

文章编号:1000-582X(2003)12-0048-03

水乳环氧对水泥砂浆强度的影响*

陈友治, 李方贤, 王红喜

(武汉理工大学材料学院, 武汉 430070)

摘要:通过对水泥砂浆中掺加水乳环氧,研究了水乳环氧对水泥砂浆强度的影响;并在体系中掺加矿渣微细粉,成功地制备了环氧树脂聚合物水泥基材料。运用SEM、XRD等微观测试手段,初步研究了环氧树脂水泥基材料的微观结构,进而探讨了该聚合物对水泥基材料的改性作用与机理。研究结果表明,双掺水乳环氧和矿渣微粉改性的水泥砂浆具有较高的抗折强度和抗压强度。环氧聚合物和微细矿粉共同作用下的减水效应、密实效应、火山灰效应、填充效应以及固化交联作用能够赋予水泥基材料良好的力学性能。体系中水泥水化的主要产物为C-S-H凝胶和水化铝酸钙,而且水化产物多为凝胶体和微细晶体,环氧树脂固化后,有机物呈网络胶状体。没有氢氧化钙特征峰出现。

关键词:水乳环氧;改性;水泥砂浆;强度

中图分类号:TU 528.042

文献标识码:A

水泥砂浆通过聚合物的改性,能够增强其和易性、抗压和抗拉强度,提高结构密实性、抗渗性和对酸、碱、盐的耐腐蚀性能,因而聚合物改性水泥砂浆具有十分广阔的应用领域。能够对水泥砂浆进行改性的聚合物有很多品种,其中环氧树脂具有如下优点:1)胶结强度高。环氧树脂分子结构中有脂肪族羟基、醚基和还氧基。羟基和醚基的极性使得环氧树脂分子和相邻表面之间产生电磁或化学吸附,还氧基与含有活泼氢的金属等物质表面起反应生成化学键,因此粘结力特别强。2)收缩率较小。环氧树脂固化时没有低分子副产物如水、二氧化碳及其它气体生成,故收缩率小。3)优良的耐腐蚀性能。固化后的环氧树脂分子呈高密度交联,且分子中所含的脂肪羟基不与碱起反应,耐化学腐蚀性能优良。4)加工和制作工艺简便。环氧树脂可与多种固化剂、改性剂简单混合,配置方便,可室温固化或加温固化,也可快速固化,水下、潮湿面上固化。故环氧树脂在水泥基材料中得到了较广泛的应用。但目前国内关于用水乳环氧进行改性的水泥基材料研究甚少^[1-3]。笔者拟通过对水泥砂浆中掺加水乳环氧,研究水乳环氧对水泥砂浆强度性能的影响,从而探讨该聚合物对水泥基材料的改性作用与机理。

1 实验原材料及实验方法

1.1 实验原材料

水泥:武汉一冶水泥厂42.5普通硅酸盐水泥,比表面积336 m²/kg,其化学成分为重量百分数,见表1。

表1 普通硅酸盐水泥的化学成分 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	不容物	Loss
21.1	5.2	3.7	64.6	1.0	2.0	0.2	0.5

矿渣:武钢磨细矿渣粉,比表面积452 m²/kg,其化学成分为重量百分数,见表2,掺入方法为内掺法。

表2 武钢高炉矿渣化学成分 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO ₂	Loss
34.52	14.02	0.47	36.24	12.85	0.29	0.13	0.55

双酚A型水性环氧树脂乳液:固含量为40%,掺入方法为内掺法。

胺类固化剂:化学纯,掺量为环氧树脂(固体成分)质量的8%。

环氧树脂乳液改性剂:自配,呈碱性的混合物。

1.2 实验方法

水泥胶砂强度的测定:按GB/T17671-1999标准进行,灰砂比为1:3,水灰比为0.5。

* 收稿日期:2003-08-10

基金项目:国家“973”项目资助(2001CB610704);武汉市青年科技晨光计划项目资助(20025001010)

作者简介:陈友治(1969-),男,湖北武穴人,武汉理工大学副教授,博士,从事高性能水泥基材料研究。

水泥凝结时间的测定：按 GB1346-92 标准进行。

SEM、XRD 分析：主要参照 GB/T17389-1998 进行。

2 实验及结果

2.1 未改性水乳环氧对普通硅酸盐水泥砂浆性能的影响

未改性的水乳环氧对普通硅酸盐水泥凝结时间的影响见表 3。水泥砂浆中掺加水乳环氧后在早期和后期的胶砂强度见表 4。

表 3 未改性水乳环氧对普通硅酸盐水泥凝结时间的影响

环氧掺量/%	硅酸盐水泥用量/%	初凝时间 /min	终凝时间 /min
0	100	145	249
1	99	150	260
2	98	203	318
3	97	242	363
5	95	>720	>720
9	91	>720	>720
15	85	>720	>720

表 4 掺加未改性水乳环氧后普通硅酸盐水泥砂浆的胶砂强度 MPa

环氧掺量/%	抗折强度			抗压强度		
	3 d	28 d	90 d	3 d	28 d	90 d
0	5.23	8.34	8.46	22.14	42.62	47.53
1	5.66	8.41	8.47	21.63	41.05	45.29
2	6.35	9.10	8.92	16.53	36.64	41.05
3	5.49	9.71	9.86	14.80	35.10	38.58
5	3.90	7.03	7.69	12.06	27.60	31.24
9	2.28	6.45	6.94	3.37	23.40	28.16
15	-	5.03	5.73	-	15.60	19.12

2.2 改性水乳环氧对普通硅酸盐水泥砂浆性能的影响

改性水乳环氧对普通硅酸盐水泥凝结时间的影响见表 5。掺加改性水乳环氧后水泥砂浆的胶砂强度见表 6。

表 5 掺加改性水乳环氧对普通硅酸盐水泥凝结时间的影响

环氧掺量/%	硅酸盐水泥用量/%	初凝时间 /min	终凝时间 /min
0	100	145	249
1	99	120	160
2	98	103	118
3	97	76	107
5	95	68	106
9	91	64	92
15	85	45	57

表 6 掺加改性水乳环氧后水泥砂浆的胶砂强度 MPa

环氧掺量/%	抗折强度			抗压强度		
	3 d	28 d	90 d	3 d	28 d	90 d
0	5.23	8.34	9.12	22.14	42.62	46.72
1	5.66	8.41	9.73	23.72	43.11	50.17
2	6.35	9.10	11.01	26.53	43.87	51.03
3	6.33	10.59	11.76	29.68	45.25	58.30
5	6.47	11.03	11.74	29.55	51.00	63.20
9	7.01	12.05	12.26	30.29	55.60	67.19
15	7.32	12.11	>12.40	37.84	62.50	69.27

2.3 双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉对普通硅酸盐水泥砂浆性能的影响

矿渣微细粉掺入改性水乳环氧水泥体系中，对其凝结时间的影响并不大，但提高了水泥砂浆的力学性能，试验结果见表 7。

表 7 双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉后水泥砂浆的胶砂强度 MPa

环氧掺量/%	矿渣微细粉掺量/%	抗折强度			抗压强度		
		3 d	28 d	90 d	3 d	28 d	90 d
5	15	6.71	11.35	12.01	29.41	58.30	66.14
9	15	7.41	12.14	12.26	33.11	62.14	69.56
5	30	6.87	11.42	11.58	34.28	63.76	67.54
9	30	8.51	>12.4	>12.4	37.64	66.31	75.23
5	50	7.01	11.18	>12.4	35.11	62.72	70.77
9	50	8.42	>12.4	>12.4	37.84	64.50	77.50

2.4 XRD 测试

图 1 是双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥石在 3 d 和 28 d 时的 XRD 图谱。

从图 1 可看出，双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥石体系中，水泥的主要水化产物是丰富的 C-S-H 凝胶和结晶型 C_4AH_9 ，在水化后期有 AFt 的形成。体系中没有发现 $Ca(OH)_2$ 。

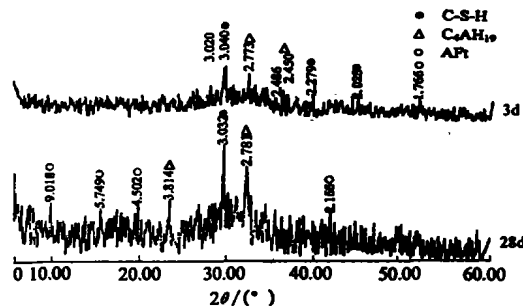


图 1 双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥石 XRD 图谱

2.5 SEM 微观结构观察

双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥石 28 d SEM 微观结构见图 2。

掺加未改性水乳环氧的水泥石 28 d SEM 微观结构见图 3。

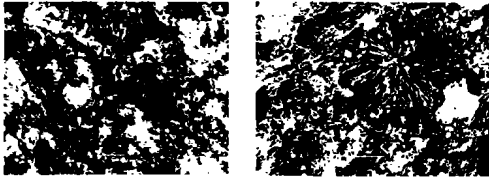


图 2 双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥石 SEM 图

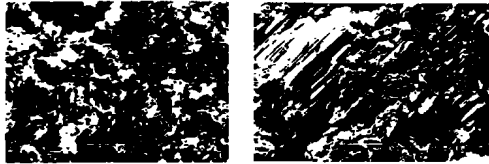


图 3 掺加未改性水乳环氧的水泥石 SEM 图

图 2 显示双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥石结构中有丰富的凝胶状水化产物和密实的网络结构;结晶的水化产物可能掩没于凝胶体之中,从而赋予该水泥石高的强度。图 3 则显示未改性水乳环氧的水泥石含有更多孔隙,凝胶状水化产物没有前者丰富,而且可见到明显的结晶簇状羟钙石的存在。

3 讨 论

水乳环氧改性的水泥砂浆能够获得比普通水泥砂浆高的抗压强度和更大的抗折强度。XRD、SEM 微观研究结果显示,水乳环氧改性水泥基材料与普通硅酸盐水泥水化试样相比,衍射特征峰较少,这是由于水泥的水化产物多为凝胶体和微细晶体,环氧树脂固化后,有机物亦是网络胶状体。该体系中水泥水化的主要产物为 C-S-H 凝胶和水化铝酸钙,在后期还有 AFt 生成,均看不到氢氧化钙的出现。

普通水泥砂浆中掺入改性水乳环氧和矿渣微细粉后,其物理力学性能得到显著提高的原因在于^[4-6]: 1) 聚合物的减水效果:环氧树脂乳液主要由聚合物颗粒、乳化剂、稳定剂和分散剂组成,掺入水泥砂浆中可起到轴承润滑作用,由于其表面活性成分可以使水泥水化产物形成的絮凝结构分散开来,随着絮凝结构分散,包裹着的游离水即可放出,从而,改善砂浆的流动性,起到减水作用。硬化后,水泥砂浆的空隙率大大减少。2) 聚合物密实效果:水泥水化硬化过程中,聚合物和水玻璃填充在砂浆的微裂缝、孔隙、集料与水泥浆体界面区域的孔隙中并在其中固化,形成与水化水泥浆体互穿基质的混合体,并且使水化产物之间及骨料相互胶结,增加了砂浆密实性和不透水性。3) 矿物掺和料的火山灰效应:水泥水化生成物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与矿渣中的活性 SiO_2 发生反应,降低了水泥水化浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

的数量;而且含矿渣的水泥石中大孔体积降低,小孔增多,连通孔减少,从而减少了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在集料周围的定向分布,提高了集料与水泥浆体之间的界面显微硬度。4) 微细粒子的填充效应:矿渣的比表面积为 $452 \text{ m}^2/\text{kg}$,水泥的比表面积为 $336 \text{ m}^2/\text{kg}$,细小的球状矿渣颗粒可以填充于水泥颗粒之间,使胶凝材料具有好的级配,降低其标准稠度用水量。同时,矿渣粒子的填充作用使水泥石的密实性提高,降低了填充水泥粒子之间空隙的用水量,使水泥浆的流动性提高。5) 有机活性基团的交联作用:环氧树脂分子结构中含有羟基、醚基和环氧基等极性的活性基,环氧基团较活泼,可以发生水解反应,生成羟基,其活性基团羟基与水泥水化产物中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和骨料表面的 SiO_2 ,可以产生交联反应,形成特殊的键桥作用,能改善水泥砂浆硬化体的组织结构,减少微观缺陷的产生,同时增强基体的致密性。

4 结 论

1) 掺加改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥砂浆具有良好的力学性能,抗折强度、抗压强度均较高。

2) 环氧有机物和矿渣微细粉共同作用下的减水效应、密实效应、火山灰效应、填充效应以及固化交联作用赋予水泥基材料优异的力学性能。

3) 双掺改性水乳环氧和矿渣微细粉的水泥砂浆体系中,水泥水化的主要产物为 C-S-H 凝胶和水化铝酸钙,而且水化产物多为凝胶体和微细晶体,环氧树脂固化后,有机物呈网络胶状体。没有氢氧化钙的出现。

参考文献:

- [1] 陈友治. 水乳环氧改性水泥砂浆研究[J]. 化学建材, 2002, 18(2): 38-40.
- [2] 刘志勇. 聚合物水泥基材料研究综述[J]. 新型建筑材料, 2000, 17(1): 26-28.
- [3] 于继光. 聚合物水泥复合材料[J]. 化学建材, 1995, 11(2): 76-77.
- [4] GUAN XUEMAO, HU SHUGUANG. The Rheological Properties of Ultra-fine High Performance Grouting Cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition, 2001, 16(4): 48-52.
- [5] CHEN YOUZHI, PU XINCHENG. Hydration Characteristics of Sodium Sulfate Slag Cement System[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition, 2001, 16(4): 45-47.
- [6] YAN P Y, YANG W Y. mechanical Properties and Microstructure of Composite Binders Composite Shale Ash and Fly ash[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition, 1998, 13(4): 1-8.

(下转第 54 页)

- [7] DUBUC B, QUINIOU J F, TRICOT C. Evaluating The fractal dimension of profiles [J]. *Physical Review*, 2002, 39 (3):1 500 - 1 511.
- [8] ROSCHKE J, ALDENHOFF J. The dimensionality of human δ electroencephalograms during sleep [J]. *Biological Cybernetics*, 1994, 64(7):307 - 314.
- [9] SAVANAL S, NAKAGAWA M. The fractal properties of vocal sounds and their application in the speech recognition model chaos sounds and their application in the speech recognition model chaos solitons and fractals [J]. *Application in Science and Engineering*, 1996, 7(11):1 825 - 1 831.

The Location Algorithm of QRS Waves Based on Fractal Box Dimensions Detection Methods

LUO Xiao-gang, PENG Cheng-lin, ZHENG Xiao-lin, LI Qing-hui

(Key Laboratory for Biomechanics & Tissue Engineering under the State Ministry of Education, College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: We research fractal characteristics of ECG signal, and find that it is logarithmic linear relationship between the boxes number covering signal and box scale. It is shown that ECG signal have some characteristics. Further more, we discover that fractal dimensions at QRS site are higher than others when using a time windows to detect signal. Based on this foundation, we raise a location algorithm of QRS waves which is based on fractal boxes dimension detection methods. The application results of this algorithm show that it can get rid of noise in ECG effectively with high speed, so this algorithm can be used in real time detection of ECG signal.

Key words: fractal; box dimensions; ECG signal; wave detection

(编辑 李胜春)

(上接第 50 页)

The Influence on the Strength of Cement Mortars by Emulsified Epoxy

CHEN You-zhi, LI Fang-xian, WANG Hong-xi

(College of Materials Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The influence on the strength of cement mortars by adding emulsified epoxy is studied, and epoxy resin polymer cement mortars with excellent performances are made up through modifying ordinary Portland cement with emulsified epoxy and micro - fine slag. The microstructure of the epoxy resin polymer cement materials are studied and their action and mechanism are discussed by means of modern detection measures such as SEM, XRD. The experimental results indicate cement mortars modifying emulsified epoxy and micro - fine slag have higher compressive strength and flexible strength. The series effects of water - reducing, density, pozzolanicity, filling and solidification cross linking through the action together of epoxy organism and micro - fine slag can endow cement - based materials with perfect mechanic performance. The main hydration products in the system are C - S - H gel and micro - crystal hydrated calcium aluminate. When epoxy resin is solidified, the organism is network. No $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has been found.

Key words: emulsified epoxy; modification; cement mortar; strength

(编辑 李胜春)