

花岗岩/硅烷偶联剂/水泥浆界面层的形成机理*

李屹立 陆小华 冯玉龙 熊光晶

(汕头大学土木工程系 汕头 515063)

摘要 用硅烷偶联剂 (SCA) 处理粗骨料, 用分光光度法、接触角测定仪、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 SCA 与花岗岩表面的结合形式及其影响因素. 结果表明, 在常温下 SCA 与花岗岩表面可形成较强结合, 包括化学键合. 对花岗岩/SCA/水泥浆界面层的扫描电镜观测结果表明, 水解 SCA 的羟基和间断分布的有机基团是界面结合增强的主要原因.

关键词 无机非金属材料, 混凝土, 硅烷偶联剂, 花岗岩/SCA/水泥浆界面层, 粘结机理

分类号 TU528

文章编号 1005-3093(2007)02-0140-05

Forming mechanism of granite/silane coupling agent/cement paste interface

LI Yili LU Xiaohua FENG Yulong XIONG Guangjing**

(Department of Civil Engineering, Shantou University, Shantou 515063)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50278050.

Manuscript received June 19, 2006; in revised form August 30, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0754)2902989, E-mail:gjxiong@stu.edu.cn

ABSTRACT The mechanisms that the bond strength between aggregates and cement paste could be significantly increased by modifying the aggregate surfaces with silane coupling agent (SCA) were analysed. The formation and the influencing factors of granite/SCA interface were investigated using spectrophotometry, contact angle measurement, FTIR and XPS. The results revealed that strong bonds, including chemical bonds, formed on the modified granite surfaces. The interface transition zone (ITZ) benefits from the existence of the uncondensed silanetriols and the distributed organofunctional network.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, concrete, silane coupling agent, granite/SCA/cement paste interfacial layer, bond mechanism

目前我国混凝土的年产量为 15 亿 m^3 , 约占世界总产量的 40%^[1]; C50 强度等级以下的普通混凝土, 其用量占混凝土总用量的 90% 以上^[2]. 研究表明, 水泥浆体与骨料之间的界面层质量是普通混凝土强度和耐久性的决定性因素^[3,4]. 骨料表面的亲水性大于水的内聚力而形成水膜, 导致局部水灰比增大、界面层晶体增大增多和孔隙率增大, 使界面层的质量下降^[5~7]. 为了改善水泥浆体与骨料之间界面层性能, 在水泥浆中添加减水剂或粉煤灰等矿物掺和料, 或在粗骨料表面预裹低水灰比水泥浆或混合改性浆料等, 以减小骨料表面水膜的尺度, 从而减少界面层大晶体

的数量和尺度.

用硅烷偶联剂 (SCA) 改善水泥浆与粗骨料界面层是一个有别于传统方法的新尝试. 马一平^[8] 在大理石表面涂 KH-570 SCA 溶液后再浇筑水泥浆 (水灰比 0.35), 结果其界面层劈拉强度分别比低水灰比水泥浆 (水灰比 0.25) 预裹骨料法和在骨料表面预涂羧基丁苯胶乳法提高 25.9% 和 44.7%; 作者课题组首次提出用 SCA 改性花岗岩/水泥浆界面层, 在花岗岩表面涂 KH-570 SCA 溶液后再浇筑水泥浆, 其界面拉拔强度分别比水泥浆/花岗岩界面层和粉煤灰水泥浆/花岗岩界面层提高 121.4% 和 51.2%^[9]. 温度对 SCA 改性界面层作用效果有重要影响^[10~13], 与用 SCA 偶联无机相和有机相时相反, 在常温下改性试件的劈拉强度比在较高温度下改性试件的高^[14].

SCA 同时含有有机端和无机端, 有机端与有机

* 国家自然科学基金 50278050 资助项目.

2006 年 6 月 19 日收到初稿; 2006 年 8 月 30 日收到修改稿.

本文联系人: 熊光晶, 教授

2 结果与讨论

2.1 SCA 与花岗岩表面的结合形式及其影响因素

图 1 给出由 UV-vis 测试得到的 A、B 两个系列滤液的 SCA 相对含量. 随着处理温度的升高, 滤液 A 系列的吸光度逐渐降低, 即溶液中 SCA 浓度逐渐降低. 这表明, 温度越高, 花岗岩表面带走的 SCA 越多; 同样, 随着温度的升高, 滤液 B 系列吸光度也逐渐降低. 这表明, 温度越高, 改性花岗岩表面可被乙醇/水溶液萃取的 SCA 就越少, 即以化学吸附和化学键形式结合的不易萃取的 SCA 越多. A 系列滤液的结果表明: 经花岗岩浸泡后的 SCA 溶液的浓度下降, 即花岗岩以某种形式带走了部分 SCA; 而 B 系列滤液的测定则显示: 虽然经高温处理的固体试样携带了较多的 SCA, 但是能被醇/水脱附的 SCA 却减少了. 这说明, 在高温反应条件下形成了较多的化学吸附和化学键. 无论 SCA 与花岗岩由何种形式结合, 只要花岗岩表面覆盖 SCA 越多, 其润湿性将越低. 因此, 测试不同温度条件下经 SCA 改性后的花岗岩表面水的接触角, 即可推知与花岗岩表面结合的 SCA 的相对量. 试样 C_0 、 C_1 、 C_2 和 C_3 的接触角分别为 84.0° 、 86.4° 、 92.9° 和 93.8° . 这表明, SCA 的使用温度越高, 水与花岗岩表面的接触角越大, 说明改性花岗岩表面的润湿性 (亲水性) 随反应温度的升高而逐渐降低. 即随着温度升高, SCA 吸附量增加, 有机基团 R 增多, 而游离羟基减少.

图 1 滤液 A、B 中 SCA 的相对含量与温度的关系

Fig.1 Relationship between relative SCA contents and temperatures

图 2 为纯偶联剂液体的红外透射光谱, 其特征吸收峰出现在 2950 、 $1455(\text{CH}_3)$ 、 $2840(\text{CH}_2)$ 、 $1720(\text{C}=\text{O})$ 、 $1640(\text{C}=\text{C})$ 、 $1160(\text{C}-\text{O})$ 、 1090 和 1010 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$). 图 3 为花岗岩粉末全反射红外光谱. 相对于 D_0 试样, D_1 、 D_2 、 D_3 出现了 1720 、 1455 、 1160 和 1086 cm^{-1} 等属于 SCA 的特征吸收峰, 表明在不同温度下, SCA 均能与花岗岩表面形成牢固结合. 特别是 SCA 在 1090 cm^{-1} 处的峰向低波数方向移动, 可能意味着有新化学键 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 生成. 这是首次由红外光谱证实, 在常温下花岗岩表面与 SCA 形成化学键结合, 验证了改性后的花岗岩表面存在难以洗去的 SCA, 且出现新的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰.

由表 2 可见, 所有涂渍 SCA 后的试件出现化学

图 2 纯偶联剂红外图谱

Fig.2 FTIR spectrum of pure SCA

图 3 改性前后花岗岩粉末的红外图谱

Fig.3 FTIR-ATR spectra of granite powders before and after modification by SCA solution

表 2 SCA 涂渍前后的元素结合能

Table 2 Elementary binding energy before and after modification by SCA solution/eV

	E_0	E_1	E_2	E_3	F_1	F_{11}	F_{12}	F_2	F_{21}	F_{22}	F_3
Si2p	102.62	102.81	102.80	102.92	102.81	102.82	102.74	102.93	102.80	102.80	102.85
O1s	532.04	532.06	532.14	532.08	532.13	532.0	532.08	532.13	532.0	532.0	532.08

位移, 最大的位移约为 0.3 eV. 这说明, 改性花岗岩表面的 Si—OH 键转变为 Si—O—Si 键, 也证实了常温下 SCA 即可与花岗岩表面形成化学键. 根据元素的灵敏因子和峰面积计算出, 改性前 Si、O、C 的原子个数比为 1 : 2.25 : 0.63, 改性后 Si、O 原子个数比变化不大, 但 C 原子的数目增加约 3 倍; 长时间冲洗后 Si2p 处仍有化学位移, C 原子个数降低, 其余变化不大.

图 4 为试样 E_0 和 E_1 的 XPS 结合能谱图. 相对于试样 E_0 , 试样 E_1 在 C1s 谱峰 288.6 eV 左右出现羰基碳的峰. 其它所有改性后的 (包括经长时间冲洗的) 试样均显现相同的羰基碳的峰. 这也证实了花岗岩表面与 SCA 之间的化学成键作用, 即使在较高温度下长时间也冲洗不去.

在 C1s 谱峰 288.6 eV 左右的羰基峰和 Si2p 处的化学位移证实, SCA 的确在花岗岩表面形成了化学键合. 化学键形成机理为: KH-570 在醇水溶液中水解反应生成硅醇, 硅醇中 Si—OH 键不稳定, 涂到花岗岩表面后一方面与花岗岩表面的羟基脱水形成 Si—O—Si 键, 另一方面单体间的硅羟基会相互缩合形成低聚体^[9,10]. 在较高温度下较长时间的浸泡, 促进了 SCA 中硅酸甲酯部分的水解, 同时加剧了硅羟基之间和与花岗岩表面的羟基之间失水, 从而在花岗岩表面形成疏水层, 使表面的亲水性降低.

值得注意的是, 即使在室温条件下, SCA 也能同花岗岩表面产生 Si—O—Si 化学键; 在反应温度较低时 SCA 的水解速度降低, 单体间的硅羟基缩合也不完全, 游离 Si—OH 较多, 在高温反应条件下表面有较好的亲水性. 这表明, 在较低反应温度下花岗岩表面生成的是由亲水的羟基和疏水的 R 基团间断分布的网状结构. 表面同时存在亲水和疏水基对于同水泥浆的结合有双重意义, 其一是疏水基团减小了花岗岩与水泥浆对水粘附力的差别, 从而阻止花岗岩表

面生成连续的水膜, 减小过渡区水灰比, 增大过渡区密度; 其二是亲水羟基可能同水化水泥浆产生牢固的化学键. 因此反应时间和时间的控制是花岗岩表面改性好坏的重要因素.

2.2 花岗岩/SCA/水泥浆界面层粘结强度提高的机理

SCA 降低花岗岩表面的亲水性, 不论温度高低, 都不利于其与水泥浆的粘结. 但是已有的研究表明, 在常温下花岗岩/SCA/水泥浆界面层结合强度高于没有 SCA 改性的情况^[8,9,14]. 根据本文实验结果分析花岗岩/SCA/水泥浆界面形成的机理: (1) 花岗岩表面的羟基与 SCA 水解后的羟基脱水形成 Si—O—Si 键; (2) SCA 的游离羟基之间可以脱水生成低聚物, 反应温度越高、时间越长, 低聚物越多, R 基团越多, SCA 中剩余的游离羟基越少, 花岗岩表面亲水性就越差; (3) SCA 的游离羟基可能同水泥水化硅酸钙中的羟基脱水形成 Si—O—Si 键; (4) 由于未改性花岗岩的表面亲水性较高, 花岗岩表面分子对砂浆中水分子的粘附力大于水分子自身的内聚力, 使花岗岩表面吸附一层水膜, 致使水泥水化过程中在界面上生长出疏松的如钙矾石和氢氧化钙的大晶体^[9], 从而降低界面层强度. 改性后的花岗岩表面对水的粘附力与水的内聚力差别变小, 水膜变薄, 而且间断分布的疏水基团 R 的存在也阻止花岗岩表面生成连续的水膜, 避免了疏松的大晶体在界面的生长, 从而使界面层结构致密, 文献^[9]的结果也证实了这一点; (5) 如果 SCA 与花岗岩表面反应过度 (时间太长、温度太高), 则 SCA 的游离羟基减少, 与水泥浆的化学键结合也就会减少. 并且亲水性过低会使水难以渗透到花岗岩表面, 更易在花岗岩表面形成较厚的连续水膜或聚集成较大水腔, 导致界面区晶体增大, 孔隙率增加, 结合强度反而降低. 这也从宏观力学试验中得到了验证^[14].

文献^[10, 16-19]的结果表明, 硅羟基也可能与 Ca、Al 化合物脱水成键. 这也说明, 为了取得良好的改性效果, 改性后材料表面要有游离羟基存在, 即除 SCA 浓度之外, 还要选择合适的温度和时间.

3 结 论

1. 在室温以 SCA 改性花岗岩表面可显著改善花岗岩/水泥浆界面层的微细观结构, 花岗岩/水泥浆界面层存在由 SCA 改性而实现的化学键结合, 界面层的结合强度和界面层的密实度均获得提高.

2. SCA 改性效果取决于改性后花岗岩表面是否存在尚未缩合的硅醇羟基和间断分布的有机基团. SCA 改性应在室温、低浓度和较短反应时间的条件

图 4 C1s 电子结合能谱

Fig.4 C1s electronic bonding energy

下进行。

参 考 文 献

- 1 YAN Peiyu, XING Feng, Investigation into the Materials of Structure Engineering Following the Principle of Sustainable Development, in: The Strategic Development Seminar of Architecture, Environment and Civil Engineering, N.S.F.C., 2004, (12), 178-179
(阎培渝, 邢峰, 遵循可持续发展原则的结构工程材料研究, 建筑、环境与土木工程学科发展战略研讨会, 国家自然科学基金委员会, 2004, (12)p.178 - 179)
- 2 ZHAO Xiaolong, BA Hengjing, Preparation technology of high durability concrete with ordinary strength, Architecture Technology, **35**(1), 26(2004)
(赵培龙, 巴恒静, 普通强度高耐久性混凝土的配制技术, 建筑技术, **35**(1), 26(2004))
- 3 P.K.Mehta, P.J.M.Monteiro, *Concrete Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd ed. (New York, McGraw Hill, 2006) p.41~46
- 4 B.Dannys, B.Gerard, G.Jacques, Contribution to the Formation mechanism of the transition zone between rock-cement pastes, Concrete and Cement Research, **23**(3), 335(1993)
- 5 J.C.MASO, The bond between aggregates and hydrated cement pastes, in: Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3 (Paris, Editions Septima, 1980), p.VII-1/3-VII-1/15
- 6 R.Zimbelman, Contribution of cement-aggregate bond, Cement and Concrete Research, **15**(5), 801(1985)
- 7 J.C.MASO, B.Bourdette, Interfacial transition zone in concrete, Advanced Cement Based Materials, **2**(1), 30(1995)
- 8 MA Yiping, Study on increasing of interfacial bond strength between cement paste and aggregate, Journal of Building Materials, **2**(1), 29(1999)
(马一平, 提高水泥石-集料界面粘结强度的研究, 建筑材料学报, **2**(1), 29(1999))
- 9 Xiong Guangjing, Luo Baiyun, Wu Xiang, Li Gengying, Chen Liqiang, Influence of silane coupling agent on quality of interfacial transition zone between concrete substrate and repair materials, Cement & Concrete Composites, **28**, 97(2006)
- 10 E.P.Plueddemann, *Silane Coupling Agent*, 1st ed. (New York, Plenum Press, 1982) p.19, p.49~52, p.128~130
- 11 Yang Rui, Liu Yujuan, Wang Kunhua, Yujian, Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **70**, 413(2003)
- 12 M.E.Connell, W.M.Cross, T.G.Snyder, R.M.Winter, J.J.Kellar, Direct monitoring of silane/epoxy interphase chemistry, Composites Part A, **29A**, 495(1998)
- 13 Akihiko Kondo, Takafumi Urabe, Kohiji Yoshinaga, Adsorption activity and conformation of- α -amylase on various ultrafine silica particles modified with polymer silane coupling agents, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **109**, 129(1996)
- 14 LI Yili, XIONG Guangjing, LI Yiqiang, Influence of temperature and immersing period on splitting tensile strength of granite/silane coupling agent /cement paste interface, Building Technique Development, **33**(1), 34(2006)
(李屹立, 熊光晶, 李毅强, 温度和浸泡时间对花岗岩/偶联剂/水泥浆界面层劈拉强度的影响, 建筑技术开发, **33**(1), 34(2006))
- 15 XU Yi, TANG Shouyuan, TENG Yi, ZHANG Xiaofeng, Hydrolysis and condensation of silane agent for metallic surface treatment, Journal of Chongqing University, **25**(10), 72(2002)
(徐溢, 唐守渊, 滕毅, 张晓凤, 金属表面处理用硅烷试剂的水解与缩聚, 重庆大学学报, **25**(10), 72(2002))
- 16 HUANG Congyun, LONG Shizong, Action mechanism of coupling agent and polymer in sulphoaluminate-MDF cement, Chinese Journal of Materials Research, **8**(2), 158(1994)
(黄从运, 龙世宗, 偶联剂 KH 和聚合物 PVA 在硫铝酸盐-MDF 水泥中的作用机理, 材料研究学报, **8**(2), 158(1994))
- 17 ZENG Zhiqiang, XIAO Xiaoyue, GUI Zhilun, LI Longtu, Surface grafting of coupling agents on the $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ membranes, Chinese Journal of Materials Research, **13**(2), 125(1999)
(曾智强, 萧小月, 桂治轮, 李龙土, $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ 薄膜的表面改性-偶联剂反应, 材料研究学报, **13**(2), 125(1999))
- 18 Y.W.Leong, M.B.Abu Bakar, Z.A.Mohd Ishak, A.Ariffin, Effects of filler treatments on the mechanical, flow, thermal, and morphological properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites, Journal of Applied Polymer Science, **98**, 413(2005)
- 19 LIU Tiejun, OU Jinping, LI Jiahe, Effects of silane-treated silica fume on damping property of cement mortar, Journal of the Chinese Ceramic Society, **31**(11), 1125(2003)
(刘铁军, 欧进萍, 李家和, 硅粉的硅烷化对水泥砂浆阻尼性能的影响, 硅酸盐学报, **31**(11), 1125(2003))