文章编号: 1008-1542(2005)02-0114-04

聚苯乙烯磺酸钠对水泥净浆性能的影响

罗青枝, 王德松, 朱学旺, 李发堂, 安　静, 马旭辉

(河北科技大学 理学院, 河北石家庄　050018)

摘　要: 以废弃的聚苯乙烯为原料制备聚苯乙烯磺酸钠(SPS), 考察了 SPS 对水泥净浆性能的影响。结果表明: 向水泥基体中加入微量(例如水泥质量的 10^{-5}%) 的 SPS, 水泥净浆的吸水率和化学结合水量减小, 抗压强度、抗折强度和冲击强度增大; 随着 SPS 掺量的增大, 水泥净浆的吸水率和化学结合水量进一步减小, 抗压强度、抗折强度和冲击强度进一步提高; 但 SPS 掺量超过水泥质量的 10^{-3}% 后, 水泥净浆的吸水率略有增大, 抗压强度、抗折强度和冲击强度略有降低; SPS 的相对分子质量和磺化度对水泥净浆的性能几乎没有影响。

关键词: 聚苯乙烯; 磺化反应; 水泥; 水泥净浆; 理化性能

中图分类号: TU528.042　　文献标识码: A

Effect of poly(sodium styrenesulfonate) on cement paste properties

LUO Qing-zhi, WANG De-song, ZHU Xue-wang, LI Fa-tang, AN Jing, MA Xu-hui

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Poly(sodium styrenesulfonate) (SPS) is prepared from the waste polystyrene by sulfonation with sulfuric acid as sulfonation agent. The effect of SPS on the cement paste properties has been studied. The result shows that the addition of SPS into cement pastes can decrease their water absorption and chemically combine water content, and increase their compressive strength, bending strength and impact strength. The water absorption and chemically combined water content continually decrease, and the compressive strength, bending strength and impact strength continually increase as SPS content increases. But the water absorption slightly increase and the compressive strength, bending strength and impact strength slightly decrease when the SPS contents exceed 10^{-3}% of the cement mass. The molecular weight and sulfonation degree of SPS have little effect on the cement paste properties.

Key words: polystyrene; sulfonation; cement; cement paste; property

聚合物水泥材料具有强度高、韧性好、耐冻融、寿命长等诸多优点, 近年来成为材料科学研究的热点领域。目前, 聚合物水泥材料所采用的聚合物主要是聚合物胶乳或聚乙烯醇等普通聚合物品种, 而对含有功能性基团的功能聚合物涉及较少[1]。笔者曾经研究了含有阳离子性功能基团的聚丙烯酰胺对水泥材料性能的影响, 发现微量(例如水泥质量的 10^{-5}%) 的阳离子性聚丙烯酰胺就能明显改善水泥材料的性能[2,3]。但是, 水泥材料添加剂大都属阴离子性[4,5], 阳离子性聚丙烯酰胺与阴离子性添加剂相容性差, 限制了其推广应用。废旧聚苯乙烯泡沫塑料制备涂料的研究曾有报道[6]。本文以废弃的聚苯乙烯泡沫塑料为主要原料, 经过精制、磺化、中和等步骤制备阴离子性的聚苯乙烯磺酸钠(SPS), 考察微量的 SPS 对水泥净浆性能的影响, 为废旧聚苯乙烯的回收利用和高性能聚合物水泥材料的制备提供理论指导。

收稿日期: 2004-12-01; 责任编辑: 陈玉堂

基金项目: 河北省博士基金资助项目(00547001D-1); 河北省教育厅科研基金资助项目(2001227)

作者简介: 罗青枝(1966-), 女, 河北灵寿人, 副教授, 主要从事功能聚合物的合成与应用和混凝土外加剂方面的研究。

1　实　验

1.1　实验原料

聚苯乙烯: 将废弃的聚苯乙烯泡沫塑料溶解于甲苯中, 过滤, 滤液倒入大量的甲醇中, 静置过夜, 再过滤, 将沉淀物置于烘箱中干燥至恒重, 保存在干燥器备用; 将精制后的聚苯乙烯溶解于甲苯中, 加入一定量的过氧化二苯甲酰, 升温至 80 ℃进行聚苯乙烯降解反应, 控制降解反应时间, 可以得到不同相对分子质量的聚苯乙烯。

水泥: 鹿牌 P. O 42. 5, 石家庄水泥厂。

浓硫酸(质量分数为 98%) , 硫酸银, 丙酮, 氯仿, 氢氧化钠均为分析纯, 北京化学试剂公司。

水: 溶液配制用水为蒸馏水, 水泥净浆样品制备用水为普通自来水。

1.2　聚苯乙烯磺化反应和聚苯乙烯磺酸钠的制备

在三口反应瓶中加入 10 g 精制的聚苯乙烯和 0. 02 g 硫酸银, 在搅拌条件下逐滴加入 100 g 浓硫酸, 反应温度控制在 80 ℃, 通过反应时间控制聚苯乙烯的磺化度。反应完毕, 用大量的丙酮/ 氯仿混合溶剂(体积比为 1/ 1) 沉淀聚苯乙烯磺化产物, 过滤, 再充分洗涤, 真空干燥至恒重, 保存于干燥器中备用。

采用氢氧化钠水溶液滴定法测定聚苯乙烯磺化产物的磺化度(x(SPS)) 。

采用氢氧化钠水溶液中和聚苯乙烯磺化产物得到聚苯乙烯磺酸钠(SPS) 水溶液备用。

1.3　水泥净浆样品的制备与养护

参照 GB/ T 17671- 1999 制备与养护水泥净浆样品, 然后进行性能测试。

水泥净浆样品的水灰质量比值为 0. 35。抗压强度和抗折强度实验样品的尺寸为 40 mm × 40 mm × 160 mm, 冲击强度实验样品的尺寸为 15 mm × 18 mm × 16 mm。

1.4　水泥净浆样品性能的测试

1) 抗压强度和抗折强度　参照 GB/ T 17671- 1999, 分别采用 NYL-300 型压力实验机和 KZY5000-1 型电动抗折实验机测定水泥净浆样品的抗压强度和抗折强度。

2) 冲击强度　采用 Charpy XCJ-50 型简支梁冲击实验仪测定水泥净浆样品的冲击强度。

3) 吸水率　参照 GB 7019- 86 测定水泥净浆样品的吸水率。

4) 凝结时间　参照 GB 1346- 2001 测定水泥净浆的凝结时间。

5) 化学结合水量　将水灰质量比值为 0. 35 的水泥净浆倒入内壁涂有凡士林的小瓶中, 在标准养护箱中养护至龄期后取出, 打碎小瓶, 取样品中间部位的部分样品, 用无水乙醇研磨至全部通过 0. 08 mm 方孔筛, 再分别用无水乙醇和乙醚充分洗涤、过滤, 置于 50 ℃烘箱中干燥 3 h, 于室温真空干燥箱中干燥 24 h。干燥后的粉末准确称量, 置于已煅烧至恒重的瓷坩埚中在高温炉中煅烧至 950 ℃并保温 20 min, 反复煅烧至恒重。最后根据样品质量损失及新鲜水泥烧失量计算水泥净浆的化学结合水量。

2　实验结果与讨论

2.1　SPS 对水泥净浆凝结时间的影响

表 1 结果表明, 向水泥净浆中加入微量的 SPS 后, 水泥净浆的初凝时间和终凝时间延长; 随着 SPS 掺量(即 SPS 与水泥的质量比) 的增大, 水泥净浆的初凝时间和终凝时间进一步延长, 表明 SPS 对水泥净浆具有一定的缓凝作用。

表 1　SPS 对水泥净浆凝结时间的影响

Tab. 1　Effect of SPS on set time of cement pastes

SPS 掺量/ %	初凝时间/ min	终凝时间/ min
0	132	220
10^{-6}	135	221
10^{-5}	139	230
10^{-4}	144	236
10^{-3}	148	245
10^{-2}	150	248

SPS 相对分子质量为 21 万; x(SPS) 为 82. 0%; 水泥净浆水灰质量比值为 0. 28

表 2　SPS 对水泥净浆吸水率的影响

Tab. 2　Effect of SPS on water absorption of cement pastes　%

SPS 掺量	3 d 吸水率	28 d 吸水率
0	10. 36(100)	7. 59(100)
10^{-6}	10. 79(104)	7. 45(98. 0)
10^{-5}	10. 38(100)	7. 31(96. 2)
10^{-4}	10. 16(98. 2)	7. 29(96. 0)
10^{-3}	9. 64(93. 1)	6. 98(92. 0)
10^{-2}	9. 81(94. 6)	7. 31(96. 3)

SPS 相对分子质量为 21 万; x(SPS) 为 82. 0%; 括号中的数字为吸水率相对百分数; 水泥净浆水灰质量比值为 0. 35

2.2 SPS 对水泥净浆吸水率的影响

水泥净浆吸水率的大小在一定程度上反映其密实度的大小。由表 2 可以发现, 加入 SPS 后, 水泥净浆吸水率减小, 28 d(养护时间) 水泥净浆样品吸水率减小得更为明显, 这表明SPS 有利于水泥净浆密实度的提高; 随着 SPS 掺量的增大, 水泥净浆吸水率进一步减小, 但 SPS 掺量超过 10^{-3}% 后水泥净浆吸水率开始增大, 这可能是由于 SPS 掺量较大时, 新拌水泥净浆的稠度增大, 流动度减小, 导致水泥净浆的密实度减小。

2.3 SPS 对水泥净浆 ***w***(化学结合水)的影响

水泥净浆化学结合水量的大小直接反映了其水化程度。由表 3 可以发现, 向水泥基体中加入微量的 SPS, 水泥净浆的化学结合水量明显减小, 并且随着 SPS 掺量的增大而进一步减小, 表明 SPS 对水泥净浆有一定的缓凝作用。这一实验结论与 2.1 相同。

表 3 SPS 对水泥净浆 w(化学结合水)的影响

Tab.3 Effect of SPS on chemically combined water content of cement pastes %

SPS 掺量	w(化学结合水, 3 d)	w(化学结合水, 28 d)
0	11.22(100)	16.02(100)
10^{-6}	10.92(97.3)	15.86(99.0)
10^{-5}	10.45(93.1)	15.72(98.1)
10^{-4}	10.22(91.1)	15.56(97.1)
10^{-3}	10.14(90.4)	15.25(95.2)
10^{-2}	9.96(88.8)	14.96(93.4)

SPS 的相对分子质量为 21 万; x(SPS) 为 82.0%; 括号中的数字为 w(化学结合水) 的相对百分数; 水泥净浆水灰质量比值为 0.35

表 4 SPS 对水泥净浆抗压强度的影响

Tab.4 Effect of SPS on compressive strength of cement pastes

SPS 掺量	抗压强度(3 d)/MPa	抗压强度(28 d)/MPa
0	35.7(100)	58.0(100)
10^{-6}	31.5(88.2)	59.7(103)
10^{-5}	34.4(96.3)	63.1(109)
10^{-4}	37.4(105)	68.4(118)
10^{-3}	40.6(114)	76.5(132)
10^{-2}	36.1(101)	63.9(110)

SPS 的相对分子质量为 21 万; x(SPS)为 82.0%; 括号中的数字为抗压强度相对百分数, 水泥净浆水灰质量比值为 0.35

2.4 SPS 对水泥净浆抗压强度的影响

表 4 结果表明: 1) 对于 28 d 水泥净浆样品, SPS 能够改善样品的抗压强度, 并且样品抗压强度随着 SPS 掺量的增大而进一步增大; 2) 加入微量 SPS 后, 3 d 水泥净浆样品的抗压强度首先减小, 然后增大; 3) 不论是 28 d 水泥净浆样品还是 3 d 水泥净浆样品, 当 SPS 掺量超过 10^{-3}% 后, 水泥净浆样品抗压强度开始降低。这是由于: 微量 SPS 能够增大水泥净浆样品的密实度, 进而提高其抗压强度; SPS 掺量增大, 水泥净浆样品的密实度增大, 样品抗压强度提高; 当 SPS 掺量超过水泥质量的 10^{-3}% 后, 新拌水泥净浆的流动度减小, 密实度降低, 从而使样品的抗压强度降低。对于 SPS 掺量较低的 3 d 水泥净浆样品, 由于养护时间短, SPS 对水泥净浆的缓凝起着主导作用, 因此导致其抗压强度降低。

2.5 SPS 对水泥净浆抗折强度的影响

由表 5 可以看出, 微量的 SPS 能够提高水泥净浆样品的抗折强度, 3 d 样品的抗折强度提高得更为明显; 随着 SPS 掺量的增大, 水泥净浆样品的抗折强度增大。

2.6 SPS 对水泥净浆冲击强度的影响

与 SPS 对水泥净浆样品抗压强度的影响规律几乎相同, 加入微量 SPS 后 3 d 样品的冲击强度先减小后增大; 28 d 样品的冲击强度一直增大, 但 SPS 掺量超过 10^{-3}% 后, 2 种样品的冲击强度都略有降低(表 6), 其可能的原因与 2.4 相似。

表 5 SPS 对水泥净浆抗折强度的影响

Tab.5 Effect of SPS on bending strength of cement pastes

SPS 掺量/%	抗折强度(3 d)/MPa	抗折强度(28 d)/MPa
0	7.88(100)	9.97(100)
10^{-6}	8.03(102)	10.06(101)
10^{-5}	8.50(108)	10.47(105)
10^{-4}	9.15(116)	10.65(107)
10^{-3}	9.93(126)	10.58(106)
10^{-2}	10.08(128)	10.34(104)

SPS 的相对分子质量为 21 万; x(SPS) 为 82.0%; 括号中的数字为抗折强度相对百分数; 水泥净浆水灰质量比值为 0.35

表 6 SPS 对水泥净浆冲击强度的影响

Tab.6 Effect of SPS on impact strength of cement pastes

SPS 掺量/%	冲击强度(3 d)/($kJ \cdot m^{-2}$)	冲击强度(28 d)/($kJ \cdot m^{-2}$)
0	2.26(100)	2.35(100)
10^{-6}	2.12(93.8)	2.43(103)
10^{-5}	2.38(105)	2.56(109)
10^{-4}	2.45(108)	2.65(113)
10^{-3}	2.54(112)	2.70(115)
10^{-2}	2.48(110)	2.63(112)

SPS 的相对分子质量为 21 万; x(SPS)为 82.0%; 括号中的数字为冲击强度相对百分数; 水泥净浆水灰质量比值为 0.35

2.7 SPS 的相对分子质量对水泥净浆性能的影响

本实验考察了磺化度相近而分子质量不同的 SPS(相对分子质量分别为 12 万, 17 万, 21 万和 27 万)对 28 d 水泥净浆样品性能的影响, 结果列于表 7。可以发现, 在所考察的相对分子质量范围内, SPS 的相对分子质量对水泥净浆的抗压强度、抗折强度、冲击强度和吸水率几乎没有影响。

表 7　SPS 的相对分子质量对水泥净浆性能的影响

Tab. 7　Effect of SPS molecular weight on properties of cement pastes

SPS 的相对分子质量	x(SPS)/%	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	冲击强度/(kJ·m^{-2})	吸水率/%
12 万	79.5	78.0	9.72	2.58	9.84
17 万	83.2	75.4	9.67	2.64	9.66
21 万	82.0	76.5	9.93	2.70	9.64
27 万	80.8	77.2	9.84	2.60	9.78

SPS 掺量为水泥质量的 10^{-3}%; 水泥净浆水灰质量比值为 0.35; 养护时间为 28 d

2.8 SPS 磺化度对水泥净浆性能的影响

SPS 磺化度对 28 d 水泥净浆样品性能影响的实验结果列于表 8。可以发现, 在所考察的磺化度范围内, x(SPS)对水泥净浆的抗压强度、抗折强度、冲击强度和吸水率影响很小。

表 8　SPS 的磺化度对水泥净浆性能的影响

Tab. 8　Effect of SPS sulfonation degree on properties of cement pastes

x(SPS)/%	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	冲击强度/(kJ·m^{-2})	吸水率/%
69.5	76.0	9.76	2.68	9.64
75.8	77.4	9.63	2.54	9.56
82.0	76.5	9.93	2.70	9.64
85.6	75.2	9.94	2.66	9.68

SPS 的相对分子质量为 21 万; SPS 掺量为水泥质量的 10^{-3}%; 水泥净浆水灰质量比值为 0.35; 养护时间为 28 d

3　结　论

SPS 对水泥净浆具有一定的缓凝作用。向水泥基体中加入微量的 SPS, 水泥净浆的吸水率和化学结合水量减小, 抗压强度、抗折强度和冲击强度增大; 随着 SPS 掺量的增大, 水泥净浆的吸水率和化学结合水量进一步减小, 抗压强度、抗折强度和冲击强度进一步提高; 但 SPS 掺量超过 10^{-3}% 后, 水泥净浆的吸水率略有增大, 抗压强度、抗折强度和冲击强度略有降低; SPS 的相对分子质量和磺化度对水泥净浆的性能几乎没有影响。

参考文献:

[1] 李虎军, 王　琪. 水溶性聚合物改性水泥的研究[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(1): 16-22.
[2] 王德松, 罗青枝, 李发堂, 等. 微量聚合物对水泥砂浆性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2002, (1): 31-32.
[3] 王德松, 罗青枝, 李发堂, 等. 阳离子性聚丙烯酰胺对水泥净浆性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2002, (1): 15-16.
[4] 罗青枝, 李雪艳, 王德松, 等. PVA 接枝纤维增强水泥材料的研究[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(2): 31-35
[5] 李发堂, 罗青枝, 李雪艳, 等. 影响新型贝利特水泥性能因素的探讨[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(2): 91-95
[6] 卢义和, 史　颖, 宫素芝, 等. 废聚苯乙烯泡沫塑料制备涂料的研究[J]. 河北工业科技, 1998, 15(2): 23-24