

适合碾压混凝土的缓凝型聚羧酸类减水剂的研制

高培伟 吴胜兴 卢小琳 林萍华 吴中如

(河海大学土木工程学院,江苏 南京 210098)

摘要 根据碾压混凝土的性能特点和施工要求,研制开发了一种水溶性高分子化合物,即含有磺酸根、羧酸根、羟基和氨基等多种官能团的缓凝型非萘系高效减水剂。与萘系类相比,该高效减水剂具有掺量低、减水率大、坍落度损失小、能延缓凝结时间、提高碾压混凝土的可碾性、耐久性、减少水化温升和水泥适应性较好等特点。

关键词 缓凝型高效减水剂 碾压混凝土 羧酸基 磺酸基 低坍落度损失

中图分类号 :TU528 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-1980(2005)05-0563-04

碾压混凝土属于一种干硬性混凝土,常被用来筑坝和修路,其施工方法、稠度以及配比与常态混凝土不同,通常使用较少的水泥和水、较多的掺和料,以降低碾压混凝土的绝热温升,减少混凝土的收缩裂缝。由于在建和拟建的水电站主要位于西南和华南地区,当地夏天气温较高,水分蒸发较快,碾压混凝土需要缓凝使其层面较好地结合,并实现连续、快速的施工,这就要求碾压混凝土使用的减水剂具有减水、缓凝、稳定的特点^[1]。

在我国水电站建设中,减水剂应用较多的是萘系磺酸盐和三聚氰胺磺酸盐类高效减水剂。这些减水剂基本上能够满足现场搅拌、施工的需要,但对于夏季气温较高的南方地区,存在着和易性差、VC 值低、坍落度损失大等缺陷,且基本上无缓凝性,自收缩偏大,施工后易产生较大的收缩裂缝,影响施工质量^[2]。根据萘系和三聚氰胺系减水剂的生产工艺和配方,可粗略计算出萘系减水剂中碱的质量分数(以 Na_2O 计)大于 10%,磺化三聚氰胺甲醛树脂减水剂的总碱量约为 11.63%,各类外加剂总碱量($\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$)基本上超过 GB 8076—1997《混凝土外加剂》规定,可能诱发碱骨料反应,降低碾压混凝土的耐久性能。

美国对位于 FLORIDA 州青山坝的混凝土面板进行了长达 53 a 的调查研究,发现在开裂严重的混凝土中,水泥含碱量高,集料无碱活性,有的使用了高碱水泥和活性集料,未检测到碱集料反应产物,但混凝土却开裂、劣化。低碱或高碱、但 C_3A 和 C_3S 低的水泥则完好,水泥中的碱和细度、 C_3A 、 C_4AF 一起极大地影响水泥的抗裂性。

低碱水泥具有抵抗开裂的潜在能力,当水泥中碱的质量分数低于 0.6%(按 Na_2O 计)时,混凝土的抗裂性明显提高,碱能促进水泥混凝土的收缩开裂^[3]。从保证混凝土耐久性和体积稳定性来看,限制外加剂中碱的质量分数是控制混凝土总碱量的有效手段之一。即使不发生碱-集料反应,高含碱量也将促进混凝土收缩裂缝的生成和发展,甚至造成混凝土结构劣化。从萘系和三聚氰胺系等减水剂合成工艺来看,很难降低减水剂中碱的质量分数并延缓凝结时间,需加缓凝剂或降低水泥中 C_3A 含量,才能达到缓凝的目的。但降低 C_3A 含量,便降低了碾压混凝土抗硫酸盐侵蚀性能,而缓凝剂是否适合高坝建设还有待商榷^[4]。本文研制开发了一种低碱、缓凝、保坍效果好的高效减水剂。

1 试验材料和方法

1.1 合成新型减水剂的主要原材料

A: 酸酐类物质,分析纯;B: 含有 $-\text{NH}_2$ 酰胺类物质,为工业品;C: 含有 $-\text{SO}_3^-$ 磺酸类物质,为工业品;D: 含有羟基类物质,为工业品。

收稿日期: 2005-01-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 973 资助项目(2001CB61070503);江苏省博士后基金资助项目

作者简介: 高培伟(1963—),男,山东蓬莱人,副教授,博士,主要从事混凝土耐久性及外加剂研究。

1.2 水泥净浆、碾压混凝土试验主要原材料

水泥 C1 和 C2 分别为来自广西和江苏省的 52.5R 型硅酸盐水泥 , C1 水泥的 3d 和 28d 胶砂抗压强度分别为 30.4 MPa 和 60.2 MPa ,C2 水泥分别为 31.6 MPa 64.0 MPa. 水泥及粉煤灰的化学成分如表 1 所示.

1.3 配合比

参考中南勘测设计研究院使用二级配碾压混凝土配合比进行试验 配合比如表 2 所示.

表 2 碾压混凝土的配比

Table 2 Mix proportion of RCC

水泥/ (kg·m ⁻³)	粉煤灰/ (kg·m ⁻³)	水胶比	水/ (kg·m ⁻³)	砂率	细集料/ (kg·m ⁻³)	粗集料/(kg·m ⁻³)	
						5 ~ 10 cm	10 ~ 20 cm
100	100	0.48	96	0.33	720	635	803

表 1 原材料的化学成分

Table 1 Chemical composition
of materials

原材料	质量分数			%
	水泥 C1	水泥 C2	I 级粉煤灰	
SiO ₂	20.90	20.41	46.53	
Al ₂ O ₃	4.57	4.81	27.69	
Fe ₂ O ₃	5.35	2.88	16.52	
CaO	60.91	63.86	2.56	
MgO	3.81	1.52	1.45	
SO ₃	2.59	2.03	0.80	
L. O. I	1.48	3.77	3.82	

1.4 缓凝型减水剂的合成

在四颈烧瓶中 ,定量加入 A ,用一定量的水将其溶解 ,再加入氢氧化钠溶液进行调节 .在适当的温度下 ,加入一定量的 C ,反应到一定时间后加入 B 和其他催化剂并保温一定时间 .

在该聚合物中加入 D 和催化剂进行改性 ,在搅拌情况下 ,在一定的温度下反应到一定的时间 ,在聚合物链上引入活性羟基 .

1.5 水泥净浆流动度、凝结时间及碾压混凝土性能的测定

按 GB 8077—87《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定水泥净浆流动度 ,其中 $W/B = 0.29$,减水剂掺量为水泥的质量分数 ,参照 GB/T 1346—1989《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定水泥净浆的凝结时间 ,碾压混凝土的 VC 值、凝结时间 ,按 SL48—94《水工碾压混凝土试验规程》测定 ,碾压混凝土强度按 SD 105—82《水工碾压混凝土试验规程》测定 .

2 试验结果与分析

2.1 减水剂分子结构设计

碾压混凝土使用的减水剂需具备减水、缓凝、引气等功能 ,这些功能与减水剂中所含的羟基、羧酸基、氨基和磺酸基比例有关 .羟基和氨基在碱性水泥浆体中可以 和 Ca^{2+} 反应 ,形成不稳定的络合物 ,吸附在水泥浆体表面 ,形成一定形状的薄膜 ,延缓水泥初期的水化和结晶 ,但不影响水泥的继续水化 ,对混凝土的塑性和后期强度发展有一定益处 .但如果羟基和氨基含量过多 ,凝结时间过长 ,会造成混凝土的假凝^[5] .羧酸基和磺酸基有很好的减水基团 ,一般对水泥的缓凝作用不大 ,然而若羧酸基 α 位上的氢被氨基或羟基取代 ,就会产生很好的缓凝作用 ;反之 ,羧酸基和磺酸基若含量过大 ,会产生较厚的吸附层 ,延长凝结时间并引入较多气泡 ,影响碾压混凝土的强度 .因此 ,减水剂中所含上述基团的多少是决定减水剂性能的关键^[6] .

改性主要是在酸性条件下进行的高温反应 ,与介质 pH 值的大小以及改性剂掺量有关 .pH 值不同 ,其改性反应的介质条件不同 .在酸性条件下 ,改性反应向正方向进行 ,有利于接枝和分散 ;但如果 pH 值过低 ,将影响减水剂的改性 ,加入水泥后 ,在局部会产生化学反应 ,阻碍水泥浆体进一步反应和分散 .改性剂的加入量对减水剂的分散效果有较大的影响 .改性后减水剂的净浆流动度值可增大 3 ~ 5 cm .在分子链上引入活性基团 ,可提高减水剂的分散效果 .若降低改性剂的掺量 ,接枝的几率和效果就低 ,水泥浆体的分散性就差 ;而加入较多的改性剂 ,会造成局部自聚 ,降低减水剂的分散性 .

2.2 水泥净浆流动度经时变化和凝结时间

按照 1.5 进行的水泥净浆流动度经时变化和凝结时间试验 ,其中新型减水剂和萘系减水剂的质量分数均为 0.2% (按胶凝材料计算) ,搅拌 3 min ,温度控制在 35 ~ 38℃ ,湿度控制在 40% ~ 50% ,分别测定水泥净浆在不同的减水剂和时间内的流动度变化和凝结时间 ,见表 3 .

2.3 掺新型减水剂后碾压混凝土可碾性的影响

表 4 是掺新型减水剂、温度在 35 ~ 38℃、湿度在 40% ~ 50% 情况下碾压混凝土凝结时间的变化情况 ,同时参考美国 ASTM C309—89 测定了碾压混凝土养护在 10 h 后的失水情况 ,表 5 是掺新型减水剂后碾压混凝土

土 VC 值的经时变化.

表 3 水泥净浆流动度经时变化和凝结时间

Table 3 Time history of fluidity and setting time of paste

项 目	水泥净浆流动度经时变化/($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)								凝结时间/h			
	0 h		1 h		2 h		3 h		初凝		终凝	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
空 白	8.4	7.2	8.3	6.9	7.8	6.0	6.0	3.4	2.58	1.33	4.25	3.78
萘系减水剂	18.0	17.3	19.0	17.6	16.2	13.2	12.4	9.4	4.17	3.08	5.83	4.33
新型减水剂	22.2	20.4	28.4	26.6	30.0	27.2	29.0	26.8	6.33	4.83	8.25	6.83

表 4 掺新型减水剂对碾压混凝土凝结时间的影响

Table 4 Setting time of RCC mixed
with new type of water-reducing agent

项 目	凝结时间/h				水分蒸发率/ (g·cm ⁻²)	
	初凝		终凝			
	C1	C2	C1	C2	C1	C2
萘系减水剂	6.83	5.67	12.33	10.17	1.12	1.06
新型减水剂	9.00	8.17	18.67	16.83	0.38	0.42

表 5 掺新型减水剂后碾压混凝土 VC 值的经时变化

Table 5 Time history of VC value of RCC mixed
with new type of water-reducing agent

0 h		1 h		2 h		3 h		4 h		5 h	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
6	8	5	7	5	8	6	9	8	10	9	12

采用合适的外加剂 ,可提高碾压混凝土的可碾性.优良的外加剂不仅具有减水、缓凝、分散、流化等性能 ,且具有降低表面张力、提高碾压混凝土塑性、引气等功能 ,有改善混凝土的和易性 ,降低并保持混凝土 VC 值 (8~12 s)的功效.凝结时间与 VC 值的变化对碾压混凝土的可碾性影响较大.VC 值的变化与许多因素有关 ,诸如 水泥中 4 种矿物的组成及其质量分数 ;混凝土表面失水情况 ;减水剂的分散与稳定性 ;该减水剂是否具有较好的缓凝和控制 VC 值的功效.

2.4 新型减水剂对碾压混凝土强度的影响

按照表 2 的配合比进行碾压混凝土抗压强度试验 ,其中外加剂掺量为胶凝材料的 0.5% ,结果见表 6.

从表 6 可见 ,掺新型减水剂后的碾压混凝土抗压强度比没有掺减水剂的增加 34%~45% ,尤其是在后期 (180 d) ,抗压强度增加比较明显 ,在早期 (7 d)抗压强度略低于掺萘系减水剂的碾压混凝土 ,但在 28 d 和 180 d 后 ,强度增长明显高于掺萘系减水剂的碾压混凝土.

表 6 掺不同减水剂碾压混凝土强度对比

Table 6 Compressive strength of RCC mixed
with different water-reducing agents

项 目	碾压混凝土 强度/MPa			碾压混凝土强度 增长系数/%		
	7 d	28 d	180 d	7 d	28 d	180 d
空 白	14.8	23.2	33.6	100	100	100
掺萘系减水剂	20.6	30.8	42.4	139	133	126
掺新型减水剂	19.8	32.4	48.8	134	140	145

3 结 论

缓凝型高效减水剂的合成方法、工艺路线较多 ,分子结构的设计是研制该类减水剂的关键 ,尤其分子链上所含有基团种类、数量、聚合度和接枝链的长度、分布等均影响减水剂的性能.

本文研制的缓凝型高效减水剂具有高减水、低坍落度损失、缓凝、增强、低收缩的功效 ,是配制大坝碾压混凝土以及超高性能混凝土的理想减水剂 ,与水泥适应性较好 ,强度可增长 34%~45% ,而且后期强度增长大于掺萘系的碾压混凝土.

参考文献 :

[1] WINTESS A T. Using admixtures successfully[J]. Concrete Construction ,1989 (2):34—38.
[2] FLATT R J , HOUST Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research ,2001 ,31 :1169—1176.
[3] MORIN V , COHEN T F. Superplasticizer effects on setting and strutation mechanism of ultrahigh performance concret[J]. Cement and Concrete Research ,2001 31 :63—71.
[4] AGAWAL S K , IRSHAD M. Compatibility of superplasticizers with different cement[J]. Construction and Building Materials ,2000 ,14 :

253—259.

- [5] YAMADA K, TAKAHASHI T. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate type superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 197—207.
- [6] YAMADA K, OGAWA S. Controlling of the adsorption and dispersing for of polycarboxylate type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 375—383.

Research on polycarboxylic series set-retarding water-reducer for RCC

GAO Pei-wei, WU Sheng-xing, LU Xiao-lin, LIN Ping-hua, WU Zhong-ru

(College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract According to experimental study and construction practice of roller compacted concrete(RCC), a new type of set-retarding water-reducer with —COO^- , —SO_3^- , —OH , and —NH_2 for construction of RCC dams under high temperature condition was developed. This kind of water-reducing agent is of such advantages as low admixing volume, high water reduction, and low slump loss as compared with naphthalene water-reducing agent. The agent also prolongs the RCC setting time, improves its compaction, decreases hydration heat-induced temperature rise, and enhances its durability, and is of high adaptability to cement.

Key words set-retarding water-reducer agent; roller compacted concrete; carboxylic group; sulphonic group; low slump loss

《河海大学学报(哲学社会科学版)》征订启事

(CN32-1521/C, ISSN1671-4970, 季刊, 自办发行)

本刊以马列主义、毛泽东思想、邓小平理论和“三个代表”重要思想为指导,坚持实事求是的思想路线,贯彻“双百”方针,弘扬时代主旋律,理论联系实际,为社会主义物质文明与精神文明建设服务。

本刊为哲学与社会科学类学术期刊,主要刊登哲学、政治学、文学、史学、语言学、法学、社会学、心理学、经济学、管理学、高等教育学等社会科学方面的研究成果、学术论文、综述等学术性文章。本刊可供上述有关专业的研究人员、管理人员和大专院校师生阅读与参考。本刊为中国学术期刊(光盘版)入编期刊与中国学术期刊网入编期刊。

本刊由河海大学主办,每季末出版,国内外公开发行,每本定价5元,每本邮费1元,全年订费24元。欢迎广大读者直接向编辑部订阅。联系地址:南京市西康路1号《河海大学学报(哲学社会科学版)》编辑部,邮政编码:210098,联系电话:(025)83786376。