

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2015.01.031

改性剂对橡胶水泥砂浆强度的影响

徐宏殷^{1,3}, 袁群^{2,3}, 冯凌云^{2,3}, 曹宏亮^{2,3}, 史长城^{2,3}, 马莹^{2,3}

(1. 郑州大学, 郑州 450002; 2. 河南省水利科学研究院, 郑州 450003; 3. 河南省水利工程安全技术重点实验室, 郑州 450003)

摘要: 试验研究了水洗、NaCl、CaCl₂、KH560、KH570、CCl₄ 六种改性方式对橡胶水泥砂浆抗压强度和劈拉强度的影响变化规律, 其中水洗改性方式使橡胶水泥砂浆的抗压强度和劈拉强度分别提高了 7.6% 和 9.9%; 无机改性剂中, NaCl 和 CaCl₂ 对橡胶水泥砂浆强度的提高均是负面作用, 5% 浓度的 NaCl 溶液改性作用与水洗相当, 使橡胶水泥砂浆的抗压强度提高了 8.6%, 有机改性剂中 KH560 和 KH570 的效果优于 CCl₄, 与基准橡胶水泥砂浆相比, KH560 和 KH570 改性后的橡胶水泥砂浆的抗压强度分别提高了 5% 和 4.7%。分析表明, 无机改性剂对橡胶水泥砂浆强度的影响机理复杂, NaCl 会在混凝土内部形成晶体压力, CaCl₂ 对水泥的水化反应有影响; 而有机改性剂 KH560 和 KH570 可以改善橡胶颗粒与水泥石的粘结界面。

关键词: 橡胶水泥砂浆; 改性剂; 砂浆强度; 作用机理

中图分类号: TQ177.62 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1683(2015)01-0136-04

Effects of surface modification on the strength of rubber cement mortar

XU Hong yin^{1,3}, YUAN Qun^{2,3}, FENG Ling yun^{2,3}, CAO Hong liang^{2,3}, SHI Chang cheng^{2,3}, MA Ying^{2,3}

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Water Conservancy Science Academy, Zhengzhou 450003, China;

3. Henan Key Laboratory of Hydraulic Engineering Security Technology, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: The effects of six surface modification methods on the compressive strength and split strength of rubber cement mortar were investigated. The six methods include water washing, sodium chloride solution, calcium chlorides solution, KH560 solution, KH570 solution, and CCl₄ solution. The method of water washing enhanced the compressive strength by 7.6% and compressive strength by 9.9% of rubber cement mortar. Sodium chloride solution and calcium chlorides solution had negative effects on the strength of rubber cement mortar. Sodium chloride solution of 5% concentration enhanced the compressive strength of rubber cement mortar by 8.6%, which was similar to water washing. The effects of KH560 and KH570 were better than that of CCl₄ in the organic modifiers, and the compressive strength of rubber cement mortar was increased by 5% and 4.7% using the KH560 and KH570 solutions respectively compared with that of the unmodified rubber cement mortar. The results suggested that the impact mechanism of inorganic modifiers on the strength of rubber cement mortar is complex. Crystal pressure can be formed in the concrete caused by NaCl and the hydration reaction caused by CaCl₂ can be harmful to the cement. The organic modifiers, such as KH560 and KH570, can ameliorate the interface between the rubber and cement paste.

Key words: rubber cement mortar; modifier; cement mortar strength; mechanism

橡胶混凝土是一种新型混凝土材料, 是在混凝土制备过程中按照一定的原则加入橡胶颗粒而得到的。这种混凝土与普通混凝土相比, 具有质量轻、抗裂性好、抗震性好、抗冲击性好、抗渗性和抗冻性好等优点^[1,4]。由于橡胶表面为憎水性, 水泥基材料为亲水性, 两者的粘结性能较差^[5], 造成橡胶混凝土的强度损失较大, 因此可通过改性剂对橡胶颗粒进

行处理, 改善橡胶颗粒与水泥基体的黏结, 达到提高橡胶混凝土强度的目的。目前采用的改性剂主要有水、无机改性剂、有机改性剂和自制乳液等。马清文等^[6]认为采用 NaOH 溶液处理橡胶颗粒, 可去除橡胶颗粒中的硬脂酸锌, 改善橡胶颗粒的亲水性, 从而增强橡胶混凝土的强度。董素芬^[7]等人研究了硅烷偶联剂对橡胶水泥砂浆的改性效果, 认为硅烷

收稿日期: 2014-04-22 修回日期: 2014-10-29 网络出版时间: 2014-12-03
网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20141203.1446.036.html>
基金项目: 水利部公益性行业科研专项(201301027)
作者简介: 徐宏殷(1990-), 男, 河南驻马店人, 主要从事混凝土结构新材料的开发与应用方面研究。E-mail: xuhongyin9012@163.com

偶联剂通过官能团与橡胶集料表面形成化学键,增强了橡胶集料与水泥石的黏结,从而增强了橡胶水泥砂浆的强度。国内外学者对不同改性剂的改性效果进行了深入的研究,但对改性剂最佳用量的研究还较少。本文采用水洗、NaCl溶液(5%~30%浓度)、CaCl₂溶液(5%~30%浓度)、KH560(0.5%~3%掺量)、KH570(0.5%~3%掺量)及CCl₄(0.5%~3%掺量)处理橡胶颗粒,研究了改性橡胶水泥砂浆的强度,分析了改性剂的最佳用量及其作用机理。

1 试验设计

1.1 试验原料

试验采用的水泥为复合硅酸盐水泥,标号为P·C42.5,指标合格。砂子采用普通河砂,细度模数为2.65,级配连续,最大粒径为5 mm,表观密度为2 500 kg/m³。橡胶颗粒粒径1~3 mm,密度1 119 Kg/m³,含水率16.25%。试验用水采用普通民用自来水。

1.2 橡胶的改性方法

(1) 水洗。用水清洗橡胶颗粒3遍,晾干后备用。

(2) 无机盐类改性。分别配制浓度为5%、10%、15%、20%、25%、30%的NaCl和CaCl₂溶液,用溶液浸泡橡胶颗粒24 h后用清水冲洗3遍,晾干备用。

(3) 有机改性。分别取橡胶质量0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%的KH560、KH570、CCl₄,将其溶于300 g酒精中,然后用试剂将橡胶颗粒完全浸湿,晾晒半个小时后拌制砂浆。

1.3 试验方法

基准水泥砂浆的质量配比为水泥:水:砂子=1:0.73:3.92。基准橡胶水泥砂浆是用未处理的橡胶颗粒等体积取代6%的砂制备而成,改性橡胶砂浆是以改性剂处理后的橡胶颗粒等体积取代6%的砂制备而成。基准橡胶水泥砂浆和改性橡胶水泥砂浆的质量配比为水泥:水:砂子:橡胶颗粒=1:0.73:3.68:0.11。按照如上的配合比制作70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm的水泥砂浆试件,其中基准水泥砂浆1组,基准橡胶水泥砂浆1组,水洗处理橡胶水泥砂浆1组,其他5种改性剂处理的橡胶水泥砂浆各6组,共33组。试件成型后在标准条件下养护28天,然后根据《水工混凝土试验规程》DL/T 5150-2001中的方法对试件进行抗压和劈拉试验。

2 试验结果与分析

基准水泥砂浆的抗压强度为22.71 MPa,劈拉强度为1.99 MPa。基准橡胶水泥砂浆的抗压强度为15.87 MPa,劈拉强度为1.31 MPa,分别比基准水泥砂浆降低了30.1%和34.2%,这与已有的研究结果基本一致^[8-11]。

2.1 水洗改性

经过水洗改性的橡胶水泥砂浆的28天抗压强度和劈拉强度分别为17.08 MPa和1.44 MPa,比基准橡胶水泥砂浆分别提高了7.6%和9.9%。水洗改性主要是清洗掉了橡胶颗粒表面的一些污物,改善了橡胶颗粒与水泥石的粘界面,增强了橡胶水泥砂浆的强度。

2.2 无机改性

NaCl溶液改性橡胶水泥砂浆的抗压强度随着溶液浓度的增大基本呈现下降的规律(见图1),在溶液浓度为5%时取得最大值,比基准橡胶水泥砂浆的强度增大了8.6%,与水洗改性的效果相当。当溶液浓度大于20%后,改性橡胶水泥砂浆的强度开始低于基准橡胶水泥砂浆。而CaCl₂溶液的改性效果呈现与NaCl溶液相反的规律,随着CaCl₂溶液浓度的增大,橡胶水泥砂浆的强度呈现上升的趋势,但波动较大。当溶液浓度为25%时,强度达到最大值,为15.87 MPa,比基准橡胶水泥砂浆提高了7.6%。

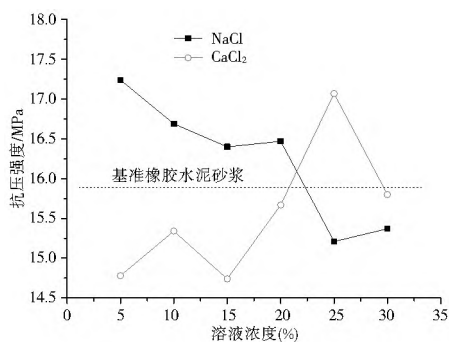


图1 改性橡胶水泥砂浆抗压强度与无机改性剂溶液浓度的关系

Fig. 1 Relationship between the compressive strength of modified rubber cement mortar and the concentration of inorganic modifiers

NaCl溶液改性的橡胶水泥砂浆的劈拉强度在5%~30%的浓度范围内均大于基准橡胶水泥砂浆的强度(见图2),并表现出一高一低波浪状变化的规律。当溶液浓度在10%和20%时,改性橡胶水泥砂浆的劈拉强度达到两个峰值,分别比基准橡胶水泥砂浆提高了29%和28.2%。而CaCl₂溶液对橡胶水泥砂浆的劈拉强度改性效果不好,除在10%的浓度时高于基准橡胶水泥砂浆外,其余均较基准橡胶水泥砂浆低;当大于10%后,呈现出浓度越大,劈拉强度越低的规律。

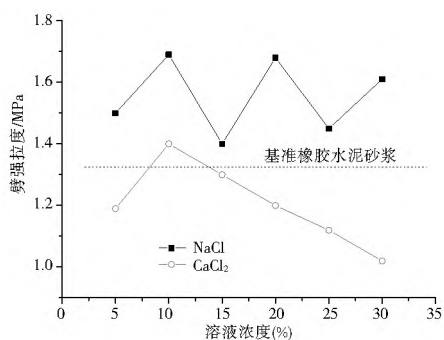


图2 改性橡胶水泥砂浆劈拉强度与无机改性剂溶液浓度的关系

Fig. 2 Relationship between the split strength of modified rubber cement mortar and the concentration of inorganic modifiers

2.3 有机改性

硅烷改性剂KH560和KH570对橡胶水泥砂浆的改性效果基本相同,随着改性剂掺量的增加,水泥砂浆的抗压强度先增大后降低(见图3)。硅烷改性剂的最佳掺量在1%和

1.5% 之间,其中 KH560 在 1% 的掺量达到最优值,比基准橡胶水泥砂浆的抗压强度提高了 5%; KH570 在 1.5% 的掺量达到最优值,比基准橡胶水泥砂浆提高了 4.7%。而 CCl_4 的改性效果明显较差,在 0.5% ~ 3% 的掺量区间内, CCl_4 改性橡胶水泥砂浆的抗压强度均低于基准橡胶水泥砂浆,且在 2% 掺量时达到最低值,比基准橡胶水泥砂浆降低了 37%。

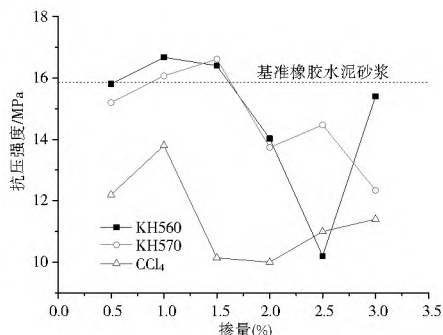


图 3 改性橡胶水泥砂浆抗压强度与有机改性剂掺量的关系

Fig. 3 Relationship between the compressive strength of modified rubber cement mortar and the mixing amount of organic modifiers

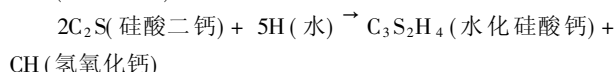
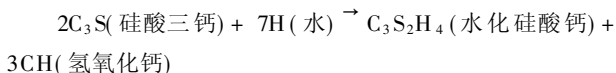
硅烷改性剂 KH560 和 KH570 对橡胶水泥砂浆的改性效果基本相同,随着改性剂掺量的增加,水泥砂浆的抗压强度先增大后降低(见图 3)。硅烷改性剂的最佳掺量在 1% 和 1.5% 之间,其中 KH560 在 1% 的掺量达到最优值,比基准橡胶水泥砂浆的抗压强度提高了 5%; KH570 在 1.5% 的掺量达到最优值,比基准橡胶水泥砂浆提高了 4.7%。而 CCl_4 的改性效果明显较差,在 0.5% ~ 3% 的掺量区间内, CCl_4 改性橡胶水泥砂浆的抗压强度均低于基准橡胶水泥砂浆,且在 2% 掺量时达到最低值,比基准橡胶水泥砂浆降低了 37%。

3 改性剂作用机理分析

3.1 无机改性剂作用机理

NaCl 是一种能够结晶为正方晶系的盐类,若混凝土内部存在 NaCl 在混凝土水化凝结干燥的过程中,溶液中的 NaCl 开始在混凝土内部结晶,结晶过程中能够产生足够大的结晶压力从而使混凝土材料崩碎或剥蚀^[12]。用 NaCl 溶液处理橡胶颗粒,其不能与橡胶颗粒中的物质反应,但 NaCl 溶液能够进入橡胶颗粒中的孔隙,并在用清水冲洗后仍残留在橡胶颗粒内部,这些残留的 NaCl 在水泥砂浆硬化过程中结晶,结晶压力造成了水泥砂浆强度的降低。所以,当 NaCl 溶液的浓度较低为 5% 时,橡胶中残留的 NaCl 较少,它对橡胶水泥砂浆的改性效果基本与水洗改性相同,而随着溶液浓度的增大,改性橡胶水泥砂浆的抗压强度呈现出下降的规律。

CaCl_2 是一种吸湿性物质,它在自然条件下不会出现结晶侵蚀水泥基材料的现象^[12]。 CaCl_2 对水泥砂浆的影响主要体现在对水泥水化反应过程的影响上。当水泥颗粒分散于水中后,在水泥颗粒表面即发生水化反应,主要发生的反应为^[13]:



发生水化反应后,水立即变为含有多种离子的溶液。氢氧化钙是微溶物质,达到饱和后开始析出胶凝粒子,这些胶凝粒子附着在水泥颗粒表面一段时间内抑制了水化反应的进行。用 CaCl_2 溶液处理过橡胶颗粒后,会在橡胶颗粒内部孔隙残留一部分 CaCl_2 ,导致混凝土在水化过程中 Ca^{2+} 离子的增多,这样会加快氢氧化钙的析出。氢氧化钙析出过快,附着于水泥颗粒表面,形成一种凝胶膜包裹层,抑制了水化反应的进行。所以, CaCl_2 改性橡胶水泥砂浆的强度基本上均低于基准橡胶水泥砂浆。

3.2 有机改性剂改性机理

硅烷改性橡胶水泥基材料的研究在国内外较多,现今普遍认为^[14] 硅烷偶联剂在无机物与有机物之间形成化学键结合,从而增强了橡胶颗粒与水泥基材料的黏结。硅烷偶联剂的化学通式可简写为 R-SiX_3 , 其中 R 为亲有机物基团, SiX_3 为亲无机基团。R 可与有机材料化学键接, SiX_3 则可与无机材料形成化学键接,从而使无机材料与有机材料界面实现化学键接,显著提高水泥基复合材料的强度。但是,如果硅烷的掺量过大,硅烷偶联剂在橡胶和水泥基之间形成的黏结层就会增厚。由于黏结层的强度远低于水泥基材料的强度,过厚的黏结层就会导致砂浆强度的降低。所以,硅烷改性的橡胶水泥砂浆抗压强度呈现出先上升又下降的特点,其最优掺量在橡胶质量的 1% ~ 1.5%。

CCl_4 为非极性有机物,不具有亲水性,加入后不能起到黏结橡胶表面与水泥石的作用。相反, CCl_4 的加入,更加削弱了橡胶与水泥之间的黏结作用。所以, CCl_4 改性橡胶水泥砂浆的强度均低于基准橡胶水泥砂浆。

4 结论

(1) NaCl 溶液改性会在混凝土内部造成晶体压力,而 CaCl_2 溶液会对混凝土内部的水化反应造成不利影响,这两种无机改性方式对橡胶水泥砂浆强度的提高均是负面作用。

(2) 有机改性中硅烷偶联剂明显优于 CCl_4 , 这是因为硅烷偶联剂在橡胶颗粒和水泥基之间形成了一种化学键接,增强了两者的黏结作用。但硅烷偶联剂有最佳掺量,其最佳掺量在橡胶质量的 1% ~ 1.5% 之间。

(3) 由于改性剂品种和浓度的不同,对橡胶水泥砂浆强度的影响也不相同。因此选用更优的改性剂和浓度对配制高性能橡胶砂浆及高性能橡胶混凝土具有重要的理论意义和实用价值。

参考文献(References):

- [1] L Zheng a, X Sharon Huo a, Y Yuan. Experimental investigation on dynamic properties of rubberized concrete, Construction and Building Materials. 2008, (22): 939-947
- [2] 冯凌云, 袁群, 杨卫坤. 橡胶混凝土抗渗性能试验研究[J]. 人民黄河, 2011, 33(9): 125-127. (FENG Lingyun, YUAN Qun, YANG Weikun. Study on impermeability test of rubber concrete[J]. Yellow River, 2011, 33(9): 125-127. (in Chinese))
- [3] F. Hernandez Olivares a, G. Barluenga b, B. Pargr Landt, et al. Fatigue behaviour of recycled tyre rubber filled concrete and its implications in the design of rigid pavements. Construction

- and Building Materials, 2007, (21): 1918-1927.
- [4] 刘日鑫, 侯文顺, 徐永红. 废橡胶颗粒对混凝土力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3): 341-344. (LIU Rixin, HOU Wen-shun, XU Yonghong. Effect of crumb rubber on the mechanical properties of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(3): 341-344. (in Chinese))
- [5] 管学茂, 张海波, 勾密峰. 表面改性对橡胶水泥石性能影响研究[C]. 中国硅酸盐学会水泥分会首届学术年会论文集, 2009: 272-277. (GUAN Xuemao, ZHANG Haibo, GUO Mifeng. Influence of surface modified rubber crumbs addition to portland cement paste[C]. The first Branch of the Chinese Ceramic Society Cement Conference Proceedings, 2009: 272-277. (in Chinese))
- [6] 马清文, 乐金朝, 姜燕. NaOH 预处理对橡胶混凝土力学性能的影响[J]. 中外公路, 2011, 31(6): 229-233. (Ma Qingwen, YUE Jinchao, JIANG Yan. Effect of sodium hydroxide pretreatment to mechanical properties of rubber concrete[J]. Journal of China and Foreign Highway, 2011, 31(6): 229-233. (in Chinese))
- [7] 董素芬, 姜丽, 田元艳. 硅烷偶联剂对橡胶集料水泥砂浆力学性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2012(5): 20-23. (DONG Sufen, JING Li, TIAN Yuanyan. Influence of silane coupling agent to mechanical properties of rubber cement mortar[J]. China Concrete and Cement Products, 2012(5): 20-23. (in Chinese))
- [8] KHATIB Z K, BAYOMY F M. Rubberized portland cement concrete[J]. J. Mater Civ Eng, 1999, 11(3): 206-213.
- [9] 熊杰, 郑磊, 袁勇. 废橡胶混凝土抗压强度试验研究[J]. 混凝土, 2000, 4(12): 40-42. (XIONG Jie, ZHENG Lei, YUAN Yong. Experimental study on compressive strength of rubberized concrete[J]. Concrete, 2000, 4(12): 40-42. (in Chinese))
- [10] 袁群, 冯凌云, 袁宾. 橡胶颗粒粒径和掺量对混凝土性能的影响[J]. 人民黄河, 2013, 85(2): 111-113. (YUAN Qun, FENG Lingyun, YUAN Bin. Research on the effects of particle size and mixed quantity of rubber pellet on fresh concrete's properties[J]. Yellow River, 2013, 85(2): 111-113. (in Chinese))
- [11] 黄少文, 徐玉华. 废旧轮胎胶粉对水泥砂浆力学性能的影响[J]. 南昌大学学报: 工科版, 2004, 26(4): 53-55. (HUANG Shaowen, XU Yuhua. Influence of scrap tire rubber powder on the mechanical properties of cement mortar[J]. Journal of Nanchang University: Engineering & Technology, 2004, 26(4): 53-55. (in Chinese))
- [12] 郭成举. 氯盐对于水泥浆和混凝土的危害作用[J]. 混凝土及加筋混凝土, 1985(4): 15-19. (GUO Chengju. The harmful effect of chloride salt to cement slurry and concrete[J]. Concrete and Reinforcement Concrete, 1985(4): 15-19. (in Chinese))
- [13] 李亚杰. 建筑材料[M]. 中国水利水电出版社, 2005, 9. (LI Yajie. Building materials[M]. China Water Power Press, 2005, 9. (in Chinese))
- [14] 王敏. 橡胶集料水泥砂浆的力学及建筑功能特性研究[D]. 北京工业大学, 2009. (WANG Min. The research on the mechanical properties and functional properties of crumb rubber cement mortar[D]. Beijing: University of Technology, 2009. (in Chinese))
- (上接第 135 页)
- [9] 韩其为, 何明民. 水库淤积与河床演变的一维数学模型[J]. 泥沙研究, 1987(3): 15-19. (HAN Qiwei, HE Mingmin. Mathematical Modeling of Reservoir Sedimentation and Fluvial Process[J]. Journal of Sediment Research, 1987(3): 15-19. (in Chinese))
- [10] 方红卫, 王光谦. 平面二维全沙泥沙输移数学模型及其应用[J]. 应用基础与工程学学报, 2000(2): 162-172. (FANG Hongwei, WANG Guangqian. Depth averaged 2D Numerical Simulation for Total Sediment Transport and its Application[J]. Journal of basic science and engineering, 2000(2): 162-172. (in Chinese))
- [11] 乔飞, 孟伟, 张万顺, 等. 人工采砂对东江干流局部河段河床冲淤的影响研究[J]. 泥沙研究, 2010(4): 65-69. (QIAO Fei, MENG Wei, ZHANG Wanshun, et al. Study on the effect of sand excavation on the local riverbed variation in the Dongjiang River[J]. Journal of Sediment Research, 2010(4): 65-69. (in Chinese))
- [12] 张万顺, 赵琰鑫, 崔鹏, 等. 沟道二维泥石流运动 and 冲淤数值模型研究[J]. 中国水土保持科学, 2012, 10(1): 1-5. (ZHANG Wanshun, ZHAO Yanxin, CUI Peng, et al. Two dimensional numerical model for debris flow motion and gully bed evolution[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2012, 10(1): 1-5. (in Chinese))
- [13] 周建军, 林秉南, 王连祥. 平面二维泥沙数学模型研究及其应用[J]. 水利学报, 1993(11): 10-19. (ZHOU Jianjun, LIN Bingnan, WANG Lianxiang. A 2-D mathematical model of suspended sediment and its application[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1993(11): 10-19. (in Chinese))
- [14] 刘晓丽. 平面二维水流泥沙数学模型的理论与应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2011. (LIU Xiaoli. The Application of Two Dimensional Sediment Mathematical Model[D]. Wuhan: Wuhan university, 2011. (in Chinese))
- [15] 陆永军, 张华庆. 推移质运动的二维数学模型[J]. 水动力学研究与进展, 1994(3): 284-294. (LU Yongjun, ZHANG Huaqing. A 2-D mathematical model of Bedload Movement[J]. Journal of Hydrodynamics, 1994(3): 284-294. (in Chinese))