



聚合物涂层与混凝土联合作用破坏机理 ——涂层与砼相互作用机理研究

买淑芳 梅 梅 陈贻研

中国水利水电科学研究院结构材料所

1994.10

本文系国家自然科学基金资助项目阶段报告

所 长： 黄国兴

审 查 人： 杨德福

专题组长： 买淑芳

项目负责人： 买淑芳

报告编写者： 买淑芳

项目参加者： 买淑芳、梅 梅、陈贻研

目 录

一、前言

二、材料的配比及性能对界面粘接及破坏的影响

三、混凝土表面状态对界面粘接的影响

四、结论

参考文献

一、前言

聚合物涂层与混凝土基底之间联合作用下破坏机理的研究是一个新的课题，以往界面研究的报告和专著，大多研究树脂玻璃钢中树脂和纤维间界面的相互作用，而有机高分子涂层和混凝土之间破坏机理的研究相对较少，在第六届国际聚合物砼会议论文集中，发表了日本大滨嘉彦教授指导研究生研究论文，题目是“普通水泥砂浆与聚合物分散体涂抹后的水泥砂浆基底的粘接机理”。研究内容是水泥砂浆对水泥砂浆（或混凝土）之间通过聚合物乳液涂于基底砼上改善粘接强度机理的研究，其研究方法是测试粘接强度，并观察粘接面破坏情况及扫描电镜观察粘接砂浆及砂浆基底之间聚合物涂膜的情况，而涂层与基底之间破坏机理的研究报告所见不多。

我们曾收集了国内外关于界面研究方面的论文及著作，并于1992年10月编写了报告“胶粘界面层研究概况”。

涂层与基底间相互作用主要是界面粘接，要研究涂层与基底联合作用下的破坏机理，首先应了解界面间两种材料的相互作用的状态，即界面粘接理论，而这个问题自1805年Dupre提出最大胶粘热力学功与表面自由能的关系式以来，一直在不断的发展变化，不断完善，新的理论、新的学说不断建立，迄今为止见于发表的理论及学说可归纳如下：表面能为基础的吸附理论，弱界面理论、扩散理论、电子理论、流变理论、化学反应理论、分子理论等。由于界面处的高分子聚合物不是以单个分子的形态与砼表面接触，而是以聚集结构中的微区形态存在，因此上述一些理论对聚合物材料不能完全适用。

涂层与混凝土联合作用的破坏机理是一个比较复杂的问题，是受多种因素作用及影响的，首先与涂层材料的品种、配方、性能有关，与混凝土材料的配比、强度有关，其次与基层砼表面的状态有关，与复合材料使用和运行条件有关。复合体系的破坏，可能是涂层本身的开裂、粉化、剥蚀，也可能是基层混凝土的开裂、剥蚀，但作为性能不同的两类材料，尤其是有机高分子材料与无机材料一起长期使用时，两种材料界面处的破坏，是更为主要的破坏形式。所以本研究项目拟着重研究聚合物涂层与混凝土之间界面的状况，其主要内容包括以下几方面：

1. 聚合物涂层与混凝土基底之间的粘接作用原理。
2. 砼表面状态对界面粘接的影响

3. 运行使用条件对复合体系界面的作用。

本报告重点介绍前两项研究结果。

二、材料的配比及性能对界面粘接及破坏的影响

1. 试验材料

本试验采用环氧树脂砂浆做涂层材料对普通水泥砂浆进行粘接。试验前先成型各种规格的水泥砂浆试件，养护到一定龄期后再拌制环氧树脂砂浆，浇注到试模里与水泥砂浆粘结在一起，存放不同龄期进行测试。所用材料：

环氧树脂：6101双酚A型环氧

同化剂：自制复合固化剂

增塑剂：聚硫橡胶LP-20

填料：混合填料，石英粉：标准砂=1:3

2. 聚合物砂浆的稠度对粘接强度的影响

通常环氧树脂砂浆对水泥混凝土的粘接强度受环氧固化剂、增塑剂、填料的品种及配合比的影响，线型粘稠的环氧树脂在各种固化剂作用下交联成体型网状结构，变成不溶不熔的热固性材料。依固化剂品种、结构不同，赋予固化产物不同的性能特征，如高温固化、水下固化、低温固化环氧材料等等。这里发生的是分子之间的化学反应，伴随着新的化学键的形成和环氧树脂与固化剂分子结构的变化，形成了新的网状结构，在新的高分子结构中，既包含了环氧树脂也包含了固化剂在内。在环氧树脂与固化剂品种及用量相同的情况下，采用同种填料，但改变填料的掺量（即树脂与填料的比），同样对固化产物性能产生不可忽视的影响，四个配比砂浆稠度及粘接抗折强度的试验结果列于表1

表1 四个配比砂浆稠度、粘结抗折强度

试验编号	树脂: 填料	稠度 (cm)	粘接抗折强度 (MPa)	水泥砂浆抗折强度 (MPa)
TJ-1	1:0.5	6.8	9.795	9.8
TJ-2	1:2.5	4.9	9.750	
TJ-3	1:4	3.8	9.685	
TJ-4	1:6	2.4	7.956	

从试验结果看出，在所用树脂及固化剂比例完全相同的情况下改变填料与树脂的比例，使砂浆拌合物具有不同的稠度，对界面粘接强度是有影响的，粘接强度随砂浆稠度增加而减小，可以认为，随砂浆稠度增加聚合物材料与基础混凝土上的接触受到影响，TJ-1稠度变小，对砼的浸润比较容易，与砼面接触更充分，而TJ-4正好相反，因此机械物理作用的影响是不可忽视的。

3. 界面破坏特征分析

界面胶结状况或胶结强度对界面破坏有重要影响，在研究界面胶结强度时，研究鉴别胶结破坏的类型，即破坏特征对研究胶结材料、胶结工艺、分析破坏原因，都具有重要的理论意义和实际意义，一般将胶结破坏分为以下几种类型：

(1) 胶粘剂层全部与被粘体表面分开（图1-a）叫界面破坏，（粘接界面间完整脱离）；

(2) 破坏发生在胶粘剂层或被粘体本身而不在胶粘界面间（图1-b，1-c）叫内聚破坏；

(3) 部分胶粘剂与被粘体脱开、部分被粘物、部分胶粘剂层本身破坏（图1-d）或两者中只有其一（图1-e）叫混合破坏。

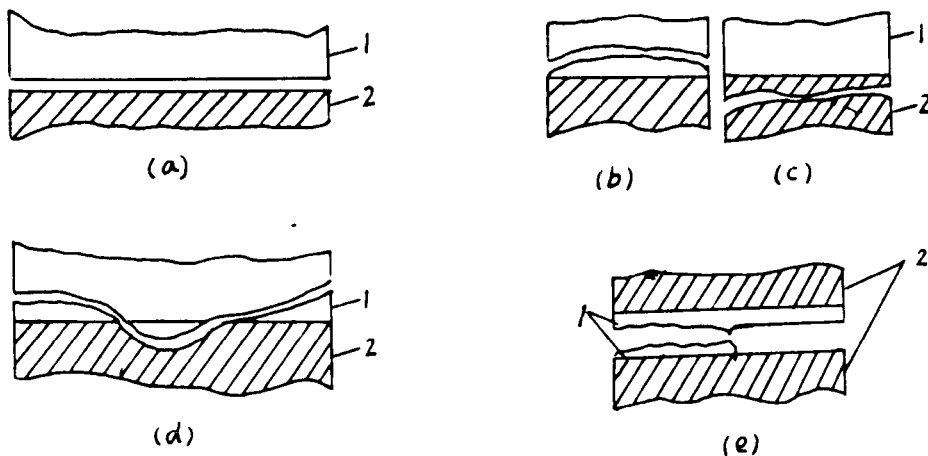


图1 胶结破坏类型

(a) 界面破坏；(b、c) 内聚破坏；(d、e) 混合破坏

1. 胶粘剂；2. 被粘物

在研究破坏特征时用表 1 中所述的四种不同稠变的环氧砂浆拌合物与事先成型并养护的 $4 \times 4 \times 8 \text{ cm}$ 的水泥砂浆试件粘接 (图 2)，养护 28 天，测粘接抗折强度。

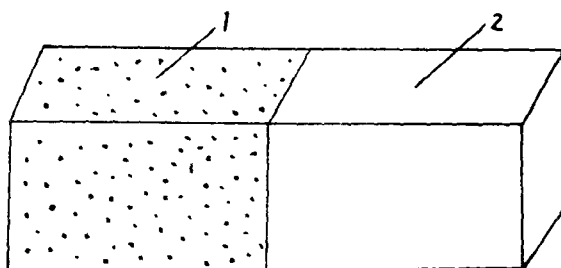


图 2 粘接抗折试件

1. 环氧砂浆 2. 水泥砂浆

对破坏的断面进行观察可以看出，其破坏类型既非完全界面破坏亦非完全内聚破坏，而是混合破坏，一部分在界面破坏，一部分在水泥砂浆破坏 (图 3)

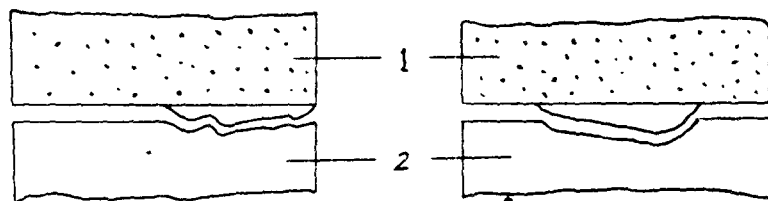


图 3 环氧-水泥砂浆破坏断面

1. 环氧砂浆

2. 水泥砂浆

由于环氧砂浆本身强度大大高于水泥砂浆，而本试验中所用水泥砂浆是高强度砂浆，抗折强度为 9.8 MPa 据此可以判断，两种材料的界面有可能属于软弱层，观察破坏试件的断面可以看出环氧砂浆和水泥砂浆粘接牢固的地方，断裂时水泥砂浆被拉断者居多数，且断面不平整，称之为 A 类面（即属内聚破坏），环氧砂浆和水泥砂浆之间界面断开称其为 B 类面（属界面破坏）。当用酸碱指示

剂处理环氧砂浆一侧断面时可以看出，A类面变为紫红色，而B类面颜色不变。设法将试件断面复制下来，并计算出两类断面的面积将结果列于表2及图4。

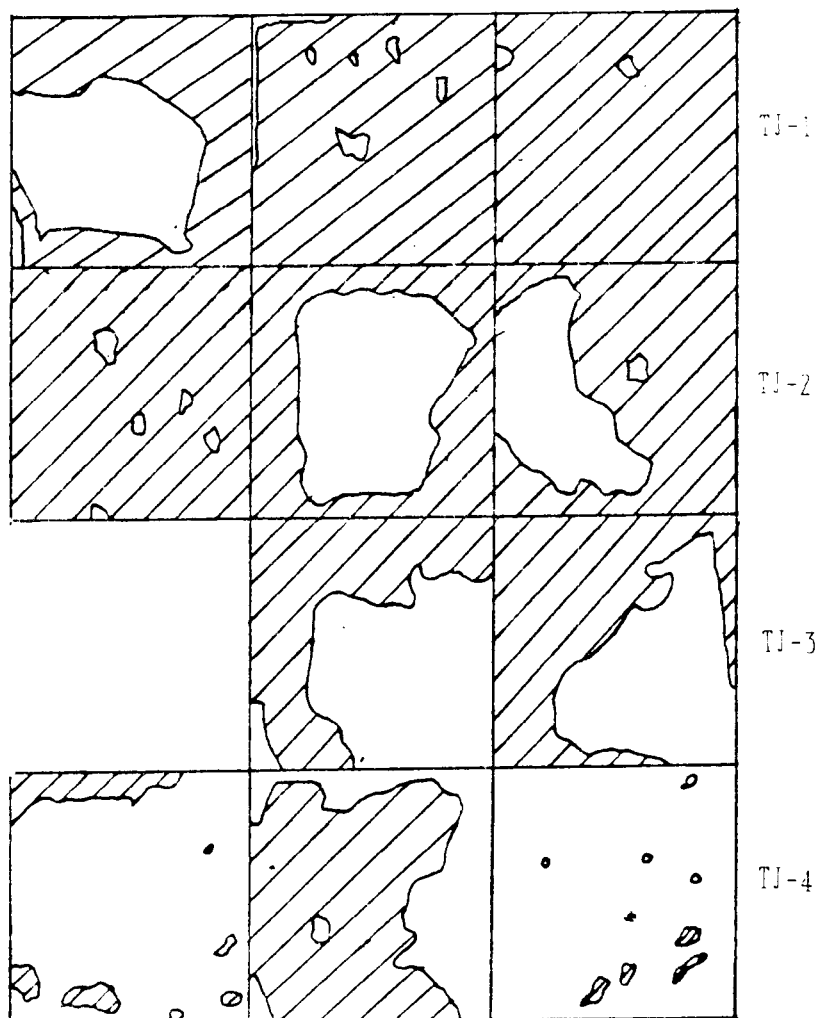


图4 砂浆稠度对界面破坏的影响

表中S - 试件横截面总面积 $4.0 \times 4.0 \times 3 = 48.0 \text{ cm}^2$;

 A类面 - 水泥砂浆破坏 (内聚破坏);

 B类面 - 界面破坏

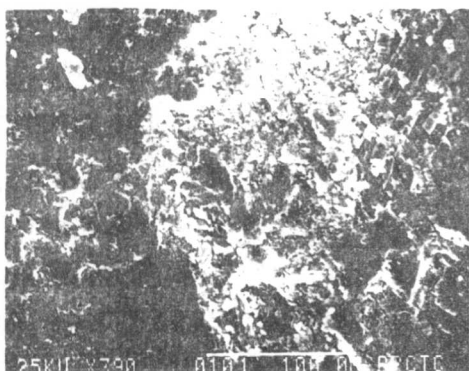
表2 环氧-水泥砂浆破坏断面面积统计表

试样编号	S (cm ²)	A类面 (cm ²)	B类面 (cm ²)	A/S (%)	B/S (%)
TJ-1	48.0	40.98	7.02	85.38	14.62
TJ-2	48.0	34.68	13.32	72.25	27.75
TJ-3	48.0	17.58	14.42	54.94	45.06
TJ-4	48.0	13.25	34.75	27.61	72.39

将表1和表2结合起来分析, 砂浆稠度越小 (如TJ-1), 粘接强度越高, 破坏断面中A类面积大而界面破坏的面积最小, 砂浆稠度高时 (如TJ-4) 粘接强度最低, 破坏断面中A类面最小, 界面破坏的面积最大。

4. 界面的电子扫描照相

将表1中四种配比的环氧砂浆浇注到水泥砂浆试件表面, 用电子扫描照相观测两种砂浆界面, 其结果见照片1、2、3、4。



照片1



照片2



照片3



照片4

照片中颜色深的是环氧砂浆，浅的是水泥砂浆。在稠度最低的TJ-1中，两种砂浆之间界面不明显。可以看到环氧树脂浸润到水泥砂浆中，两种材料接触部位，彼此互相渗入对方，而随砂浆稠度增加，环氧材料渗入硬化水泥砂浆的孔隙变得更困难，从而两种材料的界面变得越发明显、清晰。从TJ-4的照片可以看到明显的黑白分界线，与此相对应的是TJ-1的粘接强度最高，而TJ-4粘接强度最低。

从以上试验结果可以看出无论是从力学强度（粘接抗折强度）、从断面破坏特征分析，还是从界面微观测试结果都可以看出，高聚物涂层材料的物理状态对界面粘接和界面破坏有举足轻重的影响，这对我们研究破坏机理是有重要价值的资料。

胶粘理论的研究与探讨之所以引起极大的重视，是因胶结本身技术综合性强，影响因素复杂。概括目前人们对胶粘形成的原因和理论的认识，可概括为以下三方面：

(1) 两界面形成胶粘热力学功的因素，主要由两界面间的结构所决定，这是界面的本性决定的，即界面本身的内因。

(2) 两界面接触的条件是由动力学状态到平衡态的过程，达到平衡态时的热力学状态是理想状态，是我们认识两界面结构间相互作用的根据。但在实际上，由于两界面间的物理因素，如分子链的柔性大小、表面光洁度、微观吸附隔离物质等的影响，真正达到平衡态的情况是极少的。因此在实际应用中，往往胶粘的动力学因素如扩散等就显得格外重要，特别在形成胶结工艺中，这些动力学因素有时会起到决定性的作用。

(3) 胶结工作条件的影响，胶结接头的强度和耐久性强烈依赖工作条件和环境。

按照W. C. Wake 1961年提出的流变学及1966年讨论的浸润、流动和扩散的关系，经过对试验数据的分析，可以认为界面接触的首先必要条件是浸润，必须经过聚合物的流动才能达到较充分的接触，扩散才有基础，粘合剂通过流动对被粘接体能简单地机械互相穿透或联结钩住，对多孔被粘体如木材、纸等更易机械互相穿透。对上述进程，粘合剂的稠度便十分有意义。通过理论分析和实验结果分析可知，聚合物的浸润、扩散及界面间的充分接触对提高胶结强度起重要作用，胶粘剂涂层的良好流动性和被粘物表面宏观粗糙度均有利于提高

界面接触面积和摩擦，从而得到较高的胶结强度。但如胶粘剂稠度大流动性不好，被粘物表面粗糙两者间界面不能紧密接触时，粗糙度增大，就会有許多气泡存在于界面中，在应力作用下气泡周围会发生应力集中，致使强度大大下降，因此增加气穴或空隙使非复盖面积增加，反而使胶结强度下降。

三、混凝土表面状态对界面粘接的影响

要使聚合物涂层和混凝土之间具有高的粘接强度和好的耐久性，与很多因素有关系，正确处理被粘表面是一个极重要的问题。如上所述，涂层与基底之间通过流动、浸润、扩散、钩连等方式获得粘接强度，所以被粘面的处理可能成为决定胶结强度和耐久性的主要因素，表面处理的作用主要有三个方面：

- (1) 除去妨碍胶接的表面污物及疏松层，
- (2) 提高表面能，
- (3) 增加表面面积。

物体表面状态及表面处理对界面结合的影响包括了很多的研究内容，我们仅着重研究表面清洁及表面粗糙度对胶结强度的影响。

混凝土表面不同程度地吸附一层有机和无机的污染物，必须用物理和化学方法对被粘物进行处理使之干净，胶接强度与污染物的性质有关，与污染物的数量也有关系。在混凝土表面，我们常遇到的是水对胶接强度的影响，因此在下面试验中，我们着重研究砼表面含水量对界面粘接的影响。

1. 混凝土含水量对界面粘接强度的影响：

本试验的关键是如何制备不同含水量的试件。

成型 $4 \times 6 \times 2\text{cm}$ 剪切粘接用水泥砂浆试件，养护28天后放入水中长期浸泡。试验之前，取出试件，用水洗刷干净擦去表面水，称重。

再将试件放入烘箱中加热至 110°C ，干燥处理五日，每日称重两次，直至恒重为止。干燥后，将试件分四组每组3块，放不同环境，使试件有不同的吸水率。从不同条件下取出之后，立即称重，并做粘接试验，粘接好的试件，立即用塑料模封闭、加压，再放入密封的养护器，养护28天，测粘接抗剪强度。试验结果见表3和图5。

表3 吸水率对界面粘接的影响

试件编号	养护条件	含水率	龄期(天)	粘接抗剪强度(MPa)
TJ-水-1	干燥器	0	28	11.04
TJ-水-3	泡水后取出放二天	5.15	28	4.37
TJ-水-4	泡水后取出粘接	7.04	28	2.91

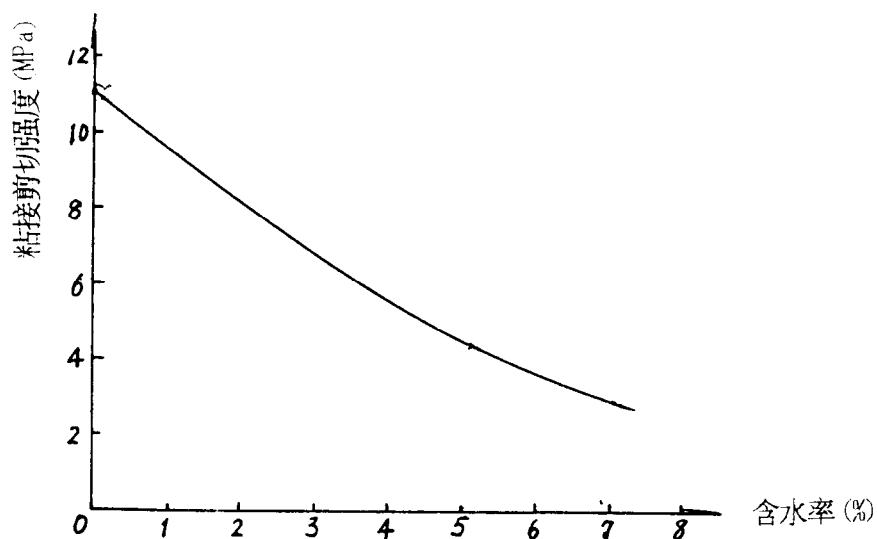


图5 含水率和界面粘接强度关系

从试验结果可以看出,混凝土表面含水率对环氧砂浆的粘接强度影响很大,混凝土含水量越高,粘接强度越低。虽然有时砼表面看似干燥,用一般环氧树脂也照样能固化可以完成修补施工,但实际上粘接强度很低,在较低的粘接强度下,又暴露在外界温度循环变化的条件下,环氧材料便很容易脱落。在混凝土比较潮湿的情况下,使用专用潮湿水下环氧材料是很必要的,可以获得较高的粘接强度,使修补达到预期的效果。

在试验中,因环氧树脂本身强度很高,所用水泥砂浆如果质量太差,所有的破坏便都出现在水泥砂浆上,这时测出的是水泥砂浆的断裂强度。为了能够测出界面破坏的粘接强度,需要用强度较高的水泥砂浆,这种水泥砂浆质量较好必然比较密实,因此其吸水率就比较小,最大吸水率在8%左右,在试验中要

将吸水率分成几档是比较困难的，而且水泥砂浆的孔隙率和孔径也不可能完全控制相同。在同样的条件下一组试件的吸水率也可能相差比较多，影响试验的准确性。本试验用所有样品吸水率相差不超过0.3%—1.3%。

2. 表面处理对界面粘接的影响

很久以来人们就知道，将表面适当糙化能提高胶结强度，图6为胶接强度随表面粗糙度增加而升高的一个例子^[2]。

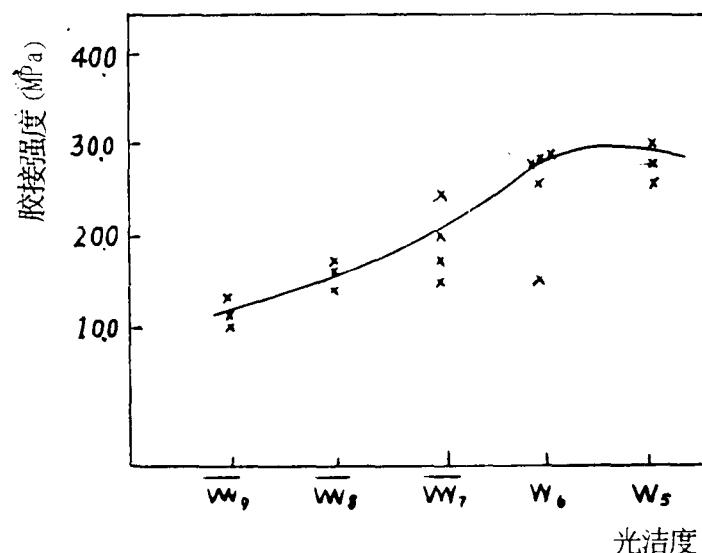


图6 表面粗糙度对胶接强度的影响

但粗糙度又不能超过一定界限，表面太粗糙反而会降低胶接强度，因过于粗糙的表面不能很好地被胶粘剂浸润，凹处残留空气等对胶接是不利的。通常人们认为糙化表面，提高胶结强度是由于增加了胶接面积，然而一些实验结果还表明，胶接强度不仅与表面粗糙度有关，而且与糙化方法所产生的不同表面几何形态也有密切的关系。例如有人用金属做试验，在抛光的表面上用机械方法加工出许多0.125mm和0.25mm深的沟槽，虽使表面宏观粗糙变增加了，但胶结强度并没有太大提高；而喷砂处理，则可使胶结强度大大提高，详见表4。

表4 表面几何状态与胶接强度

表面处理方法	抗拉强度 (MPa)	
	铝	不锈钢
抛光	332	284
抛光后开槽沟 { 0.125mm 铅 } 啮合缝 0.25mm 钢	355	356
抛光后开槽沟 { 0.125mm 铅 } 0.125 粘合缝 0.25mm 钢	452	359
抛光后开槽沟 { 0.125mm 铅 } 再喷砂 0.25mm 钢	494	388
喷砂 (40-50号砂子)	557	545
喷砂 (10-20号砂子)	541	642

注：试验用环氧胶粘剂

为研究表面处理方法对界面粘接强度的影响对，混凝土表面分别以表面不打毛、表面打毛、表面打毛磨光、表面酸洗各种不同方法改变表面糙度，研究表面处理方法对界面胶结的影响，试验用环氧砂浆配方同TJ-2，所用试件为剪切粘接试件。试验时先按计划分别将水泥砂浆试件表面用粗砂纸打毛、打毛再磨光、用5%盐酸浸泡10分钟，水洗干净。再将环氧砂浆浇注到水泥砂浆表面，试件见图7。成型后在常温条件养护28天，到龄期后测粘接抗剪强度，试验结果见表5。

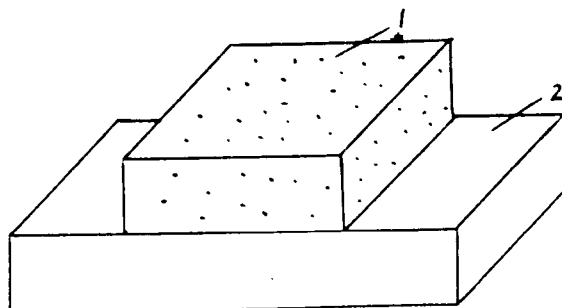


图7 粘接抗剪试件

1. 环氧砂浆 2. 水泥砂浆

表5 表面处理方法, 对界面粘接的影响

试件编号	龄期(天)	表面处理方法	粘接剪切强度(MPa)
TJ-F1	28	用粗砂纸打毛	15.4
TJ-F2	28	粗砂纸打毛, 细砂纸磨光	8.4
TJ-F3	28	表面不打毛	7.19
TJ-F4	28	5%盐酸泡15分钟, 水洗干燥	12.0

从试验结果可以看出, 用粗砂纸打毛试件表面粘接强度最好, 用5%酸洗粘接强度次之, 表面不打毛处理粘接强度最差, 打毛后磨光表面粘接强度也较差。

被粘材料表面糙化处理后会提高粘接强度主要是由于以下因素: (1) 机械糙化的过程中, 除去了表面的污物, 使表面得以净化; (2) 改变了表面的物理化学状态, 糙化中形成新的表面层, 其物理化学状态都不同于原表面层, 这同糙化方法及环境条件有密切的关系; (3) 糙化处理增加了界面处两种材料接触面积; (4) 仅仅从实际胶结面积的大小来解释粗糙度的影响是不够的, 糙化方法所产生的不同表面几何形态也有密切关系, 糙化后几何形态会影响界面上的应力分布以及在应力作用下裂缝的扩展。

本研究因条件所限, 未能进一步研究界面糙化后几何形态对界面应力及界面破坏的影响, 但是有资料介绍, 有人曾用电子显微镜研究, 发现在不同条件下处理的表面具有完全不同的显微表面几何形态, 他们指出在较粗糙的腐蚀点中存在大量细微腐蚀点的表面形态具有最好的胶接性能^{[3][4]}。

四、结论

1. 有机高分子涂层与混凝土之间联合作用下的破坏, 很大一部分出现在两种材料的界面之间, 影响界面破坏的因素很多, 界面粘接力是很重要的方面;

2. 聚合物涂层和混凝土之间相互作用主要受聚物流变特性的影响, 聚合物的流动性高, 有利于对砼表面的浸润和扩散, 聚合物分子和基底砼之间互相穿透钩联, 从而获得较好的粘接强度, 反之聚物流动性差不易向砼表面浸润、扩散、互穿和钩联, 使粘接强度大大降低;

3. 基层砼表面的状态影响两种材料界面间相互作用, 混凝土的含水量越高, 界面粘接越低, 砼表面的清洁程度、粗糙程度也影响界面相互粘接。

参考文献

- [1] 龚志成编著,《高聚物胶粘基础》,上海科学技术出版社,1983年。
- [2] 杨玉昆等,《合成胶粘剂》,科学出版社,1985。
- [3] Bijimer, P. F. A. J. Adhesion, 5 (4) 319 (1973).
- [4] Bijimer, P. and Schliekelmann R. J., SAMPE Qaarterty, 5 (1) 13 1973.

