第 48 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 5
2020 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190625

羟乙基甲基纤维素对硫铝酸盐水泥早期水化的影响

吴　凯[1]，康　旺[1]，徐玲琳[1]，Andreas HECKER[2]，Horst-Michael LUDWIG[2]，王培铭[1]

(1. 同济大学材料科学与工程学院，先进土木工程材料教育部重点实验室，中国 上海 201804；
2. F.A. Finger Institute, Bauhaus University Weimar, Weimar 99421, Germany)

摘　要：采用超声/电声谱仪、低场核磁共振仪、量热仪研究了羟乙基甲基纤维素(HEMC)对硅酸盐水泥和快硬硫铝酸盐水泥(CSA)早期水化的影响。测试了砂浆的保水性、含气量等宏观性能。结果表明：HEMC 均显著提高了新拌砂浆的保水性和含气量，但对水泥浆体 ζ 电位的影响截然不同——HEMC 的掺入大幅缩短了硅酸盐水泥浆体 ζ 电位变正的时间，却仅使快硬 CSA 浆体 ζ 电位的绝对值略微减小。此外，HEMC 掺入后，水泥浆体横向弛豫时间分布曲线在 100~1 000 ms 内出现新的弛豫峰。对硅酸盐水泥水化而言，3 d 后此峰基本消失；而快硬 CSA 浆体 120 min 时此峰便已消失，表明 HEMC 在快硬 CSA 颗粒表面的吸附作用弱，因此不同于 HEMC 对硅酸盐水泥水化反应显著的延缓作用，HEMC 几乎不影响快硬 CSA 早期水化放热。

关键词：硫铝酸盐水泥；纤维素醚；早期水化；弛豫时间；ζ 电位
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0615–07
网络出版时间：2020–03–05



Influence of Hydroxyethyl Methyl Cellulose on Early Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement

WU Kai[1], *KANG Wang*[1], *XU Linglin*[1], *Andreas HECKER*[2], *Horst-Michael LUDWIG*[2], *WANG Peiming*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 201804, China;
2. F.A. Finger Institute, Bauhaus University Weimar, Weimar 99421, Germany)

Abstract: The influence of hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC) on the early hydration of Portland cement and rapid-hardening calcium sulfoaluminate cement (CSA) was investigated by acoustic and electroacoustic spectrometer and low-field NMR instrument. The water retention and air void content of fresh mortars were analyzed. The results show that regardless of cement variation, the water retention and air void content are improved after the addition of HEMC. The change of zeta potential is related to cement type. For the Portland cement paste, the addition of HEMC greatly shortens the time of zeta potential becoming electropositive, and the absolute value of ζ potential for rapid-hardening CSA paste decreases slightly. In addition, the T_2 distribution of HEMC containing cement pastes also appears a relaxation peak at 100–1 000 ms. Such a peak disappears after 3-d hydration for the Portland cement, while it only disappears in 120 min for rapid-hardening CSA, indicating that HEMC exerts a weak adsorption on the surface of rapid-hardening CSA particles. Unlike the retardation effect of HEMC on the Portland cement hydration, HEMC hardly affects the early hydration heat release of rapid-hardening CSA.

Keywords: calcium sulfoaluminate cement; cellulose ether; early hydration; transverse relaxation time; ζ potential

纤维素醚(CE)作为水泥基材料重要的保水增稠剂，有效缓解了水泥砂浆及混凝土在施工和后期使用过程中水分散失的问题。常用品种包括甲基纤维素(MC)、乙基纤维素(HEC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)。CE 在提高砂浆保水性的同时，不可避免地延缓了硅酸盐水泥

收稿日期：2019–09–11。　修订日期：2019–12–08。
基金项目：中德科学基金(GZ1290)；国家自然科学基金(51978505，51872203)。
第一作者：吴　凯(1987—)，男，博士，副教授，博士研究生导师。
通信作者：王培铭(1952—)，男，博士，教授，博士研究生导师。

Received date: 2019–09–11.　**Revised date:** 2019–12–08.
First author: WU Kai (1987–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: wukai@tongji.edu.cn
Correspondent author: WANG Peiming (1952–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: tjwpm@126.com

的早期水化进程[1–6]。一般认为，这种延缓作用主要源自 CE 在硅酸盐水泥颗粒表面或水化产物上的吸附：一方面阻碍了未水化颗粒与水的接触，减少了形成的水化硅酸钙的晶核数[7–8]；另一方面，抑制了水化产物的生长，延缓了水化[9]。

硫铝酸盐水泥(CSA)以无水硫铝酸钙为主要矿物、钙矾石为主要水化产物，因此它与 CE 间的相互作用存在诸多特殊性。例如，水化放热受 CE 的影响非常弱[10]。基于目前 CE 对水泥基材料影响的相关研究几乎仅仅涉及硅酸盐水泥基体系，本工作中选取一种应用广泛的快硬 CSA 和硅酸盐水泥，采用多功能超声/电声谱仪、低场核磁共振仪在常规水灰比下通过 ζ 电位原位研究 HEMC 在两种水泥颗粒上的吸附，并利用水分子中质子的弛豫特性研究水泥浆体中水含量及分布的变化。结合含气量、保水性等宏观性能，探讨了 HEMC 对水泥早期水化性能的影响。

1 实验

1 原材料

快硬 CSA(简称 CSA1)和硅酸盐水泥(简称 PC)的化学组成和矿物组成分别如表 1、表 2 所示。HEMC 的基本特性如表 3 所示。硅酸盐水泥净浆和砂浆的水胶比分别为 0.5 和 0.6，而硫铝酸盐水泥净浆和砂浆的水胶比均为 0.6。

所用砂为石英砂，控制 40~70 目和 70~100 目质量比为 1:2，砂浆的灰砂比为 3:1。聚灰比固定为水泥质量的 0.3%。拌合水为自来水。

表 1 快硬 CSA 的化学组成和矿物组成(质量分数)

Table 1 Chemical and mineral compositions (mass fraction) of CSA1 *w*/%

Chemical composition	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2
	0.11	2.66	17.80	13.00	0.16	12.60	1.90	0.41	44.90	0.94
Mineral composition	$C_{12}A_7$	C_2S	C_4AF	$C_4A_3\$$	CT	Gypsum	Anhydrite	Dolomite	Periclase	Amor.
	1.53	17.91	3.96	28.35	2.62	1.48	9.60	6.38	0.66	19.37

表 2 硅酸盐水泥的化学组成和矿物组成

Table 2 Chemical and mineral compositions of Portland cement (PC) *w*/%

Chemical composition	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SO_3	TiO_2	K_2O	CaO	MnO
	0.2	2.0	4.9	20.1	2.9	3.5	0.2	1.3	64.7	0.1
Mineral composition	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_2F	$C_{12}A_7$	C	CH	CC	FeO
	60.2	10.9	11.1	6.9	0	0	<1.0	0	3.9	0

表 3 HEMC 的基本特性

Table 3 Fundamental characteristics of hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC)

Characteristics	Viscosity/(mPa·s)	Mean fiber width, average/μm	Fiber length, average/μm	M_n/(g·mol^{-1})	M_w/(g·mol^{-1})	Drying loss/%	Degree of substitution
Value	35 500	7	290	37 300	742 500	3.9	1.41

1.2 方法

根据 JGJ/T70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法》测定新拌砂浆含气量、保水性。

采用 TAM Air 型八通道等温热传导量热仪测试新拌水泥浆体水化热，工作温度为 20 ℃。首先将 HEMC 与水泥粉体以 0.3%的聚灰比均匀混合，然后称取 2 g 混合后的粉末与自来水拌合，并立即放入量热仪。

采用美国分散技术公司生产的多功能超声/电声谱仪(DT-1202)同步表征新拌水泥净浆的 pH 和 ζ 电位。

采用 PQ-001 NMR(上海纽迈公司)测试硬化水泥浆体中水分子的横向弛豫时间 T_2，磁场为 0.5 T，质子共振频率为 23 MHz。永磁体保持在 32 ℃。采样前设置仪器相关参数，采用 CPMG 脉冲序列测试，回波时间 T_E 为 0.102 ms，累加次数 N_S 为 8。

2 结果与讨论

2.1 含气量

不同掺量的 HEMC 对水泥砂浆含气量的影响如图 1 所示。由图 1 可见，无论何种水泥，HEMC 均导致新拌砂浆的含气量显著增加。这主要源自搅拌过程中 HEMC 吸附在气泡表面，降低了表面张力，使得气泡彼此分离并稳定[11]。HEMC 还使得浆体黏度增加，抑制了气泡向表面迁移。对比两种水泥砂浆可见，新拌砂浆含气量的增加程度同

时受 HEMC 掺量和水泥品种的影响。HEMC 掺量从 0.1%增至 0.3%，快硬 CSA 砂浆的含气量并无明显增加，但会使硅酸盐水泥砂浆含气量有所下降，说明 HEMC 对气泡的稳定作用与水泥浆体组成有关。

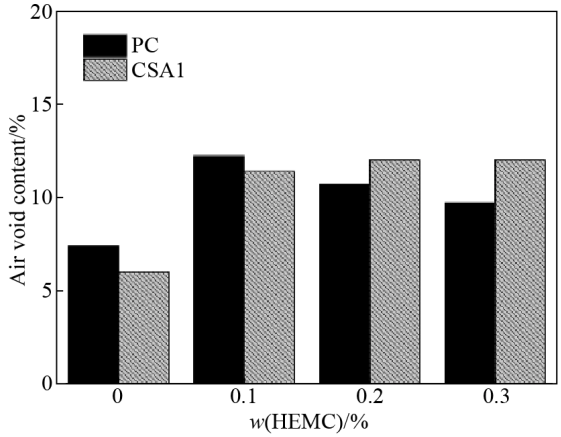


图 1　HEMC 掺量对水泥砂浆含气量的影响

Fig. 1　Effect of HEMC dosage on the air void contents of cement mortars

2.2　保水性

不同掺量 HEMC 对两种水泥砂浆保水性的影响如图 2 所示。对于硅酸盐水泥砂浆，试验所用水灰比(0.5)远大于其需水量，因此保水率仅为 85%，并伴有明显的泌水。HEMC 的掺入使得砂浆保水率显著提高，这与 Pavia 等研究结果[12]相同。即使掺入 0.1% HEMC，也能使砂浆的保水率提高到 95%。文献[13]指出，低掺量的 HEMC 通过分子内的吸水和溶胀达到保水性，而高掺量的 HEMC 分子容易团聚成微凝胶颗粒，阻塞了砂浆中的小孔，使得砂浆保水性提高。

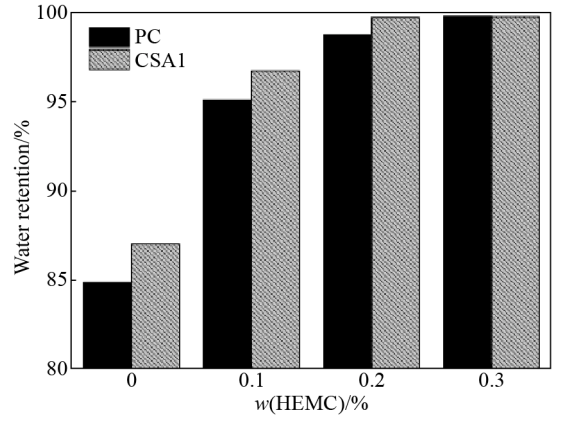
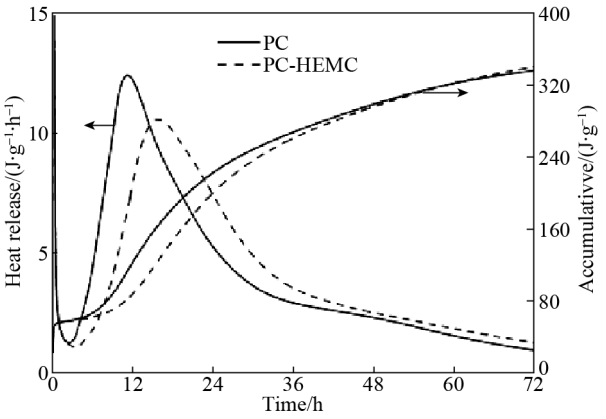


图 2　HEMC 掺量对水泥砂浆保水性的影响

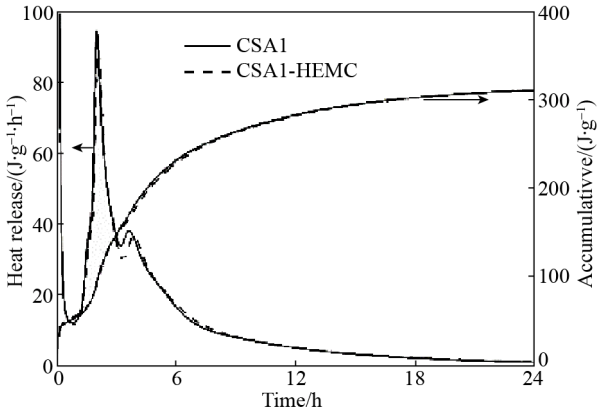
Fig. 2　Effect of HEMC dosage on the water retention of cement mortars

2.3　水化热

HEMC 对水泥浆体水化放热速率和累计放热量的影响如图 3 所示。硅酸盐水泥浆体水化前 3 d 的进程可分为起始期、诱导期、加速期、减速期和稳定期 5 个阶段。可以看出，HEMC 不影响硅酸盐水泥水化起始期，但显著延长了水化诱导期，使得加速期放热速率降低。进入减速期和稳定期，掺有 HEMC 的硅酸盐水泥浆体的放热速率大于空白样，水化 60 h 左右时二者累计放热量接近相等，3 d 时的放热量甚至略微增大。水泥颗粒表面的 HEMC 吸附层不但阻碍了未水化颗粒与水的接触，而且减少了在水泥表面形成的 C-S-H 晶核，进而延缓了早期水化。在水化后期，HEMC 的显著保水性有效缓解了浆体水分散失的问题，使得水化程度大幅提高。不同于硅酸盐水泥，快硬 CSA 水化 24 h 内表现出 3 个主要放热峰(图 3b)，而 HEMC 几乎不影响 CSA 浆体放热速率和累计放热量，与文献[10]一致。



(a) PC



(b) CSA1

图 3　HEMC 对水泥水化放热速率和累计放热量的影响

Fig. 3　Effect of HEMC on hydration heat rate and accumulative hydration heat of cement pastes

2.4 ζ 电位

基于 ζ 电位对溶剂的离子种类、pH 值等化学环境高度敏感[14]，考察了水泥浆体 ζ 电位随水化时间的变化，结果如图 3 所示。硅酸盐水泥一旦与水接触，Ca^{2+}和 OH^-就会立即从 C_3S 表面释放出来，导致水泥颗粒表面形成富硅层。硅醇随着孔溶液 pH 值的增加而离子化[15–16]：

$$>SiOH \leftrightharpoons >SiO^- + H^+ \quad (1)$$

水泥颗粒表面显负电性，然后硅醇逐渐吸附 Ca^{2+}，表面带正电：

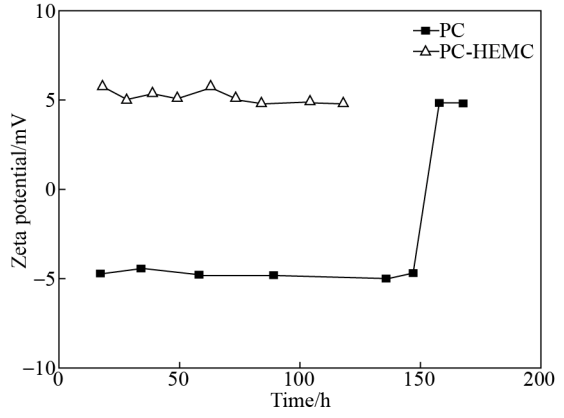
$$>SiOH + Ca^{2+} \leftrightharpoons >SiOCa^+ + H^+ \quad (2)$$

大量研究表明[17–23]，水泥浆体中 Ca^{2+}浓度是决定硅酸盐水泥颗粒表面电性的关键参数。Ca^{2+}浓度较低时，水泥颗粒表面带负电；随着 Ca^{2+}浓度增加，水泥颗粒表面逐渐显正电性。水化 150 min 内，硅酸盐水泥浆体 ζ 电位在–4 mV 附近变化；进入加速期后，浆体累积的大量 Ca^{2+}被硅醇吸附，ζ 电位在短时间内迅速变为 4.8 mV。HEMC 的掺入使得 PC 浆体的 ζ 电位在水化 30 min 时便显正电性。考虑到 HEMC 属于非离子型纤维素醚，其在水泥颗粒表面的吸附行为自身对 ζ 电位的影响很小[24]。从图 3a 可以看出，HEMC 不影响硅酸盐水泥在起始期的溶解放热，因此水化 30 min 时浆体内离子种类和浓度不会受 HEMC 的影响，但离子分布状态会被改变。HEMC 通过与 Ca^{2+}的络合作用吸附在水泥颗粒表面，使得水泥颗粒表面迅速累积大量 Ca^{2+}，进而导致其 ζ 电位在较短的时间内变为正电性。

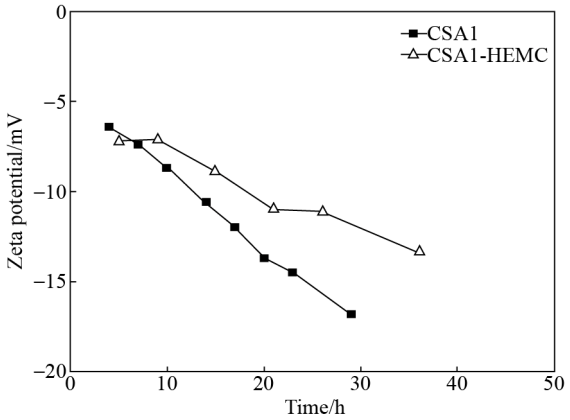
快硬 CSA 一旦与水接触，Al^{3+}就会立即从无水硫铝酸钙表面释放出来[25]，导致 CSA 浆体显负电性。同时，由于原子错位，吸附在钙矾石晶体上的 SO_4^{2-}也会使其带负电[22]。相较于 PC 浆体，HEMC 对 CSA 浆体 ζ 电位影响较小，仅使得浆体电负性略有降低(图 4)。这表明 HEMC 与 CSA 之间的吸附作用弱，电负性降低可能由于 HEMC 大分子长链对颗粒表面部分电荷的屏蔽效应。HEMC 在 CSA 颗粒表面较弱的吸附作用不足以阻碍未水化水泥颗粒与水的接触，从而几乎不影响 CSA 水化放热速率(图 3b)。

2.5 水的分布状态

在外加磁场作用下，水分子中氢原子核的自旋系统从平衡状态转变为激发状态，原子核自旋系统由激发态恢复到平衡态的过程称为弛豫。弛豫可以分为纵向弛豫和横向弛豫。纵向弛豫是磁化强度纵向分量恢复的过程，自旋和晶格交换能量，自旋系统本身的能量发生变化，也称自旋-晶格弛豫，所需的时间用半衰期 T_1 表示。横向弛豫是指激发态自旋原子核将能量传递给相邻自旋体而恢复到平衡态的过程，也称自旋-自旋弛豫，所需的时间用半衰期 T_2 表示。氢核随着水在微观结构中存在状态(从自由水到孔隙中的水再到结晶水)，T_2 单调递减，因此可以用来表征样品中水含量及其分布的变化。硬化水泥浆体中的水可分为自由水、物理结合水和化学结合水。化学结合水的 T_2 一般为 10 μs 左右[26]，自由水和物理结合水的 T_2 通常为 0.1~10 ms[27]。文献[28]发现，掺入少量纤维素醚并不会改变蒸馏水的弛豫时间，所以利用低场核磁研究 HEMC 对水泥浆体中水含量及其分布的影响具有很强的可行性。图 5 和图 6 分别为硅酸盐水泥和快硬 CSA 水泥浆体的 T_2 分布图。随龄期增长，弛豫峰逐渐向弛豫时间更短的方向分布，峰值也随之减小。表明随着水化进程的不断推进，可蒸发水逐渐减少并分布在小孔中，浆体内部孔结构细化[29–31]。



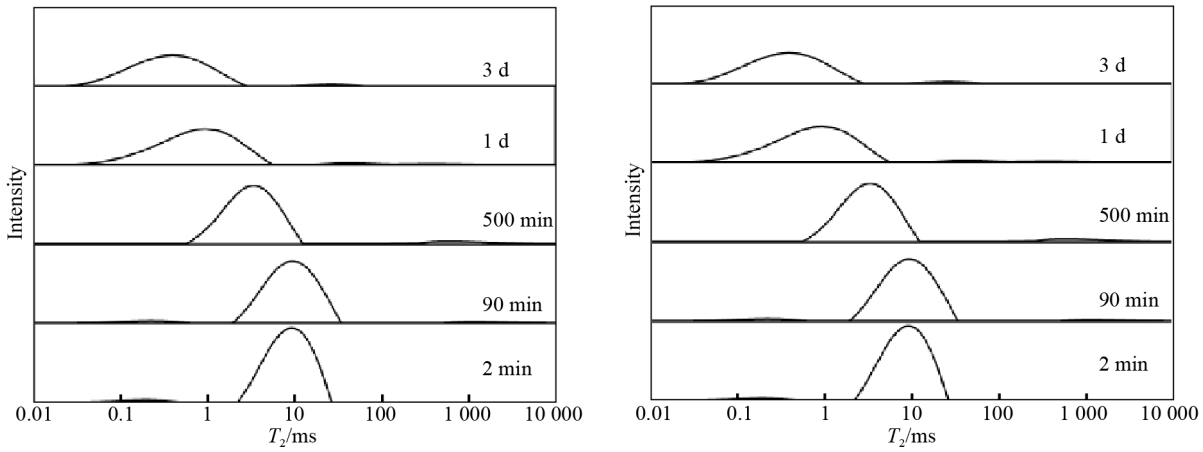
(a) PC



(b) CSA1

图 4 HEMC 对水泥浆体 ζ 电位随水化时间变化的影响

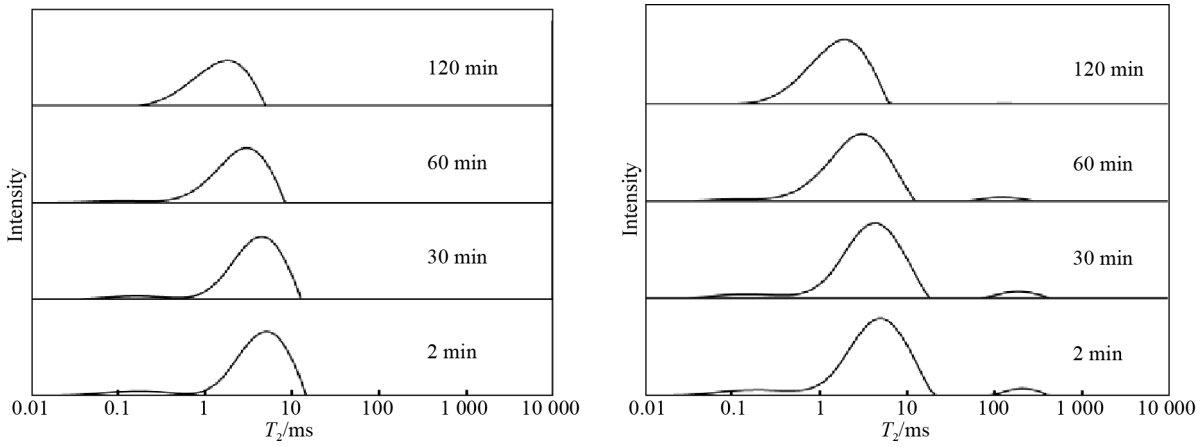
Fig. 4 Effect of HEMC on ζ potential of cement pastes varying with ages



(a) PC　　(b) PC-HEMC

图 5　HEMC 对硅酸盐水泥浆体 T_2 分布曲线的影响

Fig. 5　Effect of HEMC on T_2 distribution of PC pastes



(a) CSA1　　(b) CSA1-HEMC

图 6　HEMC 对快硬 CSA 水泥浆体 T_2 分布曲线的影响

Fig. 6　Effect of HEMC on T_2 distribution of rapid-hardening CSA pastes

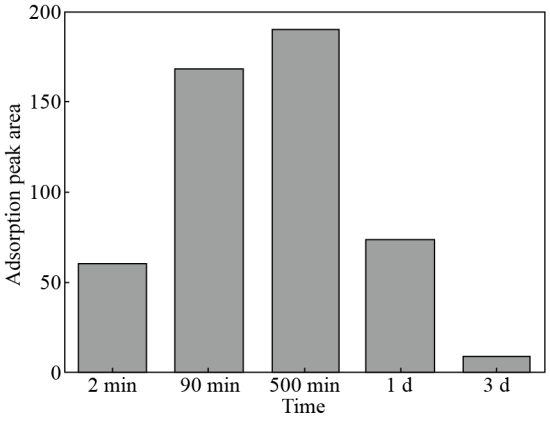
硅酸盐水泥浆体水化 90 min 后在 1 000 ms 附近出现第 3 个弛豫峰，这由泌水所致[32]。不论水泥品种如何，HEMC 使得水泥水化 2 min 时便在 100~1 000 ms 范围内出现第 3 弛豫峰(记作吸附峰)。T_2 越大，其所反映的水分在浆体中的自由度越大[33–34]，因此吸附峰反映的水分在浆体中的自由度远大于物理结合水的。结合水化热和 ζ 电位的结果可见，吸附峰反映的是被束缚在水泥颗粒与 HEMC 吸附层之间的水分。吸附峰面积随水化时间的变化如图 7 所示。随着龄期增长，HEMC 逐渐吸附在水泥颗粒表面，被束缚的水分增多，吸附峰面积增大。随着自由水的进一步消耗，未水化水泥颗粒开始消耗被束缚的水分，HEMC 逐渐成膜，吸附峰减小，并逐渐消失。HEMC 在快硬 CSA 颗粒表面的吸附作用弱，因此吸附峰在水化 120 min 时便基本消失。

3　结论

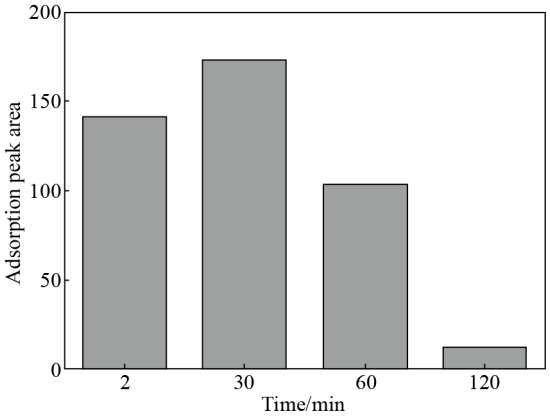
1) HEMC 使得水泥砂浆含气量显著增加，增加程度与掺量及水泥品种紧密相关。HEMC 掺量从 0.1%增至 0.3%，快硬 CSA 砂浆含气量并不会进一步增加，但硅酸盐水泥砂浆含气量开始下降。不论水泥品种如何，0.1%的 HEMC 使得砂浆保水性均迅速提升至 95%以上；掺量越大，砂浆保水性越高。

2) HEMC 显著延长了硅酸盐水泥水化诱导期，降低了加速期放热速率，但对快硬 CSA 水化放热速率和累计放热量的影响非常弱。

3) HEMC 在硅酸盐水泥颗粒表面的吸附，使得表面在较短时间内吸附大量 Ca^{2+}，ζ 电位变为正电性的时间大幅缩短。而快硬 CSA 遇水后快速释放出大量 Al^{3+}，表面带负电。由于 HEMC 在 CSA 上的



(a) PC-HEMC



(b) CSA1-HEMC

图 7 吸附峰面积随龄期的变化

Fig. 7 Adsorption peak area of cement pastes varied with ages

吸附能力较弱，HEMC 对 ζ 电位的影响较弱，仅使得 ζ 电位电负性略微减小。

4) 不论水泥品种如何，HEMC 均使得水泥浆体的 T_2 分布在 100~1 000 ms 范围内出现第 3 弛豫峰，此峰反映的是被束缚在水泥颗粒与 HEMC 吸附层之间的水分。HEMC 在硅酸盐水泥颗粒表面的吸附作用强，此峰在水化 3 d 后基本消失，HEMC 在快硬 CSA 颗粒表面的吸附作用弱，此峰在水化 120 min 时便基本消失。

参考文献:

[1] TADROS M E, SKALNY J, KALYONCU R S. Early hydration of tricalcium silicate[J]. Am Ceram Soc 2010, 59(7/8): 344–347.

[2] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(11): 4327–4334.

[3] 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 Guofang, WANG Peiming. J Tongji Univ (Nat Sci) (in Chinese), 2009, 37(3): 369–373.

[4] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1208–1223.

[5] WEYER H J, MÜLLER I, SCHMITT B, et al. Time-resolved monitoring of cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics[J]. Nucl Inst Methods Phys Res B, 2005, 238(/4): 102–106.

[6] POURCHEZ J, GROSSEAU P, RUOT B. Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C_3A and C_3A-sulphate systems[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(8): 664–669.

[7] POURCHEZ J, GROSSEAU P, RUOT B. Changes in C_3S hydration in the presence of cellulose ethers[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(2): 179–188.

[8] MA Baoguo, OU Zhihua, JIAN S, et al. Influence of cellulose ethers on hydration products of portland cement[J]. J Wuhan Univ Technol (Mater Sci Ed), 2011, 26(3): 588–593.

[9] 马保国, 欧志华, 蹇守卫, 等. HEMC 对水泥浆早期水化产物形成历程的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(6): 798–802.
MA Baoguo, OU Zhihua, JIAN Shouwei, et al. J Build Mater (in Chinese), 2011, 14(6): 798–802.

[10] ZHANG G, RUI H, LU X, et al. Early hydration of calcium sulfoaluminate cement in the presence of hydroxyethyl methyl cellulose[J]. J Thermal Anal Calorim, 2018(9): 1–10.

[11] JENNI A, HOLZER L, ZURBRIGGEN R, et al. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(1): 35–50.

[12] PAIVA H, ESTEVES L P, CACHIM P B, et al. Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(2): 1141-1146.

[13] BÜLICHEN D, KAINZ J, PLANK J. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(7): 953–959.

[14] LOWKE D, GEHLEN C. The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction[J]. Cem Concr Res, 2017, 95(5): 195–204.

[15] POINTEAU I, REILLER P, MACÉ N, et al. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation[J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 300(1): 33–44.

[16] VIALLIS-TERRISSE H, NONAT A, PETIT J C. Zeta-Potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 244(1): 58–65.

[17] ELAKNESWARAN Y, NAWA T, KURUMISAWA K. Zeta potential study of paste blends with slag[J]. Cem Concr Compos, 2009, 31(1): 72–76.

[18] NACHBAUR L, NKINAMUBANZI P C, NONAT A, et al. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration[J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 202(2): 261–268.

[19] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L, et al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 323(2): 301–312.

[20] FERRARI L, KAUFMANN J, WINNEFELD F, et al. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 347(1): 15–24.

[21] ZINGG A, HOLZER L, KAECH A, et al. The microstructure of

dispersed and non-dispersed fresh cement pastes — New insight by cryo-microscopy[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(4): 522–529.

[22] MEDALA M, LABBEZ C, POCHARD I, et al. Ettringite surface chemistry: Interplay of electrostatic and ion specificity[J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 354(2): 765–770.

[23] LATT R J, IRENE S, ELIE R, et al. Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants[J]. Langmuir, 2009, 25(2): 845–855.

[24] MA B, YI P, TAN H, et al. Effect of hydroxypropyl-methyl cellulose ether on rheology of cement paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2018, 160(2): 341–350.

[25] 廖国胜, 徐路, 廖宜顺. 硅灰对硫铝酸盐水泥水化行为的影响机理[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(06): 840–845.
LIAO Guosheng, XU Lu, LIAO Yishun. J Build Mater (in Chinese), 2017, 20(06): 840–845.

[26] FRIEDEMANN K, SCHÖNFELDER W, STALLMACH F, et al. NMR relaxometry during internal curing of Portland cements by lightweight aggregates[J]. Mater Struct, 2008, 41(10): 1647–1655.

[27] GORCE J P, MILESTONE N B. Probing the microstructure and water phases in composite cement blends[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(3): 310–318.

[28] PATURAL L, PORION P, DAMME H V, et al. A pulsed field gradient and NMR imaging investigations of the water retention mechanism by cellulose ethers in mortars[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(9): 1378–1385.

[29] 孙振平, 庞敏, 俞洋, 等. 减水剂对水泥浆体横向弛豫时间曲线的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 537–543.
SUN Zhenping, PANG Min, YU Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(3): 537–543.

[30] 王中平, 黄晨明, 王弢. 核磁共振冷冻测孔法测量水泥基材料孔径分布研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(1): 6–10.
WANG Zhongping, HUANG Chenming, WANG Tao. J Build Mater (in Chinese), 2012, 15(1): 6–10.

[31] 姚武, 余安明, 杨培强. 水泥浆体中可蒸发水的 ^{1}H 核磁共振弛豫特征及状态演变[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1602–1606.
YAO Wu, SHE Anming, YANG Peiqiang. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(10): 1602–1606.

[32] JI Y, SUN Z, YANG X, et al. Assessment and mechanism study of bleeding process in cement paste by ^{1}H low-field NMR[J]. Constr Build Mater, 2015, 100: 255–261.

[33] GREENER J, PEEMOELLER H, CHOI C, et al. Monitoring of hydration of white cement paste with proton nmr spin–spin relaxation[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 83(3): 623–627.

[34] HOLLY R, REARDON E J, HANSSON C M, et al. Proton spin–spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 90(2): 570–577.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



吴凯，博士，同济大学副教授、博士研究生导师，主要从事高性能混凝土材料开发、混凝土耐久性多尺度研究、大宗固废资源化利用方面的理论与技术研究工作，主持国家自然科学基金等项目，出版中英文专著各 1 本，授权专利 3 项，发表论文 40 余篇，荣获过全国无机非金属材料青年教师讲课比赛二等奖、全国建筑材料青年教师讲课比赛二等奖等荣誉。



王培铭，博士，同济大学教授、博士研究生导师，兼任中国硅酸盐学会理事，中国硅酸盐学会房建材料分会副理事长暨干混砂浆专业委员会主任委员。长期从事建筑节能材料、商品砂浆及材料研究方法的研究与教学工作，完成国家 973 计划课题、科技支撑计划课题、国家自然科学基金、中德科学基金、省部级和企业科研项目 50 余项。荣获省部级科技奖励 6 项，发表学术论文 400 余篇，主编教材和专著 4 部，译著 2 部，论文集 10 部。