

文章编号:1007-9629(2022)04-0339-05

聚合物改性水泥浆体黏弹性的频率响应(I):动态力学分析

张震雷^{1,2}, 史美伦^{1,*}, 杜江¹

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;

2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要:采用动态力学分析的频域方法研究了聚合物改性水泥浆体的黏弹性,通过对柔量的复平面分析,采用二级标准固体流变模型来描述聚合物改性水泥浆体的黏弹性行为,并求得了模型参数.对3种配比的乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA)乳胶粉改性水泥浆体试样在0.01~100.00 Hz频率下的试验结果进行拟合,结果表明:二级标准固体流变模型简单实用,能较好地解释聚合物改性混凝土的黏弹性行为,进一步验证了频域方法的实用性,以及二级标准固体流变模型的适用性;所得结果对聚合物改性混凝土黏弹性的研究有一定的参考意义,在实际应用中可以满足干缩和徐变要求的混凝土配合比设计提供参考.

关键词:混凝土黏弹性;频率响应;动态力学分析;流变模型;复模量;复柔量

中图分类号:TU528.41

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.04.002

Frequency Response of Viscoelasticity of Polymer Modified Cement Paste(I): Dynamical Mechanical Analysis

ZHANG Zhenlei^{1,2}, SHI Meilun^{1,*}, DU Jiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education,
Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Viscoelasticity of polymer modified cement paste can be measured by dynamical mechanical analysis in frequency domain. Complex plane analysis of compliance can be obtained to establish the rheological model of the material. From the form and the location of the imperfect semicircle on the compliance plane the parameters of the rheological model can also be determined. Samples of polymer modified cement paste of three different compositions were measured at different frequency range from 0.01 Hz to 100.00 Hz. The results show that the second order standard solid rheological model is suitable for practical use to explain the viscoelastic behavior of polymer modified concrete. The research bids fair to optimize the design of mix proportion of the concrete.

Key words: viscoelasticity of concrete; frequency response; dynamical mechanical analysis; rheological model; complex modulus; complex compliance

混凝土的应力-应变关系、徐变、干缩等力学性质一般在时域进行测量,时域测量的结果可以表示成应力-应变函数(一般是经验式),也可以进一步表

示为本构关系或形象地表示为流变模型^[1-3].由于混凝土在应力下的应变很小,因此时域测量费时,且准确性较差.为了解决这一难题,本文应用动态力学分

收稿日期:2020-12-30; 修订日期:2021-06-01

第一作者:张震雷(1979—),女,河南济源人,同济大学讲师,博士.E-mail:zhangzhenlei@tongji.edu.cn

通讯作者:史美伦(1939—),男,浙江宁波人,同济大学研究员,本科.E-mail:13671751004@163.com

析(DMA)的频域方法,通过不同频率下的正弦波扫描,得到应力和应变在不同频率下的振幅及相位差,并换算成表征材料黏弹性的弹性模量(储能模量和损耗模量).以储能模量为实轴、损耗模量为虚轴,得到材料的复平面图;储能模量和损耗模量组成复模量——松弛模量,其倒数称之为复柔量——徐变柔量.不同频率下,将试验得到的复模量或复柔量数据点集中在复平面上形成一条曲线,根据该曲线的形状和位置,可以确定混凝土作为黏弹性材料的流变模型,并以此为出发点得到模型参数,从而进一步得到混凝土的本构方程和力学信息.这种方法在电介质物理和电化学中颇为常用,称为复平面分析^[4-5].本文把该方法引入混凝土的黏弹性研究,旨在以简便的方法,了解混凝土的干缩和徐变特性,为混凝土配合比设计提供参考.为了简化试验和满足仪器的测试条件,文中用水泥浆体代替混凝土,其工作原理和试验结果具有普遍意义,可以用于一般混凝土.

1 理论简述

混凝土材料作为黏弹性材料,可视为弹簧和黏壶串联和并联形成的组合,其组合方式可用流变模型来形象地表示^[6-8],如图1所示.

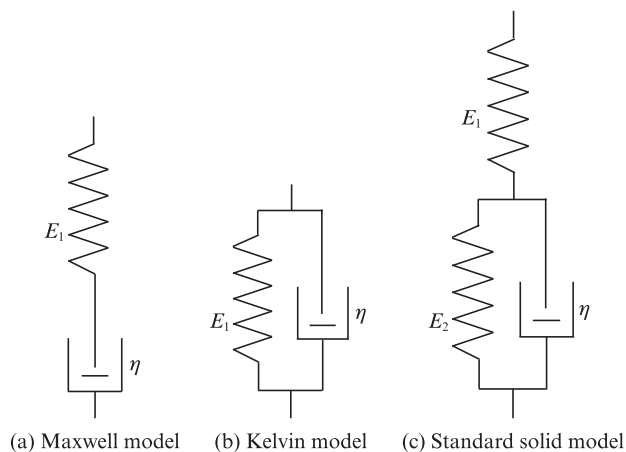


图1 流变模型

Fig. 1 Rheological models

图1中 E_1 、 E_2 为弹簧参数, η 为黏壶参数.标准固体流变模型为Maxwell模型与Kelvin模型的结合.应用动态力学分析,对试样施加正弦波的力学信号,可以直接测得复弹性模量 $E^* = E' + iE''$,其中实部 E' 为储能模量,虚部 E'' 为损耗模量. E' 和 E'' 都是正弦波信号频率的函数,通过对各种不同频率下 E' 和 E'' 的分析,可以得到流变模型及其参数 E_1 、 E_2 和 η .习惯上,

可以把试验所得不同频率下的实部和虚部数据放在一张复平面图上,根据图形的形状进行分析,便可较容易地得到流变模型的参数.

对于标准固体流变模型^[9],习惯上,应用复模量的倒数复柔量 $D^* = D' + iD''$ 更方便一些.

$$D^* = \frac{1}{E_1} + \frac{E_2}{E_2^2 + \omega^2 \eta^2} - i \frac{\omega \eta}{E_2^2 + \omega^2 \eta^2} \quad (1)$$

$$D' = \frac{1}{E_1} + \frac{E_2}{E_2^2 + \omega^2 \eta^2} \quad (2)$$

$$D'' = \frac{\omega \eta}{E_2^2 + \omega^2 \eta^2} \quad (3)$$

式中: ω 为角频率, $\omega = 2\pi f$,其中 f 为试验频率.

由式(2)、(3)可得:

$$\left(D' - \frac{1}{E_1}\right)^2 + (D'')^2 = \frac{1}{E_2^2 + \omega^2 \eta^2} \quad (4)$$

因此:

$$\left(D' - \frac{1}{E_1} - \frac{1}{2E_2}\right)^2 + (D'')^2 = \left(\frac{1}{2E_2}\right)^2 \quad (5)$$

式(5)为圆的方程,是一个处于第1象限的半圆(如图2所示),直径处于实轴上,圆心坐标为 $\left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{2E_2}, 0\right)$,从半圆与实轴的左交点可求得 E_1 ,右交点可求得 E_2 .

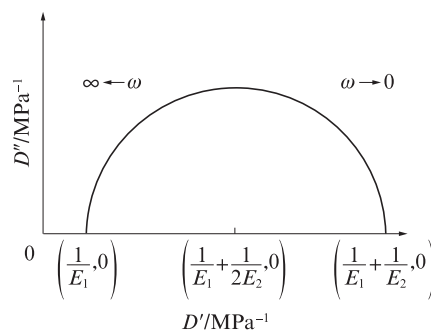


图2 标准固体流变模型复平面图

Fig. 2 Compliance of standard solid rheological model

2 试验部分

2.1 试验材料

水泥为中国联合水泥集团有限公司生产的P.I 42.5硅酸盐水泥.水泥的物理性能、化学组成¹⁾以及矿物组成如表1~3所示.

聚合物选用德国Wacker公司生产的Vinnapas® 5044N可再分散乳胶粉,该乳胶粉由乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA)组成,其基本物性参数如表4所示.

1)文中涉及的组成、掺量、水灰比等均为质量分数或质量比.

表1 水泥的物理性能
Table 1 Physical properties of cement

Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Normal consistency	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
347	24.2	150	210	4.5	8.0	25.1	48.0

表2 水泥的化学组成
Table 2 Chemical composition of cement

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	f-CaO	Na ₂ O _{eq}	Cl ⁻	IL
22.01	62.10	4.00	3.47	2.57	2.71	0.87	0.53	0.01	1.73

表3 水泥的矿物组成
Table 3 Mineral composition of cement

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
57.34	18.90	6.47	11.25

表4 EVA 乳胶粉基本物性参数
Table 4 Basic physical properties of EVA emulsion powder

Solid content(by mass)/%	Ash content(by mass)/%	Glass transition temperature/℃	Min film building temperature/℃	Granule size/μm	Film property
98-100	8-12	-6	0	0.5-8.0	Flexible opaque

2.2 试样制备

EVA 乳胶粉改性水泥浆体中水灰比固定为 0.30, 聚合物掺量分别为 8%、12%、16%, 对应的试样编号为 PC-8、PC-12、PC-16. 参照 GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》, 将按配合比混合好的原料在搅拌机中慢速搅拌 120 s、停拌 15 s、快搅 120 s; 然后把浆体装入钢模具中, 试样尺寸为 60 mm×13 mm×4 mm, 振动成型; 随即将试样在 20℃、相对湿度 (90±5)% 的环境下养护 24 h 后脱模, 然后置于 20℃、相对湿度 50% 的空气环境中养护至 28 d 龄期^[10].

2.3 测试仪器及方法

采用美国 TA 公司生产的 Q800 动态力学分析仪 (DMA) 测试水泥浆体的黏弹性. 测试在室温下进行, 采用三点弯曲模式, 预加力 0.01 N, 频率扫描范围 0.01~100.00 Hz.

3 结果与讨论

3.1 二级标准固体流变模型的黏弹性复平面图

标准固体流变模型是黏弹性材料最简单的理想化流变模型^[11-13], 实际上黏弹性材料的复平面图要比标准固体模型复杂得多. 有时, 由于测量频率范围的限制, 只能出现半圆的一小部分, 要根据半圆上 3 个以上的点来计算半圆的圆心和直径. 大多数情况下, 实际曲线是变了形的半圆、或呈压扁状, 表现为几个

相切或相割的半圆, 这样的图形可以理解成“推广的标准固体流变模型”(见图 3). 其中: 图 3(a) 为二级标准固体流变模型, E_0 为串联弹簧参数, 它与 2 个 Kelvin 元件相串联, E_1 、 E_2 分别为 2 个 Kelvin 元件的弹簧参数, η_1 、 η_2 分别为 2 个 Kelvin 元件的黏壶参数; 图 3(b) 为上述二级标准固体流变模型发生交盖时的复平面图; 图 3(c) 为存在多个相近特征时间的 Kelvin 元件串联时的复平面图, 此时半圆呈压扁状.

3.2 推广的标准固体流变模型的复柔量表达式

标准固体流变模型的复柔量表达式可以简单地表示为:

$$D^* = R_0 + \frac{R_1}{1 + i\omega T} \tag{6}$$

式中: $R_0 = \frac{1}{E_1}$; $R_1 = \frac{1}{E_2}$; $T = \frac{\eta}{E}$, T 为特征时间或弛豫时间 (relaxation time).

复平面分析的优点是可以简单直观地从曲线来获得流变模型的参数. 在上述复柔量图中: R_0 为原点到半圆与实轴左交点的距离; R_1 为半圆直径; T 为半圆顶点频率 ω_p 的倒数, 见图 3(b).

对于推广的标准固体流变模型, 则有:

$$D^* = R_0 + \frac{R_1}{1 + i\omega T_1} + \frac{R_2}{1 + i\omega T_2} + \dots \tag{7}$$

由式 (6)、(7) 可得流变模型参数, 以及由时域测量所得应力-应变关系与本构方程的相互联系^[1-2].

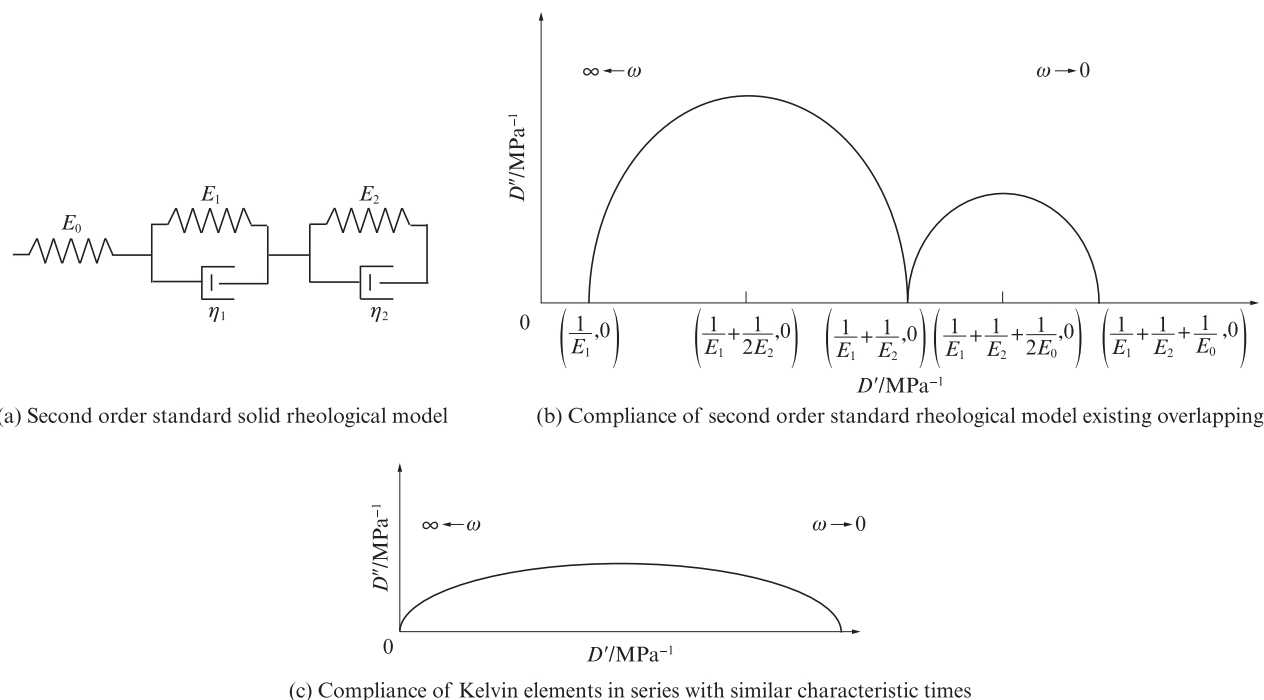


图3 推广的标准固体流变模型

Fig. 3 Generalized standard solid rheological models

3.3 EVA改性聚合物水泥浆体的复柔量图及黏弹性参数

推广的标准固体流变模型中有几个 $R/(1+i\omega T)$ 项,就有几个不同的半圆顶点频率,其复平面图中就有几个相交或相切的半圆;复平面图中有几个半圆,就有几个不同的特征时间.如果特征时间 T_1, T_2, \dots 的数值比较接近,则这些半圆互相交盖,形成1个扁的圆弧,见图3(c).反之,如果 T_1, T_2, \dots 相差较大,则在复平面上形成若干个分离的半圆.从每个半圆的位置和直径可以得到流变模型的参数 R_i 和 T_i ,即从整个图形曲线可以直观地得出流变模型的全部参数.

图4为试样PC-8、PC-12和PC-16的复柔量图.由图4可见,试样PC-8、PC-12和PC-16的复柔量图都可以近似地认为由2个不完整的半圆组成,因此,

聚合物改性水泥浆体的流变模型可以合理地假设为二级标准固体流变模型,或称为五参数模型.应用3点定圆法确定圆的半径和位置,得到的黏弹性参数如表5所示.

表5中, ω_{p1} 和 ω_{p2} 分别为2个半圆顶点的特征频率.由表5可见,随着水泥浆体中聚合物掺量的增加, E_0 变小,其他参数与聚合物掺量的相关性不明显.从本文应用动态力学分析的方法来估算聚合物改性水泥浆体黏弹性参数的具体例子来看,受测试频率范围的限制(只有4个数量级),得到的半圆不完整,对于参数估算的准确性有一定的影响.这一缺点可以通过复变函数的解析延拓,即通过K-K变换的方法来解决,笔者将在以后的文章里详细讨论.另外,从本文测得的试验结果来看,实际曲线和理论上应得

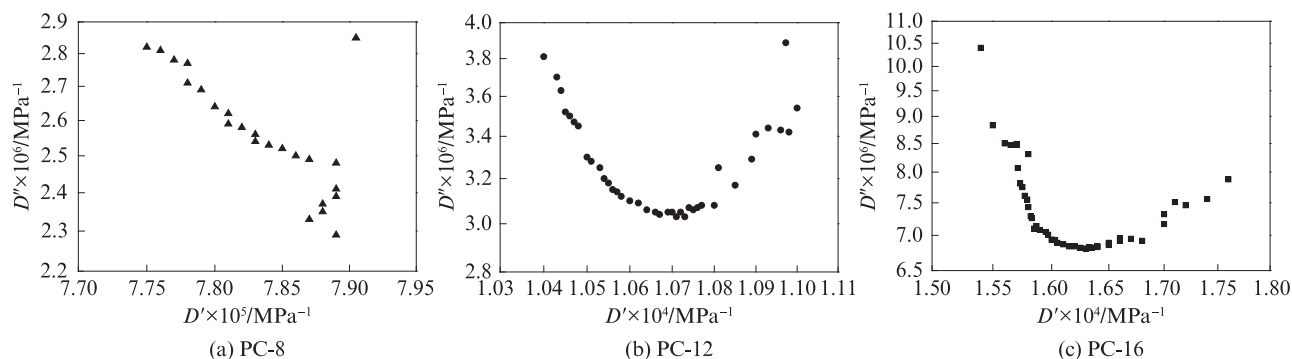


图4 试样PC-8、PC-12、PC-16的复柔量图

Fig. 4 Compliance of sample PC-8, PC-12, PC-16

表5 聚合物改性水泥浆体的黏弹性参数

Table 5 Viscoelastic parameters of polymer modified paste

Sample	E_0/GPa	ω_{p1}/Hz	T_1/s	E_1/GPa	ω_{p2}/Hz	T_2/s	E_2/GPa
PC-8	31.1	345.5	0.002 9	33.3	0.502 0	1.99	12.5
PC-12	29.5	596.6	0.001 7	16.7	0.062 8	15.90	33.8
PC-16	22.3	439.6	0.002 3	25.0	0.062 8	15.90	14.7

的半圆有一定的差别,这是由于本文所用二级标准固体流变模型的近似性所致.实际材料应该是由无限个极小的 Kelvin 元件相串联,即相当于电路理论中所说的分布参数模型,其结果是图形的压扁或偏转,可以用常相角元件或分数阶导数来唯象地进行处理,笔者在文献[4-5, 14]中已经进行了详细讨论.

在对混凝土进行配合比设计时,通常主要考虑其强度和耐久性,而较少考虑其长期性能如干缩与徐变,对于干缩和徐变等混凝土黏弹性的问题,可用本文所建立的方法进行处理.

4 结论

(1)混凝土随时间变化的力学性质可以通过动态力学分析的方法在频域进行测量.频域测量的结果可以表示在复平面图上,根据复平面图上曲线的图形和位置,可以建立相应的流变模型,并估算其模型参数,从而了解其黏弹性.

(2)本文所用动态力学分析的方法可以对混凝土进行配合比设计,从而使其满足干缩和徐变等黏弹性要求.

参考文献:

- [1] MEHTA P K, MONETEIRO P J M. Concrete: Microstructure, properties and materials[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Companies Inc, 2006: 568-594.
- [2] CREUS G J. Viscoelasticity - Basic theory and application to concrete structure[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1986: 64-83.
- [3] FLUGGE W. Viscoelasticity [M]. 2nd ed. New York:

Springer-Verlag, 1975: 4-33.

- [4] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 9-15.
SHI Meilun. AC impedance spectroscopy principles and applications[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 9-15. (in Chinese)
- [5] 史美伦. 混凝土阻抗谱[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2003: 11-39.
SHI Meilun. Impedance spectroscopy of concrete[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 2003: 11-39. (in Chinese)
- [6] MAKRI S N, KAMPAS G. Analyticity and causality of the three-parameter rheological models[J]. Rheol Acta, 2009, 48(7): 815-825.
- [7] OESER M, PELLINIEN T. Computational framework for common visco-elastic models in engineering based on the theory of rheology[J]. Computers and Geotechnics, 2012, 42: 145-156.
- [8] PARK S W. Analytical modeling of viscoelastic dampers for structural and vibration control[J]. International Journal of Solids and Structures, 2001, 38(44/45): 8065-8092.
- [9] SOULA M, VINH T, CHEVALIER Y. Transient responses of polymers and elastomers deduced from harmonic responses[J]. Journal of Sound and Vibration, 1997, 205(2): 185-203.
- [10] 张震雷. 热分析对水泥浆体 C-S-H 凝胶含量及阻尼性能的研究[D]. 上海: 同济大学, 2012.
ZHANG Zhenlei. Research on C-S-H gel content and damping properties of cement paste by thermal analyzer[D]. Shanghai: Tongji University, 2012. (in Chinese)
- [11] YIN Y L, YANG Z H, SHI M L. Complex plane analysis of fractional derivative model and its use for parameter determination of viscoelastic material [C]//International Conference on Manufacturing Technology, Materials and Chemical Engineering. Wuhan: IOP Publishing Ltd., 2019, 592: 012009.
- [12] YIN Y L, YANG Z H, SHI M L. Dynamic mechanical response for bituminous mixtures in wide frequency range [C]//International Conference on Manufacturing Technology, Materials and Chemical Engineering. Wuhan: IOP Publishing Ltd., 2019, 592: 012059.
- [13] YIN Y L, YANG Z H, SHI M L. Analytical expression of complex modulus for viscoelastic material [J]. International Journal of Applied Mechanics, 2020, 12(5): 2050048.
- [14] YIN Y L, YANG Z H, SHI M L. Circular arc rules of complex plane plot for model parameters determination of viscoelastic material[J]. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2021, 25(4): 631-643.