

苯丙共聚物改性硫铝酸钙胶结料-无水石膏复合体系的水化

刘校荣^{1,2}, 王 茹^{1,2}

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘 要: 采用量热仪、X 射线衍射仪、热重、扫描电镜、电感耦合等离子光谱等方法研究了苯丙共聚物(SA)对硫铝酸钙胶结料-无水石膏复合体系早期水化的影响。结果表明: SA 会延缓水化进程, 减少水化加速期钙矾石(Aft)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AH_3) 含量, 促进 AH_3 与石膏和氢氧化钙反应生成 Aft, 并促进水化后期 Aft 向 AFm 转变。同时, SA 会迅速降低体系孔溶液的表面张力, 随着水化反应进行表面张力趋于稳定; SA 也提高了孔溶液的 pH 值, 增大 OH^- 浓度, 影响了体系中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的浓度和比例, 减小水化初期水化产物的离子浓度积, 降低水化产物析出速率, 进而延缓水化进程、减少水化产物。

关键词: 苯丙共聚物; 硫铝酸钙; 无水石膏; 水化

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0354-10

网络出版时间: 2022-01-19



Hydration of Styrene-Acrylic Copolymer Modified Calcium Sulphoaluminate Clinker with Anhydrite

LIU Xiaorong², WANG Ru^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The effect of styrene acrylic (SA) copolymer on the early hydration of calcium sulphoaluminate-anhydrite composite was investigated by calorimetry, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. The results show that SA can delay the hydration process, reduce the content of ettringite (Aft), single sulfur calcium sulphoaluminate hydrate (AFm) and $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AH_3) in the accelerated hydration period, and promote the reaction of AH_3 with anhydrite and calcium hydroxide to form Aft as well as the transformation of Aft to AFm in the late hydration period. Also, SA can rapidly reduce the surface tension of the pore solution, and the surface tension tends to be stable within the hydration reaction. SA can increase the pH value of the pore solution, increase the concentration of OH^- and affect the concentration of Ca^{2+} , SO_4^{2-} and $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ in the composite, and decrease the ion concentration and the precipitation rate of hydration products at the initial stage of hydration, thus delaying the hydration process and reducing the hydration products.

Keywords: styrene-acrylic copolymer; calcium sulphoaluminate; anhydrite; hydration

苯丙共聚物(SA)由于其自身的韧性、黏弹性等优点能够改善水泥基材料的物理力学性能、抗渗性、抗硫酸盐侵蚀等性能^[1-2]。SA 对水泥基材料宏观性能的改善与其对水泥水化的影响息息相关^[3-5]。而聚合物对水泥水化的影响离不开聚合物与水泥间的物理和化学相互作用^[6-8]。

研究认为聚合物与水泥之间的物理作用主要源自聚合物与水泥颗粒间的静电作用, 使得聚合物能够吸附在水泥颗粒表面并聚集成膜^[9-10], 化学作用主要是聚合物在水泥水化的碱性条件下会发生水解, 产生的带电基团会与水泥浆体中金属离子发生络合反应^[11], 从而影响水泥水化进程。Su 等^[12]利用

收稿日期: 2021-07-14。 修订日期: 2021-10-20。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872203, 51572196)。

第一作者: 刘校荣(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王 茹(1975—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-14. Revised date: 2021-10-20.

First author: LIU Xiaorong (1995—), female, Master candidate.

E-mail: 1830655@tongji.edu.cn

Correspondent author: WANG Ru (1975—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: ruwang@tongji.edu.cn

环境扫描电镜发现 SA 对水泥微观结构影响主要有 2 个方面: 一是聚合物吸附在水泥颗粒表面成膜延缓了水泥水化; 二是聚合物粒子分散在毛细孔中, 随着水化的进行和水分蒸发, 毛细孔中水分减少, 聚合物和水化产物会胶结成不同的形态结构。Kong 等^[13]研究了 3 种不同表面电荷的 SA 乳液与水泥之间的相互作用, 发现其带电量越高, 吸附作用越明显, 对水泥水化的延缓作用也越显著。但 Lu 等^[14]合成了玻璃化转变温度(T_g)分别为 100 °C (SA-100)、60 °C (SA-60)和-5 °C (SA-5) 3 种不同的 SA。发现 SA-100 的 Zeta 电位绝对值和表面电荷密度最高, 但其吸附量最低。而电荷密度最低的 SA-5 在水泥颗粒表面的吸附量最大。这说明聚合物的 T_g 是影响聚合物粒子吸附在水泥颗粒表面的另一个关键因素。Gretz^[15]和 Plank^[16]研究了最低成膜温度为 18 °C 的羧基化 SA 乳液, 发现在 40 °C 时, 随着反应的进行, 水分减少, 聚合物堆积、变形和成膜。羧基化的 SA 由于带负电会与 Ca^{2+} 发生络合形成界面二次相, 阻碍了聚合物间的相互扩散和聚合物膜的形成, 成膜速度明显减慢。以上研究均是针对于硅酸盐水泥体系, 但是对于 SA 是如何影响硫铝酸盐水泥的水化还不得而知。

硫铝酸盐水泥是由一定比例的硫铝酸盐水泥熟料、石膏和混合材共同粉磨而成, 其成分复杂, 想

弄清其水化机理也较为困难。硫铝酸钙(CSA)胶结料是由超高强硫铝酸盐水泥熟料直接粉磨而成, 不掺加石灰石、矿渣、石膏等其他材料, 其主要成分为无水硫铝酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$)和硅酸二钙(C_2S)。考虑到硫铝酸盐水泥的主要矿物组成为硫铝酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$)、硅酸二钙(C_2S)和石膏(CS), 为更好地阐明 SA 改性硫铝酸盐水泥的水化机理, 本工作利用 CSA 胶结料-无水石膏复配了无混合材的硫铝酸盐水泥。而水泥体系液相中的离子组成与水化产物及其性能相关^[17-19], 因此, 本工作研究了 SA 对复合体系水化进程、水化产物及孔溶液的组成和性质的影响, 并重点从水化不同阶段孔溶液的表面张力、pH 值和离子浓度等角度出发进一步深入分析了 SA 改性复合体系的水化机理, 期望补充和完善聚合物改性硫铝酸盐水泥水化机理的理论体系, 为聚合物在硫铝酸盐水泥中更广泛地应用奠定基础。

1 实验

1.1 原料及配合比

所用原材料及试剂包括 72.5 硫铝酸钙胶结料、无水石膏(CaSO_4 , 纯度 $\geq 97\%$)、苯丙乳液、浓硝酸(HNO_3 , 质量分数 65.0%~68.0%)和去离子水。CSA 胶结料的化学和矿物组成见表 1 和表 2; 苯丙乳液的技术参数如表 3 所示。复合胶凝材料体系中 CSA 胶

表 1 72.5 级硫铝酸钙胶结料的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 72.5 CSA clinker (mass fraction w)

									$w/\%$
CaO	Al_2O_3	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	K_2O	P_2O_5	Na_2O
43.05	33.55	9.28	7.73	1.94	1.66	1.66	0.62	0.16	0.10

表 2 72.5 级硫铝酸钙胶结料的矿物组成

Table 2 Mineral composition of 72.5 CSA clinker $w/\%$

C_4A_3	C_2S	C_{12}A_7	C_4AF	C	CT	MgO
54.0	22.2	8.7	5.9	4.7	2.8	1.7

表 3 苯丙乳液的技术参数

Table 3 Technical specification of styrene-acrylic ester copolymer dispersion

Average size/ μm	pH value	Minimum film forming temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$w(\text{Solid})/\%$	Viscosity (23 $^{\circ}\text{C}$, ISO2555)/(mPa·s)
0.239	7.0~8.5	$<1^{\circ}\text{C}$	57%	300~750

1.2 方法

孔溶液和固体试样制备: 使用不锈钢高压过滤器配合 0.2 μm 的滤膜及高压泵(1 MPa)制备不同水化阶段的孔溶液。将搅拌至 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、12 h、24 h 的净浆试样迅速移入至高压过滤器后, 密封过滤器, 打开高压阀门加压 1~2 min 后关闭高压阀, 用离心管收集滤液(孔溶

结料和无水石膏的质量比设定为 85:15; SA 和胶凝材料的质量比(聚胶比, m_p/m_c)设定为 10% (聚合物的量以乳液的固含量计)。为便于获取水化 24 h 内不同阶段的孔溶液, 水胶比设定为 5 (包含 SA 乳液中的水)。

液), 并将过滤后的固体试样用无水乙醇终止水化, 从而获取水化不同阶段的孔溶液和固体试样。

采用等温微量热仪(Isothermal calorimeter TAM Air)测量水化热。按 CSA 胶结料和无水石膏质量比为 85:15, 聚胶比为 10%, 称取所需的 CSA 胶结料-无水石膏固体试样、SA 乳液和去离子水, 在 5 s 内将称量好的固体试样迅速倒入称取好液相的安瓿瓶

中,快速搅拌均匀后立即密封并放入八通道等温微量热仪内开始测量,每30 s记录1次数据,测量至24 h。

用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪对固体体系的组分进行分析。以 Cu K α 为辐射源,镍滤波片,加速电压为 40 kV,电流为 100 mA。在 2θ 为 $5^\circ\sim 50^\circ$ 范围内进行连续扫描,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。

用 NETZSCH TG 209 F1 型 TG-DTA 分析仪对固体试样进行分析。设定测试温度范围为 $30\sim 1\,000^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 保护氛围,每次测量样品质量为 $(40\pm 1)\text{ mg}$,并依据式(1)和(2)计算体系中 AFt 和 AH_3 的相对含量。

$$w_{\text{AFt}} = \frac{w_{(50\sim 180^\circ\text{C})} M_{\text{AFt}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \times 20} \quad (1)$$

$$w_{\text{AH}_3} = \frac{w_{(250\sim 330^\circ\text{C})} M_{\text{AH}_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \times 1.5} \quad (2)$$

式中: w_{AFt} 为水泥浆体中钙矾石含量,%; w_{AH_3} 为水泥浆体中 AH_3 含量,%; M_{AFt} 为钙矾石的摩尔质量; M_{AH_3} 为 AH_3 的摩尔质量; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的摩尔质量; $w_{(50\sim 180^\circ\text{C})}$ 为固体体系在 $50\sim 180^\circ\text{C}$ 的质量损失; $w_{(250\sim 330^\circ\text{C})}$ 为固体体系在 $250\sim 330^\circ\text{C}$ 的质量损失。

用 FEI Quanta 200 FEG 场强发射环境扫描电子显微镜观察固体体系形貌结构特征。在固体试样表面镀金后,放入样品台,将加速电压设定为 20 kV,在低真空模式下进行观察。

依据 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》,采用上海衡平 BZY-2 全自动界面张力仪测试孔溶液的表面张力。

在环境温湿度为 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(60\pm 5)\%$ 的条件下,使用雷磁 PHSJ-6L pH 计,测定孔溶液的 pH 值,并依据式(3)和式(4)计算体系中 OH^- 浓度。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (3)$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad (4)$$

式中: K_w 为水的离子积常数; pH 为氢离子浓度指数; pOH 为氢氧根离子浓度指数。

电感耦合等离子光谱测试:使用 Agilent 720ES 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测试孔溶液中钙(Ca)、铝(Al)、硫(S) 3 种无机元素的含量。设置其功率为 1.2 kW,等离子体气流速为 15 L/min,辅助气流速为 1.5 L/min,雾化器流速为 0.78 L/min。为防止孔溶液中 Ca^{2+} 沉淀将孔溶液与浓硝酸按 10:1 (质量比)混合均匀,并在冰箱中冷藏至测试时

取出。

2 结果与讨论

2.1 水化热

图 1 为 SA 改性 CSA 胶结料-无水石膏复合体系水化放热曲线。可以发现,CSA 胶结料-无水石膏复合体系早期水化进程中存在 3 个放热峰,其水化进程可以归纳为水化初期、加速期、减速期、再加速期、再减速期和稳定期。在水化初期离子大量溶解,水化 3 min 时出现溶解放热峰其峰值为 106.4 mW/g ,之后水化放热速率急速下降,并在水化 40 min 降至极低值;随即进入水化加速期,并在水化 101 min 时出现第 2 水化放热峰其峰值为 43.9 mW/g ,此后进入水化减速期;在 208 min,水化再次加速并在 240 min 达到峰值 42.2 mW/g 后再次进入减速期;在 12 h 水化进入稳定期。SA 的掺入使得水化初期的溶解放热峰峰值下降为 103.7 mW/g ,在水化 118 min 出现第 2 水化放热峰,其峰值为 41.2 mW/g ,在 268 min 时出现第 3 水化放热峰其峰值为 34.1 mW/g 。可见,SA 的掺入降低了水化溶解放热峰,且在一定程度上延缓并降低了水化反应的 2 个主要放热峰,即第 2 和第 3 水化放热峰,也减少了水化反应的放热量。

水化放热进程与水化反应息息相关,为更好地研究 SA 对复合体系水化的影响,选取了水化第 1 放热峰峰值和峰谷附近时刻(10 min 和 30 min)、水化加速期开始时刻(1 h)、第 2 和第 3 水化放热峰峰值时刻(2 h 和 4 h)和水化再减速期和稳定期的 3 个时间点(6 h、12 h 和 24 h)为水化特征点,分析特征点时刻 SA 对水化产物及孔溶液性质和组成的影响,阐明水化机理。

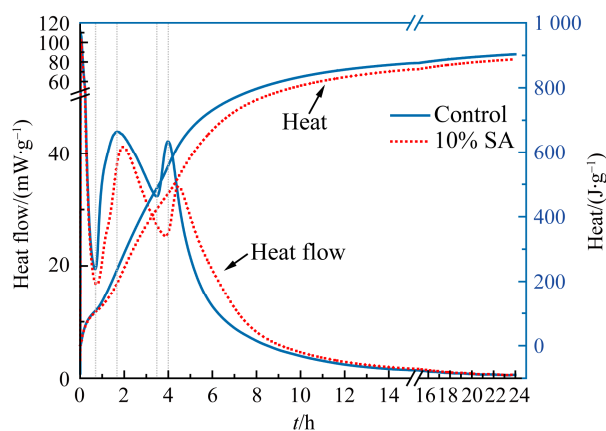


图 1 复合体系的水化放热曲线

Fig. 1 Hydration heat curves of control and styrene acrylic (SA) modified system

2.2 水化产物

使用 CSA 胶结料和无水石膏的质量比为 85:15 配制复合体系, 在石膏充足的条件下, 其主要水化反应为无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)与石膏($C\bar{S}$)反应生成钙矾石(Aft)和铝胶(AH_3), 见式(5); 此外, 在石膏充足的氢氧化钙(CH)溶液中, AH_3 会与 CH 和 $C\bar{S}$ 反应生成 Aft, 见式(6); 当石膏消耗殆尽时, $C_4A_3\bar{S}$ 会与水(H)反应生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和 AH_3 , 见式(7); 同时, Aft 在一定条件下还会转化为 AFm, 见式(8)^[20-21]。

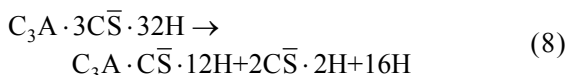
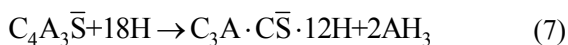
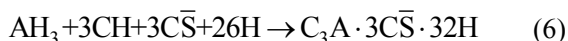


图 2 为 SA 改性复合体系水化不同阶段的 XRD 谱。发现, 在水化 1 h 时的复合体系中存在 Aft 的

特征峰, 表明此阶段是 $C_4A_3\bar{S}$ 与 $C\bar{S}$ 迅速发生反应生成少量 Aft; 在水化 2 h 的体系中 Aft 的衍射峰强度明显增强并出现 AFm 的特征峰, $C_4A_3\bar{S}$ 的特征峰显著降低, 表明此阶段 $C_4A_3\bar{S}$ 与 $C\bar{S}$ 反应生成大量的 Aft, 并且 $C_4A_3\bar{S}$ 会和水反应生成少量的 AFm, 在水化再减速期 6 h 和水化稳定期 24 h 的体系中发现, $C_4A_3\bar{S}$ 和无水石膏的衍射峰基本消失, Aft 和 AFm 的衍射峰均增强。此外, 在水化 1 h 的体系中, SA 会明显增强 $C_4A_3\bar{S}$ 和无水石膏的衍射峰, 降低 Aft 的峰强, 表明 SA 会抑制水化 1 h 内 $C_4A_3\bar{S}$ 与 $C\bar{S}$ 发生反应生成 Aft; 在水化 2 h 时, SA 改性体系中 Aft 和 AFm 的特征峰峰强均低于未改性体系, 但 $C_4A_3\bar{S}$ 的特征峰却明显高于未改性体系; 在水化 6 h 时, SA 改性体系中 Aft 特征峰强于未改性体系; 在水化 24 h 时, SA 改性体系与未改性体系中衍射峰强度较为接近。

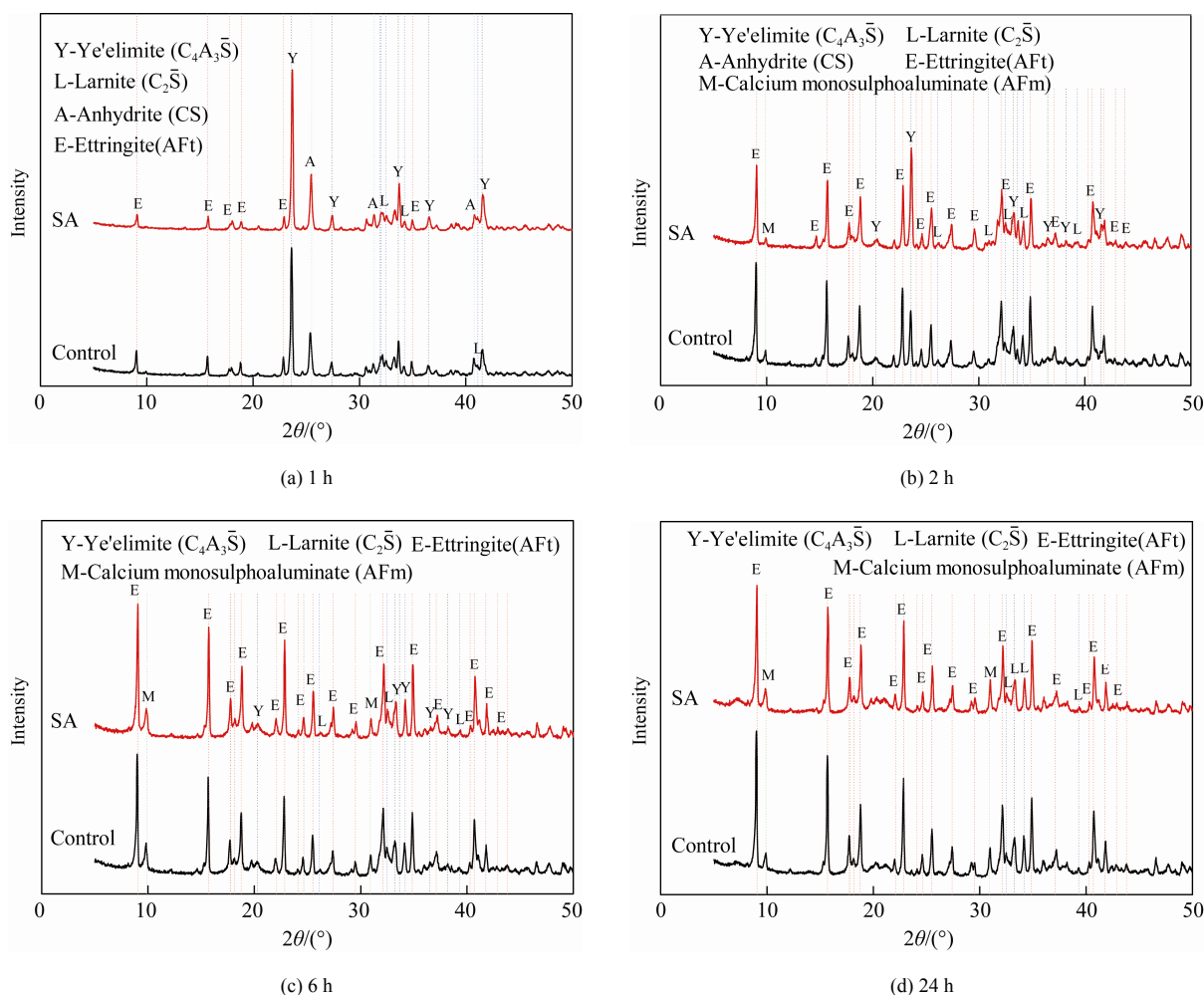


图 2 SA 改性复合体系水化不同阶段的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of SA modified composite system at different stages of hydration

为更好地定量分析 SA 对水化不同阶段水化产物含量的影响, 利用热重法(TG/DTG)分析了 SA 改性复合体系在水化 1 h、2 h、6 h 和 24 h 的固体试样。由图 3 可以看出, 在 50~180 °C 之间, 主要对应 AFt 受热分解失去 20 个结晶水; 180~210 °C 之间, 主要对应 AFm 受热分解失去结晶水; 250~330 °C 之间, 主要对应 AH₃ 受热分解失去结晶水^[22]。此外, SA 改性体系在 400 °C 附近存在 SA 受热分解的特征

峰^[23–24]。SA 减弱了水化 1 h 和 2 h 体系中 AFt 和 AH₃ 的受热分解峰; 在水化 6 h 的 DTG 曲线中, SA 改性体系中 AFt 的受热分解峰略强与未改性体系, AH₃ 的受热分解峰弱于未改性体系; 在 24 h 的 DTG 曲线中则是三峰均接近重合, 但 SA 改性体系的峰强仍略微低于未改性体系。由不同水化产物对应各自温度范围内的质量损失, 依据式(1)~式(2)分别计算了 AFt 和 AH₃ 的含量。

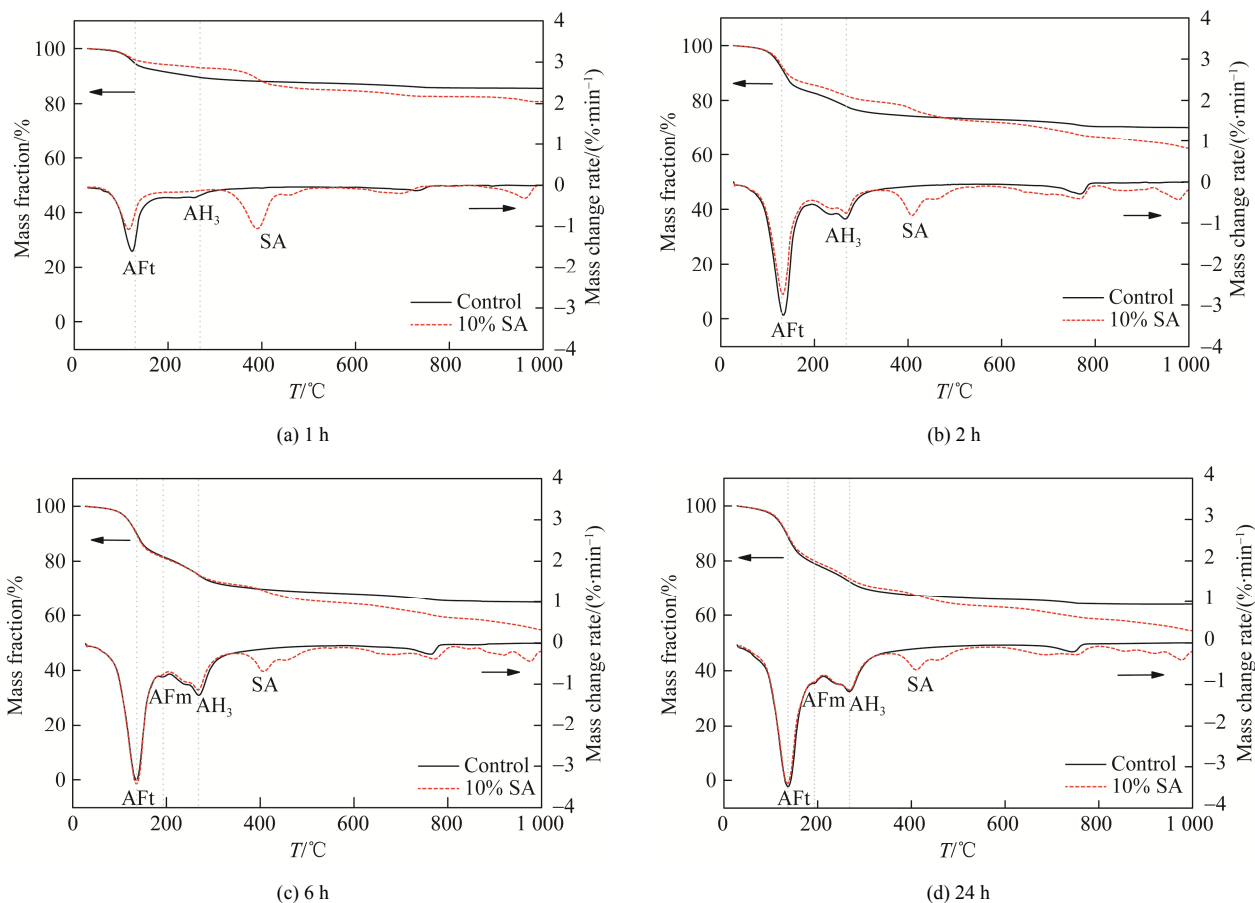


图 3 SA 改性复合体系在水化不同阶段的 TG/DTG 曲线

Fig. 3 TG/DTG curves of SA modified composite system at different curing ages

图 4 和图 5 分别为水化不同阶段复合体系中 AFt 和 AH₃ 含量。可以看出, 随着反应进行体系中 AFt 和 AH₃ 含量逐渐增多, 在未改性体系水化 6 h 时 AH₃ 含量低于水化 24 h 时体系中 AH₃ 含量, 这是由于 AH₃ 与 CH 和 C $\bar{S}$ 反应生成 AFt。此外, 发现 SA 改性体系在水化 1 h 和 2 h 时的体系中 AFt 和 AH₃ 含量均明显低于未改性体系, 表明 SA 会抑制 C₄A₃ $\bar{S}$ 与 C $\bar{S}$ 发生反应, 这与 XRD 的结果一致; 在水化 6 h 时 AFt 含量仅略微高于未改性体系, AH₃ 含量却明显低于未改性体系, 表明此阶段 SA 促进了 AH₃ 与 C $\bar{S}$ 和氢氧化钙反应生成 AFt; 在水化 24 h

的 SA 改性体系中 AFt 含量显著低于未改性体系, AH₃ 含量与未改性体系接近, 表明此阶段 SA 会促进 AFt 向 AFm 的转变, 从而减少体系中 AFt 的含量。

为明确 SA 对复合体系水化产物微观形貌的影响, 利用 SEM 观察了水化 2 h 和 24 h 时固体体系的形貌特征, 见图 6。可以看出: 水化 2 h 的体系中主要为针棒状的 AFt 和绒球状的 AH₃; 在水化 24 h 的体系中还会出现大量片状的 AFm。表明在水化 2 h 时, 体系中水化产物主要成分为 AFt 和 AH₃, 在水化 24 h 时水化产物的成分主要为 AFt、AFm 和 AH₃。

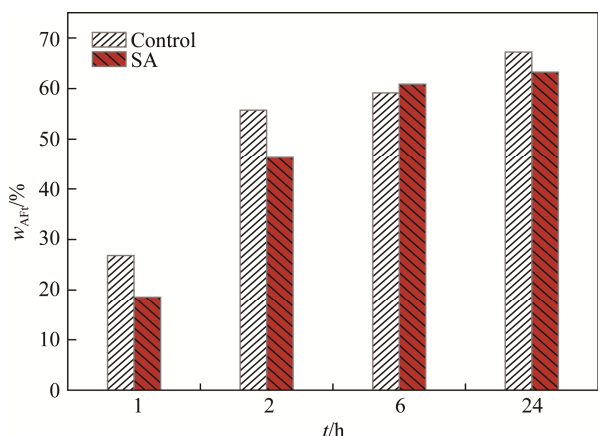


图 4 水化不同阶段复合体系中 AFt 含量

Fig. 4 AFt contents in composite system at different hydration stages

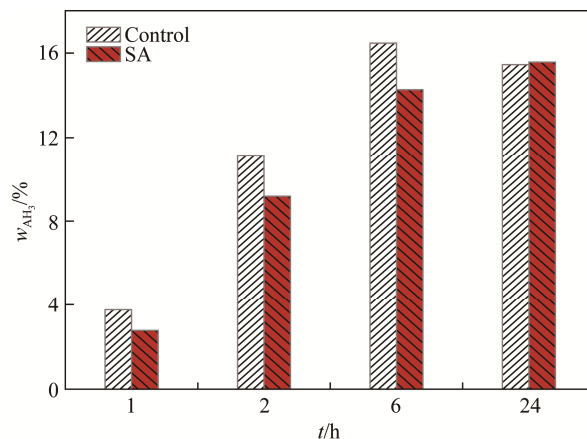
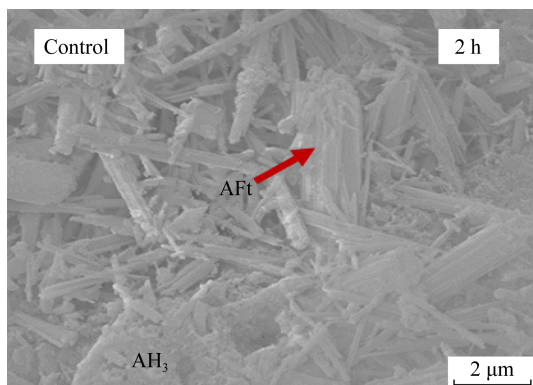
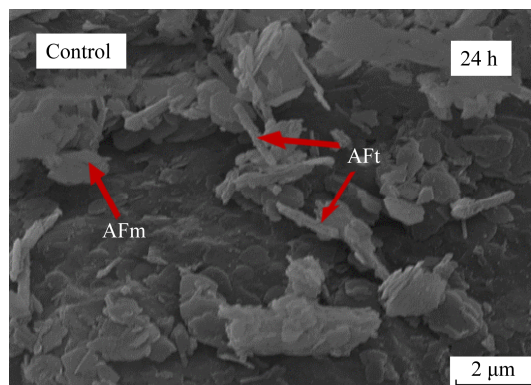


图 5 水化不同阶段复合体系中 AH3 含量

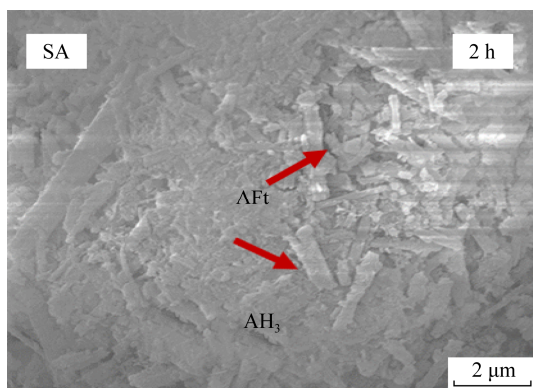
Fig. 5 AH3 contents in composite system at different hydration stages



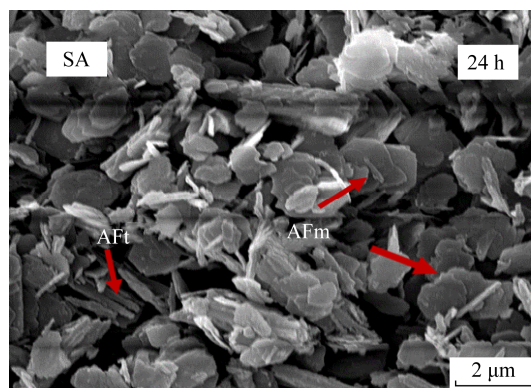
(a) 0% SA/2 h



(b) 0% SA/24 h



(c) 10% SA/2 h



(d) 10% SA/24 h

图 6 水化 2 h 和 24 h 时试样的 SEM 形貌特征

Fig. 6 SEM images of the specimens after hydration for 2 h and 24 h

对比图 6a 和图 6c, 未改性体系中 AFt 晶体尺寸较 SA 改性体系中更为粗大、晶体分布也较为稀疏, 这是因为反应所处环境不同, 在饱和氢氧化钙溶液中 AFt 的形成速度快, 往往为细针状; 在低浓度氢氧化钙溶液中, AFt 形成速度较慢, 往往较为粗壮^[25]。SA 改性体系中 AFt 的形貌不同, 可能与 SA 影响了体系中氢氧

化钙浓度相关。在 24 h 体系中, 片层状 AFm 增多, 也进一步证实 SA 会促进 AFt 向 AFm 转变。

2.3 孔溶液的组成和性质

2.3.1 孔溶液性质

表面张力是液体表面层由于分子引力不均而形成的, 水泥浆体体系中液相表面张力越高与固相越

难接触, 反应也较为困难; 表面张力越低, 液相与固相越易接触, 反应也较为容易。图 7 为水化不同阶段 SA 改性复合体系孔溶液的表面张力, 发现未改性体系在水化 1 h 内表面张力基本稳定在 72 mN/m, 在 1~2 h 期间快速下降, 2 h 后表面张力基本稳定在 60 mN/m 左右, 这是由于随着水化反应的进行体系中离子浓度降低, 使得分子间引力作用减弱。此外, SA 掺入的瞬间就会迅速降低体系的表面张力, 随反应进行表面张力基本稳定在 52.0 mN/m。这是因为 SA 的亲水和亲油基团在孔溶液中规则排列, 使得分子间引力分布较未改性体系更为均匀, 降低了液相的表面张力。随着水化反应的进行, SA 的亲水和亲油基团依然规则排列, 表面张力因而趋于稳定。SA 降低体系的表面张力, 使得水泥颗粒与水的接触更为容易, 但仍延缓了水泥水化进程, 可能是因为 SA 改变了孔溶液中离子浓度, 影响了水泥水化。

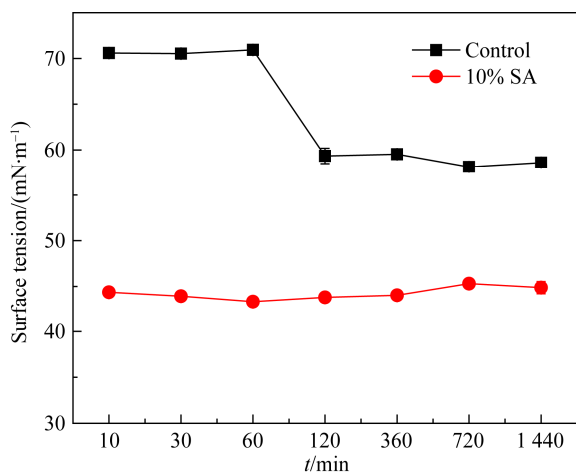


图 7 水化不同阶段孔溶液的表面张力

Fig. 7 Surface tension of pore solution with age

CSA 胶结料-无水石膏复合体系的主要矿物组成为 $C_4A_3\bar{S}$ 和 $C\bar{S}$, Damidot 等^[26]指出在强碱性环境中, $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ 体系中存在式(9)的电化学平衡, 体系中随水化反应变化的离子主要为钙离子(Ca^{2+})、硫酸根离子(SO_4^{2-})和四羟基合铝酸根($[Al(OH)_4]^-$)^[19, 27]。pH 值变化是由于体系中 OH^- 离子的浓度变化。为维持电化学平衡, 当 OH^- 离子浓度发生变化时, 必定会影响体系中其他离子浓度, 影响水泥水化。因此, CSA 胶结料-无水石膏复合体系孔溶液的 pH 值变化与孔溶液中不同离子浓度息息相关。图 8 为水化不同阶段孔溶液的 pH 值。由图 8 可以看出, 孔溶液的 pH 值随反应进行先逐渐

增加后趋于稳定。未改性体系孔溶液 pH 值在水化 1~4 h 内逐渐增加, 在水化 4 h 后基本稳定在 11.5 左右。SA 改性体系孔溶液 pH 值在水化 2 h 内呈指数型快速增涨, 并在水化 2 h 后稳定在 12.3 附近。此外, 也发现 SA 的掺入明显提高了孔溶液的 pH 值, 即体系中 OH^- 含量增多, 为更好地明确 pH 值与孔溶液中离子浓度的关系, 依据式(3)和式(4)计算了体系中 OH^- 的浓度, 见表 4。

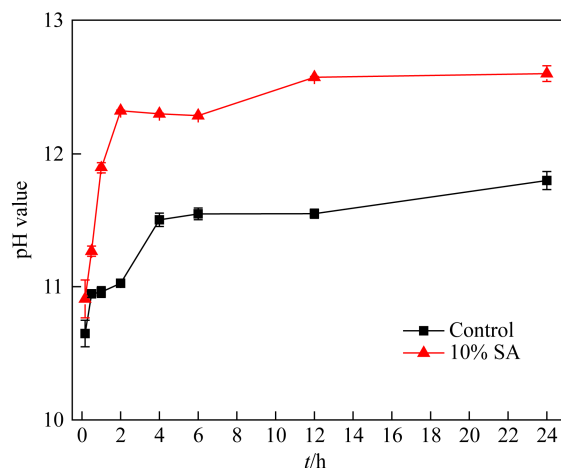


图 8 水化不同阶段孔溶液 pH 值

Fig. 8 pH value of pore solution at different hydration stages

表 4 SA 改性复合体系水化不同阶段 OH^- 浓度

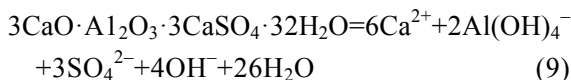
Table 4 OH^- concentration of SA modified composite system at different stages of hydration

Samples	$c(OH^-)/(mmol \cdot L^{-1})$							
	10 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	12 h	24 h
Control	0.44	0.88	0.73	1.06	3.16	3.50	3.51	6.21
SA	0.81	1.85	7.81	21.04	19.95	19.32	37.44	39.81

2.3.2 离子浓度

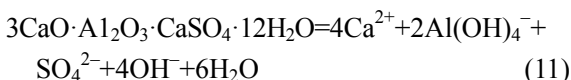
水泥水化的过程可以分为水泥矿物的溶解、溶液达到饱和、水化产物析出 3 个阶段。水泥水化反应是沉淀溶解平衡的过程^[28], 将离子浓度积(Q)的大小与离子溶度积常数(K_{sp})进行比较, 根据化学平衡移动原理, 可知: 当 $Q > K_{sp}$ 时, 溶液为过饱和溶液, 平衡向沉淀析出的方向移动; 当 $Q < K_{sp}$ 时, 溶液为不饱和溶液, 若溶液中仍有沉淀存在, 平衡向沉淀溶解的方向移动; 当 $Q = K_{sp}$ 时, 溶液为饱和溶液, 处于沉淀溶解平衡状态, 既无沉淀生成, 也无沉淀溶解。Damidot 和 Glasser^[26]指出 AFt、AFm 和 AH_3 的沉淀溶解满足离子溶度积式(10)、式(12)和式(14), 可见不同离子的浓度会影响体系的离子浓度积, 影响水泥产物析出速率, 进而影响水化进程和水化产物。

钙矾石($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)的溶解及离子溶度积公式:



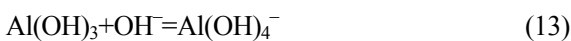
$$K_{\text{sp}}=[\text{Ca}^{2+}]^6\cdot[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2\cdot[\text{SO}_4^{2-}]^3\cdot[\text{OH}^-]^4=2.8\times 10^{-45} \quad (10)$$

单硫型水化硫铝酸钙($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的溶解及离子溶度积公式:



$$K_{\text{sp}}=[\text{Ca}^{2+}]^4\cdot[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2\cdot[\text{SO}_4^{2-}]\cdot[\text{OH}^-]^4=3.71\times 10^{-30} \quad (12)$$

铝胶 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 的溶解及离子溶度积公式:



$$K_{\text{sp}}=\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]}=3.99\times 10^{-2} \quad (14)$$

为更好地明确 SA 对水泥水化进程中不同离子的影响,通过 ICP-OES 对复合体系水化 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、12 h 和 24 h 时刻的孔溶液中钙(Ca)、铝(Al)、硫(S)含量进行了分析,并依据式(10)、式(12)和式(14)计算了水化不同阶段的离子浓度积,见表 5。同时,以 Ca^{2+} 为参比,分别计算了 Ca^{2+} 全部生成 AFt 或 AFm 时,理论所需的 Al 元素($x_{\text{Al},t}$)和 S 元素($x_{\text{S},t}$)含量,见表 6。发现,在未改性体系与 SA 改性体系中,水化不同阶段 $Q(\text{AH}_3)$ 均大于 $K_{\text{sp}}(\text{AH}_3)$,但 SA 显著减小了水化各阶段 $Q(\text{AH}_3)$,抑制了 AH_3 的析出,这与体系中 OH^- 浓度变化有关^[19, 22]。在未改性体系水化 1 h 内 $Q(\text{AFt})>K_{\text{sp}}(\text{AFt})$,且孔溶液中实际 S 元素含量($M_{\text{S},t}>x_{\text{S},t}(\text{AFt})$),此阶段以生成 AFt 为主;在水化 1~2 h,存在 $Q(\text{AFt})>K_{\text{sp}}(\text{AFt})$,且 $M_{\text{S},t}$ 由大于 $x_{\text{S},t}(\text{AFt})$ 和 $x_{\text{S},t}(\text{AFm})$ 转变为 $M_{\text{S},t}$ 小于 $x_{\text{S},t}(\text{AFt})$ 和 $x_{\text{S},t}(\text{AFm})$,此阶段以生成 AFt 和 AFm 为主;在水化 2~6 h,尽管 $Q(\text{AFt})>K_{\text{sp}}(\text{AFt})$, $Q(\text{AFm})>K_{\text{sp}}(\text{AFm})$,但 $M_{\text{S},t}<x_{\text{S},t}(\text{AFt})$, $M_{\text{S},t}<x_{\text{S},t}(\text{AFm})$,此阶段主要以 AFm 的

析出为主;在水化 6~12 h, $Q(\text{AFt})>K_{\text{sp}}(\text{AFt})$, $Q(\text{AFm})>K_{\text{sp}}(\text{AFm})$,且 $M_{\text{S},t}>x_{\text{S},t}(\text{AFt})$, $M_{\text{S},t}>x_{\text{S},t}(\text{AFm})$,此阶段以生成 AFt 和 AFm 为主;在水化 24 h, $Q(\text{AFt})<K_{\text{sp}}(\text{AFt})$, $Q(\text{AFm})>K_{\text{sp}}(\text{AFm})$,且 $M_{\text{S},t}>x_{\text{S},t}(\text{AFm})$,此阶段会发生 AFt 向 AFm 转变。此外,SA 显著减小复合体系中 SO_4^{2-} 浓度,增大 Ca^{2+} 浓度,减小 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度,抑制孔溶液中离子反应析出,从而增加了水化 1~4 h AFt 和 AFm 的离子浓度积,其余阶段 AFt 和 AFm 的离子浓度积与未改性体系相近。

2.4 水化机理

SA 改变体系中离子浓度是其影响水化进程和水化产物的关键因素。对于离子型聚合物 SA,孔溶液的离子浓度的变化受两方面的影响,一是 SA 会吸附在水泥矿物和水化产物表面,抑制离子溶出;二是 SA 会分散在孔溶液中,降低孔溶液的表面张力,影响水泥矿物的溶解和水化产物析出。图 9 为水化不同阶段的示意图。在水化溶解放热阶段 40 min 内,水化 10 min 时,SA 降低了复合体系孔溶液的总离子浓度,显著减小了 SO_4^{2-} 浓度,当 CS 大量存在时,孔溶液中的 SO_4^{2-} 主要来自 CS 的溶解,可见 SA 抑制了 CS 的溶解;在水化 30 min, Ca^{2+} 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 和 SO_4^{2-} 浓度均逐渐下降,综合 XRD 和 TG-DTA 结果认为此阶段会生成少量的 AFt,SA 使 Ca^{2+} 浓度下降速率变快, SO_4^{2-} 浓度下降速率变缓,促进了 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度下降。在快速水化反应期,水化加速期 1~2 h 内, Ca^{2+} 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度增大, SO_4^{2-} 浓度减小,SA 提高了 Ca^{2+} 浓度,减少了 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度,但在水化 2 h 时体系中 SO_4^{2-} 浓度高于未改性体系,SA 抑制了此阶段 SO_4^{2-} 浓度的下降,抑制了水化产物析出。在水化减速期和再加速期 2~4 h 内, Ca^{2+} 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度增大, SO_4^{2-} 浓度减小;SA 提高了 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量,减少了 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 含量。在再减速期稳定期, Ca^{2+} 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度减小, SO_4^{2-} 浓度增大,SA 略微减少了孔溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓

表 5 SA 改性复合体系水化不同阶段离子浓度积

Table 5 Ion concentration product of SA modified composite system at different stages of hydration

Sample	Hydrate product	Product ion concentration Q							
		10 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	12 h	24 h
Control	AFt	1.6×10^{-35}	3.3×10^{-37}	7.6×10^{-42}	3.4×10^{-43}	1.2×10^{-42}	1.1×10^{-39}	1.1×10^{-42}	1.6×10^{-45}
	AFm	6.6×10^{-29}	9.0×10^{-30}	3.2×10^{-32}	8.4×10^{-31}	1.2×10^{-28}	7.3×10^{-28}	4.2×10^{-30}	1.2×10^{-32}
	AH_3	13.000	2.885	10.500	11.500	6.596	5.298	2.853	0.863
SA	AFt	9.1×10^{-37}	5.5×10^{-40}	9.1×10^{-36}	9.4×10^{-34}	3.1×10^{-36}	1.1×10^{-40}	4.3×10^{-42}	3.0×10^{-45}
	AFm	1.6×10^{-28}	1.5×10^{-30}	2.1×10^{-26}	7.3×10^{-24}	7.7×10^{-24}	6.0×10^{-27}	7.4×10^{-28}	5.7×10^{-30}
	AH_3	5.353	0.461	0.470	0.442	1.186	0.966	0.276	0.164

表 6 SA 改性复合体系孔溶液中实际离子浓度与生成相应水化产物理论所需离子浓度

Table 6 Measured ion concentration in pore solution of SA composite system and the theoretical ion concentration required for the formation hydration products

Samples	Time	Ion concentration/(mmol·L ⁻¹)					
		Real in solution			Theoretical need for AFm		Theoretical need for AFt
		Ca	Al	S	Al	S	S
Control	10 min	4.83	5.70	100.97	3.62	1.21	2.41
	30 min	2.29	2.55	83.34	1.72	0.57	1.14
	1 h	0.50	7.65	30.91	0.37	0.12	0.25
	2 h	1.91	12.23	0.33	1.43	0.48	0.96
	4 h	2.97	20.86	0.03	2.23	0.74	1.49
	6 h	2.25	18.56	0.55	1.69	0.56	1.13
	12 h	0.81	10.02	0.63	0.61	0.20	0.41
	24 h	0.09	5.36	4.03	0.07	0.02	0.05
SA	10 min	6.41	4.34	11.72	4.80	1.60	3.20
	30 min	2.10	0.85	9.13	1.58	0.53	1.05
	1 h	2.74	3.67	7.56	2.05	0.68	1.37
	2 h	3.36	9.30	3.38	2.52	0.84	1.68
	4 h	5.17	23.66	0.12	3.88	1.29	2.58
	6 h	0.96	18.67	0.14	0.72	0.24	0.48
	12 h	0.36	10.32	0.21	0.27	0.09	0.18
	24 h	0.13	6.52	0.18	0.10	0.03	0.07

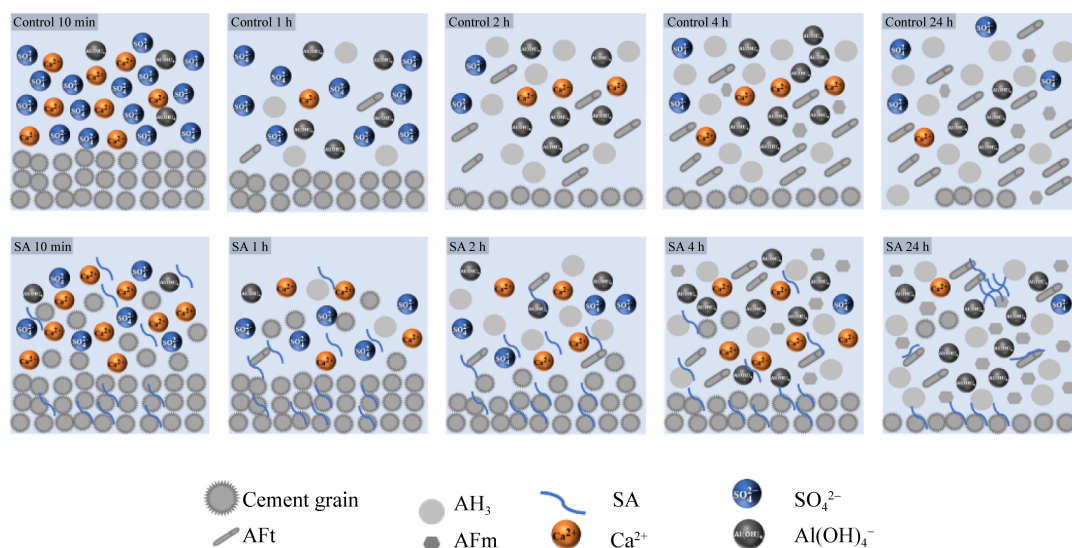


图 9 水化不同阶段示意图

Fig. 9 Schematic diagram of different stages of hydration

度, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 浓度略高于未改性体系。同时, SA 增大了孔溶液的 pH 值, 即增大了 OH^- 浓度, 部分 Ca^{2+} 还会与水解聚合物发生络合^[29–30], 从而影响体系中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 的浓度和比例, 改变水化产物的离子浓度积, 影响水化产物析出速率, 进而影响水化进程和水化产物。因此, SA 通过影响水泥水化各阶段离子浓度调控了水化反应的溶解-沉淀平衡, 进而影响了水泥水化。

3 结论

1) 水胶比为 5 时, SA 主要影响了水化快速反

应期(12 h 内)的水化。SA 延缓并降低了 3 个主要的水化放热峰, 并减少了水化 12 h 内的水化放热量, 抑制了复合体系的水化。

2) SA 会减少水化 1 h 和 2 h 时 AFt、AFm 和 AH_3 的含量, 减少水化 2 h 时 AFt 的晶体尺寸。SA 促进了 AH_3 与 CS^- 和 CH 反应生成 AFt, 同时促进 AFt 向 AFm 的转变, 使得水化 24 h 时片层状 AFm 结构更显著。

3) SA 会显著提高水化不同阶段孔溶液的 pH 值, 降低孔溶液的表面张力, 且随水化反应的进行, 表面张力迅速降低后趋于稳定。

4) 水泥水化是溶解-沉淀的过程, SA 增大了体系中 OH^- 浓度, 影响了 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的浓度和比例, 减小了水化初期水化产物的离子浓度积, 降低水化产物析出速率, 进而延缓水化进程、减少水化产物生成量。SA 通过影响复合体系水化各阶段离子浓度调控了水化反应的溶解-沉淀平衡, 进而影响了水泥水化。

参考文献:

- [1] 芦令超, 李云超, 王守德, 等. 聚合物改性硫铝酸盐水泥抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(6): 631–634, 655.
LU Lingchao, LI Yunchao, WANG Shoude, et al. J Build Mater (in Chinese), 2009, 12(6): 631–634, 655.
- [2] 王培铭, 刘恩贵. 苯丙共聚物胶粉水泥砂浆的性能研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3): 254–258.
WANG Peiming, LIU Engui. J Build Mater (in Chinese), 2009, 12(3): 254–258.
- [3] 衡艳阳, 赵文杰. 苯丙乳液改性水泥基材料性能及机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(6): 1431–1438.
HENG Yanyang, ZHAO Wenjie. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(6): 1431–1438.
- [4] 张洪波, 王冲, 李东林, 等. 苯丙乳液改性高强水泥基材料性能及机理[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 164–169.
ZHANG Hongbo, WANG Chong, LI Donglin, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(1): 164–169.
- [5] WANG R, WANG G. Influence and mechanism of zeolite on the setting and hardening process of styrene-acrylic ester/cement composite cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 757–765.
- [6] 王超, 刘兆爽, 赵文杰. 聚合物改性水泥基材料的机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1254–1257, 1265.
WANG Chao, LIU Zhaoshuang, ZHAO Wenji. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(4): 1254–1257, 1265.
- [7] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 274–281.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 274–281.
- [8] WANG M, WANG R, YAO H, et al. Research on the mechanism of polymer latex modified cement[J]. Constr Build Mater, 2016, 111: 710–718.
- [9] THOMAS P, YU J, PLANK J. Film Formation of a Non-ionic Ethylene-Vinyl Acetate Latex Dispersion in Cement Pore Solution//Proceedings of the 14th International Congress on Polymers in concrete[C]. Shanghai, China, 2013, Apr. 17–20: 316–321.
- [10] WU K, ZHANG D, SONG J. Properties of polymer-modified cement mortar using preencapsulating method[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(3): 425–429.
- [11] SILVA D A, ROMAN H R, GLEIZE P J P. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2002, 32: 1383–1390.
- [12] SU Z, SUJATA K, BIJEN J. The evolution of the microstructure in styrene acrylate polymer-modified cement pastes at the early stage of cement hydration[J]. Adv Cem Based Mater, 1996(3): 87–93.
- [13] KONG X, EMMERLING S, PAKUSCH J, et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2015, 75: 23–41.
- [14] LU Z, KONG X, ZHANG C, et al. Effect of polymer latexes with varied glass transition temperature on cement hydration[J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134(36): 45264.
- [15] GRETZ M, PLANK J. An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(2): 184–190.
- [16] PAVLITSCHKE T, GRETZ M, PLANK J. Effect of Ca^{2+} Ions on the Film Formation of an Anionic Styrene/Butylacrylate Latexpolymer in Cement Pore Solution[C]. Proceedings of 14th International Congress on Polymers in Concrete, Shanghai, China, 2013: 352–359.
- [17] ZAJAC M, SKOCEK J, BULLERJAHN F, et al. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 62–75.
- [18] BEN HAHM M, WINNEFELD F, PISCH A. Advances in understanding ye'elimite-rich cements[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105778.
- [19] WANG L, ZHAN S, TANG X, et al. Pore solution chemistry of calcium sulfoaluminate cement and its effects on steel passivation[J]. Appl Sci-Basel, 2019, 9(6): 1092.
- [20] WINNEFELD F, BARLAG S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite[J]. J Therm Anal Calorim, 2010, 101(3): 949–957.
- [21] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1569–1581.
QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1569–1581.
- [22] WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements - experimental findings and thermodynamic modelling[J]. Cem Concr Res, 2010, 40: 1239–1247.
- [23] 李秀娟. 苯丙/LDH 复合乳液的制备及热性能研究[D]. 浙江工业大学, 2009.
LI Xiujuan. Synthesis and thermal properties of styrene-acrylic/LDH composites emulsion (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [24] LI L, PENG Y, WANG R, et al. The effect of polymer dispersions on the early hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. J Therm Anal Calorim, 2020, 139(1): 319–331.
- [25] 王燕谋, 苏慕珍, 路永华, 等. 中国特种水泥[M]. 中国建材工业出版社, 2012.
- [26] DAMIDOT D, GLASSER F P. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25-degrees-C and the influence of Na_2O [J]. Cem Concr Res, 1993; 23(1): 221–238.
- [27] 张洋洋. 硫铝酸盐水泥中 AH_3 相表征、调控及胶凝机理[D]. 大连理工大学, 2019.
ZHANG Yangyang. Characterization, control and cementitious mechanism of AH_3 phase in calcium sulfoaluminate cements (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [28] 余鑫. $\text{C}_4\text{A}_3\text{S-C}_2\text{SH}_2\text{-CH}$ 系统水化机理研究[D]. 大连理工大学, 2016.
YU Xin. Hydration mechanism of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S-C}_2\text{SH}_2\text{-CH}$ (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [29] LU Z, KONG X, ZHANG C, et al. Effect of surface modification of colloidal particles in polymer latexes on cement hydration[J]. Constr Build Mater, 2017, 155: 1147–1157.
- [30] 蒋凌飞, 卢子臣, 孔祥明, 等. 胶体粒子表面改性及其对水泥水化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 601–607.
JIANG Lingfei, LU Zichen, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 601–607.