

改性剂对橡胶改性混凝土力学性能的影响

刘小村, 谭旭翔

山东交通学院 交通土建工程学院, 山东 济南 250357

摘要:为提高橡胶改性混凝土的力学性能,选取 NaOH、CaCl₂、KH-550 3 种改性剂对橡胶颗粒进行改性,借助扫描电子显微镜、气体吸附仪等设备,采用气体比表面积测试等试验研究不同改性剂对橡胶颗粒表面形貌的影响,分析橡胶改性混凝土力学性能的变化。结果表明:NaOH 溶液处理的橡胶颗粒表面出现一定腐蚀情况,在一定范围内有利于提高橡胶改性混凝土的力学性能;CaCl₂ 溶液处理的橡胶颗粒表面光滑,不利于橡胶改性混凝土力学性能的提升;KH-550 溶液处理的橡胶颗粒表面极性基团数量增加,橡胶改性混凝土的力学性能有较大提高。可通过 KH-550 溶液处理橡胶颗粒提高橡胶改性混凝土的力学性能。

关键词:改性剂;橡胶;力学性能;改性混凝土

中图分类号:U214.1⁺8;TU528

文献标志码:A

文章编号:1672-0032(2022)04-0096-05

引用格式:刘小村,谭旭翔. 改性剂对橡胶改性混凝土力学性能的影响[J]. 山东交通学院学报,2022,30(4):96-100.

LIU Xiaocun, TAN Xuxiang. Effect of modifier on mechanical properties of rubber modified concrete[J]. Journal of Shandong Jiaotong University,2022,30(4):96-100.

0 引言

混凝土是世界上使用最广泛的建筑材料,原料丰富,价格低廉,生产工艺简单,但容易污染和破坏自然环境。对混凝土材料掺杂改性,可减少混凝土的用量,改善混凝土材料的使用性能^[1-4]。20 世纪 90 年代,Eldin 等^[5]将橡胶颗粒掺入混凝土,制备的橡胶改性混凝土的韧性大幅提高,为废旧橡胶的再利用提供了新思路,有利于改善混凝土材料的性能。与普通混凝土相比,橡胶改性混凝土密度低,韧性高,抗冲击,抗冻融、降噪、隔热等性能良好^[6-11]。橡胶材料的弹性模量较低,橡胶与混凝土界面结合强度较弱,因此橡胶改性混凝土的抗压强度比普通混凝土低^[12-17]。采用紫外线对橡胶颗粒进行预处理可改善橡胶与混凝土间界面的黏结性^[18]。采用 NaOH 溶液浸泡的方式对橡胶进行预处理,所制备的橡胶改性混凝土的力学性能相对较好^[19-22]。Rivas-Vázquez 等^[23]采用乙醇、甲醇、丙酮预处理橡胶表面,改善了界面胶粉与混凝土膏体的黏结强度。对橡胶颗粒的改性有利于改善混凝土与橡胶的结合界面,提高混凝土与橡胶颗粒的结合能力。本文采用 NaOH、CaCl₂、KH-550 3 种改性剂分别改性废旧橡胶,并通过试验分析采用不同改性剂对橡胶颗粒表面状态的影响,测试橡胶改性混凝土的力学性能,分析不同改性剂对橡胶改性混凝土力学性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

采用 P·O 42.5 型普通硅酸盐水泥;水为普通自来水;细骨料为普通河砂,细度模数为 2.82,最大粒

收稿日期:2021-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21601021)

第一作者简介:刘小村(1987—),男,山东聊城人,副教授,工学博士,主要研究方向为无机化学与材料科学,E-mail:204127@sdjtu.edu.cn。

径为 5 mm,级配合格,表观密度为 2531 kg/m^3 ;粗骨料为普通碎石,粒径为 5~25 mm,连续级配,表观密度为 2701 kg/m^3 ,堆积密度为 1516 kg/m^3 ;废旧橡胶选用颗粒粒径为 1~3 mm 的车用轮胎胶粉;NaOH、 CaCl_2 均为分析纯化学试剂;KH-550 为硅烷偶联剂。

1.2 橡胶颗粒处理

选取碱处理、盐处理及硅烷偶联剂处理 3 种方式对橡胶颗粒进行改性,采用不同质量分数的改性剂 NaOH、 CaCl_2 、KH-550 溶液对橡胶颗粒进行处理。

1)将 NaOH 溶于水,配制质量分数分别为 10%、20%、30%的 NaOH 溶液,将橡胶颗粒浸泡在 2 倍自身体积的 NaOH 溶液中 24 h 后,用清水冲洗橡胶颗粒,直至清洗后的残留液 pH 值约为 7,将橡胶颗粒自然晾干,所制备样品分别标记为 NA-1、NA-2、NA-3。

2)将 CaCl_2 溶于水,配制质量分数分别为 5%、10%、15%的 CaCl_2 溶液,将橡胶颗粒浸泡在 2 倍自身体积的 CaCl_2 溶液中 24 h 后,滤出橡胶颗粒自然晾干,所制备样品分别标记为 CA-1、CA-2、CA-3。

3)将 KH-550 溶于工业乙醇(体积分数为 95%),配制体积分数为 1.0%、1.5%、2.0%的 KH-550 硅烷偶联剂乙醇溶液,将橡胶颗粒浸泡在 2 倍自身体积的 KH-550 溶液中 24 h 后,滤出橡胶颗粒自然晾干,所制备样品分别标记为 KH-1、KH-2、KH-3。

1.3 配合比设计

采用强度等级为 C35 的基准混凝土进行改性橡胶混凝土的配合比设计,基准混凝土配合比中硅酸盐水泥、自来水、河砂、碎石的质量比为 0.45 : 1.00 : 1.13 : 2.45。保持水泥、水和碎石的质量不变,将 3 种改性剂处理后的橡胶颗粒等体积取代 10%的河砂,制备橡胶改性混凝土。

1.4 性能测定

以未改性橡胶混凝土的力学性能为参考,按文献[24]的要求测试计算采用不同改性剂时橡胶改性混凝土的 28 d 抗压强度和抗弯强度。

橡胶颗粒表面对气体具有一定的吸附性,采用气体比表面积测试法(又称为 BET 测试)^[25],根据多分子层吸附公式,即 BET 方程,测量颗粒表面的吸附性能,根据气体吸脱附量差异,分析不同改性剂对橡胶颗粒表面状态的影响。为客观评价不同改性方式对橡胶改性混凝土气体体积分数的影响,要求掺入混凝土的橡胶颗粒质量相同,颗粒粒径相同,采用同一测量设备测试,每次测量前进行气体体积分数为 0 的标定及气体体积分数为 1%~10%的标定。混凝土拌和物气体体积分数为 2 次气体体积分数测定的平均值与骨料气体体积分数之差。本文中橡胶颗粒对混凝土气体体积分数的影响仅考虑橡胶颗粒对气体的吸附与脱附因素。

2 试验结果及讨论

2.1 不同改性橡胶颗粒的微观表征及分析

观察前,对 NA-1、CA-1、KH-1 样品进行喷金处理,减少电荷积聚。采用蔡司 Sigma 500 扫描电子显微镜观察 3 种样品,结果如图 1 所示。

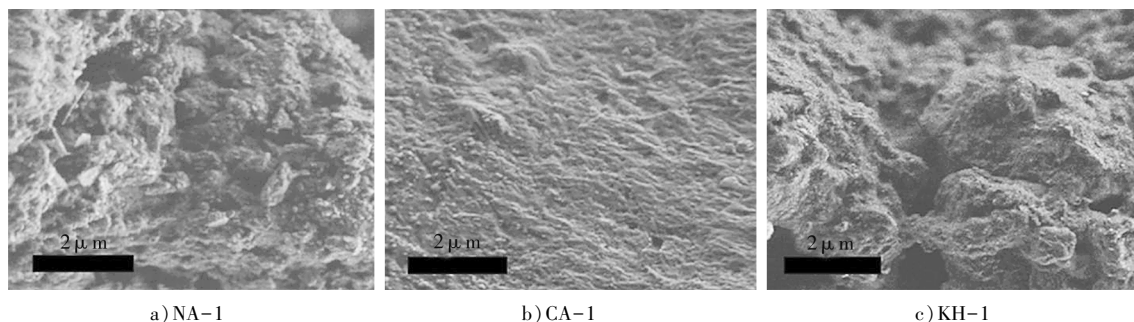


图 1 3 种样品的扫描电子显微镜照片

由图 1 可知,不同的改性剂对橡胶表面形貌有较大影响。由图 1a)可知:NaOH 溶液腐蚀了部分橡胶颗粒,橡胶表面开始出现一定的孔洞。由图 1b)可知:CaCl₂ 溶液处理的橡胶颗粒表面较为平坦,基本没有腐蚀迹象。由图 1c)可知:KH-550 溶液处理的橡胶颗粒表面出现部分包裹层。不同改性剂处理得到的橡胶颗粒形貌存在差异,必然影响橡胶颗粒的气体吸附性能和橡胶改性混凝土的力学性能。

2.2 BET 测试及气体体积分数分析

橡胶颗粒的改性方式不同,橡胶颗粒表面吸附气体的作用机制必然不同。通过 BET 测试试验分析不同改性剂处理后的橡胶颗粒吸附气体的体积分数,结果如图 2 所示,图中横坐标 P/P_0 为相对压力, P 为氮气分压, P_0 为氮气饱和蒸汽压。

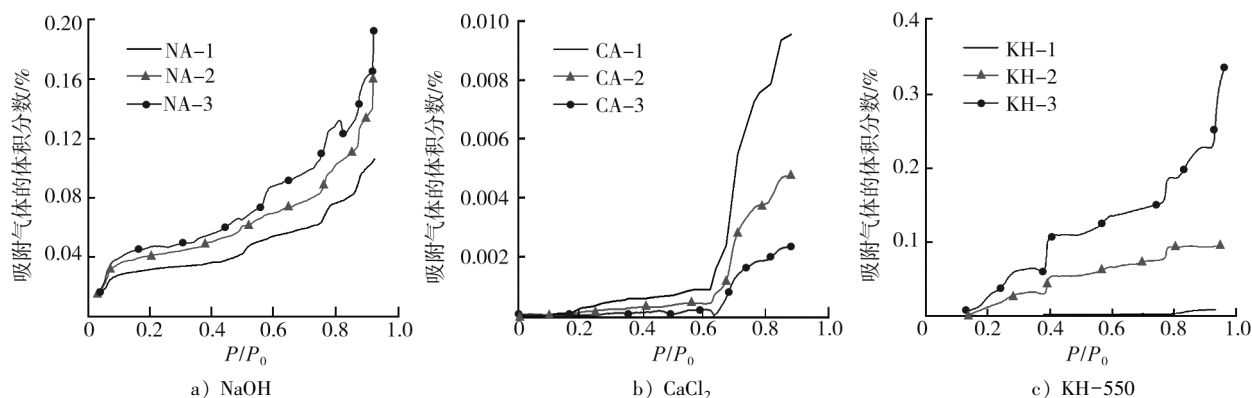


图 2 不同改性方式后的橡胶颗粒表面的气体吸附性能曲线

由图 2 可知:KH-550 溶液处理后橡胶颗粒表面吸附气体的体积分数最大,NaOH 溶液处理后橡胶颗粒表面吸附气体的体积分数较小,CaCl₂ 溶液处理后橡胶颗粒表面吸附气体的体积分数最小。橡胶颗粒吸附气体的体积分数与橡胶表面积有关:NaOH 溶液处理后的橡胶颗粒表面发生腐蚀,大量橡胶颗粒裸露,增大了气体吸附体积分数;KH-550 溶液处理的橡胶颗粒表面覆盖了少量的硅烷偶联剂,增大了表面极性基团数量,橡胶材料的气体吸附性较高;CaCl₂ 溶液处理后的样品表面既没有增大表面积,也没有表面非极性基团数量的变化,其吸附气体的体积分数最小。图 2 结果与图 1 橡胶颗粒表面形貌基本一致。图 2b)中,随 CaCl₂ 溶液质量分数增大,结晶体析出增多,橡胶颗粒表面吸附气体的体积分数随 CaCl₂ 质量分数增大而逐渐降低。

2.3 橡胶改性混凝土力学性能分析

与未添加橡胶的混凝土相比,采用不同改性剂后的橡胶改性混凝土的 28 d 抗压强度和抗弯强度均有所变化,强度变化率

$$E_{\sigma} = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_0} \times 100\%,$$

式中: σ_0 为未添加橡胶的混凝土的 28 d 抗压或抗弯强度, σ_i 为采用不同改性剂后橡胶改性混凝土 28 d 抗压或抗弯强度。计算结果如表 1 所示。

表 1 采用不同改性剂后橡胶改性混凝土的 28 d 抗压和抗弯强度变化率

样品	NA-1	NA-2	NA-3	CA-1	CA-2	CA-3	KH-1	KH-2	KH-3
28 d 抗压强度变化率	-10.1	15.3	-2.2	-5.3	6.4	2.1	5.6	14.8	3.5
28 d 抗弯强度变化率	5.4	3.7	7.8	6.8	11.2	11.3	10.2	18.3	12.6

由表 1 可知,不同改性剂处理后橡胶改性混凝土的 28 d 抗压强度变化较大。NaOH 改性橡胶制备的样品中,NA-2 改性混凝土的 28 d 抗压强度增大,但 NA-1 和 NA-3 改性混凝土的 28 d 抗压强度略下降,说明碱性改性剂在一定范围内可较好地改善橡胶混凝土的抗压性能,但超出此范围,改性橡胶的抗压性能略有下降。原因是 OH⁻ 物质的量浓度较低时,碱性改性剂不足以清除足够多的硬脂酸锌,橡胶与无机物间的结

合空间不足,28 d 抗压强度降低; OH^- 物质的量浓度过高时,橡胶颗粒表面腐蚀严重,橡胶颗粒表面积增大,表面能增大,混凝土气体体积分数增多,抗压性能略微降低。CA-1 与 CA-3 两种盐改性橡胶混凝土的 28 d 抗压强度均有所下降,CA-2 改性混凝土后的 28 d 抗压强度提升幅度不大,说明盐改性橡胶对橡胶改性混凝土的抗压性能影响不大,且容易出现消极影响。原因是盐改性橡胶后,橡胶颗粒表面光滑且存在盐结晶体, CaCl_2 质量分数较低时,盐改性剂的早强作用将部分气体封闭于结晶体内,橡胶改性混凝土的 28 d 抗压强度下降; CaCl_2 质量分数过高时,盐晶体覆盖在橡胶颗粒表面,橡胶与混凝土接触面积减小,橡胶改性混凝土的 28 d 抗压强度降低。经过 KH-550 处理的橡胶改性混凝土 28 d 抗压强度均有所增强,KH-2 改性混凝土的抗压性能最佳。可见,经过 KH-550 处理的橡胶表面极性基团与水泥等无机材料结合较好,抗压性能提升。

由表 1 可知:橡胶改性混凝土材料的抗弯强度均有所提升。KH-550 改性橡胶制备的橡胶改性混凝土抗弯性能较好,远优于其他处理方式,原因是 KH-550 溶液处理后未改变橡胶本身的性质,橡胶与混凝土材料间的结合力增强。NaOH 改性橡胶制备的改性混凝土中,碱腐蚀不严重时,橡胶颗粒的弹性保持不变;当碱腐蚀过强时,较多气体被封闭在橡胶改性混凝土内部,形成气垫效应,提高了混凝土的抗弯性能。 CaCl_2 改性橡胶制备的改性混凝土抗弯强度有所提升,主要源于 CaCl_2 的早强作用促进了橡胶颗粒表面较早地生成了晶体,提高了橡胶颗粒的分散性。

3 结论

1) NaOH、 CaCl_2 、KH-550 溶液处理后的废旧橡胶颗粒表面形貌存在较大差异。NaOH 溶液处理后的橡胶颗粒表面存在一定腐蚀且表面积增大,而 CaCl_2 溶液处理的橡胶颗粒表面平整,KH-550 溶液处理后的橡胶颗粒表面覆盖了大量极性基团。

2) 不同改性剂处理的橡胶颗粒表面气体吸附能力不同。NaOH 溶液处理的橡胶颗粒吸附气体的体积分数主要取决于橡胶颗粒表面暴露程度,KH-550 溶液处理的橡胶吸附能力与 KH-550 体积分数有关。与 KH-550 溶液处理的橡胶相比,NaOH 溶液处理的橡胶颗粒气体吸附量相对较小。

3) 不同橡胶改性混凝土的力学性能受改性橡胶颗粒表面吸附气体的体积分数、橡胶改性剂等综合影响。改性橡胶颗粒的表面形态对橡胶改性混凝土的力学性能产生一定影响,尤其是 NaOH 或 KH-550 等与橡胶能够结合的改性剂。KH-550 改性橡胶制备的改性混凝土具有较好的抗压和抗弯性能,而一定质量分数 NaOH 溶液改性橡胶制备的改性混凝土的力学性能也有一定提升。

参考文献:

- [1] MOHAMMED B S, LIEW M S, ALALOUL W S, et al. Properties of nano-silica modified pervious concrete[J]. Case Studies in Construction Materials, 2018, 8:409-422.
- [2] ZHANG W, HAN B, YU X, et al. Nano boron nitride modified reactive powder concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 179:186-197.
- [3] MA Q, GUO R, HE K, et al. Performance of modified lightweight aggregate concrete after exposure to high temperatures[J]. Magazine of Concrete Research, 2018, 70(23/24):1243-1255.
- [4] SHADMANI A, TAHMOURESI B, SARADAR A, et al. Durability and microstructure properties of SBR-modified concrete containing recycled asphalt pavement[J]. Construction and Building Materials, 2018, 184:380-390.
- [5] ELDIN N N, SENOUCI A B. Rubber-tire particles as concrete aggregate[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1993, 5(4):478-496.
- [6] TAFEFSE W Z. Suitability investigation of recycled concrete aggregates for concrete production; an experimental case study [J]. Advances in Civil Engineering, 2018: 8368351.
- [7] GRZYMSKI F, MUSIAL M, TRAPKO T. Mechanical properties of fibre reinforced concrete with recycled fibres [J]. Construction and Building Materials, 2019, 198:323-331.
- [8] RAMDANI S, GUETTALA A, BENMALEK M, et al. Physical and mechanical performance of concrete made with waste

- rubber aggregate, glass powder and silica sand powder[J]. Journal of Building Engineering, 2019, 21:302–311.
- [9] PATEL J, PATIL H, PATIL Y, et al. Strength and transport properties of concrete with styrene butadiene rubber latex modified lightweight aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2018, 195:459–467.
- [10] RAO M C. Properties of recycled aggregate and recycled aggregate concrete: effect of parent concrete[J]. Asian Journal of Civil Engineering, 2018, 19(1):103–110.
- [11] GESOGLU M, GÜNEYISI E, KHOSHNAW G, et al. Abrasion and freezing-thawing resistance of pervious concretes containing waste rubbers[J]. Construction and Building Materials, 2014, 73(30):19–24.
- [12] LIU H B, WANG X Q, JIAO Y B, et al. Experimental investigation of the mechanical and durability properties of crumb rubber concrete[J]. Materials, 2016, 9(3):172.
- [13] GHIZDĂVET Z, STEFAN B M, NASTAC D, et al. Sound absorbing materials made by embedding crumb rubber waste in a concrete matrix: sciencedirect[J]. Construction and Building Materials, 2016, 124:755–763.
- [14] MEDINA N F, MEDINA D F, HERNÁNDEZ-OLIVARES F, et al. Mechanical and thermal properties of concrete incorporating rubber and fibres from tyre recycling[J]. Construction and Building Materials, 2017, 144(30):563–573.
- [15] HERNÁNDEZ-OLIVARES F, BARLUENGA G. Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(1):109–117.
- [16] HUANG B, SHU X, CAO J. A two-staged surface treatment to improve properties of rubber modified cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 40:270–274.
- [17] ASSAAD J, DAOU Y. Behavior of structural polymer-modified concrete containing recycled aggregates[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017, 31(8):874–896.
- [18] SEGRE N, JOEKES I. Use of tire rubber particles as addition to cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(9):1421–1425.
- [19] DI S, JIA C, QIAO W, et al. Energy evolution behavior and mesodamage mechanism of crumb rubber concrete[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018:9843416.
- [20] CHI L, LU S, YAO Y. Damping additives used in cement-matrix composites: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 164:26–36.
- [21] MOHAMMADI I, KHABBAZ H, VESSALAS K. Enhancing mechanical performance of rubberised concrete pavements with sodium hydroxide treatment[J]. Materials and Structures, 2016, 49(3):813–827.
- [22] SI R Z, WANG J Q, GUO S C, et al. Evaluation of laboratory performance of self-consolidating concrete with recycled tire rubber[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 180:823–831.
- [23] RIVAS-VÁZQUEZ L P, SUÁREZ-ORDUNA R, HERNÁNDEZ-TORRES J, et al. Effect of the surface treatment of recycled rubber on the mechanical strength of composite concrete/rubber[J]. Materials and Structures, 2015, 48:2809–2814.
- [24] 普通混凝土力学性能试验方法标准:GB/T 50081—2019[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2019.

Effect of modifier on mechanical properties of rubber modified concrete

LIU Xiaocun, TAN Xuxiang

School of Transportation and Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Jinan 250357, China

Abstract: In order to improve mechanical properties of rubber modified concrete, NaOH, CaCl₂ and KH-500 are selected to modify the rubber particles. The effects of different modifiers on the surface morphology of rubber particles and the mechanical properties of rubber modified concrete were studied by specific surface test with scanning electron microscope, gas adsorption and other equipment. The results show that, the rubber surface of NaOH soused sample shows sign of slight corrosion, which is conducive on improving the mechanical properties

(下转第 107 页)