

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 28/02

C04B 24/24

C04B 18/04 C04B 14/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92108834.5

[45]授权公告日 2000 年 4 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1051751C

[22]申请日 1992.6.24 [24]颁证日 2000.1.15

[21]申请号 92108834.5

[30]优先权

[32]1991.6.25 [33]JP [31]153223/1991

[32]1992.6.2 [33]JP [31]141387/1992

[73]专利权人 日本国土开发株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 竹下治之 佐原晴也

星野昭平 庄司芳之

[56]参考文献

DE3913518A 1990.10.31 CO4B24/04

EP0115955A 1984.8.15 CO4B13/24

EP0115955A 1984.8.15 CO4B13/24

EP0530768A 1991.9.3 CO4B24/02

JP3-237049 1991.10.22 CO4B28/04

JP3045544A 1991.2.27 CO4B28/02

JP4240144A 1992.8.27 CO4B28/04

JP57209866A 1982.12.23 CO4B13/24

JP60260453A 1985.12.23 CO4B24/26

US4707187A 1987.11.17 CO4B22/08

US4707188A 1987.11.17 CO4B24/38

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

审查员 余仲儒

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 混凝土组合物

[57]摘要

一种混凝土组合物,该组合物具有优异的流动性和填充性,并且由该组合物可 以在不采用振动密实的条件下制成具有高质量和耐久性以及极好的抗冻融性的混凝土结构。该混凝土组合物含有水泥、水、骨料、至少一种选自减水剂、引气剂、引气减水剂和超塑化剂的外加剂,以及至少一种粘度改进剂,该粘度改进剂包括低泡纤维素类粘度改进剂,该改进剂在特定量具有特定粘度和低粘度 丙烯酸粘度改进剂,该改进剂在特定量具有特定粘度。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1.一种混凝土组合物，每 1 米³所述水泥组合物中包括，

250-450 kg 水泥

1600-1900kg 骨料

160-195 kg 水

0.05-2.1 kg 至少一种粘度改进剂

5-20 升 至少一种选自减水剂、引气减水剂和超塑化剂
的混合物，以及

5-800 g 引气剂，

所述粘度改进剂包括：

具有低泡沫特性的纤维素类粘度改进剂，

它在 1%水溶液中显示的粘度为 100 至 10,000 厘泊；以及

具有低粘度的丙烯酸类粘度改进剂，

它在 4%盐水溶液中浓度为 0.5%时显示的粘度为 5 至 100 厘泊。

2.按照权利要求 1 的混凝土组合物，该混凝土组合物具有 45 至 80cm 的坍落流动值。

3.按照权利要求 1 的混凝土组合物，其中，所述纤维素类粘度改进剂在 1%水溶液中显示的粘度为 500 至 6000 厘泊。

4.按照权利要求 1 的混凝土组合物，其中，所述丙烯酸类粘度改进剂在 4%盐水溶液中的浓度为 0.5%时显示的粘度为 20 至 50 厘泊。

5.按照权利要求 1 的混凝土组合物，其中，所述丙烯酸类粘度改进剂为一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与磺烷基丙烯酰胺的共聚物，以丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺为基计，该共聚物含有 2 摩尔

%或更多的磺烷基丙烯酰胺单体。

6.按照权利要求 1 的混凝土组合物, 其中, 所述纤维素类粘度改进剂是羟乙基纤维素。

7.按照权利要求 6 的混凝土组合物, 其中, 所述羟乙基纤维素在 0.2%水溶液中显示的表面张力为 58 至 68 达因/厘米。

8.按照权利要求 6 的混凝土组合物, 其中, 所述羟乙基纤维素具有 1.5 至 4.0 摩尔的羟乙基取代。

9.按照权利要求 1 的混凝土组合物, 其中, 它还进一步含有至少一种选自高炉矿渣粉末, 膨胀剂, 粉煤灰, 硅粉以及天然材料粉末的材料。

10.按照权利要求 1 的混凝土组合物, 其中, 所述引气剂是脂肪酸皂类或树脂酸皂类。

11.按照权利要求 1 的混凝土组合物, 其中, 以水泥为基计, 所述粘度改进剂的总量为 0.02-0.5 重量%。

12.按照权利要求 1 的混凝土组合物, 其中, 以水为基计, 所述粘度改进剂的总量为 0.1-1.0 重量%。

说明书

混凝土组合物

本发明涉及一种混凝土组合物，更详细地说涉及一种具有高流动性和填充性的混凝土组合物，并且由该组合物可以在不采用振动密实的条件下制成具有高质量和耐久性以及极好的抗冻融性的混凝土结构。

通常情况下，混凝土组合物是通过将水泥和水，以及（如果需要）引气剂、减水剂等加入骨料如砾石或砂子并通过搅拌混合该混合物制备的。在使用具有这种组份的混凝土组合物制造混凝土结构、特别是复杂的结构时，为了进行充分的灌筑和使混凝土组合物密实必然使用振捣器或捣棒以便让混凝土组合物充满结构的所有角落。然而，在目前，由于非常缺乏有经验的工人、消除或减少体力劳动等因素的影响，使我们难以完成充分的灌筑和混凝土组合物的密实。

有一种混凝土组合物的应用正在不断增加，该组合物具有改进的流动性并且是通过在混凝土组合物中增加单位水量或加入超塑化剂或减水剂制备的，以便改进施工取消浇注和密实步骤。但是，在如上所述的改进混凝土组合物流动性的情况下，容易发生材料分离（骨料和水泥浆分离和／或骨料下沉），使该混凝土组合物制成的结构的质量如均匀性受到影响。在该混凝土组合物中也容易发生泌水，并且泌出的水集中在骨料、钢筋等的下部区域。水借助泌水通路从外部出入并使钢筋生锈，从而降低该混凝土结构的耐久性。

因此，人们非常希望研制一种混凝土组合物，由该组合物可以制成高质量和耐久性好的混凝土结构而不受工人技术水平和／或所采用的工艺的影响，现在，已经有人使用含有水溶性聚合物的粘度改进剂

研制成了多种具有良好配合的流动性和抗材料分离性的混凝土组合物，该组合物的灌筑在不采用振动密实的条件下完成。

这种混凝土组合物的一個实例是本发明的发明人研制的一种混凝土组合物（日本公开公报平 3 - 4 5 5 4 4 (4 5 5 4 4 / 1 9 9 1) ）。该混凝土组合物含有一种纤维素或丙烯酸类的粘度改进剂和超塑化剂，并且具有 45-80cm 坍落流动值，因此具有较高的流动性和抗材料分离性，可以在不进行振动密实条件下充分地实现密实灌筑。由于该粘度改进剂可以增加混凝土组合物中的空气含量、降低混凝土结构的强度（这是由于上述类型的粘度改进剂的发泡特性所引起的），所以该混凝土组合物还含有一种消泡剂，以破坏由粘度改进剂形成的较大气泡，同时还含有一种能形成较小气泡的引气剂。总的来说，结果是 3 - 6 % 体积的空气以尽可能小的气泡的形式被引入混凝土组合物，由于这些空气的存在硬化混凝土的抗冻融性得到改善。

现在，我们已经研究发现，含有消泡剂上述混凝土组合物存在以下缺点：

如表 1 所见，由本发明的发明人所进行的上述混凝土组合物实验的结果表明，消泡剂的作用持续一段时间以致刚刚制备好的混凝土组合物中的空气含量与硬化后的该混凝土组合物中的空气含量完全不同。因此，很难将硬化混凝土中所含的空气含量精确地调至能满足抗冻融性的特选空气含量范围，即 3 - 6 %（体积）。

表 1

常规混凝土中的空气含量与抗冻融性能之间的关系

常规混凝土中的空气含量(体积%)*1)					抗冻融性
刚制备好	15分钟后	30分钟后	50分钟后	硬化后	
6.0	4.1	-	-	3.7	好
7.5	5.4	-	-	3.2	好
11.0	8.6	6.2	-	5.4	好
10.5	7.4	6.8	5.8	5.3	好

*1) 所含的粘度改进剂: 甲基纤维素

(以水为基准, 0.3重量%)

所含的消泡剂: 极性有机组合物

(以水为基准0.03~0.05重量%)

可以从表 2 看出, 该表 2 表示本发明者进行的另一实验结果, 消泡剂甚至破坏由引气剂生成的小气泡, 并在改进混凝土结构的抗冻融性方面具有坏影响。

表 2

硬化之后混凝土结构中的空气含量，气泡的比表面和气泡间隔系数的关系

	硬化之后混凝土结构 中的气泡含量(体积%)	气泡的比表面 ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$)	气泡间隔 系数(μm)
含有消泡剂的高流动性混凝土混合物*2)	3.7	156	367
	5.8	164	322
常规混凝土混合物*3)	4.0	250	221
	4.7	259	231

*2) 所含的粘度改善剂：甲基纤维素

(以水为基准0.3重量%)

所含的消泡剂：一种极性有机组合物

(以水为基准0.03~0.05重量%)

*3) 这些组合物不含任何粘度改进剂或消泡剂

从表 2 可以发现，由上述具有高流动性的、含有粘度改进剂和消泡剂的混凝土组合物制造的混凝土结构，与那些常规的，即不含粘度改进剂也不含消泡剂的混凝土组合物制造的混凝土结构相比（即使这些结构具有类似的空气含量），该发明具有较小的气泡比表面积和较大的气泡间隔系数，这是因为消泡剂甚至破坏由引气剂生成的小气泡。

作为对上述情况进行研究的结果，本发明者发现通过使用特定量的具有特定性能的纤维素类的粘度改进剂和/或具有特定性能的丙烯酸类粘度改进剂，就能够避免上述缺点。

本发明的一个目的是基本上排除现有技术中存在的这些缺陷或缺点，并提供一种具有较好的流动性和抗材料分离性的混凝土组合物，并由此能够制造具有优异的抗冻融性的混凝土结构。

本发明的另一个目的在于，按照本发明通过提供一种混凝土组合物，该组合物含有水泥，水，骨料，至少一种选自减水剂，引气剂，引气减水剂和超塑化剂的外加剂，以及至少一种粘度改进剂，该粘度改进剂包括具有低泡特性的纤维素类粘度改进剂，该粘度改进剂在 1 % 水溶液中所显示的粘度为 1 0 0 ~ 1 0,0 0 0 厘泊，作为一种纤维素类粘度改进剂和低粘度的丙烯酸类粘度改进剂，该粘度改性剂在 4 % 盐水溶液中浓度为 0.5 % 时所显示的粘度为 5 - 1 0 0 厘泊，作为一种丙烯酸类粘度改进剂，粘度改进剂的总量为 0 . 0 2 - 0 . 5 %（重量）（以水泥为基）并具有好的流动性和抗材料分离性。

根据本发明，由于使用了特定量的特定粘度改进剂，能够预防混凝土组合物中引入过量空气，并且不损害需要的流动性和抗材料分离性，因此，可以不使用任何消泡剂。

在附图中：

图 1 为一种用于测量流动性的 L - 型装置，表示填充样品之后的状态；

图 2 为一种用于测量流动性的 L - 型装置，表示拉出隔板之后的状态；

图 3 为一种用于测量填充特性的箱式装置，表示拉开滑板之后的状态；

图 4 为一种用于测量填充特性的箱式装置，表示填充样品之后的状态；

本发明的要点在于，容易并可靠地使硬化后的混凝土组合物中含有 3 - 6 % (体积) 的空气 (以硬化的混凝土组合物为基)，该空气含量是改善混凝土结构的抗冻融性所需要的，制造该结构的混凝土组合物含有粘度改进剂和至少一种减水剂，引气减水剂，超塑化剂和引气剂，不含任何消泡剂，但含有特定量的具有低泡特性，显示特定粘度的纤维素类粘度改进剂和 / 或具有在特定量时显示特定粘度的、低粘度丙烯酸类粘度改进剂 (如上所述)，以保证足够好的流动性和抗材料分离性。

在水溶液中和比例为 1 % 时具有低泡沫性能的纤维素类粘度改进剂的粘度 (简化为纤维素类粘度改进剂的粘度)，以及在 4 % 盐水溶液中的比例为 0 . 5 % 时具有低粘度的丙烯酸类粘度改进剂的粘度 (简化为丙烯酸类粘度改进剂粘度)，是用布鲁克氏 (Brookfield) 粘度计测定。

纤维素类粘度改进剂的粘度为 1 0 0 至 1 0, 0 0 0 厘泊 (cp)，较好的是 5 0 0 至 6, 0 0 0 厘泊，而特别好的是 7 0 0 ~ 5, 0 0 0

厘泊。如果粘度小于 1 0 0 厘泊，不能达到抑制骨料沉降所需要的粘度，如果粘度大于 1 0 0 0 0，该粘度改进剂具有太高的发泡性能因此需要控制空气含量的消泡剂。因此，在本发明中粘度被定义在 100 至 1 0 0 0 0 厘泊范围。

用于本发明的纤维素类粘度改进剂含有羟乙基纤维素，羟乙基甲基纤维素和/或羟乙基乙基纤维素，而较好的是具有较低的泡沫性能的羟乙基纤维素。

具有低泡沫性能的羟乙基纤维素，其在水溶液中的比例为 1 % 时所显示的粘度为 1 0 0 至 1 0 0 0 0 厘泊，较好的是在水溶液中的比例为 0 . 2 % 时所显示的表面张力为 5 8 至 6 8 达因/厘米。由于表面张力越大则泡沫特性越低，所以最好是使用具有大表面张力的羟乙基纤维素。具有低泡沫特性的羟乙基纤维素，在水溶液中的比例为 1 % 时其粘度为 1 0 0 至 1 0 0 0 0 厘泊，最好具有 1 . 5 - 4 . 0 羟乙基摩尔取代 (M S)，其意思是，取代每单位葡萄糖的环氧乙烷的摩尔数，因为羟乙基取代摩尔数小于 1 . 5 的羟乙基纤维素为劣溶性，而大于 4 . 0 的难以找到。

丙烯酸类粘度改进剂的粘度为 5 至 1 0 0 厘泊，比较好的是 2 0 至 5 0 厘泊。如果粘度小于 5 厘泊时，不能达到抑制骨料沉降所需要的粘度，如果粘度大于 1 0 0 厘泊时，该粘度改进剂具有太高的泡沫特性，因此，在本发明中粘度范围被规定在 5 至 1 0 0 厘泊。

用于本发明的丙烯酸类粘度改进剂含有聚丙烯酰胺，聚甲基丙烯酰胺或者是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与丙烯酸、乙烯基磺酸、2 - 丙烯酰氨基 - 2 - 甲基丙磺酸或 2 - 丙烯酰氨基丙磺酸的共聚物，优选含有一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与磺烷基丙烯酰胺的共聚物，该共

聚物含有 2 摩尔%或更多的磺烷基丙烯酰胺单体（以丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺单体为基），因为该共聚物易于分散，所以可以进一步降低每单位体积混凝土中的水含量。

这些粘度改进剂中的每一种都可以被单独使用、或者以两种或两种以上的混合物的形式使用。

纤维素类和丙烯酸类粘度改进剂可以一起使用。在这种情况下，纤维素类与丙烯酸类的比例优选在 1 : 1 至 5 : 1 之间。

这些粘度改进剂用于确保混凝土组合物的足够的流动性和抗材料分离性，以及以细小形式将空气引入组合物。如果粘度改进剂的加入量小于 0.02%（重量）（以水泥为基），获得的粘度不够，因此不能获得足够的抗骨料分离性。如果加入量超过 0.5%（重量），过量的空气被引入或者粘度太高以至于不能获得足够的流动性并使和易性降低。因此，在本发明中粘度改进剂的加入量被确定在 0.02 至 0.5%（重量）。以水为基，粘度改进剂的加入量为 0.1 至 1.0%（重量），优选 0.15 至 0.5%（重量）。例如，在水泥量为 300 kg/m^3 、水量为 180 kg/m^3 的情况下，粘度改进剂的加入量为 0.02 至 0.5%（重量）（以水泥为基），相当于以水为基，粘度改进剂的加入量为 0.033 至 0.833%（重量）。粘度改进剂的加入量取决于水泥和水的量。在水泥量多或水量少的情况下，粘度改进剂的加入量为上述范围内的较低值。

减水剂可以用于减少用水量，并改进和易性，它含有多元醇配合物，木素磺酸化合物和/或羟基羧酸盐。混凝土组合物中所含的减水剂量通常为 0.1 至 2.5%（重量），优选 0.2 至 0.5%（重量），均以水泥为基准。

一种引气减水剂，可用于以细小气泡形式引入空气，并减少用水量。它含有木素磺酸化合物，多元醇配合物和／或羟基羧酸盐。在混凝土组合物中所含的引气减水剂，通常为 0.1 至 1.5 %（重量）（以水泥为基），优选 0.2 至 0.5 %（重量）。

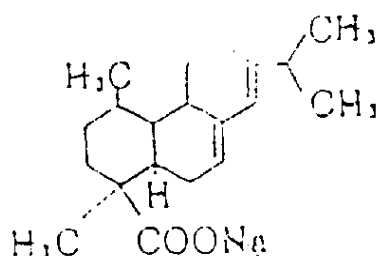
可以使用的超塑化剂含有三嗪类高缩聚化合物、密胺磺酸盐／甲醛缩合物系或聚羧酸盐系的衍生物，木素磺酸盐系的改性化合物、芳族氨基磺酸系的聚合物和／或萘磺酸盐／甲醛缩合物系的化合物，优选含有三嗪类高缩聚化合物。在混凝土组合物中所含有的超塑化剂量通常为以水泥为基 1 至 5 %（重量），优选 1.5 至 3 %（重量）。

在减水剂、引气减水剂和超塑化剂中，超塑化剂为特别优选使用的。

引气剂具有使引入的空气变细的功能，并含有在常规混凝土中使用的天然树脂酸类和／或表面活性剂类，例如烷基烯丙基磺酸化合物类的阴离子表面活性剂，天然树脂酸盐和／或硫酸盐类非离子型阴离子表面活性剂。通式 I 的一种脂肪酸皂类、阴离子表面活性剂



或通式 II 的树脂酸皂类表面活性剂



如 Vinsol[®]（由 YAMASO CHEMICAL Co., Ltd 生产），是特别优选的，因为它们具有极好的稳泡性，从而使刚制好的和硬化后的之间的空气

含量的差别很小，而且在引入较少空气的条件下获得了足够好的抗冻融性。由引气剂引入的空气量随所使用的骨料和粘度改进剂的种类和／或数量、温度、混合方法的不同而变化，因此，有必要通过试验混合控制引气剂的用量，以满足这些条件。适合的引气剂的用量，以水泥为基，通常为 0.002 至 0.2%（重量），优选 0.003 至 0.15%（重量）和／或每 m^3 混凝土组合物中 5 至 800 克，优选 10 至 500 克。

在本发明中，减水剂、引气减水剂、超塑化剂和引气剂中的至少一种被使用。优选的是除了引气剂外，使用减水剂、引气减水剂和超塑化剂中的至少一种。

用于本发明的水泥包括普通波特兰水泥、矿渣水泥、硅石水泥和／或粉煤灰水泥。另外还含有无机粉末如高炉矿渣或粉煤灰，和／或其它能发生火山灰反应的材料如石粉或硅灰。

一般来说，水泥的用量为 250 至 450 kg/m^3 混凝土组合物，优选 270 至 420 kg/m^3 混凝土组合物，特别优选 300 至 400 kg/m^3 混凝土组合物。

用于本发明的水包含淡水（plain water）如自来水、河水或湖水，也可以包含海水。

本发明的混凝土组合物还可以包含一种或多种选自高炉矿渣粉末、膨胀剂、粉煤灰、硅粉和天然材料粉末的物质。

为了不进行振动密实就可以制得高质量和耐久性的混凝土结构，混凝土组合物的坍落流动值需要在 45 至 80 cm 之间。如果坍落流动值低于 45 cm ，混凝土组合物的流动性太差，致使在施工中易于产生孔隙，因此不得不进行振动密实。如果坍落流动值大于 80 cm ，流动

性较高，但容易发生材料分离。上述范围内的坍落流动值是通过控制减水剂、引气减水剂、超塑化剂和引气剂中的至少一种的用量，以及在相应的上述范围内的粘度改进剂加入量而得到的。

从混凝土结构的强度和抗冻融性考虑，人们希望被引入的气泡的尺寸尽可能小。如果将粘度改进剂加入混凝土组合物，一般来说容易引入较大的气泡。在本发明的混凝土组合物中，使用了上述特定粘度改进剂以及引气剂（如果需要），所以大气泡不会被引入。此外，由于没有使用消泡剂，因此在养护过程中被引入的小气泡不会被破坏。因此，很容易将空气以特定量的小气泡形式引入混凝土组合物。

为了使硬化的混凝土组合物获得足够的抗冻融性，必须引入基于硬化混凝土组合物体积的 3 至 6 %（体积）的空气，因为如果空气含量低于 3 %（体积），则不能获得足够的抗冻融性，而如果空气含量超过 6 %（体积），则强度明显下降。通过加入基于水泥重量的 0.02 至 0.5 %（重量）的特定粘度改进剂可以获得该空气含量。引入的空气量随粘度改进剂的加入方法而变化。具体地说，当粘度改进剂以浆料形式加入含有水泥、骨料、水、减水剂、引气减水剂、超塑化剂和 / 或引气剂的混合物时，其空气含量小于粘度改进剂以粉末形式加入的情况。

按照本发明的混凝土组合物的代表性组合物为：

水泥	2 5 0 至 4 5 0	kg / m ³
骨料	1 6 0 0 至 1 9 0 0	kg / m ³
水	1 6 0 至 1 9 5	kg / m ³
纤维素类和 / 或	0 . 0 5 至 2 . 1	kg / m ³
丙烯酸类粘度改进剂		

超塑化剂 5至20 l/m^3

组合物的优选范围是：

骨料 1650至1850 kg/m³

水 165 至 190 kg/m³

纤维素类和/或 0.20 至 1.0 kg/m³

丙烯酸类粘度改进剂

超塑化剂 6 至 15 l/m^3 引气剂 10至500 g/m³

本发明的混凝土组合物可以按照传统方法制备，例如通过将水泥骨料、水、引气减水剂等引入新拌混凝土厂(freshly mixed concrete plant)，搅拌该混合物，然后向该混合物中加入具有低泡特性的纤维素类粘度改进剂和/或具有低粘度的丙烯酸类粘度改进剂，并搅拌混合来制备。另一方案是在工地，通过将上述粘度改进剂和一种超塑化剂的浆料加入常规混凝土(usual base concrete)制备该混凝土组合物。

实施例 1

根据表 3 所示的材料和表 4 所示的比例，并使用表 5 所示量的粘

度改进剂、引气减水剂、超塑化剂和引气剂，制备本发明的样品 1 和 2，并且测示其坍落度、空气含量以及其抗冻融性。测示结果示于表 6。

表 3
使用的材料

水 泥	普通波特兰水泥
细骨料	产自Sagami水系的河砂60%和自Ichihara的坑砂40%(比重2.55, FM*4) 2.50)
粗骨料	产自Shiroyama, Tsukui District, Kanagawa Prefecture的碎石(比重2.64, FM6.70)
粘度改进剂	羟乙基纤维素
引气减水剂	木素磺酸化合物多元醇配合物
超塑化剂	三嗪类的高缩聚化合物
引气剂	烷芳基磺酸化合物类的阴离子表面活性剂

*4) FM 意思是细度模数

表 4
混凝土的比例

粗骨料的最大尺寸 (mm)	20
坍落度 (cm)	12 ± 2.5
水-水泥比 (W/C) (%)	50.0
砂-粗骨料比 (s/a) (%)	50.7
水 (kg/m^3)	174
水泥 (kg/m^3)	348
细骨料 (kg/m^3)	875
粗骨料 (kg/m^3)	880

表 4 中示出的坍落度是用下面的试验得到。

坍落度试验：

将混凝土组合物填充在一个具有高度 30 cm，下端的内径为 20 cm 上端的内径为 30 cm 的坍落度筒中，用标准棒捣几次填至 $1/3$ 体积。将该筒垂直拉起，混凝土组合物流出，按照其柔软度该混凝土组合物摊开。测量刚灌注的混凝土组合物和沉降后的相同的混凝土之间的高度差作为坍落度 (cm)。

表5

本发明样品	量			
	粘度改进剂 (W × %)	引气减水剂 (C × %)	超塑化剂 (C × %)	引气剂 (C × %)
1	0.25	0.275	1.99	0.002
2	0.30	0.25	2.21	0.004

表6

本发明样品	空气含量(体积%)			抗冻融性
	刚制备后	30分钟后	硬化后	
1	6.0	4.7	4.6	好
2	6.8	6.6	6.0	好

比较表6和表1中的那些数据可知, 样品1和2中的空气含量变化(减少)小于常规混凝土组合物中的空气含量变化, 因此本发明样品1和2中的硬化混凝土组合物所需的空气含量能够容易、有保障地被满足。因此, 硬化混凝土组合物是否会有特定的空气含量, 可以通

过在混凝土制备后测量其空气含量的方式简单地测得。此外，由于本发明比较容易防止样品中过量空气含量的引入以及那些被引入的气泡的破裂，所以可以容易地将特定量的空气引入。

实施例 2

本实施例表明，能表现出极好的抗冻融性和强度的特定空气含量可以在不使用任何消泡剂而使用特定量的低粘度丙烯酸类粘度改进剂的情况下被引入硬化的混凝土组合物，足够的流动性，填充性和抗材料分离性也同时获得。

根据表 7 所示的材料和表 8 所示的比例，并使用表 9 所示量的粘度改进剂、减水剂、超塑化剂和引气剂，制备本发明的样品 3 和 4，并且测量坍落度，刚制备好的坍落流动值、空气含量和其抗冻融性。测试结果显示于表 10。

表7
使用的材料

水 泥	普通波特兰水泥
细骨料	产自Sagami水系的河砂60%和产自Ichihara的坑砂40% (比重2.55, FM 2.50)
粗骨料	产自Shiroyama, Tsukui District, Kanagawa Prefecture的碎石(比重2.64, FM6.70)
粘度改进剂	聚丙烯酰胺
减水剂	多元醇配合物
超塑化剂	三嗪类的高缩聚物
引气剂	天然树脂酸盐(或酯)

表8 混凝土中的比例

粗骨料的最大尺寸(mm)	20
坍落度(cm)	12±2.5
水-水泥比(W/C)(%)	50.0
砂-粗骨料比(s/a)(%)	50.7
水(kg/m ³)	174
水泥(kg/m ³)	348
细骨料(kg/m ³)	875
粗骨料(kg/m ³)	880

表9

本发明样品	量			
	粘度改进剂 (W×%)	减水剂 (C×%)	超塑化剂 (C×%)	引气剂 (C×%)
3	0.30	0.30	2.43	0.15
4	0.30	0.275	2.65	0.12

表10

本发明 样品	刚制好的坍 落流动值 (cm)	空气含量(体积%)			耐抗冻 融性
		刚制好的	30分钟后	硬化后	
3	60	7.5	5.5	5.2	好
4	63	7.2	5.5	5.0	好

表10中所示的坍落流动值是由下面的试验得到的。

坍落流动试验

以上述坍落度试验相同的方法进行，5分钟后沿垂直方向和水平方向测量混凝土组合物的扩展。这些测量值的平均值相当于坍落流动值。

另外，新鲜混凝土状态的样品3和4的流动性和填充性，由下面的试验测定：

流动性试验：

测量流动性的装置，如图1所示，包括由内径(D)为100mm的管子构成的主体1，主体1由初始侧部件2，其高度(H)为600mm，第2侧部件3，其高度(h)为350mm，以及长度(l)为350mm的连接部件4，它连接初始侧部件和第2侧部件，以及在初始侧部件2的底端插入的可拆卸隔板5构成。如图1所示，将待测样品(S)填充到初始侧部件内从隔板5填到初始侧部件的顶部。测定从迅速地水平抽出该隔板的时间到混凝土组合物变成图2所示的状态所需要的工

作时间,就是该混凝土合物达到A点和B点的时间,a的长度为150mm,b的长度为50mm,它表示该样品的流动性。

填充性能试验:

测定填充性的装置如图3所示,包括箱式主体6,其高度(H')为500mm,宽度(W)和深度(图3中没有表示)为250mm;隔板7,该隔板被固定在距箱式主体6的底部间隔P为60mm的位置;以及邻接于隔板7的滑板8。如图3所示,将样品(S)填充入隔板7的一侧,即滑板8的一侧,在此条件下,滑板8沿主体6的中心线与主体6的底邻接,直至主体6的上端。测定从沿垂直方向迅速拉开滑板8的时间起,直到混凝土组合物流过间隔P变成图4所示状态所需的时间,就是混凝土组合物到达点A'和点B'的时间,a'的长度为150mm,b'的长度为50mm,并测拉开滑板3分钟后隔板两侧样品的高度之差。由这些测量值评价样品的填充性能。

在上述流动性试验中,本发明的样品3和4,在抽出隔板5之后迅速移向第二侧部,对样品3而言,到达A点所需的时间为13秒,到B点所需时间为33秒,而对样品4而言,到达A点需要的时间为9秒,到B点需要的时间为27秒。在填充性能试验中,填充样品之后,拉开滑板,样品3变成上述状态需要7秒和19秒,而样品4,需要5秒和18秒。样品3的上述差是25mm,而样品4之差为30mm。

由这些结果可以知道,本发明的样品3和样品4具有高的流动性和填充性能。

由这些样品制成的混凝土结构中没有看到骨料分离。

实施例3

本实施例表示通过同时使用本发明的纤维素类粘度改进剂和丙烯

酸类粘度改进剂，不使用任何消泡剂，可以将获得足够强度和抗冻融性所需要的空气含量以小气泡的形式引入混凝土组合物，并且可以获得足够的流动性、填充性和抗材料分离性。

根据表 1 1 所示的材料和表 1 2 所示的比例，并使用表 1 3 中所示量的粘度改进剂、引气减水剂、超塑化剂和引气剂制备本发明的样品 5 和 6，并测量其空气含量，气泡的比表面积和气泡间隔系数 (Coefficient of the bubble distance)。测试结果显示于表 1 4 中。

表11 使用的材料

水 泥	普通波特兰水泥
细骨料	产自Sagami水系的河砂60%和产自Ichihara的坑砂40% (比重2.55, FM 2.50)
粗骨料	产自Shiroyama, Tsukui District, Kanagawa Prefecture的碎石(比重2.64, FM6.70)
粘度改进剂	羟乙基纤维素 丙烯酰胺和磺烷基丙烯酰胺(含有10%摩尔的磺烷基丙烯酰胺单体,以丙烯酰胺单体为基)的共聚物
引气减水剂	羟基碳酸盐
超塑化剂	三嗪类高缩聚物
引气剂	硫酸盐类非离子阴离子表面活性剂

表12 混凝土中的比例

粗骨料的最大尺寸(mm)	20
坍落度(cm)	12±2.5
水-水泥比(W/C)(%)	50.0
砂-粗骨料比(s/a)(%)	50.7
水(kg/m ³)	174
水泥(kg/m ³)	348
细骨料(kg/m ³)	875
粗骨料(kg/m ³)	880

表 13

本发明样品	量				
	粘度改进剂(W×%)		引气减水 剂(C×%)	超塑化剂 (C×%)	引气剂 (C×%)
	纤维素类	丙烯酸类			
5	0.225	0.075	0.20	2.65	0.006
6	0.250	0.050	0.20	2.65	0.005

表 14

本发明 样 品	空气含量(体积%)			气泡的 比表面积 ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$)	气泡间隔 系数 (μm)	抗冻融性
	刚制好的	30分钟后	硬化后			
5	7.2	5.2	5.0	231	224	好
6	7.0	6.0	5.7	242	211	好

如表 1 4 所示，可以知道样品 5 和 6 的抗冻融性所需要的空气含量 3 ~ 6 % (体积)，在制备 3 0 分钟后和硬化后可以达到，而没有增加刚制好的空气含量。比较表 1 4 和表 2 可知，样品 5 和 6 与常规的高流动性混凝土组合物相比，均具有较大的气泡比表面和较小的气泡间隔，因此具有许多精细气泡。

对样品 5 和 6 进行了测试抗冻融性的冻融试验。该冻融试验是以 J I S A 6 2 0 4 (混凝土化学外加剂)，附录，“2. 混凝土的冻融方法”进行的。冻融循环300次时，相对动弹性模量为 8 9 至 9 1 %。由该结果知道，这些样品具有足够的抗冻融性。对刚刚制好的样品 5 和 6 的流动性和填充性能试验，是用图 1 和图 3 所示的装置进行的。从这些结果知道样品 5 和 6 具有高的流动性和填充性能。由含这些样

品制得的混凝土结构没有骨料分离。

实施例 4

在本实施例中，使用不同类型的羟乙基纤维素作为纤维素类粘度改进剂，以研究它们在混凝土组合物和混凝土结构中的作用。

根据表 1 5 所示材料和表 1 6 所示的比例，使用表 1 7 给定量的羟乙基纤维素（只有对比样品 5 使用了羟丙基甲基纤维素）以及表 17 所示量的水、超塑化剂、减水剂和引气剂，制备本发明样品 7 至 1 1 和对比样品 1 - 5。将水泥和羟乙基纤维素加入骨料中搅拌 1 分钟，然后将水、超塑化剂和引气剂加入该混合物中搅拌 3 分钟，采用 5 0 升盘式混凝土搅拌机搅拌。测定这些样品的空气含量、坍落流动值（或坍落度），填充性、抗冻融性和抗压强度。测试结果示于表 1 8 中。

对比样品 1 使用骨料、水泥、水和引气剂制备，对比样品 2 使用具有低粘度的羟乙基纤维素，对比样品 3 使用低摩尔取代的羟乙基纤维素，对比样品 4 使用微量的羟乙基纤维素，而对比样品 5 使用羟丙基甲基纤维素作为低表面表力粘度改进剂。

表15 使用的材料

水 泥	普通波特兰水泥(表17中缩写为OPC，比重3.15，由日本水泥公司生产)，有时含有Joban粉煤灰(表17中缩写为Fa，比重2.20，Joban Karyoku Sangyo 公司制品)
细骨料	产自Himekawa in Arai City 河砂(吸水率2.47%，比重2.59，FM 2.86)
粗骨料	产自 Shimonigori in Arai City 的碎石(吸水率1.73%，比重 2.63，FM 6.72)

表15(续)

粘度改进剂	羟乙基纤维素(表17中缩写为HEC)
超塑化剂	Lheobuild NL-4000(产自NMB Co., Ltd.)
引气剂	No. 303A (烷基芳基磺酸盐类产自Pozoris Bussan Co. Ltd.)

表 16 混凝土中的比例

粗骨料的最大尺寸(mm)	20
砂-粗骨料之比(s/a)(%)	50.0
水泥(kg/m ³)	348
细骨料(kg/m ³)	873
粗骨料(kg/m ³)	886

表 17

	HEC				单位体积混凝土中的水泥含量			单位体积混凝土中的水含量	超塑化剂量	引气剂量
	加入量	取代度	粘度	表面张力	OPC	Fa	kg/m ³	kg/m ³	l/m ³	g/m ³
本发明样品										
7	0.15 0.525	2.3	520	62	350	0	175	175	7.0	15
8	0.15 0.525	2.3	1050	62	350	0	175	175	10.5	15
9	0.15 0.525	2.0	1050	60	350	0	175	175	10.5	15
10	0.15 0.525	2.0	1050	62	280	70	170	170	10.5	20
11	0.10 0.35	2.3	1050	62	350	0	175	175	10.5	15
对比样品										

表 17(续)

	HEC					单位体积混凝土中的水泥含量	单位体积混凝土中的水含量	超塑化剂量	引气剂量
	加入量	取代度	粘度		表面张力				
			CP	达因/厘米					
1	0	-	-	-	350	0	185	0	15
2	0.15 0.525	2.3	50	62	350	0	175	10.5	20
3	0.15 0.525	1.3	-	-	350	0	175	10.5	15
4	0.01 0.035	2.3	1050	62	350	0	175	10.5	15
5	0.15 0.525	-	1030	52	350	-	175	10.5	-

HEC的上一行加入量以水泥为基用%(重量)表示, 下一行加入量用每1 m³ 混凝土组合物中的HEC重量(kg/m³)表示。

对比样品5含有羟丙基甲基纤维素作为粘度改进剂

表 18

	坍落流动值	坍落度	空气含量	填充性(穿过增强钢筋网的混凝土组合物百分比)	抗冻融性(相对动弹性模量)	抗压强度(28天)
	cm	cm	%(体积)	%	%	kgf/cm ²
本发明样品						
7	62.0	-	5.0	75.0	90.0	395
8	65.0	-	5.5	87.0	93.0	393
9	63.5	-	4.5	83.0	85.5	403
10	64.5	-	5.3	84.5	90.5	325
11	60.5	-	5.1	65.5	91.5	394

表 18(续)

	坍落流动值	坍落度	空气含量	填充性(穿过增强钢筋网的混凝土组合物百分比)	抗冻融性(相对动弹性模量)	抗压强度(28天)
	cm	cm	%(体积)	%	%	kgf/cm ²
对比样品						
1	-	18	3.6	7.5	92.5	377
2	57.0	-	4.9	15.0	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	62.5	-	17.5	75.0	-	-

在对比样品3和4中硬骨料分离，因此不能制成试样。

表 1 8 中所示的填充性能结果是由下面的试验得到。

填充性能试验：

将 3 0 升的混凝土组合物填充在一个设备中，该设备包括尺寸为 3 1 8 mm×3 1 8 mm×4 0 0 mm 的混凝土罐式容器和安装在该罐底部，并其网眼为 5 0 mm 的 D - 1 6 增强钢筋网，然后测定 5 分钟内的卸料量。填充性能由测定穿过增强钢筋的混凝土组合物的百分数，用公式计算：

穿过钢筋的混凝土组合物的百分数（%）=（穿过钢筋网的量 / 填充量）× 1 0 0。

由表 1 8 可以看出，与对比样品 1 比较，本发明样品 7 至 1 1 具有高的流动性，和极好的填充性能和抗冻融性。

对比样品 2，其中的羟乙基纤维素是粘度低的，具有差的填充性能。

对比样品 3，其中使用 3 具有低摩尔取代的羟乙基纤维素，是微溶的，不适于本发明。

对比样品 4，其中加入的羟乙基纤维素的量很低，具有差的填充性能。

对比样品 5，其中使用的羟丙基甲基纤维素作为具有低表面张力的不溶性聚合物，含有大的气泡，因此具有过剩的空气含量，因而该样品具有低强度。

本发明的样品 1 0，其中使用水泥和粉煤灰二种，具有较少量水，以及具有极好的强度和耐久性，等等。

实施例 5

本实施例中研究了 Vinsol®（是一种树脂酸皂类的引气剂）对混

凝土组合物和混凝土结构的影响。

根据表 1 9 中的材料和表 2 0 的比例，并使用表 2 1 中给出量的羟乙基纤维素类，表 2 1 中所示量的水，超塑化剂以及气剂，制备本发明的样品 1 2 至 1 6 的对比样品 6。将水泥和羟乙基纤维素加入骨料中，并将该混合物混合 1 分钟，然后将水、超塑化剂和引气剂加入到该混合物并混合 3 分钟。采用 5 0 升盘式搅拌机进行混合。测定这些样品的坍落流动值（或坍落度），空气含量，填充性能，抗冻融性和抗压强度，其结果示于表 2 2 中。

表19 使用的材料

水 泥	普通波特兰水泥(表21中缩写为OPC，比重3.15，日本水泥公司制造)，有时还使用Joban粉煤灰(表21中缩写为Fa，比重2.20，Joban Karyoku Sangyo 公司制)
细骨料	河砂,产Himekawa in Arai City,(吸水率2.47%，比重2.59，FM 2.86)
粗骨料	坑砂,产自 Shimonigori in Arai City (吸水率1.73%，比重 2.63，FM 6.72)
粘度改进剂	羟乙基纤维素(表21中缩写为HEC)
超塑化剂	(Bussan Co. Ltd.)
引气剂	Vinsol® (树脂酸皂类，由 YAMASO Chemical Co., Ltd 制)

*7) FM 意思是细度模数

表 20 混凝土中的比例

粗骨料的最大尺寸(mm)	20
砂-粗骨粒比(s/a)(%)	50.0
水泥(kg/m ³)	348
细骨料(kg/m ³)	873
粗骨料(kg/m ³)	886

表21

	HEC					每单位体积混凝土中的水泥含量		每单位体积混凝土中的水含量 kg/m ³	超塑化 剂量 l/m ³	引气 剂量 g/m ³
	加入量	取代度	粘度	表面张力	OPC	Fa				
					kg/m ³					
本发明 样品										
12	0.15 0.525	2.3	520	62	350	0	175	7.0	20	
13	0.15 0.525	2.3	1050	62	350	0	175	10.5	20	
14	0.15 0.525	2.3	1050	62	350	0	175	10.5	15	

表21 (续)

	HEC					每单位体积混凝土中的水泥含量		每单位体积混凝土中的含水量	超塑化剂量	引气剂量
	加入量	取代度	粘度	表面张力	OPC	Fa				
			CP	达因/cm			kg/m ³			
15	0.15 0.525	2.3	1050	62	280	70	170	10.5	25	
16	0.10 0.35	2.3	1050	62	350	0	175	10.5	25	
比较样品										
6	0.15 0.525	2.3	1050	62	350	0	175	10.5	5	

HEC的上一行加入量以水泥为基用%(重量)表示,下一行加入量用每1 m³ 混凝土组合物中的HEC重量(kg/m³)表示。

表 22

	坍落流动 值	空气含量	填充性(穿过钢 筋网的混凝土 组合物百分比)	抗冻融性(相对 动弹性模量)	抗压强度 (28天)
	cm	%(体积)	%	%	kgf/cm ²
本发明 样品					
12	62.0	5.5	73.0	91.0	397
13	65.3	6.1	86.0	92.0	395
14	62.5	5.1	84.0	87.5	400

表22(续)

	坍落流动 值	空气含量	填充性(穿过钢 筋网的混凝土 组合物百分比)	抗冻融性(相对 动弹性模量)	抗压强度 (28天)
	cm	%(体积)	%	%	kgf/cm ²
15	64.0	5.5	83.0	89.5	320
16	59.5	5.3	62.5	88.5	390
比较 样品					
6	60.0	3.5	80.0	≤20	402

表 2 1 中的填充性能的结果，是以实施例 4 中使用的方法相同的方法得到的。

本领域的技术人员还应该知道，上面叙述的是揭示的组合物的优选的实施方案，在不脱离本发明的精神和范围的条件下可以完成多种变化和改进。

图 1

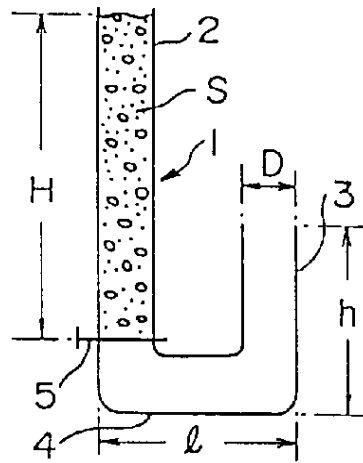


图 2

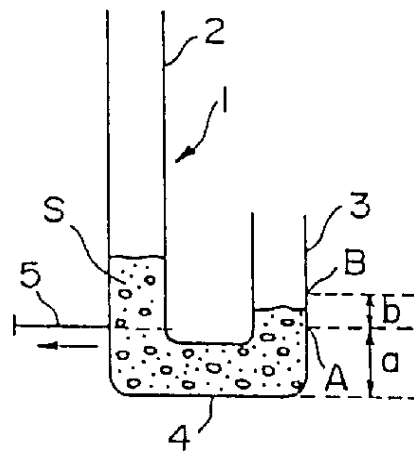


图 3

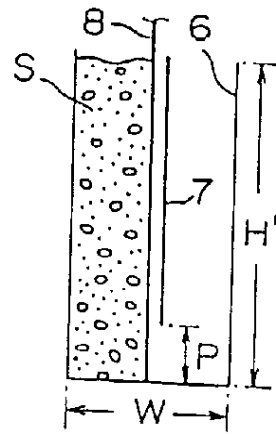


图 4

