

Research and Design on the Effect of Polycarboxylic Acid High Performance Water Reducer on the Durability of C60 High Performance Concrete

Shitao Liu

Shanghai Construction Design Institute, Shanghai
Email: 791277042@qq.com

Received: May 2nd, 2020; accepted: May 25th, 2020; published: Jun. 1st, 2020

Abstract

In this paper, the effect of five kinds of polycarboxylic acid high performance water reducer on the durability of C60 high performance concrete was studied. And this paper mainly studies the effect of polycarboxylic acid high performance water reducer from different manufacturers on the durability (frost resistance, carbonation resistance, etc.) of C60 high performance concrete. Results show that different effects of polycarboxylic acid high performance water reducer on freezing resistance and carbonation resistance of C60 high performance concrete; Among them, polycarboxylic acid high performance water reducer A has the best frost resistance, and polycarboxylic acid high performance water reducer B has the best carbonation resistance, B polycarboxylic acid superplasticizer has the best compactness.

Keywords

Polycarboxylic Acid High Performance Water Reducer, C60 High Performance Concrete, Freezing Resistance, Carbonation Resistance, Compactness

聚羧酸高性能减水剂对C60高性能混凝土耐久性影响的设计和 research

柳世涛

上海中建建筑设计院有限公司, 上海
Email: 791277042@qq.com

收稿日期: 2020年5月2日; 录用日期: 2020年5月25日; 发布日期: 2020年6月1日

文章引用: 柳世涛. 聚羧酸高性能减水剂对 C60 高性能混凝土耐久性影响的设计和 research[J]. 土木工程, 2020, 9(6): 563-569. DOI: 10.12677/hjce.2020.96060

摘要

本文研究了5种不同结构类型聚羧酸高性能减水剂对C60高性能混凝土耐久性能的影响,主要研究不同厂家的聚羧酸高性能减水剂对C60高性能混凝土耐久性(抗冻性、抗碳化性等性能)的影响。研究表明:不同种类的聚羧酸高性能减水剂对C60高性能混凝土抗冻性和抗碳化性影响不同,其中:掺A聚羧酸高性能减水剂的抗冻性最好,掺B聚羧酸高性能减水剂的抗碳化性能最好;掺B聚羧酸高性能减水剂的密实性能最好。

关键词

聚羧酸高性能减水剂, C60高性能混凝土, 抗冻性, 抗碳化性, 密实性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

与普通高效减水剂或高性能减水剂(萘系列、氨基磺酸盐等)相比,聚羧酸系高性能减水剂由于其分子结构的可设计性、无甲醛合成、安全性和环保性,且具有不易交联,可操作性强,分散性好,减水率高,坍落度保持率高,水泥相容性好等性能,成为目前混凝土所用减水剂的研究热点[1] [2] [3] [4]。从合成方法上讲,聚羧酸系高性能减水剂(PR)可分为以下三种[5] [6]:可聚合单体的直接共聚、聚合后的功能化、原位聚合和嫁接。K. Yamada、任元军、J. Plank 等人[7] [8] [9]研究了聚羧酸系高性能减水剂分子结构与其对混凝土各种性能的关系,沙胜男、李国波、张明、T. Nawa 等人[10] [11] [12] [13] [14]对聚羧酸高性能减水剂的化学机理进行了研究。

本文研究了 C60 高性能混凝土掺聚羧酸系高性能减水剂后耐久性能(抗冻性和抗碳化性等性能),从而为 C60 高性能混凝土在工程中的应用提供一定的技术指导和建议。

2. 试验材料、试验仪器、设计方案

2.1. 试验材料

水泥: PO42.5, 为上海海螺水泥集团有限公司; 矿渣: S95 级, 为上海钢铁集团有限公司; 粉煤灰: 二级, 江西南昌电厂; 砂, 河沙, 细度模数 2.5, 含泥量 2.0%, 含泥量 0.3%, 由上海浦东新区采砂有限公司生产; 石: 5 mm~10 mm 和 10 mm~25 mm 两种级配搭配的碎石, 江苏省昆山市钢城区石料加工厂产。5 种聚羧酸高性能减水剂 A、B、C、D、E 分别为分子结构为 5 碳的 501 母液、分子结构为 6 碳的 501 母液、分子结构为 5 碳的 608 母液、分子结构为 6 碳的 608 的母液、分子结构为 5 碳的 702 母液; 其中, 501 母液采用奥克 501 单体, 608 母液采用奥克 608 单体, 702 母液采用奥克 702 单体; 这 5 种母液都为江苏苏博特新材料股份有限公司研发而成。引气剂, 进口产品, 德国科莱恩化工(中国)有限公司。其水泥、矿渣和粉煤灰的化学成分见表 1 所示。

2.2. 试验仪器

混凝土搅拌机, HX-60, 沧州路成仪器设备有限公司; 混凝土振动台, ZP-1, 河北沧州路成仪器设

备有限公司；压力机，CMT-5504，中国美特斯工业系统有限公司；电脑全自动砼快速冻融试验仪，DDR-9，沧州鑫科建筑仪器有限公司；全自动混凝土碳化试验箱，THX-2，浙江光年知新仪器有限公司；抗压强度试件试模、抗冻性试件试模等等。

Table 1. Chemical composition analysis of PO425 and fly ash and slag

表 1. PO425 和粉煤灰和矿渣的化学成分分析

名称	化学成分(w)/%									
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₃	Loss
PO42.5	20.01	60.12	3.03	4.64	-	1.11	0.18	1.39	-	3.16
粉煤灰	53.18	3.37	5.49	29.05	0.14	1.75	0.31	1.78	-	2.50
矿渣	32.97	36.02	6.36	13.95	0.42	-	-	6.82	0.27	1.07

2.3. 设计方案

对比 5 种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂，研究其对 C60 高性能混凝土的耐久性(抗冻性和抗碳化性等性能)性能的影响。其 C60 高性能混凝土配合比及初始坍落度和含气量见表 2 所示。

Table 2. Experimental results C60 mix ratio and initial slump and gas content of high performance concrete

表 2. C60 高性能混凝土配合比及初始坍落度和含气量的试验结果

编号	胶凝材料/kg	粉煤灰/%	矿渣/%	掺合料/%	水灰比	砂率	减水剂	减水剂/%	引气剂/%	坍落度/mm	含气量/%
1 [#]	416	6.67	13.33	20	0.30	0.38	A	1.2	0.02	210	2.8
2 [#]	416	6.67	13.33	20	0.30	0.38	B	1.2	0.02	210	3.0
3 [#]	416	6.67	13.33	20	0.30	0.38	C	1.2	0.02	215	2.7
4 [#]	416	6.67	13.33	20	0.30	0.38	D	1.2	0.02	205	3.2
5 [#]	416	6.67	13.33	20	0.30	0.38	E	1.2	0.02	200	3.6

3. 试验结果与分析

3.1. C60 高性能混凝土抗冻性的研究

5 种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对 C60 高性能混凝土抗冻性能影响的试验结果见表 3 所示。

从表 3 中可以看出：5 种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对 C60 高性能混凝土抗冻性影响差别非常大，主要是对混凝土相对动弹性模量影响最大，对混凝土质量损失影响不大。从表 3 中还可以看出：掺 A 聚羧酸系高性能减水剂的 C60 高性能混凝土抗冻性能最好，其高性能混凝土冻融循环次数可达到 300 次；其次，就是掺 B 和 E 聚羧酸高性能减水剂，其高性能混凝土冻融循环次数可以达到 275 次；最后，掺 D 聚羧酸高性能减水剂的效果最差，其 C60 高性能混凝土抗冻冻融循环次数仅 175 次。其主要原因：由于 5 种聚羧酸系高性能减水剂所用单体分子结构和聚合原理有一定的差别、合同配方和合成工艺存在一定差别，从而导致合成的聚羧酸高性能减水剂的分子结构和混凝土性能(与胶凝材料适用性、硬化浆体中气泡尺寸、硬化浆体结构致密性等)存在较大的差别，最终导致其 5 种聚羧酸系高性能减水剂对 C60 高性能混凝土抗冻性性能影响不同。

Table 3. Experimental results C60 frost resistance of high performance concrete
表 3. C60 高性能混凝土抗冻性能的试验结果

编号	减水剂	检测指标	25 次	50 次	75 次	100 次	125 次	150 次
1 [#]	A	相对动弹性模量 /%	99.8	98.9	99.3	99.0	98.9	98.3
		质量损失 /%	+0.22	+0.12	+0.32	+0.12	+0.22	+0.32
2 [#]	B	相对动弹性模量 /%	99.8	99.6	98.7	98.0	96.3	91.2
		质量损失 /%	+0.22	+0.31	+0.17	+0.38	+0.42	+0.26
3 [#]	C	相对动弹性模量 /%	96.3	94.2	90.7	86.5	79.2	72.6
		质量损失 /%	+0.10	+0.22	+0.23	+0.17	+0.28	-0.14
4 [#]	D	相对动弹性模量 /%	98.3	96.4	95.1	92.8	91.2	87.4
		质量损失 /%	+0.12	+0.20	+0.44	+0.31	+0.18	-0.18
5 [#]	E	相对动弹性模量 /%	96.8	96.2	93.4	89.6	86.1	81.5
		质量损失 /%	+0.32	+0.22	+0.16	-0.14	-0.75	-0.29

编号	减水剂	检测指标	175 次	200 次	225 次	250 次	275 次	300 次
1 [#]	A	相对动弹性模量 /%	97.8	96.8	95.2	89.2	83.7	70.2
		质量损失 /%	+0.20	-0.33	+0.28	-0.12	-0.41	-0.26
2 [#]	B	相对动弹性模量 /%	87.4	82.1	75.8	68.0	59.3	47.3
		质量损失 /%	+0.14	+0.33	+0.42	-0.22	-0.34	+0.16
3 [#]	C	相对动弹性模量 /%	62.3	52.8	40.1	-	-	-
		质量损失 /%	-0.42	-0.23	+0.30	-	-	-
4 [#]	D	相对动弹性模量 /%	81.2	75.3	68.9	61.3	54.5	41.4
		质量损失 /%	+0.16	+0.22	+0.16	+0.22	+0.12	-0.52
5 [#]	E	相对动弹性模量 /%	77.5	73.6	69.8	64.6	60.2	50.7
		质量损失 /%	+0.13	+0.55	-0.74	+0.19	+0.64	+0.28

3.2. C60 高性能混凝土抗碳化性的研究

1) C60 高性能混凝土碳化深度的研究

5 种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对 C60 高性能混凝土碳化深度影响的试验结果见图 1。

从图 1 中可以看出：5 种聚羧酸系高性能减水剂对 C60 高性能混凝土抗碳化性影响差别较大；且随着碳化时间的延长，其 C60 高性能混凝土碳化深度逐渐增加。从图 1 中还可以看出：掺 B 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土各碳化时间下的碳化深度数值最小，说明掺 B 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土抗碳化性最好；其次，就是掺 A 或 E 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土各碳化时间下的碳化深度数值稍微大点，说明掺 A 或 E 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土抗碳化性稍微差点；最后，掺 C 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土各碳化时间下的碳化深度数值最大，说明掺 C 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土抗碳化性最差。

主要因为：C60 高性能混凝土加入不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂后，将会在混凝土中引入数量不等的大、小气泡，不同程度地增加其混凝土内部的孔隙率，虽然这些孔隙可以改善其混凝土内部结构，但它们将为 CO₂ 气体的进入提供方便，为碳化反应提供环境条件；且碳化时间越长，CO₂ 气体的进入和碳化反应越容易进行。

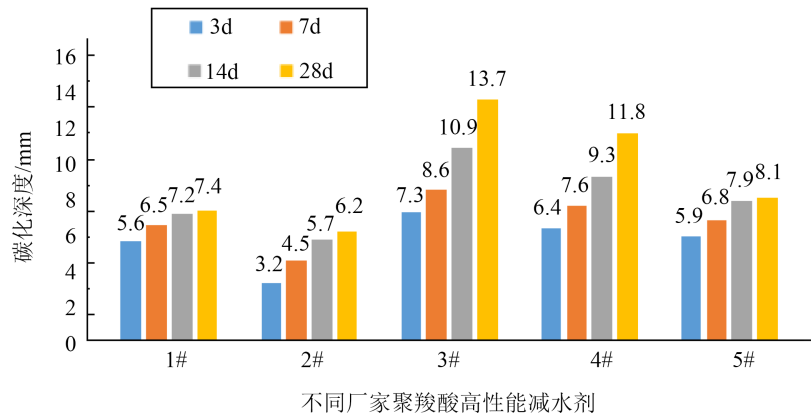


Figure 1. Experimental results C60 carbonation depth of high performance concrete
图 1. C60 高性能混凝土碳化深度的试验结果

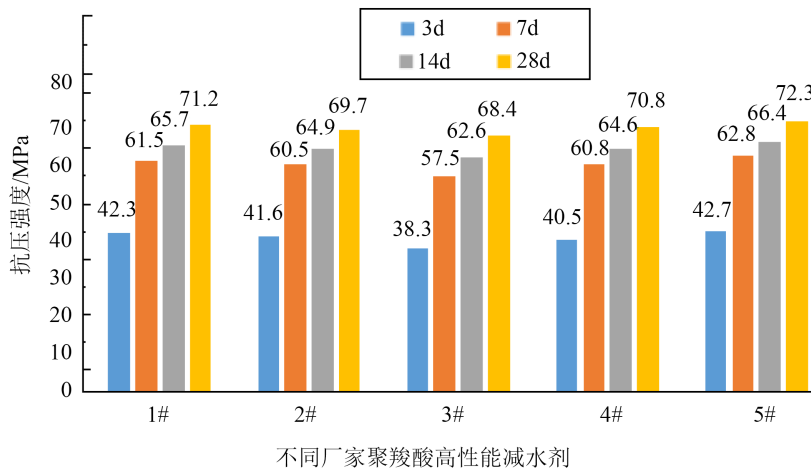


Figure 2. Experimental results C60 the strength of high performance concrete before carbonization
图 2. C60 高性能混凝土碳化前强度的试验结果

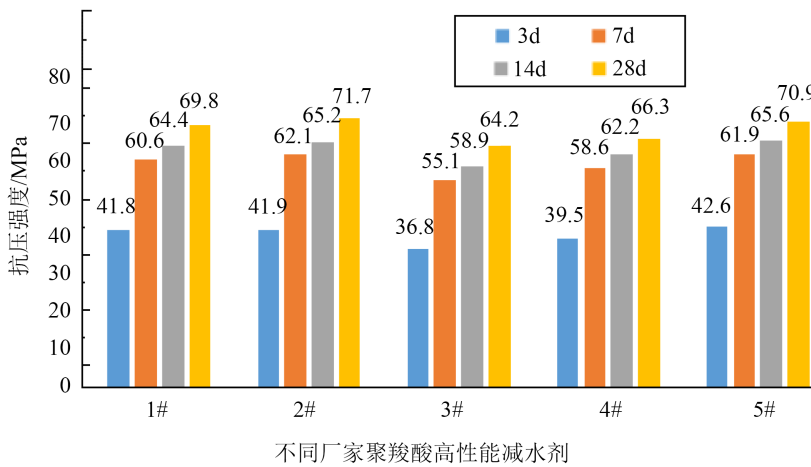


Figure 3. Experimental results C60 the strength of high performance concrete after carbonization
图 3. C60 高性能混凝土碳化后强度的试验结果

2) C60 高性能混凝土碳化前后强度的研究

5 种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对 C60 高性能混凝土未碳化或碳化后强度变化的影响分别见图 2 和图 3 所示。

从图 2 中可以看出：针对 C60 高性能混凝土抗压强度而言，无论 3 d、7 d、14 d 或 28 d，5 聚羧酸系列高性能减水剂对其的影响差别不明显；其中：掺 E 聚羧酸高性能减水剂的抗压强度最高，掺 C 聚羧酸高性能减水剂的抗压强度最低。对比图 2 和图 3 结果表明：五种不同结构类型的聚羧酸减水剂对 C60 高性能混凝土碳化前后的抗压强度有不同的影响；加 A 或 C 或 D 或 E 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土碳化后强度不同程度下降，加 B 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土碳化后强度提高；而加 C 聚羧酸高性能减水剂的 C60 高性能混凝土碳化后强度下降最明显。

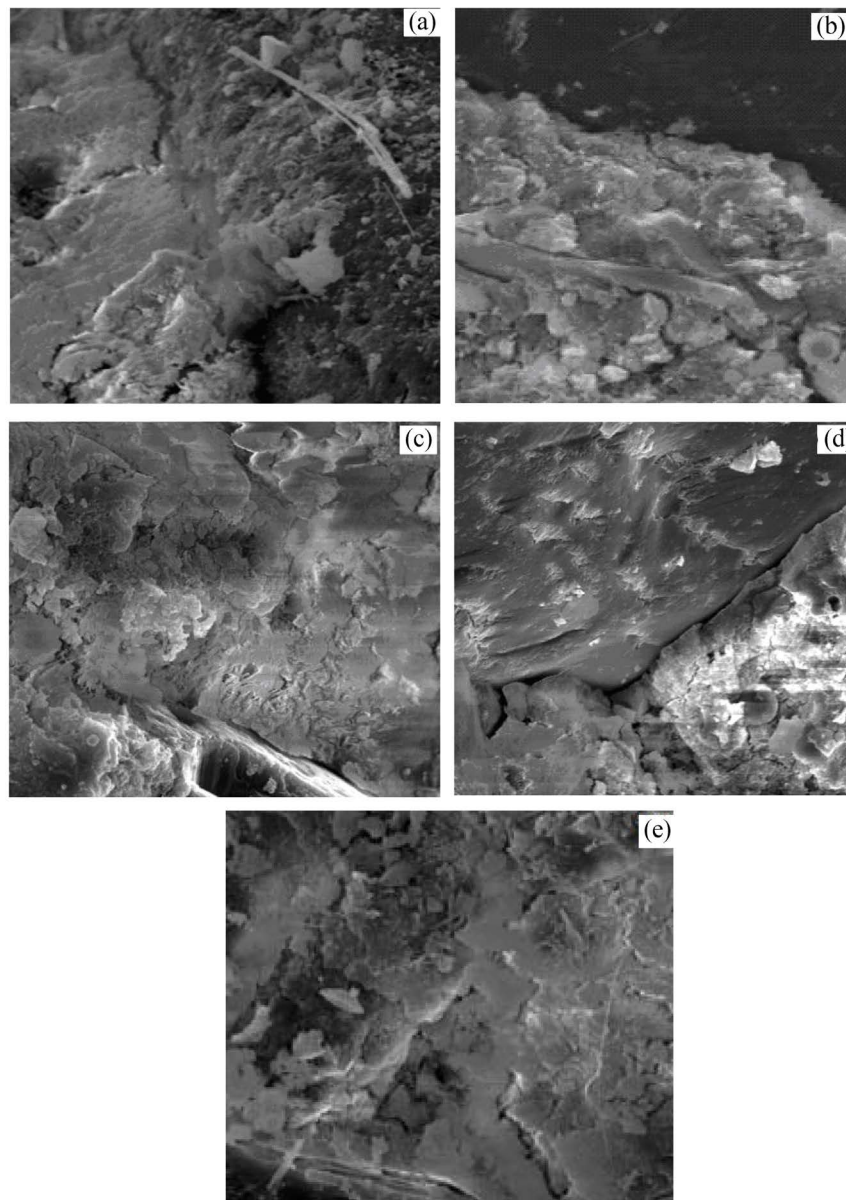


Figure 4. SEM analysis after hardening 28 d C60 high performance concrete

图 4. C60 高性能混凝土硬化 28 d 后 SEM 分析

综合所知：结合高性能混凝土碳化深度和碳化前后强度变化的试验结果，5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂中B的C60高性能混凝土抗碳化性能最好。

3.3. C60 高性能混凝土 SEM 分析

5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对C60高性能混凝土硬化后28dSEM影响的分析图见图4所示。

从图4中可以看出：5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对C60高性能混凝土28d硬化浆体结构影响差别较大，即混凝土内部结构的孔隙率大小、水泥浆体-骨料界面层厚度、结构致密度等差别较大；这主要是因为：5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂的分子结构不同，导致硬化混凝土中气泡均匀度不同、气泡大小分布和数量不同、浆体颗粒间距不同，等等，最终导致硬化后整体结构致密性有一定的差别；其中5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂中B的结构最密实。

4. 结论

1) 就C60高性能混凝土抗冻性而言，5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂中A的抗冻性效果最好。

2) 5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂对C60高性能混凝土抗碳化性能(碳化深度和碳化前后强度变化情况)影响差别较大，其中掺B聚羧酸高性能减水剂的抗碳化性能最好。

3) 根据C60高性能混凝土SEM分析，5种不同结构类型的聚羧酸系高性能减水剂中B的密实性最好。

参考文献

- [1] 黄健, 谭洪波, 马保国. 聚羧酸减水剂在C50混凝土中的应用研究[J]. 公路, 2013(4): 183-186.
- [2] 马保国, 戚长亚, 肖佳. 新型聚羧酸减水剂预处理系统的研制与应用[J]. 混凝土, 2015(3): 73-74+79.
- [3] 崔冠青. 聚羧酸混凝土使用机制砂时的质量控制[J]. 军民两用技术与产品, 2015(20): 189-190, 252.
- [4] 王斌, 黎思幸. 聚羧酸系高性能减水剂的技术开发与应用[J]. 混凝土, 2010(7): 147-149.
- [5] 李慧群. 缓释型聚羧酸减水剂的研究与制备[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [6] 张瑞艳. 聚羧酸系高效减水剂的合成及作用机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2005.
- [7] Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., et al. (2000) Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, **30**, 197-207. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00230-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00230-6)
- [8] 任元军, 曹玉林, 张永东, 孟庆全, 李智涵, 李岗. 缓凝型聚羧酸系高性能减水剂合成研究[J]. 新型建筑材料, 2015(9): 12-15.
- [9] Plank, J. and Sachsenhauser, B. (2006) Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene Glycol-Maleic Anhydride Superplasticizers. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **4**, 233-239. <https://doi.org/10.3151/jact.4.233>
- [10] 沙胜男, 史才军, 向顺成, 焦登武. 聚羧酸减水剂的合成技术研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(2): 558-568.
- [11] 李国波, 徐玲玲. 高性能聚羧酸减水剂的常温制备与结构表征[J]. 南京工业大学学报, 2019(1): 22-29.
- [12] Yoshioka, K., Tazawa, E., Kawai, K., et al. (2002) Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals. *Cement and Concrete Research*, **32**, 1507-1513. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00782-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00782-2)
- [13] 张明, 段彬, 贾吉堂, 王惠忠. 新型聚羧酸系高性能减水剂的合成研究[J]. 新型建筑材料, 2010(3): 84-87.
- [14] Nawa, T. (2006) Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-Based Superplasticizer. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **4**, 225-232. <https://doi.org/10.3151/jact.4.225>