

不同乳液对聚合物水玻璃基防水涂料力学性能作用机理

李文政, 王丹, 常钧*

(大连理工大学 土木工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用磨细矿粉与水玻璃的碱激发反应, 使用高弹性苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液作为原材料制备了一种新型防水涂料, 主要对比分析 3 种共聚物乳液对防水涂料力学性能的影响, 并从反应过程、矿物组成、微观结构等方面探究影响其力学性能的内在原因。研究表明: BATF RS-300S 乳液更适用于该新型防水涂膜, 且具有优异的力学性能。这是由于其反应程度最大, 生成更多的 C-S-H 凝胶。C-S-H 凝胶、方解石及羧酸钙的生成成为防水涂料提供主要强度, 乳液为防水涂料提供柔性。该防水涂料力学性能优良, 弥补了现有刚性防水涂料延展性不良的问题和柔性防水涂料施工工艺等方面的不足, 并由于使用矿粉替代水泥作为原材料, 生产过程绿色环保, 具有良好的应用前景。

关键词: 防水涂料; 磨细矿粉; 水玻璃; 碱激发反应; 苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202003008

0 引言

混凝土本身的多孔结构使得建筑物易产生渗漏, 减少建筑物的正常使用寿命^[1-3]。柔性防水涂料的缺点为乳液及溶剂成本较高; 涂料在生产、施工、使用过程中都要排放出有害物质, 对施工人员、用户及环境造成不可忽视的危害; 受环境温度制约较大; 与水泥基面的结合度差, 在基面潮湿和基面渗透压力大的部位容易分层脱落^[4]。刚性防水涂料的缺点为延展性不良, 不能在结构变化大的部位(伸缩缝、沉降缝)施工, 不能用于预制板屋面板。

聚合物水玻璃基防水涂料由高弹性苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液、添加剂、磨细矿粉和水玻璃组成。这种新型涂膜中主要成分矿粉与水玻璃发生碱激发反应, 矿粉自身的水化活性在碱激发的过程中会得以促进, 碱激发反应及水化反应的产物为涂膜提供强度^[5-7], 即刚性; 此外, 高弹性苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液为涂膜提供柔性, 刚性作用和柔性作用相结合, 为涂膜提供优异的力学性能。碱激发矿粉材料已作为替代性胶凝材料成功

运用于混凝土中, 且有研究表明, 使用矿粉碱激发材料替代水泥制备的混凝土具有更好的耐久性, 如具有更加良好的孔隙结构^[8], 可有效减少氯离子渗透^[9-10], 具有良好的抗硫酸盐侵蚀的性能^[11], 碱激发材料的高碱度可为构筑物中的钢筋提供长久的保护作用^[12]。综上, 使用矿粉碱激发材料制备防水涂膜不仅可为涂膜提供良好的力学性能, 涂膜致密结构也将使涂膜具有良好的耐候性, 适用于构筑物各种基面的防水情况。

与市面上销售的防水涂料相比, 聚合物水玻璃基防水涂料具有以下优点: (1) 所用乳液是水性体系, 产品无毒无污染, 清洁环保, 运输与施工安全, 对施工人员无危害。(2) 对施工基面要求低, 产品可以在湿润或者干燥基面上施工。不仅可在砖石、混凝土和沥青等各种基面上施工, 而且对于新旧建筑物均适用。尤其适用于道路、桥梁、室内建筑的防水。(3) 同时具有乳液的柔性和水玻璃活化矿粉的刚性, 故涂膜“刚柔并济”, 性能优异, 如断裂伸长率大、低温柔性好; 耐水、耐候、耐老化性能

收稿日期: 2019-11-20; 修回日期: 2020-02-25。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51972038)。

作者简介: 李文政(1993-), 男, 硕士生, E-mail: lwz495280@mail.dlut.edu.cn; 常钧*(1970-), 男, 博士, 教授, E-mail: mlchang@dlut.edu.cn。

优良。(4)不使用水泥,主要原料为活性矿粉,显著区别于 JS 防水涂料.因此涂料不仅力学性能优良,且具有安全、节能、环保等经济和环境效益.

本文主要研究 3 种乳液对所制备的防水涂料力学性能的影响,并通过防水涂料的反应产物、微观结构来探究使用不同乳液制备的涂膜具有不同宏观力学性能的内在原因.

1 原料与实验

1.1 原材料

采用 3 种聚合物乳液,分别为巴德富 300S (BATF RS-300S)、巴斯夫 S400 (BASF S400)和

巴斯夫 405 (BASF 405),3 种乳液的基本性能参数见表 1.3 种乳液均为阴离子型共聚物,pH 依次减小.

实验中使用的是鞍钢集团生产的矿渣微粉.通过 X 射线荧光光谱得到矿粉的化学组成,如表 2 所示.其中 CaO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量分数和占总体的 86.12%. 根据国家标准 GB/T 18046—2017,测定磨细矿粉 28 d 的活性指数,得到的活性指数为 105.5,因此活性为 S95.对矿粉进行激光粒度测试,得到矿粉的粒度分布如图 1 所示,其 D₅₀、D₉₀、D₉₅ 分别为 4.42、14.63 和 16.71 μm.

表 1 BATF RS-300S、BASF S400、BASF 405 乳液的性能参数

Tab.1 Performance parameters of BATF RS-300S, BASF S400 and BASF 405 emulsion

名称	聚合物类型	最低成膜温度 (ISO 2115)/℃	pH (25 ℃)	固含 量/%	玻璃化 温度/℃	平均 粒度/μm	分散剂 类型	布氏黏度(25 ℃, No. 3 转子, 60 r/min)/(mPa·s)
BATF RS-300S	苯乙烯-丙烯酸酯共聚物	<0	8.5	57	-5	0.2~0.3	阴离子	200~2 000
BASF S400	丙烯酸酯乳液	<1	7.5	51	-3	0.2	阴离子	300~750
BASF 405	丙烯酸酯乳液	<1	7.0	59	-8	约 0.2	阴离子	2 000~6 000

表 2 磨细矿粉的化学组成

Tab.2 Chemical composition of grinding fine ores

矿料	w/%	矿料	w/%
CaO	42.92	TiO ₂	2.57
SiO ₂	30.42	SO ₃	2.13
Al ₂ O ₃	12.78	K ₂ O	0.88
MgO	7.90	Fe ₂ O ₃	0.40

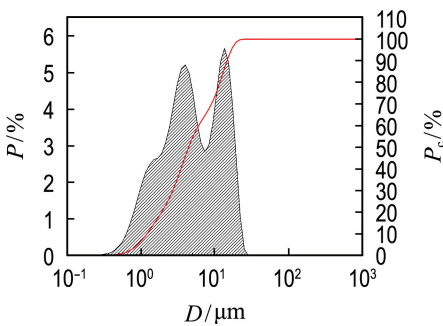
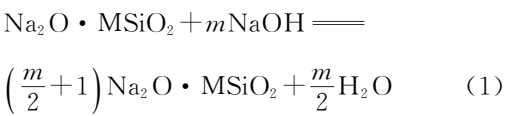


图 1 磨细矿粉的粒径分布

Fig.1 Particle size distributions of grinding fine ores

水玻璃购自南京派瑞建材有限公司,模数为 3.3,质量分数为 50%.依据 GB/T 4209—2008,滴定出水玻璃模数为 2.5,质量分数为 47.40%的溶液.通过向原水玻璃溶液中加入适量的分析纯

氢氧化钠颗粒(国药,AR),来改变水玻璃的模数,反应原理见式(1).通过前期实验,得到最佳水玻璃模数为 1.75,根据式(1)计算得到需要添加的氢氧化钠的质量为 7.66 g/100 g 原水玻璃溶液.



加入分散剂、消泡剂来提高涂料的流动性和工作性.

1.2 涂膜的制备

按照标准 GB/T 23445—2009 的规定选用玻璃板尺寸为 350 mm×320 mm 的模具.根据前期实验,确定具体配料单见表 3.为方便脱模,在模具表面预先放置隔离层.该新型防水涂料由 A、B 双组分构成:A 组分要求乳液均匀无杂质,无凝胶;B 组分要求矿粉无杂质,无结块.

具体制备过程如下(见图 2):将乳液在 200 r/min 的转速下分散 3 min,在搅拌过程中,严格控制搅拌速率不超过 200 r/min,因为搅拌过快,会使涂料体系中增加更多的气泡,直接影响到涂膜性能;之后缓慢加入水玻璃,加入配方量一半

表 3 聚合物水玻璃基防水涂料配料单
Tab. 3 Composition list of waterproof coating based on polymer and waterglass activated slag

组分	材料	$w/\%$
A	乳液	40
	水玻璃($M=1.75$)	9
	添加剂	1
B	活性矿粉	50

的消泡剂,搅拌 5 min 后,将 B 组分加到搅拌锅. 随后加入剩余消泡剂,(这样做的目的在于,尽量减少因搅拌过程导致的气泡的混入,提高涂膜的密实度),以及配方中的其他添加助剂,搅拌 5 min

后静置. 涂刷方法:采用两次涂刷法,每次为 0.5~0.6 mm,第一道涂层实干(涂刷后约 24 h)后进行第二道涂刷,第二道涂层的涂刷方向应与第一道垂直. 最终涂膜的厚度控制在约 1.5 mm. 随后涂膜置于相对湿度 50%、温度 25 ℃ 的水泥标准养护箱中养护 96 h,脱模后置于标准养护条件下养护 72 h. 随后根据标准 GB/T 23445—2009,对涂膜进行拉伸强度、断裂伸长率的测试. 在制备试样涂膜的过程中应该注意:将规范中要求的哑铃形裁刀固定于切片机上,应该迅速将试样裁剪出,以防在裁取试样过程中损坏试件涂膜内部的整体性.



图 2 聚合物水玻璃基防水涂料制备方法

Fig. 2 Preparation method of waterproof coating based on polymer and waterglass activated slag

1.3 微观测试方法

采用美国 TA Instruments 公司的 TAM AIR 八通道微热量表征涂料的化学反应过程. 实验时长为 160 h,测试温度为 25 ℃. 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对磨细矿粉碱激发样品进行矿物组成测试. 采用德国 Bruker 公司的 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对反应前后各矿物中官能团进行分析. 测试范围为 400~4 000 cm^{-1} ,

分辨率为 4 cm^{-1} . 采用美国 FEI 公司的场发射扫描电镜(FE-SEM, FEINOVA Nano SEM 450)对防水涂料膜的微观结构进行观测. 加速电压为 5 kV. 测试前在其表面喷金 60 s,电流为 20 mA,压力为 30 Pa.

2 结果与讨论

2.1 乳液对涂膜力学性能的影响

图 3 是 3 种乳液在水玻璃模数为 1.75 时所

对应的拉伸强度与断裂伸长率.结果表明,当使用BATF RS-300S型乳液时,涂膜力学性能最好(拉伸强度为2.20 MPa,断裂伸长率为90.48%).且使用不同乳液制备的涂膜,力学性能存在较大差异.实验中还对市售产品同远厨卫博士TY-20进行了测试,拉伸强度1.25 MPa,断裂伸长率95.12%.对比可以发现该新型防水涂料拉伸强度比市售产品性能要高,说明在水玻璃碱激发矿粉体系下,涂膜力学性能更好.根据GB/T 23445—2009^[13]规范的要求,只有采用BATF RS-300S乳液的涂膜,力学性能满足要求.因此,下文将通过一系列微观测试,探究涂膜的微观结构与宏观力学性能的关系,揭示该水玻璃模数下防水涂料的防水机理.

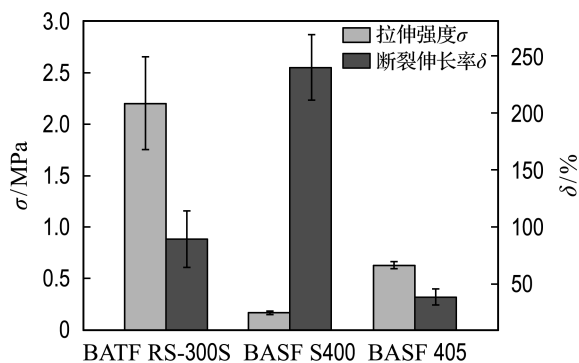


图3 3种乳液所对应涂膜的拉伸强度与断裂伸长率(水玻璃模数为1.75)

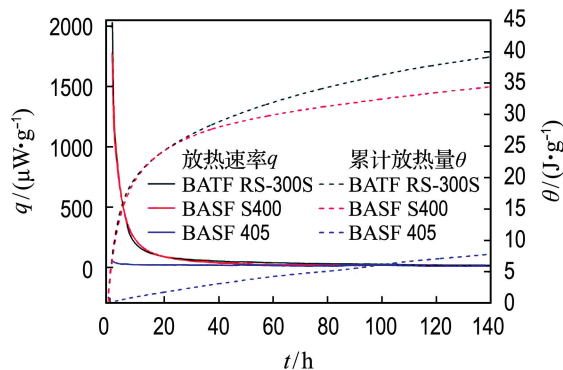
Fig. 3 Tensile strength and breaking elongation of three emulsions (the modulus of waterglass is 1.75)

2.2 反应放热分析

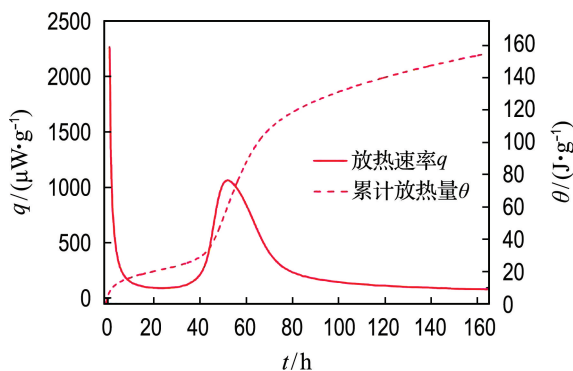
使用磨细矿粉和水玻璃作为原材料进行涂膜的制备,该制备过程主要发生3种化学反应,即磨细矿粉本身作为潜在胶凝材料所发生的水化反应^[14-15];磨细矿粉与水玻璃发生的碱激发反应^[16-17];中性或弱碱性乳液中溶解出的羧酸根离子与碱性磨细矿粉溶解出的钙离子发生的反应^[18].通过涂料各组分反应过程放热曲线的测量,可以清晰反映使用不同乳液时涂膜各组分发生化学反应的程度及速率^[19].分别对使用3种乳液对应的涂料进行微量热仪测试,结果见图4(a).当采用BATF RS-300S、BASF S400乳液时,初始的放热速率 q 较大;随着反应的进行,放热速率逐渐降低,当反应进行到40 h时,放热速率基本保

持在较低的数值.当采用BASF 405乳液时,与前两种乳液涂料的反应放热曲线对比,该乳液的涂料前期放热速率较低,累积放热量相比前两种乳液涂料明显较低,反应140 h时的累积放热量仅为8 J/g.说明在使用该乳液条件下水玻璃与矿粉反应不明显,因此对应涂膜的拉伸强度、断裂伸长率均较低.采用BATF RS-300S乳液的涂料累积放热量达到39 J/g,对应涂膜力学性能最佳.

图4(b)是水玻璃(模数为1.75)活化矿粉(参照组)的反应热测试结果.参照组包括配方中的水玻璃、乳液中的水(通过测试乳液的固含量,可以得到乳液中水的质量)以及矿粉.将水玻璃与磨细矿粉的反应分为4个阶段:(1)0~10 h为溶解放热阶段;(2)10~40 h为诱导期;(3)40~52 h为加速期,此阶段放热速率与累积放热量持续增大;



(a) 3种乳液对应涂料



(b) 水玻璃活化矿粉

图4 3种乳液对应涂料的水化放热曲线及水玻璃活化矿粉的反应放热曲线(水玻璃模数为1.75)

Fig. 4 Reaction exothermal curves of three emulsion corresponded coatings and waterglass activated grinding fine ores (the modulus of waterglass is 1.75)

(4) >52 h 为衰减期,此阶段放热速率逐渐减小到零.水玻璃激发矿粉累积放热量达到 158 J/g,与加入乳液的体系相比,远远大于其同条件下的累积放热量,表明加入乳液会阻碍水玻璃与矿粉的碱激发反应.该阻碍作用可解释为:乳液的低 pH 环境减弱对矿粉碱激发的效果.3 种乳液 BATF RS-300S、BASF S400、BASF 405 的 pH 分别为 8.5、7.5 和 7.0,其中 pH 最高的乳液 BATF RS-300S 由于碱激发反应程度较大,对应涂膜的力学性能也最佳.此外,具有高黏度的乳液对矿粉及水玻璃颗粒的包裹作用,使得矿物颗粒与水出现阻隔,限制矿物的溶解、离子的迁移与结合,进而使得化学反应受到明显阻碍.

2.3 FT-IR 分析

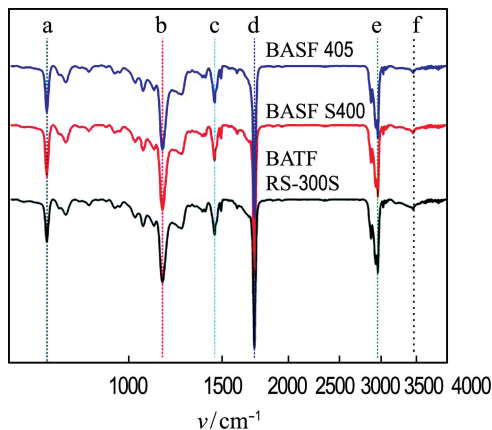
图 5(a)是 3 种乳液的 FT-IR 谱图.由图可知,3 种乳液均含有苯乙烯-丙烯酸酯有机高分子.根据之前的文献^[20-22]得到,a(700 cm^{-1})为苯环中 C—H 面外的特征振动带,b($1\,161\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,244\text{ cm}^{-1}$)为乳液结构上的 C—O—C 伸缩振动带,c($1\,452\text{ cm}^{-1}$)为乙烯基连接在苯环而产生的振动带,d($1\,730\text{ cm}^{-1}$)为羧酸根中 C=O 的伸缩振动峰,e($2\,952\text{ cm}^{-1}$)为甲基不对称伸缩振动峰,f($3\,450\text{ cm}^{-1}$)为水中 O—H 的伸缩振动带.

图 5(b)是 3 种乳液所制的防水涂膜的 FT-IR 图谱.a、b、d、e 为原乳液的振动带,由于乳液的相对含量降低,对应的振动带强度减弱; 970 cm^{-1} 附近出现宽化的 Si—O 伸缩振动带,表明磨细矿粉的碱激发反应生成了 C-S-H 凝胶. 875 cm^{-1} 新增的伸缩振动峰,为方解石中 CO_3^{2-} 的伸缩振动带^[23],c($1\,486\text{ cm}^{-1}$)处伸缩振动带为苯环产生的谱带,同时与 CO_3^{2-} 中 C—O 的振动带重合,其强度增加,尤其是 BATF RS-300S 乳液样品,代表部分生成的 C-S-H 凝胶在涂膜制备养护过程中发生了碳酸化反应,生成了碳酸钙,且 BATF RS-300S 乳液样品由于自身 pH 较高,碳酸化作用更加明显.C-S-H 是普通硅酸盐水泥(OPC)水化体系的主要强度来源,C-S-H 的生成可有效改善涂膜的微观结构,且其大的比表面积,将与乳液产生良好的结合作用,使得涂膜的微观结构更加致密.

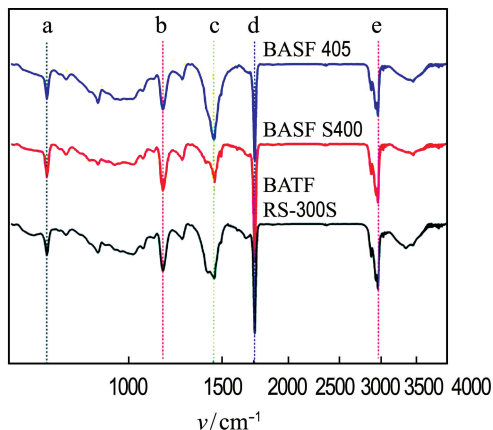
2.4 XRD 分析

图 6 为磨细矿粉与模数为 1.75 的水玻璃反应后(养护机制与涂料成膜相同)的 XRD 谱图.

在 2θ 范围 $20^\circ\sim 40^\circ$ 为磨细矿粉中含钙、铝和硅为主的玻璃相,这是在炼铁过程产生的熔融废渣快速冷却过程所形成的矿相^[24].主要晶相峰对应为



(a) 乳液



(b) 涂膜

图 5 红外谱图

Fig. 5 FT-IR spectra

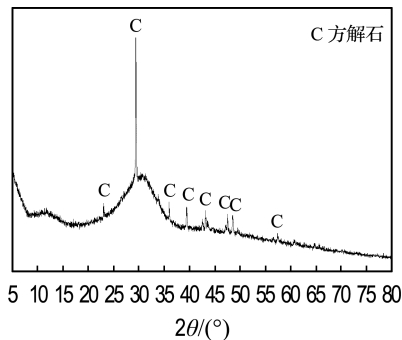


图 6 水玻璃模数为 1.75 的矿粉碱激发产物 X 射线衍射谱图

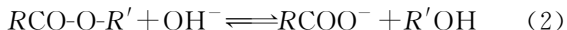
Fig. 6 XRD pattern of grinding fine ores alkali-activated by waterglass with modulus of 1.75

方解石的衍射峰.有研究表明,磨细矿粉碱激发体系相比于 OPC 水化体系更加容易被碳酸化^[25],而磨细矿粉碱激发体系中氢氧化钙含量极少,本实验中并没有检测到氢氧化钙(见图6).因此,方解石主要是由碱激发产物 C-S-H 凝胶被碳酸化而生成,这与之前的研究结果一致^[25]. C-S-H 发生碳酸化反应,一方面使得基体 pH 降低^[26];另一方面,在碳酸化过程中,由于 C-S-H 中凝胶水的丧失^[27],基体出现体积收缩易发生开裂.然而,对于矿粉碱激发防水涂料体系, C-S-H 的碳酸化反应主要发生在涂膜的制备过程中,即涂膜硬化前,因此由 C-S-H 碳酸化引起的体积收缩并不会导致对涂膜的破坏,这由制备出的涂膜表面及内部均较为完整,宏观微观均没有发现明显的破坏性裂缝而得到(见图7).此外, C-S-H 碳酸化反应生成以方解石为主的碳酸盐,在一定程度上可改善涂膜的力学性能.这是因为,对于碳酸化体系而言,主要强度的贡献来源于产物碳酸盐的作用^[28],生成的碳酸盐可以有效填充基体的孔隙,改善其孔隙结构^[29],使其微观结构更加致密,且方解石自身具有比氢氧化钙、C-S-H 凝胶等更大的弹性模量^[30].

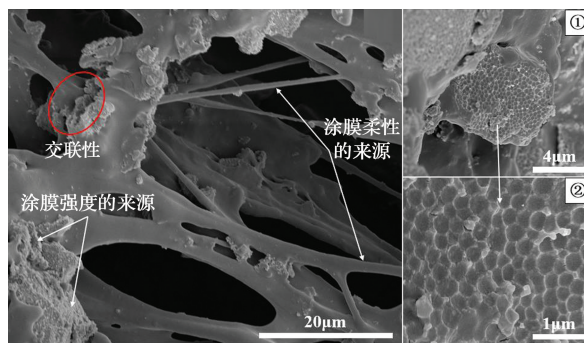
2.5 FE-SEM 分析

通过对使用不同乳液制备的涂膜进行 FE-SEM 测试,观察涂膜中乳液与矿粉碱激发产物及未反应的矿粉颗粒界面间的物理作用,并对反应产物的微观形貌及分布进行观察,进而从涂膜的微观结构角度探究影响其宏观力学性能的内在原因.

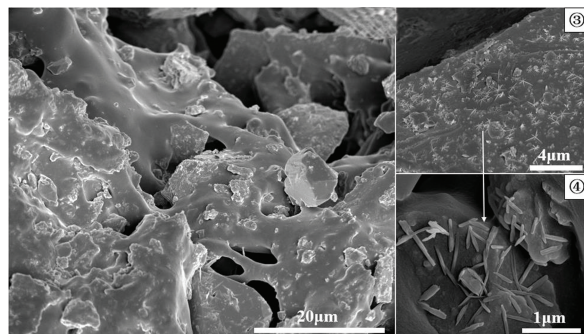
图7是使用3种乳液所制备的涂膜及模数为1.75水玻璃碱激发矿粉产物 FE-SEM 图.图7(a)为使用 BATF RS-300S 乳液制备的涂膜,可以观察到乳液与碱激发反应产物间具有良好的交联效应^[31], C-S-H 凝胶包裹在矿粉颗粒表面,乳液的高分子薄膜与具有较大范德华力的 C-S-H 凝胶相互黏结^[32],使得涂膜各成分间黏结紧密,不易断裂,形成致密的微观结构.此外苯乙烯-丙烯酸酯共聚物乳液含有许多酯基,这些酯基团在碱性环境中发生酯水解反应,水解产物进一步与磨细矿粉溶解出的 Ca^{2+} 结合生成羧酸钙^[18]为涂膜提供了优异的力学性能,反应见下两式:



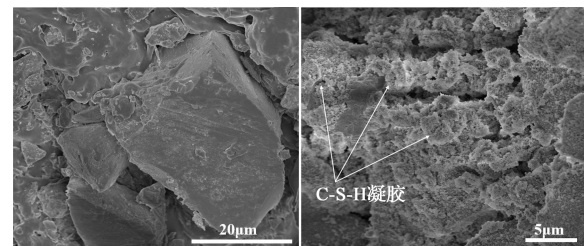
C-S-H 为涂膜提供强度,而乳液本身具有良好的柔韧性为涂膜提供良好的断裂伸长率.由①、②水化产物的放大 FE-SEM 图得知,反应产物相互聚集,形成“蜂窝状”的致密结构,为涂膜贡献较好的力学性能.图7(b)为使用 BASF S400 乳液制备的涂膜的 FE-SEM 图,与图7(a)相比,反应产物呈现细小的针棒状(图③和④),且该涂膜内部交联特性不明显.在使用 BASF 405 乳液时,乳液自身的低 pH 及黏性对碱激发反应的阻碍作用,使得该情况下碱激发反应程度较低,产物生成较少,因此主要观察到的是未反应的矿渣颗粒,如图7(c)所示.因此涂膜各成分间黏结不紧密,形



(a) BATF RS-300S 制备的涂膜



(b) BASF S400 制备的涂膜



(c) BASF 405 制备的涂膜 (d) 水玻璃活化矿粉

图7 FE-SEM 图

Fig. 7 FE-SEM images

成较为松散的微观结构,进而导致该乳液制备的涂膜各项力学性能最低.图 7(d)是水玻璃碱激发矿粉体系的 FE-SEM 图,可以观察到矿粉颗粒表面生成较多的 C-S-H 凝胶.乳液的加入会使碱激发体系的 pH 降低,不利于反应的进行,且随着 pH 的升高,C-S-H 凝胶的聚合度提高^[7,33],因此使用 BATF RS-300S 和 BASF S400 乳液制备的涂膜产物形貌明显不同;且当乳液加入后,包裹在水玻璃与矿粉颗粒的表面,阻碍活性矿物与水分的接触,因此与不加乳液的对照组相比,碱激发产物 C-S-H 凝胶生成量明显减少.

3 结论与展望

(1)BATF RS-300S 乳液更适用于该新型防水涂膜,使其力学性能(拉伸强度、断裂伸长率)优异,且满足 GB/T 23445—2009 的要求.

(2)使用 BATF RS-300S 乳液的涂膜总化学反应程度最大,产物 C-S-H 凝胶含量最多.这是由于 BATF RS-300S 乳液相较于其他两种乳液具有更高的 pH,因此对碱激发反应的阻碍作用最小.C-S-H 凝胶被碳酸化生成的方解石,以及乳液中羧酸根离子与钙离子反应生成的羧酸钙,均可有效改善涂膜的微观结构;此外,C-S-H 凝胶与乳液界面间形成的交联效应,及乳液自身的柔韧性,为使用 BATF RS-300S 乳液制备的涂膜提供了优异的力学性能.

实验制备的新型防水涂膜具有良好的经济和环境效益,然而力学性能可以通过调整生产工艺得到进一步改进.例如,增加体系中 C-S-H 的含量.C-S-H 是主要强度的贡献矿相,然而偏中性乳液的加入会显著降低反应体系的 pH,不利于碱激发反应的进行,即产物 C-S-H 的生成,因此可通过合理调配涂膜制备过程中各原材料的添加时间,提高体系中 C-S-H 的含量.此外,碱激发矿粉替代水泥应用于混凝土中,经实验验证可显著提高混凝土的各项耐久性,而碱激发矿粉涂膜的耐久性是否同样得以改善,亟需后续的研究.

参考文献:

- [1] LIANG Guangwei, ZHU Huajun, ZHANG Zhuhua, *et al.* Investigation of the waterproof property of alkali-activated metakaolin geopolymer added with rice husk ash [J]. **Journal of Cleaner Production**, 2019, **230**: 603-612.
- [2] 李 军,师 杰. 水泥基渗透结晶型防水涂料力学性能的试验研究 [J]. **涂料工业**, 2012, **42**(8): 73-76.
LI Jun, SHI Jie. Experimental research on mechanical properties of cement based permeation crystalline waterproof coating [J]. **Paint & Coatings Industry**, 2012, **42**(8): 73-76. (in Chinese)
- [3] 贺行洋,秦景燕. 防水涂料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 16-18.
HE Xingyang, QIN Jingyan. **Waterproof Coating** [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 16-18. (in Chinese)
- [4] 董 松,张智强. 聚合物水泥基复合防水涂膜的显微结构研究 [J]. **化学建材**, 2008, **24**(4): 35-38.
DONG Song, ZHANG Zhiqiang. Study of microstructure of polymer-cement compounded waterproof coating [J]. **Chemical Materials for Construction**, 2008, **24**(4): 35-38. (in Chinese)
- [5] PULIGILLA S, CHEN Xu, MONDAL P. Does synthesized C-S-H seed promote nucleation in alkali activated fly ash-slag geopolymer binder? [J]. **Materials and Structures**, 2019, **52**(4): 65.
- [6] SONG S, SOHN D, JENNINGS H M, *et al.* Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag [J]. **Journal of Materials Science**, 2000, **35**(1): 249-257.
- [7] 伍勇华,胡宇博,南 峰,等. 粉煤灰对碱激发矿渣胶凝材料耐盐酸腐蚀性能的影响 [J]. **硅酸盐通报**, 2019, **38** (4): 1166-1176.
WU Yonghua, HU Yubo, NAN Feng, *et al.* Effect of fly ash on hydrochloric acid corrosion resistance of alkali - activated slag cementing materials [J]. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 2019, **38**(4): 1166-1176. (in Chinese)
- [8] ATTA-UR-REHMAN, QUDOOS A, KIM H G, *et al.* Influence of titanium dioxide nanoparticles on the sulfate attack upon ordinary Portland cement and slag-blended mortars [J]. **Materials**, 2018, **11**(3): 356.
- [9] ZHANG Z, WANG H. Analysing the relation between pore structure and permeability of alkali-activated concrete binders [M] // **Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes**. London: Woodhead Publishing, 2015: 235-264.
- [10] SHI Caijun. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars [J].

- Cement and Concrete Research**, 1996, **26** (12): 1789-1799.
- [11] RAKHIMOVA N R, RAKHIMOV R Z, NAUMKINA N I, *et al.* Influence of limestone content, fineness, and composition on the properties and microstructure of alkali-activated slag cement [J]. **Cement and Concrete Composites**, 2016, **72**: 268-274.
- [12] SHI Caijun, SHI Zhenguo, HU Xiang, *et al.* A review on alkali-aggregate reactions in alkali-activated mortars/concretes made with alkali-reactive aggregates [J]. **Materials and Structures**, 2015, **48**(3): 621-628.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 聚合物水泥防水涂料: GB/T 23445—2009 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Polymer-modified Cement Compounds for Waterproofing Membrane: GB/T 23445-2009 [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2009. (in Chinese)
- [14] WANG Jinbang, DU Peng, ZHOU Zhonghui, *et al.* Effect of nano-silica on hydration, microstructure of alkali-activated slag [J]. **Construction and Building Materials**, 2019, **220**: 110-118.
- [15] DING Guoyu, XU Juan, WEI Yue, *et al.* Engineered reclamation fill material created from excavated soft material and granulated blast furnace slag [J]. **Resources, Conservation and Recycling**, 2019, **150**: 104428.
- [16] 马宏强, 易成, 陈宏宇, 等. 碱激发煤矸石-矿渣胶凝材料的性能和胶结机理 [J]. 材料研究学报, 2018, **32**(12): 898-904.
- MA Hongqiang, YI Cheng, CHENG Hongyu, *et al.* Property and cementation mechanism of alkali-activated coal gangue-slag cementitious materials [J]. **Chinese Journal of Materials Research**, 2018, **32**(12): 898-904.
- [17] KRISHNADEVI K, SELVARAJ V. Cyclotriphosphazene and TiO₂ reinforced nanocomposite coated on mild steel plates for antibacterial and corrosion resistance applications [J]. **Applied Surface Science**, 2016, **366**: 148-157.
- [18] XUE Xiao, YANG Jingna, ZHANG Weidong, *et al.* The study of an energy efficient cool white roof coating based on styrene acrylate copolymer and cement for waterproofing purpose — Part II: Mechanical and water impermeability properties [J]. **Construction and Building Materials**, 2015, **96**: 666-672.
- [19] 赵九野. 硫铝酸锶钙及其水化胶凝机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- ZHAO Jiuye. Research on strontium calcium sulfoaluminate and its hydration and cementitious mechanism [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018. (in Chinese)
- [20] LIU Jing, LI Rujuan, GUO Mengya, *et al.* Study of the thermal degradation of benzene-containing glycerol carbonate derivatives by a combined TG-FTIR and theoretical calculation [J]. **Thermochimica Acta**, 2017, **654**: 179-185.
- [21] WU Yumin, DUAN Hongdong, YU Yaoqin, *et al.* Preparation and performance in paper coating of silicone - modified styrene - butyl acrylate copolymer latex [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2001, **79**(2): 333-336.
- [22] AIKEN T A, KWASNY J, SHA Wei, *et al.* Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack [J]. **Cement and Concrete Research**, 2018, **111**: 23-40.
- [23] CHANG Jun, XIONG Cang, ZHANG Yangyang, *et al.* Foaming characteristics and microstructure of aerated steel slag block prepared by accelerated carbonation [J]. **Construction and Building Materials**, 2019, **209**: 222-233.
- [24] LEE H S, PARK J H, SINGH J, *et al.* Protection of reinforced concrete structures of waste water treatment reservoirs with stainless steel coating using arc thermal spraying technique in acidified water [J]. **Materials**, 2016, **9**(9): 753.
- [25] AL-OTAIBI S. Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass [J]. **Construction and Building Materials**, 2008, **22**(10): 2059-2067.
- [26] CHANG Jun, WANG Dan, FANG Yanfeng. Effects of mineralogical changes in BOFS during carbonation on pH and Ca and Si leaching [J]. **Construction and Building Materials**, 2018, **192**: 584-592.

- [27] CHANG Jun, FANG Yanfeng. Quantitative analysis of accelerated carbonation products of the synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H) by QXRD and TG/MS [J]. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2015, **119**(1): 57-62.
- [28] CHANG Jun, FANG Yanfeng, ZHANG Yangyang, *et al.* Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β -C2S [J]. **Journal of CO₂ Utilization**, 2019, **34**: 149-162.
- [29] WANG Dan, CHANG Jun, ANSARI W S. The effects of carbonation and hydration on the mineralogy and microstructure of basic oxygen furnace slag products [J]. **Journal of CO₂ Utilization**, 2019, **34**: 87-98.
- [30] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors [J]. **Cement and Concrete Composites**, 2018, **93**: 85-98.
- [31] 崔素萍, 郭红霞, 王 辰, 等. 纳米无定形 CSH 凝胶颗粒及其结构表征 [J]. 硅酸盐通报, 2012, **31**(3): 531-534.
- CUI Suping, GUO Hongxia, WANG Chen, *et al.* Synthesis and characterization of amorphous calcium-silicate hydrate (C-S-H) nanoparticles [J]. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 2012, **31**(3): 531-534. (in Chinese)
- [32] KURDOWSKI W. **Cement and Concrete Chemistry** [M]. New York: Springer Science & Business, 2014: 43-56
- [33] GARCÍA LODEIRO I, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, BLANCO M T, *et al.* FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H [J]. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2008, **45**(1): 63-72.

Mechanism of action of different types of emulsions on mechanical properties of waterproof coating based on polymer and waterglass activated slag

LI Wenzheng, WANG Dan, CHANG Jun*

(School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A novel waterproof coating is produced by using the alkali-activated reaction of grinding fine ores and waterglass with the high-elastic styrene-acrylate copolymer emulsion as raw material. The effect of three types of copolymer emulsions on the mechanical properties of waterproof coatings is investigated to explore the mechanism of strength development of the waterproof coatings from the reaction process, mineral composition and microstructure. Research results show that the BATF RS-300S emulsion is a better material for the novel waterproof coating because of its favorable mechanical properties, which is attributed to the high degree of reaction that produces more content of C-S-H gel. C-S-H gel, calcite and calcium carboxylate enhance the strength of this new waterproof coating, and emulsions enhance the flexibility of coatings. This waterproof coating is of good application prospects, because it shows favorable mechanical properties, overcomes the shortage of the existing poor ductility of rigid waterproof coating and construction technologies limits of flexible waterproof coating, then shows a better environmental benefit as no cement is used for the coating.

Key words: waterproof coating; grinding fine ores; waterglass; alkali-activated reaction; styrene-acrylate copolymer emulsion