

硅烷减水剂对水化硅酸钙晶核粒径调控

王学川¹, 钱珊珊¹, 王子明², 刘 晓², 郑春扬¹

(1. 江苏奥莱特新材料股份有限公司, 江苏省(奥莱特)混凝土高分子助剂工程技术研究中心, 南京 211505;

2. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

摘 要: 为了获得稳定分散的水化硅酸钙(C-S-H)晶核, 提高其对水泥水化的晶核诱导效应, 实现水泥熟料的高效利用, 采用自由基聚合制备出了结构中含有不同比例丙烯酸(AA)和硅烷基团(KH570)的聚羧酸分散剂(PCE), 通过溶液沉淀法合成了相应 C-S-H/PCE 晶核。分别测试了 C-S-H/PCE 晶核粒径分布、稳定性、晶核界面结合方式。结果表明, 硅烷减水剂显著增加了 C-S-H/PCE 晶核的稳定性。在 PCE 分子结构中引入适当比例的 KH570 能有效调控 C-S-H/PCE 晶核粒径, 随着 KH570 比例的增加, PCE 在 C-S-H 表面的吸附方式由 Ca^{2+} 络合向更加稳定的 Si—O—Si 化学键合方式转变, C-S-H/PCE 晶核粒径先减小后增大。当 KH570:AA 比例为 1 时, PCE 在 C-S-H 表面的吸附层厚度最大(2.5 nm), 制备的 C-S-H/PCE 晶核粒径最小(60 nm)和稳定性最佳, 继续增加 KH570 比例, PCE 在碱性条件下发生 PCE 分子内脱水缩合过程, 形成网状的硅树脂结构, 对 C-S-H/PCE 晶核粒径调控不利。

关键词: 水化硅酸钙; 晶核; 聚羧酸减水剂; 硅酸盐水泥; 早期水化

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2818-08

网络出版时间: 2022-10-05



Effect of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizers on Grain Size of Calcium Silicate Hydrate Seeds

WANG Xuechuan¹, QIAN Shanshan¹, WANG Ziming², LIU Xiao², ZHENG Chunyang²

(1. Jiangsu China Railway ARIT New Materials Co., Ltd, Jiangsu Province Engineering Research Center (ARIT) of Concrete

Polymer Additives, Nanjing 211505, China; 2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology,

Beijing 100124, China)

Abstract: In order to obtain stable and dispersed calcium silicate hydrate (C-S-H) crystal nucleus, improve its crystal nucleus-inducing effect on cement hydration, and realize the efficient utilization of cement clinker. Polycarboxylate superplasticizers (PCE) with different proportions of acrylic acid (AA) and silane group (KH570) were prepared *via* free radical polymerization to disperse calcium silicate hydrate (C-S-H) seeds. The corresponding C-S-H/PCE seeds were synthesized by a solution precipitation method. The grain size/size distribution, the stability of C-S-H/PCE seeds and the bonding mode of PCE on C-S-H interface were investigated. The results show that the PCE with an appropriate proportion of KH570 can effectively control the grain size of C-S-H/PCE seeds. The adsorption mode of PCE on C-S-H surface changes from Ca^{2+} complexation to a more stable Si—O—Si chemical bond, and the grain size of C-S-H/PCE seeds firstly decreases and then increases with the increase of KH570 ratio. At a KH570 to AA ratio of 1, the adsorption layer thickness of PCE on the surface of C-S-H is 2.5 nm, the grain size of C-S-H/PCE seeds is 60 nm and the stability is optimum. The PCE undergoes an intramolecular dehydration condensation process under alkaline condition with further increasing the proportion of KH570, forming a reticulated silicone resin structure, which is unfavorable for the regulation of grain size of C-S-H/PCE seeds.

Keywords: calcium silicate hydrate; seeds; polycarboxylate superplasticizers; portland cement; early hydration

随着环保和可持续发展理念的不断推进, 装配式建筑和预制构件逐渐取代部分现浇混凝土结构。为

了提高模具周转效率, 缩短工艺时长, 降低蒸养能耗, 水泥水化促进添加剂^[1-3]得到了广泛应用。水化

收稿日期: 2022-04-07。 修订日期: 2022-04-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578025)。

第一作者: 王学川(1991—), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2022-04-07. Revised date: 2022-04-14.

First author: WANG Xuechuan (1991—), male, Master, Engineer.

E-mail: aritwxc@163.com

硅酸钙(C-S-H)晶核是一种纳米复合材料, 与无机盐类和醇胺类早强剂相比, 早强效果显著, 与胶凝材料之间兼容性更好, 更经济环保^[4]。在水泥拌合物中引入少量的 C-S-H 晶核就能大幅降低水泥水化产物成核势垒, 促进水化反应正向进行^[5]。目前关于 C-S-H 晶核的制备方法主要有水热合成法^[6]和溶液沉淀法^[7], 水热合成法通常是在高温高压条件下, 经长时间球磨制备获得纳米级 C-S-H 晶核^[8-9], 该方法制备工艺困难, 能耗高, 不利于生产推广。近年来随着无机有机复合材料的发展, 研究人员^[10-11]通过引入梳形聚合物, 实现了 C-S-H 晶核在水溶液中的纳米分散, 成功制备了 C-S-H/聚羧酸分散剂(PCE)晶核, 该方法在常温常压下进行, 具有广泛的应用前景。

C-S-H/PCE 晶核能提供额外的结晶位点, 促使水化反应由均质成核向非均质成核转变, 研究表明^[6-10]更小的粒径能提供更多的结晶位点, 有利于促进水泥水化进程。Plank 等^[12]发现高羧基密度梳形 PCE 表现出更优抑制 C-S-H 晶体生长效果, 但随着反应时间的延长, 晶核粒径逐渐生长。Fang 等^[13]通过实验对比了不同阴离子基团对 C-S-H/PCE 晶核分散性能的影响, 结果表明羧基较磺酸基具有更好的粒径调控。Kanchanason^[14]通过控制合成溶液 pH 值为 11.7, 成功合成了粒径主要集中在 100 nm 以内的 C-S-H/PCE 晶核, 但 C-S-H/PCE 晶核对合成溶液 pH 值较敏感, 在工业生产较难控制。研究^[15]发现 C-S-H 凝胶表面存在大量暴露的醇羟基, PCE 分子结构中的羧基通过 Ca^{2+} 螯合作用在 C-S-H 晶核表面进行电荷吸附, 产生空间位阻效应, 抑制 C-S-H 晶核长大。这种 Ca^{2+} 螯合作用产生的吸附层界面结合不稳定, 使得 C-S-H/PCE 晶核粒偏大, 有效组分含量低, 水化促进作用不明显。

为了获得粒径更小稳定性更好的 C-S-H/PCE 晶核, 本工作拟合成分子结构中含有烷氧基硅烷的 PCE 分散剂^[16], 随后将不同羧基和烷氧基硅烷比例的梳形 PCE 分散剂为沉淀底料, 合成一系列 C-S-H/PCE 晶核, 并对 C-S-H/PCE 晶核水泥水化促进效果、稳定分散机理进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

过硫酸铵(AP)、L-抗坏血酸(Vc)、3-巯基丙酸(MPC), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、丙烯酸

(AA)、四水硝酸钙、九水偏硅酸钠、四氢呋喃(THF), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 异丁烯聚乙二醇醚(HPEG₂₄₀₀), 工业级, 辽宁奥克化学股份有限公司; 硅酸盐水泥 P.I.42.5, 中国联合集团水泥有限公司, (其化学组成见表 1); 标准砂, 厦门艾思欧标准砂有限公司。

表 1 水泥化学组成

Table 1 Chemical composition of cement							w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	LOI
20.14	5.77	2.65	63.64	3.15	0.82	2.84	2.65

w—Mass fraction.

1.2 PCE 制备

采用 AA 和 KH570 作为小单体, HPEG₂₄₀₀ 作为大单体, 具体单体比例如表 2 所示。在 4 口烧瓶中加入 0.6 g AP、120 g HPEG₂₄₀₀ 和 100 g THF, 通入 N₂, 开启搅拌装置, 水浴加热至 35 ℃。配置滴加料 A (由 0.3 g Vc 和 0.8 g MPC 的 THF 溶液组成) 和 B (由 AA 和 KH570 的 THF 溶液组成), 同时滴加 A 料和 B 料, 滴加时间为 3 h, 保温 1 h, 保温结束后将得到的聚合物溶液在 50 ℃将样品烘干 72 h, 冷却至室温得到浅黄色固体为目标 PCE, 具体反应方程式如图 1 所示。

表 2 PCE 组成及其分子量

Table 2 Composition and molecular mass of PCE				
PCE	$n_{\text{AA}}:n_{\text{KH570}}:n_{\text{HPEG2400}}$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	PDI
PCE-0	5:0:1	18 114	33 148	1.83
PCE-1	4:1:1	16 124	30 958	1.92
PCE-2	2.5:2.5:1	21 652	38 541	1.78
PCE-3	1:4:1	15 112	28 411	1.88

Note: n is mole; M_n is number average molecular mass; M_w is mass average molecular mass; PDI is polydispersity index.

1.3 C-S-H/PCE 晶核制备

将 5 g PCE 溶解在 50 g 去离子水中作为底料, 空白组采用 50 g 去离子水作为底料, 通入 N₂, 将 0.083 mol 四水硝酸钙溶解在 50 mL 的去离子水中作为滴加 C 料, 0.069 2 mol 九水偏硅酸钠溶解在 100 mL 的去离子水中作为滴加 D 料, 采用高速剪切搅拌 (800 r/min), 水浴升温至 60 ℃, 同时滴加 C 料和 D 料, 滴加时间为 5 h, 滴加结束后保温 1 h, 所得胶体分散体系即为目标 C-S-H/PCE 晶核。

1.4 表征

1) PCE 分子结构

将 PCE 样品配制成 1% 的质量浓度的水溶液, 用 0.22 μm 过滤器过滤后置于样品盘。采用凝胶渗透色谱仪(Waters 1515)测定合成 PCE 的分子量分布, 流动相为 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液, 流速设定为 1 mL/min。

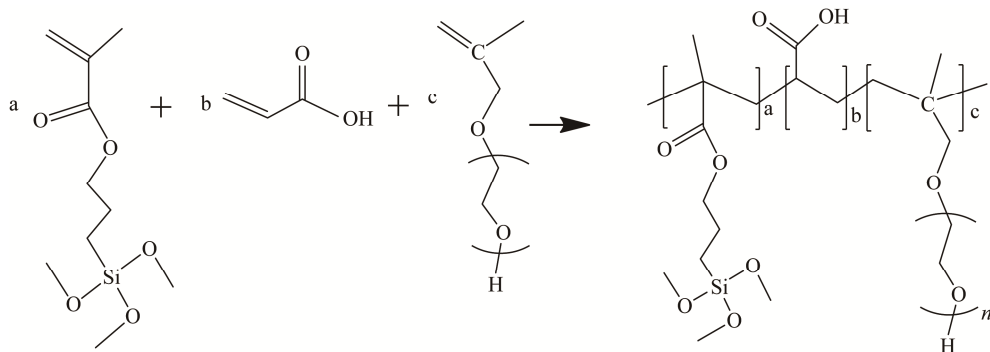


图1 PCE 聚合反应式

Fig. 1 Polymerization process of PCE

采用 ARX-400 核磁共振波谱仪(Bruker)对 PCE 样品 ^1H NMR 进行测试,测试频率为 400 MHz,样品以氘水(D_2O)为溶剂。

将 0.2 g KBr 和 4 mg 固体 PCE 样品在研钵中均匀地研磨,然后以 5~10 MPa 的压力压片。采用 Vector 333 FT-IR 光谱仪(Brook)对合成的 PCE 进行分析。

2) C-S-H/PCE 晶核

将 C-S-H/PCE 晶核配置成 0.2 g/L 的悬浮溶液,用超声波水浴分散颗粒 15 min,随后采用动态光散射(DLS)仪测定样品的粒度分布。

取 50 g 晶核 C-S-H/PCE 晶核置于装有 100 mL 模拟水泥孔隙溶液的离心管中,采用 ZONKIA SC-04 型离心机进行离心实验。分别在 1 000 r/min、2 000 r/min、3 000 r/min、4 000 r/min、5 000 r/min 离心 30 min。离心结束后,将离心产物采用慢速定量滤纸进行抽滤,真空干燥滤饼,准确测量滤饼质量,以此评价 C-S-H/PCE 晶核稳定性。

将合成的 C-S-H/PCE 晶核在 50 °C 真空干燥 7 d,获得固体 C-S-H/PCE。将固体 C-S-H/PCE 晶核粉末进行 5°到 10° (2θ)小角度 X 射线衍射分析,衍射步长为 0.5 (°)/min,放射源采用 40 mA 和 40 kV 下产生 Cu-K α 辐射 X 射线。

采用 Axis Ultra DLD 光谱仪对 C-S-H/PCE 表面进行辐射,辐射源为 Al-K α 电极在 150 W (10 mA 15 kV)发出的高能 X 射线,测量步长为 0.1 eV。使用 Advantage 软件对谱进行分析,设置为 284.80 eV 的碳 C1s 谱峰(C—C, C—H)进行电荷校正。

2 结果与讨论

2.1 PCE 分子结构

不同分子结构的 PCE 凝胶渗透色谱见图 2,对应具体投料比、分子量(数均分子量 M_n 和重均分子

量 M_w)和分子量分布多分散性(PDI)见表 2。可知, PCE-0、PCE-1、PCE-2 分子量大小相当。当 KH570 与 AA 摩尔比为 4:1 时,合成的 PCE-3 分子量偏低且存在少许大单体未参与反应,这主要是由于 KH570 单体聚合活性高,与大单体之间的竞聚率不匹配所致。

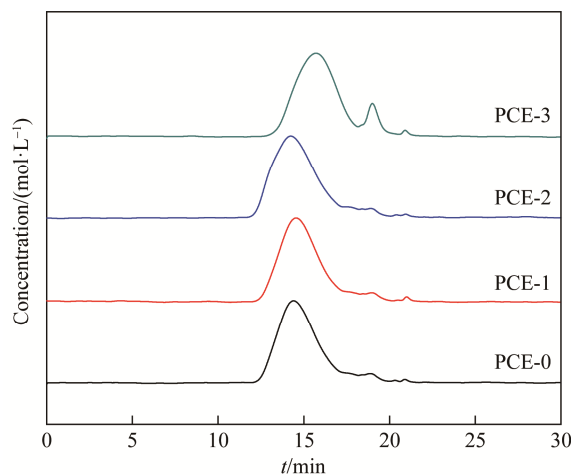


图2 PCE 凝胶渗透色谱

Fig. 2 Gel permeation chromatography spectra of PCE

图 3 为不同分子结构 PCE 的 ^1H NMR 谱。化学位移为 2.4 对应了主链中的丙烯酸的次甲基 H, 3.7 对应了聚醚分子结构中主链相连的亚甲基 H 和侧链中聚乙二醇中的亚甲基 H, 1.7 主要是主链中丙烯酸和聚醚结构中的亚甲基 H, 聚醚中与主链相连的甲基 H 出峰位置在 0.8, 综上所述,合成了目标产物 PCE-0。当引入 KH570 单体后, ^1H NMR 谱峰中明显增加了 3.3、1.8 和 0.7 等峰,其分别对应了 KH570 中侧链的亚甲基 H、主链中的亚甲基 H 和侧链中硅氧烷中的甲基 H, 因此可以认为 PCE-1、PCE-2、PCE-3 分子结构中成功引入了 KH570 基团, PCE-3 结构中 5.6 左右出现了少量的双键亚甲基 H,

C-S-H/PCE-1, 尽管 2 种 C-S-H/PCE 晶核具有相当的粒径分布, 但 C-S-H/PCE-0 抗离心稳定性却不及 C-S-H/PCE-1, 甚至 210 nm 的 C-S-H/PCE-3 在模拟水泥孔隙溶液中的稳定性比 150 nm 的 C-S-H/PCE-0 更稳定。

2.2.3 C-S-H/PCE 晶核物相结构 为了研究 PCE 对 C-S-H/PCE 晶核粒径和稳定性的影响, 分别对不添加 PCE 制备的 C-S-H 和添加上述合成 PCE 的 C-S-H/PCE 晶核在 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 进行小角度 X 射线衍射实验, X 射线衍射结果如图 7。由图 7 可知, 不添加 PCE 合成的 C-S-H 在 $2\theta=6.9^{\circ}$ 出现弥散峰, 证实了 C-S-H 为层状结构, 其层间距为 1.261 nm; 当体系中添加合成的 PCE 时, C-S-H 凝胶无序性增加, 衍射峰变得弥散, 说明 PCE 对 C-S-H 的结晶生长表现出了较强的抑制作用, 结晶度变低。除了插层方式^[17]改变 C-S-H 的结晶度, 增加其在溶液中的分散度, 吸附在 C-S-H 表面的 PCE 形成的电荷斥力和空间位阻(与离心作用抗衡的力)是抑制

C-S-H 晶核长大的关键性因素, 需要进一步研究 PCE 与 C-S-H 界面结合方式。

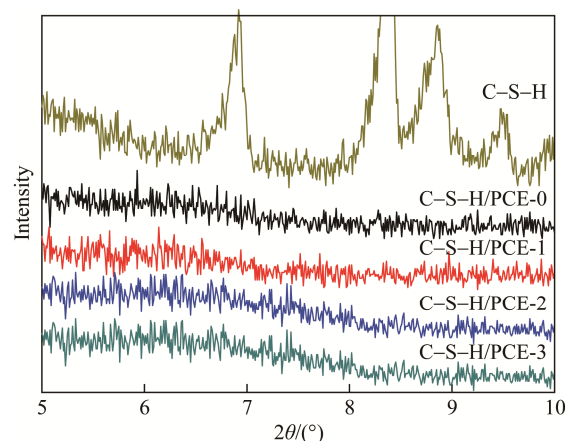


图 7 C-S-H/PCE 晶核的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of C-S-H/PCE seeds

2.2.4 C-S-H/PCE 界面结合方式 采用 X 射线光电子能谱对晶核表面进行分析。由图 8 可知, 不添加 PCE 时, Ca 元素主要是以化合态存在, 其

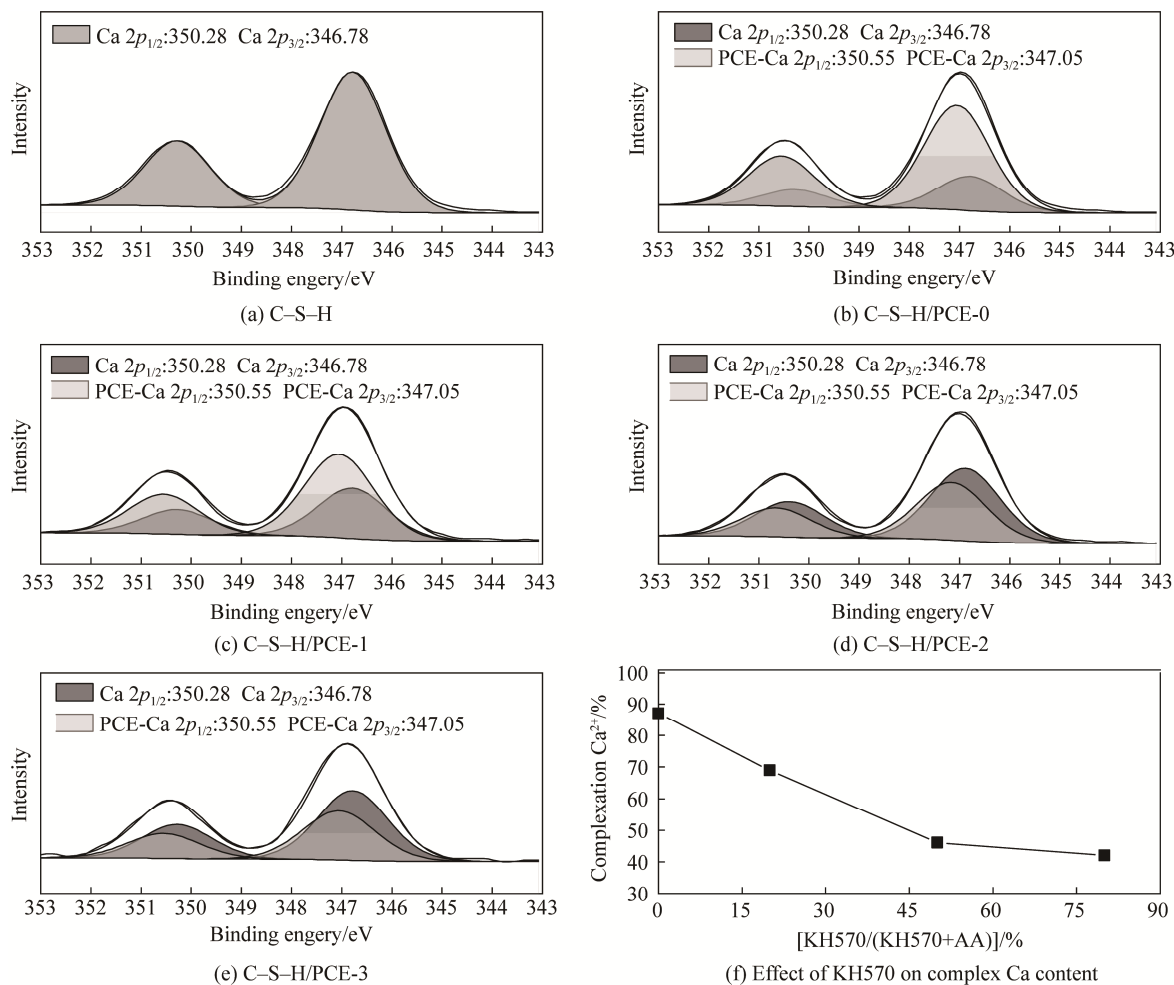


图 8 C-S-H/PCE 表面 Ca 元素的 XPS 分析

Fig. 8 XPS spectra of Ca elements on C-S-H/PCE surface

Ca $2p_{3/2}$ 出峰位置在 346.78 eV, Ca $2p_{1/2}$ 出峰位置在 350.28 eV, 与文献[18]一致。加入 PCE 后 Ca 谱出现了偏移, 这主要是由于部分 Ca 出现了络合作用导致, 络合态 Ca 的 Ca $2p_{3/2}$ 出峰位置在 346.05 eV, Ca $2p_{1/2}$ 出峰位置在 350.55 eV^[19]。采用 Thermo Advantage 软件进行分峰处理后, 可获得 C-S-H/PCE 表面 Ca 元素的组成比例。当在 C-S-H 合成时加入分子结构中只有羧基吸附基团的 PCE-0, C-S-H 表面 Ca 化学结合钙 87% 转化为络合 Ca; AA 被 KH570 取代后, 合成的 C-S-H/PCE 表面络合 Ca 又开始向化学结合态转变, 当 KH570 取代 80% 的 AA 时, C-S-H 表面化学络合 Ca 占比降低至 42%。这表明常见以羧基作为吸附基团的 PCE 作为分散剂时, 主要是通过钙离子络合作用吸附在 C-S-H 表面, 当在 PCE 分子结构中引入部分硅烷取代羧基时, 吸附方式发生了变化, Ca^{2+} 络合桥接吸附降低。

利用 Si $2p$ 产生的光电子强度对 C-S-H 表面吸附层厚度进行分析。较未加入 PCE 的 C-S-H, 加入 PCE 后 C-S-H 表面 Si 元素的光电子强度明显降低, 如图 9。根据文献[20-21]所述计算 PCE 在 C-S-H 表面吸附层厚度, 计算结果如表 3。

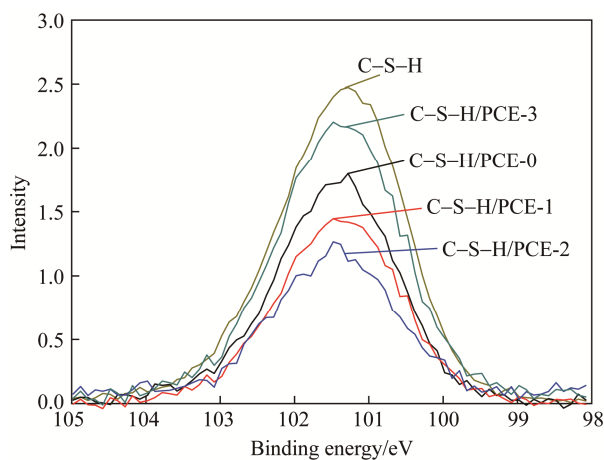


图 9 C-S-H/PCE 晶核表面 Si 元素 XPS 分析

Fig. 9 XPS spectra of Si elements on C-S-H/PCE surface

将吸附层厚度与 C-S-H/PCE 粒径分布作图 10, 可知随着吸附层厚度的增加, 获得 C-S-H/PCE 晶核粒径越小。在 PCE 分子结构中引入适当比例的硅烷基团, 有利于吸附层厚度的提升, 当采用 20% 的 KH570 取代 AA 后, 吸附层厚度由 1.55 nm 增加到 2.05 nm; 当采用 50% 的 KH570 取代 AA 后, 吸附层厚度可以达到 2.50 nm; 继续增加 KH570 用量时, 吸附层厚度降低至 0.67 nm。说明一定羧基密度在合成过程中, 可以提供吸附迁移力, 使

得 PCE 分子容易向 C-S-H 表面靠近, 提高硅氧烷与 C-S-H 表面的 Si-OH 脱水缩合速率, 形成牢固的吸附层。

表 3 PCE 在 C-S-H/PCE 晶核表面吸附层厚度
Table 3 Adsorption thickness of PCE on the surface of C-S-H/PCE seeds

Sample No.	$h\nu/\text{eV}$	E_b/eV	Height counts	I_0	I_b	Adsorption thickness/nm
Blank	1486.60	101.63	24 737	50 085		
C-S-H/ PCE-0		101.65	16 741		34 258	1.55
C-S-H/ PCE-1		101.66	14 557		30 227	2.06
C-S-H/ PCE-2		101.63	12 963		27 186	2.50
C-S-H/ PCE-3		101.72	21 194		42 539	0.67

Note: $h\nu$ is the incident electron energy; E_b is the binding energy; I_0 is the initial photoelectron intensity; I_b is the initial photoelectron intensity after passing through the absorption layer.

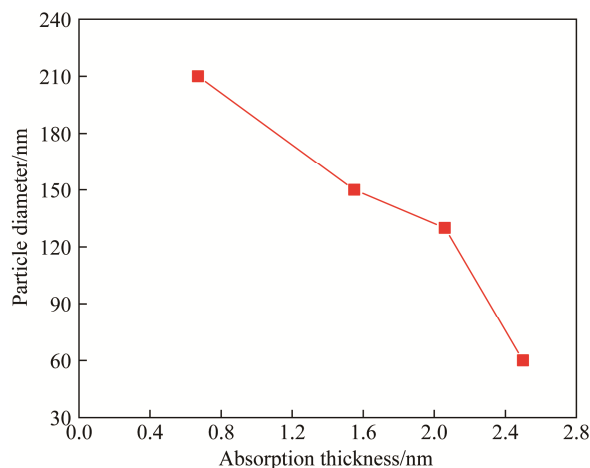


图 10 吸附层厚度对 C-S-H/PCE 晶核粒径分布影响

Fig. 10 Effect of adsorbed layer thickness on particle size distribution of C-S-H/PCE seeds

2.2.5 吸附方式 图 11 给出了不同 PCE 在 C-S-H 表面吸附示意图, C-S-H 表面存在硅氧四面体暴露的大量醇羟基, 如图 11a 所示。当采用 PCE-0 作为分散剂时, PCE 主链中的羧基将通过 Ca^{2+} 络合作用吸附在 C-S-H 表面, 如图 11b 所示。当在 PCE 分子结构中引入烷氧基硅烷时, 在高碱性条件下, 很容易发生脱水缩合作用, 在 C-S-H 表面有羧基络合和 Si—O—Si 的键合作用, 如图 11c 所示。当烷氧基硅烷数目较多时, 此时容易发生 PCE 分子内脱水缩合过程, 形成聚硅酸结构, 此时与 C-S-H 表面发生脱水缩合的烷氧基数量较少, 如果继续增大烷氧基硅烷的比例, 甚至可能形成网状的硅树脂结

构^[22], 如图所示 11d 所示。因此可以认为在 PCE 分子结构中含有一定比例的羧基密度, 通过钙离子络合效应使得 C-S-H 表面捕获较多的 PCE 分子, 提供足够的脱水缩合时间; 此外这些羧基将烷氧基硅烷间隔

开来, 能有效的抑制烷氧基硅烷在碱性条件下分子内脱水缩合, 提高了烷氧基硅烷与 C-S-H 缩合比例, 更加有利于形成稳定的吸附层, 增加 PCE 的利用率, 提高吸附层厚度, 提供更大和持续稳定的空间位阻。

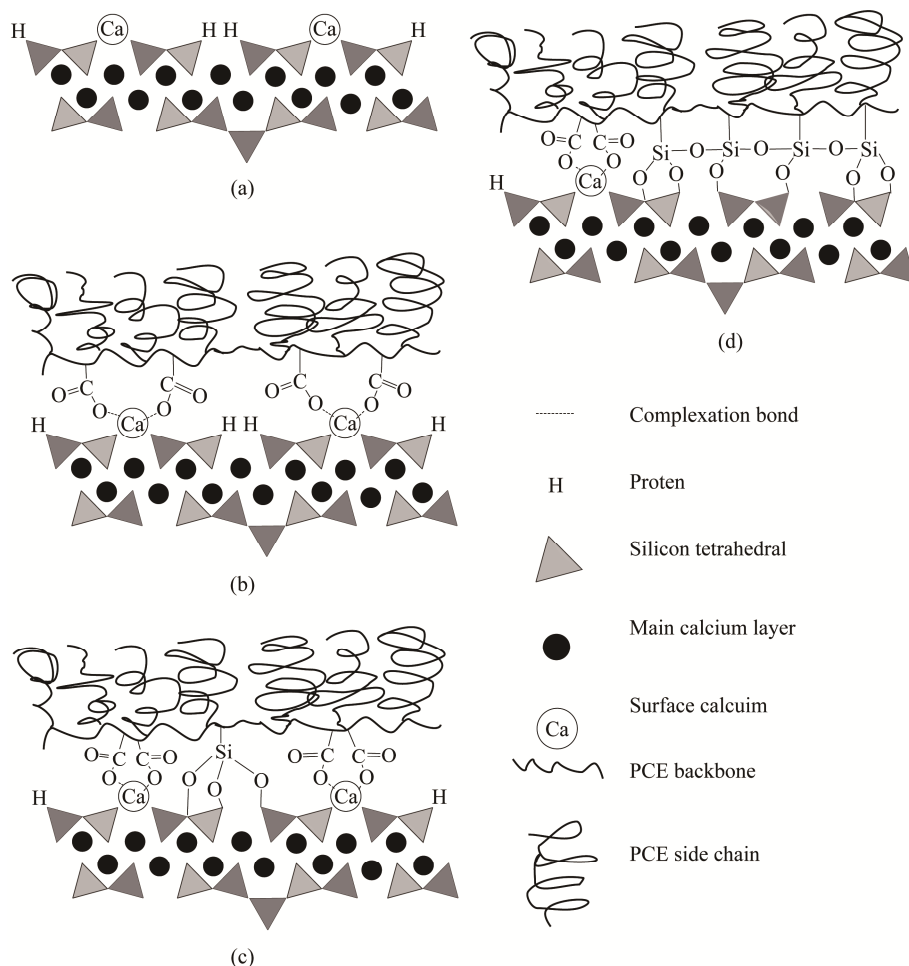


图 11 不同 PCE 在 C-S-H 表面吸附示意图
Fig. 11 Adsorption of different PCES on C-S-H surface

3 结论

1) 将 KH570 逐步等摩尔取代 AA, 并与 HPEG₂₄₀₀ 通过自由基聚合反应合成了不同硅烷含量的硅烷 PCE, GPC、¹H NMR 和 FT-IR 结果表明合成的硅烷改性 PCE 与目标 PCE 具有较好的一致性。

2) 随着硅烷取代比例的增加, PCE 在 C-S-H 表面的作用方式由 Ca²⁺络合作用向更加稳定的 Si-O-Si 化学键合转变, 显著改善了 C-S-H/PCE 晶核的稳定性, 这将更加有利于 C-S-H/PCE 晶核的长期储存和在水泥基材料中的分散。

3) 在 PCE 分子结构中引入硅烷基团能有效调控 C-S-H/PCE 晶核粒径, 随着硅烷基团比例的增加,

C-S-H/PCE 晶核粒径先减小后增大。当 AA/KH570 比例为 1 时, PCE 在 C-S-H 表面的吸附层厚度达到 2.5 nm, C-S-H/PCE 晶核粒径为 60 nm。继续增加硅烷含量, PCE 在碱性条件下发生 PCE 分子内脱水缩合过程, 可能形成网状的硅树脂结构, 与 C-S-H 表面发生脱水缩合的烷氧基数量减少, 不利于 C-S-H/PCE 晶核粒径调控。

参考文献:

- [1] 张丰, 白银, 蔡跃波, 等. 5 °C 时掺低温早强剂水泥的早期水化及微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 211–221.
ZHANG Feng, BAI Yin, CAI Yuebo, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 211–221.
- [2] 都蓉蓉, 张雄, 顾明东, 等. 聚羧酸减水剂与增强组分的复合效应

- 及原理[J]. 材料导报, 2019, 33(14): 2461–2466.
- DU Rongrong, ZHANG Xiong, GU Mingdong, et al. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(14): 2461–2466.
- [3] 余鑫, 于诚, 姜寿, 等. 采用原位 XRD 研究早强剂对水泥早期水化的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(2): 2058–2062.
- YU Xin, YU Cheng, JIANG Qian, et al. Mater Rep (in Chinese), 2020, 34(2): 2058–2062.
- [4] SUN J, SHI H, QIAN B, et al. Effects of synthetic C–S–H/PCE nanocomposites on early cement hydration[J]. Constr Build Mater, 2017, 140(6): 282–292.
- [5] LAND G, STEPHAN D. Controlling cement hydration with nanoparticles[J]. Cem Concr Compos, 2015, 57(3): 64–67.
- [6] 彭小芹, 赵会星, 蒋小花, 等. 水化硅酸钙超细粉体制备及表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2008(S1): 176–179.
- PENG Xiaoqin, ZHAO Huixing, JIANG Xiaohua, et al. J Chin Ceram Soc, 2008(S1): 176–179.
- [7] 刘新, 冯攀, 沈叙言, 等. 水泥水化产物—水化硅酸钙(C–S–H)的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(9): 9157–9167.
- LIU Xin, FENG Pan, SHEN Xuyan, et al. Mater Rep (in Chinese), 2021, 35(9): 9157–9167.
- [8] LAND G, STEPHAN D. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C–S–H seeds to accelerate cement hydration[J]. Cem Concr Compos, 2018, 87(3): 73–78.
- [9] 常钧, 房延凤, 李勇. 钙硅比水化硅酸钙加速碳化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1377–1382.
- CHANG Jun, FANG Yanfeng, LI Yong. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1377–1382.
- [10] 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.
- [11] SCHONLRIN M, PLANK J. A TEM study on the very early crystallization of CSH in the presence of polycarboxylate superplasticizers: transformation from initial C–S–H globules to nanofoils[J]. Cem Concr Res, 2018, 106(4): 33–39.
- [12] PLANK J, SCHONLRIN M, KANCHANASON V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C–S–H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers[J]. J Organomet Chem, 2018, 869(8): 227–232.
- [13] WANG Fang, KONG Xiangming, WANG Dongmin, et al. The effects of nano-C–S–H with different polymer stabilizers on early cement hydration[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(3): 5103–5116.
- [14] KANCHANASON V, PLANK J. Role of pH on the structure, composition and morphology of C–S–H–PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2017, 102(12): 90–98.
- [15] OROZCO C A, CHUN B W, GENG G. Characterization of the bonds developed between calcium silicate hydrate and polycarboxylate based superplasticizer with silyl functionalities[J]. Langmuir, 2017, 33(14): 3404–3412.
- [16] FAN Wei, STOFFELBACH F, RIEGER J, et al. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(1): 166–172.
- [17] 何永佳, 吕林女, 尚占飞, 等. 聚乙烯醇对溶液沉淀法制备的水化硅酸钙纳米结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 218–223.
- HE Yongjia, LV Linnv, SHAN Zhanfei, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 218–223.
- [18] KIYOFUMI K, TOYOHARU N, HITOSHI O, et al. Deteriorated hardened cement paste structure analyzed by XPS and ^{29}Si NMR techniques[J]. Cem Concr Res, 2013, 52(10): 190–195.
- [19] MA Baoguo, PENG Yi, TAN Hongbo, et al. Effect of hydroxypropyl-methyl cellulose ether on rheology of cement paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2018, 160(1): 341–350.
- [20] 郑大锋, 邱学青, 楼宏铭. XPS 测定减水剂吸附层厚度[J]. 化工学报, 2008(1): 256–259.
- ZHENG Dafeng, QIU Xueqing, LOU Hongming. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2008(1): 256–259.
- [21] PENG Jiahui, QU Jindong, ZHANG Jianxin, et al. Adsorption characteristics of water reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(3): 527–531.
- [22] LU Zichen, KONG Xiangming, LIU Hui, et al. Interaction of silylated superplasticizers with cementitious materials[J]. J Appl Polymer Sci, 2016, 133(43): 44161.