分子化合物,磺化后所得的木质素磺酸盐的 R 也就较大,分子里形成氢键的条件是充分的,所不同的是萘磺酸盐甲醛缩合物和磺化密胺树脂均是人工合成的产品,分子量分布较单一,而木质素磺酸盐是由分子量大小不等的天然木质素经磺化而制得,是一种组成较为复杂的混合物,故其功能有较大差异,如将其纯化,使它成为分子量分布较单一的木质素磺酸盐,其减水率会大为提高而成为高效减水剂。

2 混凝土外加剂以其分子结构有无可能形成氢键的分类方法

在建筑工程中使用的混凝土外加剂,有单一组分的即基准外加剂和多组分的即复合型外加剂两大类。单一组分的如 FDN、NF、UNF、建-2 及 MF、JN、建-1 等等,它们是聚烷基、芳基磺酸盐,为高效减水剂,此外,还有磺化三聚氰胺甲醛树脂即密胺树脂,磺化古马隆树脂等,也是高效减水剂。普通型减水剂如木质素磺酸盐、糖蜜等;羟基酸类如酒石酸、柠檬酸、苹果酸、水杨酸等;醇类如乙二醇、丙三醇等;无机盐类如氯化钠、氯化钙、氯化铝、硫酸钠、明矾、氯化锌、硫酸锌、磷酸氢二钠及铬酸盐等等^[5]。具有复杂组成的物质,如木质素磺酸盐、糖蜜、糖蜜酒糟等在使用时常把它作为单一组分来看待。如果深入到原子—分子层次研究组成外加剂的主要组分的化学物质的化学结构,看它们是否有能够形成氢键的基团,其分子结构有无可能形成氢键,并以此作标准,对所有外加剂重新进行分类,那么,就很自然地将基准外加剂分成两类,一类能形成氢键,一类不能形成氢键。现将常用的单一组分和复合型的混凝土外加剂的主要组成物质的化学成分及生成氢键的官能团列于表 1^[6~13]。

从表 1 中可以发现,具有特定功能的单一组分的

基准外加剂中有相当一部分的分子结构具有能够形成氢键的条件和能力,并能形成氢键,显示出有较好的减水功能或减水缓凝功能,另一部分不能形成氢键。在表 1 中还可以发现:复合外加剂是由能形成氢键的基准外加剂和不能形成氢键的基准外加剂两部分组成,它有由全部能形成氢键的基准外加剂或者是由全部不能形成氢键基准外加剂组成的这两种极端情况存在。因此,所有的混凝土外加剂,不管它是单一组分的还是复合组成的,也不管它们是以何种状态存在,作者都把它们归纳入是否能形成氢键这个概念范畴里,以其分子结构有无可能形成氢键进行分类,去认识外加剂的功能,寻找复合外加剂的存在规律和复合规律,解决“组成—结构—功能”关系问题。

3 混凝土外加剂的复合规律和复合模式

在生产复合外加剂时,选择能形成氢键的基准外加剂,可以是不选用即“0”种,也可以是一种以上;同样,选用不能形成氢键的基准外加剂可以是“0”种,也可以是一种以上。但在组成复合外加剂时,选用氢键或不是(非)氢键的基准外加剂,不能同时都等于“0”。因此,从理论上可以用数学等式来表述具有特定功能的所有复合外加剂和它的复合,理论复合式是:

$$\sum_{i=0,1,2,\dots}^n X_i \text{ 氢键基准外加剂} + \sum_{i=0,1,2,\dots}^n Y_i \text{ 非氢键}$$

$$\text{基准外加剂} = \text{复合} \sum_{i=1,2,\dots}^n Z \text{ 功能外加剂} \quad (3)$$

简化记为

$$\sum_{i=0,1,2,\dots}^n X_i + \sum_{i=0,1,2,\dots}^n Y_i = \sum_{i=1,2,\dots}^n Z \quad (4)$$

式中: X_i 是 i 种具有特定功能的氢键基准外加剂; Y_i 是 i 种具有特定功能的非氢键基准外加剂; Z 是具有 i 种复合功能的复合外加剂

Z 可以理解为: 1) 复合外加剂具有的功能数; 2) 指具体的几种功能,并以具体的功能标明和命名; 3) 复合外加剂具有一种以上的主要功能按其一种以上功能命名; 4) 相同功能的 i 种基准外加剂产生协同效应所得到的功能,与原功能名称相同,只标该功能一次。

式子 (3)、(4) 成立的条件是: 1) X 、 Y 均为大于 0 的正整数; 2) X 、 Y 可以等于 0,但不能同时等于 0。依理论复合式所规定的条件和随 X 、 Y 的不同变化,可以得出下列 6 类复合外加剂的典型模式:

1) 纯氢键型复合外加剂 (X_n)

纯氢键型复合外加剂的特点是,不用非氢键基准

外加剂作复合组分,复合组分全部由氢键型基准外加剂组成,且复合组分在两种或两种以上,即当 $Y = 0$ $X \geq 2$ 时,理论复合式成立。依条件,复合式为:

$$\sum_{i=2,3,\dots}^n X_i = \sum_{i=1,2,\dots}^n Z_i \quad (5)$$

使用一种氢键基准外加剂作复合外加剂,即 X

表 1 常用混凝土外加剂的主要化学物质和能形成氢键的官能团

Table 1 The major chemical substances and the groups that may form H-bond of the common concrete additions

	主要化学物质 Major chemical substances	官能团 Functional groups	
基准外加剂 Standard concrete admixture	<u>萘磺酸盐甲醛缩合物</u> Formaldehyde naphthalenesulfonate	SO ₃ H	
	<u>聚次甲基甲基萘磺酸盐</u> Polymethylene methylic naphthalenesulfonate	SO ₃ H	
	<u>磺化三聚氰胺甲醛树脂</u> Sulfonate melamine formaldehyde resin	NH SO ₃ H OH	
	<u>氧茛树脂磺酸(钠)盐(磺化古马隆树脂)</u> Sulfonate coumarone resin	SO ₃ H	
	<u>聚次甲基蒽磺酸钠</u> Polymethylene anthracenesulfonate	SO ₃ H	
	<u>木质素磺酸盐</u> Lignosulphonates	SO ₃ H OH	
	<u>糖蜜(糖、果胶、有机酸等)</u> Sugar cane molasses (sugar, pectine, organic acid etc.)	OH COOH	
	<u>糖蜜酒糟(果胶、糖、有机酸等)</u> Wast liquor of sugar refinery (pectine, sugar, organic acid etc.)	OH COOH	
	<u>羟胺: 三乙醇胺, 三异丙醇胺</u> hydroxyamine triethanolamine, triisoriopanamine	OH NH	
	<u>多元醇: 丙三醇, 乙二醇</u> Polyols glycerin, ethylene glycol	OH	
	<u>羧基酸: 酒石酸, 水杨酸, 柠檬酸</u> hydroxycarboxylic acid tartaric acid, hydroxybenzoic acid, citrate acid	OH COOH	
	<u>有机酸</u> organic acid	COOH	
	<u>氯化钠, 硫酸钠, 硫酸钾, 硫酸钙, 氯化钙</u> Sodium chloride, sodium sulfate, potassium sulfate, calcium sulfate, calcium chloride		
	<u>氯化亚铁, 氯化铁, 氯化铝, 硫酸铝, 明矾, 铬酸钠</u> Iron dichloride, iron chloride, aluminium chloride, aluminium sulfate, potash alum, sodium chromate		
	<u>硼酸, 硼砂, 亚硝酸钠, 硝酸钠, 硫酸锌, 氯化锌等</u> Boric acid, sodiumborate, sodium nitrite, sodiumnitrate, zinc sulfate, zinc chloride et al.		
	复合外加剂 Concrete composite admixture	<u>(糖蜜酒糟+ 硫酸钠+ 明矾)</u> (Wast liquor of sugar refinery+ sodium sulfate+ potash alum)	OH COOH
		<u>(糖蜜酒糟+ 硫酸钠+ 硫酸铝)</u> (Wast liquor of sugar refinery+ sodium sulfate+ aluminium sulfate)	OH COOH
<u>(糖蜜+ 硫酸钠)</u> (Sugar cane molasses+ sodium sulfate)		OH COOH	
<u>(木质素磺酸盐+ 硫酸钠)</u> (Lignosulphonate+ sodium sulfate)		SO ₃ H OH	
<u>(萘磺酸盐甲醛缩合物+ 糖蜜)</u> (Formaldehyde naphthalenesulfonate+ sugar cane molasses)		OH SO ₃ H	
<u>(萘磺酸盐甲醛缩合物+ 木质素磺酸钙)</u> (Formaldehyde naphthalenesulfonate+ calcium lignosulphonate)		OH SO ₃ H	
<u>(萘磺酸盐甲醛缩合物+ 木质素磺酸钙+ 羧基酸)</u> (Formaldehyde naphthalenesulfonate+ calcium lignosulphonate+ hydroxycarboxylic acid)		OH SO ₃ H COOH	
<u>(糖蜜酒糟+ 三羟基丙烷+ 三乙醇胺)</u> (Wast liquor of sugar refinery+ glycerin+ triethanolamine)		OH COOH NH	
<u>(糖蜜酒糟+ 萘磺酸盐甲醛缩合物+ 硫酸钠+ 明矾)</u> (Wast liquor of sugar refinery+ formaldehyde naphthalenesulfonate+ sodium sulfate+ potash alum)		OH COOH SO ₃ H	
<u>(木质素磺酸钙+ 三乙醇胺+ 氯化钠+ 亚硝酸钠)</u> (Calcium lignosulphonate+ triethanolamine+ sodium chloride+ sodium nitrite)		OH SO ₃ H NH	
<u>(聚乙烯醇+ 甘油)</u> (PVAl+ glycerin)		OH	
<u>(聚丙烯酸+ 氧化锌)</u> (Polyacrylic acid+ zinc oxide)		COOH	
<u>[醇类(甘油、乙二醇)+ 金属氧化物]</u> [Alcohol (glycerin, glycol)] + metal oxide		OH	
<u>(硫酸钠+ 氯化钠)</u> (Sodium sulfate+ sodium chloride)			
<u>(氯化钙+ 氯化铝)</u> (Calcium chloride+ aluminium chloride)			
<u>(硫酸钠+ 氯化钠+ 亚硝酸钠)</u> (Sodium sulfate+ sodium chloride+ sodium nitrite)			
<u>(氯化钠+ 氯化钙+ 亚硝酸钠)</u> (Sodium chloride+ calcium chloride+ sodium nitrite)			
<u>(硫酸钠+ 氯化钠+ 亚硝酸钠+ 石膏)</u> (Sodium sulfate+ sodium chloride+ sodium nitrite+ gypsum)			

注: 能形成氢键的化学物质, 在其名称下面以横线标出。 The chemical substances that could form H-bond are marked with line.

$$\sum_{i=2,3,\dots}^n Y_i = \sum_{i=1,2,\dots}^n Z_i \quad (6)$$

当 $X = 0 \ Y \geq 2$ 时,复合式成立

3) 由一种氢键型基准外加剂与多种非氢键型基准外加剂组成的复合外加剂 ($X Y_n$)

这是一种混合型复合外加剂,它的复合式为:

$$X + \sum_{i=2,3,\dots}^n Y_i = \sum_{i=2,3,\dots}^n Z_i \quad (7)$$

当 $X = 1 \ Y \geq 2$ 时,复合式成立

4) 由多种氢键型基准外加剂与一种非氢键型基准外加剂组成的复合外加剂 ($X_n Y$)

这是混合型外加剂,它的复合式为:

$$\sum_{i=2,3,\dots}^n X_i + Y = \sum_{i=2,3,\dots}^n Z_i \quad (8)$$

当 $X \geq 2 \ Y = 1$ 时,复合式成立

5) 双一型复合外加剂 ($X Y$)

当上述 3 4 两类复合型式都是使用一种氢键、非

氢键基准外加剂时,就会出现本型式的复合外加剂,

亦即是当 $X = 1 \ Y = 1$ 时,第 3 4 类复合型式就转变

成本类这种特殊型式,以这种复合型式最为常见,它的

复合式为:

$$X + Y = \sum_{i=2}^1 Z_i \quad (9)$$

6) 多组分型复合外加剂 ($X_n Y_n$)

当用两种以上的氢键基准外加剂和两种以上的

非氢键基准外加剂一同进行复合,就是这类复合外加

剂。当 $X \geq 2 \ Y \geq 2$ 时,会有 $X = Y$ 和 $X \neq Y$ 的两种

情况出现,它的复合式为:

$$\sum_{i=2,3,\dots}^n X_i + \sum_{i=2,3,\dots}^n Y_i = \sum_{i=2,3,\dots}^n Z_i \quad (10)$$

4 混凝土外加剂的复合条件

从状态来说,混凝土外加剂有固态、液态之分,

因此,设计或生产固态粉末或液态复合外加剂时,都

必需满足以下几个条件。

1) 组成复合外加剂的基准外加剂之间或与水泥熟料矿物间都不能发生破坏水泥结构的化学反应

2) 组成复合外加剂的所有基准外加剂的物理化学性能要相同或相近,不应当引起各种不同形式的分解、沉淀、结团、分层。在复合外加剂系统里,基准外加剂各自的物理化学性能要稳定,不能分解;相互间不能起化学反应,不能产生有毒气体

3) 组成复合外加剂的基准外加剂必需是水溶性的或易溶于水的,或者是在碱性水溶液中能溶解的。

4) 复合外加剂的综合性能必需高于单掺者,也必须满足具体工程设计和施工的需要。

5) 基准外加剂的复合用量等于或小于该剂公认

的推荐掺量,所得复合外加剂的理论掺量以组成该复合外加剂的所有基准外加剂用量之和作为该剂的理论推荐掺量

5 复合外加剂的“组成 - 结构 - 功能”关系与复合设计

5.1 “组成 - 结构 - 功能”关系

基准外加剂功能比较单一,很难满足施工需要,成本也高,因此,常通过复合手段来增加它的使用功能,达到一剂多能、降低成本的双重目的。根据施工工程对象特定的使用要求而进行的复合设计,必需了解选用的基准外加剂的化学成分、分子结构和性能,遵循复合规律、满足复合条件,才能进行复合设计。

复合外加剂既然是由多种基准外加剂组成,自然就有主、次之分,依次便是辅剂、助剂。在复合外加剂系统里,各复合组分材料反映它们各自原有的功能,它们各自具有的主要功能不会因为复合而丧失,并能独立存在。主剂反映主要功能,次剂反映次要功能,从而得到一剂多能的效果。在一定范围内,可以通过改变或调节主、次剂的不同用量来突出复合外加剂中某一功能。从应用角度来看,就是使混凝土拌合物或硬化混凝土本身的某些性能提高和改善,这种提高和改善,往往比单独使用基准外加剂要大得多。

基准外加剂的功能取决于它的分子结构,复合外加剂的功能取决于用作复合材料的基准外加剂,即与参与复合的各基准外加剂的功能有关,同性质的功能有协同效应,不同性质的功能有加和性。基准外加剂的功能与其分子结构有无条件形成氢键有关,这样,从组成物质的主、次组分的分子结构看是否有生成氢键的条件和能力,有无可能形成氢键,就将组成复合外加剂的主次组分物质结构与功能间的关系联系起来。一般地说,能形成氢键的基准外加剂的分子结构,往往具有不同程度的减水作用,而非氢键基准外加剂通常不具有减水作用。在含有能形成氢键的官能团中,以(磺酸基+胺基+羟基)的减水作用最大,次之为磺酸基;有机羧基具有很好的缓凝效果。非氢键外加剂中以含 M^+ 阳离子和 SO_4^{2-} 、 Cl^- 阴离子有很明显的早强效果, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 次之。由于外加剂的功能与其分子结构有关,基准外加剂的功能决定于该剂的化学物质的分子结构,复合外加剂的性能决定于组成复合外加剂的基准外加剂,因此,基准外加剂与复合外加剂的“组成 - 结构 - 功能”的关系是相关的、统一的,了解了外加剂的组成物质的分子结构也就了解了它的功能。总之,采用氢键这种原子-分子层次的分类方法而建立起来的复合理论,不但可以发

现复合外加剂的存在规律和复合规律,还可以将它的“组成-结构-功能-名称”之间的关系有机地联系在一起。把混凝土外加剂的“组成-结构-功能”关系纳入科学的轨道上来,并能够从理论上指导混凝土外加剂的复合设计。

5.2 复合设计

根据特定的使用要求,设计具有指定功能的复合外加剂,其程序是:首先分析要设计的复合外加剂在理论复合式(4)的6种典型模式中属哪一类型,按设计要求指定的主、次功能选用相应而具体的复合模式,然后就是确定复合组分数和有目的的选用合适的基准外加剂作复合组分进行复合,得到具有设计性能的试产品,通过试配后,确定实际复合用量,这就是具有设计功能的、能满足特定施工要求的实用产品。例如:要设计一种掺量少又有较好的减水缓凝效果的复合外加剂,可选用纯氢键型的复合模式(5),以有减水功能的含磺酸基及(羟基+羧基)的基准外加剂作主剂和辅剂,主剂选用萘磺酸盐甲醛缩合物类高效减水剂,辅剂选用普通型减水剂糖蜜酒糟,在此基础上加入羧基酸如柠檬酸或酒石酸基准外加剂进行复合,即可达到目的。这种纯氢键型的3组分复合物就具有高效减水和缓凝的双重功能,产品可冠上“复合(高效)减水缓凝剂”的名称;如果不用萘磺酸盐甲醛缩合物类高效减水剂,只用糖蜜酒糟和羧基酸复合,则是2组分复合物,是减水率一般的减水缓凝剂。又如(糖蜜酒糟+硫酸钠+明矾)这种复合减水早强剂,具有早期、后期强度高、减水率一般的特点,想再提高它的减水率,可在该复合剂中加入一定量的高效减水剂(诸如萘磺酸盐甲醛缩合物)就可获得高减水率的4组分的复合(高效)减水早强剂。从组成物质上说,要具有减水、早强效果,必需有减水作用这种特定结构的官能团的组分及早强组分存在,具有一般减水作用必须有OH、COOH等基团,具有高效减水作用则需要有 SO_3H 等这一特定基团;要有早强效果必然要有早强组分无机盐类如 M^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等等,只有这些物质存在才可能产生高效减水和早强功能。复合外加剂是由多种基准外加剂复合组成,组成物质又是与结构紧密相关的,只有特定结构的物质才会产生特定的作用(即功能),而混凝土外加剂的名称,恰恰又是以其所具有的功能命名,表明了“组成-结构-功能-名称”关系是一致的。因此说,以分子结构有无条件形成氢键作为外加剂的分类标准的方法而导出的混凝土外加剂复合设计理论,对于研究、开发新品种外加剂和指导复合外加剂的复合生产,既有理论意义又有实用价值。

6 结论

在原子-分子层次上研究分析混凝土外加剂的分子结构后发现,一部分基准外加剂分子结构可以形成氢键,一部分不能形成氢键;复合外加剂是由能形成氢键的基准外加剂和不能形成氢键的基准外加剂两部分组成的客观事实,据此,提出新观点:1) 外加剂应以其分子结构有无条件形成氢键作为分类标准,将基准外加剂分成两类:一类能形成氢键,一类不能形成氢键;2) 复合外加剂是由能形成氢键的基准外加剂和不能形成氢键的基准外加剂两部分组成。

采用上述新观点,就能够用数学模式(4)从理论上全面系统地描述复合外加剂和它的复合,并将名称、分子结构、成键类型、功能有机地联系起来。

理论复合式中的6种典型复合模式,概括了各种组成的复合外加剂和它的复合型式。

用新观点建立起来的复合理论,是指导复合外加剂生产、设计的基础。

参考文献

- 1 国家标准局. 中华人民共和国国家标准. 混凝土外加剂的分类、命名与定义. 北京: 中国标准出版社, 1988, 3.
- 2 周宁怀, 秦冰冰, 王永祥编著. 普通化学疑难解释. 南宁: 广西教育出版社, 1987, 11: 106~109.
- 3 张乾二, 韩德刚, 沈文建等译. 分子结构及物理性质. 北京: 科学出版社, 1960, 234~241.
- 4 陶慎熹, 赵景旻译. 高等有机化学反应、机理和结构(上). 北京: 人民教育出版社, 1981, 65~67.
- 5 黄大能主编. 混凝土外加剂应用指南. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989, 24~64.
- 6 卢璋, 吴佩刚, 顾德珍. 混凝土外加剂概论. 北京: 清华大学出版社, 1985, 166~171.
- 7 广西区建筑科学研究所. 糖蜜酒糟复合减水早强剂研究和应用. 建筑技术交流, 1981, 2: 46~53.
- 8 纪午生, 陈伟, 张应立等主编. 常用建筑材料试验手册. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986, 256~258.
- 9 石人俊, 张璐明. 掺外加剂与粉煤灰泵送混凝土技术. 混凝土与水泥制品, 1991, 5: 7~10.
- 10 尤启俊, 徐兆桐, 仲以林. 低落度损失高效减水剂. 化学建材, 1996, 3: 121~123.
- 11 冯乃谦编著. 高强混凝土技术. 北京: 中国建材工业出版社, 1992, 242~247.
- 12 吴兆琦, 汪瑞芬等译. 水泥的结构和性能. 北京: 中国建筑工业出版社, 1991, 454.
- 13 建设部科学技术司. 中国建筑第一工程局主编. 建设新技术操作手册—建设部“八五”科技成果重点推广项目(1991~1992). 北京: 中国建筑工业出版社, 1996, 421~424.

(责任编辑: 邓大玉)