

学校编码: 10384  
学号: X2012193031

分类号\_密级  
UDC

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

盾构管片混凝土外加剂的研发与应用

The Research and Application of Concrete

Admixture for Shield Segment

尹峻

指导教师姓名: 李 磊 教 授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2016 年 12 月

论文答辩时间: 2016 年 12 月

学位授予日期:        年    月

答辩委员会主席:

评阅人:

2016 年 12 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

随着我国城市化水平的不断提高，城市交通拥堵问题日益突出，地铁的修建逐渐成为城市发展趋势。目前国内外运用最为广泛的地铁施工方法是盾构施工法，而盾构管片作为盾构施工的主要装配构件，其质量直接关系到隧道的整体质量和安全。目前国内最常用的盾构管片是预制混凝土管片，预制混凝土管片常采用聚羧酸系减水剂。国内常规的聚羧酸减水剂存在振捣时间较长、混凝土收面时间较长等问题，国外公司生产的早强型聚羧酸系减水剂性能良好，但是价格昂贵。因此，开发出性能优良、价格合理的早强型聚羧酸减水剂，具有重要的意义。

本文在聚羧酸分子结构可设计的基础上，通过合成条件优化方法开发一种性能优异的早强型聚羧酸减水剂母液（以下简称 V21 工艺），并通过中试，大试放大实验、科之杰公司材料和客户端材料混凝土性能测试，对其性能进行验证，同时通过对早强、促凝、引气类助剂的筛选，优化复配配方，最终确定适用于地铁盾构管片生产用的早强型聚羧酸减水剂产品（以下简称 P-DS）。本课题主要研究的内容和成果包括以下几个方面：

（1）通过系列的单因素合成实验及常温工艺调整实验，优选出 V21 工艺，并进行中试和大试。将生产样品与筛选后的参考样品 SK-1 对比实验表明：V21 工艺样品的减水率，促凝效果较 SK-1 略长，早期抗压强度值比 SK-1 略低，混凝土状态较 SK-1 略硬。

（2）对市场上常用的速凝剂、促凝剂、早强剂、引气剂进行筛选，最终优选出能显著缩短收面时间的促凝剂 C2 和引气剂 Y1。

（3）采用科之杰公司材料对 Point-DS 分别进行常温试验和低温试验。常温试验结果表明，Point-DS 与 SK-1 相比，减水率较高，促凝效果较好，早期强度值与 SK-1 相当；低温试验结果表明，Point-DS 的减水率、抹面时间及拌制混凝土和易性等均与 SK-1 相当。

(4) 采用厦门 A 管片厂材料以及 B 管片厂材料分别进行混凝土实验，实验结果表明，Point-DS 的减水率、混凝土初凝时间、抗压强度值以及新拌混凝土和易性等，均与 SK-1 相当。

**关键词：**盾构管片；早强型聚羧酸减水剂；促凝剂；早期强度

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

With the expanding of city and enhancing of urbanization, the traffic congestion gradually stands out, and subway construction has gradually become the trend of city. For subway construction, shield construction is a widely used way. For shield construction, shield segment is the main assembly component, and its quality is directly related to the tunnel quality and safety. At present the most commonly applied shield segment is the precast concrete segment, which needs polycarboxylic acid type water-reducer. The common polycarboxylic acid type water-reducer in China has some problems, such as longer vibration time and longer setting time. Polycarboxylic acid type water-reducer produced by foreign companies, such as SK, BF, has better performance, while high in price. Therefore, it is urgently necessary to develop a polycarboxylic acid type water-reducer, which has excellent performance and low price.

Based on the designable of polycarboxylic acid in the molecular structure, synthesis optimization, blends with early strength agent, and an early strength polycarboxylic acid type water-reducer has been synthesized. (hereinafter using abbreviation V21 ). In this paper, pilot scale test, large scale test with different raw materials, are all made to verify its performance. The main research contents and the results including the following aspects:

(1) By a series of single factor tests and process adjustment test at room temperature, V21 is selected out. The water reducing effect, setting time and early compressive strength of samples which applying V21, are all equivalent to the samples applying SK-1

(2) Applying to pilot scale test, the water reducing effect, setting time and early compressive strength of V21 samples, are all equivalent to the SK-1 samples.

(3) Using the plant materials, large scale tests are applied at room temperature and low temperature, respectively. Compared to SK-1 samples at room temperature, Point-DS have better water reducing effect, shorter setting time, and the early compressive strength is equivalent to SK-1 samples. At low temperature, concrete performance of Point-DS, such as reducing effect, setting time and concrete workability, are all equivalent to the SK-1 samples.

(4) Large scale tests are applied using A materials and B materials, respectively. The test result shows that at room temperature, the water reducing effect, setting time, early compressive strength and concrete workability of Point-DS, are all equivalent to the SK-1 samples.

**Key Words:**Shield Segment; Early Strength Polycarboxylic Acid Type Water-reducer; Set Accelerating Admixture; Early Compressive Strength

厦门大学博硕士学位论文摘要库



目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 研究背景及意义 .....	1
1.2 国内外研究动态 .....	2
1.3 主要研究内容 .....	7
<b>第二章 盾构管片混凝土外加剂的设计</b> .....	9
2.1 设计思路与方法 .....	9
2.2 原材料 .....	10
2.3 试验方法及仪器 .....	12
2.4 本章小结 .....	15
<b>第三章 盾构管片混凝土外加剂的实验室研究</b> .....	16
3.1 目标产品和目标母液确定 .....	16
3.2 合成小试研究 .....	26
3.3 中试研究 .....	35
3.4 本章小结 .....	38
<b>第四章 盾构管片混凝土外加剂的工业化研究</b> .....	39
4.1 实验室内研究 .....	39
4.2 A 管片厂研究 .....	43
4.3 B 管片厂试验 .....	46
4.4 性价比分析 .....	47
4.5 本章小结 .....	47
<b>第五章 结论与展望</b> .....	49
5.1 结论 .....	49
5.2 展望 .....	50
<b>参考文献</b> .....	51
<b>致谢</b> .....	53

**CONTENTS**

<b>Chapter 1 Exordium</b> .....	<b>1</b>
1.1 Research Background and Significance .....	1
1.2 Research Trends in the World .....	2
1.3 Main Research Contents .....	7
<b>Chapter 2 Design of Concrete Admixture for Shield Segment</b> .....	<b>9</b>
2.1 Design Idea and Method .....	9
2.2 Raw Materials .....	10
2.3 Test Method and Equipment .....	12
2.4 Summary of This Chapter .....	15
<b>Chapter 3 Laboratory Studies of Concrete Admixture for Shield Segment</b> .....	<b>16</b>
3.1 Determine the target product and mother liquor .....	16
3.2 Small-scale Study .....	26
3.3 Pilot-Scale Study .....	36
3.4 Summary of This Chapter .....	38
<b>Chapter 4 Industrial Research of Concrete Admixture for Shield Segment</b> .....	<b>40</b>
4.1 Research in the Factory .....	40
4.2 Research in A segment Factory .....	44
4.3 Research in B segment Factory .....	47
4.4 Summary of This Chapter .....	48
4.5 Summary of This Chapter .....	49
<b>Chapter 5 Conclusion and Prospect</b> .....	<b>50</b>
5.1 Conclusion .....	50
5.2 Prospect .....	51
<b>References</b> .....	<b>52</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>54</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 研究背景及意义

城市化水平的不断提高，使得我国人口数量不断增加，而膨胀的城市人口又给城市交通带来了巨大的压力。伴随着城市化的发展，交通拥堵问题日益突出，严重制约了城市的发展。纵观世界各国大中城市的发展历程，开发、利用城市地下空间成为解决城市交通拥堵、节约资源、保护环境的发展方向之一，也是实现城市立体化、可持续发展的重要途径之一。合理开发利用城市地下空间已成为发展趋势，并成为衡量一座城市现代化的重要标志之一。与其他交通工具相比，城市地下铁路具有运量大、速度快、减少地面噪音、节约土地等优点，逐渐成为各大城市建设热点。因此，对城市地铁隧道建设技术的研究及改进也成为研究热点及重点。

采用盾构法修建地铁隧道，是目前国内外运用最为广泛的一种方法。盾构法是一种全机械化的施工方法，其原理是通过盾构机在地层中的不断推进，盾构外壳与管片支撑四周围岩，防止围岩塌陷，同时盾构机开挖面前方不断切削土体，通过后面机械将渣土排出，不断循环的一个过程。盾构法修建地铁隧道具有如下几个优点：

- (1) 盾构施工的机械化程度高，施工速度快；
- (2) 盾构施工主要是地下施工，对地上建筑物以及环境的影响较小；
- (3) 盾构施工不受季节、雨水天气的影响，施工噪音小；
- (4) 盾构施工穿越河道时不影响航运；
- (5) 盾构施工在松软土层具有较高的经济优越性。

作为盾构施工的主要装配构件，盾构管片可以说是隧道的最外层屏障，其承担着抵抗土层压力、地下水压力以及一些特殊荷载的作用。盾构管片是盾构法隧道的永久衬砌结构，因此，盾构管片的质量直接关系到隧道的整体质量和安全，影响到隧道的防水性能和耐久性能。盾构隧道管片一般是在隧道的横断方向和纵断方向上通过螺栓接头，将由工厂制作的平板形或箱形管片拼装成环

形。按照材料的不同，盾构管片主要分为混凝土、铸铁、钢材管片三种。其中使用最为广泛的是预制混凝土管片。

从混凝土耐久性考虑，希望混凝土养护时间加长，以保证混凝土的强度；从经济性考虑，要求混凝土养护时间缩短，以加快模板周转速度，提高生产效率。两者综合考虑，具有早强效果的混凝土，即添加缓凝作用小且具有早强效果的外加剂成为较为合适的选择。但是一般的减水剂与早强剂的复合效果并不理想，具有早强作用的聚羧酸系减水剂成为解决此类问题的较为有效的选择之一。

目前，在实际使用过程中，国内的管片外加剂主要采用的是常规聚羧酸系减水剂，其存在振捣时间较长、混凝土收面时间较长等问题。国外一些外加剂公司开发的早强型聚羧酸系减水剂，具有凝结时间较短，早期强度较高等特点，但是价格较为昂贵。

为解决采用常规聚羧酸系减水剂存在的振捣时间长、混凝土收面时间长等问题，本课题通过对比试验，研发性价比较高的早强型聚羧酸系减水剂，以改善盾构管片混凝土性能。

## 1.2 国内外研究动态

聚羧酸减水剂的优点是可以把减水剂带入到分子结构及性能可设计阶段。理论而言，聚羧酸减水剂可以是直链状结构、梳状结构、多枝状结构或者是倒T形结构，不同分子结构的聚合物在应用时会表现出不同的性能特点<sup>[1]</sup>，分子结构参数包括：主链的类型；主链分子量及平均分子量；官能团种类；减水剂的离子电荷浓度；侧链长度、侧链接枝密度；憎水基团与亲水基团的比例等<sup>[2]</sup>。某种特定的功能可以通过分子结构设计而得以实现，比如说，运用于预制混凝土构件的早强型聚羧酸减水剂：预制混凝土结构，即使在寒冷天气和无蒸汽养护情况下，也可以提高超早期强度，这种作用主要取决于接枝聚酯的种类和长度，并使其充分发挥空间位阻的分散作用<sup>[3]</sup>。Yamada<sup>[4]</sup>研究表明：在相同掺量情况下，侧链长的聚羧酸减水剂具有高的分散性，但其流动性保持性能差，流动性损失大，导致混凝土凝结时间缩短。此外，大单体酯长链末端的烷基碳数越少，亲水性就越好，同样可以取得较好的早强效果<sup>[5-6]</sup>。

当然，有时候仅仅依靠早强型聚羧酸聚合物本身，还不能完全满足工程对于混凝土快速凝结和早期强度的要求，这就需要加入早强剂进行复配。在实际应用过程中，早强剂很少单独使用，一般都是与减水剂等组分按照一定的比例，复配构成复配型早强剂而应用。将聚羧酸减水剂与特定的早强组分复配后，可以进一步提高混凝土拌合物的早期强度值。此方法操作简便，见效速度快，更加适合在工程施工中应用。可见，复配型早强剂的发展研究，与减水剂的发展研究是密不可分的，也与整个外加剂的发展研究密切相关。

早强剂按化学成分可分为无机盐类、有机物类、复合型三大类<sup>[7]</sup>：

- (1) 无机盐类早强剂有：氯化物、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等；
- (2) 有机物类早强剂有：APK15、三异丙醇胺、乙酸钠、甲酸钙、草酸钙等；
- (3) 复合型早强剂是指有机与无机盐复合型的早强剂。典型代表是 APK15 与无机盐类的复合。

现有研究表明：传统无机盐类早强剂（如氯化钙、氯化钠等），与减水剂复配后可以提高其早期强度、缩短凝结时间，但同时会导致钢筋混凝土的腐蚀加速。其产生早强的机理主要为氯化物与水泥中的  $C_3A$  作用生成不溶于水的水化氯铝酸盐，并加速了水泥中的  $C_3A$  水化。生成的复盐增加了水泥浆中固相的比例，形成坚强的骨架，这有助于水泥石结构的形成。另外，由于氯化物多为易溶盐类，具有盐效应，可加大硅酸盐水泥熟料矿物的溶解度，加快水化反应的进程，进而加速水泥、混凝土的硬化。硝酸钙能加快水泥凝结时间，且抑制钢筋的腐蚀，但不适合在低温  $5^{\circ}\text{C}$  以下的操作；硝酸盐和亚硝酸盐混合物、铝酸钠同聚羧酸系减水剂的复合能够加速混凝土早期强度的发展，但是对混凝土后期强度（28 天）没有明显的影响。其中，铝酸钠是增加聚羧酸系减水剂早期强度的最有效的方法之一。

APK15 是有机物类早强剂的典型代表。APK15 对水泥水化作用的影响作用机理还不确定，一般认为，APK15 的早强作用是由于能促进  $C_3A$  的水化，在  $C_3A\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系中，它能加快钙矾石的生成，因而对混凝土早期强度发展有利。APK15 分子中因有 N 原子，它有一对未共用电子，很容易与金属离子形成共价键，发生络合，与金属离子形成较为稳定的络合物。这些络合物在溶液中形成了许多可溶区，从而提高了水化产物的扩散速率。由于络合物的形成，

这在水化初期必然会破坏熟料粒子表面形成的  $C_3A$  水化物及其他生成物（如硫铝酸钙），而使  $C_3A$ 、 $C_4AF$  溶解速率提高，与石膏的反应也会加快，迅速生成硫铝酸钙，并且使钙矾石与单硫酸型硫铝酸钙之间的转化速度加快。硫铝酸生成量增多，必然降低液相中  $Ca^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  的浓度，进一步可以促进  $C_3S$  水化。但是在人们的应用经验中，APK15 早强剂早强效果一直不是很好，并且掺量极微，不好控制，掺量过多时会造成混凝土严重缓凝和混凝土强度下降。

国内外学者对复合型早强剂都做了大量的研究试验，发现复合型早强剂可以得到比单独组分早强剂更为优良的早强效果。如果能正确选用早强剂品种、复合的比例、使用的掺量，并处于适宜的使用条件时，复合型早强剂的早期增强率，极有可能达到甚至超过各个组分单独使用时增强率的算术叠加。在相同的早期强度条件下，复合早强剂的总剂量可以小于单组分中的大剂量。基于上述技术特性，可以说复合型早强剂比单组份剂具有更加重要的技术、经济意义，是混凝土外加剂的一个重要的发展方向。复合型早强剂的典型是 APK15 与无机盐类的复合。W. Jury<sup>[8]</sup>采用聚羧酸减水剂与某些无机盐、APK15 等进行复配，在  $20^{\circ}C$  环境下自然养护 13h，混凝土的抗压强度值可以达到 20MPa 以上，实现了预制混凝土取消蒸汽养护。美国格雷斯公司<sup>[9]</sup>采用氨基改性的丙烯酸聚合物合成了具有高分散性能和高早强性能的多功能聚羧酸减水剂。

复配型早强减水剂的作用原理，一方面是在保障砂浆具有较高流动性的同时，通过减水剂降低水灰比，从而大幅降低了水泥石的孔隙率，提高了结构的致密度；另一方面，通过早强组分提高水泥水化速度，进而加快水化产物的生成。

目前，合成早强型聚羧酸减水剂主要分为两个步骤：第一步是聚羧酸的分子结构设计；第二步是接枝具有早强功能的官能团。

### （1）聚羧酸减水剂的分子结构设计

从理论上讲，聚羧酸减水剂可以是直链状结构、梳状结构、多枝状结构或者倒 T 形结构，不同分子结构的聚合物在应用时会表现出不同的性能特点，对聚羧酸减水剂分子特定的结构设计，使之具有早强性能；研究表明：由丙烯酸构成的聚羧酸聚合物结构中，聚乙烯侧链越长（EO 聚合度大于 100），主链越短，聚合物的亲水性越强，水泥水化不会受到延缓，即聚羧酸缓凝作用小，混凝土早期强度越高；此外，侧链间距也是影响早强性能的重要因素，早强型

聚羧酸减水剂侧链间距相比普通型减水剂大很多，目的是为了能更好的分散水泥颗粒，加速水化进程，加快混凝土的凝结硬化，提高混凝土的早期强度<sup>[10]</sup>。

## (2) 接枝具有早强作用的官能团

现有研究发现，一般含有磺酸基团、酰胺基团、烷基醇胺基团结构的聚羧酸减水剂，其早强性能优异。早强机理是主要催化作用，以促进水泥中铝酸三钙的水化，使得钙矾石更快的生成；研究人员通过酯化反应将烷基醇胺接枝到聚羧酸主链上，对比试验发现，与普通聚羧酸剂样品相比，其 1d 的强度增长效果明显，但后期强度基本持平。厦门建科院尝试将酰胺基团接枝到聚羧酸主链上，试验表明，混凝土早期强度得到大幅提高。

### 1.2.1 国外研究现状

近年来，瑞士西卡公司、德国巴斯夫公司、日本触媒公司等纷纷推出了具有早强性能的聚羧酸减水剂系列产品，如 Rheobuild3000FC、ViscoCrete、ADVA 等 152 种早强性能优异的产品。早强型聚羧酸减水剂应用于预制混凝土构件中，可以大幅提高混凝土的早期强度、加快模板周转速率、减少蒸养时间（或者免蒸养）<sup>[11]</sup>。

意大利 T.Cerulli 等人采用甲氧基聚乙二醇、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸聚合，生成了分子量大于 15000 的早强型聚羧酸高效减水剂。掺加此种减水剂的混凝土，在 13 减条件下养护 14h，其抗压强度可以达到 30MPa 左右，这实现了在室温 20 这下，用较少的蒸养时间，生产预制混凝土构件的可能<sup>[12-14]</sup>。

意大利马贝公司生产的聚羧酸系减水剂，可以缩短水泥水化的诱导期，改变早期水泥水化产物的结构形态、稳定性，加速水泥砂浆的凝结硬化，可用于阻止骨料颗粒的变形和团聚。与普通减水剂相比，此种早强型聚羧酸减水剂主链较短、侧链较长。分子的结构呈倒 T 形，侧链的长度远大于主链的长度，侧链之间的距离比普通减水剂的短侧链间距增大，特定的分子结构设计不仅具有很强的分散颗粒效果，超长的聚氧乙烯侧链还可以让释放出的水分子接触到水泥颗粒，以保证水泥的正常水化。

美国某专利开发一种通过改性丙烯酸聚合物与链烷醇胺、某些无机盐、和乙二胺的环氧化合物复配的外加剂，掺量为胶凝材料的为 0.43%、水胶比为 0.37、初始坍落度 180mm 左右，在正常室温 20 在左右下，常温养护 13h，混

凝土抗压强度达到 20MPa 以上，应用于预制混凝土构件生产时完全取消蒸养成为可能<sup>[8]</sup>。

2007 年西卡公司 Danzinger 发明了一种新的聚羧酸系减水剂，其主要特征是聚合物分子结构中含有阴离子羧基、非离子聚氧乙烯基和阳离子酰胺多胺基团，属于两性聚羧酸系共聚物，由含有烯炔的酰胺化聚氧乙烯化合物、丙烯酸及其盐和聚乙二醇丙烯酸酯共聚物而成。这种两性聚羧酸系共聚物的性能特点是能够降低混凝土的粘度，早强效果好，并且其分散能力随着时间增长而增加，坍落度保持能力优异<sup>[15-16]</sup>。

2010 年，A.I.Vovkt 合成了一种超早强减水剂，掺量占胶凝材料 0.2%左右，与促凝剂共同使用，可以大大提高混凝土早期强度，在保证生产的混凝土构件脱模强度不小于 20MPa 前提下，实现了预制构件厂一天三班制，且构件外观平滑美观。

### 1.2.2 国内研究现状

相比国外，我国在聚羧酸减水剂的研发应用方面起步较晚，还需亟待开展起来，目前国内一些学者在这方面的研究主要有：孙振平、孙栀子<sup>[17]</sup>等人采用水溶液聚合物方法，用自制的酯化大单体聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯磺酸钠、甲基丙烯酸等合成了一种超早强聚羧酸系减水剂，PC-A 型；试验结果表明，与普通减水剂相比，超早强聚羧酸减水剂 PC-A 能明显加快水泥早期水化速率、将水泥浆体放热峰曲线提前，峰值增高、具有良好的早强性能，在预制混凝土管桩具有良好的效果。

陆加越<sup>[18]</sup>等人尝试用不饱和醇，通过开环聚合加成环氧乙烷反应生成聚醚大单体，通过此大单体合成长侧链型“梳子状”的聚羧酸高效减水剂。试验结果表明：该减水剂具有很强的分散性能、保坍性能、且混凝土早期强度不受影响，合成过程简单、环保。

张瑞艳<sup>[19]</sup>采用丙烯酸、甲基烯丙基磺酸钠和甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯大单体合成了系列酸脂比较高的聚羧酸系减水剂产品。其具体合成方法是：向四口烧瓶中加入 b 份甲基烯丙基磺酸钠和 m 份水，通入 N<sub>2</sub>，搅拌并升温到 60 拌左右，加入 a 份丙烯酸及 c 份甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯溶液，滴入 n 份引发剂过



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.