

# SBR 乳液对水泥砂浆长期收缩性能影响及机理分析

梅迎军<sup>1</sup>, 李志勇<sup>1</sup>, 王培铭<sup>2</sup>, 梁乃兴<sup>1</sup>

(1. 重庆交通大学 山区道路建设与维护技术重庆市重点实验室, 重庆 400074;

2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

**摘要:**采用螺旋弓形测量仪分别测量了普通水泥砂浆和 SBR(styrene-butadiene rubber)乳液改性水泥砂浆长期(1~90 d)收缩变形,并通过孔径分布法、密度法和 SEM 图像法对 28 d 砂浆的微观形貌及孔结构特征进行了分析,并对 SBR 乳液水泥净浆的水化热进行了测试。结果表明,乳液掺量超过水泥质量的 3%后能有效改善砂浆长期收缩性能,特别是改善砂浆 28 d 龄期前的收缩性能,且乳液掺量越大,砂浆收缩长期变形越小。SBR 乳液对砂浆收缩性能改善机理主要有以下几点:1) SBR 乳液的掺入减小了砂浆早期(72 h 前)水化热,起到减少收缩开裂的效果;2)在水泥水化过程中,乳液水分的丧失,形成了聚合物薄膜,起到了“微纤维”作用,限制了收缩;3)SBR 乳液的掺入使砂浆的平均孔径、最可几孔径及中值孔径等特征孔径减小、有害孔及多害孔数量减少,而无害孔增多。表明乳液的掺入起到了改善砂浆微观结构的作用效果;4)使砂浆的总孔隙率略有下降,闭口孔隙率在总孔隙中所占比重大幅度增加,起到了保持砂浆内部水分的作用。

**关键词:**砂浆;长期收缩;SBR 乳液;微观结构;孔隙率

中图分类号:TU528.41 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2009)03-0142-05

## Effect and Mechanism of Styrene-butadiene Rubber Latex on the Long Term Shrinking Performance of Mortar

MEI Ying-jun<sup>1</sup>, LI Zhi-yong<sup>1</sup>, WANG Pei-ming<sup>2</sup>, LIANG Nai-xing<sup>1</sup>

(1. Hi-tech Laboratory for Mountain Road Construction & Maintenance, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P. R. China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

**Abstract:** The long term shrinking strain (1~90 d) of ordinary cement mortar and styrene-butadiene rubber (SBR) latex modified cement mortar were tested by micrometer calipers, and the micro-image and microstructure of mortar aged at 28 d was analyzed by pore size distribution method, density method and scanning electron microscope(SEM) image. The hydration heat of SBR latex modified neat cement mortar was measured. It was shown that the long term shrinking performance of mortars was improved when the content of SBR latex was above 3%, especially before the age of 28 d. The long term shrinking strains of mortars reduced as the increase of SBR latex content. The improving mechanisms of SBR latex on the shrinking of mortar were as follows: 1) The hydration heat reduced before 72 h, with which it reduced the thermal expansion crack of mortar. 2) The water around the SBR grain was lost during the processing of hydration, and polymer films were formed, with which it played the role of “micro-fiber” and restrict the shrinking of mortar. 3). As the incorporation of SBR latex, the mean pore diameter, mode pore diameter, median pore diameter of mortar aged at 28 d decreased. And the quantity of harmful and multi-harmful porosity reduced with the increase of quantity of harmless porosity. Therefore it was indicated that the

收稿日期:2008-11-18

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC,2007BB6421);重庆交通大学博士基金项目(2007-022);重庆交通大学山区道路建设与维护技术重庆市重点实验室基金项目(cqmrmlab07-06)

作者简介:梅迎军(1976-),男,副教授,博士,主要从事道路工程及建筑材料研究,(E-mail)mycq\_2000@163.com。

microstructures of mortars were improved by the content of SBR latex. 4) The total porosity of mortars declined slightly as the incorporation of SBR latex, and the proportion of closed porosity to the total pore remarkable increased, which played the role of maintaining internal water of mortar.

**Key word:** mortar; long term shrinking; styrene-butadiene-rubber(SBR); microstructures; porosity

水泥砂浆具有抗压强度高、成本低廉等优点,是应用最广泛的建筑材料之一。但这类材料也有其自身难于克服的缺陷,如抗拉、抗折强度较低,脆性大,柔性低,抗渗性差,易开裂,干缩量大,抗化学腐蚀能力不高等缺点<sup>[1-3]</sup>。聚合物改性水泥砂浆因具有较好的抗渗性能<sup>[4-5]</sup>、较小的弹性模量<sup>[6-7]</sup>、较好的保水性<sup>[8-9]</sup>等一系列优越的力学性能而受到广泛关注。目前针对聚合物改性水泥砂浆(Polymer Modified Cement Mortar,简称 PMCM)、聚合物改性水泥混凝土(Polymer Modified Cement Concrete,简称 PMCC)物理、力学、耐久性及其作用机理的研究已开展得比较深入,而关于聚合物改性砂浆的收缩性能,很少有进行详细的研究,特别是聚合物对砂浆收缩

性能作用机理更是少有研究。

为此本文将研究 SBR 乳液对水泥砂浆长期收缩性能影响,并对砂浆孔隙率及微观孔结构进行研究,以分析 SBR 乳液对砂浆收缩性能影响的机理。

## 1 原材料及材料配合比组成

### 1.1 原材料技术性能

水泥:某水泥厂普通硅酸盐 42.5 水泥,水泥的主要化学成分如表 1 所示。砂:普通河沙,细度模数为 1.95;丁苯乳液:styrene-butadiene rubber latex,(简称 SBR 乳液),含固量为 46%,pH=9.25,粘度为 12 mPa·s,表面张力为 36 mN/m。

表 1 水泥的化学成分测试结果

组分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	烧失量
含量/%	22.9	7.2	56.9	2.6	0.3	0.6	0.3	2.6	2.5	3.5

### 1.2 材料配合比组成

SBR 乳液的掺量为 0.3%、6%、9%、12%(指 SBR 乳液总质量占水泥质量的百分数)。各组分的配合比为 m(水泥):m(砂):m(水)=1:1.5:0.43(所加水量包括 SBR 乳液中的水量)。

## 2 试验方法

### 2.1 收缩变形测定

1)试样制作 砂浆的拌和过程为:先将水泥、砂倒入搅拌机中干拌 100 s,再在 20 s 内均匀地加入水和 SBR 乳液的共混液;然后再搅拌 90 s。振动成型过程按 GB/T17671-1999。

每组配合比制作 3 个尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的试件。先将试件放入标准养护箱(温度为 20±2℃,湿度 95±5 RH%)养护 24 h,拆模后放入温度 20±0.5℃,湿度为 65±5 RH%的养护室养护 4 h,然后取出试块并在两端面中心处粘贴铜钉头,如图 1 所示,制作好的试样放入养护室留待测试。



图 1 长期收缩变形测试试件



图 2 螺旋弓形测量仪(千分尺)

2)试验方法 长期收缩变形试样制作好后仍然放在养护室养护,测 3 d、7 d、14 d、21 d、28 d、45 d、60 d、90 d 试块的长度,以 3 d 的试样长度作为初始长度。试样的长度采用螺旋弓形测量仪(也称为千分尺)测量,如图 2 所示。试样的收缩应变按下式计算:

$$\epsilon = \frac{L - L_n}{L - 2l}$$

式中: $\epsilon$ 为线性收缩率,mm/mm; $L$ 为第 3 d 试块长度,mm; $L_n$ 为第  $n$  天试块长度,mm; $l$ 为铜钉头长度,mm。

### 2.2 孔结构表征

1)孔径分布法 对于水泥砂浆或混凝土的孔径分布,国内外相关研究<sup>[10-12]</sup>多采用压汞试验进行测试分析。用于压汞试验的样品制备与扫描电镜样品的制备方法相同,样品制作参见文献<sup>[13]</sup>,样品形状为黄豆大试样。采用 AUTOSCAN60 压汞仪测定小砂浆试样的微孔结构。压力范围为 0~414 MPa,设汞-固体之间接触角为 140°。

2)密度法 砂浆养护至 28 d 龄期后采用李氏比重瓶法测定粉碎后砂浆的真密度( $\rho_{net}$ ),采用下式计算砂浆的表观密度( $\rho_{app}$ )和开口孔隙率( $P_{open}$ )此中所涉及的试验数据每个样品测 3 次,剔除超过均值 15%的数值,再取余下数值的平均值。

$$\rho_{app} = \frac{m_{dry}}{(m_{sat} - m_{sub})/\rho}$$

$$P_{open} = \frac{m_{sat} - m_{dry}}{m_{sat} - m_{sub}} \times 100\%$$

式中:  $m_{dry}$  为 40 mm×40 mm×160 mm 试样的干燥质量(标准水养 28 d 后,将试件放入电热鼓风干燥箱内,在 60 °C 下烘 3 d,然后在 105 °C 下烘 4 d),g;  $m_{sat}$  为 40 mm×40 mm×160 mm 试样饱和面干质量(干燥后的试样浸入水中 24 h 的质量),g;  $m_{sub}$  为 40 mm×40 mm×160 mm 试样饱水 24 h 且浸入水中的质量(饱和试样浸入水中,在有水的浮力情况下测量其质量),g;  $\rho$  为水的密度,取 1.0 g/cm<sup>3</sup>。

3) SEM 图像法 采用日立 S2360N 扫描电镜观察砂浆的微观形貌,以分析 SBR 乳液对砂浆微观形貌的影响。

### 3 试验测试结果

SBR 乳液掺量不同时砂浆长期收缩变形测试结果如图 3 所示。由试验结果可知:

1) SBR 乳液的掺入使砂浆的 90 d 龄期的收缩应变略有下降。如 SBR 乳液掺量为 6% 时,砂浆的长期收缩变形下降幅度最大,达 9.4%。李国忠<sup>[14]</sup>等研究得出聚合物乳液能使水泥砂浆最大干燥收缩率减少 11.9% 的结论。

2) SBR 乳液对砂浆 3 d~28 d 之间的收缩作用效果最为明显。28 d 龄期前,当 SBR 乳液掺量超过 3% 后,随着乳液掺量的增多,砂浆的收缩变形越小。对于 21 d 龄期的砂浆,当掺加 12% 的 SBR 乳液时,其收缩变形减小幅度到 21.4%。

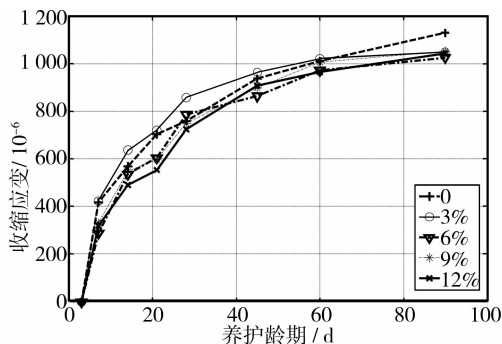


图 3 SBR 改性砂浆长期收缩应变与龄期关系

## 4 SBR 乳液对砂浆收缩变形改善机理

### 4.1 SBR 乳液对砂浆早期水化热的影响

随着水泥水化进程的开始,SBR 乳液中的固体颗粒吸附在水泥颗粒表面,减少了水泥颗粒与水接触的面积。在水泥水化过程中,SBR 乳液会产生脱水成膜现象,有些水泥颗粒甚至被乳液脱水形成的薄膜完全包围。使得乳液具有一定的缓凝作用,减小了水泥与水之间的接触角度,从而降低水泥水化的活性。按水泥质量掺量为 0%~30% 的 SBR 乳液对水泥净浆水化放热速率的影响如图 4 所示(水灰比为 0.43)。由测试结果可知,SBR 乳液减小了水泥水化放热的速率以及放热量,使得水泥浆不至于

因为放热太快而产生热膨胀型开裂。对于 SBR 乳液改性水泥砂浆,由于乳液的掺入,砂浆早期水化放热速率降低,减少了砂浆早期出现微裂纹的数量及宽度<sup>[13]</sup>,使砂浆在后期养生过程中内部水分丧失的量减少,从而可起到减小收缩的效果。

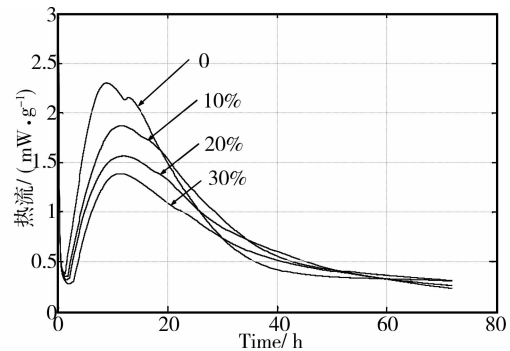


图 4 SBR 乳液对水泥净浆水化热的影响

### 4.2 SBR 乳液的“微纤维”作用

在水泥水化过程中,随着乳液水分的丧失,形成的聚合物薄膜包裹砂子和水泥颗粒,有些甚至嵌入到水泥水化形成的晶体中。图 5 为乳液掺量为 18% (指乳液总质量与水泥的质量比) 的砂浆 28 d 微观结构图,从该图可以观察到成空间网络状的聚合物微纤维。同时形成的薄膜填充了水泥浆中较大的孔隙,组成了相互绕织的聚合物薄膜网络,这样就起到了“微纤维的作用”。聚合物形成的这种薄膜空间网络结构在一定程度上也限制了砂浆的收缩。

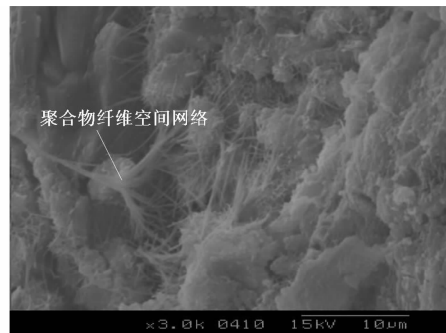


图 5 聚合物改性砂浆 SEM 图像

### 4.3 SBR 乳液对砂浆孔结构特征的影响

采用压汞法对 28 d 龄期的 SBR 乳液改性砂浆测定。SBR 乳液改性水泥砂浆特征孔径与孔径分布测试结果如表 2 所示。

由表 2 得知,SBR 乳液的掺入使砂浆的平均孔径、最可几孔径以及中值孔径都有较大幅度的下降,且乳液掺量越大,下降的幅度越大。当乳液掺量为 3% 时,砂浆中大于 50 nm,特别是大于 200 nm 的孔隙数量有较大幅度增加,而 20 nm 以下孔隙的数量减少。但是当乳液掺量超过 3% 以后,50 nm 以上孔隙的数量有减少的趋势,而 20 nm 以下孔隙数量有增加的趋势。当乳液掺量为 12% 时,20 nm 以下孔

隙数量比普通砂浆的增加了65%,同时大于50 nm的孔隙数量减少了52.5%,大于200 nm的孔隙数量减少了18.6%。

由SBR乳液改性水泥砂浆的孔径分布曲线(见图6)得知,对不同掺量的SBR改性水泥砂浆,汞压入量的峰值随着SBR掺量的增多向孔径小的方向移动,这说明SBR乳液的掺入细化了水泥砂浆的孔径,减少了砂浆因干燥失去孔隙水的可能性,从而减少了砂浆的干燥收缩。这一结论与Ollit rault-Fichet<sup>[15]</sup>、Ohama<sup>[16]</sup>等人的研究结论一致。

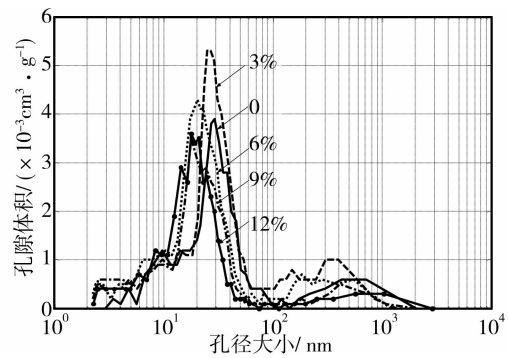


图6 SBR改性水泥砂浆孔径分布

表2 SBR改性水泥砂浆特征孔径与孔径分布

SBR乳液掺量/%	特征孔径			孔径分布/%			
	平均孔径/nm	最可几孔径/nm	中值孔径/nm	<20/nm	20~50/nm	50~200/nm	>200/nm
0	15.83	7.02	25.78	38.34	51.61	6.61	3.54
3	15.35	2.24	26.77	30.42	53.74	9.51	6.69
6	12.98	2.25	19.97	49.34	41.54	4.35	4.74
9	11.03	2.26	18.98	52.46	39.81	2.43	5.30
12	11.28	2.22	16.35	63.26	31.92	1.94	2.88

#### 4.4 SBR乳液对砂浆孔隙率影响

不同掺量SBR乳液改性水泥砂浆的表观密度、

真密度以及总孔隙率、开口孔隙率、闭口孔隙率的测试结果如表3所示。

表3 SBR乳液改性水泥砂浆的密度以及孔隙率

SBR乳液掺量/%	表观密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	真密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	总孔隙率/%	开口孔隙率/%	闭口孔隙率/%	闭口孔隙率在总孔隙中所占比重/%
0	2.013	2.535	20.59	20.20	0.39	1.9
6	1.938	2.528	23.37	17.53	5.83	24.9
12	1.964	2.477	20.71	8.94	11.77	56.8
18	1.972	2.445	19.37	4.17	15.20	78.5

由表3可知,随着SBR乳液掺量的增多,砂浆的真密度也随着下降,而表观密度则随着乳液掺量先是有较大幅度的下降,之后随着乳液掺量增加,表观密度略有增加。当SBR乳液掺量小于12%时,砂浆的总孔隙率有所增加,但当SBR乳液掺量为18%时,与基准砂浆相比,总孔隙率又有所下降。SBR乳液掺入后最为明显的特征就是减少了砂浆的开口孔隙数量,且掺量越多,开口孔隙率数量越少;当SBR掺量为18%时,开口孔隙率的数量仅为基准砂浆的20.6%。如此同时,随着SBR乳液掺量的增加,砂浆的闭口孔隙率大幅度增加。

以上分析均表明,对于掺加SBR乳液的水泥砂浆,随着水泥水化过程的不断进行及水分的不断蒸发,在毛细孔表面和浆体-集料界面的局部形成聚合物薄膜<sup>[17]</sup>。这对于内部相互联通的孔隙有明显的

封堵效果,有助于砂浆内部水分的保持,使砂浆28d龄期前的水化-硬化得以充分进行,从而起到了改善砂浆收缩变形的效果。

## 5 结论

本文采用螺旋弓形测量仪测量了普通水泥砂浆和SBR乳液改性水泥砂浆长期的收缩变形,并通过压汞法和李氏比重瓶密度法对28d砂浆的微观孔结构特征及空隙率进行了分析。研究结论如下:

1) SBR乳液的掺入使砂浆的长期收缩应变略有下降,如SBR乳液掺量为6%时,砂浆的长期收缩变形下降幅度最大,达9.4%。

2) SBR乳液对水泥砂浆3~28d的收缩变形作用效果优于对砂浆90d龄期收缩变形的作用效果。28d龄期前,当乳液掺量超过3%后,随着掺量的增

多,砂浆的收缩变形越小。

3)SBR 乳液的掺入使早期水化放热速率降低,减少了砂浆早期出现微裂纹的数量及宽度,使砂浆在后期养生过程中内部水化丧失的量减少,从而可起到减小收缩的效果。

4)在水泥水化过程中,由于乳液水分的丧失,形成空间网络状的聚合物微纤维,填充了水泥浆中较大的孔隙,起到了“微纤维的作用”,限制了砂浆的收缩。

5)SBR 乳液改善了砂浆的微观结构特征,使砂浆的平均孔径、最可几孔径及中值孔径等特征减小,有害孔(孔径在 50~200 nm 之间)及多害孔(孔径大于 200 nm)数量减少,而无害孔数量(孔径小于 50 nm)增多。

#### 参考文献:

- [1] 谢祥明,余青山,胡磊.聚丙烯纤维改善混凝土抗冲磨性能的试验研究[J].重庆建筑大学学报,2008,30(3):134-137.  
XIE XIANG-MING, YU QING-SHAN, HU LEI. Experimental research on the shock and wearing resistant concrete blended with polypropylene fiber [J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2008, 30(3): 134-137.
- [2] 吴中伟,廉惠珍.高性能混凝土[M].北京:中国铁道出版社,1999.
- [3] 钟世云,袁华.聚合物在混凝土中的应用[M].北京:化学工业出版社,2003:1-6.
- [4] ZHONG SHI-YUN, CHEN ZHI-YUAN. Properties of latex blends and its modified cement mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(10): 1515-1524.
- [5] AGGARWAL L K, THAPLIYAL P C, KARADE S R. Properties of polymer modified mortars using epoxy and acrylic emulsions [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(2):379-383.
- [6] A-ZAHRAN M M, MAHLEHUDDIN M, AL-DULAIJAN S U. Mechanical properties and durability characteristics of polymer and cement based repair materials [J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(4-5): 527-537.
- [7] ADNAN C. Properties of plain and latex modified Portland cement pastes and concretes with and without superplasticizer [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(8):1510-1521.
- [8] WANG RU, WANG PEI-MING, LI XIN-GUI. Physical and mechanical properties of styrene butadiene rubber emulsion modified cement mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2005(35): 900-906.
- [9] BARLUENGA G, HERNANDEZ-OLIVARES F. SBR latex modified mortar rheology and mechanical behavior [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(3):527-535.
- [10] 张士萍,邓敏,吴建华,等.孔结构对混凝土抗冻性的影响[J].武汉理工大学学报,2008,30(6):56-59.  
ZHANG SHI-PING, DENG MIN, WU JIAN-HUA, et al. Effect of pore structure on the frost resistance of concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(6):56-59.
- [11] 王信刚,马保国,陈礼和.梯度结构混凝土的离子传输性能与微观结构[J].硅酸盐学报,2008,36(7):920-926.  
WANG XIN-GANG, MA BAO-GUO, CHEN LI-HE. Ion transport property and microstructure of gradient structure concrete [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2008, 36(7):920-926.
- [12] LINDGREEN H, GEIKER M, KROYER H, et al. Microstructure engineering of portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(8): 686-699.
- [13] 梅迎军.纤维聚合物水泥基复合材料性能及机理研究[D].上海:同济大学,2006.
- [14] 赵帅,李国忠,曹杨,等.聚丙烯纤维和聚合物乳液对水泥砂浆性能的影响[J].建筑材料学报,2007,10(6):649-652.  
ZHAO SHUAI LI GUO-ZHONG, CAO YANG, et al. Effect of polypropylene fiber and polymer emulsion on the performance of cement mortar [J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(6):649-652.
- [15] OLLITRAULT-FICHET R, GAUTHIER C CLAMEN G, et al. Micro-structural aspects in polymer modified cement [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(12): 1687-1693.
- [16] OHAMA Y, DEMURA K, KOBAYASHI Y. Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer modified mortar [J]. Cement and Concrete Research, 1991(21): 309-315.
- [17] BEELDENS A, VAN GEMERT D, SCHORN H, et al. From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer-modified concrete [J]. Materials and Structures, 2005, 38(6): 601-607.

(编辑 陈蓉)