

文章编号:1671-6833(2006)03-0015-06

# 聚合物水泥混凝土改性机理研究

熊剑平, 申爱琴

(长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西西安 710064)

**摘要:**通过差热分析、SEM电镜和孔结构等微观性能试验,分析了聚合物水泥混凝土(PCC)的改性机理,并结合室内宏观路用性能试验和试验路钻孔检测对其进行了验证.结果表明:随着聚合物掺量的增加,水泥水化物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量减少,孔结构得以改善,聚合物成膜趋于连续完整并与水泥水化物交织缠绕形成网状结构,混凝土内部缺陷减少,逐渐向一种连续密实的结构转化,并伴随着柔性的大幅度增长.室内宏观试验和现场检测也证实了以下改性机理:由于聚合物的掺入改善了水泥混凝土的微观结构,混凝土的路用性能得以显著提高,复合式路面使用性能优异.

**关键词:**聚合物水泥混凝土;复合式路面;SEM;差热分析;孔结构;改性机理;

**中图分类号:** TU 528 **文献标识码:** A

## 0 引言

普通水泥混凝土是一种典型的脆性材料,抗弯拉强度与变形能力低,抵抗车载疲劳与外界侵蚀的能力较弱,导致其在公路路面中的应用受到限制,采用聚合物水泥混凝土(PCC)是改善普通混凝土路用性能的途径之一.本研究曾在理论计算与室内试验的基础上成功的铺筑了PCC复合式路面试验路<sup>[1,2]</sup>,经过一年多的运行使用状况良好.由室内测试PCC的路用性能及对复合式路面钻芯检测结果可知,掺入聚合物后混凝土的抗折强度及柔韧性提高,内部微观结构特别是孔结构有所改善,趋向连续密实,从而促使复合式路面上下面层层间结合紧密,PCC上面层表面功能卓越,整个路面的耐久性大大提高.

研究材料宏观性能提高的机理都应该从微观结构分析入手,但由于聚合物在水泥水化中的参与作用与程度难以明确,再加上硬化PCC内部结构复杂,因此到目前为止,聚合物对混凝土的作用机理尚不十分清楚,国内外对聚合物改性水泥材料的微观分析更集中于聚合物水泥净浆或砂浆上,对PCC的微观结构尤其是较为重要的孔结构研究较少<sup>[3-5]</sup>.笔者借助于各种微观试验手段,通过PCC的水化过程、微观形貌及孔结构,研究聚合物对混凝土的改性机理.

## 1 试验方法与取样

### 1.1 试验原材料性能

水泥选用广东省惠州产罗浮山42.5#普通硅酸盐水泥;细集料选用细度模数为3.02的河砂;粗集料选择人工轧制的粒径在5-40mm的石灰岩碎石;聚合物乳液选用SD622S羧基丁苯乳液;混合料搅拌用水选择自来水.

### 1.2 试验方法与仪器

为减少粗细集料的干扰,差热分析试验测试的是标准稠度的水泥净浆.试验先将净浆试样用无水乙醇终止水化,烘干后研磨成粉后采用DTA7型差热分析仪测定.

PCC的微观形貌采用SEM扫描电镜试验测定.取28d龄期的PCC的断面薄片,在无水乙醇中止水化并在60℃下烘干,表面镀金后在JSM-840型扫描电镜下观察其微观形貌.

孔结构试验采用压汞法测定,将PCC切割成直径1cm左右的小球后,采用Micromeritics proesizer 9310水银测孔仪测试其孔结构.

### 1.3 试验取样方法与配比

聚合物水泥净浆和PCC的试验配合比见表1.

收稿日期:2006-03-28;修订日期:2006-05-17

基金资助:广东省交通科技计划资助项目(050565)

作者简介:熊剑平(1979-),男,安徽广德人,长安大学在读博士研究生,主要从事道路材料研究.

表 1 微观试验试样配合比  
Tab.1 Mix proportions of test samle

| 试验内容                      | 类型          | 编号  | P/C  | 备注    |
|---------------------------|-------------|-----|------|-------|
| 差热分析                      | 聚合物水<br>泥净浆 | 1 # | 0    | 标准稠度  |
|                           |             | 2 # | 0.05 | 标准稠度  |
|                           |             | 3 # | 0.10 | 标准稠度  |
|                           |             | 4 # | 0.15 | 非标准稠度 |
| SEM 电镜/<br>孔结构测试/<br>其他试验 | PCC         | H1  | 0    |       |
|                           |             | H2  | 0.05 |       |
|                           |             | H3  | 0.10 |       |
|                           |             | H4  | 0.15 |       |

说明:P/C-聚灰比(聚合物固体含量与水泥重量比)

2 试验结果与讨论

2.1 差热分析

聚合物水泥净浆水化 3 d、90 d 的 DTA 曲线如图 1、图 2。计算差热曲线 Ca(OH)<sub>2</sub> 特征峰的有关参数见表 2。

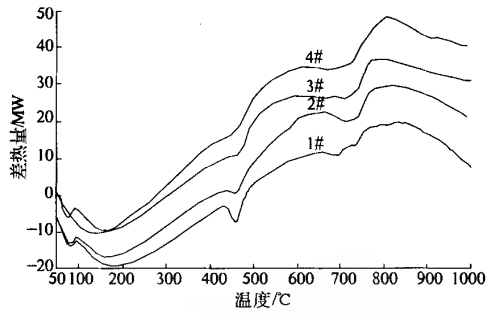


图 1 聚合物改性水泥净浆 3d 差热曲线  
Fig.1 DTA curves of polymer cement(3d)

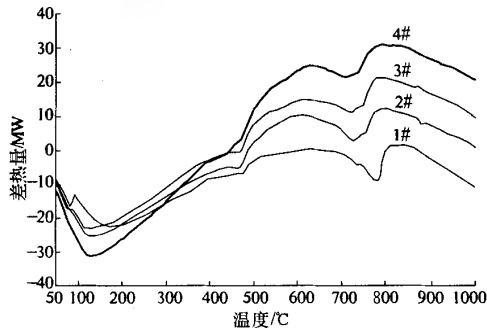


图 2 聚合物改性水泥净浆 28d 差热曲线  
Fig.2 DTA curves of polymer cement(28d)

表 2 Ca(OH)<sub>2</sub> 热失重值及特征峰面积

Tab.2 Thermo-gravimetric lost and character peaks area of Ca(OH)<sub>2</sub>

| P/C  | 龄期<br>/d | ONSET<br>/°C | 试样质量<br>/mg | Peak Hight<br>/mJ | Peak Area<br>/(mJ·g <sup>-1</sup> ) | Delta<br>/(HJ·g <sup>-1</sup> ) |
|------|----------|--------------|-------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 0    | 3        | 438.105      | 9.1         | -7.035 5          | 576.777                             | 63.382                          |
|      | 28       | 391.048      | 9.4         | -4.780 7          | 881.168                             | 93.741                          |
| 0.05 | 3        | 430.598      | 13.4        | -5.209 8          | 780.877                             | 71.640                          |
|      | 28       | 430.018      | 12.1        | -5.130 0          | 739.858                             | 64.336                          |
| 0.10 | 3        | 430.186      | 10.9        | -4.326 2          | 490.122                             | 37.414                          |
|      | 28       | 399.528      | 11.5        | -3.641 7          | 573.932                             | 70.856                          |
| 0.15 | 3        | 428.748      | 8.1         | -4.937 1          | 580.977                             | 48.015                          |
|      | 28       | 406.656      | 13.1        | -2.603 8          | 315.973                             | 23.580                          |

分析上述图表可以得到以下结论:

(1) 无论在何龄期,聚合物改性水泥水化产物中 Ca(OH)<sub>2</sub> 吸热峰的峰温、起点温度和峰高均低于普通水泥净浆,特征温度随聚合物掺量的增加略有降低,说明聚合物可以与部分 Ca<sup>2+</sup> 反应,从而降低水化产物中结晶度完全、强度较低的 Ca(OH)<sub>2</sub> 的比率,从而改善水泥基体的微观结构。

(2) 聚合物水泥净浆的特征热参数与普通净浆的相差幅度不大,可以推断掺入聚合物后水泥

的水化过程与产物并没有本质的改变,因此可认为聚合物在水泥混凝土中以物理改性为主,化学改性为辅.国内其他研究人员使用红外分析法的试验结果也较类似<sup>[5]</sup>。

2.2 SEM 照片分析

对 PCC 放大不同倍数并拍摄 SEM 照片如图 3 ~ 图 5,其中 3 000 倍与 6 000 倍的照片均在水泥石与粗细集料界面处拍摄。

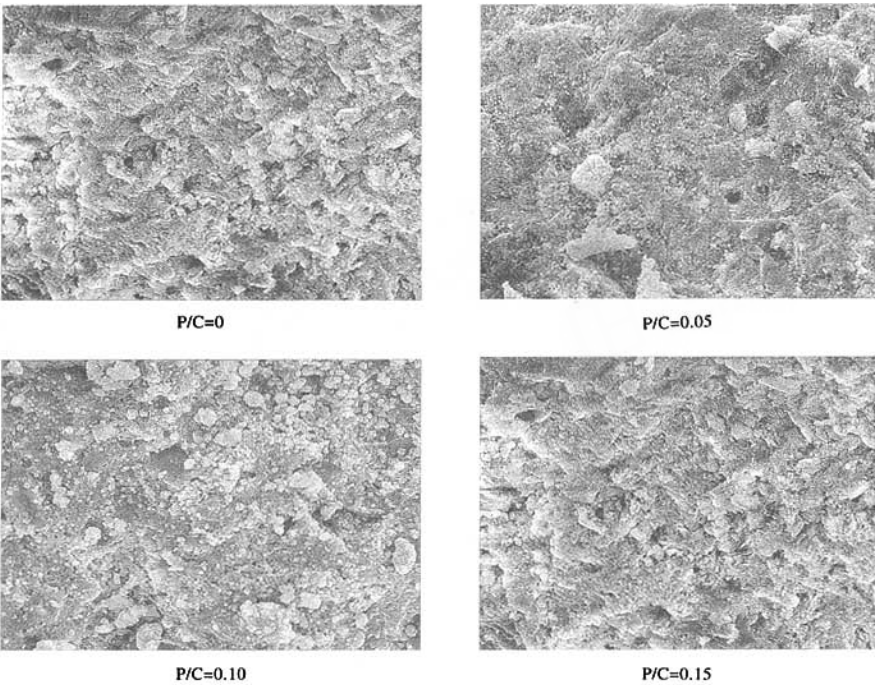


图 3 放大 1 000 倍 PCC 的 SEM 照片  
Fig.3 SEM picture of PCC(scale = 1:1 000)

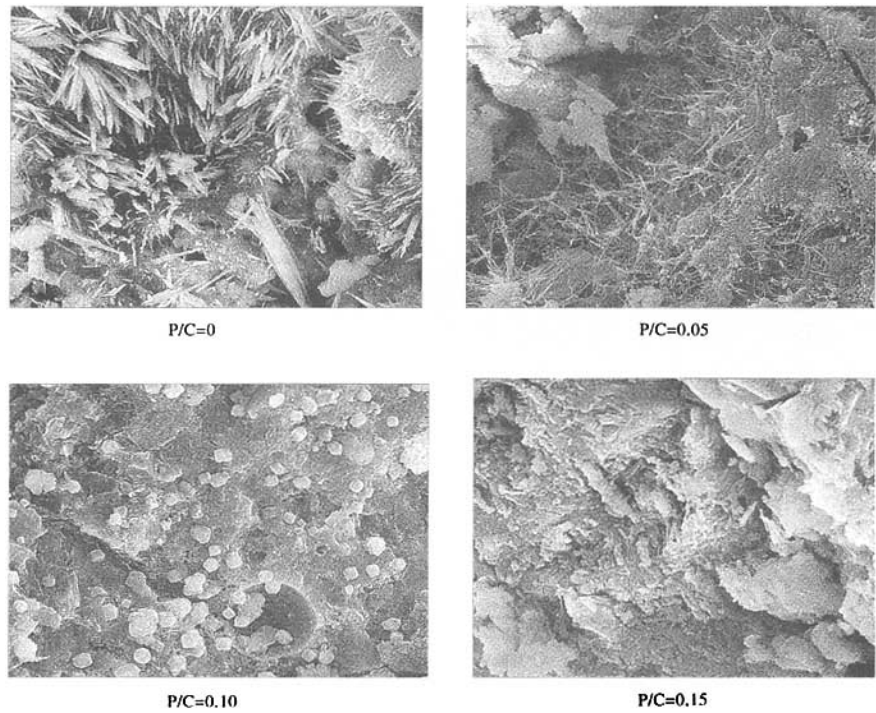


图 4 放大 3 000 倍 PCC 的 SEM 照片  
Fig.4 SEM picture of PCC(scale = 1:3 000)

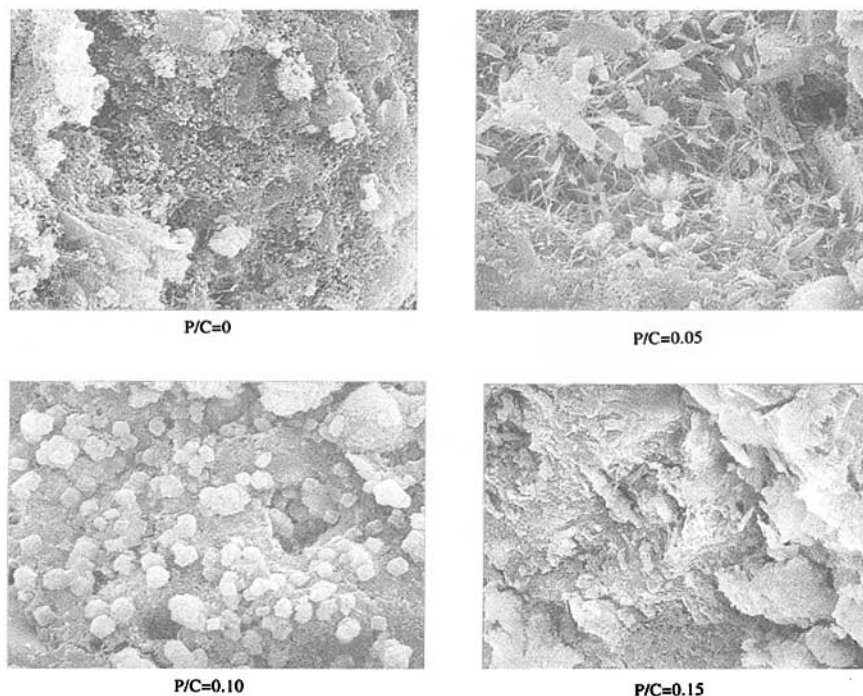


图5 放大 6000 倍 PCC 的 SEM 照片

Fig.5 SEM picture of PCC(scale = 1:6000)

分析 SEM 照片可以得出聚合物对混凝土的以下改性机理

(1) 混凝土整体内部结构的改善:普通混凝土内部孔隙率较大,存在众多的微小裂缝与裂隙,整个体系呈现为空间不连续的结构.当  $P/C = 0.05$  时,聚合物未能充分成膜,与水化  $C-S-H$  互连形成的空间网架结构连续性较差,混凝土内部结构呈现为不密实.随着聚合物掺量的增加,聚合物成膜连续程度提高,当  $P/C > 0.10$  时,聚合物膜与水泥水化产物相互交织缠绕,浸润和渗透水化  $C-S-H$ ,使材料明显细化,并渗入混凝土内部的微裂隙与孔壁中,初步架构一种理想的内部网架构造.

(2) 过渡区结构的改善:普通混凝土在水泥石与粗集料界面处明显存在松散和多孔的过渡区,富集针状和纤维状的  $Aft$  和  $AFm$  晶体,  $C-S-H$  与集料粘结面明显存在较宽的裂缝.当  $P/C = 0.05$  时,过渡区针状和纤维状的  $AFt$  和  $AFm$  晶体在不连续的聚合物膜的包裹下仍清晰可见,虽然过渡区结构仍较为松散,但界面处的裂缝宽度减小,粘结性能提高.随着聚合物掺量的增加,当  $P/C$  增至  $0.10 \sim 0.15$  时,虽然聚合物成膜仍不够连续完整,但趋于互连的聚合物膜浸润在整个过渡

区面上并包裹水泥水化颗粒,过渡区结构致密,孔隙减少,针状和纤维状的水泥水化产物很少,主要为  $C-S-H$  凝胶与聚合物堆积物填充,结构致密且柔性增大.

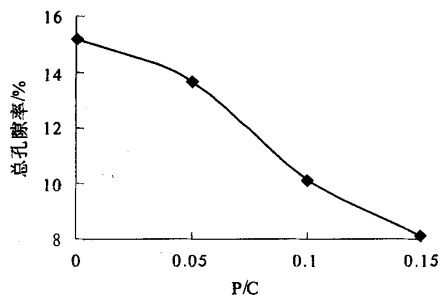


图6 PCC 孔隙率

Fig.6 Porous ratio of PCC

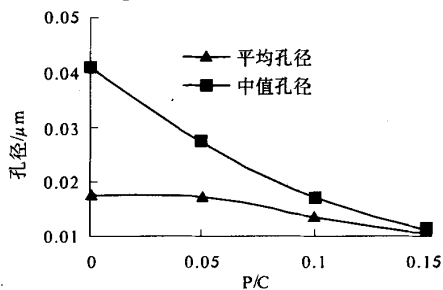


图7 PCC 孔径分布

Fig.7 Pore size distribution of PCC



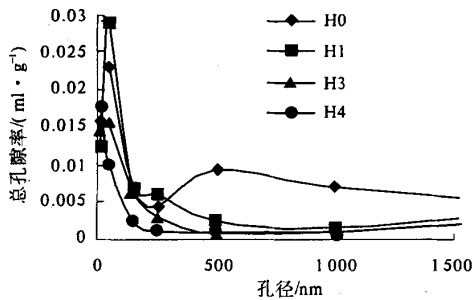


图 8 PCC 的孔级配  
Fig.8 Pore gradation of PCC

2.3 孔结构分析

分析图 6~图 8,PCC 的孔结构特征如下:

(1) 掺入聚合物后,PCC 的总孔隙率随聚合物掺量的增加呈单调减少趋势.当聚合物掺量较高即  $P/C = 0.15$  时,混凝土的总孔隙率降至 8.1%,相当于普通混凝土的 53%.混凝土的平均孔径和中值孔径也存在类似规律,在  $P/C = 0.15$  时相对普通混凝土降低了 41%和 73%.

(2) 聚合物的掺入对水泥混凝土孔结构的改善在于不仅降低了混凝土的总孔隙率,更重要的是,对其孔级配的改性效果也非常明显,表现为内部孔隙向减小方向移动,大孔占混凝土总孔隙的比率减少而小孔增多.

普通水泥混凝土中的大孔数目较多,孔径在 250 nm 以上的有害孔占总孔隙体积的比率达到 28.74%,而 50 nm 以下的无害孔数目较少,占材料总孔隙体积仅为 55.33%;掺入聚合物后混凝土的孔级配得以明显改善,孔分布在 10~50 nm 范围内出现峰值,小孔逐渐占据优势.当  $P/C = 0.10$  时,混凝土中 10 nm 以下的小孔占总孔隙率体积的比率增至 32.81%,而 250 nm 以上的大孔占总孔隙体积的比率降至 10.49%;此后 PCC 的孔隙分布进一步向减小方向转化,但大孔的数目有所上升,如当  $P/C = 0.15$  时,10 nm 以下的孔占总孔隙率体积的比率增至 49.72%,但 250nm 以上的大孔比率增至 12%.

当  $P/C > 0.10$  时,虽然 PCC 的孔隙分布继续向减小方向转化,但大孔数目增多,表现为其宏观路用性能虽然在  $P/C > 0.10$  继续提高,但趋势已经减缓.

3 机理分析

聚合物对混凝土宏观性能的提高归根结底来自于对其微观结构的改善,而混凝土最重要的微观结构性能便是孔结构特征参数<sup>[6-7]</sup>,为此列出室内试验实测的路用性能<sup>[1]</sup>与孔隙率的关系见表 3.

表 3 PCC 的孔隙率与室内路用性能之间的关系

Tab.3 Relationship of porous ratio and lab road performance of PCC

| P/C  | 孔隙率<br>/% | 抗折强<br>度/MPa | 断裂能<br>/(N×m) | 疲劳寿<br>命/次 | 渗水高<br>度/cm | 耐磨损<br>失率/% | 粘结强<br>度/MPa |
|------|-----------|--------------|---------------|------------|-------------|-------------|--------------|
| 0    | 15.21     | 5.17         | 28.990        | 553        | 11.2        | 6.73        | 1.72         |
| 0.05 | 13.69     | 5.43         | 40.212        | 12 724     | 6.5         | 4.63        | 1.55         |
| 0.10 | 10.13     | 6.76         | 63.142        | 34 158     | 1.7         | 1.94        | 2.26         |
| 0.15 | 8.1       | 7.35         | 70.005        | 71 864     | 0.5         | 0.92        | 2.95         |

由表 3 可见,PCC 的路用性能与其总孔隙率密切相关,随着聚合物掺量的增加,聚合物成膜日趋完整连续,与水泥水化物相互结合缠绕,对混凝土内部孔隙起到填充和密封作用,材料内部孔结构得以改善,加上柔韧性较高的聚合物的“桥接”作用,导致 PCC 的内部结构向连续密实转化,宏观表现为材料的抗折强度提高,耐久性改善且柔韧性增大.聚合物虽然参与了混凝土内部的水泥水化,但其对混凝土性能的提高主要还是在物理改善上.

4 实体工程验证

在室内试验和计算的基础上,在广东惠州铺

筑了 PCC 复合式路面试验路以验证室内宏观与微观试验结果,采用将路用性能较好的 PCC 铺筑上面层,下面层则使用普通混凝土铺筑.复合式路面检测结果见表 4.

表 4 试验路检测结果

Tab.4 The samle result of test road

| 项目  | 28d 强度/MPa |     |      |      | 层间结<br>合状态 |
|-----|------------|-----|------|------|------------|
|     | 钻芯劈裂       | 抗弯拉 | 抗压   | 压折比  |            |
| 普通  | 5.60       | 5.1 | 41.4 | 8.12 | 非常紧密       |
| PCC | 8.21       | 7.7 | 38.6 | 5.01 |            |

对试验路检测结果可知,PCC 在实际使用中体现了优异的路用性能,相对普通混凝土在抗弯拉强度大幅提高的同时脆性降低;且观察贯穿复

合式路面上下面层的芯样可见,PCC 上面层与普通混凝土下面层的结合十分紧密,与连续浇注的单层混凝土板无甚大区别,说明掺入聚合物,混凝土内部结构趋于连续致密,面板间粘结紧密,与微观分析结果十分吻合。

## 5 结论

(1) 掺入聚合物后,水泥水化产物中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量随聚合物掺量的增加呈减少趋势,吸热峰的峰温、起点温度、峰高和面积均低于普通水泥,但幅度不大,说明聚合物参与水泥水化,但影响有限。

(2) 随着混凝土中聚合物掺量的增加,聚合物成膜趋于连续,与水泥水化产物相互交织缠绕形成空间网架结构,并跨越水泥与粗细集料的过渡区面上,包裹水泥水化颗粒,过渡区结构趋于致密,强度增高。

(3) 掺入 SD622S 乳液后,PCC 的总孔隙率、平均孔径与中值孔径均随聚合物掺量的增加呈单调递减趋势,当  $P/C = 0.15$  时,相对普通混凝土分别降低了 47%、41% 和 73%。PCC 的孔级配也较普通混凝土有明显改善,表现为 10 nm 以下的小孔数目增多,250 nm 以上的大孔数目减少,PCC 的孔级配在 10 ~ 50 nm 范围内出现峰值,此时在 PCC 的孔分布中小孔占绝对优势。

(4) 室内试验和试验路检测结果与微观试验分析结论相一致,都反映了掺入聚合物后混凝土的内部结构得以改善,趋向于连续密实,强度提高且柔性上升,路面使用性能优异。

## 参考文献:

- [1] 熊剑平. 聚合物改性水泥混凝土路用性能研究[D]. 西安:长安大学,2005.
- [2] 申爱琴. 新型混凝土路面材料及施工工艺[R]. 西安:长安大学,2005.
- [3] BEELDENS A, VAN GEMERT D. From microstructure to macrostructure: An integrated model of structure formation in polymer modified concrete[J]. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 2005, 38(280): 601 ~ 607.
- [4] AFRIDI M U K, CHAUHARY Z U, OHAMA Y. Morphological characterization of low sulphoaluminate type(AFm) crystals, hollow tubules and hollow crystals in polymer modified mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(2): 738 ~ 746.
- [5] 李祝龙. 丁苯类聚合物乳液对水泥水化硬化的影响[J]. *建筑材料学报*, 1999, 2(1): 6 ~ 9.
- [6] 申爱琴. 水泥与水泥混凝土[M]. 北京:人民交通出版社,1999.
- [7] 韩菊红,温新丽. 粗骨料粒径对新老混凝土粘结断裂韧度的影响[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2004, 24(3): 33 ~ 36.

## Functional mechanism of the Polymer Cement Concrete

XIONG Jian-ping, SHEN Ai-qin

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** The functional mechanism is discussed by the DTA, SEM and MIP with the confirmation of lab research and sample survey. The research indicates: the more the polymer is, the less added the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the hydrated product is. Ands the pore structure is improved evidently. The polymer film tends to complete and interweave with hydrated product so the netted structure is formed and the concrete flexibility is increased greatly. Lab research and pavement detection results also prove: when adding the polymer, the road performance of concrete is improved remarkably for the microcosmic structure.

**Key words:** polymer cement concrete; composite pavement; SEM; DTA; MIP; functional mechanism