第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200332

综 合 评 述

混凝土外加剂的控制释放技术

王浩川[1]，冯 攀[1,2]，冉千平[1,2]，张 琪[1]，邵丽静[1]，刘 新[1]，穆 松[2,3]

(1. 东南大学材料科学与工程学院，江苏省土木工程材料重点实验室，南京 211189；
2. 高性能土木工程材料国家重点实验室，南京 210008；3. 江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103)

摘 要：外加剂在需求日益增加的混凝土工程中发挥着重要作用，其在混凝土中的释放行为对其作用效果有着十分重要的影响。随着控制释放技术的引入，外加剂的作用效率得到提高，过早释放所带来的不利影响得以减轻，从而更有利于混凝土质量的控制。综述了混凝土外加剂的控制释放技术，介绍了控制释放技术的概念和分类，混凝土外加剂领域内的控制释放技术现状，重点阐述了基于被动响应和主动响应的不同混凝土外加剂控释机制。

关键词：混凝土；外加剂；控制释放；被动响应；主动响应
中图分类号：TU528.01　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0420–09
网络出版时间：2020–12–31

Controlled Release Technology of Concrete Admixtures—A Short Review

WANG Haochuan[1], *FENG Pan*[1,2], *RAN Qianping*[1,2], *ZHANG Qi*[1], *SHAO Lijing*[1], *LIU Xin*[1], *MU Song*[2,3]
(1. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China; 3. Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China)

Abstract: Admixtures play an important role in concrete engineering. The performance of admixtures is highly dependent on their releasing behavior. With the introduction of controlled release technology, the efficiency of admixtures is improved and the adverse effects caused by premature release is reduced, which are beneficial to the quality control of concrete. This review summarized the concept and classification of controlled release technologies and introduced recent work on controlled release technology in the field of concrete admixtures. The controlled release mechanism of concrete admixtures is also represented based on passive and active responses.

Keywords: concrete; admixtures; controlled-release; passive response; active response

外加剂在现代混凝土工程中发挥着重要的作用，其在混凝土内的作用效果受其释放行为影响。控制释放技术是一种对释放体系进行设计，使得物质能实现预定释放行为的技术，在医药等领域已有深入发展。当把控制释放技术应用于混凝土外加剂上后，不仅能够显著提升外加剂作用效率，降低成本，还能减轻外加剂释放过程中对混凝土的不利影响，对于混凝土的物理力学性能和耐久性都有十分重要的意义。通过介绍控制释放技术在混凝土外加剂领域内的研究与应用，重点介绍不同的控制释放机制，并对未来外加剂领域的控释技术进行了展望。

1 混凝土外加剂应用现状

2019 年中国水泥产量达到 23.3 亿 t，同比增长 6.1%，水泥需求仍在不断增加[1]。在实际建设过程

收稿日期：2020–05–09。　修订日期：2020–08–27。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0309904)；国家自然科学基金(51708108)；高性能土木工程材料国家重点实验室开放基金(2018CEM001)资助。
第一作者：王浩川(1995—)，男，博士研究生。
通信作者：冯 攀(1988—)，女，博士，副研究员。

Received date: 2020–05–09.　**Revised date:** 2020–08–27.
First author: WANG Haochuan (1995–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 220181949@seu.edu.cn
Correspondent author: FENG Pan (1988–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: pan.feng@seu.edu.cn

当中，由于原材料、施工技术及服役环境的差异日趋显著，混凝土结构的使用需求不断发展，所面临的挑战也越来越复杂。为了满足土木工程的安全性、耐久性、经济性、环保性等要求，外加剂作为混凝土中的第 5 组分发挥出了巨大作用，并已成为高性能混凝土中不可或缺的一部分。

外加剂能给混凝土带来多方位的性能提升，在经济、环保、安全等方面都有重要的意义。在水泥水化方面，孔祥云等[2]阐述了有机化学外加剂对水泥水化的影响及其作用机理，认为有机外加剂能通过吸附作用和络合作用影响水泥水化，从而进一步解决实际工程问题。专门针对钢筋混凝土耐久性能设计使用的外加剂也是十分重要的，这能很大程度提升钢混结构的使用寿命，减少因钢混结构破坏带来的修复和重建经济成本。Yilin Song 等[3]介绍了混凝土中亚硝酸盐阻锈剂的研究进展，认为这种广泛使用的无机阻锈剂能够延缓钢筋钝化膜失效时间，可以提供优异的阻锈效果。

外加剂在混凝土中具有多种多样的存在形式[4]，不同外加剂发挥作用的机理也各不相同，但大多数外加剂都是在混凝土拌合的过程中全量单次加入。这样的掺入方式可能存在外加剂效力提前损失，或提前释放对混凝土带来其它不利影响的问题。混凝土坍落度的过早损失是行业内普遍性难题，这是由于减水剂在拌合后迅速吸附在细的矿物组成相上，溶液中减水剂有效浓度降低，浆体的流动度难以长期保持[5]。实际工程中有时采用分批多次添加减水剂的方法来减少外加剂的时效损失，但这种做法相对麻烦且有一定的局限性。膨胀剂也存在类似的释放难题：膨胀剂是在混凝土硬化过程中能够产生体积膨胀的外加剂，可以用来补偿水泥收缩。但亲水性膨胀剂如氧化钙等在遇水后就迅速反应，在混凝土处于塑性阶段时就过早产生膨胀，导致一部分有效膨胀能损失[6]。在寒冷地区或冬季施工的混凝土工程中，防冻剂是广泛应用的技术手段之一，但以 $CaCl_2$ 或 K_2CO_3 为主要防冻组分的防冻剂如在混凝土搅拌过程中添加，会显著缩短水泥的凝结时间，从而影响商品混凝土的长距离运输[7]。除了上述需要在混凝土早期发挥作用的外加剂外，针对混凝土材料耐久性设计、需要在后期发挥作用的外加剂也同样面临合理释放的问题。阻锈剂的目的是为了减缓钢筋的锈蚀，需要在钢筋表面发挥作用，但效果突出的水溶性无机阻锈剂如果在混凝土初期直接添加，则存在影响水化进程、被水化产物包埋、阻锈时间短、对环境有危害等问题[8−10]。同样地，以调节硬化混凝土内孔溶液黏度、改变混凝土的离子传输性能从而进一步影响结构耐久性和使用寿命为目的的增黏剂[11]，也不希望在拌合过程中大量损失且影响混凝土的工作性能和力学性能。

不仅外加剂单组分的释放面临时间和空间上的挑战，复合外加剂中不同组分间的协调释放问题也同样值得关注。含碱的早强剂、膨胀剂或防冻剂会影响高效减水剂的效率；水泥助磨剂中的三乙醇胺的缓凝作用会被防冻剂中的盐放大效果[7, 12]，这些应在不同时间段发挥作用的外加剂如果能够控制各自组分的施放时间，就可以避免或减少使用过程中的外加剂间适应性问题。

2　混凝土外加剂控制释放技术概述

控制释放技术是指在预期时间下，通过一定的技术手段，使体系内某物质以某一速率向体系外(环境)释放，这需要材料、结构和设备等多方面技术理念的共同协作才能实现。通过控制释放技术，可以对释放物质加以保护，并减少其过早释放对环境产生的潜在不利影响，提升材料与结构的智能化程度。控制释放技术目前在医药、农业、食品、涂层、建筑等各工业领域已经有了较为广泛的发展[13]。在混凝土领域，控制释放技术应用的对象主要是水和外加剂。前者主要是通过超吸水聚合物(SAP)或多孔骨料实现混凝土的内养护，从而减少自收缩提升混凝土强度和耐久性能；对外加剂的控制释放将于下文详细进行介绍。

控制释放技术分类方法有多种，其中按照刺激响应类型来可以划分成为物理刺激响应型、化学刺激响应型和生物刺激响应型，如图 1 所示。物理刺激响应是通过外界物理信号引发物质的释放，包括热、磁、光、电、机械和超声响应等[14]。化学刺激响应是指系统对外界的化学物质刺激作出响应，包括酸碱度响应、氧化还原响应及特定化学物质响应。与物理刺激响应相比，化学刺激响应具有灵敏性高、释放区域可控性大、释放速率稳定等优点[15]。其中利用混凝土内孔溶液在水化过程中的 pH 变化可被用于碱性环境水解的缓释型减水剂设计[16]；而特定的化学物质响应的对象可以是 O_2、CO_2、NO 等[17]，可被用于改善混凝土耐久性。生物刺激响应则主要应用于医药领域，在混凝土领域难以应用。

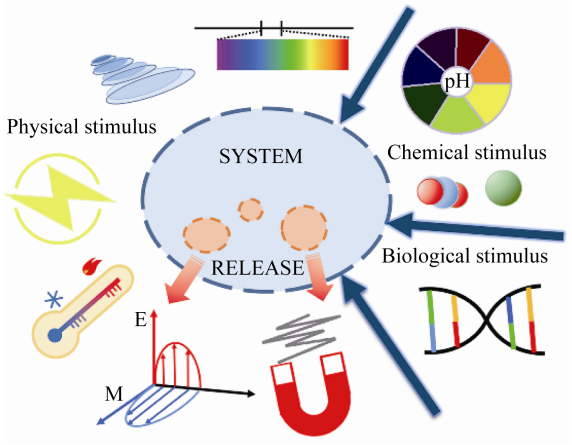


图 1 不同刺激响应下的控制释放

Fig. 1 Controlled release under different stimulus responses

在混凝土领域内应用控制释放技术，对于减少外加剂释放的不利影响、提升外加剂的释放效率都有重大意义。当前混凝土外加剂领域控制释放技术正在不断发展，很多与微纳技术、分子结构设计等先进手段紧密结合在一起，其中减水剂的相关研究最多，实际工程应用技术也最成熟。

减水剂对于新拌混凝土的工作性能有很大改善，新拌混凝土工作性能的保持，则对减水剂效力的保持提出了挑战。目前已有多种不同机理的缓释型减水剂，通过减水剂或减水剂中有效组分的缓慢释放帮助解决混凝土坍落度损失问题。其中一类是物理缓释型减水剂，利用“载体效应”，结合载体的高比表面积或离子交换特性进行减水剂的缓释[18]；另一类化学缓释型减水剂则建立在聚羧酸(PCE)型高性能减水剂的发展基础上，通过分子结构设计保护减水基团，并在碱性环境下逐渐水解实现 PCE 的缓释，能够较长时间保持混凝土的良好流动性[19]。

除减水剂外，也有相关研究将促凝剂、阻锈剂、膨胀剂及自修复组分等外加剂与控制释放技术结合起来。这些外加剂往往同以微胶囊为代表的载体结合起来，凭借载体的材料与结构特性实现不同机制下的控制释放行为，从而满足不同的工程需求。

3 混凝土外加剂控制释放机制

混凝土中外加剂控制释放的方式按照控制释放的机制可以分为主动调控型和被动响应型释放两大类，这两类的区别在于刺激外加剂释放的信号是否由混凝土外部主动提供。被动响应型控释主要依赖的是混凝土内环境变化，如温度、应力状态、化学环境变化等；而主动调控型控释则是在混凝土外部通过对温度场或电磁场的改变，实现对混凝土中外加剂释放行为的主动控制，对混凝土硬化后性能的实时调控具有重要意义。

3.1 被动响应型释放

3.1.1 依赖于溶解，扩散，渗透行为的释放 通过扩散作用实现外加剂的控制释放最直接，也非常有效，通常实现的是外加剂在混凝土中的缓慢释放。扩散控释往往需要与相应载体结合，可以分为载体不分解和载体分解两类释放形式。

1) 载体不分解型释放

外加剂在载体不分解的情况下同载体有机地结合，共同构成控制释放系统。载体可以是多孔骨料或矿物掺合料、层状双氢氧化物、高吸水性树脂、微胶囊或其它具有高比表面积的多孔材料[20−23]。这些多孔材料首先降低了外加剂与环境中溶剂的接触概率，其次吸附作用也会抑制外加剂的扩散，从而达到缓释的效果。

利用多孔载体的吸附特性，可以实现外加剂的缓释。以减水剂为例，王信刚等[24]以沸石粉为载体制备了控缓释聚羧酸系减水剂，用于抑制集料含泥量对减水剂的影响；张小富等[25]以孔隙二氧化硅或孔隙砂为载体，吸附萘系或聚羧酸系减水剂制得缓释微胶囊型减水剂，使混凝土拌合物坍落度在 5 h 内不损失。不同种类载体对外加剂缓释效果影响很大，魏巍[20]比较了火山岩、硅藻土、沸石、粉煤灰、改性火山岩粉体 5 种多孔载体对抗凝点沥青混凝土外加剂的承载能力及缓释效果，并通过表面活性剂改性进一步提升了载体的吸附能力。

除了上述通过载体的吸附作用，将外加剂插层在双层氢氧化物中是一种新的装载方式，这种方式由 Raki 等[22]率先引入混凝土外加剂释放领域。水滑石($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$)或其它类似的双层氢氧化物具有高阴离子交换特性的多层结构，使得外加剂分子能够插在层间，如图 2 所示为萘系减水剂插入钙铝双层氢氧化物中，并利用其离子交换特性使减水剂能够缓慢释放至浆体中。Lei Cao 等[26]的研究表明聚羧酸系减水剂同样可以使用钙铝双层氢氧化物实现缓慢释放。更进一步通过层间分子种类、电荷密度、离子强度、浓度等因素还可以控制插层外加剂的释放行为[27]。

2) 载体分解型释放

可分解的载体可以作为外加剂的保护层，阻止外加剂提前释放至水泥浆体中，而在载体分解之后

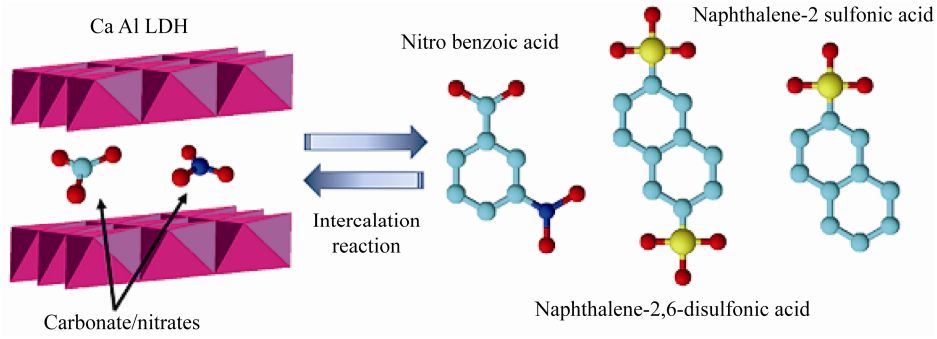


图 2　外加剂分子插层至双层氢氧化物中[22]

Fig. 2　Intercalation of admixture molecular into double hydroxides[22]

外加剂才开始释放或伴随分解过程缓慢释放。最简单的缓释形式是通过将外加剂自身加工成固态颗粒，增加密实度，减少固液接触面积，减缓其溶解扩散速度，但释放速度依然较快。进一步的做法是将外加剂溶解于固体介质或直接与固体介质混合，形成不同形态的如颗粒、片状或粉体产物[28]。其中固体介质通常难溶于水，这等同于降低外加剂的有效浓度减缓其向浆体环境中的溶解。

3.1.2　依赖于温度变化的释放　　在混凝土中应用温敏材料控制外加剂的释放是一个挑战，不仅水泥水化会产生热量影响温敏材料的设定功能，而且很多温敏材料在高碱性环境下性能会变得十分不稳定。

在实际工程中，使用温度触发的混凝土外加剂释放主要集中在一些服役环境温度十分特殊的混凝土当中，如油气钻井中的固井水泥，服役温度最高可达 150 ℃以上，严重影响水泥固井的质量。张兴国等[29]通过优选的硬脂酸作为缓释促凝剂微胶囊的囊壁材料，使微胶囊在 80~90 ℃时释放出内部的促凝剂，明显缩短油气井长封固段顶部水泥浆的凝结时间，降低超缓凝造成的窜流与井喷风险，节约建井成本。同样地，高温触发可适用于防火材料中不可燃气体的催化或含水微胶囊的破裂，从而起到防火的效果[30]。另一种特殊环境是寒冷环境，Qu 等[31]制备了一种内含单氟磷酸钠阻锈剂的温敏二氧化硅微胶囊，在环境温度降至冰点以下后胶囊由于受结晶压影响更容易破裂，有利于保护冻融环境下钢筋混凝土的耐久性。

3.1.3　依赖于机械作用的释放　　混凝土中的裂缝自修复技术，可以通过微胶囊或中空纤维在裂缝作用下裂开，释放出其中的修复物质进行裂缝修复，如图 3 所示。自修复胶囊的尺寸从数微米到数毫米都有相应的报道[32–33]，以中空纤维承载修复材料的尺寸可以达到 100 mm 以上[34]。

自修复材料的载体可以是自修复材料本身、其它的无机材料(如多孔硅/玻璃等)或有机材料(如聚合物/凝胶等)。作为载体需要具有一定的强度，避免在混凝土搅拌过程中提前破裂，同时又能够及时响应裂缝，并尽量减少修复剂释放后残留的载体物质对混凝土性能的不利影响。胶囊和水泥基体间的界面性能会影响裂缝的发展，这决定了胶囊能否正常协同破裂实现机械响应。为实现较好的界面性能，调整载体壁材厚度[35]，对有机聚合物壁材进行亲水改性提升黏接性能[36]，或选用和水泥基体匹配性更好的无机硅基壁材都是很好的途径[37]。

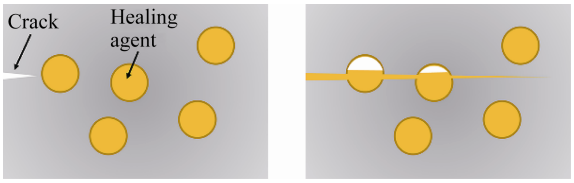


图 3　混凝土裂缝微胶囊自修复技术

Fig. 3　Self-healing technology of concrete cracks with microcapsules

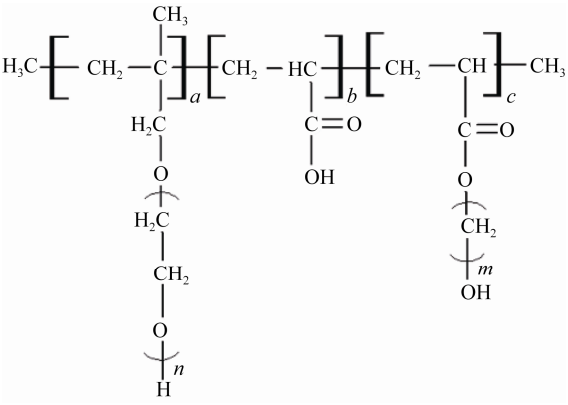
3.1.4　依赖于化学变化的释放　　相对于物理控释，化学刺激响应实现的控制释放具有可控性高、释放精准等优点，基于分子设计的技术可以使外加剂实现化学触发控制并实现多功能化，如兼具优良的减水性和坍落度控制性能。

1) pH 值控制释放

随着混凝土中水泥水化不断进行，水化产物氢氧化钙不断增多，水泥浆体的碱性也不断升高，很多外加剂的释放都基于这一特性进行控制释放设计。

利用水泥水化过程中 pH 值的变化对外加剂进行分子水平的设计和制造，是现代外加剂工业的重

要发展方向之一，对解决混凝土运输过程中坍落度损失问题具有重要意义。坍落度损失的本质问题在于减水基团的有效浓度经时降低，进而导致减水剂对于水泥颗粒的分散性能不断降低[38]。通过官能团修饰、接枝、交联等方法改变聚羧酸减水剂的化学结构能够实现对减水基团的保护，在碱性升高的环境下逐渐释放。官能团修饰是将在吸附到水泥颗粒表面过程中发挥作用的羧基、磺酸基等基团转换成酯基或酰胺等憎水基团，其中，用丙烯酸酯改性聚羧酸分子是一种常见的官能团修饰保护[39]，如图 4 所示。Plank J[40]通过利用马来酸单甲酯作为分子调节剂，将马来酸酐、4-羟丁基乙烯基醚和大单体/丙烯酸单体的共聚体制备出缓释型聚羧酸系减水剂(SPCs)，减少了混凝土 1 h 内的坍落度损失。除官能团修饰外，接枝、交联也可以实现对减水基团的保护，从而提升保坍性能[41]。冉千平等[42]公开了一种两亲性嵌段共聚物线形 SPCs 的发明专利，这种 SPCs 通过自由基聚合得到，并且由分子链中的聚丙烯酸酯类链段在碱性环境水解产生羧基，为含泥骨料提供减水性能和保坍性能，实施方案显示 0.11%的 SPCs 掺量即可保证 1 h 内坍落度损失在 20%以内。



n=53; *m*=2; *a*: (*b*+*c*)=1:4; *b*:*c*=0:4–4:0.

图 4　丙烯酸酯改性聚羧酸减水剂[39]

Fig. 4　Acrylic modified polycarboxylate water reducer[39]

除了分子水平设计的减水剂外，混凝土内由载体装载的外加剂的触发-释放同样可以依赖混凝土环境中的酸碱度变化来实现。Ballweg 等[43]利用交联的聚丙烯酸酯作为微胶囊的囊壁用于装载减水剂：在碱性的环境中，囊壁逐渐水解，减水剂分子缓慢释放出来。

混凝土中的高碱性环境有利于钢筋钝化膜的维持，从而减缓钢筋腐蚀，但随着碳化行为的进行，混凝土碱度通常会不断下降，从而带来进一步的耐久性问题，而这一过程中孔溶液碱度的变化同样可以用于外加剂控释设计。Wang 等[45]提出了一种新型钢筋混凝土自免疫微胶囊，通过用乙基纤维素作为胶囊外壳，利用其在混凝土孔溶液中随着 pH 值的不断降低逐渐溶解的特性，释放出包含有氢氧化钙的芯材，从而补充孔溶液中的碱，维持钢筋钝化膜的稳定。

2) 特定化学物质控制释放

混凝土中的化学环境的改变不仅仅限于水化过程中，对成熟混凝土来说外界物质的侵入同样会引发内环境发生变化，部分侵蚀性物质如 CO_2，Cl^-，SO_4^{2+}等对混凝土耐久性有很严重的影响。针对这些侵蚀性化学物质进行外加剂的响应型控制释放，能够有针对性地保护混凝土，提升结构的耐久性，延长服役寿命。

Biqin Dong 等[47]以聚苯乙烯树脂作为壁材，包覆单氟磷酸阻锈剂作为芯材，制备了氯离子触发的微胶囊，在电化学阻抗谱研究下显示这种微胶囊在抵抗钢筋锈蚀方面表现优异。Wei Xiong 等[48]利用海藻酸银水凝胶为壁材，甲基丙烯酸甲酯为油性核心制作了对氯离子敏感性(氯离子浓度 0.1%)非常高的微胶囊，如图 5 所示。

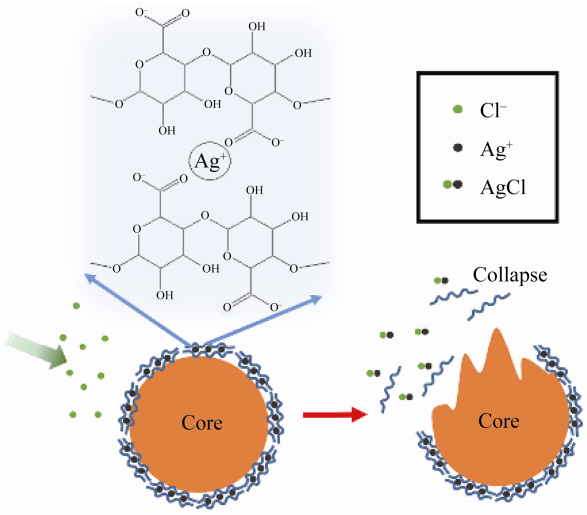


图 5　氯离子触发微胶囊示意图[48]

Fig. 5　Diagram of chloride ion triggered microcapsule[48]

3.2　主动调控型释放

相比被动响应释放，主动调控释放的最大优势在于外加剂施放时间的精确控制。传统混凝土的性能在成型养护结束后基本确定，基体性能再难改变。但应用主动调控释放技术后，硬化混凝土的性能也可以通过外加剂的主动释放进行提

升，如可控性地释放出阻锈剂等提升基体的耐久性。

3.2.1　温度控制释放　　与 3.1.2 中被动受环境温度变化影响的释放行为不同，C.M. Dry[49]在 2000 年设计了一种通过温度主动控制外加剂释放的体系：将液体甲基丙烯酸甲酯用石蜡封装于中空多孔的聚丙烯纤维中，在纤维掺入混凝土后，通过对硬化混凝土试件整体加热实现纤维中液态外加剂的主动释放，以此来提升混凝土的抗渗性。C.M. Dry[50]还对比了通过温度控制主动释放和通过化学响应被动控制释放不同机制下释放的阻锈剂作用效果，结果表明通过温控主动释放阻锈剂效果最佳，相比对照组钢筋锈蚀开始时间延长了至少 3 周，钢筋腐蚀速率下降超过 50%，见图 6。

3.2.2　可能存在的主动调控释放机制　　参照其他领域尤其是医药领域的释放技术，再结合混凝土领域的相关技术，对混凝土内可能存在或值得进一步研究的主动控制释放技术进行了总结，见表 1。这些释放信号完全由研究或工程人员调控，精准控制外加剂的施放时间。

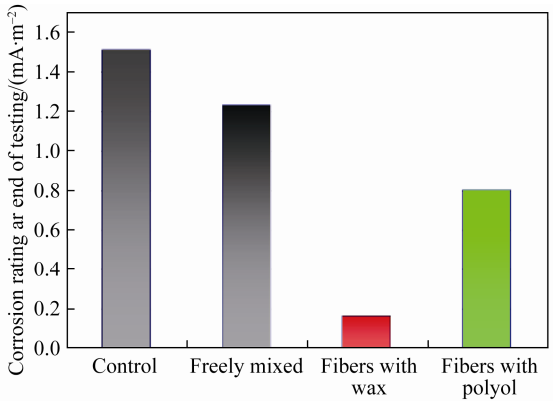


图 6　对比不同释放机制下单氟磷酸钠对钢筋的阻锈效果[50]

Fig. 6　Corrosion resistance under different release mechanism of the sodium monofluorophosphate on the of steel bars[50]

表 1　主动控制释放机制与混凝土领域相关技术

Table 1　Active controlled release mechanism and related technologies in concrete field

Active controlled release mechanism	Related technologies in concrete field
Thermo-response	Thermal energy storage (phase change material)
Electro-response	Electro-migrating corrosion prevention/ Electrochemical chloride removal/Carbon materials applications
Magnetic-response	Rheology control (magnetorheological fluids)
Electromagnetic- response	Microwave curing/Electromagnetic induction healing

1) 温度主动控释

由于混凝土是热的不良导体，干燥状态下热传导系数小于 2 W/(m·K)[51]，能量传递效率比较低。加热整个混凝土构件会消耗大量能量，对实际工程中的大体积或复杂结构则更难以实施。为了提升加热速度提高加热温度则又可能引发水化产物的分解。受混凝土材料自身热学性能限制，混凝土内的温敏材料目前主要集中在相变材料(PCM)的储热应用上[52]，很少涉及释放行为，而将医药领域应用的温敏控释材料直接迁移至混凝土内又有相变温度不匹配或高碱性环境下不稳定等问题。为克服这一难题，将温敏材料与其它响应材料如电场磁场响应材料等结合起来间接实现温敏控释，在混凝土内的温度-主动控释技术中具有很大发展潜力。

2) 电主动控释

受组成和结构影响，混凝土的电阻通常较大，混凝土内虽然也有电化学除氯和电化学迁移阻锈剂等技术，但将电场直接作用于普通混凝土的效率较低。导电混凝土的发展可以很大程度上克服这一缺陷：通过导电纤维或导电骨料提升混凝土的导电性[53]。此外，随着纳米材料的发展，纳米金属氧化物也能提升混凝土的导电性能[54]；碳纳米管、纳米碳纤维等纳米碳材料均能对混凝土的电学特性有很大改善[27, 55]。依托混凝土的电学特性增强技术，再结合电流变体或其它电敏感性材料[56–57]，混凝土的电主动控释可能进一步实现。

3) 磁主动控释

普通混凝土自身是非磁性材料，不会影响磁场的分布，也不会影响磁性颗粒对磁场的响应。将磁性颗粒与混凝土外加剂结合起来，有可能实现外加剂的靶向行为作用或控制释放行为。

4) 电磁主动控释

Toshio Fukushima[59]在 2005 年提出一种水泥基复合材料中电磁控释微胶囊的概念性设计，设想通过不同频率电磁波控制胶囊中不同组分的释放，如氧化钙和水，利用释放组分间的化学反应实现水泥基材料的自修复，但作者并未从技术手段上实现电磁控释。

混凝土自身对电磁波有一定的屏蔽作用，电磁波在多相的混凝土中传播时，由于反射和电磁损耗等原因，存在明显的能量衰减，当与纳米金属粉末或纳米金属氧化物等良好的吸波材料相结合[60]，利用纳米吸波材料优良的表面效应，可以实现混凝土的高电磁屏蔽特性。虽然电磁屏蔽不利于主动控释，但吸波材料在磁场作用下的电磁感应加热特性可以和温敏材料结合，进一步实现外加剂的电磁控释。电磁感应加热是指材料在交变电磁场作用下，感应涡流或磁畴摩擦等不同机制下升温的过程。但电磁感应设备有尺寸的局限性，大尺寸的结构件难以完全置于电磁场内实现全局加热，大功率高频电磁波对于生物体也有一定程度的危害，这些问题依旧限制了电磁控释技术在混凝土领域内的广泛应用。微波是一种高频电磁波，频率在 300 MHz~3 000 GHz 之间，具有较强的穿透性。微波已被应用于沥青路面的自修复或普通路面的除冰融雪等相关领域。通过在沥青混凝土中掺加钢纤维磁性粉末、导电纤维或其它填料实现微波感应加热升温，从而进一步修复微裂纹或融化冰雪[61–62]。微波控释外加剂可参考微波在医药领域内的控释给药行为[63]。但微波应用于混凝土时，除需要考虑衰减特性外，混凝土中的水分子在极化作用下会迅速升温，这也是微波被用于养护混凝土或干燥混凝土的原因[64–65]。适度升温有利外加剂的扩散但过度升温则会使水沸腾从而给混凝土带来不利影响，因此微波控释中水的升温以及外加剂的控制释放需要协同考虑。

3.2.3 外加剂主动控制释放的难点

1) 混凝土中的应用环境较为严酷，成型过程中的剧烈搅拌、水化过程中的温升[66]及高碱性环境对各种响应材料的应用作出了诸多限制。

2) 由于混凝土自身不透光，导热性、电磁传输性能都不突出，外界信号和能量到达目标释放位置往往有较大损失，难以实现控释的及时响应。

3) 实验和实际工程中，外加剂释放的实际效果难以检测，释放行为难以可视化。

4) 微纳高端技术的引用会增加成本，在大体积混凝土工程中出于经济考虑难以应用。

4 总结与展望

随着高性能混凝土的需求的发展，外加剂技术也发挥着越来越重要的作用。为解决外加剂在混凝土中的作用效率和释放过早所导致的负面影响问题，控制释放技术显得格外重要。本文对混凝土外加剂的控制释放技术进行了综述，介绍了混凝土外加剂、控制释放技术的相关概念，重点介绍了不同响应类型下的外加剂控制释放技术。在当前混凝土领域，外加剂的控制释放主要集中在减水剂的缓释技术、裂缝自修复技术以及阻锈剂释放等方面，在解决其它影响水泥水化及物理力学、耐久性的外加剂释放问题上依旧有很大的发展潜力。但控释技术中依赖载体的外加剂释放依旧存在残留影响大、应用成本高、载体存活难、释放效率低等问题，且绝大多数是被动响应释放，缺乏实时、主动控制能力。基于这些存在的问题，对混凝土外加剂释放技术的未来发展做出展望：

1) 外加剂载体可采用混凝土自身的存在材料或相近材料以减小不良影响，如具有 LDH 结构的水化产物、多孔 C–S–H、高比表面积的矿掺等。

2) 通过新材料和制备工艺的发展，再结合优异的结构设计降低控制释放技术的生产成本和应用成本，使其更适合在大规模工程中实际应用。

3) 当前主动释放研究的较少，很多时候依赖的是被动的响应释放。随着对混凝土水化机理和耐久性问题研究的深入，在技术不断发展的基础上，更多地通过外加剂的主动释放去满足高性能混凝土的需求。

4) 外加剂的释放将采取更加智能的结构，即更良好的设计理念和更合理的结构设计，更多功能化的响应，响应行为也需要更加敏感精准。

5) 外加剂的控制释放最终目的是为了混凝土性能的提升，在进行混凝土设计(包括配合比设计、全寿命周期设计等)的时候，将外加剂释放行为与粗细骨料、水泥、水间的相互作用统一在一起，注重全局设计和协调。

参考文献:

[1] 中华人民共和国工业和信息化部. 2019 年水泥行业经济运行情况[EB/OL]. [2020-03-14] http://www.miit.gov.cn/n1146312/n1146904/n1648356/n1648361/c7821089/content.html
Ministry of industry and information technology of the people's Republic of China. Economic operation of cement industry in 2019 [EB/OL]. [2020-03-14] http://www.miit.gov.cn/n1146312/n1146904/n1648356/n1648361/c7821089/content.html

[2] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 274–281.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 274–281.

[3] SONG Y, LIU J, WANG H, et al. Research progress of nitrite corrosion inhibitor in concrete[J]. Int J Corros, 2019.2019: 3060869.

[4] CHUNG D D L. Use of polymers for cement-based structural

materials[J]. J Mater Sci, 2004, 39(9): 2973–2978.

[5] WINNEFELD F, BECKER S, PAKUSCH J, et al. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29(4): 251–262.

[6] 王栋民, 张守祺, 王振华, 等. 水泥-膨胀剂-粉煤灰复合胶凝材料膨胀与强度发展的协调性研究[J]. 混凝土, 2010(1): 1–3.
WANG Dongmin, ZHANG Shouqi, WANG Zhenhua, et al. Concrete (in Chinese), 2010(1): 1–3.

[7] 何廷树. 混凝土外加剂[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003: 186–188.
HE Tinshu, Concrete admixtures (in Chinese). Xian: Shaanxi Science And Technology Press, 2003: 186–188.

[8] TRITTHART J, BANFILL P F G. Nitrite binding in cement[J]. Cem Concr Compos, 2001, 31(7): 1093–1100.

[9] ÇOPUROGLU O, FRAAIJ A L A, BIJEN J M J M. Effect of sodium monofluorophosphate treatment on microstructure and frost salt scaling durability of slag cement paste[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(8): 1475–1482.

[10] 宋子健, 蔡焕春, 刘永琦, 等. 触发型微胶囊钢筋阻锈剂的制备及性能研究综述[J]. 混凝土与水泥制品, 2020(2): 10–13.
SONG Zijian, CAI Huanchun, LIU Yongqi, et al. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2020(2): 10–13.

[11] BENTZ D P, SNYDER K A, CASS L C, et al. Doubling the service life of concrete structures. I: Reducing ion mobility using nanoscale viscosity modifiers[J]. Cem Concr Compos, 2008, 30(8): 674–678.

[12] 多晓梅, 陈晓春, 孙浩. 外加剂产品在复配中注意的问题[J]. 21 世纪建筑材料, 2009, 1(4): 41–44.
DUO Xiaomei, CHEN Xiaochun, SUN Hao. 21st Cent Build Mater (in Chinese), 2009, 1(4): 41–44.

[13] ESSER-KAHN A P, ODOM S A, SOTTOS N R, et al. Triggered Release from Polymer Capsules[J]. Macromolecules, 2011, 44(14): 5539–5553.

[14] KARIMI M, GHASEMI A, SAHANDI ZANGABAD P, et al. Smart micro/nanoparticles in stimulus-responsive drug/gene delivery systems[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(5): 1457–1501.

[15] KANG Y, ZHANG X-M, ZHANG S, et al. pH-responsive dendritic polyrotaxane drug-polymer conjugates forming nanoparticles as efficient drug delivery system for cancer therapy[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(11): 2098–2107.

[16] GRETZ M, PLANK J. Hybrid additives for construction applications, fabricated through layer-by-layer adsorption of polycondensate type superplasticizers on latex templates[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2010, 366(1–3): 38–44.

[17] MOAD G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers[J]. Polym Chem, 2017, 8(1): 177–219.

[18] 冯乃谦. 载体效应[J]. 混凝土与水泥制品, 1997(5): 4–7.
FENG Naiqian. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 1997(5):4–7.

[19] LIU X, WANG Z, ZHU J, et al. Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2014, 448: 119–129.

[20] 魏巍. 缓释型抗凝点沥青路面外加剂制备与应用[D]. 沈阳建筑大学, 2017.
WEI Wei. Preparation and Application of Sustained-release Anticoagulation Admixture of Asphalt Pavement (in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang Jianzhu University.

[21] CHEN P, WANG J, LIU F, et al. Converting hollow fly ash into admixture carrier for concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 159(20): 431–439.

[32] RAKI L, BEAUDOIN J J, MITCHELL L. Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1717–1724.

[23] REDDY B R, CROOK R J, CHATTERJI J, et al. Controlling the release of chemical additives in well treating fluids[P]. US Patent, 6209646 B1. 2001-04-03.

[24] 王信刚, 宋固全, 胡明玉. 一种抑制集料含泥量影响的控缓释聚羧酸系减水剂及其制备方法[P]. CN Patent, 101798197 A. 2010-08-11.
WANG Xingang, SONG Guquan, HU Mingyu. A controlled and slow-release polycarboxylic acid plasticizer for suppressing influence of aggregate mud content and preparation method (in Chinese), CN Patent, 101798197 A. 2010-08-11.

[25] 张小富, 白淑英, 赵利华, 等. 一种缓释微胶囊型混凝土外加剂及其制备方法[P]. CN Patent, 103719223 A. 2014-04-23.
ZHANG Xiaofu, BAI Shuying, ZHAO Lihua, et al. A slow release microcapsule concrete admixture and its preparation method (in Chinese), CN Patent, 103719223 A. 2014-04-23.

[26] CAO L, GUO J, TIAN J, et al. Synthesis, characterization and working mechanism of a novel sustained-release-type fluid loss additive for seawater cement slurry[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 524: 434–444.

[27] MANGADLAO J D, CAO P, ADVINCULA R C. Smart cements and cement additives for oil and gas operations[J]. J Pet Sci Eng, 2015, 129: 63–76.

[28] 罗永会, 金树新, 籍凤秋. 缓释技术及其在控制坍落度损失方面的应用[J]. 混凝土与水泥制品, 2000(1): 21–23.
LUO Yonghui, JIN Shuxin, JI Fengqiu. Chin Concr Cem Prod (in Chinese) , 2000(1): 21–23.

[29] 张兴国, 于学伟, 刘健, 等. 一种油井水泥温敏性缓释促凝剂[P]. CN Patent,106916577A. 2017-07-04.
ZHANG Xingguo, YU Xuewei, LIU Jian, et al. A temperature sensitive slow release accelerator for oil well cement (in Chinese), CN Patent,106916577A. 2017-07-04.

[30] BOH B, ŠUMIGA B. Microencapsulation technology and its applications in building construction materials[J]. Mater Geoenviron, 2008, 55(3): 329–344.

[31] QU Q, WANG H, HE J, et al. Preparation and characterization of temperature-triggered silica microcapsules containing sodium monofluorophosphate with tolerability to extreme pH[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2019, 564: 152–160.

[32] YANG Z, HOLLAR J, HE X, et al. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules[J]. Cem Concr Compos, 2011, 33(4): 506–512.

[33] HILLOULIN B, VAN TITTELBOOM K, GRUYAERT E, et al. Design of polymeric capsules for self-healing concrete[J]. Cem Concr Compos, 2015, 55: 298–307.

[34] DE BELIE N, GRUYAERT E, AL-TABBAA A, et al. A review of self-healing concrete for damage management of structures[J]. Adv Mater Interfaces, 2018, 5(17): 1800074.

[35] LV L, SCHLANGEN E, YANG Z, et al. Micromechanical properties of a new polymeric microcapsule for self-healing cementitious materials[J]. Mater (Basel), 2016, 9(12): 1025.

[36] LV L, GUO P, XING F, et al. Trigger efficiency enhancement of polymeric microcapsules for self-healing cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 235: 117443.

[37] PEREZ G, ERKIZIA E, GAITERO J J, et al. Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete[J]. Mater Chem Phys, 2015, 165: 39–48.

[38] 叶嘉欣, 陈胜利, 钟永兴, 等. 聚羧酸系减水剂缓释技术研究进展[J]. 广州建筑, 2019, 47(2): 29–34.
YE Jiaxin, CHEN Shengli, ZHONG Yongxing et al, Guangzhou Archit (in Chinese), 2019, 47(2): 29–34.

[39] ZHANG L, KONG X, XING F, et al. Working mechanism of post-acting polycarboxylate superplasticizers containing acrylate segments[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(5): 45753.

[40] PLANK J, PöLLMANN K, ZOUAOUI N, et al. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(10): 1210–1216.

[41] JANOWSKA-RENKAS E. The Influence of the Chemical Structure of Polycarboxylic Superplasticizers on their Effectiveness in Cement Pastes[J]. Proc Eng, 2015, 108: 575–583.

[42] 冉千平, 李申桐, 杨勇, 等. 一种纳米聚羧酸减水剂及其制备方法[P]. CN Patent, 201610887653. 2016-10-11.
RAN Qianping, LI Shentong, YANG Yong, et al. A nano polycarboxylate water reducer and its preparation method (in Chinese). CN Patent, 201610887653. 2016-10-11.

[43] BALLWEG T, VON DAAKE H, HANSELMANN D, et al. Versatile triggered substance release systems via a highly flexible high throughput encapsulation technique[J]. Appl Mater Today, 2018, 11: 231–237.

[44] KONG X, SHI Z, LU Z. Synthesis of novel polymer nano-particles and their interaction with cement[J]. Constr Build Mater, 2014, 68: 434–443.

[45] WANG Y, FANG G, DING W, et al. Self-immunity microcapsules for corrosion protection of steel bar in reinforced concrete[J]. Sci Rep, 2015(5): 18484.

[46] 管毓杰. 用于自修复混凝土 Cl^-/CO_3^{2-}触发微胶囊的制备与表征[D]; 深圳大学, 2015.
GUAN Yujie. Preparation and characterization of chloride ion or carbonate ion triggered microcapsules for self-healing concrete application (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2015.

[47] DONG B, WANG Y, DING W, et al. Electrochemical impedance study on steel corrosion in the simulated concrete system with a novel self-healing microcapsule[J]. Constr Build Mater, 2014, 56(3): 1–6.

[48] XIONG W, TANG J, ZHU G, et al. A novel capsule-based self-recovery system with a chloride ion trigger[J]. Sci Rep, 2015(5): 10866.

[49] DRY C M. Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(12): 1969–1977.

[50] DRY C M, CORSAW M J T. A time-release technique for corrosion prevention[J]. Cem Concr Compos, 1998, 28(8): 1133–1140.

[51] 张伟平, 童菲, 邢益善, 等. 混凝土导热系数的试验研究与预测模型[J]. 建筑材料学报, 2015(2): 183–189.
ZHANG Weiping, TONG Fei, XING Yishan, et al. J Build Mater, 2015(2): 183–189.

[52] TYAGI V V, KAUSHIK S C, TYAGI S K, et al. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15(2): 1373–1391.

[53] 周永祥, 冷发光, 何更新, 等. 导电混凝土技术综述[J]. 中国建材科技, 2009(1): 42–50.
ZHOU Yongxiang, LEN Faguang, HE Gengxin, et al. Chin Build Mater Sci Technol (in Chinese), 2009(1): 42–50.

[54] 吴思刚, 黄义春. 智能水泥混凝土的实验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(2): 128–129.
WU Sigang, HUANG Yichun. J Harbin Univ Civ Eng Archit (in Chinese), 2001, 34(2): 128–129.

[55] WANSOM S, KIDNER N J, WOO L Y, et al. AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites[J]. Cem Concr Compos, 2006, 28(6): 509–519.

[56] 逯静洲, 李庆斌. 电流变体在结构工程振动控制中的应用研究[J]. 烟台大学学报, 2010(3): 62–67.
LU Jingzhou, LI Qingbin. J Yantai Univ (in Chinese), 2010(3): 62–67.

[57] GE J, NEOFYTOU E, CAHILL T J, et al. Drug Release from Electric-Field-Responsive Nanoparticles[J]. Acs Nano, 2012, 6(1): 227–233.

[58] LIU T Y, HU S H, LIU K H, et al. Preparation and characterization of smart magnetic hydrogels and its use for drug release[J]. J Magn Magn Mater, 2006, 304(1): e397–e399.

[59] FUKUSHIMA T. Conceptual design of super environment-conscious intelligent composites incorporated with life-cycle program of self-repair and self-collapse and application for environment-conscious interior planning in buildings[J]. Mater Trans, 2005, 46(12): 2567–2573.

[60] LIN K L, CHANG W C, LIN D F, et al. Effects of nano-SiO_2 and different ash particle sizes on sludge ash–cement mortar[J]. J Environ Manage, 2008, 88(4): 708–714.

[61] 叶宏宇, 王选仓, 房娜仁, 等. 基于微波作用的道路冬季化冰技术[J]. 武汉大学学报, 2019(11): 981–988.
YE Hongyu, WANG Xuancang, FANG Naren, et al. Eng J Wuhan Univ, 2019(11): 981–988.

[62] GALLEGO J, VAL M A D, CONTRERAS V, et al. Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing[J]. Constr Build Mater, 2013, 42(42): 1–4.

[63] CHEN Ping, CUI Bin, CUI Xiarong, et al. A microwave-triggered controllable drug delivery system based on hollow-mesoporous cobalt ferrite magnetic nanoparticles[J]. J Alloys Compd, 2017, 699: 526–533.

[64] ZHANG J, SCHERER G W. Comparison of methods for arresting hydration of cement[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(10): 1024–1036.

[65] KONG Y, WANG P, LIU S, et al. Hydration and microstructure of cement-based materials under microwave curing[J]. Constr Build Mater, 2016, 114: 831–838.

[66] 栾尧, 阎培渝, 杨耀辉, 等. 大掺量粉煤灰混凝土在大体积结构中的应用[J]. 混凝土, 2006, 11: 50–52.
LUAN Yao, YAN Peiyu, YANG Yaohui, et al. Concrete (in Chinese), 2006, 11: 50–52.