文章编号：1001-4888(2020)02-199-08

丙烯酸盐喷膜防水材料在酸碱浸润和冻融循环条件下的耐久性试验分析*

李哲[1]，张庭顺[1]，杨建国[2]，折惠东[1]
(1. 长安大学 公路学院，陕西西安 710064；2. 交通运输部科学研究院，北京 100029)

摘要： 丙烯酸盐喷膜防水材料在酸碱溶液浸润和冻融条件下的耐久性能是该类材料在工程应用中较难回避的实际问题，论文采用酸性介质(0.2%的 H_2SO_4 溶液)和碱性介质(0.1%NaOH+饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液)对该材料进行饱和浸泡并进行冻融循环后，研究了该材料的吸水性、断裂拉伸强度和拉断伸长率的变化规律。试验结果表明：喷膜防水材料在侵蚀-冻融循环作用下，其拉断伸长率和断裂拉伸强度显著降低，且酸性介质对材料拉伸性能的影响较大；材料耐低温冰冻能力较强，耐高温能力较差。反映出丙烯酸盐喷膜防水材料在低温冰冻和碱性介质中耐久性较好，不建议在高温和酸性介质条件下使用。

关键词： 丙烯酸盐；喷膜防水材料；酸性和碱性介质；冻融循环；拉伸性能；吸水性
中图分类号： TV441 **文献标识码：** A DOI：10.7520/1001-4888-18-130

0 引言

丙烯酸盐喷膜防水材料是一种应用于隧道和地下工程中的新型防水材料，该材料质量均匀、无接头、耐久性优越、施工快速方便、整体性好，在隧道和地下工程中具有良好的应用前景[1-3]。然而，在高寒阴湿地区，由于昼夜温差较大，喷膜防水材料除了遭受腐蚀性的地下水环境介质的影响[4,5]，还不可避免地遭受冻融循环作用，如果防水材料不能抵抗酸碱物质的腐蚀和冻融循环作用而发生破坏，将会对隧道防水效果产生严重影响，因此，研究喷膜防水材料在腐蚀-冻融循环双重作用下的耐久性具有重要意义。郑尚峰[6]、常炳阳[7,8]、杨其新[9]等通过室内试验，得出丙烯酸盐喷膜防水材料的合理喷射厚度为3mm，防水膜放置的时间越长，强度越大，但断裂伸长率会变得越小，整个膜的柔韧性变差；同时制定了喷膜防水材料在挤压、拉伸及剪切状态下的耐久性指标。杨其新[10-13]等通过室内试验，得出丙烯酸盐喷膜防水材料对 CL^- 有一定的吸收性，含 CL^- 的地下水环境在 7.5%浓度以下对材料性能影响不大，含 SO_4^{2-} 浓度超过 1%、强碱溶液 pH 值超过 13 的水环境都会导致防水膜力学性能下降较大而使防水材料失效；当 CL^- 浓度较小时，可以一定程度上有效抑制 SO_4^{2-} 和强碱对防水膜的腐蚀作用。徐鹏[14]结合室内试验界定应变 $\varepsilon=0.4$mm 为力学环境下防水膜失效的判定标准，并推导了喷膜防水材料的寿命公式，得出在力学环境下防水膜的使用寿命大概为 40 年左右，而在侵蚀性离子作用下，防水膜的使用寿命为 24.3～48.2 年。但在高寒阴湿地区，丙烯酸盐防水材料遭受具有侵蚀性介质的腐蚀以及冻融循环的复合作用，其耐久性需要进一步进行研究。因此，本文通过进行侵蚀-冻融循环复合作用下喷膜防水材料的耐久性试验以及吸水性试验，研究丙烯酸盐喷膜防水材料断裂拉伸强度和拉断伸长率的变化规律，得出丙烯酸盐喷膜防水材料在侵蚀-冻融循环双重作用下断裂拉伸强度和拉断伸长率都有明显下

* **收稿日期：** 2018-05-30；**修回日期：** 2018-07-25
通讯作者： 李哲(1971－)，男，副教授，硕导，主要从事岩土工程、隧道工程等方向的研究。Email：lizheemail@126.com

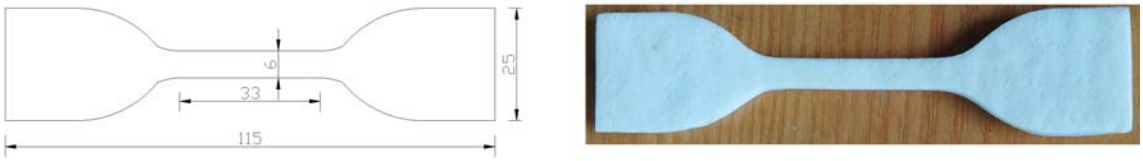
降,相比碱性介质,酸性介质对材料拉伸性能的影响更大;相比低温冻结,高温环境对材料拉伸性能的影响更大,说明丙烯酸盐喷膜防水材料耐高温稳定性和耐酸性介质侵蚀较差的结论。

1 试验方案

1.1 试验材料及设备

1.1.1 试验材料

试验所用丙烯酸盐喷膜防水原材料由成都市嘉洲新型防水材料有限公司提供。测试拉伸性能的试件按GB/T528－2009中规定的Ⅰ型哑铃状尺寸进行裁切,厚度为3mm,裁切成型的试件如图1所示,测试吸水性的试件尺寸为130mm×40mm矩形状试件。



(a) Ⅰ型哑铃试件标准图(Type I dumbbell specimen) (b) 裁切成型的试件(Trimming test piec)

图1 拉伸试验试件图

Fig. 1 Tensile test specimen

1.1.2 化学试剂

配置试验所用化学溶液的化学试剂包括:(1)35%浓H_2SO_4:分析纯,西安瑞丽奥莱化学有限公司;(2)NaOH:分析纯,天津大陆化学试剂有限公司;(3)$Ca(OH)_2$:分析纯,天津市福晨化学试剂厂。

1.1.3 试验设备

试验设备包括:(1)高低温试验箱:上海一恒科学仪器有限公司;(2)微机控制电子万能试验机:深圳市新三思材料检测有限公司;(3)数显式游标卡尺;(4)电子秤:上海卓精电子科技有限公司。

1.2 试验方案

1.2.1 断裂拉伸强度和拉断伸长率

将裁切的试件分别浸入盛有预先配置好的酸性介质(0.2%的H_2SO_4溶液)和碱性介质(0.1% NaOH+饱和$Ca(OH)_2$溶液)的容器中,模拟不同环境侵蚀性介质的侵蚀作用,为保证试件能够充分浸泡且不粘连,将试件放置在预先制作好的试件架上,并在试件架上铺上滤纸,为避免外界干扰,将容器密封与外界隔绝;然后将容器放入高低温试验箱中进行冻融循环。考虑到在实际工程中喷膜防水材料会受到隧道二衬浇筑过程中释放的水化热的作用,因此试验分为两个阶段:

第一阶段:试验持续时间为7天,试验温度为60℃,每天测试一次;

第二阶段:试验持续时间为53天,设计冻融循环最低温度为－40℃持续16小时,最高温度为＋50℃持续8小时为一个冻融周期,每冻结、加热结束后各测试一次。

为保证试验过程中溶液的浓度,用pH试纸每天测定一次溶液的pH值,当溶液的pH值与新配置的溶液pH值相差较大时,及时重新配置溶液。丙烯酸盐喷膜防水材料属于均匀粘稠体、无凝胶,结块,喷射成膜后为乳白色弹性体,其断裂拉伸强度和拉断伸长率采用电子万能试验机参考规范《高分子防水材料》GB18173.1－2012中第一部分规定的试验方法进行测量[15],夹具间距为80cm,拉伸速率为250mm/min,每次测试5个试件,取中值。拉伸性能试验如图2所示。

1.2.2 吸水率

对试件编号后用精度为0.0001g的电子秤称量其质量,然后浸泡在纯水中,为避免表面相互接触,将试件用铁丝制成的试件架相互隔开,水面高出试件上表面30mm左右,吸水性试验如图3所示。每隔15天取出试件用纸巾吸干表面的水分,至试件表面没有水渍为止,立即称量其质量。喷膜防水材料吸水率的测试参考规范《建筑防水卷材试验方法》GB/T328.127－2007中第27部分规定的试验方法进

行[16]。



(a) 材料冻融循环(Freeze-thaw cycles)　　(b) 拉伸性能测试(Tensile test)

图 2　拉伸性能试验

Fig. 2　The test of tensile



(a) 浸泡试件(Soak specimen)　　(b) 测量试件质量(Measuring the quality of specimen)

图 3　吸水性试验

Fig. 3　The experience of water absorption

2　试验结果分析

2.1　表观变化

丙烯酸盐喷膜防水材料浸泡在不同的环境介质中表现出不同的表面形态，由图 4 可知，在碱性介质中，喷膜防水材料随冻融循环次数的增加，体积明显增大，在经历 20 次冻融循环后，材料表面产生微裂纹，在 25 次冻融循环后，裂纹明显增大，在 50 次冻融循环后，材料变成泡沫状而劣化。在酸性介质中，材料的颜色由乳白色变为黄褐色，体积增大，但增加量比在碱性介质中小，在经历 15 次冻融循环后材料表面出现絮状物，30 次冻融循环后表面有泡状物产生，50 次冻融循环后泡状物增多而变劣。这说明侵蚀-冻融循环复合作用对喷膜防水材料产生的劣化作用十分明显。

2.2　拉伸性能

2.2.1　冻融循环对材料断裂拉伸强度的影响

断裂拉伸强度随冻融次数的变化如图 5 所示，材料的断裂拉伸强度随冻融循环次数的增加呈现减小的趋势，但在不同的环境介质中，冻融循环作用对材料的断裂拉伸强度的影响明显不同。在酸性介质中，材料的断裂拉伸强度下降得比较快，在 7 天 60℃温度后，材料的断裂拉伸强度就由浸泡前的0.71

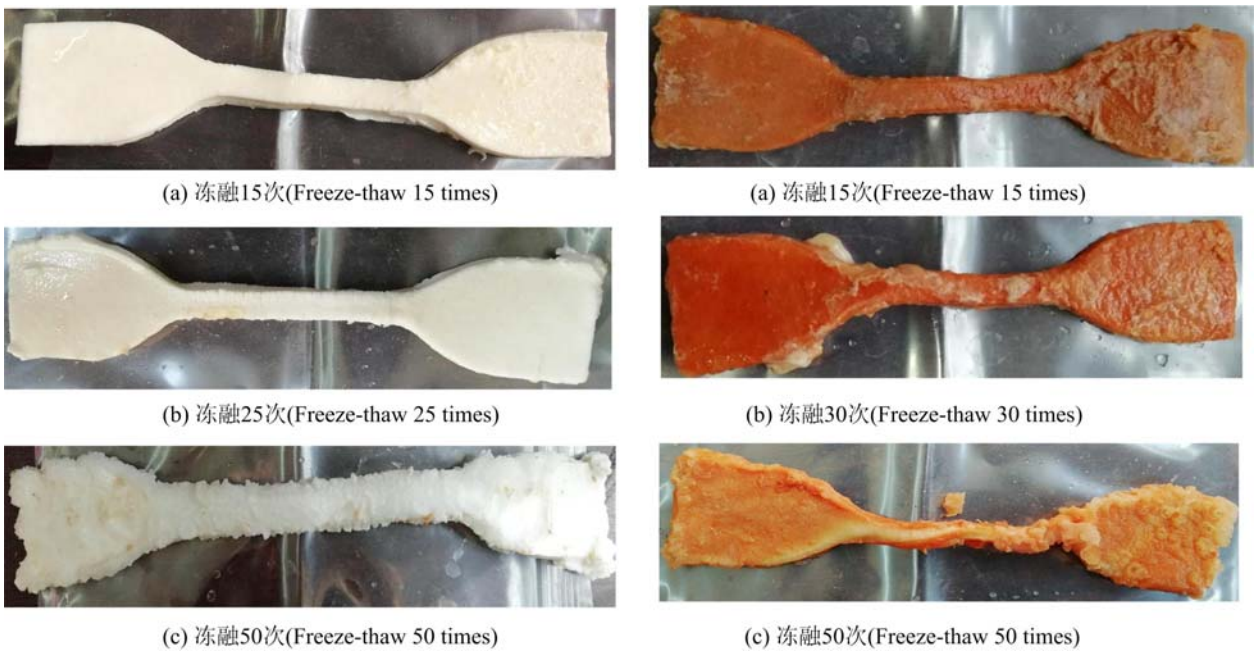


图 4 防水材料表观变化

Fig. 4 The change picture of waterproof material

MPa 下降为 0.22MPa，4 次冻融循环后降低为 0.1MPa 左右维持稳定。在碱性介质中，材料的断裂拉伸强度呈现出缓慢较小趋于稳定的趋势，在经历 7 天 60℃较高温度后，材料的断裂拉伸强度就由浸泡前的 0.71MPa 下降为 0.34MPa，28 次冻融循环后降低为 0.1MPa 左右维持稳定。表明在冻融循环作用下，材料在碱性介质中断裂拉伸强度与在酸性介质中相比下降得较为缓慢，反映出酸性介质对材料断裂拉伸强度的影响较大。

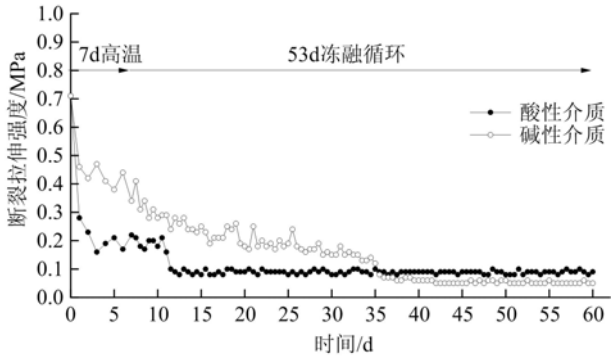


图 5 断裂拉伸强度与冻融次数的关系曲线

Fig. 5 The relationship of tensile strength at break and freeze-thaw times

高、低温环境分别对材料断裂拉伸强度的影响如图 6 所示，在不同的环境介质中，低温冻结和高温融化对喷膜防水材料断裂拉伸强度的影响不同。在酸性介质中，高温环境使材料断裂拉伸强度降低了 0.57MPa，占总降低量的 89.1%，低温冻结条件下的减小量为 0.07MPa；在碱性介质中，高温环境使材料断裂拉伸强度累计降低量为 0.41MPa，占总降低量的 62.1%，低温冻结条件下的累计降低量为 0.25MPa。表明无论在何种介质条件下，高温环境对材料断裂拉伸强度的影响比低温冻结大，且在酸性介质条件下的影响更大，反映出丙烯酸盐喷膜防水材料耐高温的性能较差。

2.2.2 冻融循环对材料拉断伸长率的影响

拉断伸长率随冻融循环次数的变化曲线如图 7 所示，在不同的环境介质中，冻融循环对材料拉断伸长率的影响明显不同。在酸性介质中，喷膜防水材料的拉断伸长率先增大后减小，然后趋于稳定，在经历 7 天 60℃较高温度后，材料的拉断伸长率由最初的 1340.88%升高至 2471.52%，3 次冻融循环后达到最大值，为 3053.4%，这是因为材料随着冻融循环的作用已经失去强度，处于流塑状态，所以材料的拉断伸长率会增大，继续冻融循环时拉断伸长率开始急剧减小，53 次冻融循环后材料的拉断伸长率为 86.48%。在碱性介质中，材料的拉断伸长率总体上呈现出减小的趋势，经历 7 天 60℃较高温度后为

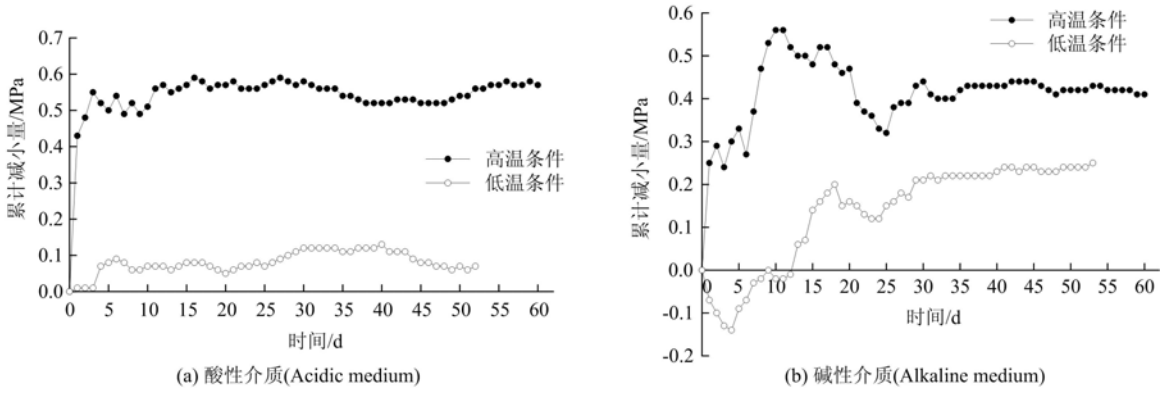


图 6　高、低温环境分别对材料断裂拉伸强度的影响曲线

Fig. 6　The influence curves of high and low temperature on fracture tensile strength of materials

1194.76%，继续冻融循环时拉断伸长率缓慢减小，53 次冻融循环后材料的拉断伸长率为 133.28%，大于在酸性介质中同条件下的拉断伸长率。表明在冻融循环作用下，材料的拉断伸长率在碱性介质中比在酸性介质中下降得慢，反映出酸性介质对材料的拉断伸长率影响更大。

高、低温环境分别对材料拉断伸长率的影响如图 8 所示，在不同的环境介质中，低温冻结和高温融化对喷膜防水材料拉断伸长率的影响明显不同。在酸性介质中，高温环境使材料拉断伸长率降低了 529.16%，低温冻结条件下的降低量为 587.16%，表明在酸性介质中，低温冻结和高温融化对材料拉断伸长率的影响基本相同，分别在高温条件前 16 天，低温条件前 8 天，拉断伸长率累计减小量为负值，表明在该条件下材料的拉断伸长率增大，这与图 7 中拉断伸长率随冻融次数的变化表现出一致性。在碱性介质中，高温环境使材料拉断伸长率降低了 1221.28%，低温条件下材料拉断伸长率的累计降低量基本为零。表明在碱性介质中，材料拉断伸长率的降低主要是受高温环境的影响，反映出材料在碱性介质中耐高温的性能较差。

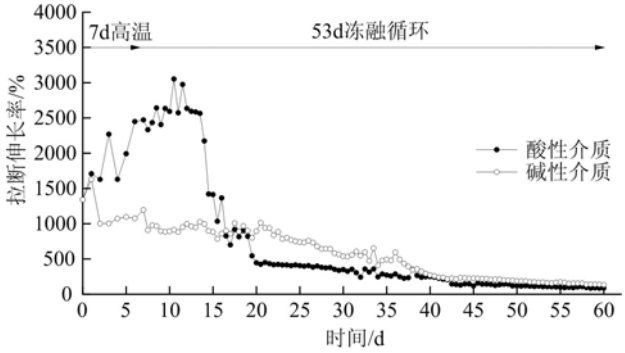


图 7　拉断伸长率与冻融次数的关系曲线

Fig. 7　The relationship of break elongation and freeze-thaw times

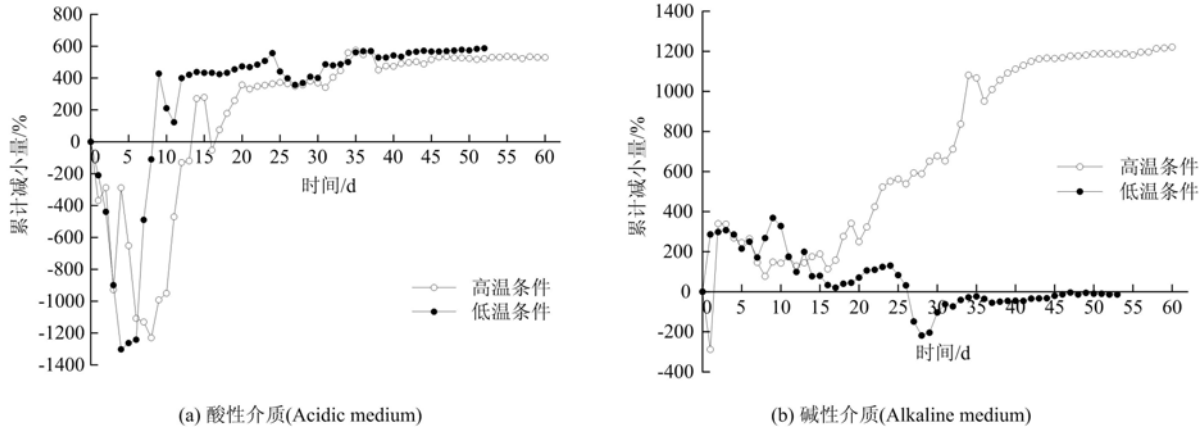


图 8　高、低温环境分别对材料拉断伸长率的影响曲线

Fig. 8　The influence curves of high and low temperature on break elongation of materials

2.3 吸水性

防水材料吸水率随时间的变化曲线如图 9 所示。由图可知,3 组丙烯酸盐喷膜防水材料吸水率与时间的关系曲线基本重合,前 15 天的吸水率增长较快,分别从零增长至 41.4%、40.9%、41.5%; 15～60 天增长得较为缓慢,浸泡 60 天的吸水率分别为 43.2%、43.5%、43.6%。结合表 1, 0～15 天的吸水率平均值为 41.3%, 15～30 天的为 1.2%, 30～45 天的为 0.6%, 45～60 天的为 0.4%,由此可知,喷膜防水材料的吸水率增加量随时间的增加逐渐减小。说明防水材料在第 15 天时已基本吸水饱和,通过拟合分析可知,丙烯酸盐喷膜防水材料吸水至饱和时的吸水率约为 43.9%。

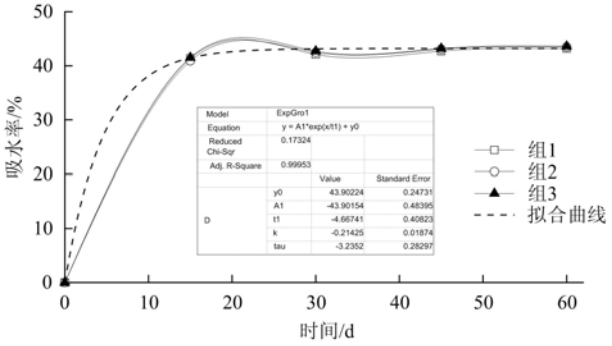


图 9 喷膜防水材料吸水率与时间的关系曲线

Fig. 9 The relationship between water absorption and time of spray film waterproof material

表 1 喷膜防水材料吸水率增加量

Tab. 1 Water absorption increase of spray film waterproof material

时间/天	吸水率/%			
	组 1	组 2	组 3	平均值
0～15	41.4	40.9	43.2	41.3
15～30	0.7	1.6	1.2	1.2
30～45	0.6	0.6	0.5	0.6
45～60	0.5	0.4	0.4	0.4

3 结论

(1) 冻融循环作用下,在不同的环境介质中,防水材料的断裂拉伸强度都有了明显的下降。在酸性介质中,材料的断裂拉伸强度在经历 4 次冻融循环后降低为 0.1MPa,拉断伸长率经历 53 次冻融循环后降低到 86.48%;在碱性介质中,材料的断裂拉伸强度在经历 28 次冻融循环后降低为 0.1MPa,拉断伸长率经历 53 次冻融循环后降低到 133.28%,表明酸性介质对材料拉伸性能影响较大。

(2) 冻融循环作用下,在不同的环境介质中,防水材料的拉断伸长率呈现出不同的变化趋势,在酸性介质中随冻融循环次数的增加先增大后减小,在碱性介质中随冻融循环次数的增加持续减小。

(3) 在酸性介质中,高温和低温环境对材料的拉断伸长率影响基本相同;在碱性介质中,高温环境对材料拉断伸长率的影响明显大于低温冻结,说明材料拉伸性能的下降主要受高温环境的影响。

(4) 高温环境对材料的断裂拉伸强度的影响比低温冻结大,且在酸性介质条件下的影响更大,说明喷膜防水材料的高温能力较差。

(5) 丙烯酸盐喷膜防水材料在 15 天后基本吸水饱和,60 天的吸水率为 43.5%,吸水至饱和的吸水率约为 43.9%。

(6) 通过对丙烯酸盐喷膜防水材料进行酸碱浸润和冻融循环条件下的耐久性试验可知,该材料在低温冰冻和碱性介质中耐久性较好,不建议在高温和酸性介质条件下使用。

参考文献:

[1] 关宝树. 隧道工程设计要点集[M]. 北京:人民交通出版社, 2003:479 (GUAN Baoshu. Key points of tunnel engineering design[M]. Beijing: China Communication Press, 2003:479 (in Chinese))

[2] 杨其新, 盛草樱, 刘东民. 丙烯酸喷膜防水材料的研究及其工程应用[J]. 新型建筑材料, 2002(6):1－4 (YANG Qixin, SHENG Caoying, LIU Dongmin. Research and engineering application of acrylic spray membrane waterproof material[J]. New Building Materials, 2002(6):1－4 (in Chinese))

[3] 高雪香, 杨其新, 马庆辉. 丙烯酸喷膜防水材料在隧道及地下工程施工中的适应性[J]. 新型建筑材料, 2006

(7)：22－24（GAO Xuexiang，YANG Qixin，MA Qinghui. The adaptability of acrylic spray film waterproof material in tunnel and underground engineering construction[J]. New Building Materials，2006(7)：22－24（in Chinese））

[4] 姜浩. 隧道及地下工程丙烯酸盐喷膜防水材料耐强碱腐蚀性性能研究[D]. 四川：西南交通大学，2014：11－27（JIANG Hao. Study on the corrosion resistance of acrylate spray membrane waterproof material to strong alkali in tunnel and underground engineering[D]. Sichuan：Southwest Jiaotong University，2014：11－27（in Chinese））

[5] 汪健. 单线铁路隧道防水工艺及材料耐久性研究[D]. 四川：西南交通大学，2016：56－65（WANG Jian. Study on waterproof technology and material durability of single-track railway tunnel[D]. Sichuan：Southwest Jiaotong University，2016：56－65（in Chinese））

[6] 郑尚峰，杨其新. 喷膜防水层在隧道及地下工程中施作厚度的研究[J]. 新型建筑材料，2008(8)：53－55（ZHENG Shangfeng，YANG Qixin. Study on the application thickness of spray-applied waterproof layer in tunnel and underground engineering[J]. New Building Materials，2008(8)：53－55（in Chinese））

[7] 常炳阳，杨其新，刘东民. 隧道及地下工程喷膜防水材料力学性能研究[J]. 中国建筑防水，2008(8)：15－19（CHANG Bingyang，YANG Qixin. Study on mechanical properties of spray film waterproof material in tunnel and underground engineering[J]. China Building Waterproofing，2008(8)：15－19（in Chinese））

[8] 常炳阳，杨其新. 丙烯酸盐喷膜防水材料在隧道力下的耐久性研究[J]. 新型建筑材料，2010，37(6)：74－76（CHANG Bingyang，YANG Qixin. Research on the durability of acrylate spray-on waterproof membrane under mechanical circumstance in tunnel[J]. New Building Materials，2010，37(6)：74－76（in Chinese））

[9] 杨其新，常炳阳，刘东民. 隧道力环境下防水膜防水性能损伤的试验研究[J]. 建筑材料学报，2010，13(4)：487－491（YANG Qixin，CHANG Bingyang，LIU Dongmin. Experimental research on waterproof performance damage of waterproof membrane under tunnel the mechanical circumstance in tunnel[J]. Journal of Building Materials，2010，13(4)：487－491（in Chinese））

[10] 杨其新，刘东民，盛草樱，等. 隧道及地下工程喷膜防水技术[J]. 中国建筑防水，2004(11)：16－19（YANG Qixin，LIU Dongmin，SHENG Caoying. Spray-filming technique for waterproofing of tunnel and underground works[J]. China Building Waterproofing，2004(11)：16－19（in Chinese））

[11] 杨其新，盛草樱，张晓峰. 侵蚀性介质对丙烯酸盐喷膜防水材料性能的影响[J]. 现代隧道技术，2008，45(6)：39－45（YANG Qixin，SHENG Caoying，ZHANG Xiaofeng. The effect of corrosive medium on the properties of acrylate spray film waterproof material[J]. Modern Tunnel Technology，2008，45(6)：39－45（in Chinese））

[12] 杨其新，张晓峰. 复合侵蚀性介质对丙烯酸盐喷膜防水材料的影响[J]. 新型建筑材料，2009，36(9)：51－55（YANG Qixin，ZHANG Xiaofeng. Influence of composite corrosive media on acrylate spray-applied waterproof membrane [J]. New Building Materials，2009，36(9)：51－55（in Chinese））

[13] 杨其新，王庆国，蒋雅君，等. 复杂地下水环境下喷膜防水材料损伤的 CT 试验[J]. 建筑材料学报，2014，17(5)：908－914（YANG Qixin，WANG Qingguo，JIANG Yajun，et al. Experiment of CT test of damage of spray membrane waterproof material in complicated groundwater environment[J]. Journal of Building Materials，2014，17(5)：908－914（in Chinese））

[14] 徐鹏. 基于 CT 技术的丙烯酸盐喷膜防水层寿命预测体系研究[D]. 四川：西南交通大学，2010：49－50（XU Peng. Research on prediction system for life of acrylatespray-applied waterproof membrane based on CT technology[D]. Sichuan：Southwest Jiaotong University，2010：49－50（in Chinese））

[15] GB 18173.1－2012，高分子防水材料[S]. 北京：中国标准出版社，2012（GB 18173.1－2012，Polymer water－proof materials[S]. Beijing：China Standards Press，2012（in Chinese））

[16] GB/T328.127－2007，建筑防水卷材试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2007（GB/T 328.127－2007，Test method for building waterproof roll[S]. Beijing：China Standards Press，2007（in Chinese））

Experimental analysis of durability of acrylate spray film waterproof materials under acid alkali wetting and freeze-thaw cycles

LI Zhe[1], ZHANG Ting-shun[1], YANG Jian-guo[2], SHE Hui-dong[1]

(1. Highway College, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Science Research Institute of the Ministry of transportation and transportation, Beijing 10029, China)

Abstract: The durable properties of acrylate spray membrane waterproof materials under the conditions of acid and alkali solution infiltration and freeze-thaw are practical problems which are difficult to avoid in engineering applications. In this work, acidic medium (0.2% H_2SO_4 solution) and alkaline medium (0.1% NaOH+saturated $Ca(OH)_2$ solution) are used. After saturation immersion and permafrost circulation, the variation law of water absorption, fracture tensile strength and tensile elongation of the material is studied. The experimental results show that the tensile elongation and the tensile strength of spray film waterproof materials decrease significantly, and the influence of acid medium on the tensile properties of materials is greater than that of alkaline medium. The materials have strong cold resistance and poor ability to withstand at high temperature. It is shown that the water resistant materials of acrylate spray film have good durability in situations of cold freezing and alkaline medium.

Keywords: acrylate; spray membrane waterproof material; acidic and alkaline medium; freeze-thaw cycle; tensile property; hygroscopicity