

文章编号: 1002-0268 (2006) 04-0033-04

聚丙烯酰胺改性水泥砂浆的强度与工艺研究

孙增智, 申爱琴, 胡长顺

(长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘要: 通过抗压强度试验、抗折强度试验、凝结时间试验与水泥净浆和水泥砂浆的搅拌工艺试验, 研究了聚丙烯酰胺改性水泥净浆和水泥砂浆的性能及改性机理。研究表明: 聚丙烯酰胺对水泥砂浆的搅拌工艺和凝结时间有显著影响, 而且对提高水泥砂浆的抗折强度与抗压强度有显著作用, 并可降低压折比。

关键词: 聚丙烯酰胺; 凝结时间; 抗折强度; 抗压强度; 压折比

中图分类号: U414.1

文献标识码: A

Study on Technology and Strength of Polyacryamide Modified Cement Mortar

SUN Zeng-zhi, SHEN Ai-qin, HU Chang-shun

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Shaanxi Xi'an 710064, China)

Abstract: Through compressive strength test, flexural strength test, cement setting time test, and mixed technology test of cement slurry and cement mortar. The modifying effect of mechanism and property of polyacryamide modifying cement slurry and cement mortar are studied. Relevant test and analysis show that polyacryamide can obviously affect mixing technology and setting time of cement slurry. Moreover, polyacryamide can not only effectively enhance flexural strength and compressive strength, but also decrease the ratio of compressive strength to flexural strength.

Key words: Polyacryamide; Setting time; Flexural strength; Compressive strength; Ratio of compressive strength to flexural strength

水泥混凝土刚性大、稳定性好、传荷能力强, 曾在刚性路面和中小桥桥面铺装中有过大量应用。但水泥混凝土抗拉强度低, 极限应变小, 脆性大, 易开裂, 动载冲击与疲劳性能差, 无法适应高速公路以及大桥、特大桥的使用情况, 尤其在当前大交通量和重载现象日趋严重的形势下。因此, 对混凝土性能进行改良已是大势所趋。近年来, 在混凝土中加入少量有机高分子聚合物, 成为对混凝土性能进行改良的一个新动向。在众多的水泥混凝土改性用聚合物中, 水溶性聚合物聚丙烯酰胺 (Polyacryamide, 简称 PAM) 因其优异的物理化学特性, 已在各行业中受到广泛应

用。但将 PAM 应用于水泥混凝土的并不多, 本文主要研究 PAM 掺量与 PAM 改性水泥砂 (净) 浆性能之间的发展变化规律, 并初步分析 PAM 在水泥砂 (净) 浆中的作用机理, 以期能为 PAM 改性混凝土的配比设计和施工提供一定的参考依据。

1 原材料及配合比方案

1.1 原材料

水泥: 采用秦岭 425R 硅酸盐水泥, 其性能符合规范要求。

砂: 中国 ISO 标准砂。

收稿日期: 2004-11-08

基金项目: 西部交通科技资助项目 (2002ZB06)

作者简介: 孙增智 (1969-), 男, 陕西商州人, 工学硕士, 主要研究方向为材料与道路工程. (z-sun@126.com)

聚丙烯酰胺: 采用聊城泰丰化工有限公司生产的板桥牌聚丙烯酰胺, 其相对分子质量为 6×10^6 , 为白色粉末状干粉。

1.2 PAM 改性水泥砂浆的配合比方案

胶砂配合比方案见表 1。

表 1 PAM 改性水泥胶砂配合比

Tab 1 PAM modifying cement mortarmix proportion

编号	聚灰比/%	水灰比	减水率/%	水泥 砂 PAM: 水
P ₅ -1	0	0.5	0	1:3.0:0.5
P ₅ -2 ^I	2	0.5	0	1:3.0:0.02:0.5
P ₅ -2 ^{II}	2	0.645	-29.0	1:3.0:0.02:0.645
P ₅ -3	4	0.5	0	1:3.0:0.04:0.5
P ₅ -4 ^I	6	0.5	0	1:3.0:0.06:0.5
P ₅ -4 ^{II}	6	0.482	3.6	1:3.0:0.06:0.482
P ₅ -5 ^I	8	0.5	0	1:3.0:0.08:0.5
P ₅ -5 ^{II}	8	0.464	7.3	1:3.0:0.08:0.464
P ₅ -6	10	0.446	10.9	1:3.0:0.1:0.446
P ₅ -7	12	0.5	0	1:3.0:0.12:0.5
P ₅ -8	14	0.528	-5.5	1:3.0:0.14:0.528

2 净浆与砂浆的制浆工艺

2.1 PAM 改性水泥净浆的制浆工艺

按照 GB/T1346-2001^[1] 的规定, 在水泥净浆搅拌机上进行 PAM 水泥净浆的制浆操作。在水泥标准稠度用水量下加入 PAM 后按标准要求先快速搅拌 120s 停 15s 后高速搅拌 120s, 结果发现净浆变得很稠硬, 继续按标准再搅拌 1 遍后发现, 净浆稍微有所变稀软, 初步推断净浆稠度与搅拌时间和搅拌速率有关。于是改机器自动搅拌设置为手动设置, 重新制浆慢速搅拌 180s 发现净浆被标准搅拌 1 遍时还有点稠硬, 再继续搅 120s 无有任何改善。然后改用高速搅拌, 发现净浆稠度变化很大, 已成塑性状态, 且随搅拌时间增长净浆变稀, 试验结果见表 2。可见, PAM 水泥净浆的稠度跟搅拌的剪切速率有很大关系。初步确定采用先标准搅拌 1 遍后高速搅拌的工艺对 PAM 水泥净浆进行搅拌。

表 2 PAM 水泥净浆制浆工艺试验结果

Tab 2 Technological test results of PAM modifying cement slurry

编号	聚灰比/%	水泥质量/g	PAM 质量/g	拌和水量/mL	低速搅拌时间/min	高速搅拌时间/min	试锥下沉深度/mm
P _J -1	0	500	0	137.5	2	2	26.5
P _J -2	6	500	30	137.5	5	/	2
P _J -2 [#]	6	500	30	137.5	/	5	18

注: 试验所用 PAM 系袋口开封后室内放置 46d 之样品。

2.2 PAM 改性水泥砂浆的搅拌工艺

对 PAM 掺量 8% 的胶砂, 采用 GB/T17671-1999 规定的搅拌方法进行搅拌, 搅拌 1 遍后用跳桌测定其流动度为 135mm。搅拌 2 遍后用跳桌测定其流动度为

140mm, 偏差不是很大, 这是由于在搅拌中, 砂粒之间反复互相冲撞、摩擦增加了对 PAM 的剪切作用, 由于 PAM 剪切变稀^[1]的原因按标准搅拌 1 遍就基本上接近其最大流动度, 再继续延长搅拌时间, 对流动性增大的作用并不大。因此 PAM 砂浆的搅拌工艺采用先 PAM 与水泥干搅 15s, 再加水搅 15s, 然后按标准规定加砂搅 30s, 再转为高速搅 30s, 停 90s, 继续高速搅 60s 的搅拌方式进行搅拌。

3 测定结果与分析

3.1 搅拌时间对 PAM 水泥净浆稠度影响

搅拌时间对 PAM 水泥净浆稠度影响见表 3。由试验结果及试验过程观察到的现象可得如下结论:

表 3 搅拌时间对 PAM 水泥净浆性能的影响

Tab 3 Effects of time to PAM modifying cement slurry property

编号	聚灰比/%	水泥质量/g	PAM 质量/g	拌和水量/mL	搅拌时间/min	试锥下沉/mm	水灰比	减水率/%
P _J -1	0	500	0	180	4	48	0.36	0
P _J -2	4	500	20	180	6	20	0.36	0
P _J -3	4	500	20	180	6	21	0.36	0
P _J -4	8	500	40	180	4	20	0.36	0
					6	27		
					8	29		
P _J -5	10	500	50	180	10	29	0.36	0
					4	24		
					6	31		
P _J -6 ¹	12	500	60	180	8	34	0.36	0
					10	36		
					12	35		
P _J -6 ²	12	500	60	189	4	38	0.378	-5.0
					6	40		
					8	41		
P _J -7	13	500	65	180	10	44	0.36	0
					12	43		
					4	40		
P _J -7 ¹	14	500	70	180	6	45	0.36	0
					8	48		
					4	40		
P _J -7 ²	14	500	70	165	6	49	0.33	8.3
					8	53		
					4	47		
P _J -7 ³	14	500	70	158	6	47	0.316	12.2
					8	48		
					4	40		

注: ①表中搅拌时间是指先标准搅 4min 的时间与以后高速搅拌时间的累加值。②试验所用 PAM 系袋口开封后室内放置 47d 之样品。③减水率的负值表示不减水, 而需要加水的数量。④编号 P_J-1 为标准搅拌; P_J-2 为 PAM 先溶于水再加入搅拌; 其他编号为 PAM 先与水泥干搅 30s。

(1) PAM 先溶于水和 PAM 先与水泥干拌 30s 两种搅拌方式下, PAM 水泥净浆的稠度差别不相上下。

(2) 随着搅拌时间的增长, 试锥下沉深度有增大的趋势, 但 8min 以后增长作用不大。

(3) 搅拌剪切速率对 PAM 水泥净浆稠度影响较大, 高速搅拌比低速搅拌制成的净浆流动性大的多。

(4) 随着 PAM 掺量的增加, 净浆的流动性有先增大而后降低的趋势。

(5) PAM 掺量小于 13% 时, 没有减水作用, 要达到与基准 (PAM 掺量为 0) 净浆相同稠度, 还需要给净浆加水。

(6) PAM 掺量大于 13% 时, 随着 PAM 掺量的增加, PAM 对水泥净浆的减水作用增大。

3.2 PAM 对水泥净浆的减水作用及其对净浆凝结时间的影响

为了进一步验证上述结论, 再次对新开封的 PAM 样品进行 PAM 水泥净浆试验, 并加测凝结时间, 考察 PAM 对水泥净浆凝结时间的影响。净浆搅拌时间采用先按标准搅拌 4min, 再高速搅拌 4min。搅拌方式采用 PAM 与水泥干拌 30s 后加水搅拌。试验结果见表 4。由表 4 可以看出:

(1) 随着 PAM 掺量的增加, 净浆的流动性有先减少再增加后减少的发展趋势。

(2) 随着 PAM 掺量的增加, PAM 对水泥净浆的减水作用先减弱再增强后减弱。

(3) 随着 PAM 掺量的增加, 净浆初凝时间首先稍有缩短再缓慢延长后急速缩短的趋势。终凝时间有先平稳而后急速减少的趋势。

表 4 PAM 对水泥净浆性能的影响

Tab 4 Effects of PAM to cement slurry property

编号	聚灰比 / %	水泥质量 / g	PAM 质量 / g	拌和水量 / mL	试锥下沉 / mm	水灰比	减水率 / %	凝结时间 / min	
								初凝	终凝
P _J -1	0	500	0	137.5	26.5	0.275	0	90	155
P _J -2	2	500	10	177.5	28	0.355	-29.1	75	155
P _J -3	4	500	20	137.5	27	0.275	0	65	135
P _J -4	6	500	30	132.5	28	0.265	3.6	95	155
P _J -5	8	500	40	127.5	27	0.255	7.3	125	170
P _J -6	10	500	50	122.5	26.5	0.245	10.9	/	55
P _J -7	12	500	60	137.5	29.5	0.275	0	50	90
P _J -8	14	500	80	145	29.5	0.290	-5.5	40	85

注: ①试验用 PAM 系当日开袋之新样品。②减水率的负值表示无减水作用, 而需加水的数量。

3.3 PAM 改性水泥砂浆的力学性能

按照 GB/T1767-1999 规定成型试件, 分别按如下 3 种方式进行养护: A 为按国标水中养生; B 为先水中养生 7d (4d) 再于同样温度条件下空气中养生 21d

(3d); C 为全部干养生, 在 7、28d 龄期分别测定其力学强度。测定结果见表 5、表 6。

表 5 PAM 水泥砂浆力学性能 (7d 龄期)

Tab 5 Mechanical property of PAM modifying cement mortar (7days)

编号	聚灰比 / %	水灰比	减水率 / %	养护方式	抗压强度 / MPa	抗折强度 / MPa	压折比
P _S -1	0	0.5	0	A	44.0	6.85	6.42
P _S -2 ^I	2	0.5	0	C	25.5	5.50	4.64
P _S -2 ^{II}	2	0.645	-29.0	C	21.4	4.45	4.81
P _S -3	4	0.5	0	C	33.0	7.53	4.38
P _S -4 ^I	6	0.5	0	C	34.4	7.55	4.56
P _S -4 ^{II}	6	0.482	3.6	C	34.5	8.3	4.16
P _S -5 ^I	8	0.5	0	C	34.7	8.33	4.17
P _S -5 ^{II}	8	0.464	7.3	C	40.2	10.17	3.95
P _S -6	10	0.446	10.9	A	40.8	9.33	4.37
				B	42.1	8.58	4.91
				C	42.0	8.62	4.87
P _S -7	12	0.5	0	A	37.0	9.05	4.09
				B	35.7	8.68	4.11
				C	35.9	8.40	4.27
P _S -8	14	0.528	-5.5	A	33.4	8.74	3.82
				B	33.8	8.18	4.13
				C	32.5	7.73	4.20

表 6 PAM 水泥砂浆力学性能 (28d 龄期)

Tab 6 Mechanical property of PAM modifying cement mortar (28days)

编号	聚灰比 / %	水灰比	减水率 / %	养护方式	抗压强度 / MPa	抗折强度 / MPa	压折比
P _S -4 ^{II}	6	0.482	3.6	A	45.0	10.42	4.32
				B	48.3	8.92	5.41
				C	46.7	7.98	5.85
P _S -5 ^{II}	8	0.464	7.3	A	52	12.45	4.18
				B	54.1	10.37	5.22
				C	53.4	9.45	5.65
P _S -6	10	0.446	10.9	A	52.9	10.87	4.87
				B	56.5	8.57	6.59
				C	53.0	9.85	5.38

由表 5、表 6 可以得出如下结论:

(1) PAM 水泥砂浆的强度是随龄期的增长而增长的, 且 PAM 掺入后减水与不减水砂浆的强度随 PAM 掺量变化发展的规律是一致的。

(2) 从抗折强度考察, 养生条件对 PAM 水泥砂浆强度的影响规律为: 水中养生强度最高, 其次为先水中养生后空气中干养生, 最后为全部空气中干养生。

(3) PAM 水泥砂浆的强度是随着 PAM 掺量的增加而先增加后减少的, 但 28d 的抗压强度有点反常, 抗压强度随 PAM 掺量增加而增加, 可能是试验误差造成。

(4) PAM 砂浆的压折比是随着 PAM 掺量的增加而减少的, 说明 PAM 可以降低水泥砂浆的脆性, 增加其柔性。

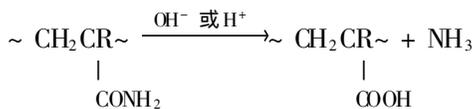
4 机理分析

4.1 PAM 对水泥净浆性能影响机理分析

综合表 3 和表 4 的试验结果, 可以看出 PAM 水泥净浆在达到同样稠度的条件下, 存放过久的 PAM 掺量要比新开封的 PAM 掺量大的多。这主要是由于室内潮湿, 未密封保存, PAM 吸潮发生降解, 分子量降低, 导致使用效果下降的原因。之所以 PAM 水泥净浆在高速搅拌方式下流动性变好, 主要是因为 PAM 水溶液为假塑性流体^[1], 在高剪切率情况下剪切变稀的原因所致。表 4 表明随 PAM 掺量的增加, 水泥浆的流动性首先减弱后增大再减小, 这主要由于 PAM 与水 and 水泥一起搅拌后, 发生一系列物理化学作用而造成的。流动性的变化, 是由于 PAM 溶解吸水过程 and 在水泥颗粒周围形成胶乳润滑两种过程此消彼长, 相互作用的结果。可以看出, 不管是从施工工艺要求的流动性方面, 还是从经济方面考虑, PAM 掺量大于 10% 是不可取的; 初凝时间在 PAM 掺量小于 8% 时稍有延缓, 是由于 PAM 溶解吸水形成胶膜包裹于水泥颗粒表面, 切断了水泥初期水化的水源。PAM 掺量大于 8% 时, 随着浓度(掺量)的增大, PAM 自身及其他物质分子间形成氢键而桥联, 生成絮团而絮凝, 导致 PAM 水泥浆体凝结时间迅速缩短。显然, PAM 掺量过大不单单是不经济的问题, 它还会导致水泥凝结过快, 无法满足正常的要求。

4.2 PAM 对水泥砂浆性能影响机理分析

综合表 5 和表 6 的试验结果可以看出, PAM 的掺入虽然导致水泥砂浆抗压强度下降, 但其抗折强度大幅提高, 压折比大幅降低。说明 PAM 对水泥砂浆的降脆增柔作用非常明显, 这与 PAM 超凡的胶粘性能和絮凝性能是分不开的。PAM 分子链上的侧基为活泼的酰氨基, 它能发生多种化学反应。当 PAM 掺入水泥砂浆中后, 其酰氨基水解而转化为含有羧基的聚合物, 叫部分水解的聚丙烯酰胺。其反应式如下



水解 PAM 会同溶液中的多种金属阳离子相互作用, 如在含多价离子 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的水泥浆体系中, 这些相互作用通常导致生成粘稠的凝胶, 从胶状颗粒到均匀橡胶状固体, 橡胶状固体密实填充于水泥砂浆孔隙之中起到一个柔性填充和柔性加筋的作用, 改善了水泥砂浆硬化体的物理组织结构, 缓解内应力, 减少微裂纹的产生, 从而增强了 PAM 改性水泥砂浆的致密性, 在宏观上就表现为 PAM 改性水泥砂浆的柔韧性和抗折强度的大幅提高。但是, 由试验结果可以看出, PAM 的掺量并不是越高越好, 具有一个最佳掺量 8%, 当掺量超过 8% 时, 反应所生成的橡胶状物质体积超过砂浆孔隙体积, 破坏了砂浆水化形成的骨架体系, 从而使其抗折强度有所下降。

5 结语

(1) PAM 掺量对水泥净浆的流动性及凝结时间均有显著影响。

(2) PAM 的加入, 使水泥砂浆微观结构发生变化, 其掺量对水泥砂浆的抗折强度和柔韧性均有显著影响。PAM 的掺量不宜过高也不宜过少, 具有一个最佳掺量 8%。

(3) 许多研究认为聚合物改性混凝土的养护要先湿养护后干养护, 但本次试验结果却表明, PAM 改性水泥砂浆水养的强度最高, 故聚合物改性混凝土(砂浆)的养护标准还需要进一步探讨。

参考文献:

- [1] 严瑞. 水溶性高分子 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] GB/T 1346-2001, 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法 [S].
- [3] GB/T 17671-1999, 水泥胶砂强度检验方法 [S].
- [4] 冯乃谦. 实用混凝土大全 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [5] 段志华, 等. 聚丙烯纤维混凝土或砂浆的施工及力学性能 [J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23 (2): 93-95.
- [6] 孙家瑛. 聚丙烯纤维对高性能混凝土抗折强度、抗冲击性能影响研究 [J]. 混凝土, 1999 (6): 19-21.
- [7] 戴剑峰, 等. 聚合物水泥混凝土的制备 [J]. 甘肃工业大学学报, 2001, 27 (2): 85-88.
- [8] 沈家洪, 等. 聚合物水泥砂浆消泡剂选择 [J]. 铁道物资科学管理, 1997, 15 (6): 27-28.