

Study on Anti-Crack Mechanism in Geopolymer Based Inorganic Coating

Zhong-liang Long¹, Zhen Liu¹, Hai-feng Liu^{1,2}, Xue-min Cui¹, Shu-heng Qiu¹, Qi Chao²

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, 530004

² Qi-li new materials science and technology limited company of Guangxi, Beihai, 536000

E-mail: cui-xm@tsinghua.edu.cn

Abstract: Building coating which prepared with geopolymer can easily develop crack when it is applied, this article analyzes the reasons of crack of our inorganic coating with inorganic material crack theory. And we bring forward to the better approaches that can solve the problem of coating crack: e.g. apply to smaller particle size, fitting thickness of coating, add organic polymer into the inorganic coating and become organic-inorganic hybrid coating, increase rates of absorbing stress of coating by adding nano-ZnO, we improve the capability of the coating anti-crack through these means, and solved the crack problems of geopolymer inorganic coating.

Keywords: metakaolin; geopolymer; inorganic coatings; coatings crack

地聚物基无机涂层抗裂性能研究

隆忠良¹, 刘震¹, 刘海峰^{1,2}, 崔学民^{*1}, 邱树恒¹, 巢启²

¹ 广西大学化学与化工学院, 广西南宁, 530004

² 广西启利新材料科技有限公司, 广西北海, 536000

E-mail: cui-xm@tsinghua.edu.cn

摘要: 以地聚物材料为成膜物质研制的无机涂料容易出现涂层开裂现象。本文用无机材料断裂理论分析了此种无机涂层开裂的影响因素, 并针对开裂的原因提出了较好的解决途径: 如可以采用细化原料、寻找合适涂层厚度、加入有机聚合物物形成无机-有机杂化复合涂层材料来增强涂层韧性、加入纳米 ZnO 吸收涂层内应力等, 通过以上手段改善了无机涂层的性能, 较好的解决了涂层开裂问题。

关键词: 偏高岭土; 地聚物; 无机涂层; 开裂

1 引言

无机涂料具有无毒、绿色环保、耐候性强、遇火不燃烧、施工过程操作简便、高固份含量以及原料来源广泛等优点, 近些年来成为各国重点研究的方向^[1]。我国研究者和工程技术人员也花了大量的人力和物力来开发新型无机涂料。我们课题组以地聚物材料为基础研制出了耐水、耐老化、低成本的建筑外墙无机涂层。

无机聚合物又称地聚物 (geopolymer)^[2], 它首先由法国学者 J.Davidovits 教授命名, 是近年来国际上研究非常活跃的无机材料之一^[3]。它以偏高岭土、碱激

发剂为主要原料, 采用适当的合成工艺, 通过解聚—缩聚化学反应得到的具有类陶瓷性能的一种新材料^[4]。我们设想如果把这类材料应用在涂料上, 其前景可观。但在研制过程中, 我们发现此类涂层易出现开裂、韧性不足的问题, 这大大的影响了其实际应用, 因此, 我们通过理论分析和大量实验, 掌握了该涂层开裂的原因, 并运用无机材料断裂理论对开裂原因提出了改进方法。

2 实验过程

2.1 原料

Table 1 content of kaolin and metakaolin (wt%)

表 1. 高岭土和偏高岭土组成 (wt%)

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O
kaolin	32.03	26.48	0.67	30

作者简介: 隆忠良, 广西大学化学化工学院硕士研究生。通讯作者: 崔学民 (1971—), 广西大学化学化工学院研究员, 博士生导师, 主要从事先进无机非金属材料制备及精细工艺研究; 电话: 0771-3232834; 传真: 0771-3233718; E-mail: cui-xm@tsinghua.edu.cn

meta- kaolin	45.75	37.82	0.96	0
-----------------	-------	-------	------	---

① 水玻璃：采用市售模数为 3.6 的水玻璃，固含量为 34%，为了调整其模数，需加入 NaOH（分析纯，96%）来调整模数。

② 添加剂：本实验室合成纳米 ZnO 粉体，分散剂用山梨酸酯，消泡剂用磷酸三丁酯。

③ 偏高岭土：兖矿北海生产高岭土，在 800℃ 下煅烧 2h。煅烧前后成分如下表 1。

④ 基体：用水泥砂浆标准块和石棉板。

2.2 实验过程

调整水玻璃的模数到 1.8，然后改性，待混合溶解后，再加入分散剂和消泡剂搅拌均匀并静置到常温；之后，将偏高岭土按一定配比加入到改性的水玻璃中，搅拌 8~10min，静置无分层后涂于基体上进行测试。测试方法参见相关国家标准。

3 实验结果分析及讨论

无机材料开裂被认为是由于多种原因造成的，目前比较成熟合理的无机材料开裂理论是 Griffith 微裂纹理论，他认为实际材料中存在许多细小的裂纹或者缺陷，在内外应力的作用下，在这些裂纹和缺陷附近就产生一个应力集中现象，当应力达到一定的程度时，裂纹就开始扩展导致无机材料开裂。

Griffith 以微裂纹理论为基础，从能量的观点分析得出临界断裂强度 σ_c 。

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\lambda}{(1-\mu^2)\pi C}} \quad (1)$$

σ_c ：临界断裂强度； μ ：泊松比； λ ：正弦曲线的波长； C ：裂纹半长； E ：弹性模量。

对上述理论分析可知，在无机材料结构既定的情况下，控制强度的主要因素有三个，即弹性模量 E ，断裂功（断裂表面能） γ 和裂纹尺寸 C ，其中， E 非常敏感， γ 与微观结构有关。但对于单相材料，微观结构对 γ 的影响不大，在实际中，唯一可控制的就是剩下材料中的微裂纹，可以把微裂纹看成是各种缺陷的总和^[5]。从无机材料断裂理论中可以看出，我们可以通过减少无机材料中的微裂纹、消除或者降低内外应力对微裂纹的扩大效应以及阻碍微裂纹从局部扩散到材料整体来提高无机材料的抗裂纹性能。因此，我们尝试从以下几个方面来提高本涂层抗裂纹性能。

3.1 细化反应物颗粒尺寸

采用粒径更小的原料，使反应产物致密性增加，从而抑制微裂纹的产生，增大涂层临界断裂强度。对于粗颗粒配方，反应物颗粒较大，在颗粒与激发剂反应时，解聚反应主要集中在颗粒表面进行，而内部反应不完全。当浆料在基体表面反应时，内部就会产生应力，如果应力遇到未反应的颗粒，由于其强度小于聚合物，在此颗粒附近就会发生应力扩散，产生更多裂纹（如图 1），从图中可以看出，裂纹宽且长，沿着未反应的颗粒扩展开来，并有产生更多裂纹的趋势；对于细颗粒配方，颗粒直径较小，原料在激发剂中能完全溶解，反应程度的完全，涂层整体强度提高，抵抗应力能力加强，从而提高涂层内聚强度，宏观上涂层裂纹减少（如图 2），从图中可以看出，反应进行的较完全，产物聚合强度提高，涂层中裂纹细短，而且各个独立没有相连，这就降低了形成大裂纹的可能。

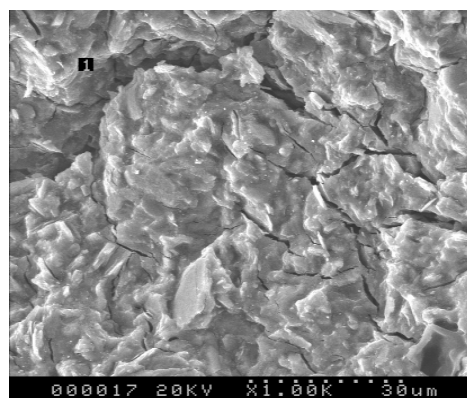


Figure 1. the SEM image of coating before thinning
图 1. 原料细化前涂层断面 SEM 照

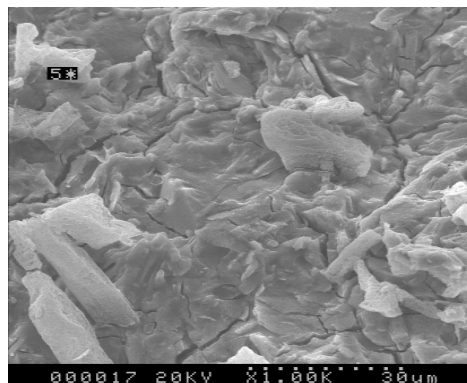


Figure 2. the SEM image of coating after thinning
图 2. 原料细化后涂层断面 SEM 照

3.2 涂层厚度的影响

厚度对无机涂层的裂纹产生有很重要的影响,无机涂层在涂装过程中必须有较薄的厚度才能防止涂层龟裂^[6]。研究表明,随着无机涂层厚度增加,涂层干燥后开裂所需时间越来越短,厚度达到 1000 μm 时,在涂层干燥后几小时内就出现了裂纹,120h 后基本上开裂脱落;而厚度在 200 μm ~400 μm 之间时,涂层表面情况基本良好,120h 小时没有出现裂纹,即使多日后也未出现裂纹。因此,我们认为本涂层合适的厚度范围应该在 200 μm ~400 μm 之间,此时涂层能获得较高的抗裂纹性能。

3.3 纳米颗粒弥散增韧

研究表明,在涂层中加入具有一定颗粒尺寸的金属或者非金属微细粉体,可以达到增韧的效果,因为在应力扩散过程中,细颗粒提高了吸收弹性应变能的释放量,以其高弹性模量增加了整体的断裂表面能,改变了无机材料韧性^[5]。我们通过实验,在本涂料浆料中加入一定量的纳米 ZnO 作为增韧颗粒。实验结果如图 3 和图 4。

从图 3 可以看出,纳米 ZnO 颗粒分散在各聚合相之间,为涂层内部应变提供了减震作用。当涂层中各相由于缩聚反应发生伸缩,引起涂层内部应力增大时,加入的纳米 ZnO 颗粒一方面可以吸收应变能量,另一方面它起到了缓冲作用,各相伸张,受相间应力的压缩,颗粒可以紧密起来;各相收缩,受相间收缩应力的拉伸,颗粒可以疏松,这样就起到了防裂纹产生的作用。图 4 是用光学相机拍摄的涂层表面情况,可以看出,表面平整没有裂纹,从而也说明了加入纳米 ZnO 对涂层的抗裂性能有很大的提高。

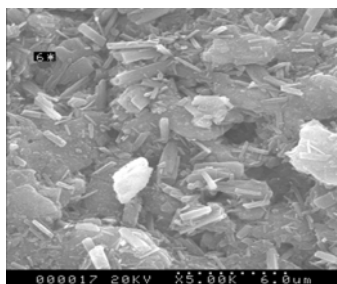


Figure 3. the SEM image of coating with nano-ZnO addition
图 3. 添加 nano-ZnO 后涂层 SEM 照片



Figure 4. the surface image of coating with nano-ZnO addition
图 4. 添加 nano-ZnO 颗粒后涂层表面情况

3.4 与有机物复合,无机链与有机链复合成有机一无机杂化结构

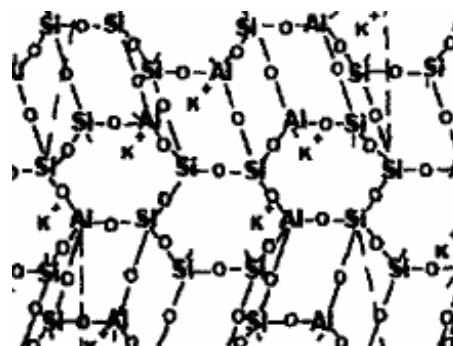


Figure 5. 3D structure of coating before hybrid
图 5. 未杂化无机涂层三维网络结构图

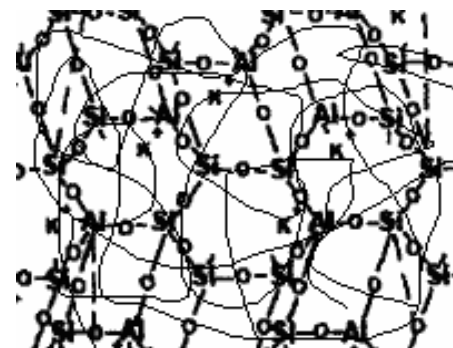


Figure 6. Net structure of coating after IPN hybrid
图 6. IPN 型杂化后无机-有机网络结构图

有机一无机杂化复合可以提高涂层的韧性。有机一无机杂化涂料是近几年来提及较多的涂层研制新概念^[7],主要是无机聚合物和有机高分子聚合物通过混合、化学反应等杂化而成的。主要分为无机基质型、有机基质型、IPN 型(互穿聚合物网络体系)和真正

杂化型^[7]。我们用适量苯并乳液高分子聚合物作为有机杂化物质加入到本涂料中。其结构示意图见图 5、6。

图 5 为无机涂层结构示意图^[9]，从图中可以看出，地聚物为近似的层状结构，层与层之间以 Si—Al 键和 Si—Al—O 键相连接，由于无机材料的脆性，层之间受内外应力作用容易断裂；图 6 为通过 IPN 型杂化后的地聚物与苯丙乳液高分子聚合物杂化的结构示意图，从图 6 中可以看出，有机高分子链穿插在无机地聚物三维网络装结构中，形成杂化复合网络体系，当涂层受应力作用时，高分子可以伸缩来消除应力对涂层的破坏作用，从而增强了涂层抗裂纹性能。

4 结论

(1) 通过细化偏高岭土颗粒尺寸，偏高岭土在碱液中溶解的更加充分，在解聚—缩聚碱激发过程中，反应更易进行，在微观上表现为硅—铝—氧三维网络结构更加紧密，宏观上表现为增强了涂层的抗裂纹性能。

(2) 涂层厚度对无机涂层的抗裂性能有很大的影响，本图层在 200 μm ~400 μm 间有较好的抗裂纹性能。

(3) 通过加入纳米氧化锌，吸收涂层产生的应力，能防止微裂纹的继续扩张。

(4) 通过无机—有机杂化，有机高分子链穿插在无机高分子链中，并与无机分子链相互结合，起到了增强无机聚合链韧性的作用，宏观上增强了涂层的抗裂性能。

References (参考文献)

- [1] Zhou Xirong, Tang Shaoqiu, Zhou Wuyi. Application and Preparation of New Inorganic Paints[J]. Shandong Ceramics. 2004, (27): 17-20; 周锡荣, 唐绍裘, 周武艺. 新型无机涂料的制备及其应用[J]. 山东陶瓷. 2004, (27): 17-20;
- [2] J. Davidovits. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. J. Therm. Anal. 1989, (35): 411-429;
- [3] You Zhengeng. The current market situation and the prospect of kaolin at home and abroad[J]. Non-metallic Mines. 2005, 28(9): 1—8; 尤振根. 国内外高岭土资源和市场现状及展望[J]. 非金属矿. 2005, 28(9): 1—8;
- [4] Cao Deguang. Study on the synthesis and structure characterization of geopolymeric material based on metakaolin[D]. 2005 曹德光. 偏高岭石基矿物键合材料合成机理与结构性能研究[D]. 博士学位论文. 华南理工大学. ; 2005,
- [5] Ning Qingju, Tan Guoqiang, Shi Yongsheng. Physical Properties of Inorganic Materials[C]. Beijing: Chemical Industry Press. 2006 宁青菊, 谈国强, 史永胜编著. 无机材料物理性能[C]. 北京: 化学工业出版社, 2006;
- [6] Yang Jing, Xu Lingling. Study on new inorganic coating for outdoor[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition). 2008, (30): 78—82; 杨静, 徐玲玲等. 新型外墙无机涂料的研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版). 2008, (30): 78—82;
- [7] Organic-inorganic hybrid coatings[J]. Coatings Technology and Abstracts. 2007, (1): 1-4; 涂料综述. 有机—无机杂化涂料[J]. 涂料技术与文摘. 2007, (1): 1-4;
- [8] Ma Hongwen, Yang Jing, Ren Yufeng. Mineral polymer: current developments and prospects[J]. Earth Science Frontiers, 2002, 9(4): 398-407; 马鸿文, 杨静, 任玉峰等. 矿物聚合物材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前沿, 2002, 9(4): 398-407;
- [9] Joseph Davidovits. GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement [J]. J. Materials Education 1994, 16 (2&3): 91-139.