

预处理方式对橡胶混凝土硬化性能的影响

郭庆, 马伍平

深圳市高新建混凝土有限公司

摘要: 为改善橡胶混凝土的力学性能, 对橡胶颗粒进行 NaOH 溶液和酸性 KMnO_4 溶液预处理, 测试了橡胶混凝土的抗压强度, 抗折强度及弹性模量, 并利用 SEM 实验观察预处理后橡胶集料表面形貌的变化。试验结果表明: 橡胶预处理方式对混凝土的抗压强度和弹性模量的影响较小, 但对橡胶混凝土的抗折强度有明显的改善作用抗折强度最高提升了 20.7%。综合比较对各硬化性能的影响, 酸性 KMnO_4 的改善效果要优于 NaOH 预处理。

关键词: 橡胶混凝土; 预处理; 力学性能; 微观形貌

中图分类号: TU528

文献标志码: A

Experimental Study on Harden Properties of Rubber Concrete Pretreated by Different Ways

Abstract: In order to improve mechanical properties of rubber concrete, rubber pretreated by NaOH solution and KMnO_4 solution experiments were carried out. Effects of rubber pretreated methods and dosage on mechanical properties and Yong's modulus were investigated in this study. SEM tests were carried out to study the surface feature of rubber particles. The results indicated that rubber after pretreatments can increase the flexural strength, but the improvement of compressive strength and elastic modules were not efficiently. The effects of KMnO_4 pretreated were better than NaOH.

Keywords: rubber concrete; rubber pretreatment; mechanical properties; micro morphology

随着我国汽车工业的快速发展, 汽车总数的急剧增多, 废旧汽车轮胎的处理成为人们日益关注的课题。直接焚烧、填埋废旧汽车轮胎会造成严重的环境污染, 因此将其回收利用已成为处理废旧轮胎的重要途径。目前, 废旧轮胎橡胶的回收利用主要包括: 旧橡胶翻新, 生产再生胶和生产胶粉等三种方式, 但这些方式总体利用率比较有限^[1]。据报道我国每年产生的废旧橡胶近 5000 千吨, 回收利用率仅在 50%左右^[2], 如何能高效利用废旧橡胶是当前亟待解决的环境问题。

已经有研究指出在水泥基材料中加入胶粉是一种新的处理废旧橡胶的途径, 橡胶集料的掺入也能起到改善混凝土脆性, 起到减震、隔音和保温等作用^[3-5]。但掺入橡胶会导致混凝土强度下降的问题^[6-7]。对于这强度下降的现象的一个解释是: 橡胶与水泥浆体的粘结能力差, 因为憎水性的橡胶集料与水泥石之间的粘接为二者的薄弱环节^[8-9]。为改善橡胶混凝土的硬化性能, 常对橡胶集料进行预处理, 常用的预处理方式包括, NaOH 溶液处理, 偶联剂处理及胶乳处理等^[10-14], 其目的均在提高橡胶集料与水泥石基体之间的粘结。

本文主要利用酸性 KMnO_4 的强氧化性, 研究 KMnO_4 溶液预处理和 NaOH 溶液预处理对混凝土性能的影响。主要研究内容包括: 抗压强度、抗拉强度、静弹性模量。并用 SEM 测试观察预处理方式对橡胶集料表面的影响, 试图探究预处理方式对橡胶混凝土硬化性能的影响原因。

1 实验

1.1 原材料

水泥: 英德台泥厂生产的 P·O42.5R 水泥; 粉煤灰采用深圳妈湾电厂 II 级粉煤灰, 水泥和粉煤灰的主要化学成分见表 1:

表 1 水泥及粉煤灰的化学成分/%

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	IL
Cement	59.3	21.4	6.9	2.3	2.8	2.3	0.7	3.6
Fly ash	3.6	40.0	25.3	0.6	15.2	7.2	1.5	6.5

细集料: 细度模数为 2.7 的二区天然中砂。粗集料: 5~20mm 连续级配石灰石碎石。橡胶集料: 重庆圣略建材有限公司生产, 表观密度 1.15g/cm³, 粒径 1.5mm~4.5mm。水: 普通

自来水。减水剂：深圳市迈地有限公司,聚羧酸减水剂,减水率 23%,固含量 0.15。NaOH, KMnO₄ 和 HNO₃ 为分析纯。

1.2 混凝土配合

本文主要参数包括：橡胶预处理方式（未处理、NaOH 预处理,酸性 KMnO₄ 溶液处理）；橡胶掺量（等体积取代细集料,取代率分别为 0、10%、20%和 30%），具体混凝土配合比见表 2。

表 2 混凝土配合比/kg/m³
Table 1. Mix proportions of concretes/kg/m³

编号	水泥	粉煤灰	水	粗集料	细集料	橡胶集料
A0	341	84	168	1083	736	0
A10	341	84	168	1083	662	32
A20	314	84	168	1083	589	64
A30	341	84	168	1083	515	96

1.3 实验方法

氢氧化钠预处理：将橡胶颗粒用质量分数 5%NaOH 溶液浸泡 24h 后过滤,然后用足够的自来水清洗橡胶粒表面,在 60℃ 下烘干,封装待用。酸性高锰酸钾改性：配置高锰酸钾质量分数为 1%、硝酸为 2%的酸性高锰酸钾溶液,将橡胶颗粒放入该溶液中浸泡 24h,过滤清洗干净后在 65℃ 下烘干,封装待用。

拌制橡胶集料混凝土时,将橡胶集料做为集料的一部分与集料同时加入搅拌仪器中,然后按照 GB/T 50080-2011《普通混凝土拌合物性能实验方法标准》规定的方法拌合成型。试件成型后自然养护 1d 拆模,之后放入标准养护室养护至规定龄期。抗压强度、抗折强度和弹性模量的试验方法参照 GB/T 50081-2011《普通混凝土力学性能实验方法标准》。

将不同预处理所得橡胶颗粒放在通风透气的房间中晾干,挑选表面平整的橡胶颗粒用橡皮泥定于平板上,并用针管在橡胶颗粒表面滴加水滴,然后将处理好的试样放置于润湿性测试仪中,在 20℃ 的环境中用数码相机拍照,将拍摄的照片用 Drop Shape Analysis 软件分析接触角角度值。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

橡胶预处理方式对混凝土 28 天抗压强度的影响见图 1,由图 1 可知,橡胶混凝土的抗压强度总的变化趋势随着橡胶的掺入而降低,橡胶的预处理方式对混凝土抗压强度有一定的改善作用,其中酸性 KMnO₄ 预处理方式对抗压强度的改善效果优于 NaOH 预处理的效果。如当橡胶取代率为 30%时,掺 NaOH 处理的橡胶集料的混凝土 28 天抗压强度比掺未处理的提高 5.2%,而掺酸性 KMnO₄ 预处理的橡胶其 28 天抗压强度比掺未处理的提高 12.0%。

橡胶混凝土抗压强度降低的一个重要原因是憎水性的橡胶与水泥石的粘结能力较弱,而导致他们粘结能力较弱的因素是在橡胶生产中,需引入硬脂酸锌作为润滑剂、防粘剂、硫化催媒的活化剂等,硬脂酸锌能降低橡胶集料与水泥石的粘结效果。酸性高锰酸钾溶液主要是将橡胶颗粒表面的亲水性较差的活性基团氧化为亲水性较好的基团增强了橡胶表面的极性,这不仅增大了橡胶集料与水泥基体的相容性还降低了橡胶颗粒的引气作用,最终改善橡胶集料混凝土的抗压强度。

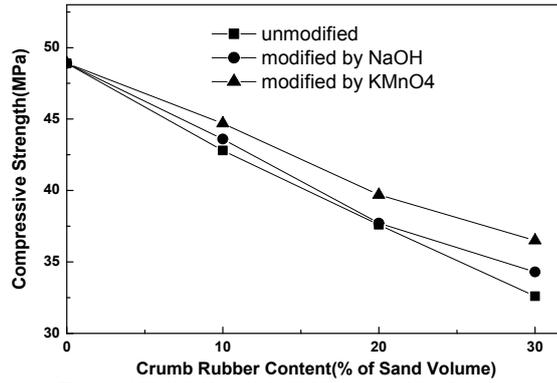


图1 不同水胶比下橡胶预处理方式对混凝土 28 天抗压强度
Fig. 1 The influence of different pretreated ways on 28d compressive strength at different W/B ratio

2.2 抗折强度

图 2 为橡胶预处理方式对混凝土 28 天抗折强度影响。由图可以看出，随着橡胶掺量的增加，混凝土的抗折强度呈降低趋势；但在相同条件下，掺预处理橡胶颗粒的混凝土，其抗折强度均有不同程度的提高。如掺加 NaOH 处理的橡胶颗粒的混凝土 28 天抗折强度在 10%、20%和 30%的取代量时，较掺加未处理橡胶颗粒混凝土的分别提高了 11.9%、19.1%和 20.7%；掺酸性 KMnO_4 溶液处理橡胶颗粒的 28 天抗折强度，在各取代率下，较未预处理的分别提高了 14.7%、19.7%和 17.8%。实验结果表明：预处理方式对混凝土抗折强度有提高作用，水洗的增强效果要优于 NaOH 的处理效果。

橡胶颗粒经 NaOH 处理后亲水性提高，其与水泥石之间的粘接强度升高，因此混凝土的抗折强度有所提高。结果表明：NaOH 预处理方式对混凝土抗折强度有增强作用，对于高水胶比混凝土，预处理的增强效果更明显。

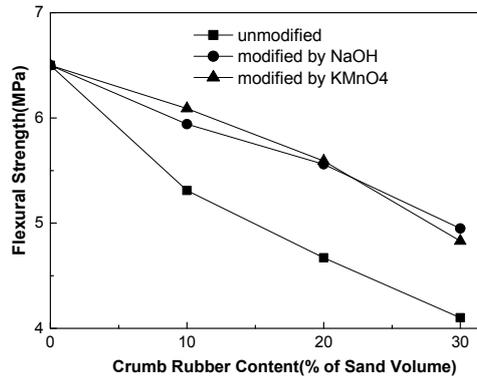


图 2 橡胶预处理方式对混凝土 28 天抗折强度的影响
Fig.2 The influence of different pretreated ways on 28d flexural strength

2.3 弹性模量

弹性模量是混凝土结构设计的一个重要参数，他直接反应了混凝土在荷载下的形变情况。不同水胶比下，预处理方式对混凝土 28 天弹性模量影响见图 3。图 3 的结果显示随着橡胶掺量的增加，混凝土的弹性模量呈逐渐降低的趋势，混凝土的弹性模量却降低了 20%。混凝土的弹性模量降低，主要有两方面的原因，一是橡胶混凝土的强度降低，对于普通混凝土，强度等级，相应的弹性模量也会降低；二是橡胶集料低弹模的特点使得橡胶混凝土的弹性模量降低。混凝土弹性模量的降低说明混凝土的脆性得到改善。

图 3 的结果还显示， KMnO_4 预处理对橡胶混凝土弹性模量略有增加作用，如当橡胶取代率去 20%时，掺 KMnO_4 预处理的混凝土弹性模量比掺未处理的提高了 5.9%；而 NaOH 预处理的影响效果不明显。由图 1 的结果可知橡胶的预处理能改善混凝土的抗压强度，而混凝土的弹性模量随着抗压强度的增加呈增加趋势，故橡胶预处理能提高混凝土的弹性模量，但混凝土的弹性模量主要与其组成材料的硬度有关，橡胶的预处理只改变橡胶集料的表面性能，因此橡胶预处理对弹性模量的影响不明显，最大的提升效果也只有 6%。

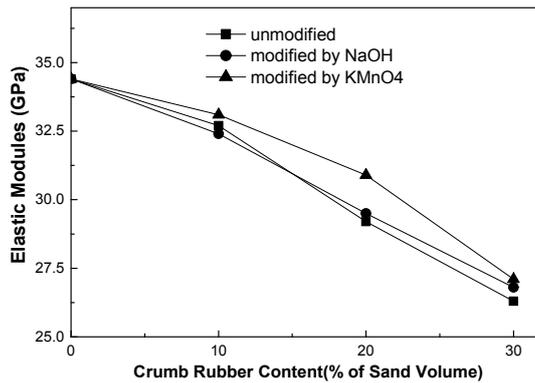


图 3 不同水胶比下橡胶预处理方式对混凝土 28 天弹性模量
Fig. 3 The influence of different pretreated ways on 28d elastic modulus

2.4 预处理机理的探讨—SEM 分析

橡胶预处理方式改变了橡胶集料的表面特性，通过 SEM 测试能直观的观测到橡胶集料的微观形貌变化。SEM 测试结果见图 4 和图 5。

图 4 和图 5 分别为三种改性方式及水洗处理的橡胶颗粒表面放大 1000 倍和 3000 倍的图像，图 4 可以一定程度的反应改性方法对橡胶颗粒表面粗糙程度的影响，a、b 两张 SEM 图所显示的表面特性没有太大区别，说明氢氧化钠预处理对橡胶颗粒表面粗糙程度影响不大，但对比 a 和 c 发现，经酸性高锰酸钾改性的橡胶颗粒表面更为粗糙，这证明酸性高锰酸钾与橡胶颗粒发生了更复杂的作用。

进一步放大橡胶颗粒表面，放大 3000 倍时发现，三种改性处理方式均能不同程度的增多橡胶颗粒表面的孔隙，这说明氢氧化钠与橡胶颗粒发生了某些反应，但这些反应显然没有酸性高锰酸钾与橡胶颗粒的反应剧烈，因为相比于 A 图，B 和 C 图中的团聚状粒子大小和表面特性均变化不大，但 C 图中的团聚状颗粒不仅分散程度增大，表面光滑程度也有明显变化。综合对比图 4 和图 5 可知，氢氧化钠改性预处理可以微弱的增多橡胶颗粒表面的孔隙，而采用酸性高锰酸钾改性不仅能增大橡胶颗粒表面孔隙量还能明显增大表面粗糙度。

橡胶集料在混凝土中与水泥石的主要作用力包括粘结作用力和机械咬合作用力，粘结作用力主要受集料的亲水性和集料的粗糙度的影响。研究^[15]指出，集料表面的粗糙程度影响界面过渡区中Ca(OH)₂的取向，粗糙的表面可以降低Ca(OH)₂的取向程度和生成量，增大C-S-H凝胶生成量，最终提高界面区密实度，增大粘结作用力。另外，橡胶集料表面粗糙度越大，其与水泥石机械作用越强。因此，可以推断，经高锰酸钾处理的橡胶颗粒与水泥石浆体有更强的粘结作用力合机械咬合作用力，更有利于改善橡胶集料混凝土的抗压和抗折强度。

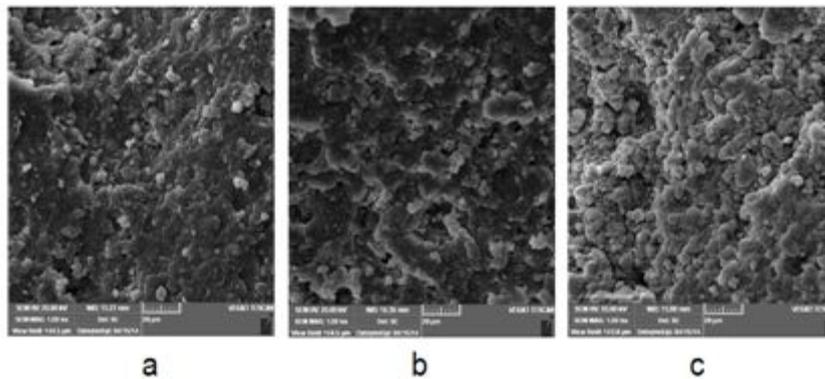


图 4 改性橡胶集料的 SEM 图 (×1000)

Fig.4 SEM photo of modified crumb rubber (×1000)

(a、b、c 分别代表未处理、NaOH 溶液和酸性高锰酸钾改性橡胶的 SEM 图)

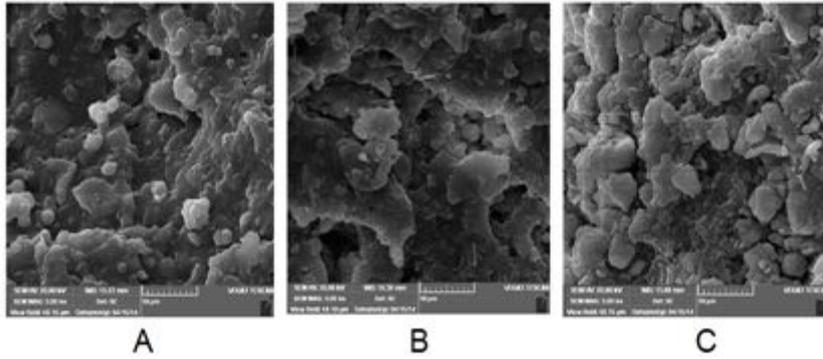


图5 改性橡胶集料的 SEM 图 ($\times 3000$)

Fig.5 SEM photo of modified crumb rubber ($\times 3000$)

(A、B、C 分为未处理、NaOH 溶液和酸性高锰酸钾改性橡胶的 SEM 图)

3.结论:

1.橡胶预处理对混凝土的硬化性能有一定的增强作用,其中对抗压强度和弹性模量的增强效果不太明显,但对抗折强度有明显的提高,NaOH 预处理最高可提高 20.7%,酸性 KMnO_4 预处理最高可提高 19.7%。

2.通过 SEM 测试可知酸性 KMnO_4 能提高橡胶集料的表面粗糙度,综合比较预处理方式对橡胶混凝土硬化性能的影响,酸性 KMnO_4 的效果要优于 NaOH 预处理的效果。

参考文献

- [1]RafatS.Tarun R.N. Properties of concrete containing scrap tire rubber-an overview[J].Waste Management,2004,24(3): 563-569.
- [2]姜敏,寇志敏. 废旧橡胶回收与利用的研究进展[J]. 合成橡胶工业,2013,36(3): 239-243.
- [3]朱涵,刘春生. 橡胶集料掺量对混凝土压弯性能的影响[J]. 天津大学学报,2007,40(7):761-765.
- [4]杨若冲,谈至明,黄晓明,马一平. 掺聚合物的橡胶混凝土路用性能研究[J]. 中国公路学报,2010,04:15-19.
- [5]张卫东,王振波,何卫忠. 橡胶再生混凝土物理力学性能研究[J]. 硅酸盐通报,2014,08:1915-1919.
- [6]刘日鑫,徐开胜,高炜斌等. 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
- [7]张海波,尚海涛,管学茂. 橡胶混凝土性能及界面改善研究进展[J]. 硅酸盐通报,2013,12:2495-2501.
- [8]Chai Ling, HasanMd.Nor, Properties of Crumb Rubber Concrete Paving Blockswith SBR Latex[J]. Road Materials and Pavement Design, 2009,10(1):213-222
- [9]Khalid Battal Najim, Matthew Robert Hall. Crumb rubber aggregate coatings/pre-treatments and their effects on interfacial bonding, air entrapment and fracture toughness in self-compacting rubberised concrete (SCRC)[J].Materials and Structures,2013,12(46):2029-2043
- [10]马一平,刘晓勇,谭至明等. 改性橡胶混凝土物理力学性能[J]. 建筑材料学报,2009, 12(4): 379-383.
- [11]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,2011,06:229-233
- [12]代灿灿,李宗坤,冯凌云,袁群. 橡胶混凝土改性剂的配制研究[J]. 混凝土,2014,09:68-71
- [13]于科. 橡胶颗粒、胶乳改善混凝土力学性能试验研究[J]. 混凝土,2012,09:92-93+97
- [14]李伟,黄振,王晓初,臧子圣. 胶乳改性橡胶混凝土基本力学性能研究[J]. 建筑科学,2015,03:68-72.
- [15]吴中伟,廉慧珍,高性能混凝土[M], 北京: 中国铁道出版社, 1999.