

不同分子量的聚羧酸减水剂对UHPC性能的影响

刘少静,贺梦佳,管佳男*,程 博,李绍达,苏宏睿
(河南工程学院土木工程学院,河南省郑州市,451191)

摘要 分子量是影响聚羧酸减水剂(PCE)性能的重要结构参数,而PCE是改善超高性能混凝土(UHPC)性能的关键材料。本文制备了不同分子量的PCE,通过测试UHPC的坍落度、抗压强度和抗折强度,揭示不同分子量的PCE对UHPC性能的影响规律。结果表明:PCE会显著提高新拌UHPC的工作性(坍落度最高提高328.6%),力学性能(抗压强度和抗折强度最高分别提高48.0%和76.5%),且随分子量的增大新拌UHPC的工作性及硬化UHPC的力学性能均呈现先增大后降低的趋势。

关键词 超高性能混凝土;聚羧酸减水剂;分子量;坍落度;力学性能

中图分类号:TU528.042.2 文献标识码:B
文章编号:1008-0899(2024)08-0023-03

随着混凝土工程技术的不断提高,具有强度高、耐久性好的超高性能混凝土(UHPC)已成为研究的重点与难点^[1,2]。但UHPC超低水胶比的设计造成了拌合物分散性能差、黏度大、硬化后易开裂等问题^[3]。

混凝土外加剂是解决上述问题的关键材料且是最简单的方法^[4,5]。聚羧酸减水剂(PCE)是外加剂的重要组成部分(占80%以上),由带亲水性基团的主链和疏水性聚醚侧链组成的梳形聚合物,通过吸附在水泥颗粒表面形成聚合物层来抑制絮凝结构形成^[6,7]。尺寸不同会形成显著差异的尺寸排阻效应,影响其吸附,进而可能导致含PCE的混凝土表现出显著的性能差异性。因此,分子尺寸对PCE性能的影响不可忽视。尽管已有很多有关不同分子量PCE对普通混凝土性能影响的研究,但是水灰比极低且原料复杂的UHPC体系完全区别于普通混凝土,因此PCE对普通混凝土性能影响的规律并不适

用于UHPC体系,迫切需要深入探究不同分子量PCE对UHPC性能的影响规律。

基于此,本研究基于分子结构设计方法,通过调整合成过程中的链转移剂与引发剂比例合成了不同分子量的PCE(PC-1、PC-1、PC-2、PC-3、PC-4、PC-5、PC-6、PC-7),测试了含PCE的UHPC的坍落度及其保持性、抗压强度和抗折强度,揭示分子量的变化对含PCE的UHPC性能改善规律。

1 原材料及试验方法

1.1 试验原料

本试验所有性能测试使用的水泥均为GB/T 8077-2012《混凝土外加剂》中规定的基准水泥P•I 42.5。甲基烯丙醇聚氧乙烯醚(HPEG),2 400g/mol。过硫酸铵(APS)、巯基乙酸(TGA)和丙烯酸(AA)为分析纯。粉煤灰为F类I级粉煤灰。硅灰的SiO₂含量为93.32%。砂为标准砂。钢纤维的长度为13mm。降粘剂为实验室自制。

1.2 配合比

本研究所采用的UHPC配合比如表1所示。

表1 UHPC的配合比

水泥/ (kg/ m ³)	硅灰/ (kg/m ³)	粉煤灰/ (kg/m ³)	砂子/ (kg/m ³)	钢纤 维/%	降粘 剂/%
896	112	112	1120	1.5	2

1.3 试验方法

将未添加PCE的样品标记为S1,其他分别将添加PC-1、PC-1、PC-2、PC-3、PC-4、PC-5、PC-6、PC-

基金资助:河南省高等学校重点科研项目(24A560004);河南省科技攻关项目(242102230138)

作者简介:刘少静(1992~),女,汉族,河南洛阳人,硕士,助教,研究方向:土木工程材料。

通讯作者:管佳男(1988~),男,汉族,河南驻马店人,博士,讲师,研究方向:混凝土及其外加剂。

表2 聚合物合成物料比及分子结构参数

样品	AA:HPEG:APS:TGA	Mw(g/mol)	Mn(g/mol)	PD	侧链(个)	吸附基团(个)
PC-1	4:1:0.13:0.40	10 691	9 510	1.12	4	16
PC-2	4:1:0.13:0.35	21 347	18 081	1.18	8	32
PC-3	4:1:0.13:0.30	30 953	25 860	1.20	12	46
PC-4	4:1:0.13:0.25	41 982	35 941	1.17	16	62
PC-5	4:1:0.13:0.20	53 604	45 114	1.19	20	80
PC-6	4:1:0.13:0.15	61 175	54 219	1.15	23	91
PC-7	4:1:0.13:0.10	72 095	62 013	1.16	27	107

7的试剂标记为S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8，PCE的掺量为3%。混凝土坍落度及其保持性参照GB/T 50080-2016《普通混凝土拌合物性能方法试验标准》中规定的方法测定；压强度及抗折强度参照GB/T 50081-2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》中规定的方法测定。

2 不同分子量PCE的合成与表征

2.1 不同分子量PCE的合成

将聚醚HPEG加水溶解(固含50%)，搅拌均匀后并加热保温到65℃，分别逐滴滴加过硫酸铵溶液、巯基乙酸和丙烯酸的混合水溶液，滴加3h，保温2h后采用20%的氢氧化钠溶液中和至pH为6~7，冷却至室温既得所需PCE。聚合物合成物料比如表2所示。

2.2 不同分子量PCE的表征

通过凝胶渗透色谱测试所得PCE的分子结构如表2所示。由表2可知，在相同的合成工艺条件下，随链转移剂巯基乙酸比例降低，合成的PCE分子量呈增大趋势，分散指数PD接近1且没有较大差异，说明所有PCE均具有较高的分子量分布一致性。由表3计算各PCE的侧链及吸附基团数可知，随分子量的增大，侧链及吸附基团数均呈增大趋势，而侧链及吸附基团个数会显著影响聚合物的吸附行为及吸附聚合物层厚度，进而表现出显著差异的水泥浆分散性。因此，不同分子量PCE的性能表现可能具有显著的差异性。

3 不同分子量的PCE对UHPC性能的影响

3.1 不同分子量的PCE对新拌UHPC分散性的影响

由图1可知，空白组S1的初始坍落度仅有35mm，掺入PCE后UHPC的坍落度显著提高，说明PCE可以打破浆体颗粒絮凝结构，释放自由水，表现出较好的浆体分散性。相比于S1，不同分子量的PC

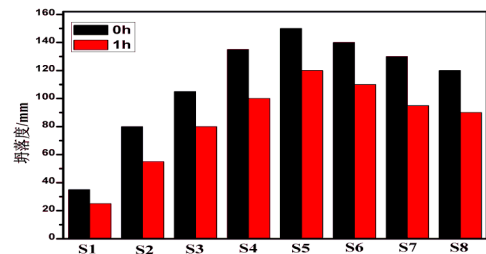


图1 PCE对新拌UHPC坍落度及其保持性的影响。E对UHPC坍落度的提高幅度不同，S2、S3、S4、S5、S6、S7和S8的坍落度值分别提高了128.6%、200.0%、285.7%、328.6%、300%、271.4%和242.9%，主要是因为PCE通过吸附基团吸附在水泥颗粒表面，侧链在溶液中伸展，并在颗粒表面形成一定厚度的聚合物层，而分子量不同将导致吸附基团数和侧链数不同，因此在颗粒表面形成的聚合物层显著差异。尽管吸附基团的增加将增强吸附能力，但过大的分子量将提高尺寸排阻效应进而阻碍聚合物的吸附。因此，过大或者过小分子量的PCE对UHPC坍落度的贡献均较小，分子量适中的PC-4对UHPC坍落度的贡献最大，达到150mm。

另外，坍落度保持性与初始坍落度表现出类似的规律，其中S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7和S8的1h经时坍落度分别为25MPa、55MPa、80MPa、100MPa、120MPa、110MPa、95MPa和90MPa，且含PC-4的UHPC的坍落度保持率最大(80%)。

3.2 不同分子量的PCE对硬化UHPC力学性能的影响

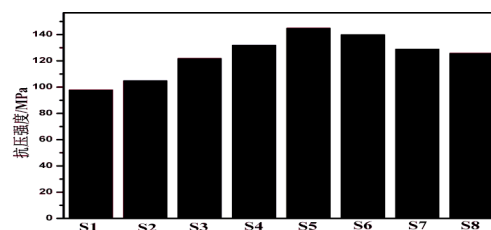


图2 PCE对硬化UHPC抗压强度的影响

从图2中可以看出,S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7和S8的UHPC的抗压强度先增大后减小。相比于空白组S1(抗压强度98MPa),S2、S3、S4、S5、S6、S7和S8的抗压强度分别提高了7.1%、24.5%、34.7%、48.0%、42.9%、31.6%和28.6%。很明显,不同分子量的PCE对促进UHPC抗压强度的提高能力不同,且与对坍落度的提高规律一致,主要由两方面原因:一、PCE使水泥颗粒分散的更均匀,从而增加水泥颗粒之间的填充性和紧密性,同时也改善了UHPC的孔隙结构和孔隙分布,使混凝土更为致密,提高了抗压强度;二、PCE改善了钢纤维的分布和取向,增强了钢纤维与UHPC界面的黏结强度,也会使UHPC的抗压强度进一步提高。

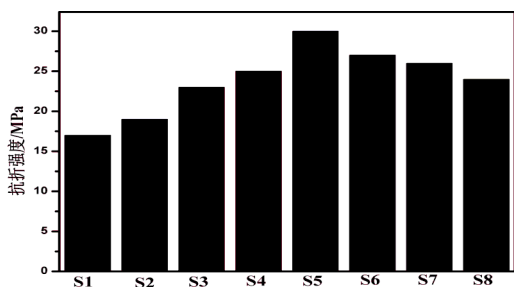


图3 PCE对硬化UHPC抗折强度的影响

由图3可知,S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7和S8的混凝土的抗折强度的变化规律与抗压强度一致。其中,空白组S1的抗折强度最低(17MPa),主要因为浆体分散性过差,钢纤维难以均匀分散,不能形成有效的搭接,无法发挥提高韧性的效果。掺入PCE后UHPC的抗折强度得到明显提升,S2、S3、S4、S5、S6、S7和S8分别提高11.8%、35.3%、47.1%、76.5%、58.8%、52.9%和41.2%,与坍落度及抗压强度规律一致,主要是因为PCE对浆体的分散性较好的促进了钢纤维的分布与取向,更好地发挥其增强增韧的效果。

4 结论

本文采用可自由单体直接共聚的方法合成

HPEG型聚羧酸减水剂,通过调控链转移剂TGA的量来控制分子量的大小,再将不同分子量的PCE掺入到UHPC中,研究UHPC的工作性能和力学性能的变化。结论具体内容如下:以HPEG为侧链大单体,AA为小单体,通过调整链转移剂TGA的比例,合成了不同分子量的PCE,并通过分子量表征证明合成产物结构符合设计预期;随着PCE分子量的增大,UHPC的坍落度及其保持呈现先升高后降低的趋势。其中,PC-4对新拌UHPC的工作性提高最大,其初始坍落度提高328.6%。1h坍落度保持率为80%;随着PCE分子量的增大,UHPC的力学性能呈现先升高后降低的趋势。其中,PC-4对硬化UHPC的力学性能提高最大,抗压强度最高提高48.0%,抗折强度提高76.5%。

参考文献

- [1] 邹辉杰,朱泽文,毛琳,蔡金平,史振华,宋荣恒.矿物掺合料在UHPC的应用研究[J].建筑机械.2023,9:139-145.
- [2] 刘一帆,吴泽媚,张轩翰,史才军.超高性能混凝土流变特性及调控研究进展[J].硅酸盐学报,2023,51:3025-3038.
- [3] 杜杰贵,王雄锋,陈波,张晓闯.纤维混杂超高性能混凝土流动性与抗压强度研究[J].施工技术(中英文).2023,52(15):73-78.
- [4] 李蒙蒙,舒鑫,韩方玉,刘建忠,杨勇.聚羧酸减水剂在碱激发矿渣胶凝材料中的研究进展[J].硅酸盐通报.2023,42(10):3432-3438.
- [5] 柯科杰,李伟中,陶思佳,李桂青,黄仕阶,庄建坤,邬超友,李天浪.高性能减水剂配制超高性能混凝土的试验与应用[J].混凝土.2008,07:80-82.
- [6] 王兵,王涛,韩正,黄振,冉千平.有机膦酸盐缓凝剂的合成及其对聚羧酸减水剂性能的影响[J].新型建筑材料.2023,50(10):43-48.
- [7] 何燕,张雄,洪万领,王浩任,彭磊.聚羧酸减水剂酸醚比对其引气性能的影响[J].建筑材料学报.2019,22(02):222-226.