

水泥基粘结剂的力学性能与泛霜抑制性能研究

宋学锋¹, 郭思琦¹, 陈帆²

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055; 2. 广东蒙娜丽莎新型材料集团有限公司, 广东 佛山 52800)

摘要: 利用正交试验研究了可再分散胶粉、木质纤维、膨胀剂及胶砂比对瓷砖粘结剂的粘结强度、压折比及干燥收缩率的影响, 结合综合平衡法及功效系数法分析了各因素及水平对粘结剂性能的影响规律; 评价了粉煤灰、铝酸盐水泥及憎水胶粉对粘结剂的泛霜抑制效果。研究结果表明: 可再分散胶粉与胶砂比显著影响粘结剂的粘结强度、压折比及干燥收缩率; 憎水胶粉能显著抑制粘结剂的泛霜程度。

关键词: 可再分散胶粉; 胶砂比; 憎水胶粉; 泛霜; 粘结剂

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2015)01-0103-05

Research on the mechanical properties and efflorescence resistance of tile adhesive based on cementitious materials

SONG Xuefeng¹, GUO Siqui¹, CHEN Fan²

(1. School of Materials & Mineral Resources, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, china;
2. Guangdong Monalisa New Materials Group Co., Ltd, foshan 52800, China)

Abstract: The adhesive strength, compressive/flexural strength ratio and drying shrinkage of tile adhesive determined by redispersible polymer powder, wood fiber, expand agent and binder/sand ratio were conducted by means of the orthogonal test. The effect of given factors on the performance of tile adhesive were evaluated with comprehensive equilibrium method and efficiency coefficient method. Meanwhile, the effect of fly ash, aluminate cement and hydrophobic polymer powder on the efflorescence resistance was studied too. The results show that redispersible polymer powder and binder/sand ratio exert marvelous effect on adhesive strength, compressive/flexural strength ratio and drying shrinkage of tile adhesive, and hydrophobic polymer powder can reduce the efflorescence of tile adhesive effectively.

Key words: Redispersible polymer powder; binder to sand ratio; hydrophobic polymer powder; efflorescence; tile adhesive

国家“十一五”科技重大项目“绿色环保节能瓷质板材示范生产基地”于2007年启动, 项目主导的“大规格超薄建筑陶瓷板”与相同面积传统陶瓷产品对比, 具有节能环保、施工效率高、装饰效果佳等优势^[1]。

“大规格超薄建筑陶瓷板”在推广应用过程中存在的主要问题是: 粘结剂与陶瓷板在线变形系数方面存在差异性进而产生内应力。对大板而言, 这种内应力更大, 更易导致已铺贴瓷板出现翘曲、破裂及脱落; 陶瓷大板生产融入了大量的艺术元素(如质感、色彩、喷绘等), 传统水泥基粘结剂由于泛霜抑制能力弱, 难以保持其长期艺术效果。

可再分散胶粉具有优异的成膜性能。在干砂浆中添加适量的可再分散胶粉, 可显著提高砂浆的粘附性、柔韧性, 降低因干燥收缩而导致开裂、剥落风险, 已成为改性水泥基材料的重要组份^[2-5]。

水泥基粘结剂泛霜的原因是水泥、砂及功能性添加剂中的可溶性成分被水溶解后, 随粘结剂表面水分的蒸发, 在硬化体表面析出或与空气中的CO₂作用生成白色沉积物的结果。统计分析表明: 泛霜成分是以Na⁺、Ca²⁺、K⁺、SO₄²⁻、CO₃²⁻等可溶性离子为主形成的CaCO₃、K₂SO₄、Na₂SO₄、CaSO₄盐分, 且以白色毛绒状、棉絮状、鳞状、片状及松针状等不同的结晶形式出现^[6-8]。在水泥水化产物中, Ca(OH)₂约占20%, 是水泥基粘结剂产生泛霜的重要原因, 也是现有泛霜抑制措施考虑的关键因素^[9]。

本研究以水泥作为主要胶结物质, 石英砂为骨料, 辅以功能材料配制成“大规格超薄建筑陶瓷板”专用粘结剂, 通过正交试验分析了不同因素对粘结剂正拉粘结强度、压折比、干燥收缩率的影响规律。在此基础上, 加入泛霜抑制剂, 通过单因素法及正交试验法考察了不同泛霜抑制剂的单独及协同作用效果。

1 试验

1.1 原材料及仪器设备

试验原材料: P.O42.5 水泥, 粒径 40~70 目的石英砂, II 级粉煤灰 FA, 低碱 AEA 型膨胀剂, 粉状聚羧酸高效减水剂(掺量 0.1%), 5044N 可再分散乳胶粉, 30011C 纤维素醚(掺量 0.3%), PWC500 木质纤维, 8034H 乙烯-月桂酸酯-氯乙烯三元共聚胶粉, 特诺 CC 铝酸盐水泥等.

试验仪器设备: ZQS6-2000A 型高精度粘结强度检测仪, RPZ-03P 全自动线膨胀系数测定仪, 氙灯淋雨湿热试验箱 TSN-600 等.

1.2 测试方法

1.2.1 收缩率测定

制作 6 mm×6 mm×40 mm 试件, 每组三个. 在室内相对湿度 $RH=50\pm5\%$ 、温度 $T=20^{\circ}\text{C}$ 条件下进行自然养护至规定的龄期, 并按式(1)计算其干燥收缩率, 测试结果取三个试件的平均值.

$$\varepsilon_i = (L_i - L_0) / L_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: ε_i 为 i 时的干燥收缩率, L_i 为 i 时的试件测试长度, L_0 试件初始长度 $L_0=40\text{ mm}$.

1.2.2 泛霜试验

在陶瓷薄板上成型尺寸为 120 mm×200 mm×3 mm 粘结剂试样, 自然养护 1 d 后, 移入氙灯淋雨湿-热试验箱. 湿-热制度设定为: 加湿 10 min, 60 °C 干燥 110 min, 2 h 为一个湿-热循环. 经历一定湿-热循环后, 目测粘结剂表面泛霜程度, 并评价其泛霜抑制效果.

2 结果与讨论

2.1 粘结剂的力学性能及干燥收缩率

采用四因素三水平正交试验, 研究了可再分散胶粉、木质纤维、膨胀剂及胶砂比对粘结剂正拉粘结强度(标准条件)、压折比、干燥收缩率(28 d 自由收缩率)的影响, 并通过“综合平衡法和功效系数法”分析了各个影响因素的显著性水平^[10]. 粘结剂组成材料的因素水平如表 1 所示, 正交试验安排及试验结果如表 2 所示. 综合平衡法结果分析如表 3 所示, 功效系数法结果分析表 4 所示.

表 3 结果分析表明: 压折比的影响因素显著性水平由强到弱排列次序为 D、A、B、C; 粘结强度的影响因素显著性水平由强到弱排列次序为 C、A、B、D; 收缩率的影响因素显著性水平由强到弱排列次序为 D、A、B、C. 分析认为因素 A 和 D 对考

核指标的影响显著, 而因素 B、C 对考核指标影响较小. 综合三个考核指标, 因素影响显著性由强到弱的排列次序为 A、D、B、C.

表 1 粘结剂组成材料的因素水平表

Tab.1 Factors level of composition of tile adhesive

因素 A 可再分散胶粉 水平 (*8034H) /%	B 木质纤维 (*CC) /%	C 膨胀剂 (*FA) /%	D 胶砂比 —
1 0.5 (0.5)	0.1 (4)	6 (10)	2:3
2 1.0 (1.0)	0.2 (6)	8 (20)	1:1
3 1.5 (1.5)	0.3 (8)	10 (30)	3:2

注: 1) 膨胀剂等量取代水泥;

2) 胶凝材料=水泥+膨胀剂;

3) 胶粉 A 和木质纤维 B 按 (水泥+膨胀剂+砂) 总量计算;

4) * 为泛霜抑制剂(等量取代水泥);

5) 括号内为泛霜抑制剂的因素水平.

表 2 粘结剂的正交试验安排 L9(34) 及试验结果

Tab.2 Results of tile adhesive conducted by L9 (34)

试验 编号	A 胶粉 (*8034H)	B 纤维 (*CC)	C 膨胀剂 (*FA)	D 胶砂比	粘结 强度 /MPa	28 d 压折比	收缩率 /%
1	1	1	1	1	0.738	2.863	0.064 4
2	1	2	2	2	0.799	3.757	0.045 6
3	1	3	3	3	0.658	3.667	0.072 5
4	2	1	2	3	0.846	3.285	0.091 2
5	2	2	3	1	0.647	2.545	0.097 6
6	2	3	1	2	0.545	3.172	0.062 0
7	3	1	3	2	0.676	2.826	0.059 2
8	3	2	1	3	0.247	3.016	0.086 9
9	3	3	2	1	0.595	1.992	0.042 2

压折比、收缩率表征粘结剂的韧性和体积稳定性指标, 其值越小说明粘结剂韧性越高、体积稳定性越好. 相比于粘结强度, 压折比、收缩率更能反映瓷砖(板)铺贴后的质量问题(如开裂、剥落等现象), 是高性能粘结剂优先控制的质量指标. 因此, 当粘结强度满足标准要求的前提下, 本研究各因素水平最佳组合为 A3D1B3C2, 即试验编号 9 为最佳组合.

由功效系数法分析表 4 可知, 试验编号 9 的总功率系数 $d=0.889$, 其值最大, 相应的因素组合亦为 A3D1B3C2, 与综合平衡法分析结果一致.

表 2 结果表明, 当可再分散胶粉掺量由 0.5% 增至 1.5% 时, 粘结剂正拉粘结强度平均值呈下降趋势, 这与可再分散胶粉的强化机理似乎相悖. 文献[11]就可再分散胶粉对瓷砖粘结剂的微观结构及粘结性能进行了详细研究并认为: 大多可再分散胶粉都具有较大的引气作用. 当粘结剂硬化后会在混凝土基材-粘结剂-瓷砖界面形成数量可观的气泡, 削弱了粘结剂与粘结基材的接触面积, 降低了机械啮合作用, 故随其掺量增加, 粘结强度有所降低(图 1). 至于可再分散胶粉对压折比、收缩率影响的

正面效应, 作者认为源于可再分散胶粉的成膜夹筋作用, 使硬化粘结剂内聚力增加, 基材抗拉(抗折)强度提高, 表现为粘结剂的韧性增加; 同时可再分

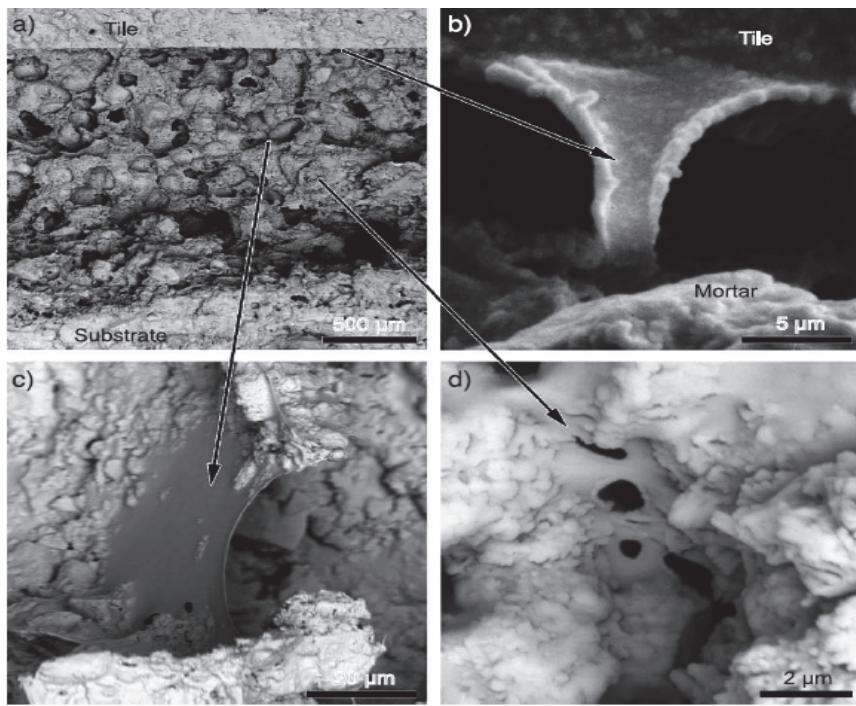
散胶粉通过大量的氢键作用, 使得新拌粘结剂具有优异的保水作用, 延缓了干燥引起的自由收缩, 故收缩率降低。

表3 综合平衡法分析结果
Tab.3 Result of the integrated balance method

计算指标	压折比				粘结强度 /MPa				收缩率 /%			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
k_1	10.287	8.974	9.051	7.400	2.195	2.26	1.53	1.98	0.183	0.215	0.213	0.204
k_2	9.002	9.318	9.034	9.755	2.038	1.693	2.24	2.02	0.251	0.230	0.179	0.167
k_3	7.834	8.831	9.038	9.968	1.518	1.798	1.981	1.751	0.188	0.177	0.229	0.251
K_1	3.429	2.991	3.017	2.467	0.732	0.753	0.51	0.66	0.061	0.072	0.071	0.068
K_2	3.001	3.106	3.011	3.252	0.679	0.564	0.747	0.673	0.084	0.077	0.060	0.056
K_3	2.611	2.944	3.013	3.323	0.506	0.599	0.660	0.584	0.063	0.059	0.076	0.084
R	0.818	0.162	0.006	0.856	0.226	0.189	0.237	0.090	0.023	0.018	0.016	0.028

表4 功效系数法分析结果
Tab.4 Result of the efficacy coefficient method

编 号	考核目标			功效系数			总功率系数 $d = \sqrt{d_1 d_2 d_3}$
	压折比	粘结强度 /MPa	收缩率 /%	压折比 d_1	粘结强度 d_2	收缩率 d_3	
1	2.863	0.738	0.0644	0.696	0.872	0.655	0.735
2	3.757	0.799	0.0456	0.530	0.944	0.582	0.663
3	3.667	0.658	0.0725	0.543	0.778	0.582	0.626
4	3.285	0.846	0.0912	0.606	1.000	0.463	0.655
5	2.545	0.647	0.0976	0.783	0.765	0.432	0.637
6	3.172	0.545	0.0620	0.628	0.644	0.681	0.651
7	2.826	0.676	0.0592	0.705	0.799	0.713	0.738
8	3.016	0.247	0.0869	0.660	0.292	0.486	0.454
9	1.992	0.595	0.0422	1.000	0.703	1.000	0.889



a) 混凝土—粘结剂—瓷砖体系断面存在的气孔; b) 可再分散胶粉在收缩裂缝处形成的膜;
c) 气孔界面的微观形貌; d) 毛细孔系周围附着的可再分散胶粉微观形貌

图1 混凝土-瓷砖粘结剂-瓷砖体系的微观结构^[11]
Fig.1 Microstructure of concrete-tile adhesive-tile system^[11]

因素 B、C、D 的设计主要是考虑粘结剂的收缩性能。综合平衡法分析结果表明, 胶砂比影响最为显著, 而木质纤维、膨胀剂次之。就本次试验最

佳组合 A3D1B3C2 而言, 胶砂比取低水平时, 单位体积内胶凝材料少, 由胶凝材料引起的化学收缩和干燥收缩降低, 故粘结剂收缩率低, 符合现有水泥

制品收缩率的传统规律。木质纤维多用于防止砂浆表面开裂，其作用效果与纤维长径比关系密切，由于本次试验只选用了D500一种短纤维，效果并不明显。膨胀剂作为限制水泥制品收缩开裂的一种技术手段，在本研究中作用最不明显，其原因是薄层砂浆试件早期失水过快，膨胀剂在无水或少水状态下，难以充分水化产生膨胀源起到补偿收缩作用。

根据正交试验优化结果，满足正拉粘结强度及较小的压折比、干燥收缩率的粘结剂最佳组成如表5所示。

表5 粘结剂的优化组成及各原材料用量 /%

Tab.5 Optimum composition and materials dosage of tile adhesive / %

C	AEA	5044N	30011C	PWC500	HRWR	S
36.0	3.0	1.5	0.3	0.3	0.1	58.8

表6 所研制粘结剂的主要性能指标 (JC/T547-2005)

Tab.6 Main properties of tile adhesive (JC/T547-2005)

序号	检验项目	标准要求	实测值
1	拉伸胶粘原强度 /MPa	≥ 0.5	0.65
2	浸水后的拉伸胶粘强度 /MPa	≥ 0.5	0.71
3	冻融循环后的拉伸胶粘强度 /MPa	≥ 0.5	0.60
4	热老化后的拉伸胶粘强度 /MPa	≥ 0.5	0.68
5	晾置时间下的拉伸胶粘强度 /MPa	≥ 0.5	0.65
6	20min 拉伸胶粘强度, MPa	≤ 0.5	0.046
	收缩率 /%		

以表5粘结剂的优化组成为基础，配制粘结剂，固定水料比为0.2~0.25，按照JC/T547-2005(墙地砖粘结剂)测定所研制粘结剂的主要性能指标如表6所示。测试结果表明所研制粘结剂满足JC/T547-2005标准要求，且收缩率远远低于标准规定的值。

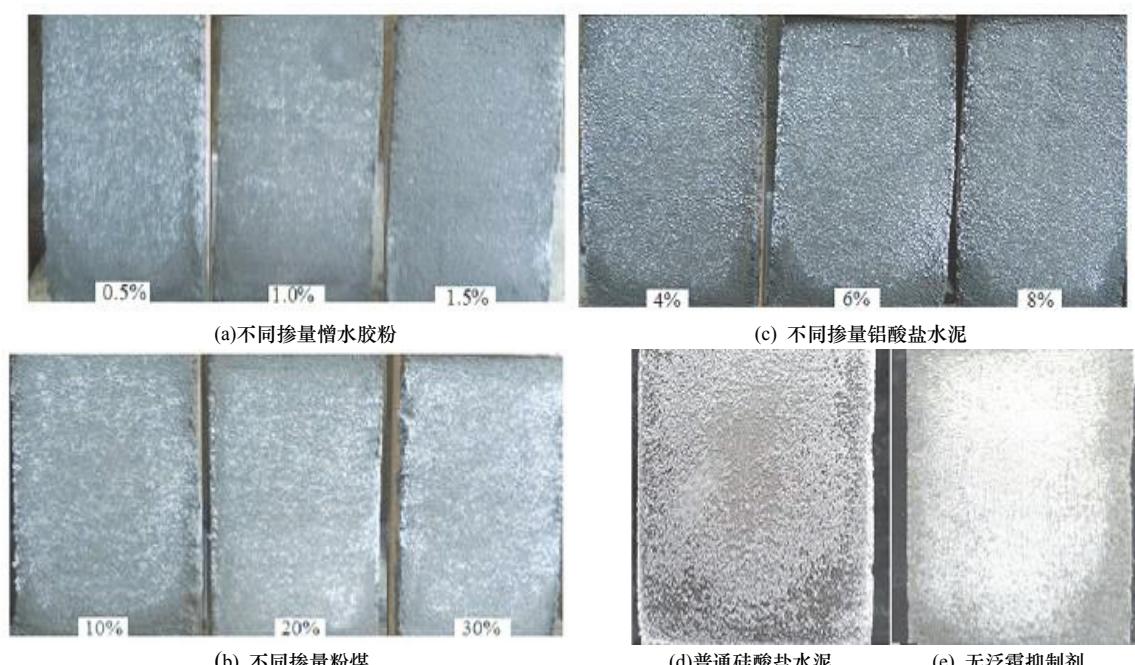


图2 单因素下不同抑制剂对粘结剂泛霜抑制效果
Fig.2 Efflorescence resistance of tile adhesive added different admixtures

2.2 粘结剂的泛霜抑制性能

结合粘结剂泛霜的成因及机理，本文通过三种思路研究了粘结剂的泛霜抑制效果：1) 掺入活性矿物掺合料粉煤灰(FA)，利用其活性组份 SiO_2 、 Al_2O_3 与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，生成水化硅酸钙(C-S-H)和水化铝酸钙(C-A-H)，消耗泛霜组份 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 达到抑制效果；2) 根据铝酸盐水泥水化不生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，且与硅酸盐水泥混用可消耗大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的原理达到抑制粘结剂泛霜的目的；3) 通过在粘结剂中加入适量的憎水胶粉，改善其亲、疏水特性，阻止外界水分向砂浆硬化体中传输，限制由于水分蒸发而出现泛霜现象。

试验以表5粘结剂的组成为基础，通过单因素法和正交试验法(因素水平如表1，正交试验安排如表2)分析了三个因素不同水平及其协同作用下粘结剂的泛霜抑制效果(图2~3)。

图2结果表明：相比于普通砂浆或无泛霜抑制成分的粘结剂，加入憎水胶粉、粉煤灰及铝酸盐水泥均可抑制粘结剂的泛霜程度；粉煤灰与铝酸盐水泥，在给定掺量范围内，随掺量增加，泛霜抑制效果变化不明显；憎水胶粉随掺量增加，抑制泛霜效果显著，当掺量为1.5%时，可见泛霜基本消失。

图3结果表明：与基准粘结剂(JZ)相比，正交试验的9组粘结剂均表现出了优异的泛霜抑制能力；相比于单因素的作用效果，三种因素的协同作用更为突出。

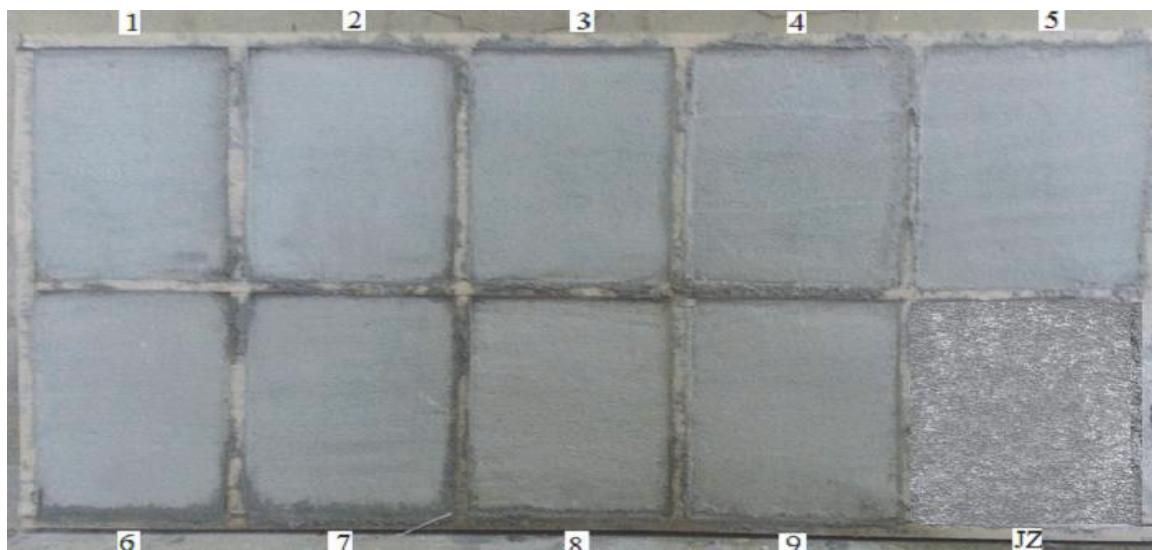


图3 不同泛霜抑制剂相互作用下的粘结剂泛霜效果

Fig.3 Efflorescence resistance of tile adhesive under the corporation of admixtures

如前所述, 粉煤灰和铝酸盐是通过消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 达到抑制泛霜效果。加入适量的粉煤灰和铝酸盐虽可消耗一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 对泛霜具有一定的抑制效果, 但由于不能完全消耗水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 故该技术措施抑制泛霜效果有限; 增水胶粉的掺入, 通过改变粘结剂的亲、疏水特性, 使粘结剂硬化体由亲水性变为憎水性, 限制了环境-粘结剂之间的水分传输, 一方面阻止了粘结剂中易溶盐向粘结剂表面迁移析出, 同时也可以阻止碳化过程的发生(碳化的实质是二氧化碳在水的参与下, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 间的酸碱中和反应), 故增水胶粉可具有更优异的泛霜抑制效果。

3 结论

(1) 可再分散胶粉能显著改善水泥基粘结剂的韧性、降低干燥收缩性能, 是水泥基粘结剂高性能化的重要技术途径;

(2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 析出及碳化沉积是泛霜的一种重要表现形式, 粉煤灰和铝酸盐通过消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有抑制泛霜效果;

(3) 增水胶粉通过改变粘结剂的亲疏水特性, 限制了环境-粘结剂之间的水分传输, 限制了易溶盐析出和碳化过程的发生, 显示出了优异的泛霜抑制效果。

参考文献 References

- [1] 佛山市经贸局. 佛山首家进入第一批百家“资源节约型环境友好型”试点企业名单[N/OL]. 佛山日报, [2010-12-28] <http://www.foshan.gov.cn/zwgk/zwdt/bmdt/201012.html>. Foshan Trade Bureau. The first enterprise of Foshan to enter the first batch of one hundred "resource-saving and environment-friendly" list of pilot enterprises[N/OL]. Foshan Daily, [2010-12-28] <http://www.foshan.gov.cn/zwgk/zwdt/bmdt/201012.html>.
- [2] WANG R, WANG P M. Action of redispersible vinyl acetate and versatate copolymer powder in cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(11): 4210-4214.
- [3] OHAMA Y. Principle of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes[J]. ACI Material Journal, 1987, 84(6): 511-518.
- [4] AFRIDI M U K., OHAMA Y, et al. Water retention and adhesion of powdered and aqueous polymer-modified mortars[J]. Cement and Concrete Composite, 1995, 17: 113-118.
- [5] SCHULZE J, KILLERMANN O. Long-term performance of redispersible powders in mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 357-362.
- [6] DOW C, GLASSER F P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 147-154.
- [7] VICKER T, MOUKWA M. Evaluation of test methods and environmental conditions to promote efflorescence formation under laboratory conditions[J]. Journal of testing and Evaluation, 1996, 24: 80-83.
- [8] YOUNG J E. Backup materials as a source of efflorescence[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1957, 40(7): 240-243.
- [9] KANI E N, ALLAHVERDI A, PROVIDS J L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34: 25-33.
- [10] 伍勇华. 土木工程材料测试原理与技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2010.
- WU yonghua. Testing principles and techniques of civil engineering materials[M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2010.
- [11] JENNI A, HOLZER L, ZURBRIGGEN R, et al. Influence of polymers on microstructure and adhesive strengthen of cementitious tile adhesive mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35: 35-50.

(本文编辑 桂智刚)