

文章编号:1007-9629(2011)06-

HEMC对水泥浆早期水化产物形成历程的影响

马保国, 欧志华, 蹇守卫, 徐如林

(武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为了探讨纤维素醚与水泥浆之间在水化早期的相互作用,通过傅立叶变换红外光谱分析和热分析方法研究了HEMC(羟乙基甲基纤维素醚)对水泥浆前24 h主要水化产物形成历程的影响。结果表明:HEMC延迟了钙矾石、C-S-H凝胶和CH(氢氧化钙)的形成,延缓了水化产物中水分子由吸附态向结晶态的转化;HEMC对不同水化产物的延迟能力不同,对CH的延迟能力最强,对钙矾石和C-S-H的延迟能力较弱。在前24 h中,HEMC没有导致水泥浆生成新的物相。

关键词: 纤维素醚; 水泥; 水化; 红外光谱; 热分析

中图分类号: TU 528.01

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Influence of HEMC on the Formation Process of Hydration Products in Cement Pastes at Early Ages

MA Bao-guo, OU Zhi-hua, JIAN Shou-wei, XU Ru-lin

(Key Laboratory for Silicate Materials Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: For studying the interaction between cellulose ethers and cement pastes at early ages, FTIR spectra and thermal analysis were performed to investigate the influence of HEMC (hydroxyethylmethyl cellulose) on the formation process of major hydration products in cement pastes at first 24 h. The results indicate that the HEMC prolongs the formation of ettringite, C-S-H gels and CH (calcium hydroxide), and retards the transformation of absorbed water to crystal water in hydration products. Moreover, the retardation capacity of HEMC is different for different hydration products, in which the strongest is for CH and weaker is for ettringite and C-S-H gels. No new products are detected in cement pastes modified by HEMC compared to neat cement pastes.

Key words: cellulose ethers; cement; hydration; FTIR; thermal analysis

纤维素醚(cellulose ether)几乎成为商品砂浆中必不可少的组分。纤维素醚具有优良的保水能力,能够阻止湿砂浆中水分过早蒸发或被基层吸收,从而保证水泥能够充分水化;纤维素醚具有显著的增稠效果,能够增加湿砂浆与基层的黏结能力,提高砂浆的抗垂挂能力,广泛用于抹面砂浆和外墙外保温、瓷砖黏结砂浆中;纤维素醚的增稠效果还可以增加新拌水泥基材料的匀质性和抗分散能力,使之可用

于纤维混凝土、泵送混凝土、水下混凝土和自密实混凝土中。用于砂浆或混凝土中的纤维素醚通常包括甲基纤维素醚(MC)、羟乙基纤维素醚(HEC)、羟乙基甲基纤维素醚(HEMC)和羟丙基甲基纤维素醚(HPMC)等。

纤维素醚也常常导致水泥水化延迟^[1-4],这增加了砂浆的可操作时间,但可能影响施工进度。为了了解纤维素醚导致水泥水化延迟的机制,有必要研究

收稿日期:2010-08-23; 修订日期:2010-10-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50902107);国家“973”重点基础研究发展计划项目(2009CB623201);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2010-IV-078)

第一作者:马保国(1957—),男,河南开封人,武汉理工大学教授,博士生导师,博士。E-mail: mbgjob@163.com

纤维素醚与水泥浆之间的相互作用. 曾有研究者研究了纤维素醚对水泥水化产物的影响,如:Singh 等^[5]研究了 HEC-水泥体系的水化产物,并发现了新物质生成;Knapen 等^[6]发现 HEMC 和 MC 导致水泥浆在早期生成新物质,但随后消失;张国防等^[7]的研究则表明 HEMC 没有导致水泥浆中新的晶相生成,但影响到了水泥浆体水化产物 C-S-H 凝胶中硅氧四面体的聚合状态,使得水泥浆体水化产物 C-S-H 凝胶中的硅氧四面体由一聚合态向一聚合态和二聚合态共存转变. 显然,这些研究的结果不尽相同. 由于水泥水化早期(0~24 h)原材料之间的相互作用非常重要,本文拟通过傅立叶变换红外光谱分

析和热分析方法研究 HEMC 对水泥浆早期水化产物形成历程的影响,以进一步阐述纤维素醚与水泥浆之间的作用机理. 为便于比较,同时也研究纯水泥浆水化产物的形成历程.

1 试验

1.1 原材料

水泥:华新水泥股份有限公司 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥,其化学组成和相组成分别如表 1,2 所示,其中化学组成由波长色散型 X 射线荧光光谱仪 (AXIOS advanced 型,荷兰 PANalytical 公司)测得,相组成则通过 Bogue 方法估算而得^[8].

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition(by mass) of cement

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SrO	ZrO ₂	Cl	IL
60.45	20.39	4.92	3.01	2.64	3.27	0.46	0.14	0.28	0.12	0.21	0.10	0.04	0.03	3.70

表 2 水泥的相组成

Table 2 Phase composition(by mass) of cement

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum
53.72	17.94	7.95	9.16	4.49

采用日本 Rigaku 公司 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪(铜靶 K_{α} 射线,石墨单色器)测得水泥的 XRD 图谱,见图 1. 经软件 JADE 5.0 分析可知,水泥原材料中除了含有 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 和石膏外,还含有碳酸钙. C₃A 和 C₄AF 因峰的强度低(含量少)而未在图 1 中标出.

混合后,再加入拌和水并搅拌均匀. 聚灰比(质量比)为 0.6%,水灰比(质量比)为 0.35. 制作好的水泥浆存放在密封容器中,在 20℃下养护至规定龄期,然后从水泥浆中部取出试样,放入无水乙醇中,压碎并磨细. 检测之前,将样品从无水乙醇中取出,在研钵中磨细,且磨至乙醇全部挥发.

傅立叶变换红外光谱分析. 将样品与 KBr 混合均匀后压成小圆片,然后采用美国 Thermo Nicolet 公司 Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析,扫描频率为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4.0 cm⁻¹,扫描 64 次.

热分析. 采用德国 Netzsch 公司 STA 449C 型热分析仪同时进行 TG 分析和 DSC 分析. 样品在 N₂(50 mL/min)保护下,从室温加热至 1 000℃,加热速率为 10℃/min.

2 试验结果

2.1 红外光谱

纯水泥浆和 HEMC 改性水泥浆水化 24 h 内的红外光谱如图 2 所示,其中,未水化水泥的主要吸收峰包括:920 cm⁻¹和 526 cm⁻¹处的硅酸盐 Si—O 振动峰;1 120 cm⁻¹和 1 140 cm⁻¹处的硫酸盐 S—O 振动峰;3 100~3 700 cm⁻¹之间的强宽峰和 1 620 cm⁻¹处的水分子弯曲振动峰^[8]. 随着水化的发展,这些峰的位置发生改变. 钙矾石开始形成时,在 1 120、1 140 cm⁻¹处的硫酸盐 S—O 双峰会变成中心为 1 120 cm⁻¹的单峰;在 C-S-H 的形成过程中, SiO₄⁴⁻单元的聚合会导致 920 cm⁻¹处的硅酸盐 Si—O 振

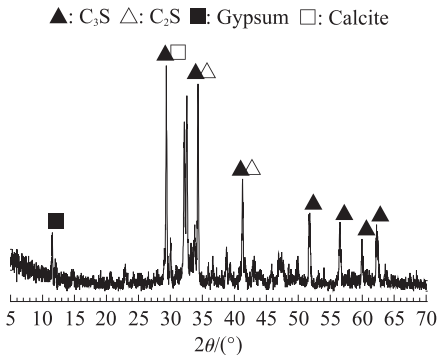


图 1 水泥的 XRD 图谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of cement

HEMC:德国 SE Tylose 股份有限公司 Tylose MH 60000 P6 型羟乙基甲基纤维素醚,该纤维素醚未改性,未进行表面处理.

拌和水:自来水.

1.2 试验方法

样品准备. 将 HEMC 粉末加入到水泥中,充分

动峰逐渐向高波数移动,直至 970 cm^{-1} ;CH(氢氧化钙)的形成会在 $3\,644\text{ cm}^{-1}$ 处出现新—OH(羟基)振动峰^[8-10].从图 2 可以看出,在纯水泥浆中,钙矾石、C-S-H 和 CH 开始形成的时间分别是 8,10,6 h,而在 HEMC 改性水泥浆中,它们各自的形成时间分别是 12,14,12 h.也就是说,HEMC 的掺入延

缓了钙矾石、C-S-H 和 CH 的形成,延缓的时间分别是 4,4,6 h.值得说明的是,这里所说的钙矾石是指水化第 2 阶段的钙矾石,第一阶段钙矾石在水化几分钟内就会形成,且不会受到纤维素醚的延迟^[4],但由于石膏并未耗尽,其 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ ^[11] 的振动峰依然存在,无法由红外光谱反映出来.

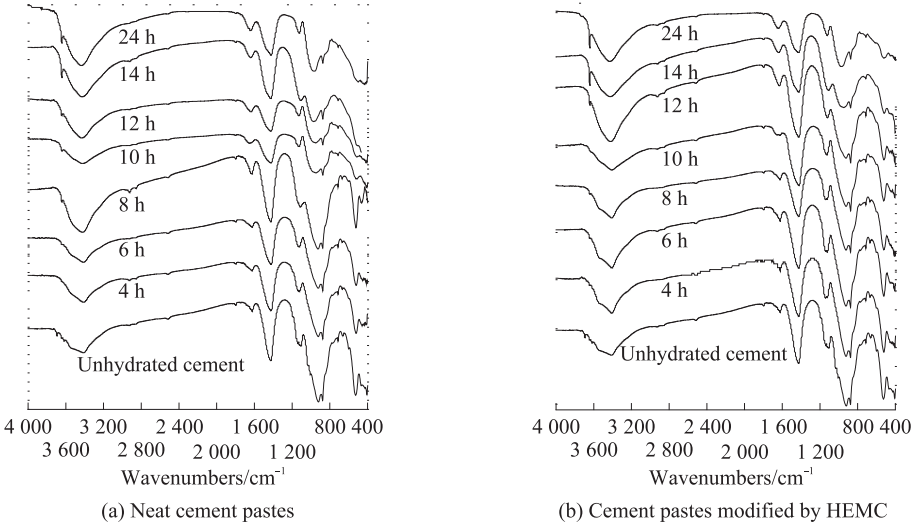


图 2 纯水泥浆和 HEMC 改性水泥浆水化 24 h 内的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of neat cement pastes and cement pastes modified by HEMC during first 24 h
($m_p/m_c=0.6\%$, $m_w/m_c=0.35$)

由图 2 还可以观察到,随着水化的进行,水分子的弯曲振动峰从 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 变为 $1\,650\text{ cm}^{-1}$,这表明水化产物中水分子的状态由吸附水变为结晶水^[11].在纯水泥浆中,这一变化发生在第 10 h,而 HEMC 改性的水泥浆则发生在第 14 h,即水化产物中水分子存在状态的改变也因 HEMC 的存在而发生延迟.从本质上讲,这是由于 HEMC 延缓了水泥

水化产物形成或结晶所致.
未水化水泥和所有水泥浆中约 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自碳酸钙.碳酸钙主要来自原材料以及贮存和试验过程中水泥浆的碳化.

2.2 热分析

纯水泥浆和 HEMC 改性水泥浆水化 24 h 内的 DTG 图如图 3 所示,其中,未水化水泥在 113,413,

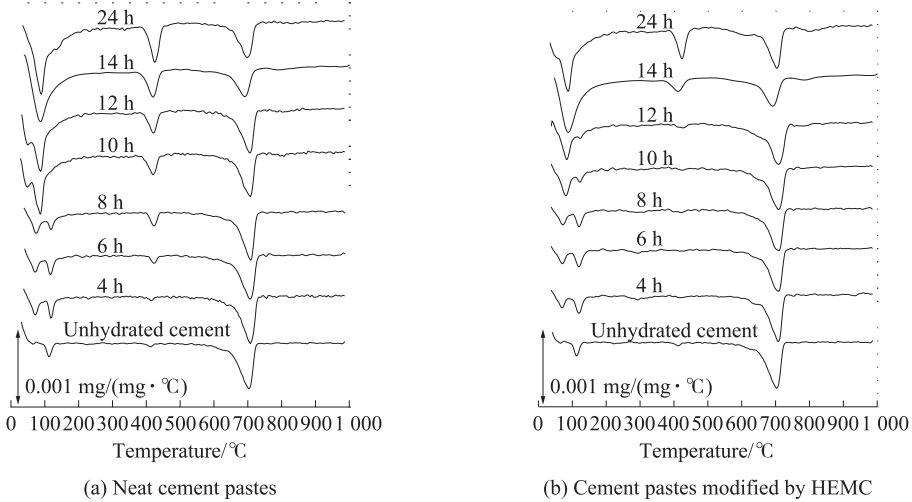


图 3 纯水泥浆和 HEMC 改性水泥浆水化 24 h 内的 DTG 图
Fig. 3 DTG graphs of neat cement pastes and cement pastes modified by HEMC during first 24 h
($m_p/m_c=0.6\%$, $m_w/m_c=0.35$)

703℃的吸热峰分别属于石膏、CH和碳酸钙,其中CH来自贮存期间水泥的少量水化(峰弱),碳酸钙来自原材料和贮存期间水泥浆的碳化.在纯水泥浆和HEMC改性水泥浆中,除了有石膏、CH和碳酸钙吸热峰外,在100℃左右还有一个吸热峰(水化10h后),这个峰属于钙矾石或者/和C-S-H凝胶,两者因为相互重叠而无法区分;石膏的脱水分解温度(117~120℃)比未水化水泥的略有增加,这是因为水泥中含有杂质的天然石膏在水中溶解后,结晶更加完整;CH的分解温度也增加至425℃,这是因为水化形成的CH是大晶体,其分解温度要比贮存期间水化形成的小晶体高^[8].未水化水泥、纯水泥浆和HEMC改性水泥浆中低于80℃的吸热峰可能属于弱结合水.

由图3还可见:(1)纯水泥浆中石膏的脱水分解峰在10h时消失,HEMC改性水泥浆中石膏的脱水分解峰则在14h才消失,即HEMC使得石膏的消耗延迟了4h.由于石膏在水泥浆中主要是与C₃A反应生成钙矾石,可以认为HEMC延缓了钙矾石(第2阶段)的形成.(2)纯水泥浆的CH结晶开始于第6h,HEMC改性水泥浆的CH结晶开始于第12h,即HEMC对CH结晶的延缓作用明显.

从热分析中可以得出与红外光谱分析相似的结论,即在水泥浆中掺入HEMC,会延迟钙矾石的形成和CH的结晶.但是,不能判定对C-S-H形成的影响.

3 分析与讨论

上述试验结果表明,HEMC会延迟水泥的水化,表现在延迟钙矾石、C-S-H凝胶和CH的形成.

Sliva等^[12]认为纤维素醚增加了砂浆孔溶液的黏度,阻碍了离子运动的速率,从而延缓了水泥水化.但是,离子运动的时间与水泥水化延迟的时间是不可比的,这一假设可能并不成立,Pourchez等^[13-14]也怀疑这个假定.多聚糖在碱性条件下往往容易降解形成会延迟水泥水化的羟基羧酸^[15-16],但Pourchez等^[17]的研究发现纤维素醚在碱性条件下非常稳定.

吸附可能是纤维素醚延迟水泥水化的真正原因.许多有机添加剂会吸附到水泥颗粒和水化产物上,阻止水泥颗粒的溶解和水化产物的结晶^[18],从而延迟水泥的水化和凝结.Pourchez等^[14,19]发现纤维素醚容易吸附到C-S-H和水化铝酸钙等水化产物的表面,但不易被钙矾石和未水化相吸附;并且,水化产物与纤维素醚的吸附能力越强,延迟越明显.

钙矾石对纤维素醚的吸附较弱,但其形成却明显延迟,这可能是因为钙矾石的形成受溶液中Ca²⁺平衡浓度的影响^[4].矿物相与多糖的吸附通常包括氢键作用^[20]、化学络合^[21]、憎水作用^[22]和静电引力^[18].Liu等^[23]则将多聚糖与羟基化金属之间的作用归类为酸碱作用,多聚糖为酸,金属氢氧化物为碱.对于给定的多聚糖,矿物表面的碱度决定着多聚糖-矿物之间作用的强度,如果这种作用比较强,则表现为化学络合作用,如果这种作用比较弱,则表现为氢键.

从试验结果中还可以发现,HEMC对不同水化产物的延迟能力是不同的,对CH的延迟能力最强(6h),对C-S-H凝胶和钙矾石的延迟能力较弱(4h).这可以用上述酸碱理论来解释.由于HEMC与水化产物的吸附能力取决于水化产物表面的碱度,而3种主要水化产物中,CH的碱度最大,因此其与HEMC的吸附能力最强,成核和结晶受到阻碍也会最大,从而其形成受到HEMC的延缓作用最明显.

在本次试验中,未发现HEMC导致了水泥浆中新相的生成.

4 结论

HEMC对水泥浆主要水化产物在水化早期(24h以前)形成历程的影响表现为:HEMC延迟了钙矾石、C-S-H和CH的形成;HEMC延迟了水化产物中水分子由吸附态向结晶态的转化;HEMC对不同水化产物的延迟能力是不同的,对CH的延迟能力最强(6h),对C-S-H凝胶和钙矾石的延迟能力较弱.在水化前24h,HEMC没有导致水泥浆中生成新物质.

参考文献:

- [1] KHAYAT K H. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials—An overview[J]. Cement and Concrete Composites, 1998, 20(2-3): 171-188.
- [2] PESCHARD A, GOVIN A, GROSSEAU P, et al. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(11): 2153-2158.
- [3] 王晓明,王培铭.聚合物干粉对水泥砂浆凝结时间的影响[J].新型建筑材料,2003(3):51-53.
WANG Xiao-ming, WANG Pei-ming. The influence of polymer powders on setting time of cement mortar[J]. New Building Materials, 2003(3): 51-53. (in Chinese)
- [4] WEYER H J, MULLER I, SCHMITT B, et al. Time-resolved monitoring of cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics[J]. Nuclear Instruments and Methods in

- Physics Research(Section B): Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, 238(1-4): 102-106.
- [5] SINGH N K, MISHRAA P C, SINGHB V K, et al. Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1319-1329.
- [6] KNAPEN E, GEMERT D V. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(1)6-13.
- [7] 张国防, 王培铭. 羟乙基甲基纤维素对水泥水化的影响[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2009, 37(3): 369-373.
ZHANG Guo-fang, WANG Pei-ming. Effect of hydroxyethyl methyl cellulose on cement paste hydration[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2009, 37(3): 369-373. (in Chinese)
- [8] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. New York: Academic Press, 1997: 63, 201-202.
- [9] BENSTED J, VARMA S P. Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry[J]. Cement Technology, 1974(5): 440-450.
- [10] MOLLAH M Y A, YU W H, SCHENNACH R, et al. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2): 267-273.
- [11] 王培铭, 许乾慰. 材料研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 284
WANG Pei-ming, XU Qian-wei. Research methods of materials[M]. Beijing: Science Press, 2005: 284. (in Chinese)
- [12] SILVA D A, ROMAN H R, JOHN V M. Effects of EVA and HEC polymers on the Portland cement hydration[C]//Proceedings of 11th Congress on Polymers in Concrete. Berlin: [s. n.], 2004: 91-97.
- [13] POURCHEZ J, GROSSEAU P, GUYONNET R, et al. HEC influence on cement hydration measured by conductometry[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(9): 1777-1780.
- [14] POURCHEZ J, GROSSEAU P, RUOT B. Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C_3A and C_3A -sulphate systems[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(8): 664-669.
- [15] WHISTLER R L, BEMILLER J N. Alkaline degradation of polysaccharides[J]. Advances in Carbo-hydrate Chemistry, 1958, 13: 289-329.
- [16] KNILL C J, KENNEDY J F. Degradation of cellulose under alkaline conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51(3): 281-300.
- [17] POURCHEZ J, GOVIN A, GROSSEAU P, et al. Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(7): 1252-1256.
- [18] JOLICOEUR C, SIMARD M A. Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts[J]. Cement and Concrete Composites, 1998, 20(2-3): 87-101.
- [19] POURCHEZ J, GROSSEAU P, RUOT B. Changes in C_3S hydration in the presence of cellulose ethers[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(2): 179-188.
- [20] BALAJEE S R, IWASAKI I. Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores[J]. Transaction of AIME, 1969, 244: 401-406.
- [21] LIU Q, LASKOWSKI J S. The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption(I): Studies on modified quartz samples[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 26(3-4): 297-316.
- [22] WIE J M, FUERSTENAU D W. The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1974, 1(1): 17-32.
- [23] LIU Q, ZHANG Y, LASKOWSKI J S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: An acid/base interaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(3-4): 229-245.