

一种新型抗折调节材料的合成及性能研究

王文平*, 江腾飞, 赵怀华

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:在对粉煤灰进行表面功能化(主要包括表面羟基化、偶联 KH-570)的基础上,以聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯(MPA)为聚合改性单体,过硫酸铵(APS)为引发剂,合成聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯改性粉煤灰。研究表明,改性后的粉煤灰工作性能较好,28 d 抗压强度提高4%~8%,28 d 抗折强度提高5%~12%,当改性粉煤灰质量占胶凝材料质量为15%时,抗压及抗折强度达到最大。

关键词:粉煤灰;聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯;水泥基复合材料;抗折强度

中图分类号:0636.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0118-03

Synthesis and properties of a new material for regulating the flexural strength

WANG Wen-ping*, JIANG Teng-fei, ZHAO Huai-hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The methoxypolyethylene glycol acrylate (MPA) modified fly ash is prepared through surface function of fly ash (mainly including surface hydroxylation and being treated with KH-570 coupling agent). The results show that the new modified fly ash has better field performance. The compressive strength and flexural strength of 28 days are increased by 4% - 8% and 5% - 12%, respectively. At the same time, the maximum compressive strength and flexural strength can be achieved when the new modified fly ash is 15% of cementing materials.

Key words: fly ash; MPA; cement based composite materials; flexural strength

近几十年来,水泥基复合材料各方面性能得到很大提高,但仍存在以下缺陷:第一,与抗压强度相比,抗折强度仍然较低;第二,抗疲劳性未得到明显提高^[1]。针对这些缺陷,目前的解决方法有纤维增强法^[2-3]、聚合物浸渍法^[4-6]等,这在一定程度上改善了水泥基复合材料的性能,但其价格昂贵、施工不便,且没有从根本上解决水泥基复合材料过渡区相界面作用力问题。研究表明,骨料与水化胶凝材料之间的过渡区是水泥基复合材料整个结构的薄弱环节,过渡区存在的应力集中、收缩应力和较低的相界面作用力是影响水泥基复合材料性能的主要原因,改善过渡区的组成结构是提高水泥基复合材料性能的重要途径^[7-8]。笔者通过在粉煤灰表面进行接枝聚合,增加其表面活性组分,使水泥基矿物细粉料分散性能提升,提高混凝土拌合物浆体丰富程度,改善混凝土拌合物的流动性;通过晶格畸变作用,水化反应加快,使二次水化反应更加充分,增加凝胶产物数量,形成胶状膜层,改善混凝土界面粘结结构性质,从而提高水泥基复合材料的综合性能。

1 实验

1.1 原料试剂及设备仪器

3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570),分析纯;对苯二酚,分析纯;过硫酸铵(APS),分析纯;聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯(MPA),工业级;水泥,P.O 42.5;粉煤灰,I级;聚羧酸系高性能减水剂,标准型。

集热式恒温磁力搅拌器,DF-1型;高速离心机,TGL-16C型;低速离心机,800-B型;水泥净浆搅拌机,NJ-160型;水泥胶砂搅拌机,JJ-5型;水泥胶砂流动度测定仪,NLD-3型;压力试验机,TYE-2000B型;微机液压万能试验机,WEW-300B型。

1.2 合成工艺

1.2.1 粉煤灰的表面羟基化

配制20%的氢氧化钠溶液50 mL,将50 g粉煤灰缓慢倒入其中,搅拌12 h,减压抽滤,用蒸馏水洗涤直至中性或弱碱性,得到碱处理粉煤灰。配置10%的稀硫酸50 mL,将碱处理粉煤灰缓慢倒入其中,搅拌6 h,减压抽滤,用蒸馏水洗涤至中性或弱酸

性。真空干燥,即得到羟化粉煤灰。

1.2.2 粉煤灰的偶联改性

在 100 mL 单口烧瓶中依次按配比加入羟化粉煤灰、对苯二酚、甲苯、KH-570,搅拌均匀后加热到适当温度,反应 12 h,冷却至室温。低速离心分离,并用甲苯洗涤;重复上述步骤 2 次。真空干燥,即得偶联粉煤灰。

1.2.3 粉煤灰的接枝改性

将 5 g 偶联粉煤灰溶于 10 mL 水后放置于 100 mL 三口烧瓶中,分别用 2 个恒压滴液漏斗同时滴加配制的 MPA 水溶液(5 g MPA, 20 mL 水)及引发剂 APS 水溶液(0.5 g APS, 20 mL 水),控制滴加时间为 3~4 h,温度为 70℃,滴加完毕后再反应 3~4 h。低速离心分离,并用蒸馏水洗涤;重复上述步骤 2 次。干燥后,即得 MPA 改性粉煤灰。

MPA 改性粉煤灰合成机理如图 1 所示。

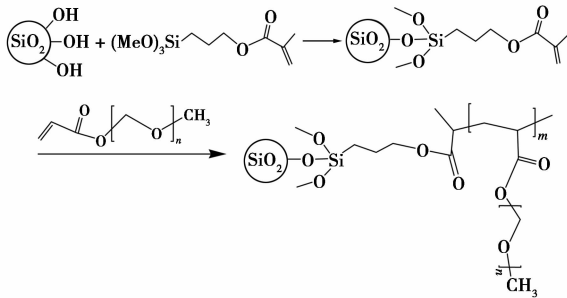


图 1 MPA 改性粉煤灰合成机理

1.3 结构表征与性能测试

红外吸收光谱测试(FT-IR)、热失重分析(TG);水泥净浆流动度及胶砂流动度根据 GB 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试;混凝土工作性能根据 GB/T 50080—2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》测试;混凝土抗压及抗折强度根据 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》测试。

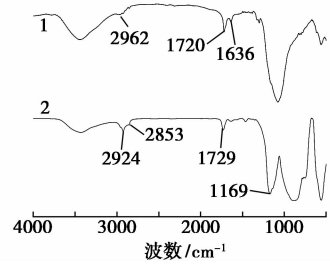
2 结果与讨论

2.1 FT-IR 谱图分析

MPA 改性粉煤灰的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

由图 2 中谱线 1 可知,1 720 cm^{-1} 处为酯基 C=O 伸缩振动峰,1 636 cm^{-1} 处为 C=C 伸缩振动峰和 2 962 cm^{-1} 处为 C-H 伸缩振动峰,均为 KH-570 的特征峰^[9],说明 KH-570 成功偶联至粉煤灰表面。由图 2 中谱线 2 可知,酯基 C=O 伸缩振动峰有明显位移,并且 1 636 cm^{-1} 处的 C=C 伸缩振动峰明

显减弱,说明有大量偶联粉煤灰上的 C=C 和 MPA 大单体上的 C=C 发生了聚合反应,由此说明 MPA 已成功接枝至偶联粉煤灰表面^[10]。



1—FA + KH570; 2—FA + KH570 + MPA

图 2 MPA 改性粉煤灰的 FT-IR 谱图

2.2 TG 谱图分析

MPA 改性粉煤灰的 TG 谱图如图 3 所示。

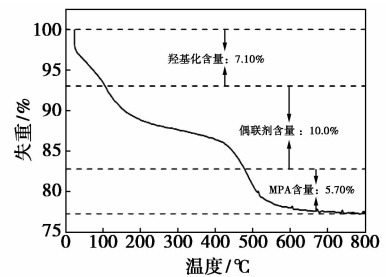
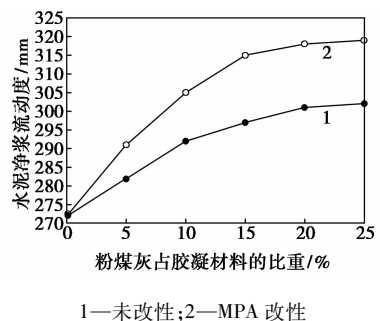


图 3 MPA 改性粉煤灰的 TG 谱图

从图 3 中可以看出,在温度升高至 110℃ 时,其热失重为 7.10%,该部分是由于脱羟基导致的热失重;温度升高至 480℃ 时,热失重差值为 10.0%,这是由于粉煤灰表面偶联的硅烷偶联剂高温脱去所致;温度升高至 800℃ 时,热失重差值为 5.70%,热失重是因为粉煤灰表面接枝的 MPA 脱去。TG 数据进一步证明 FT-IR 的检测结果, KH-570 成功偶联至粉煤灰表面, MPA 成功接枝至偶联粉煤灰表面。

2.3 水泥净浆流动度实验

在胶凝材料为 300 g,水胶比为 0.29,减水剂掺量为 0.5%,MPA 改性与未改性粉煤灰净浆流动度对比结果如图 4 所示。



1—未改性; 2—MPA 改性

图 4 MPA 改性与未改性粉煤灰净浆流动度对比

从图 4 中可以看出,MPA 改性粉煤灰较未改性粉煤灰的净浆流动度提升 3% ~ 6%,这说明 MPA 改性粉煤灰的适应性较好。这是因为,在保持减水剂掺量和用水量不变的前提下,粉煤灰表面存在的 MPA 大分子发挥表面活性作用,从而在一定程度上增加浆体的流动性。试验同时表明,当 MPA 改性粉煤灰质量占胶凝材料质量为 20% 时,这种效果达到最佳。

2.4 水泥胶砂流动度实验

在胶凝材料为 450 g,标准砂为 1350 g,水胶比为 0.50 时,MPA 改性与未改性粉煤灰胶砂流动度对比结果如图 5 所示。

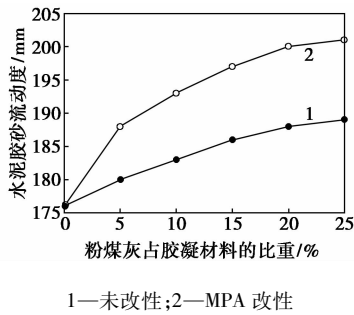


图 5 MPA 改性与未改性粉煤灰胶砂流动度对比

从图 5 中可以看出,MPA 改性粉煤灰较未改性粉煤灰的胶砂流动度提升 4% ~ 6%,这说明 MPA 改性粉煤灰的适应性较好。这是因为在保持用水量不变的前提下,粉煤灰表面存在的 MPA 大分子发挥表面活性作用,从而在一定程度上增加砂浆的流动性。试验同时表明,当 MPA 改性粉煤灰质量占胶凝材料质量为 20% 时,这种效果达到最佳。

2.5 混凝土工作性能及抗压、抗折试验

MPA 改性与未改性粉煤灰混凝土工作性能及抗压抗折强度如表 1 所示。

表 1 MPA 改性与未改性粉煤灰混凝土工作性能及抗压抗折强度

编 号	配合比情况/(kg·m ⁻³)				工作性能/mm				28 d 强度/MPa		
	水泥	未改性	改性	减水剂	水	坍落度	扩展度	抗压	抗折	抗压	抗折
1	490	0	0	4.9	152	180	480	60.5	6.75		
2	466	24	0	4.9	152	185	490	61.9	6.79		
3	466	49	0	4.9	152	190	500	62.8	6.84		
4	441	73	0	4.9	152	200	505	64.0	6.83		
5	441	98	0	4.9	152	195	500	62.8	6.81		
6	417	0	24	4.9	152	195	510	64.9	7.13		
7	417	0	49	4.9	152	205	520	66.7	7.49		
8	392	0	73	4.9	152	210	540	69.3	7.63		
9	392	0	98	4.9	152	200	510	65.1	7.32		

从表 1 中可以看出,掺加 MPA 改性粉煤灰的混凝土在工作性能上得到提升,28 d 抗压强度增幅为

4% ~ 8%,28 d 抗折强度增幅为 5% ~ 12%。当 MPA 改性粉煤灰质量占胶凝材料质量为 15% 时,抗压及抗折强度到达峰值,即此时为最佳掺量。一方面由于改性粉煤灰的二次水化发挥了作用,水化反应生成的凝胶改善了混凝土的界面结构,增强了界面粘结力;另一方面改性粉煤灰颗粒均匀分散在水泥浆体的连续相内,改性粉煤灰颗粒水化失水后成为胶状膜层,分布在硬化混凝土中,填充了硬化混凝土中的缺陷和微裂缝,这些胶状膜层具有较高的抗拉强度和变形能力。总之改性粉煤灰改善了混凝土骨料-凝胶界面粘结结构,从而使混凝土抗折强度得到提高。

3 结语

(1) 成功合成了 MPA 改性的粉煤灰。

(2) 改性的粉煤灰工作性能好,掺入混凝土中,使混凝土 28 d 抗压强度提升 4% ~ 8%,28 d 抗折强度提升 5% ~ 12%,最佳掺量为胶凝材料质量的 15%。试验结果表明,改性粉煤灰能改善过渡区相界面作用力问题。改性粉煤灰的原材料来源丰富,改性后的粉煤灰具有良好的性价比和市场竞争能力。

参考文献

- [1] 刘数华,方坤河.降低高强混凝土脆性的试验研究[J]. 建筑材料学报,2005,8(2):150-153.
- [2] Peled A, Jones J, Shah S P. Effect of matrix modification on durability of glass fiber reinforced cement composites [J]. Materials and Structures, 2005, 38:163-171.
- [3] 杨宇林. 纤维混凝土复合材料耐久性能研究综述[J]. 混凝土, 2012, 2:78-85.
- [4] Nikhilesh Bishoyee, Anshuman Dash, Anshuman Mishra. A grey-based taguchi approach for characterization of erosive wear phenomenon of glass-polyester fly ash filled composites [J]. J Polym Environ, 2010, 18:177-187.
- [5] 王海永, 修湖, 高登攀. 聚合物改性混凝土的现状与展望[J]. 水泥与混凝土, 2002, 2:31-34.
- [6] 龚兴厚, 潘玲, 吴崇刚. 聚合物/量子点纳米复合材料的制备 [J]. 化学通报, 2015, 78(1):4-9.
- [7] Alonso M M, Palacios M, Puertas F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes [J]. Cem Concr Compos, 2013, 35:151-162.
- [8] 钟世云, 王培铭. 聚合物改性砂浆和混凝土的微观形貌[J]. 建筑材料学报, 2004, 2:168-172.
- [9] 王玉玉, 张苏明, 兰玉顺, 等. KH-570 表面改性超细 SiO₂ 的研究 [J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2010, 37(5):30-34.
- [10] 郭睿, 赵艳艳, 来肖, 等. 聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯的制备与表征 [J]. 陕西科技大学学报, 2010, 28(6):31-34. ■