

文章编号:1007-9629(2022)02-0111-06

高吸水树脂在水泥浆体硬化过程中的释水行为

李 明¹, 徐 文², 王康臣³, 吴玲正³, 刘加平^{2,*}

(1. 江苏省建筑科学研究院有限公司 高性能土木工程材料国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189;
3. 广东省公路建设有限公司, 广东 广州 510623)

摘要:采用体式显微镜观察高吸水树脂(SAP)在早龄期压榨孔溶液及真实水泥浆体环境中的粒径变化,分析了SAP在水泥浆体早期硬化过程中的释水行为.结果表明:SAP在压榨孔溶液中的饱和平衡吸水倍率变化不能反映其在水泥浆体中的释水行为;SAP在水泥浆体早期塑性阶段就表现出快速释水,在浆体凝结后短时间内再次快速释水,之后缓慢释水;SAP在水泥浆体塑性阶段释水能够降低其毛细管压力,有助于降低水泥浆体的塑性收缩,但不利于抑制水泥浆体硬化后的自收缩.

关键词:高吸水树脂;释水行为;真实水泥浆体环境;毛细管压力;自生体积变形

中图分类号:TU528.32

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.02.001

Desorption Behavior of Super Absorbent Polymer in Cement Paste during Harden Process

LI Ming¹, XU Wen², WANG Kangchen³, WU Lingzheng³, LIU Jiaping^{2,*}

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Research Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 210008, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 3. Guangdong Highway Construction Co., Ltd., Guangzhou 510623, China)

Abstract: The change of particle size of super absorbent polymers (SAP) in different early age extracted pore solutions and the real cement paste environment was observed, then the desorption behavior of SAP in cement paste during early age harden process was analyzed. Results indicate that the change of saturation equilibrium absorption capacity of SAP in different early age extracted pore solutions can not represent the desorption behavior of SAP in the real cement paste environment. Desorption rate of SAP is relatively fast in the early plastic stage after mixing and become prominent during a short period after setting, and then became slowly again at the later harden stage. Water released by SAP in plastic stage reduce the capillary pressure of cement paste, which is benefit to reduce the plastic shrinkage, but consume the ability to inhibit the autogenous shrinkage in harden stage.

Key words: super absorbent polymer(SAP); desorption behavior; real cement paste environment; capillary pressure; autogenous deformation

因具有出色的水分控释能力,高吸水树脂(SAP)除了被广泛应用于医疗卫生行业外,还被建筑行业用作内养护剂来提高混凝土的抗裂性^[1-2].在高或超高性能混凝土、碱激发矿渣等自收缩较为显

著的水泥基材料中,有关SAP的研究和应用尤其受到关注^[3-5].另外水泥基材料的线膨胀系数受其内部相对湿度影响显著^[6-7],SAP能有效降低水泥基材料的温度收缩,因此,在水泥基材料中掺加SAP还为解

收稿日期:2020-10-18; 修订日期:2020-12-21

基金项目:广东省重点领域研发计划项目(2019B111106002)

第一作者:李 明(1990—),男,河南信阳人,江苏省建筑科学研究院有限公司工程师,硕士. E-mail: liming@cnjsjk.cn

通讯作者:刘加平(1967—),男,江苏南通人,东南大学教授,博士生导师,博士. E-mail: liujiaping@cnjsjk.cn

决高强、大体积现浇混凝土易开裂的难题提供了方案。掺加SAP能否达到预期效果与其对水分的控释行为密切相关,现有研究普遍采用茶袋法或过滤法来测试SAP的吸水或释水行为^[8-10],但这2种方法即便采取离心附加措施也很难完全排除SAP颗粒间吸附水的影响^[11-12],且SAP对水分的控释行为受介质溶液中的离子种类和浓度影响显著。采用核磁共振及X射线扫描等原位测试方法虽然能够评估SAP在水泥浆体中对水分的控释行为^[13-14],但这些测试方法对制样和试验设备要求较高。

鉴于利用反相悬浮法制备的SAP颗粒呈规则球形结构,本文采用体式显微镜观察了球形SAP在压榨孔溶液和新拌浆体从塑性到早期硬化阶段粒径的变化,分析其对水分的控释行为,测试了不同浆体的毛细管压力和自生体积变形,以期SAP的优选和反向设计提供支撑。

1 试验

1.1 原材料

水泥采用华新P·I 52.5硅酸盐水泥,比表面积369 m²/kg,密度3 130 kg/m³,主要矿物C₃S、C₂S、C₄AF、C₃A的质量分数分别为68.8%、11.2%、12.8%、4.5%。减水剂为江苏苏博特新材料股份有限公司产聚羧酸高性能减水剂,固含量(文中涉及的含量、水灰比等均为质量分数或质量比)40%,掺量为0.4%。球形SAP采用反相悬浮法制备,分别通过100、105 μm方孔筛,得到的SAP1和SAP2密度分别为1 300、1 310 kg/m³,掺量均为0.5%。

1.2 试验方法

根据GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用量、凝结时间、安定性检验方法》,制备了水灰比为0.30的水泥净浆及掺加SAP的内养护浆体,测试不同浆体的凝结时间,其配合比及凝结时间如表1所示。在加水搅拌之前,先将水泥与SAP充分干混1 min。采用SBT-PSE/D50水泥基材料孔溶液压取装置得到浆体加水后24 h龄期内不同时刻的压榨孔溶液,并采用SPECTROBULE型电感耦合等离子体发射光谱仪测试压榨孔溶液中Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓度;采用TOSOH IC-2010型离子色谱分析仪测试压榨孔溶液中SO₄²⁻浓度;采用PHS-3C型精密pH计测试压榨孔溶液的pH值,并由此计算其中的OH⁻浓度;采用SBT®-CPIII型毛细管压力测试系统测试不同浆体的毛细管压力;采用波纹管测试不同浆体的自生体积变形。需要说明的是,在制作自生体积变形试样

时,每组浆体额外成型3根波纹管试样备用,一定间隔时间后,用刀片小心切割出长度约3 cm的带模试样,迅速放置在体式显微镜下观测新鲜断面中的SAP及周围浆体的形貌,切割后剩余的试样用铝箔纸进行密封处理。

表1 水泥浆体配合比及凝结时间
Table 1 Mix proportion and setting time of cement pastes

Number	$m(\text{water}):m(\text{cement}):m(\text{SAP})$	Setting time/h	
		Initial	Final
0.30-Ref	0.300:1.000:0	6.0	7.0
0.30-SAP 1	0.300:1.000:0.005	4.5	6.0
0.30-SAP 2	0.300:1.000:0.005	6.0	8.0

2 结果与讨论

2.1 压榨孔溶液表征

0.30-Ref净浆从塑性到早期硬化阶段24 h内的压榨孔溶液测试结果如图1所示。由图1可见,压榨孔溶液中的离子浓度在加水后1 h内变化剧烈;K⁺、Na⁺、SO₄²⁻、OH⁻等主要离子的浓度在1~12 h变化不大,随后显著升高或降低;Ca²⁺浓度在1~8 h变化不大,随后显著降低。总体上看,除初始1 h外,各离子浓度在7 h(终凝)前相对稳定^[15]。文献[10]建议采用水灰比为5的水泥浆体滤液来评估SAP的吸水倍率,然而,Zhao等^[16]研究表明,水泥浆体的水灰比及水化反应时间对SAP吸水倍率影响显著,采用水灰比为5的水泥浆体滤液不能代表实际混凝土中的孔溶液。由于水泥浆体凝结后压榨孔溶液中的离子浓度变化较大,且考虑到搅拌过程的影响,SAP在去离子水、水泥浆滤液或合成孔溶液中的吸水倍率均不能准确反映其在实际水泥基材料中的吸水倍率。

2.2 SAP在压榨孔溶液中的吸水行为

采用体式显微镜观察SAP在不同龄期压榨孔溶液中的粒径,每次统计的SAP数量一般不少于3个。图2为SAP在某龄期压榨孔溶液中经时形貌。由图2可见,SAP在干燥状态和吸水过程中的球形度较好。

研究表明,SAP在介质溶液中的吸水行为主要受渗透压控制,其吸水过程可视为扩散过程,SAP的吸液能力用Fick第二定律表达^[17],其表达式为:

$$Q(t) = Q_{\max}(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中: $Q(t)$ 和 Q_{\max} 分别为SAP在 t 时刻和饱和平衡吸水倍率; k 为吸水速率控制常数,对于特定SAP, k 与介质溶液有关,受渗透压控制。

根据SAP在压榨孔溶液中的粒径变化,计算了SAP的平均吸水倍率^[18],根据式(1)拟合得到SAP在

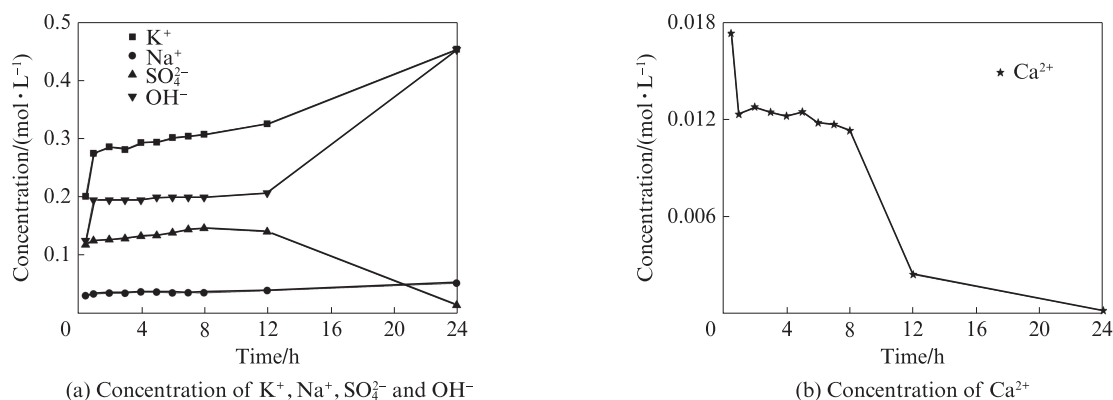


图1 水泥净浆压榨孔溶液主要离子浓度

Fig. 1 Main ion concentration of extracted pore solution of cement paste

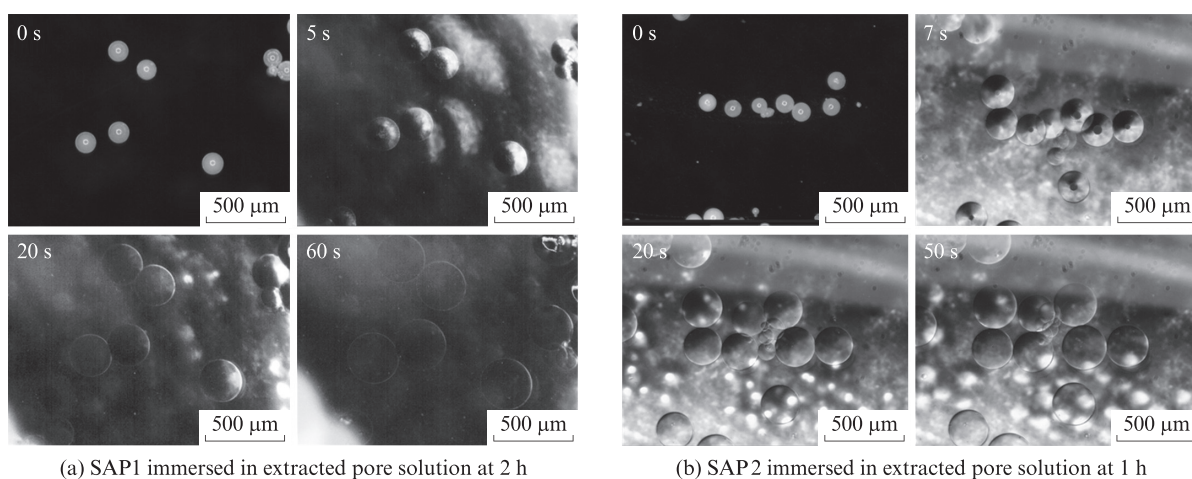


图2 SAP在压榨孔溶液中的经时形貌

Fig. 2 Temporal morphology of SAP in extracted pore solution

不同龄期压榨孔溶液中的吸水动力曲线,部分结果如图3所示.由图3可见,SAP在压榨孔溶液中的吸水行为符合扩散定律.

由此计算出其在不同龄期压榨孔溶液中的饱和平衡吸水倍率,如图4所示.由图4可见:SAP1在不

同龄期的饱和平衡吸水倍率总体上变化不大,在早龄期(8 h前)压榨孔溶液的饱和吸水倍率仅出现较小幅度的波动,12~24 h内压榨孔溶液中的饱和平衡吸水倍率较为稳定,并出现小幅增加;SAP2的饱和平衡吸水倍率则随着龄期的增长逐渐降低.Schröfl

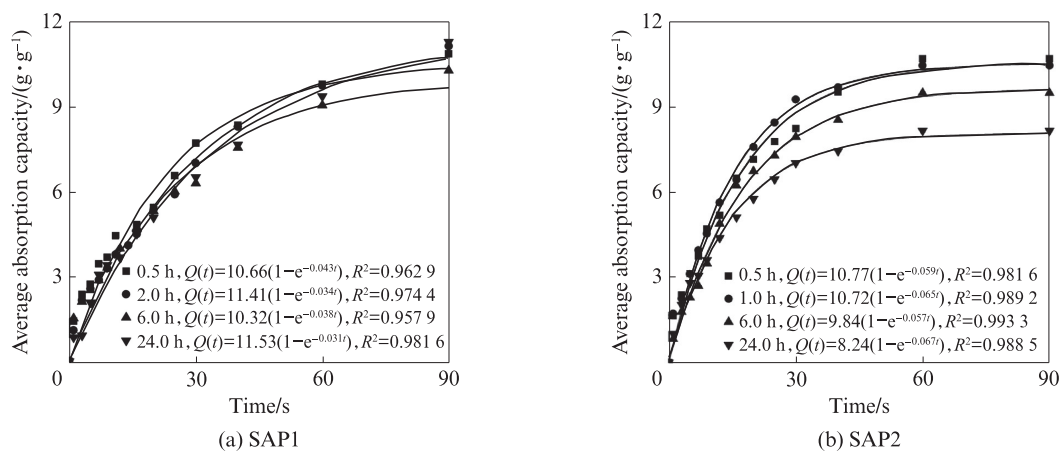


图3 SAP在不同龄期压榨孔溶液中的吸水行为

Fig. 3 Absorption behavior of SAP in different ages of extracted pore solution

等^[19]研究表明, SAP的吸水和释水行为受溶液中的 Ca^{2+} 影响. Lee等^[20]研究表明, SAP的吸水能力并不只受离子浓度和离子强度的影响, SAP还会吸收溶液中的 Ca^{2+} 并与之结合, 同时释放 Na^+ 和 K^+ , 进而影响其吸水和释水行为, SAP的吸水能力随着 Ca^{2+} 浓度的降低或溶液碱度的升高而增大. 因此, 水泥浆体凝结后压榨孔溶液中 Ca^{2+} 浓度的降低及 OH^- 浓度的升高均有利于维持或提高SAP的吸水能力, 但在较强渗透压作用下, SAP的吸水能力可能同时受到抑制.

2.3 SAP在水泥浆体早期硬化过程中的释水行为

采用体式显微镜观察SAP在新拌水泥浆体从塑性到早期硬化过程中的粒径变化, 每次统计的SAP数量一般不少于10个. 图5为SAP在水泥浆体早期硬化过程中的经时形貌. 由图5可见: 凝结前的塑性阶段SAP1与周围浆体结合紧密, 终凝后SAP1与周

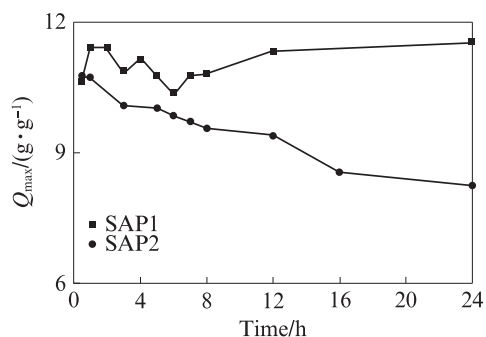


图4 SAP在不同龄期压榨孔溶液中的饱和平衡吸水倍率

Fig. 4 Saturated equilibrium absorption capacity of SAP in different ages of extracted pore solution

围浆体开始出现明显空隙; SAP2在终凝时颗粒还处于球形状态, 但终凝1 h后, 颗粒由于快速释水导致其自身萎缩塌陷呈无规则形状, 无法继续统计其粒径变化.

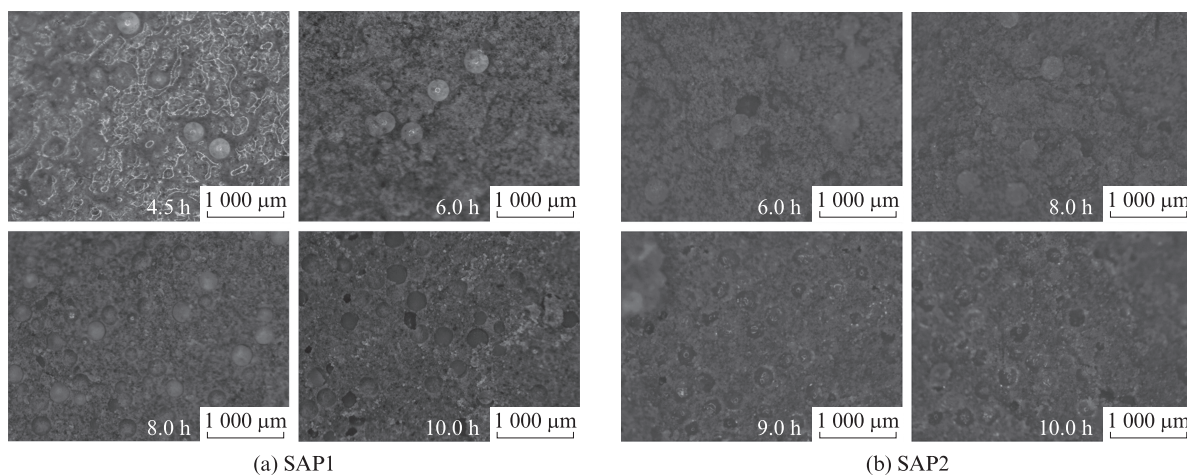


图5 SAP在水泥浆体早期硬化过程中的经时形貌

Fig. 5 Temporal morphology of SAP in cement paste during early age harden process

由SAP的粒径变化计算得到SAP在水泥浆体中不同时刻的平均吸水倍率, 如图6所示. 由图6可见: (1)在真实水泥浆体环境下, SAP的释水过程总体上可分为4个阶段——第1阶段为加水约3 h内的早期塑性阶段, 该阶段SAP表现出明显的释水行为, 可能主要受沉降或周围水泥浆体的挤压所致. 在水灰比和SAP掺量相同的情况下, SAP能够抑制水泥净浆的自收缩变形并产生一定的膨胀, 但在混凝土中的效果大幅降低^[21], 可能与此阶段SAP的快速释水有关, 该阶段SAP2的释水速率显著快于SAP1. (2)第2阶段位于水泥浆体初凝前至终凝范围内, 该阶段SAP的释水速率有所降低, 但SAP2的释水速率仍明显快于SAP1. (3)第3阶段位于终凝及其后的数小时内, SAP的释水速率再次加快. (4)第4阶段位于浆体硬化后

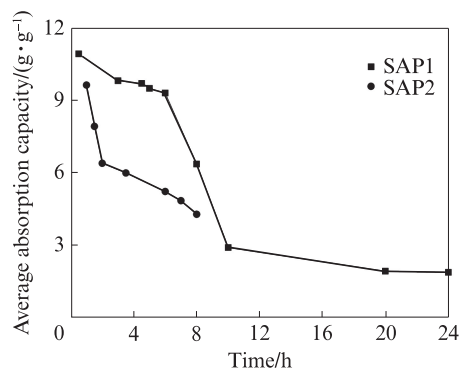


图6 SAP在水泥浆体早期硬化过程中的平均吸水倍率

Fig. 6 Average absorption capacity of SAP in cement paste during early age harden process

期, SAP继续缓慢向水泥浆体中释放剩余水分.

SAP在真实水泥浆体环境中的释水行为见图7.

由图7可见,除了受渗透压(Π)和相对湿度(RH)控制^[22-23]外,在早期塑性阶段,SAP还可能受沉降或周围浆体、骨料剪切挤压(M)的影响,尤其是搅拌及加水后3 h的塑性阶段内水泥基材料的塑性收缩比较明显,该阶段SAP的释水可能主要受周围基体剪切挤压(M)和渗透压(Π)的共同影响,其自身体积随着水分的释放而逐渐减小,周围浆体则会对SAP缩小的体积及时填充,密封条件下SAP在此阶段的释水无法抑制水泥基材料的自收缩,但在暴露条件下有利于抑制因水分快速散失导致的表层塑性收缩开裂;当凝结硬化后,水泥基材料中的液相不再连续,内部相对湿度开始显著降低,而此时周围的浆体也不再与SAP同步变形,使得SAP与其周围浆体出现脱空,SAP受渗透压(Π)和相对湿度(RH)的共同作用,在随后几小时内快速释水,其自身体积也快速减小;在之后的硬化阶段,SAP的释水速率显著降低,由于其与周围浆体接触点较小,渗透压(Π)作用有限,释水主要受相对湿度(RH)影响。

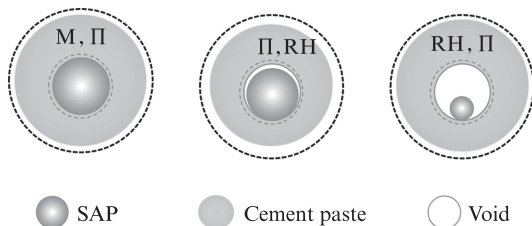


图7 SAP在水泥浆体硬化早期中的释水行为
Fig. 7 Desorption behavior of SAP in cement paste during early age harden process

2.4 SAP释水行为对水泥浆体性能的影响

SAP对水泥浆体毛细管压力的影响如图8所示。由图8可见:与0.30-Ref净浆相比,在未额外引水条件下,掺加SAP吸收部分拌和水后初始浆体有效水

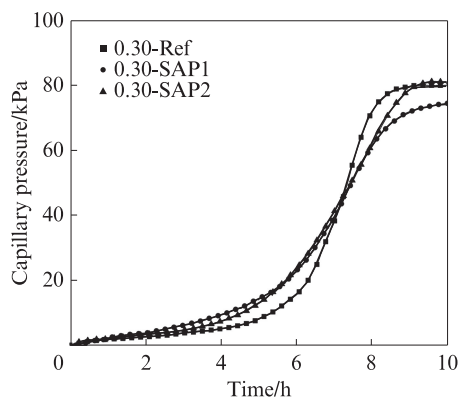


图8 SAP对水泥浆体毛细管压力的影响
Fig. 8 Effect of SAP on capillary pressure of cement paste

灰比降低,加快了早期塑性阶段水泥浆体中毛细管压力的发展速率,但随着SAP释水行为的发生,掺SAP的浆体硬化后,其毛细管压力发展速率明显低于0.30-Ref净浆;自加水搅拌后5.5 h内,0.30-SAP1的毛细管压力发展速率大于0.30-SAP2,之后0.30-SAP1的毛细管压力发展速率则小于0.30-SAP2;对于毛细管压力最大值,0.30-SAP2与0.30-Ref相当,0.30-SAP1较0.30-SAP2降低6.5%。比较0.30-SAP1与0.30-SAP2的毛细管压力发展规律可知,SAP2在早期塑性阶段的释水程度大于SAP1。

SAP对水泥浆体自生体积变形的影响如图9所示。由图9可见:掺加SAP1可消除水泥浆体的自收缩并产生一定的膨胀变形,掺加SAP2仅消除水泥浆体1 d的自收缩、减小后期自收缩;7 d龄期时,0.30-Ref、0.30-SAP1、0.30-SAP2的自生体积变形分别为 -956.0 、 132.1 、 $-134.9 \mu\text{m}/\text{m}$ 。对比图8、9可知,掺加SAP后水泥浆体的自生体积变形与毛细管压力规律一致,即SAP2在塑性阶段的释水程度高于SAP1,导致其内养护减缩效果降低。

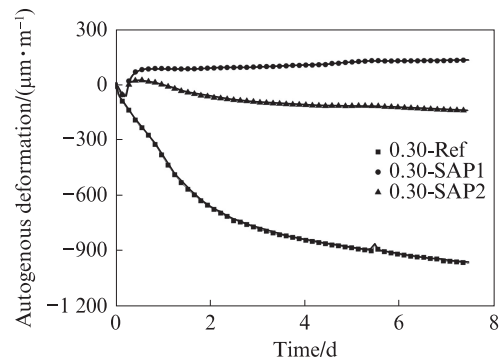


图9 SAP对水泥浆体自生体积变形的影响
Fig. 9 Effect of SAP on autogenous deformation of cement paste

基于溶液介质环境的研究表明,SAP的吸水倍率随着其与周围溶液离子交换程度的提高而降低^[16,19],阴离子型SAP的吸水倍率较高,与溶液中的多价阳离子如 Ca^{2+} 络合后开始释水,因此,阴离子型或含有两性离子型的SAP内养护减缩效果较好^[18]。实际水泥浆体环境中, Ca^{2+} 浓度因水化反应在早期塑性阶段快速降低,有利于抑制SAP因与 Ca^{2+} 络合而出现的释水。考虑到搅拌或早期塑性阶段的沉降或来自骨料的剪切挤压也可能导致SAP释水,因此,基于SAP结构和化学组成,针对真实水泥浆体对SAP释水的影响,设计一种在预吸水或在水泥基材料搅拌过程中能够快速达到吸水平衡状态、在塑性阶段维持或有限释水、在开始

硬化后快速释水的 SAP 更加有利于实际工程应用。

3 结论

(1)SAP 在早期不同龄期压榨孔溶液中的饱和平衡吸水倍率变化不能反映其在真实水泥浆体环境中的释水行为。

(2)SAP 在塑性阶段即开始释水,且在新拌浆体早期塑性阶段的释水速率相对较快;SAP 在水泥浆体凝结硬化后短时间内先快速释水,之后再缓慢释水。

(3)SAP 在塑性阶段的释水降低了水泥浆体的毛细管压力,有助于改善因水分散失导致的塑性收缩开裂,但不利于抑制硬化后的自收缩。

参考文献:

- [1] JENSEN O M, HANSEN P F. Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31:647-654.
- [2] YANG J, WANG F Z, HE X Y, et al. Pore structure of affected zone around saturated and large superabsorbent polymers in cement paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 97: 54-67.
- [3] JUSTS J, WYRZYKOWSKI M, BAJARE D, et al. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 76:82-90.
- [4] KONG X M, ZHANG Z L, LU Z C. Effect of pre-soaked superabsorbent polymer on shrinkage of high-strength concrete [J]. Materials and Structures, 2014, 48(9):2741-2758.
- [5] LI Z M, WYRZYKOWSKI M, DONG H, et al., Internal curing by superabsorbent polymers in alkali-activated slag [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 135:106123.
- [6] WYRZYKOWSKI M, LURA P. Controlling the coefficient of thermal expansion of cementitious materials - A new application for superabsorbent polymers [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 35(1):49-58.
- [7] WYRZYKOWSKI M, LURA P. Moisture dependence of thermal expansion in cement-based materials at early ages [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 53:25-35.
- [8] ZHONG P H, WYRZYKOWSKI M, TOROPOVS N, et al. Internal curing with superabsorbent polymers of different chemical structures [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 123: 105789.
- [9] KANG S, HONG S, MOON J, et al. Absorption kinetics of superabsorbent polymers (SAP) in various cement-based solutions [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 97:73-83.
- [10] SNOECK D, SCHROFL C, MECHTCHERINE V. Recommendation of RILEM TC 260-RSC: Testing sorption by superabsorbent polymers (SAP) prior to implementation in cement-based materials [J]. Materials and Structures, 2018, 51(5):1-7.
- [11] SNOECK D, STEUPERAERT S, VAN TITTELBOOM K, et al. Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(8):1113-1121.
- [12] LI M, WANG Y J, WANG W B, et al. Quantitative characterisation of absorption capacity and dosage of SAP in cement paste [J]. Advance in Cement Research, 2016, 28(8): 518-528.
- [13] SNOECK D, PEL L, DE BELIE N. Superabsorbent polymers to mitigate plastic drying shrinkage in a cement paste as studied by NMR [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 93:54-62.
- [14] SIKORA K S, KLEMM A J. Effect of superabsorbent polymers on workability and hydration process in fly ash cementitious composites [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 27(5):04014170.
- [15] RAJABIPOUR F, SANT G, WEISS J. Interactions between shrinkage reducing admixtures (SRA) and cement paste's pore solution [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38:606-615.
- [16] ZHAO S, JENSEN O M, HASHOLT M T. Measuring absorption of superabsorbent polymers in cementitious environments [J]. Materials Structures, 2020, 53(1):1-16.
- [17] ESTEVES L P. Superabsorbent polymers: On their interaction with water and pore fluid [J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33:717-724.
- [18] 李明, 王育江, 王文彬, 等. 高吸水树脂在水泥基材料中的早期吸水与释水行为 [J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11):1595-1601. LI Ming, WANG Yujiang, WANG Wenbin, et al. Early-age water absorption and release behavior of superabsorbent polymers in cement-based materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44 (11) :1595-1601. (in Chinese)
- [19] SCHRÖFL C, MECHTCHERINE V, GORGES M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42:865-873.
- [20] LEE H X D, WONG H S, BUENFELD N R. Effect of alkalinity and calcium concentration of pore solution on the swelling and ionic exchange of superabsorbent polymers in cement paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 88:150-164.
- [21] LI M, WANG Y J, WANG W B, et al. Deformation properties of cement-based materials containing superabsorbent polymer at early age [C] // The 9th International Symposium on Cement and Concrete (ISCC 2017). Wuhan:[s.n.], 2017:38.
- [22] WANG F Z, YANG J, CHENG H, et al. Study on mechanism of desorption behavior of saturated superabsorbent polymers in concrete [J]. ACI Materials Journal, 2015, 112(3):463-469.
- [23] WANG F Z, YANG J, HU S G, et al. Influence of superabsorbent polymers on the surrounding cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 81:112-121.