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.0454-5648.2020.05.20190765

纤维素醚在水泥颗粒表面的吸附性能

王　婷，钟世云，徐玲琳，王培铭

(先进土木工程材料教育部重点实验室，同济大学材料科学与工程学院，上海 201804)

摘　要：用动态光散射测定了溶液中纤维素醚分子的尺寸、用总有机碳含量(TOC)方法测定了纤维素醚在水泥中的吸附量。结果表明：溶液中纤维素醚的粒径随浓度提高而减小，并趋于恒定值，称之为无扰直径。用无扰直径和水泥的 Blaine 比表面积计算其在水泥颗粒表面单层紧密堆积的量，其与 TOC 测定的吸附量存在良好相关性，说明纤维素醚以其无扰直径大小吸附在水泥颗粒表面，且与水泥种类无关。

关键词：纤维素醚；无扰直径；水泥；吸附；比表面积
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0632–06
网络出版时间：2020–03–05

Adsorption of Cellulose Ether on Surface of Cement Particles

WANG Ting, *ZHONG Shiyun*, *XU Linglin*, *WANG Peiming*
(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The molecular size of cellulose ether in solution was determined *via* dynamic light scattering (DLS), and the adsorption of cellulose ether on cement particles was determined by total organic carbon content (TOC). The results show that the particle size of cellulose ether in solution decreases with the increase of concentration and tends to a constant value, which can be called as undisturbed diameter. There exists a correlation between the measured adsorption of cellulose ether from TOC and theoretical adsorption of single layer cellulose ether in the state of dense packing on the surface of cement particles calculated from its undisturbed diameter and the Blaine specific surface area of cement. Therefore, cellulose ether is most probably adsorbed on the surface of cement particles with its undisturbed diameter, which is independent of cement type obtained.

Keywords: cellulose ether; undisturbed diameter; cement; adsorption; specific surface area

纤维素醚(CE)作为一类建筑材料的重要外加剂，常用于水下混凝土和干混砂浆配方等，起到保水、增稠和抗沉降的作用[1]。较常用的纤维素醚是羟乙基甲基纤维素(HEMC)[2]。

尽管有大量关于纤维素醚的种类及化学性质对于水泥性能影响的研究[3]，但纤维素醚是否在水泥颗粒上吸附还存在分歧。大部分学者将纤维素醚的保水、增稠和缓凝作用归因于其在水泥颗粒上的吸附。Müller[4]描述了纤维素醚在水泥浆体中的吸附特征，发现纤维素醚在不同种类水泥上的吸附量具有显著区别。此后 Pourchez[5–6]通过电导分析法发现，水泥水化数小时后，在稀释介质中的纤维素醚可以被完全吸附。Poinot[7]研究了纤维素醚的不同掺加方式对新拌砂浆性能的影响，发现以干粉掺加比以溶液掺加会导致更多的聚合物被吸附。水泥浆体的缓凝和流变性改变也归因于纤维素醚在水泥水化产物上的吸附[8–9]。虽然吸附模型的学者提供了不同的理论解释吸附的概念，包括纤维素醚的羟基与金属离子之间形成络合物，或是静电作用、疏水作用和氢键作用[3]，但除 Pourchez[5–6]对吸附行为有所证明以

收稿日期：2019–11–26。　修订日期：2019–12–11。
基金项目：中德科学基金(GZ1290)资助。
第一作者：王　婷(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：钟世云(1961—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–11–26.　**Revised date:** 2019–12–11.
First author: WANG Ting (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 715425048@qq.com
Correspondent author: ZHONG Shiyun (1961–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: syzhong@tongji.edu.cn

外，其他学者的吸附依据仅仅是基于纤维素醚与水泥浆混合物分离后滤液或上清液残留的纤维素醚量[7–9]，并不能确定纤维素醚前后的损耗是通过吸附作用还是通过物理保留作用而产生的。不支持吸附的一部分学者对物理保留作用进行了证明。首先，Jenni[10]提出聚合物可以随孔隙水在孔隙系统中自由迁移，因此在潮湿条件下不会或仅部分吸附在水泥颗粒上。此外，Marliere 等[11–12]发现纤维素醚是由多分散的聚集体组成，这些聚集体会滞留在滤饼孔隙中，从而起到保水作用。Hurnaus 等[13]提出，非离子型的纤维素醚根本就没有吸附在水泥颗粒表面，只不过是在离心分离时被包裹在水泥中而已，他们的依据是保留在水泥中的纤维素醚很少，并且非离子型纤维素醚在水泥中的保留量不存在饱和值。

综述可见，关于纤维素醚是否在水泥颗粒表面吸附以及可以吸附多少，学界还没有清楚的认识。因此，本工作中采用动态光散射(DLS)技术[14–17]测定了纤维素醚分子在水溶液和水泥浆过滤液中的粒径，并据此计算其在水泥颗粒表面单层紧密堆积的量，并将总有机碳含量(TOC)与上述计算进行比较分析。

1　实验

1.1　原材料

两种硫铝酸盐水泥，唐山北极熊特种水泥有限责任公司，52.5 快凝快硬水泥和高贝利特硫铝酸盐水泥，分别用 CSA1、CSA2 标记；普通硅酸盐水泥，Dyckerhoff 公司，CEM I 42.5R，标记为 PO。其化学组成如表 1 所示，密度和比表面积如表 2 所示。

表 1　水泥的化学组成

Table 1　Chemical composition of cements　　*w*/%

Cement	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	TiO_2	K_2O	Na_2O
CSA1	13.90	21.20	43.70	14.20	2.00	3.40	0.10	0.90	0.50	0
CSA2	17.40	15.80	43.50	14.70	2.80	4.20	0.30	0.80	0.40	0
PO	20.10	4.90	64.70	3.50	2.90	2.00	0.10	0.20	1.30	0.20

CSA1 is quick setting and rapid hardening cement; CSA2 is high belite sulphoaluminate cement; PO is Portland cement. *w* is mass fraction.

表 2　水泥的密度和比表面积

Table 2　Density and specific surface area of cements

Cement	Density/(g·cm^{-3})	Specific surface area/(m^2·g^{-1})	
		Blaine	BET
CSA1	2.87	0.51	1.80
CSA2	2.94	0.53	2.20
PO	3.12	0.43	1.20

两种羟乙基甲基纤维素，均来自 Dow 公司。Walocel MW 40000 PFV 和 Walocel MKX 30000 PF 01，根据取代度计算的重复单元分子式为 $C_6H_7O_2(OCH_3)_{1.41}(OC_2H_5)_{0.19}(OH)_{1.4}$ 和 $C_6H_7O_2(OCH_3)_{1.57}(OC_2H_5)_{0.33}(OH)_{1.1}$，分别标记为 HEMC1 和 HEMC2。实验用水为去离子水。

水泥浆过滤液：控制水灰比为 9，将水泥与水混合，根据 GB/T 1346—2011 进行水泥净浆的拌制，拌制结束后将净浆静置 10 min，取上层清液，用 200 nm 孔径滤膜过滤。

1.2　粒径测试

用去离子水配制两种纤维素醚标准溶液，浓度均为 5 g/L，然后使用去离子水或水泥浆过滤液将两种纤维素醚标准溶液稀释至不同浓度后，采用 Malvern 公司 Zetasizer Nano ZS90 型激光粒度仪(Dynamic light scattering, DLS)测定所得样品的粒径。

1.3　CE 在水泥颗粒表面的吸附量测试

取 10 g 水泥、84 g 去离子水和 6 g 纤维素醚标准溶液，使用磁力搅拌机搅拌 5 min 混合制备试样[18]。此时，试样中纤维素醚浓度为标准溶液浓度 5 g/L 的 1/15，即 333.33 mg/L，纤维素醚掺量占水泥质量的 0.30%。然后，采用高速离心机，在 4 000 r/min 的转速下将浆体离心 5 min。用移液管移取 15 mL 上层清液于试管中，用稀硝酸调节 pH 值为 5~6，稀释 2 倍后获得样品溶液，采用 Shimadzu 公司 TOC-V CPH 型 TOC 测定其有机碳含量。不与水泥混合的纤维素醚试样，处理方式及测定方法同上。每组样品溶液在 TOC 测试前，静置于试样容器中 24 h 以上，取上清液进行测试。据此可以计算清液中的纤维素醚浓度，通过与水泥混合前后纤维素醚清液的浓度差计算出其在水泥颗粒表面的吸附量。

2　结果与讨论

2.1　CE 在水溶液和水泥浆过滤液中粒径

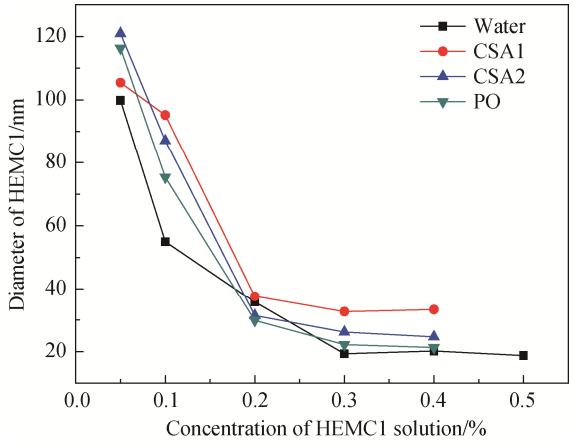
纤维素醚的粒径与溶液浓度的关系见图 1 和图 2。当溶液浓度低于 0.05%以后，测试不能得到重复性好的试验结果，因而最低浓度为 0.05%。由图 1 和图 2 可知：无论在水溶液还是 3 种水泥浆过滤液中，随着溶液浓度的增大，两种纤维素醚分子的粒径在逐渐减小，趋于恒定值，根据文献[19]的理论进行推导，这个结论是正确的。

在浓度大于 0.30%时，粒径不再随浓度增大而显著减小，这与稀溶液下高分子的排斥自由能和排斥体积有关[20–21]。单个分子内链段之间的排斥体积

使分子直径变大，但两个分子之间的排斥体积使分子直径变小。随着溶液浓度增大，两者共同作用的结果，使分子直径趋于恒定值。可以把高分子不随浓度变化时的粒径称之为无扰直径，此时的高分子链聚集状态可以称为“自由堆积状态”。

2.2 CE 在水泥颗粒表面的吸附量

2.2.1 CE 溶液实测 TOC 值与理论计算值的比较 将由两种纤维素醚化学结构式计算的含碳量和理论 TOC 与实测 TOC 的结果进行比较，见表 3。对于 HEMC2 溶液，实测 TOC 值(79.60)与理论计算值(85.19)比较接近，误差应该来自于推测的分子结构式与实际的分子结构式不一致，另外，误差还来源于纤维素醚的干燥损失(或含水量)。因为 HEMC2 的干燥损失为 5.60%，则标准溶液的理论 TOC 应该减小 5.60%，为 80.42 mg/L，与实测值的差只有 0.82 mg/L (相对误差仅 1.02%)。HEMC2 溶液实测 TOC 值与理论计算值接近，说明 TOC 测试数据是可靠的。但 HEMC1 溶液的实测 TOC 值只有理论计算值的 50.8%。因为 TOC 测试的是可溶性物质的含碳量，因此，HEMC1 有部分未溶解。

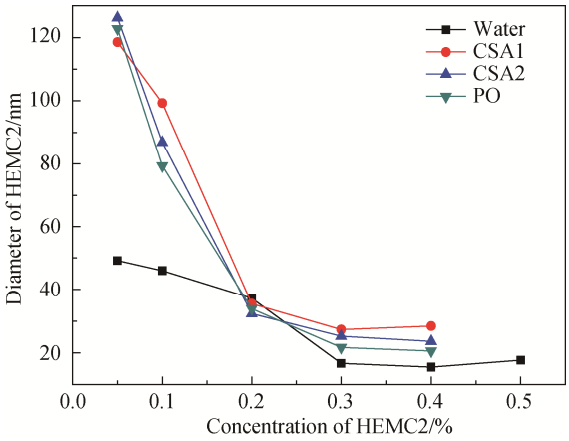


HEMC1 is $C_6H_7O_2(OCH_3)_{1.41}(OC_2H_5)_{0.19}(OH)_{1.4}$.

图 1 HEMC1 在不同溶液中的粒径随浓度的变化

Fig. 1 Diameter of HEMC1 at different concentrations

由于 HEMC2 溶液的 TOC 检测值与理论值接近，因此，HEMC1 的可溶解物浓度是按照实测 TOC，利用 HEMC2 的 TOC 测试所计算的换算系数计算得到的。因为 HEMC1 的理论含碳量为 49.97%，比 HEMC2 的 51.11%少 1.14%。但因为两者的理论含碳量仅仅相差 2.3%，在水泥基材料的试验过程中，这样的误差是可以容忍的。



HEMC2 is $C_6H_7O_2(OCH_3)_{1.57}(OC_2H_5)_{0.33}(OH)_{1.1}$.

图 2 HEMC2 在不同溶液中的粒径随浓度的变化

Fig. 2 Diameter of HEMC2 solution at different oncentrations

表 3 由化学结构式计算的含碳量和理论 TOC 与实测 TOC 的比较

Table 3 Comparison of theoretical carbon content and theoretical TOC calculated from chemical structure and measured TOC

Cellulose ether	Carbon content of HEMC/%	TOC of HEMC solution/(mg·L^{-1})	
		Theoretical	Measured
HEMC1	49.97	83.29	42.30
HEMC2	51.11	85.19	79.60

2.2.2 CE 在水泥颗粒表面的实测吸附量 表 4 为纤维素醚溶液与水泥混合前后含碳量以及计算得到的每克水泥吸附纤维素醚的质量。可见，纤维素醚在水泥颗粒表面的吸附量确实非常小，与文献[7–9]报道的相似。

2.2.3 CE 在水泥颗粒表面最大吸附量的理论计算 假设纤维素醚分子球以 DLS 所测得的粒径在水泥颗粒表面单层紧密堆积，用水泥的比表面积求出每

表 4 纤维素醚溶液与水泥混合前后含碳量以及计算得到的每克水泥吸附纤维素醚的质量

Table 4 TOC of HEMC before or after mixed with cement and amount of HEMC adsorbed on cement by calculated

Cement	Total organic carbon content/(mg·g^{-1})				Adsorption of HEMC on cement/(mg·g^{-1})	
	HEMC1		HEMC2		HEMC1	HEMC2
	Pure cement paste	Cement paste with CE	Pure cement paste	Cement paste with CE		
CSA1	11.7	46.4	11.7	73.0	0.286	0.690
CSA2	15.0	44.5	15.0	73.8	0.482	0.784
PO	20.5	48.6	20.5	77.7	0.535	0.844

克水泥吸附纤维素醚的理论最大吸附量，计算公式如下：

$$A_t = \frac{4 \times 0.906\,8S}{N_A \pi d^2} \cdot M_n \quad (1)$$

其中：A_t 为理论吸附量，mg/g；N_A 为 Avogadro 常数，6.02×10^{23}，1/mol；d 为 DLS 测定的纤维素醚分子在水泥浆过滤液中的数量平均粒径，m；M_n 为纤维素醚的数均分子量，mg/mol；0.906 8 为球形颗粒在无限大平面紧密堆积时的实际覆盖面积在平面上的占比；S 为水泥的比表面积，m^2/g。

本研究中水灰比为 9，纤维素醚掺量为水泥质量的 0.30%。此时纤维素醚溶液浓度为 0.033%，比粒径测试时的浓度稍低一些。

表 5 列出了纤维素醚在 0.05%和 0.30%浓度下的粒径。可见，纤维素醚在水泥浆过滤液中的粒径比在水溶液中的粒径略微增大。后文计算其在水泥颗粒表面吸附量的时候，将采用纤维素醚在水泥浆过滤液中的粒径，因为这样的粒径与纤维素醚在水泥颗粒表面吸附的环境条件一样，更有参考价值。

使用纤维素醚的粒径和水泥的两种比表面积(S_{Blaine} 和 S_{BET})分别计算纤维素醚在水泥颗粒表面的理论吸附量，结果见表 6。将理论值 A_t 与实际吸附量 A_m 比较可知：

1) 当使用水泥的 BET 比表面积计算时，理论吸附量与实际吸附量值差别都很大。水泥的 BET 比表面积是通过氮吸附法测定，即氮气在水泥上吸附。氮气分子的动力学直径为 0.36 nm[22]，这与本研究中纤维素醚分子在水泥浆过滤液中尺寸 20~30 nm 相差 100 倍，因此由氮吸附法测定的 BET 比表面积不适于计算纤维素醚在水泥颗粒表面上的吸附。

2) 当使用水泥的勃氏比表面积计算时，理论吸附量与 TOC 测得实际吸附量的结果进行比较(图 3)。可见，由纤维素醚在 0.05%浓度下粒径计算得到吸附量与实测吸附量之间没有相关性；而由纤维素醚在 0.30%浓度下粒径计算得到的吸附量与实际吸附量结果相关性很好。说明纤维素醚在水泥颗粒表面吸附时的分子尺寸更接近于较高浓度“自由堆积状态”下的无扰直径。

表 5　CE 在不同浓度水溶液和水泥浆过滤液中的粒径

Table 5　Diameter of CE in water solution and filtered solution from cement paste at two concentration

D/nm

Solution	HEMC1		HEMC2	
	0.05%	0.30%	0.05%	0.30%
Water	99.82	19.29	49.21	16.66
CSA1	105.36	32.68	118.48	27.28
CSA2	120.89	26.16	126.22	25.20
PO	116.34	22.20	122.77	21.66

表 6　纤维素醚在两种浓度下粒径计算的理论吸附量与测试值的比较

Table 6　Comparison of theoretical adsorption calculated by diameter of CE in two concentration and measured adsorption

Concentration	CE type	Cement type	Diameter of HEMC in pore solution/nm	A_t/(mg·g^{-1}) calculated		A_m/(mg·g^{-1})	Measured
				S_{Blaine}	S_{BET}		in comparison with S_{Blaine}/%
0.05%	HEMC1	CSA1	105.36	0.033	0.12	0.286	870
		CSA2	120.89	0.026	0.11	0.482	1 900
		PO	116.34	0.023	0.06	0.535	2 300
	HEMC2	CSA1	118.48	0.040	0.14	0.690	1 700
		CSA2	126.22	0.037	0.15	0.784	2 100
		PO	122.77	0.032	0.09	0.844	2 600
0.30%	HEMC1	CSA1	32.68	0.34	1.21	0.286	84
		CSA2	26.16	0.55	2.30	0.482	88
		PO	22.20	0.62	1.74	0.535	86
	HEMC2	CSA1	27.28	0.76	2.68	0.690	91
		CSA2	25.20	0.92	3.84	0.784	85
		PO	21.66	1.01	2.83	0.844	84

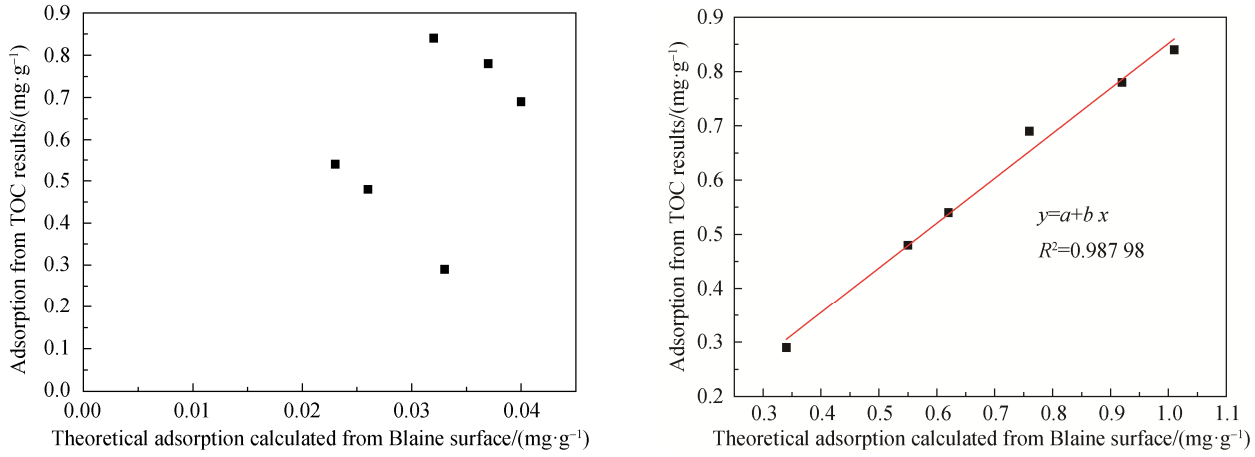
比较图 4 中两种 CE 在不同水泥中的实际吸附量，发现吸附量是由水泥的勃氏比表面积和纤维素醚在水泥浆过滤液中的无扰直径共同决定的：

1) 两种纤维素醚在 CSA1 中的吸附量皆小于在 CSA2 中的吸附量。因为 CSA1 的勃氏比表面积小，

所以纤维素醚在 CSA1 中的无扰直径更大。

2) 两种纤维素醚在两种硫铝酸盐水泥 CSA1 和 CSA2 中的吸附量均小于在硅酸盐水泥中的吸附量。因为两种 CE 在硅酸盐水泥浆过滤液中的无扰直径比在硫铝酸盐水泥浆过滤液中小。

3) 同种水泥对 HEMC1 的吸附量皆小于对 HEMC2 的吸附量。因为 HEMC1 比 HEMC2 在相同水泥浆过滤液中的无扰直径更大。



(a) 0.05%　　(b) 0.30%

图 3　两种浓度下纤维素醚粒径计算的理论最大吸附量 A_t 与 TOC 结果 A_m 的关系

Fig. 3　Theoretical adsorption A_t calculated from diameter and TOC A_m of CE at two concentrations

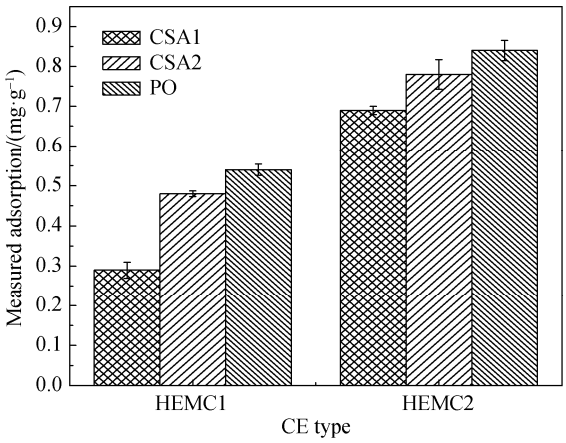


图 4　两种 CE 在不同水泥中的实际吸附量

Fig. 4　Measured adsorption of two CEs on different cements

纤维素醚吸附量与根据纤维素醚分子在溶液中的无扰直径和水泥勃氏比表面积计算的吸附量之间存在良好线性关系，不用吸附机理就很难解释。因此，Hurnaus 和 Plank[13]认为“非离子型纤维素醚没有在水泥颗粒表面吸附”的结论是还可以进一步商榷的。

3　结论

纤维素醚在水溶液和水泥浆过滤液中粒径随其浓度增加而减小，并趋于恒定，可称其为良溶剂中的无扰直径。其在水泥颗粒表面的实际吸附量与用水泥的勃氏比表面积和纤维素醚在水泥浆过滤液中的无扰直径计算的单层紧密堆积量接近，达到计算量的 84%~91%，两者之间具有很好的线性相关性。

参考文献:

[1] PLANK J. Applications of Biopolymers in Construction Engineering [M]// Biopolymers Online. Wiley‐VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

[2] THIELKING H, SCHMIDT M. Cellulose Ethers[M]// Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006.

[3] NGUYEN D D, DEVLIN L P, KOSHY P, et al. Impact of water-soluble cellulose ethers on polymer-modified mortars[J]. J Mater Sci, 2013, 39(3): 923–951.

[4] MÜLLER I. Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration [D]. Karlsruhe: Universität Karlsruhe, 2006.

[5] 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.

[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] POINOT T, BARTHOLIN M C, GOVIN A, et al. Influence of the polysaccharide addition method on the properties of fresh mortars[J]. Cem Concr Res, 2015, 70: 50–59.

[8] BRUMAUD C, BAUMANN R, SCHMITZ M, et al. Cellulose ethers and yield stress of cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2014, 55: 14–21.

[9] OU Zhihua, MA Baoguo, JIAN Shouwei. Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages[J]. Constr Build Mater, 2012, 33: 78–83.

[10] JENNI A, HERWEGH M, ZURBRIGGEN R, et al. Quantitative microstructure analysis of polymer-modified mortars[J]. J Microscopy, 2003, 212(Pt 2): 186–196.

[11] MARLIERE C, FAURE P, COUSSOT P. Jamming of cellulose ether solutions in porous medium[J]. AIChE J, 2015, 61(11): 3923–3935.

[12] MARLIERE C, MABROUK E, LAMBLET M, et al. How water

retention in porous media with cellulose ethers works[J]. Cem Concr Res, 42(11): 1501–1512.

[13] HURNAUS T, PLANK J. Adsorption of non-ionic cellulose ethers on cement revisited[J]. Constr Build Mater, 2019(195): 441–449.

[14] TAKAGI S, TANAKA H. Mode-Selective dynamic light scattering spectroscopy: Application to the isotropic phase of liquid crystals[J]. Phys Rev Lett, 2004, 93(25): 257802.

[15] LOU Benzhuo. The influence and corresponding solution of noise in DLS particle sizing experiment[J]. J Light Scatter, 2008, 20(4): 126–129.

[16] BHATTACHARJEE S. DLS and zeta potential-What they are and what they are not?[J]. J Control Release, 2016, 235: 337–351.

[17] 陈哲敏, 胡朋兵, 孟庆强. 动态光散射及电子显微镜纳米颗粒测量方法的比较研究[J]. 光散射学报, 2015, 27(1): 54–58.
CHEN Zhemin, HU Pengbing, MENG Qingqiang. Chin J Light Scatter(in Chinese), 2015, 27(1): 54–58.

[18] SAKAI E, OKUDAIRA R, SUGIYAMA T, et al. Adsorption of polymer particles on cement in polymer modified cement [C]//Proceedings of 12th International Congress on Polymers in Concrete. Chuncheon, Korea: Kangwon National University, 2007: 233–238.

[19] 虞志光. 高聚物分子量及其分布的测定[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 162–176.

[20] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 85–87.

[21] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 506–507.

[22] 顾玉明. 氮气在分子筛中吸附性质的理论研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
GU Yuming. Theoretical study on adsorption properties of Nitrogen in molecular sieves (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University, 2019.