

使用不同剂量方法的高吸水性聚合物 (SAP) 水泥砂浆的性能

李志杰 洪惠山

所属单位: 新加坡建筑材料部

摘要: 改性水泥砂浆是通过掺入具有两种剂量状态的高吸水性聚合物 (SAP) 制备的, 分别为干粉状SAP和膨胀SAP (其中SAP已在自来水中预先润湿)。本文对比分析了砂浆的力学性能、干缩性和抗冻融性, 并随SAP含量和夹带水灰比的变化而变化。此外, 本文通过扫描电子显微镜 (SEM) 表征了SAP对砂浆微观结构的影响。结果表明, SAP解吸水后砂浆空隙中形成团聚堆积, SAP空隙周围存在丰富的水化产物, 其中大部分为C-S-H凝胶。粉状SAP的掺入使砂浆的28天抗压强度提高约10%~50%, 而膨胀SAP的掺入可使砂浆的28天抗压强度提高约-26%~6%。在用量为0.1%SAP和夹带水灰比为0.06时, 粉状SAP和膨胀型SAP可分别降低砂浆收缩率约32.2%和14.5%。粉状和膨胀型SAP的掺入对水泥砂浆的抗冻融性都有积极影响, 特别是对于夹带水灰比为0.06的粉状SAP, 300次循环后的失重率仍低于5%。

关键词: 高吸水性聚合物 (SAP); 抗压强度; 干燥收缩; 抗冻融性

Performances of Cement Mortar Incorporating Superabsorbent Polymer (SAP) Using Different Dosing Methods

Zhijie Lee, Huishan Hong

Affiliation: Department of Building Materials, Singapore

Abstract: Modified cement mortar was prepared by incorporating a superabsorbent polymer (SAP) with two kinds of dosing state, dry powdery SAP and swelled SAP (where the SAP has been pre-wetted in tap water), respectively. The mechanical properties, drying shrinkage and freeze-thaw resistance of the mortars were compared and analyzed with the variation of SAP content and entrained water-to-cement ratios. Additionally, the effect of SAP on the microstructure of mortar was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that agglomerative accumulation is formed in the voids of mortar after water desorption from SAP and there are abundant hydration products, most of which are C-S-H gels, around the SAP voids. The incorporation of the powdery SAP increases the 28 d compressive strength of the mortars by about 10% to 50%, while for the incorporation of swelled SAP, the 28 d compressive strength of the mortar can be increased by about -26% to 6%. At a dosage of 0.1% SAP and an entrained water-cement ratio of 0.06, the powdery SAP and the swelled SAP can reduce the mortar shrinkage rate by about 32.2% and 14.5%, respectively. Both the incorporation of powdery and swelled SAP has a positive effect on the freeze-thaw resistance of cement mortar. In particular, for powdery SAP with an entrained water-to-cement ratio of 0.06, the mass loss rate after 300 cycles is still lower than 5%.

Keywords: superabsorbent polymer (SAP); compressive strength; drying shrinkage; freeze-thaw resistance

引言:

自收缩开裂是高性能胶凝材料的一个主要问题, 其特点是水/水泥比低。根据 Powers 的模型, 在水灰比低于0.42时, 没有足够的毛细水来使水泥完全水化。在

一定程度的水化下, 由于水和水泥在水化过程中发生反应, 混合物中的水逐渐被水化产物取代, 导致微观结构中的相对湿度降低。相对湿度的降低导致毛细孔隙压力的增加, 从而导致水合产物的固体骨架中的自生收缩变

形。由于早期胶凝材料强度不足，自收缩变形产生的应力超过材料的抗拉强度，导致裂缝形成和胶凝材料结构完整性退化。已经引入了诸如内部固化和使用减缩剂（SRA）等方法来减轻高性能水泥材料中自收缩的有害影响。内部固化是基于将水从材料内的水库释放到微观结构中，从而保持胶凝材料中的高相对湿度。饱和轻质骨料（LWA）和高吸水性聚合物（SAP）是内部固化应用中使用的两种常用材料，已被证明可有效减少水泥基的自收缩材料。减缩剂通过降低胶凝材料中孔隙流体的表面张力来减少自生收缩变形。毛细孔隙流体表面张力的降低会降低孔隙压力，从而减少自收缩。

高吸水性聚合物（SAP）是优异的高性能液体吸收和保留聚合物，由于其三维亲水网络结构，它可以在短时间内吸收和保留相对于其自身质量数百倍的水或水性液体。利用这些特殊特性，SAP 已广泛应用于许多领域，例如混凝土、农业、个人卫生、废物处理和医疗行业。特别是在混凝土中，SAP 的典型应用是开发内养护技术，即在胶凝材料的混合过程中，通过添加内养护材料，在水泥内部储存一定量的水。SAP 经常被引入到水泥基材料中，作为一种有前途的新型混凝土内部固化材料。当 SAP 暴露于水泥基混合物时，渗透压梯度和化学势的转变在三维网络的内部和外部之间发生，导致 SAP 的吸水性和储存。储存的水可以被释放以补偿水泥基材料的内部水分损失，这可以促进水泥颗粒的进一步水化，减少水泥水化或水分蒸发过程中的自干燥收缩。因此，添加 SAP 可以显著减轻低水灰比混合物的收缩，并大大减少开裂的发生。

此外，SAP 还可以增加水化程度、增强抗冻融能力、改变流变行为和优化孔径分布等。然而，最近关于 SAP 的大多数研究都集中在对水泥基材料的收缩、水化和机械性能的影响和理论上，这是由于 SAP 含量和夹带的水与水泥比率的变化。很少有研究专门研究 SAP 的剂量方法的影响，大多数研究选择将干 SAP 粉末添加到水泥基材料的其他成分中进行混合。目前，SAP 的常用加药方式可分为干粉状 SAP 和溶胀型 SAP（SAP 已在自来水中预先润湿），分别对应于干粉和溶胀凝胶形式，分别添加到水泥基材料。SAP 粉末添加到水泥基混合物中时，虽然在水泥基材料中表现出良好的分散性，但在混合过程中，SAP 与水泥基材料之间容易出现“竞争吸收”的普遍现象，显著影响和易性和混合物的流变学。

对于膨胀的 SAP，它通常会在水泥基混合物中过快地释放水分，这会增加总水灰比，削弱内部固化的有效

性，并不利于水泥基材料的力学性能。此外，膨胀后的 SAP 通常难以均匀分散，这会导致水泥基混合物的部分内部固化。也就是说，SAP 的投加方法会对水泥水化过程中 SAP 的水动力学以及水泥基材料的机械性能和耐久性产生重大影响。因此，充分准备和 SAP 在混凝土中的添加方法对于实现内部养护至关重要。目前的研究旨在研究 SAP（干粉状 SAP 或膨胀 SAP）的适当剂量方法，并提供水泥基材料水合的好处。在这项研究中，作者设计了两种不同的添加方法来制备用于混凝土内部养护的水泥砂浆。对比分析了水泥砂浆的力学性能、收缩性能和抗冻融性能随 SAP 含量和夹带水灰比的变化。采用扫描电子显微镜（SEM）表征了 SAP 对混凝土微观结构和孔隙结构的影响。

材料和方法

材料

本研究中使用的水泥为 P.I 42.5。减水剂是一种基于聚羧酸盐的水溶液，固含量为 35%。SAP 是丙烯酰胺和丙烯酸钠的共聚物，用于水泥砂浆。SAP 的粒径范围为 80 ~ 200 μm ，去离子水和水泥滤液在溶胀时间为 5 min 时的吸附量分别为 $150.0 \pm 2.6\text{g/g}$ 和 $30.5 \pm 0.9\text{g/g}$ 。自来水用作混合和内部固化水。作者用 SEM 观察 SAP 的颗粒形状、尺寸和表面特征。

混合物制备和测试方法

高吸水性聚合物（SAP）的两种添加方法：作者分别在水泥基材料中设计了两种添加粉末和膨胀 SAP 的方法。一种是直接加入 SAP 粉末的地方，另一种：首先，将 SAP 颗粒均匀铺在比 SAP 覆盖面积（SAP 厚度层）略大的表面玻璃上小于 0.2 mm，然后将给定体积的水（水量与 SAP 含量和夹带的水灰比密切相关）倒入注射器中，均匀喷洒在 SAP 颗粒上，使每一粒 SAP 充分膨胀。最后，将膨胀的 SAP 添加到混凝土混合物的其他干燥组分中。

内养护砂浆的制备与试验：作者设计了两种水灰比（W/C）分别为 0.42 和 0.48 的参考水泥砂浆。砂的用量是水泥的 2 倍。对于新鲜混合物的稠度，分别以 0.5 wt% 和 0.2 wt%（水泥重量的质量百分比）的量添加减水剂，以确保 0.42 和 0.48 混合物的实际可加工性，分别表示为 Ref-1 和 Ref-2。调节减水剂的用量以确保实际流动性（ $210 \pm 10\text{mm}$ ）。

结果与讨论

SAP 空隙周围的微观结构

无论 SAP 如何添加到混合物中，鉴于 SAP 空隙，在

失去粉末状或膨胀SAP的储存水后,将保留在硬化砂浆中。SAP空隙与水泥砂浆的孔隙结构、强度、干缩和渗透性密切相关。因此,有必要观察SAP保留的空洞特性。

可以看出SAP空隙的形状是不规则的,外径约为30-40 μm 。还可以观察到SAP孔径小于2.1节中提到的SAP粒径,这可能是由于水化产物填充或覆盖了部分SAP空隙。大SAP空隙的形成对试样的抗压强度有一些不利影响。然而,SAP颗粒在砂浆中的水解吸后很容易卷曲和团聚形成团聚体。因此,砂浆中的SAP空隙与正常的空隙完全不同。根据观察到的SAP和硬化基质之间的界面,SAP空隙周围存在丰富的水化产物,尤其是C-S-H凝胶,这与正常空气空隙周围的松散水化产物不同。

机械性能

众所周知,人们一直致力于研究SAP对水泥基材料的力学性能的影响,而SAP添加对水泥基材料抗压强度的影响仍存在争议。添加SAP会在水泥基材料中引入一定量的SAP空隙,这可能会降低大多数现有文献中报道的水泥基材料的机械性能。相反,其他研究认为,由于水泥水化增加,SAP不会对水泥基材料的机械性能产生负面影响。作者对采用相应的SAP添加方法和夹带 w/c 的水泥砂浆进行28d抗压强度评估。抗压强度试验结束后,用精度为0.02mm的游标卡尺在砂浆断裂面上测量肉眼可见的宏观气孔。

正如预期的那样, $w/c = 0.48$ 的参考砂浆在28天时的抗压强度低于 $w/c = 0.42$ 。此外,与参考砂浆相比(R-1和R-2)粉状SAP的掺入使砂浆的28d抗压强度提高了约10%~50%,而溶胀SAP的掺入使砂浆的28d抗压强度提高了约-26%到6%。说明砂浆的28d抗压强度与SAP的投加方式密切相关,粉状SAP的掺入比膨胀型SAP对砂浆28d抗压强度的发展贡献更大。这可归因于当SAP以粉末形式添加到砂浆中时,SAP和胶结材料之间的“竞争性吸水性”。

与其他用量的SAP相比,0.3%SAP的砂浆在两种添加方法中具有最高的抗压强度。因此,作者专门研究了添加0.3%SAP和0.06(w/c)e的试样断裂部分的宏观孔隙特征。含粉状SAP的试样(P0.3%-0和P0.3%-0.06)的可见气孔平均孔径小于含膨胀SAP的砂浆平均孔径 w/c (P0.3%-0)始终小于1mm。但是,膨胀后的SAP(S0.3%-0.06)砂浆的平均尺寸为5.62mm,这可能会导致砂浆的抗压强度显著降低。

干燥收缩

干缩是由于硬化水泥砂浆中水分的损失而导致的一种体积减小。因此,众所周知,硬化水泥砂浆中的水分对干缩具有重要意义。对于指定的四种不同剂量的SAP,收缩率在21天前变化很大,然后略有增加。已有研究报道,干缩与总水灰比密切相关,一般随着总水灰比的增加而增大。因此,在测试过程中, $w/c = 0.48$ 的参考砂浆的干缩率明显高于 $w/c = 0.42$ 的参考砂浆。值得注意的是,添加SAP的方法显著影响干燥收缩率。R-2在0.1%用量下28d的干缩率为 7.93×10^{-4} ,而在相同的总水灰比下,P0.1%-0.06和S0.1%-0.06的干缩率($w/c = 0.48$)仅为 5.38×10^{-4} 和 6.78×10^{-4} ,分别降低了约32.2%和14.5%的干燥收缩率。此外,在整个测试过程中,膨胀SAP的干燥收缩率甚至低于R-1($w/c = 0.48$)。可以看出,当砂浆孔隙中的水分因蒸发和水化作用而减少时,SAP中保留的水分会释放出来并重新填充孔隙,从而减轻表面张力。此外,膨胀型SAP储水比粉状SAP更容易释放水分,更早地重新填充孔隙,因此膨胀型SAP引起的干燥收缩减少更为明显。

抗冻融性

可以观察到,如果粉状和膨胀SAP的用量和砂浆中夹带的水灰比分别为0.3%和0.06,则水泥砂浆表现出良好的力学性能和抗干缩性。因此,对于给定的夹带水灰比为0.06和0.3%SAP,通过测量不同冻融循环下砂浆的质量损失率和相对动弹性模量来研究砂浆的抗冻融性。

经过225次冻融循环后,R-1和R-2的质量损失分别为16.3%和36.2%,而P0.3%-0、P0.3%-0.06的质量损失S0.3%-0.06分别为5.7%、2.1%和5.2%。因此,SAP的引入可以提高砂浆的抗冻融性,尤其是粉状SAP。在相对动态弹性模量曲线中也可以观察到类似的发现。这可以解释为,当SAP的用量和夹带水灰比选择得当时,SAP的引入可能会在水泥砂浆中引入大量SAP空隙,从而对水泥砂浆产生积极的影响。水泥砂浆的抗冻性。此外,添加SAP可以增加新鲜砂浆的空气含量。然而,在冻融循环期间,结垢发生在表面而不是试样内部。与粉状SAP相比,膨胀后的SAP在混合过程中容易提前释放水分,部分释放的水分会在试样表面渗出。因此,在冻融循环过程中,含有膨胀SAP的砂浆的质量损失增加,强度明显下降。

结论

本文研究了不同添加方式添加SAP的水泥砂浆的性能。根据所提供的结果,可以得出以下结论:

(1) 砂浆中的SAP空隙与正常的气孔完全不同, SAP颗粒在砂浆中解吸水分后很容易卷曲结块, 形成团聚体。SAP空隙周围有丰富的水化产物, 尤其是C-S-H凝胶;

(2) 与参考砂浆(R-1和R-2)相比, 粉状SAP的掺入使砂浆的28d抗压强度提高了约10%至50%, 而对于膨胀SAP的掺入, 砂浆28天抗压强度可提高约-26%~6%;

(3) 在0.1% SAP用量和0.06夹带水灰比下, 粉状SAP和膨胀SAP可以分别降低砂浆收缩率约32.2%和14.5%。当夹带w/c在0.02~0.06范围内时, SAP两种添加方式的干燥收缩率均随着夹带w/c的增加而减小;

(4) SAP的加入可以提高砂浆的抗冻融性能, 尤其是粉状SAP、夹带水灰比为0.06的砂浆, 300次循环后的失重率仍低于5%。

在混凝土行业, SAP的主要优点是减少水泥基材料的收缩。因此, 需要进一步的研究来表征干粉状SAP和膨胀SAP(其中SAP已在自来水中预润湿)对水泥基材料的自收缩和化学收缩的影响。

参考文献:

[1]Wehbe, Y.; Ghahremaninezhad, A. Combined effect of shrinkage reducing admixtures (SRA) and superabsorbent polymers (SAP) on the autogenous shrinkage, hydration and properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* 2017, 138, 151 - 162.

[2]Ramazani-Harandi, M.J.; Zohuriaan-Mehr, M.J.; Yousefi, A.A. Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels. *Polym. Test.* 2006, 25, 470 - 474.

[3]Wang, F.; Yang, J.; Cheng, H.; Wu, J.; Liang, X. Study on mechanism of desorption behavior of saturated superabsorbent polymers in concrete. *ACI Mater.* 2015, 112, 463 - 470.

[4]Yu, F.Q.; Sun, N.; Deng, C. The Effect of Super-Absorbent Polymer as a Self-Curing Admixture on the Performance of Mortars. *Adv. Mater. Res.* 2011, 6, 287 - 290.

[5]Bentz, D.P.; Snyder, K.A. Protected paste volume in concrete: Extension to internal curing using saturated lightweight fine aggregate. *Cem. Concr. Res.* 1999, 29, 1863 - 1867.

[6]Hajibabae, A.; Ley, M.T. The impact of wet curing on curling in concrete caused by drying shrinkage. *Mater. Struct.* 2016, 49, 1629 - 1639.

[7]Shen, D.; Jiang, J.; Jiao, Y. Early-age tensile creep and cracking potential of concrete internally cured with pre-wetted lightweight aggregate. *Constr. Build. Mater.* 2017, 135, 420 - 429.

[8]Islam, M.R.; Xue, X.; Li, S. Effectiveness of Water-Saving Superabsorbent Polymer in Soil Water Conservation for Oat Based on Ecophysiological Parameters. *Commun. Soil Sci. Plan Anal.* 2011, 42, 2322 - 2333.

[9]Liu, T.; Qian, L.; Li, B. Homogeneous synthesis of chitin-based acrylate superabsorbents in NaOH/urea solution. *Carbohydr. Polym.* 2013, 94, 261 - 271.

[10]Hussien, R.A.; Donia, A.M.; Atia, A.A. Studying some hydro-physical properties of two soils amended with kaolinite-modified cross-linked poly-acrylamides. *Catena* 2012, 92, 172 - 178.