

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.12.016

纳米 SiO₂ 稳泡效应及其对泡沫混凝土性能的影响

张文良^{1,2}, 詹炳根^{1,2}, 卞朋飞^{1,2}, 周耀宗^{1,2}, 张 猛^{1,2}

(1. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 土木工程结构与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 泡沫的稳定性是影响泡沫混凝土性能的重要因素, 文章利用硅烷偶联剂(烷氧基硅烷聚合物)对纳米 SiO₂ (简称 NS) 进行表面润湿性改性, 研究改性纳米 SiO₂ 稳泡剂对泡沫稳定性的影响, 以及不同掺量改性纳米 SiO₂ 稳泡剂对泡沫混凝土流动性、强度、干燥收缩的影响。研究表明: 硅烷偶联剂能够有效地改变纳米 SiO₂ 表面润湿性, 只有适当润湿性和掺量的纳米 SiO₂ 才能起到提高泡沫稳定性的作用; 随着改性纳米 SiO₂ 稳泡剂掺量的增加, 泡沫混凝土的流动度会略有下降, 抗压强度得到明显提升, 而抗折强度受到的影响不大, 干燥收缩率也受到一定程度的抑制。

关键词: 泡沫混凝土; 硅烷偶联剂; 纳米 SiO₂; 泡沫稳定性; 力学性能

中图分类号: TU528.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2023)12-1694-05

Effects of nano-SiO₂ on foam stability and properties of foamed concrete

ZHANG Wenliang^{1,2}, ZHAN Binggen^{1,2}, BIAN Pengfei^{1,2}, ZHOU Yaozong^{1,2}, ZHANG Meng^{1,2}

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Key Laboratory of Civil Engineering Structures and Materials, Hefei 230009, China)

Abstract: The stability of foam is the key factor affecting the performance of foamed concrete. In this experiment, the surface wettability of nano-SiO₂ was modified by silane coupling agent(alkoxy silane polymer). On this basis, the influence of modified nano-SiO₂ foam stabilizer on the stability of foam was studied. Furthermore, the effects of different amount of modified nano-SiO₂ foam stabilizer on the fluidity, strength and drying shrinkage of the foamed concrete were studied. The results show that silane coupling agent can effectively change the surface wettability of nano-SiO₂. Only nano-SiO₂ with proper wettability and concentration can enhance the foam stability. With the increase of the content of modified nano-SiO₂ foam stabilizer, the fluidity of foamed concrete will decrease slightly, the compressive strength will obviously increase, the flexural strength will not be greatly affected, and the drying shrinkage can also be restrained to a certain extent.

Key words: foamed concrete; silane coupling agent; nano-SiO₂; foam stability; mechanical property

泡沫混凝土因其轻质耐火、吸声抗震和优异的保温隔热性能^[1] 而得到广泛的应用, 同时也存在强度低、干缩大等缺点^[2]。泡沫混凝土是一种含大量细小封闭气孔的多孔水泥基制品, 气孔对材料的强度、保温、耐腐蚀等性质都有影响^[3], 改善孔结构可以提高泡沫混凝土性能。泡沫混凝土孔结构的形成与泡沫的质量有着直接关联^[4]。泡沫是影响泡沫混凝土综合性能的关键因素之一。

泡沫是一种热力学不稳定体系, 容易受到环境的影响而导致破裂^[5], 采用稳泡剂可以改善泡沫的稳定性能。传统稳泡剂按其作用方式可分为 2 类^[6]: ① 通过协同作用加强表面吸附分子之间的相互作用, 如十二烷基硫酸钠; ② 增加发泡剂的黏度来降低泡沫的排液速率, 如纤维素。随着纳米技术的发展, 纳米颗粒稳泡技术越来越受到人们的关注。文献^[7] 将纳米氧化铁颗粒作为泡

收稿日期: 2022-05-20; 修回日期: 2022-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51972115)

作者简介: 张文良(1996—), 男, 安徽黄山人, 合肥工业大学硕士生;

詹炳根(1964—), 男, 安徽庐江人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师, 通信作者, E-mail: bgzhan@126.com.

沫稳定剂添加到表面活性剂的混合物中,通过共聚焦激光扫描显微镜分析验证了在气泡界面上吸附有纳米氧化铁颗粒,并且能使泡沫更加稳定;文献[8]发现少量的纳米粉煤灰和表面活性剂所制成的泡沫表现出更高的稳定性;文献[9]发现用十二烷基二甲基甜菜碱对纳米二氧化硅粒子进行改性处理后可以抑制泡沫排液和泡沫聚并,增强酪蛋白的泡沫稳定性;文献[10-12]研究表明,调整纳米颗粒的润湿性可以使其在泡沫液膜内堆积聚集形成致密的粒子膜,从而能够有效减小气泡间的接触,阻碍气泡的聚并和粗化,增加泡沫的稳定性。

目前纳米材料稳泡技术多应用于食品工程、化学工程、石油开采等领域中,在泡沫混凝土中的相关研究还比较少,适用于泡沫混凝土系统的纳米稳泡技术尚需要深入地探讨。本文从改善泡沫

混凝土泡沫稳定性的角度出发,选用纳米 SiO₂(简称为 NS)作为原材料,通过使用硅烷偶联剂对 NS 进行表面润湿性改性,分析纳米材料对泡沫的稳泡作用及其对泡沫混凝土的影响。

1 试验材料与方案

1.1 原材料

1) 水泥。选用 42.5 级普通硅酸盐水泥,其技术指标见表 1 所列。

2) 发泡剂。本试验所用发泡剂是实验室自制的植物蛋白类发泡剂,外观呈淡黄色液体,密度 1.03 g/cm³,固含量为 13%,pH 值为 9~10。

3) 纳米 SiO₂。由宣城晶瑞新材料有限公司生产,粒径为 30 nm。

4) 硅烷偶联剂。由湖北江瀚新材料股份有限公司生产的 JH-NP31 型烷氧基聚合物。

表 1 水泥的技术指标

表观密度 / (g/cm ³)	比表面积 / (m ² /kg)	凝结时间 /min		抗折强度 /MPa		抗压强度 /MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
3.09	381	250	310	5.0	7.75	26.0	46.0

1.2 试验方法

1.2.1 纳米 SiO₂ 的改性和评价

改性 NS 的制备参考了文献[13-16]中的方法。分别称取一定量的 NS 粉末放于烧杯中,倒入 1:1 的无水乙醇和去离子水混合溶剂,将烧杯置入超声波清洗仪中超声分散 30 min,分别取 NS 质量分数为 0.5%、10%、20%、30%、40%、50% 的硅烷偶联剂缓慢滴入至 NS 分散液中,并继续磁力搅拌 6 h。充分反应后,用抽滤机进行固液分离,将滤饼用无水乙醇反复清洗 4~5 次,放入设定为 60 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h,取出碾磨成细小粉末即得改性 NS。

利用接触角测量仪得出的接触角是反映物体润湿性最直观的数据。将改性后的 NS 用压片机压制成表面平整的薄片,并置于接触角测量仪测试台上,通过控制精密针管将水滴轻轻滴在薄片表面,调节焦距,直到显示屏的待测液滴能够清楚地显示出来,随即保存液滴轮廓照片,并利用接触角测量软件对试验照片进行处理,得到改性 NS 的接触角。

1.2.2 改性 NS 稳泡剂对泡沫性能的影响

泡沫性能的好坏主要体现为泡沫稳定性,泡沫稳定性可用泌水率进行评价。将不同润湿性和

不同掺量的改性 NS 稳泡剂配成溶液,经 10 min 超声分散后与发泡剂混合,并继续加水稀释成 1:20 的发泡液。在磁力搅拌 2 h 后,采用压缩空气法制备泡沫。制备好的泡沫放入固定容积的容器内静置 1 h,通过计算 1 h 后泡沫破裂泌出液体的质量和初始泡沫质量的比例来评判泡沫稳定性。泌水率的计算公式为:

$$\epsilon = \frac{m_1}{\rho_1 V_1} \times 100\%,$$

其中: ϵ 为泡沫泌水率; m_1 为 1 h 泡沫分泌出液体的质量; ρ_1 为泡沫密度; V_1 为广口圆柱容器容积。

1.2.3 泡沫混凝土的制备

采用干密度法进行材料配制。设计泡沫混凝土的干密度为 700 kg/m³,水胶比为 0.5,具体配合比见表 2 所列。

制备试件前先将掺入改性 NS 质量分数为 0、0.5%、1.0%、1.5% 的发泡剂加水稀释成 1:20 的发泡液并磁力搅拌 2 h。制备时首先将称量好的水泥、水置于砂浆搅拌机中预搅拌 2 min,同时将搅拌均匀的纳米改性发泡液利用发泡机进行发泡,再将制备好的泡沫放入预先搅拌好的水泥净浆继续搅拌 2 min 待混合均匀后立即浇筑模具,待 24 h 后拆模并置于标准条件下养护至规定龄

期后进行相关性能测试。

表 2 泡沫混凝土配合比

试验编号	水泥掺量 / (kg/m ³)	水掺量 / (kg/m ³)	泡沫掺量 / m ³	改性 NS 掺量 / %
A0	592	291	0.62	0
A1	592	291	0.62	0.5
A2	592	291	0.62	1.0
A3	592	291	0.62	1.5

1.2.4 泡沫混凝土的性能表征

流动度试验参照文献[17]进行,将新拌泡沫混凝土浆料浇入截锥圆模内刮平表面,然后将圆模缓慢提起,待试样不再有明显扩散后,用游标卡尺测得最大水平直径,重复 3 次取平均值即为试样的流动度。

强度试验参照文献[18]进行,测强度的试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,标准养护 28 d 后取出 3 个试件,并置于微机控制电子万能试验机上分别测试抗压强度和抗折强度,结果取平均值。

干燥收缩试验参照文献[19]进行,试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。拆模后,立即测量试块的初始长度,再将其置入比长仪中,控制周围环境在温度(20±1)℃,湿度(60±5)%条件下,记录千分表初始数据,然后在 3、6、9、15、24、30 d 记录读数。试验取 3 个试件为 1 组,最终结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 的改性结果

利用接触角测量仪测得不同质量分数的硅烷偶联剂对改性 NS 润湿性的影响如图 1 所示。

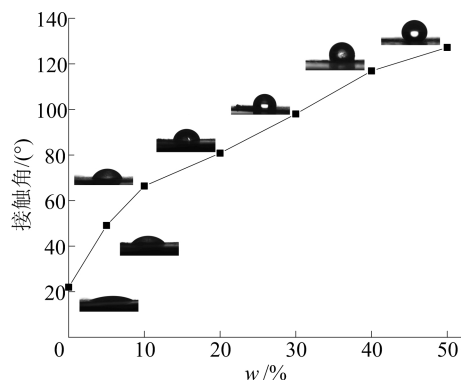


图 1 接触角随硅烷偶联剂质量分数的变化

从图 1 可以看出:不同硅烷偶联剂用量对 NS

的改性效果有明显区别;没有改性的 NS 颗粒接触角为 22°,表现出强亲水性;当硅烷偶联剂质量分数超过 20% 后,改性 NS 的接触角逐渐大于 90°,并且开始疏水化;当硅烷偶联剂质量分数为 50% 时,NS 接触角为 127°。上述结果表明,硅烷偶联剂在合适的反应条件下能很好地对 NS 表面进行润湿性改性,并且改性程度随硅烷偶联剂用量在一定范围内成正相关。

2.2 改性 NS 稳泡剂对泡沫性能的影响分析

2.2.1 不同润湿性的 NS 对泡沫稳定性的影响

发泡剂中掺不同润湿性改性 NS 的泌水率如图 2 所示。

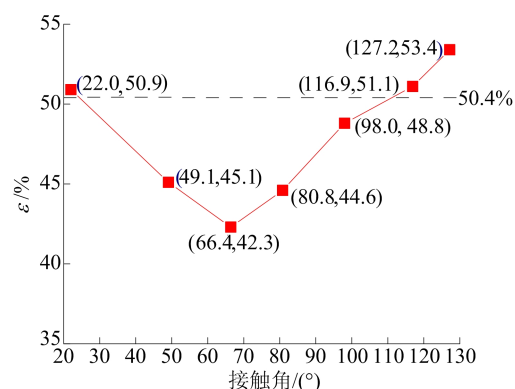


图 2 泌水率随接触角大小的变化

从图 2 可以看出,泡沫的泌水率随着改性 NS 接触角的增大先下降后上升。虚线代表未添加改性 NS 发泡剂的对照组,其泌水率为 50.4%。与对照组相比,接触角为 22.0° 的未改性 NS 对泡沫稳定性影响不大。在接触角小于 98.0° 或大于 22.0° 前的 NS 均有一定的稳泡能力。当 NS 的接触角为 66.4° 时,泌水率最小为 42.3%,此时的泡沫稳定性最佳,根据文献[20]气泡间的颗粒可以提供一种阻碍气泡聚并的毛细力,这种毛细力的大小与接触角有关,当接触角在 60.0°~70.0° 之间时可以使泡沫更稳定。当接触角超过 90.0° 后,纳米颗粒呈现疏水性,会产生排泡效应^[21],反而使泡沫稳定性下降。

2.2.2 改性 NS 掺量对泡沫稳定性的影响

固定掺入的改性 NS 接触角为 66.4°,发泡剂中不同掺量改性 NS 对泡沫稳定性影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出:泡沫泌水率随着发泡剂中改性 NS 掺量的增加呈现先下降后上升的趋势;当改性 NS 掺量为 1.0%,泌水率最低为 42.3%,分析认为,此时的改性 NS 可以吸附在泡沫液膜

上形成一层均匀的粒子膜,阻碍了泡沫的聚并和排液;继续增加改性 NS 的掺量会使泌水率增加,由文献[22]可知,其原因是掺量过高导致在泡沫液膜的改性 NS 颗粒的浓度已达饱和,影响了泡沫的稳定性。

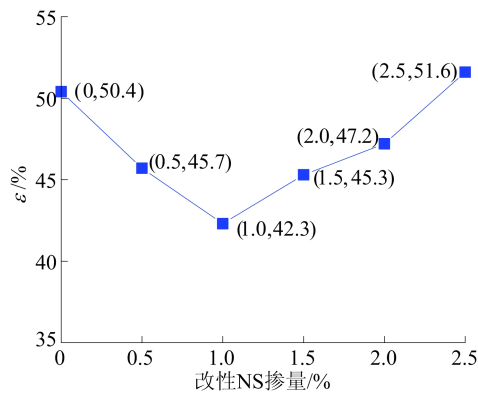


图 3 泌水率随改性 NS 掺量的变化

2.3 改性 NS 掺量对泡沫混凝土性能的影响

2.3.1 流动度

使用不同掺量改性 NS 的稳泡剂对新拌泡沫混凝土浆料流动性的影响如图 4 所示。

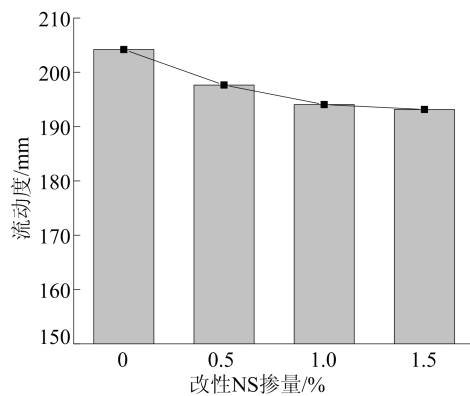


图 4 改性 NS 掺量对流动度的影响

从图 4 可以看出:改性 NS 稳泡剂的掺量从 0 增加至 1.5% 的过程中,新拌泡沫混凝土浆料整体流动度呈略微下降趋势;当改性 NS 掺量为 0 时,对应的流动度为 204.2 mm;当掺量为 1.5% 时,对应流动度在试验组中最低,其值为 193.2 mm,相对于空白组下降了 5%,整体下降幅度并不明显。

2.3.2 抗压强度

使用不同掺量改性 NS 稳泡剂所制备的泡沫混凝土抗压强度如图 5 所示。

从图 5 可以看出:改性 NS 作为稳泡剂加入泡沫混凝土体系时,随着发泡剂中改性 NS 掺量的

增加,泡沫混凝土的抗压强度明显增加尤其是早期抗压强度,并且呈先上升后下降的趋势;在所有龄期的试验组中,当发泡剂中改性 NS 的掺量为 1.0% 时的泡沫混凝土抗压强度最大,对应的泡沫混凝土 3、7、28 d 的抗压强度分别为 3.2、3.7、5.8 MPa 相对于空白组分别提高了 50%、42%、35%。当掺量为 0.5% 和 1.5% 时,对应的泡沫混凝土的 3、7、28 d 要低于掺量为 1% 时的抗压强度,但也都比空白组的抗压强度高。

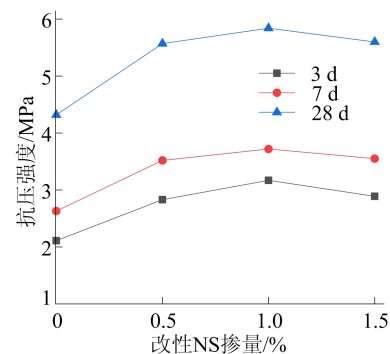


图 5 改性 NS 掺量对抗压强度的影响

2.3.3 抗折强度

不同改性 NS 掺量的稳泡剂所制备的泡沫混凝土的抗折强度如图 6 所示。

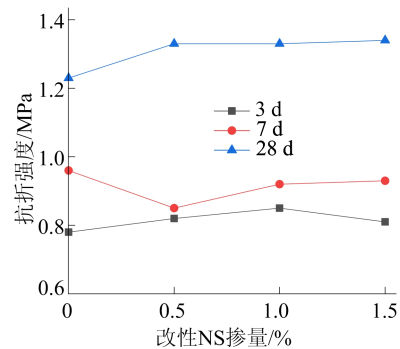


图 6 改性 NS 掺量对抗折强度的影响

由图 6 可知:在 3、7 d 龄期时,各掺量试样的抗折强度与空白组相比无明显上升,甚至略有下降;在 28 d 时,掺 1.5% 的试验组抗折强度最高为 1.34 MPa,相较于空白组提高了 9%。由此可见,掺改性 NS 试样的抗折强度无论是早期还是后期均并未明显提高。

2.3.4 干燥收缩率

泡沫混凝土的 30 d 内干燥收缩率随发泡剂中改性 NS 掺量的变化如图 7 所示。

从图 7 可以看出:随着养护龄期的增加,各试

验组的干燥收缩率在养护初期均在迅速发展,之后趋于缓慢;早期掺 NS 的试验组干燥收缩率与空白组相比差别不大,在中后期,NS 的掺入能有效地降低泡沫混凝土的干燥收缩率;空白组 30 d 干燥收缩率为 $3\ 965 \times 10^{-6}$,随着改性 NS 的掺量分别增加至 0.5%、1.0%、1.5%,干燥收缩率分别降至 $3\ 536 \times 10^{-6}$ 、 $3\ 550 \times 10^{-6}$ 、 $3\ 639 \times 10^{-6}$,相对空白组分别下降了 11%、10%、8%。说明改性 NS 掺入能降低泡沫混凝土在中后期的干燥收缩率。

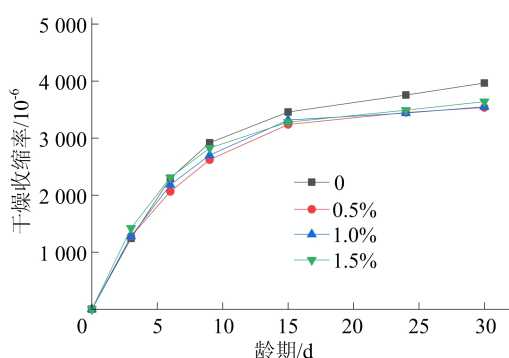


图 7 改性 NS 掺量对干燥收缩的影响

3 结 论

1) 硅烷偶联剂能有效改性 NS 的表面润湿性。随着硅烷偶联剂用量的增多,NS 的接触角逐渐增大,表面疏水性也随之增强。

2) NS 的润湿性对泡沫的稳定性有较大影响,并且存在一个最佳润湿性能指标,当改性 NS 的接触角为 66.4° 时,稳泡效果最佳。改性 NS 的稳泡作用也有一个最适掺量,掺量为 1.0% 时,泡沫稳定性最好。

3) 改性 NS 作为稳泡剂加入时,对新拌泡沫混凝土浆体的流动度影响不大,可明显改善泡沫混凝土的抗压强度,但对抗折强度影响不大。一定程度地改善了泡沫混凝土的干燥收缩率。

[参 考 文 献]

[1] AMRAN Y, FARZADNIA N, ALI A. Properties and applications of foamed concrete: a review[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 101: 990-1005.

[2] 潘志华, 陈国瑞, 李东旭, 等. 现浇泡沫混凝土常见质量问题分析及对策[J]. *新型建筑材料*, 2004(1): 4-7.

[3] 高立. 泡沫混凝土孔结构的调控与评价[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.

[4] 张文华, 杨冯皓, 吕毓静, 等. 泡沫混凝土的稳泡措施和机理

研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2266-2275.

[5] 李玉英. 泡沫稳定性影响因素及封堵能力研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.

[6] 姜松, 王路明, 冯扣宝. 混凝土用蛋白质发泡剂的复配改性研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(9): 9056-9061.

[7] VERMA A, CHAUHAN G, OJHA K, et al. Characterization of nano- Fe_2O_3 -stabilized polymer-free foam fracturing fluids for unconventional gas reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 10570-10582.

[8] EFTEKHARI A A, KRASSTEV R, FARAJZADEH R. Foam stabilized by fly-ash nanoparticles for enhancing oil recovery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(50): 12482-12491.

[9] 李子薇, 胡楠, 杨松琴, 等. 纳米颗粒作为稳泡剂泡沫分离酪蛋白的工艺[J]. *化工进展*, 2020, 39(3): 851-857.

[10] 吴飞. 固体粒子的稳泡机理[J]. *探矿工程(岩土钻掘工程)*, 1997(1): 50-52.

[11] SUN Q, LI Z, WANG J, et al. Aqueous foam stabilized by partially hydrophobic nanoparticles in the presence of surfactant[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 471: 54-64.

[12] HANA S, PEAKE S J, TIM D, et al. Preparation of novel film-forming armoured latexes using silica nanoparticles as a pickering emulsion stabiliser[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, 528: 289-300.

[13] 燕永利, 宋兆洋, 吴春生, 等. 纳米 SiO_2 颗粒表面疏水化改性及调控[J]. *应用化工*, 2020, 49(5): 1092-1095.

[14] 朱耿增, 李文静, 王晓明, 等. KH550 改性微米二氧化硅的条件优化[J]. *中国粉体技术*, 2020, 26(4): 33-37.

[15] DICKINSON E, ETTELAIE R, KOSTAKIS T, et al. Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2004, 20(20): 8517-8525.

[16] 水玲玲, 刘晓纯, 龚颖欣. 二氧化硅材料的表面润湿性改性研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 50(5): 39-44.

[17] 中国建筑材料研究院. 水泥胶砂流动度测定方法: GB/T 2419—2005 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 1-3.

[18] 中国建筑材料研究院. 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法): GB/T 17671—1999 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999: 4-6.

[19] 陕西省建筑科学研究院. 建筑砂浆基本性能试验方法标准: JGJ/T 70—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 17.

[20] 孙乾. 改性 SiO_2 纳米颗粒稳泡机理及渗流特征研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.

[21] 李兆敏, 孙乾, 李松岩, 等. 纳米颗粒提高泡沫稳定性机理研究[J]. *油田化学*, 2013, 30(4): 625-629, 634.

[22] 孟丽慧. 介孔和空心纳米颗粒的制备及稳泡性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2020.

(责任编辑 李 凯)