

文章编号: 1006-4710(2014)04-0404-05

聚合物改性水泥基 高孔隙率泡沫材料性能及机理研究

桑国臣, 朱轶韵, 杨岗, 张浩博

(西安理工大学 土木建筑工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 利用物理引气法制备高孔隙率($>90\%$)水泥基泡沫材料, 研究了聚合物乳胶粉掺量对材料热工性能和力学性能的影响。结果表明, 在聚合物乳胶粉改性作用下, 材料导热系数有所降低, 力学性能有一定的提高。材料的性能提高程度与聚合物乳胶粉掺量之间存在一定的相关性, 在聚合物与水泥质量比(P/C)为0.2时, 导热系数最小, 其值为0.046 W/(m·K); P/C 为0.1时, 抗压强度最高, 其值为248 kPa。材料的抗冲击韧性随聚合物掺量增大而增大, 当 P/C 由0增大至0.33时, 试件的抗冲击能耗提高了142.3%。利用扫描电镜分析了孔结构在聚合物乳胶粉改性下的特征变化, 表明聚合物膜的形成使孔结构由无机结构转变为无机-有机复合结构, 从而使材料的力学性能与热工性能得到改善。

关键词: 水泥基泡沫; 高孔隙率; 聚合物改性; 热性能; 抗冲击韧性

中图分类号: TU502⁺.4 文献标志码: A

Research on the properties and mechanism of polymer-modified cement-based high-porosity foam materials

SANG Guochen, ZHU Yiyun, YANG Gang, ZHANG Haobo

(Faculty of Civil Engineering and Architecture, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: High porosity cement-based foam materials ($>90\%$) are prepared by means of mechanical mixing air-entraining method and the effect of polymer powder admixture on the thermal property and mechanical property of foam material is studied. The results show that, under the action of the polymer powder content modification, the material thermal conductivity coefficients are lowered and the mechanics performances are improved to a certain extent and that there exists a certain degree of correlation between the performance improvement of foam materials and polymer powder volume fraction. The maximum compressive strength of 248 kPa and the minimum thermal conductivity of 0.046 W/(m·K) are obtained when polymer powder to cement ratio by weight (P/C) is 0.1 and 0.2 respectively. Impact toughness of polymer-modified foam material is increased significantly with an increase in polymer content. When the P/C is increased from 0 to 0.33, the specimen impact energy consumption is increased by 142.3%. The section morphology and pore structure of cement-based foam are observed using SEM and it has been proved that the properties improved of foam material are due to the change in pore wall structure from pure inorganic substance to inorganic-organic complex.

Key words: cement-based foam material; high porosity; polymer modification; thermal property; impact toughness

收稿日期: 2014-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51278419); 陕西省科学技术研究发展计划资助项目(2011K07-33); 陕西省教育厅自然科学基金资助项目(2013JK0945)。

作者简介: 桑国臣, 男, 副教授, 博士, 研究方向为建筑节能与节能材料。E-mail: sangguochen@xaut.edu.cn。

水泥基泡沫材料是采用物理或化学方法在水泥浆体中引入大量微小气泡,通过水泥浆体凝结硬化,将气泡固化于材料内部,最终形成具有一定泡孔结构特征的无机多孔材料^[1-3]。它具有表观密度小、热导率低、热容量大、不燃烧等优点,是一种兼顾节能与安全的墙体保温隔热材料^[4]。孔隙率是影响材料热物理性能的关键因素,提高孔隙率是降低材料导热系数的必要途径之一^[5]。然而,在高孔隙率条件下,水泥基泡沫材料强度低、脆性大、韧性差,材料极易破损^[6]。通过添加聚合物能够改善孔结构并弱化材料脆性^[7],但相比传统水泥基多孔材料,高孔隙率的水泥基泡沫材料存在孔壁薄、强度低的特点,聚合物与孔壁的结合特征、泡孔结构演变、增韧改性机制等均会有所不同,而相关研究成果却鲜有报道。本文利用物理引气法制备出孔隙率大于90%的水泥基泡沫材料,并添加可再分散乳胶粉聚合物对其进行改性,通过对材料静态性能与抗冲击韧性以及SEM分析,研究聚合物乳胶粉对水泥基泡沫材料的改性机制与效果。

1 试验部分

1.1 试验原材料

水泥:42.5级快硬硫铝酸盐水泥,性能参数见表1;引气剂:改性脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠;增稠剂:羟丙基甲基纤维素醚(HPMC),粘度值400 mPa·s;减水剂:粉体聚羧酸高效减水剂,减水率大于25%;可再分散乳胶粉:乙烯-醋酸乙烯酯共聚(EVA)可再分散乳胶粉,可再分散乳胶粉是乙烯/醋酸乙烯酯类乳液通过高温瞬间喷雾干燥后形成的粉状材料,该材料与水混合后可再次形成聚合物乳液,并保持原

乳液所具有的成膜特性^[8]。可再分散乳胶粉的性能见表2。

表1 快硬硫铝酸盐水泥性能

Tab. 1 Properties of rapid hardening sulfoaluminate cement

凝结时间/min	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa				
	初凝	终凝	1d	3d	28d	1d	3d	28d
29	48		35.2	46.5	48.8	6.7	7.1	8.0

表2 EVA可再分散乳胶粉性能参数

Tab. 2 Characteristics of redispersible EVA powder

固含量	≥99.0%	平均粒径	80 μm
灰份	(10±2)%	pH值	8.2
堆积密度	458 g/L	最低成膜温度	0℃

1.2 试验方法

1) 高孔隙率水泥基泡沫材料制备

快硬硫铝酸盐水泥具有凝结硬化快、微膨胀的性能特点,能够缩短气泡在浆体中的固化时间,有利于形成理想的泡孔结构。本试验以42.5级快硬硫铝酸盐水泥作为基体材料,采用物理引气法制备高孔隙率水泥基泡沫材料。

首先,将水泥及乳胶粉等干粉料准确称量,并预先干拌混合得到混合干粉料,倒入水泥胶砂搅拌机中。然后,将称量好的引气剂加入拌和水中,一并加入混合干粉料中。启动搅拌机,慢搅10 s,使混合料浆搅拌均匀,再快搅5 min,使混合料浆充分引气发泡,然后将浆料注模,室温静置养护8 h后拆模,继续在标准状态下养护至龄期。在性能测试前,将试样放入电热鼓风干燥箱内,在100℃~110℃下保温烘干至恒重。

制备水泥基泡沫材料的配比见表3。

表3 聚合物改性高孔隙率水泥基泡沫试样配比

Tab. 3 Mixture ratio of EVA modified high porosity cement-based foam material

配比序号	水泥/g	水/g	引气剂/g	高效减水剂/g	纤维素醚/g	可再分散乳胶粉(EVA)/g
1	500	450	3	1	1.5	0
2	500	450	3	1	1.5	15
3	500	450	3	1	1.5	30
4	500	450	3	1	1.5	50
5	500	450	3	1	1.5	65
6	500	450	3	1	1.5	100
7	500	450	3	1	1.5	135
8	500	450	3	1	1.5	165

2) 材料冲击韧性测试方法

水泥基泡沫材料的动态力学性能测试,目前尚无标准方法。本试验参照ACI(美国混凝土协会)544委员会推荐的混凝土材料冲击冲压试验法以及

文献[9]、[10]中相关试验方法,采用自制的落球冲击试验法测试水泥基泡沫材料韧性:钢球质量513 g,自由下落高度为0.6 m,冲击试件为边长70.7 mm的立方体,试验装置如图1所示。

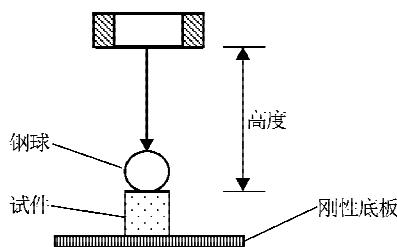


图 1 落球冲击试验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of falling ball impact test

利用冲击能耗表征材料的韧性,冲击能耗计算见下式:

$$W = N \times mgh \quad (1)$$

式中, W 为冲击能耗($\text{N} \cdot \text{m}$); N 为出现裂纹时的累计冲击次数平均值; m 为钢球质量(kg); h 为钢球自由下落高度,取 0.6 m ; g 为重力加速度,取 9.8 N/kg 。

3) 其它性能测试方法

孔隙率、表观密度、强度的测试,按《无机硬质绝热制品实验方法》(GB/T5486-2008)进行。导热系数测试,采用规格为 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的试件,依据《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定》(GB/T10294-2008),利用 TPMBE-300 平板导热仪测试。材料的微观形貌分析,采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜。

2 试验结果与讨论

传统水泥基泡沫材料强度低、脆性大、韧性差,在碰撞、敲击等冲击作用下,极易损坏,给工程应用带来了困难。可再分散乳胶粉遇水后可形成聚合物乳液,并且随着水分散失能够形成聚合物膜结构。可再分散乳胶粉与水泥具有很好的适应性,其形成的聚合物膜能够与水泥水化产物相互融合,对水泥基泡沫材料的热工性能和力学性能均会有所影响。

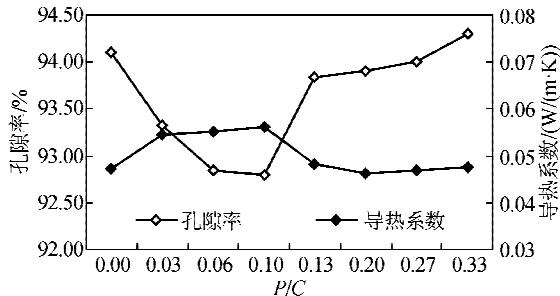
本文从热工性能和力学性能等方面来研究聚合物改性高孔隙率水泥基泡沫材料性能及进行相应的机理分析。

2.1 聚灰比(P/C)对孔隙率与导热系数影响

图 2 为孔隙率与导热系数随聚合物乳胶粉与水泥质量比(P/C)的变化曲线。由图 2 可见,所制得试样的孔隙率均大于 90%,导热系数均小于 $0.06 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,但随着 P/C 的变化,两者均呈现出各自的变化规律。当 P/C 由 0 增大至 0.10 时,导热系数由 $0.047 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 增大至 $0.056 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,增加了 18.8%,而孔隙率则由 94.1% 降低至 92.79%,减小了 1.4%。但是当 P/C 由 0.1 进一步增加至 0.33 时,材料的导热系数又逐渐减小,孔隙率逐渐增

大。 P/C 为 0.33 时,孔隙率最大,为 94.3%。 P/C 为 0.2 时,导热系数达到最小值,为 $0.046 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

图 2 中的曲线变化规律表明, P/C 对材料孔隙率与导热系数的影响是非线性的,孔隙率随 P/C 增大呈现出先减小后增大的变化,而导热系数则呈现先增大后减小又略有增大的变化规律。

图 2 P/C 对孔隙率与导热系数的影响Fig. 2 Effect of P/C

on the porosity and thermal conductivity

根据 Young-Laplace 公式^[11]可知,泡沫在水泥浆体中的形成过程,正是浆体压力、气泡内部压力及气泡浆体膜表面张力三者相互作用的平衡过程。当 P/C 小于 0.1 时,由于聚合物乳胶粉掺量相对较小,对水泥浆体的液膜强度提高有限。但此时却由于聚合物乳胶粉的掺入,减小了水料比,因此使得浆体中的气体含量随聚合物乳胶粉掺量增大而减小^[12]。而当 P/C 大于 0.1 后,随聚合物掺量的进一步增大,在聚合物乳液作用下水泥浆体液膜强度明显提高,增大了气泡在水泥浆体内存在的稳定性,因此随 P/C 增大,气体含量增大、孔隙率逐渐提高,并且泡孔孔径逐渐增大。

材料导热系数除了主要受孔隙率影响外,还受孔隙连通情况以及孔径大小等因素的影响^[5]。图 2 中,在 P/C 小于 0.2 的范围内,导热系数的变化与孔隙率变化相对应。在 P/C 大于 0.2 后,虽然孔隙率不断增大,但导热系数却并没有随之减小,而是呈现出略有增大的变化趋势。其原因是,随着聚合物乳胶粉掺量的不断增加,材料内部的孔径增大,泡孔连通现象有所加剧,导热系数也随之略有增大。

2.2 聚合物对力学性能的影响

按表 2 中的配比,采用物理引气法制得高孔隙率水泥基泡沫材料,对不同聚灰比(P/C)条件下材料的抗压强度和抗冲击韧性测试分析。

2.2.1 聚灰比(P/C)对强度的影响

材料的抗压强度是指材料抵抗静态压力荷载作用的能力。图 3 为试样的抗压强度随 P/C 的变化曲线,由图可见,在聚合物改性作用下材料抗压强度明显提高。但图 3 中曲线的变化规律表明,材料的

抗压强度并不是随聚合物掺量增大而线性增大,当 P/C 由 0 增大至 0.1, 抗压强度提高了 53.1%, 达到 248 kPa, 而当 P/C 由 0.1 增大至 0.33 时, 抗压强度逐渐减小。

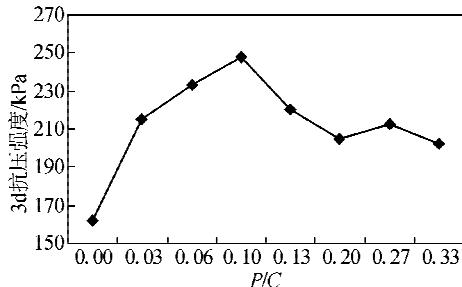


图 3 P/C 对强度的影响
Fig. 3 Effect of P/C on compression strength

未经聚合物改性的水泥基泡沫材料是由水泥水化产物和孔隙构成的脆性固气两相体, 见图 4。

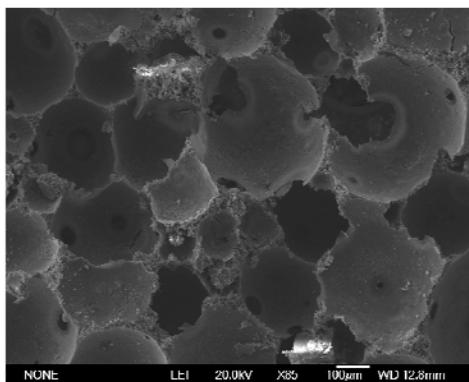


图 4 未经聚合改性的水泥基泡沫材料的 SEM 照片
Fig. 4 SEM image of fracture surface of non-modified specimen

根据 Griffith 断裂力学理论可知^[13 14], 材料在宏观受压破坏时, 内部的孔隙、裂纹等并不是简单受压, 而是处于复杂受力状态, 因此材料受压初始破坏主要是由相对薄弱的拉应力控制^[15]。

未添加聚合物乳胶粉的水泥基泡沫材料是一种典型的多孔型脆性材料, 其内部抗拉强度极低, 因此宏观表现为材料的抗压强度小。当添加了聚合物乳胶粉后, 聚合物在材料体内部成膜后能够对裂缝和孔洞进行修复和增强, 有利于提高材料的微观拉应力和宏观抗压强度。但随着聚合物掺量的不断增大孔壁由脆性逐渐向弹塑性转化进一步加强, 材料的孔隙率也明显增大, 由此造成材料的抗压强度逐渐降低。

2.2.2 聚灰比(P/C)对抗冲击韧性的影响

采用落球冲击试验法, 进行聚合物改性水泥基泡沫材料的韧性测试试验。不同 P/C 下的试件抗冲击次数与冲击能耗结果见图 5。

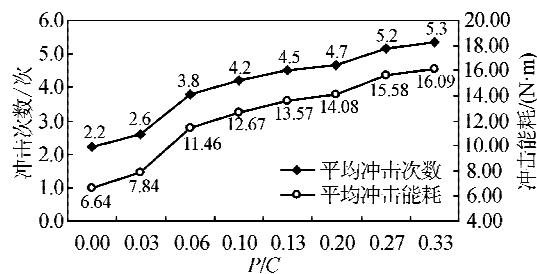


图 5 P/C 对抗冲击韧性的影响
Fig. 5 The effect of P/C on the property impact resistance

由图 5 可见, 没有添加聚合物的试样, 可承受的平均抗冲击次数为 2.2 次, 而改性后的试样平均抗冲击次数均在 2.6 次以上。材料的冲击能耗随 P/C 增加而线性增大, 当 P/C 由 0 增大至 0.33 时, 试件的冲击能耗由 6.64 N·m 增大至 16.09 N·m, 提高了 142.3%。

2.2.3 聚合物对泡沫材料的增韧机理

未经聚合物乳胶粉改性的水泥基泡沫材料在受到冲击荷载作用时, 材料内部伴随着复杂的压缩、拉伸及剪切作用。在材料内部裂纹、孔壁破缺等缺陷处首先达到应力破坏临界值。当冲击荷载达到孔壁的断裂强度时, 孔壁发生脆性断裂, 并形成新的裂纹。重复性冲击作用下, 造成孔壁断裂累加, 最终导致试件破碎。

可再分散乳胶粉遇水后可形成聚合物分散体^[8]。含聚合物乳胶粉的水泥基泡沫材料, 随着水泥水化反应的进行, 体系中的水分因水化消耗以及蒸发逸失而逐渐减少, 聚合物颗粒不断析出、凝聚形成具有粘结性和弹塑性的聚合物网络结构^[16]。因聚合物成膜与水泥水化同时进行, 聚合物与水泥水化产物形成的网络结构相互融合、共生, 最终形成了具有一定韧性的有机-无机复合结构, 见图 6。

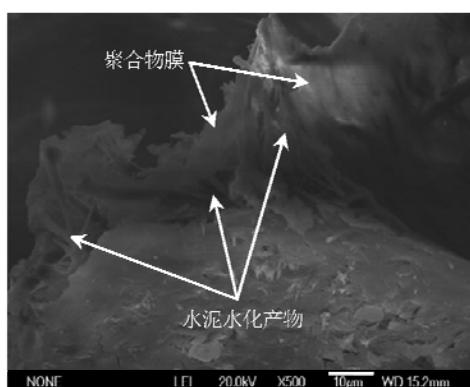


图 6 聚合物膜与水泥形成的复合结构
Fig. 6 Composite structure of polymeric film and cement

随着聚合物含量的增加,在形成交互穿插的有机-无机复合结构外,聚合物颗粒会在泡沫材料孔壁表面富集,并最终形成连续的聚合物膜,见图7。

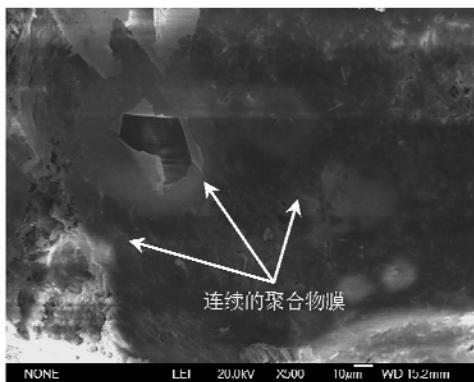


图7 孔壁上的聚合物膜

Fig. 7 Polymer film attached to porc-wall

经聚合物改性的水泥基泡沫材料,因其孔壁为有机-无机复合结构,在冲击荷载作用过程中,材料破坏呈现弹塑性特征。在受到落球冲击作用时,部分冲击能量转化为弹性能,并且聚合物含量越多弹性能转化越多,只有剩余的部分能量转化为断裂能。在累次冲击作用下,当冲击荷载最终超过孔壁的断裂强度时,孔壁发生断裂、坍塌,此时累积作用在材料上的冲击能,几乎全部转化弹性能和断裂能,材料体对冲击能的吸收达到极限,在宏观上表现为开裂。

对于材料吸能性,Miltz J.^[17]采用吸能效率进行评价,即:

$$E = w/\sigma_m \quad (2)$$

式中: E 为无量纲量; σ_m 为任意应变 ϵ_m 对应的应力; w 为单位体积材料所吸收的能量, $w = \int_0^{\epsilon_m} \sigma d\epsilon$ 。

经聚合物乳胶粉改性的水泥基泡沫材料,由于能够产生弹塑性变形,在受到冲击荷载作用时所发生的应变较大,并且其中的弹性应变在作用力消失后可以恢复,其吸能量和吸能效率均远大于脆性水泥基泡沫材料。因此,在聚合物乳胶粉改性作用下,形成了有机-无机复合结构的孔壁以及聚合物膜,使得水泥基泡沫材料具有脆性低、韧性高的特点,材料抵抗动态冲击荷载作用的能力显著改善。

3 结 论

1) 采用物理引气法,以可再分散乳胶粉为聚合物改性组分、快硬硫铝酸盐水泥为基体材料,制备出

了孔隙率大于 90%,导热系数小于 0.05 W/(m·K)的水泥基泡沫材料。

2) 材料的抗压强度在聚合物乳胶粉改性作用下有所提高,但并不随聚合物掺量增大线性增大,而是先增大后减小,在 P/C 为 0.1 时,抗压强度最大。

3) 经聚合物改性后,水泥基泡沫材料的抗冲击韧性显著提高,并且材料的抗冲击韧性随 P/C 的增大而增大。当 P/C 由 0 增大至 0.33 时,试件的冲击能耗由 6.64 N·m 增大至 16.09 N·m,提高了 142.3%。

4) 聚合物与水泥水化产物相互融合、共生,形成具有一定弹塑性的有机-无机复合结构,并且聚合物在孔壁表面富集成膜,受到冲击荷载作用时,能够有效地将冲击能量转化为弹性能和断裂能,从而提高了水泥基泡沫材料的抗冲击韧性。

参 考 文 献 :

- [1] Li Guoqiang, Muthyalu D V. A cement based syntactic foam[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, (478): 77-86.
- [2] Muhammad M, Vivek B. Sulphate resistance of fiber reinforced cement-based foams [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 3427-3442.
- [3] 李应权,徐洛屹,扈士凯,等.聚合物水泥泡沫保温材料的研究[J].新型建筑材料,2010,37(2):29-33。
Li Yingquan, Xu Luoqi, Hu Shikai, et al. Research on polymer cement foam insulation materials [J]. New Building Materials, 2010, 37(2): 29-33.
- [4] 秦璜,潘志华,吕钦刚.水泥基不燃性轻质保温材料制备的研究[J].新型建筑材料,2012,(4):27-30。
Qin Huang, Pan Zhihua, Lv Qingang. Study on the preparation of cement based nonflammable lightweight thermal insulation material[J]. New Building Materials, 2012,(4): 27-30.
- [5] 吴照金,何德坪.泡沫 Al 孔结构的影响因素[J].材料研究学报,2000,14(3):277-282。
Wu Zhaojin, He Deping. Influential factor on the cell structure of aluminum foam[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000,14(3): 277-282.
- [6] Akthar F K, Evans J R G. High porosity (>90%) cementitious foams[J]. Cement and Concrete Research, 2010,40: 352-358.
- [7] Sebök T, Stránel O. Wear resistance of polymer-imregnated mortars and concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34 (10): 1853-1858.

(下转第 459 页)