

聚羧酸减水剂的酸醚比对水化硅酸钙晶种早强作用的影响

雷凤珍^{1,2,3}, 雷 蕾^{1,2,3}, 康阳阳^{1,2,3}, 史才军^{1,2,3}

(1. 湖南大学土木工程学院, 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082;

2. 湖南大学, 湖南省绿色与先进土木工程材料国际创新合作中心, 长沙 410082;

3. 湖南大学, 建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘 要: 在水泥基材料中加入水化硅酸钙晶种-聚羧酸减水剂(C-S-Hs-PCE)可以有效提高早期强度。C-S-Hs-PCE 能够为水化产物 C-S-H 凝胶提供成核位点, 促进 C-S-H 凝胶生成, 从而加快水泥水化进程。酸醚比是梳型 PCE 的一个重要结构参数, 对 C-S-Hs-PCE 的合成和早强作用的影响显著。通过动态光散射分析、总有机碳分析仪、X 射线衍射分析、低场时域核磁共振分析仪、扫描电子显微镜、等温量热仪和抗压强度测试研究了酸醚比对 C-S-Hs-PCE 的粒径及其在水泥基材料中早期效果的影响。结果表明: 高酸醚比的 PCE 形成的 C-S-Hs-PCE 具有更小的粒径, 更有助于促进硅酸盐相水化和氢氧化钙、C-S-H 凝胶的生成, 从而加速浆体水化, 降低砂浆的总孔隙率, 提高砂浆的早期抗压强度, 尤其是 24 h 龄期之内的强度。

关键词: 酸醚比; 水化硅酸钙晶种; 粒径; 早期强度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1649-11

网络出版时间: 2023-06-09



Impact of Acid Ether Ratio of Polycarboxylate Ether on Early Strength Enhancement of Calcium Silicate Hydrate Seed

LEI Fengzhen^{1,2,3}, LEI Lei^{1,2,3}, KANG Yangyang^{1,2,3}, SHI Caijun^{1,2,3}

(1. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. International Science Innovation Collaboration Base for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of the Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Adding calcium silicate hydrate seed-polycarboxylate ether (C-S-Hs-PCE) to cement-based materials can effectively improve the early strength. C-S-Hs-PCE can provide nucleation sites for the formation of a hydration product C-S-H gel, effectively promoting the generation of the C-S-H gel, and accelerating the process of cement hydration. The acid-ether ratio is an important structural parameter of comb-type PCE molecules, having an impact on the synthesis and early strength enhancement of C-S-Hs-PCE. This paper investigated the effect of acid-ether ratio on the particle size of C-S-Hs-PCE and the early strength of cement-based materials by using dynamic light scattering (DLS) particle size analysis, total organic carbon analysis, X-ray diffraction, low-field time-domain nuclear magnetic resonance, scanning electronic microscopy, isothermal calorimetry, and compressive strength tests, respectively. The results show that the C-S-Hs-PCE formed at a high acid-ether ratio PCE has a smaller particle size, which is more conducive to promoting the hydration of the silicate phase and the generation of calcium hydroxide and C-S-H gel, thereby accelerating the hydration of the paste, reducing the total porosity of mortar, and improving the early compressive strength of mortar, especially within 24 h.

Keywords: acid-ether ratio; calcium silicate hydrate seed; particle size; early strength

收稿日期: 2023-03-05。 修订日期: 2023-03-27。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0705400)。

第一作者: 雷凤珍(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-05. Revised date: 2023-03-27.

First author: LEI Fengzhen (1997—), female, Master candidate.

E-mail: leifengzhen@hnu.edu.cn

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cshi@hnu.edu.cn

随着建筑行业对节能降碳的需求,混凝土预制构件因其绿色化施工、建筑质量超前控制、工期短和成本低而得到广泛应用。为满足预制构件的需求量同时兼顾其脱模要求,有必要提高新拌混凝土的早期强度发展。研究表明,使用早强剂也可以有效加速水泥水化进程,加快凝结硬化,从而提高水泥基材料的早期强度。

传统型早强剂虽然可以提高水泥基材料的早期强度,但增强范围有限,甚至会显著降低水泥基材料的后期强度^[1–3]。除此之外,传统型早强剂的使用还会造成水泥基材料的工作性与耐久性降低、弹性模量滞后、碱骨料反应和泛霜等诸多弊端^[4–6]。早在 20 世纪 50 年代,有研究者表明将水泥水化产物 C–S–H 作为晶种材料加入混凝土中能提高混凝土的力学性能^[7–9]。Thomas 等^[10]证实, C–S–H 晶种为水泥水化提供了所需的部分或全部的晶种数量,可以大大缩短甚至完全抑制诱导期,极大地加速了水泥水化的早期进程。近年来,合成的 C–S–H 纳米颗粒被广泛用作晶种材料,提高水泥基材料的早期抗压强度^[11–16]。但由于 C–S–H 晶种易团聚、尺寸大,导致其加速水化效果和早强作用受到抑制。Nicoleau 等^[17–18]发现,在合成过程中添加梳状共聚物能有效降低 C–S–H 的尺寸,形成低聚度的、稳定的、加速效果更好的 C–S–H 悬浮液。同样地,Plank 和 Sun 等^[19–21]也合成了具有高比表面积和低聚度的 C–S–Hs–PCE。

C–S–Hs–PCE 作为早强剂,可以显著提高水泥基材料的早期强度,且不会降低 28 d 的抗压

强度^[22–24]。这是因为 C–S–Hs–PCE 不仅能促进水泥矿物熟料中硅酸盐相水化生成 C–S–H 凝胶,还能使火山灰反应提前发生^[25–27];与醇胺类、硫酸盐类和氯盐类等传统早强剂复配使用时,也可使水泥基材料获得优异的早期强度^[28–30]。为进一步推广 C–S–Hs–PCE 的工业化应用,需要合成具的较高的结构稳定性和分散性能的晶种,而 PCE 的分子结构参数是重要影响因素,但鲜有相关研究报道。本工作着重探究了 PCE 的酸醚比对 C–S–Hs–PCE 早强效果的影响,进一步优化了 C–S–Hs–PCE 的合成制备工艺和提高了 C–S–Hs–PCE 的晶种成核效率。

本工作选用了水泥体系和水泥–粉煤灰–矿粉三元体系研究 C–S–Hs–PCE 的早强作用。选用水泥–粉煤灰–矿粉三元体系是因为该体系已广泛应用于当前的实验研究和工业应用。

1 实验

1.1 原材料

所用原材料为水泥(P·I 42.5 基准水泥,抚顺水泥股份有限公司)、粉煤灰和矿渣,化学组成见表 1。标准砂,由厦门艾思欧标准砂有限公司提供。采用化学试剂 VPEG-3000、丙烯酸(AA)、硫酸亚铁(FeSO_4)、双氧水(H_2O_2)、抗坏血酸(Vc)和巯基丙酸(MPA)合成聚羧酸减水剂(PCE)。采用四水合硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司)、九水合偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 上海麦克林生化科技有限公司)和 PCE 制备 C–S–Hs–PCE 悬浮液。

表 1 基准水泥、粉煤灰和矿渣的化学组成
Table 1 Chemical compositions of reference cement, fly ash and slag

Material	Mass fraction/%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2Oeq	Others
Cement	20.53	4.45	3.17	62.05	2.81	2.10	0.55	4.34
Fly ash	55.97	33.56	2.56	1.49	1.49	0.36	0.48	4.09
Slag	31.90	14.40	0.45	36.40	11.50	2.30	0.39	2.66

1.2 C–S–Hs–PCE 的制备

通过自由基共聚反应合成 PCE。采用 AA 和 VPEG-3000 作为不饱和单体,以 H_2O_2 、 FeSO_4 和 Vc 构成氧化还原引发体系,以 MPA 为链转移剂,控制环境温度为 20 °C,制得质量分数为 40% 的聚合物水溶液。合成了 4 种不同酸醚比(AA 与 VPEG-3000 的摩尔比,分别为 2:1、4:1、6:1 和 8:1)的 PCE,依次记为 PCE-2、PCE-4、PCE-6 和 PCE-8。

以 PCE 作为分散剂和稳定剂,采用共沉淀法制

备 C–S–Hs–PCE 悬浮液,步骤如下:首先,向反应烧瓶中加入 17.5 g PCE 和 122.5 g 去离子水,滴加 NaOH 溶液调整初始 pH 值至 8.0 ± 0.1 。然后,以 61.0 g 九水合偏硅酸钠溶液(20.0%, 质量分数)作为滴加料 A, 38.5 g 四水合硝酸钙溶液(42.6%)作为滴加料 B,在 20 °C 恒温 and 氮气保护条件下,同时将滴加料 A 和 B 匀速地加入反应烧瓶中,滴加时间为 18 min。在滴加过程中,通过控制滴加料 A、B 的流速和少量的 NaOH 溶液、 HNO_3 溶液将 pH 值稳定在

11.7±0.1。滴加结束后,恒温继续搅拌 24 h。最终制得的悬浮液分别记为 C-S-Hs-PCE-2、C-S-Hs-PCE-4、C-S-Hs-PCE-6 和 C-S-Hs-PCE-8,固体含量(干燥后,固体占悬浮液总质量分数)依次为 17.31%、17.59%、20.43%和 17.97%。

1.3 测试方法

1.3.1 凝胶渗透色谱分析 利用凝胶渗透色谱仪(GPC,美国 Brookhaven Instruments Waters 1515 型)表征 PCE 的分子量、大单体转化率和多分散系数等参数。测试时,将 PCE 稀释至 5 mg/mL,采用 0.22 μm 的滤头过滤,流动相为 0.1 mol/L 硝酸钠(NaNO₃)水溶液,流速为 0.6 mL/min。

1.3.2 粒径分析 采用 Zeta 电位及粒度分析仪(美国 Brookhaven Instruments NanoBrook 90Plus PALS 型),通过动态光散射法(DLS)测试 C-S-Hs-PCE 悬浮液的粒径分布。测试时,使用超纯水将 C-S-Hs-PCE 悬浮液稀释至 0.1 g/L,在超声波浴中分散 15 min 后注入比色皿中测试。

1.3.3 总有机碳分析 采用总有机碳分析仪(TOC,日本岛津 TOC-L CPN 型)测定 C-S-H 表面的 PCE 吸附量,如式(1):

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_1)V}{1000m} \quad (1)$$

式中: Γ 为 PCE 在 C-S-H 表面上的吸附量(mg/g C-S-H); c_0 为吸附前 PCE 的初始浓度(mg/L); c_1 为上清液中 PCE 的浓度(mg/L); V 为 C-S-Hs-PCE 悬浮液的体积(mL); m 为 C-S-H 的质量。测试时,使用高速离心机将 C-S-Hs-PCE 悬浮液在

10 000 r/min 的转速下离心 10 min,取上清液,采用 0.22 μm 滤膜过滤后再进行测试。

1.3.4 X 射线衍射分析 按照表 2 中的配合比制备净浆样品,在标准养护条件下分别养护至 8、24 h 及 3 d 龄期后,取 3~5 mm 的样品,在无水乙醇中浸泡 2 d 以终止水化,取出后置于 40 ℃真空干燥箱中 3 d 使之干燥,然后使用研钵研磨为粉末并过筛(74 μm 方孔筛),在样品粉末中掺入 20% (质量分数)二氧化钛粉末作为内标物,再次使用研钵研磨后,使用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学 MiniFlex 600 型)定量分析样品中各物相的含量。测试时,采用 Cu 靶 K_α 线,电压为 40 kV,电流为 15 mA,以 2 (°)/min 的扫描速率从 5°至 75°(2θ)逐步扫描,步长为 0.02°。

1.3.5 水化热 采用八通道微量热仪(美国 TA Instruments TAM AIR Themostat 型)探究 C-S-Hs-PCE 悬浮液对水泥基材料水化反应动力学的影响,实验环境温度为 20 ℃。按照表 2 中的配合比准备水泥、粉煤灰、矿粉、水和 C-S-Hs-PCE 悬浮液,将所用材料混合并快速搅拌后放入量热仪进行水化热测试,测试时间为 72 h。

1.3.6 微观形貌分析 按照 XRD 测试中样品的制备方式制备试样,在真空干燥箱中放置 3 d 后取出镀金,采用扫描电子显微镜(SEM,荷兰 Phenom World BV Phenom LE 型)观测样品微观形貌。

1.3.7 孔结构 采用低场时域核磁共振分析仪(NMR,江苏麦格瑞电子科技有限公司 MAGMED-PM1030 型)表征砂浆的孔结构。按表 3 的配合比制作尺寸为 φ25 mm×25 mm 的砂浆试样,在标准养护

表 2 净浆配比

Table 2 Mix proportions of the cement pastes

Sample No.	C-S-Hs-PCE- <i>n</i>	Mass/g				W/B ratio	C-S-Hs-PCE (bwob)/%
		Cement	Fly ash	Slag	Water		
Blank-1		100	0	0	45.00	0.00	0.0
S0.6-2-1	C-S-Hs-PCE-2	100	0	0	42.13	3.47	0.6
S0.6-4-1	C-S-Hs-PCE-4	100	0	0	42.19	3.41	0.6
S0.6-6-1	C-S-Hs-PCE-6	100	0	0	42.66	2.94	0.6
S0.6-8-1	C-S-Hs-PCE-8	100	0	0	42.26	3.34	0.6
Blank-3		70	20	10	45.00	0.00	0.0
S0.6-2-3	C-S-Hs-PCE-2	70	20	10	42.13	3.47	0.6
S0.6-4-3	C-S-Hs-PCE-4	70	20	10	42.19	3.41	0.6
S0.6-6-3	C-S-Hs-PCE-6	70	20	10	42.66	2.94	0.6
S0.6-8-3	C-S-Hs-PCE-8	70	20	10	42.26	3.34	0.6
S1.8-2-3	C-S-Hs-PCE-2	70	20	10	36.40	10.40	1.8
S1.8-4-3	C-S-Hs-PCE-4	70	20	10	36.57	10.23	1.8
S1.8-6-3	C-S-Hs-PCE-6	70	20	10	37.99	8.81	1.8
S1.8-8-3	C-S-Hs-PCE-8	70	20	10	36.78	10.02	1.8

W/B is the ratio of water to binder; bwob is by mass of binder.

条件下分别养护至 12、24 h、3 d 及 28 d 龄期后, 使用真空保水仪进行保水后再进行孔结构测试。

1.3.8 砂浆抗压强度 按照表 3 的配合比制备尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 的砂浆试样, 砂浆试样浇筑成型后, 使用保鲜膜覆盖样品表面防止水分蒸

发, 放置在标准养护条件下养护至 8、12、16、24 h 后脱模并采用砂浆压力试验机(江苏无锡新路达仪器设备有限公司 TYA-300B 型)测试相应龄期的强度。3、28 d 的试样在 24 h 时脱模, 脱模后在标准养护条件下养护至测试龄期。

表 3 砂浆配比
Table 3 Mix proportions of the mortar

Sample No.	Mass/g					W/B ratio	B/S
	Cement	Fly ash	Slag	Water	C-S-Hs-PCE- <i>n</i>		
Blank-1	450	0	0	202.50	0.00	1 350	1:3
S0.6-2-1	450	0	0	189.60	15.60	1 350	1:3
S0.6-4-1	450	0	0	189.85	15.35	1 350	1:3
S0.6-6-1	450	0	0	191.98	13.22	1 350	1:3
S0.6-8-1	450	0	0	190.17	15.02	1 350	1:3
Blank-3	315	90	45	202.50	0.00	1 350	1:3
S0.6-2-3	315	90	45	189.60	15.60	1 350	1:3
S0.6-4-3	315	90	45	189.85	15.35	1 350	1:3
S0.6-6-3	315	90	45	191.98	13.22	1 350	1:3
S0.6-8-3	315	90	45	190.17	15.02	1 350	1:3
S1.8-2-3	315	90	45	163.81	46.79	1 350	1:3
S1.8-4-3	315	90	45	164.55	46.05	1 350	1:3
S1.8-6-3	315	90	45	170.95	39.65	1 350	1:3
S1.8-8-3	315	90	45	165.52	45.08	1 350	1:3

B/S is the ratio of water to sand.

1.3.9 流动度测试 按国标 GB/T8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行流动度测试, 以小型坍落度试验评估 PCE 的分散性能。

2 结果与讨论

2.1 PCE 的表征

表 4 为不同酸醚比的 PCE 的分子结构表征参数。由表 4 可见, 所有 PCE 的大单体转化率均大于 90%, 重均分子量 M_w 在 24 000 至 37 000 之间, 且酸醚比越大, M_w 越大。样品 PCE-2、样品 PCE-4 和样品 PCE-6 的多分散性指数约为 2, 这表明三者的分子量分布较为集中, 聚合度较好。

图 1 为不同酸醚比的 PCE 对净浆流动度的影响, PCE 掺量为水泥质量的 0.9%。由图 1 可见, 随着酸醚比的增加, 净浆的流动度呈现先增大后减小的趋势。当 PCE 的酸醚比为 6:1 时, 净浆的初始流动度和 60 min 流动度均达到最佳, 分别为 230 mm 和 180 mm。这是因为随着酸醚比的增加, PCE 的阴离子电荷密度增大, 在水泥颗粒表面的吸附性增强, 使得 PCE 对水泥颗粒的分散性能变好。但酸醚比过高时, 样品 PCE-8 的净浆流动度降低, 这是因为过高的酸醚比使 PCE 的侧链密度降低、空间位阻作用

减弱, 从而影响了 PCE 对水泥颗粒的分散性能。

表 4 PCE 的结构参数
Table 4 Structural parameters of PCE molecules

Sample	Conversion of macromonomer/%	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	PDI
PCE-2	94.00	12 281	24 445	1.99
PCE-4	99.70	16 082	32 469	2.02
PCE-6	97.70	16 205	32 700	2.02
PCE-8	96.70	12 380	36 931	2.98

PDI is polydispersity index; M_n is number average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight.

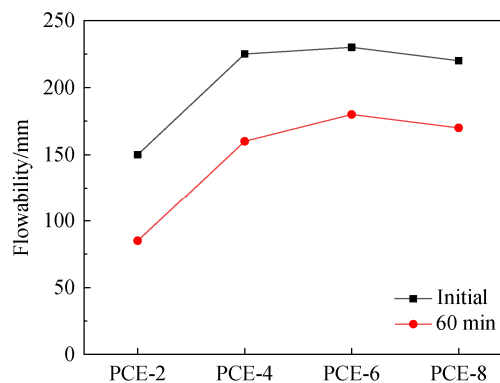


图 1 不同酸醚比的 PCE 对水泥净浆流动度的影响
Fig. 1 Influence of PCE with different acid-ether ratios on the flowability of cement paste

2.2 PCE 在 C-S-H 表面的吸附

PCE 具有稳定和分散 C-S-H 的作用,这是因为 C-S-H 表面含有硅醇基团($\equiv\text{Si}-\text{OH}$),当 C-S-H 存在于含 Ca^{2+} 的碱性溶液中时(合成 $\text{pH}=11.7\pm 0.1$),硅醇基团发生脱氢反应并与 Ca^{2+} 结合,如式(2)和式(3)所示,使得 C-S-H 表面发生电荷转变^[31-32]。同时, PCE 中的羧酸基团($-\text{COO}^-$)和 C-S-H 表面的 Ca^{2+} 通过静电相互作用使 PCE 分子吸附在 C-S-H 表面,如式(4)所示^[33-34]。为论证这种静电相互作用,通过 TOC 测定了合成的 C-S-Hs-PCE 悬浮液中 PCE (5.0%, 质量分数)在 C-S-H 表面上的吸附量,如图 2 所示。

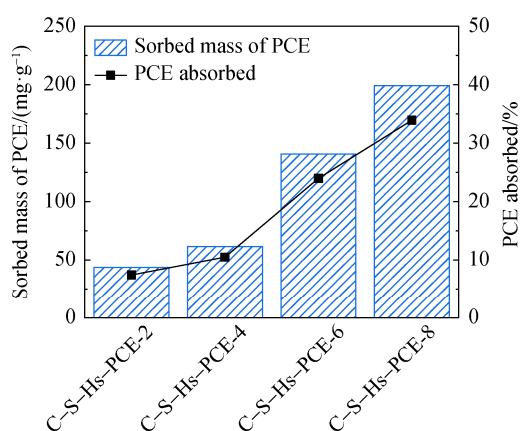
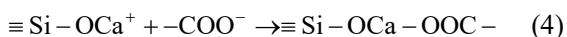
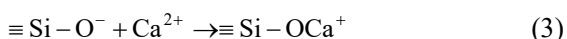
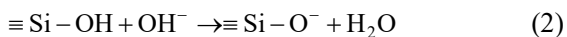


图 2 不同酸醚比的 PCE 分子在 C-S-H 表面的饱和吸附量
Fig. 2 Saturation adsorption of PCE on C-S-H surface with different acid-ether ratio

由图 2 可见,随着酸醚比的增加,PCE 在 C-S-H 表面的吸附量逐渐增大。其中,样品 PCE-8 的吸附量最大,为 199.10 mg/g C-S-H,样品 PCE-6、样品 PCE-4 次之,样品 PCE-2 的吸附量最小,为 43.61 mg/g C-S-H。这是因为酸醚比较高的 PCE 的阴离子电荷密度较大,在 C-S-H 表面的吸附能力更强。由图 2 还可以看出,酸醚比最高的样品 PCE-8 在 C-S-H 表面的吸附量最大,但被 C-S-H 吸附的样品 PCE-8 仅占样品 PCE-8 总量的 33.92%。可见,C-S-Hs-PCE 悬浮液中被 C-S-H 吸附的 PCE 仅占 PCE 总量的一部分,C-S-Hs-PCE 悬浮液中仍存在游离的 PCE。游离 PCE 的缓凝作用对水泥水化具有一定的阻碍,但 C-S-Hs-PCE 的品种效应远大于 PCE 的缓凝作用,最终使 C-S-Hs-PCE 悬浮液呈现较好的品种作用。



2.3 C-S-Hs-PCE 的粒径分布

通过 DLS 测定 C-S-Hs-PCE 的粒径分布,如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着酸醚比的增加,C-S-Hs-PCE 的平均粒径变小,依次为 437.39、356.96、302.49 nm 和 301.82 nm。这是因为 C-S-Hs-PCE 呈核-壳结构,PCE 包裹着 C-S-H 内核,发挥着稳定和分散 C-S-H 的作用^[20]。在 C-S-H 表面的 PCE 外壳越致密,PCE 对 C-S-H 的稳定分散性越好,得到的 C-S-Hs-PCE 的粒径越小。在 2.2 章节中已经证实高酸醚比的 PCE 在 C-S-H 表面的吸附能力更强,能形成更加致密的 PCE 外壳,所以高酸醚比的 C-S-Hs-PCE 的平均粒径更小。

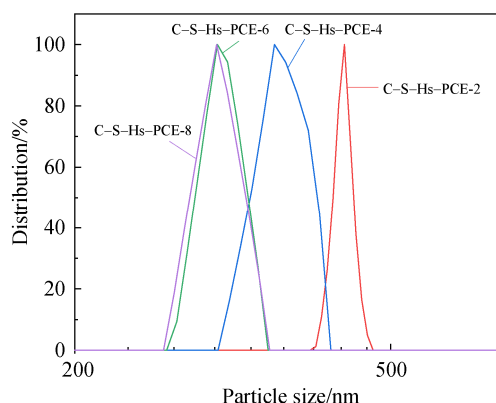


图 3 C-S-Hs-PCE 的粒径分布
Fig. 3 Particle size distributions of C-S-Hs-PCE

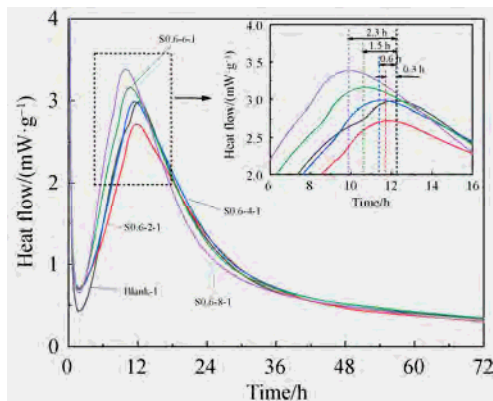
2.4 C-S-Hs-PCE 对水化过程的影响

2.4.1 水化热 图 4 为不同酸醚比的 C-S-Hs-PCE 对水泥体系和水泥-粉煤灰-矿粉三元体系浆体水化进程的影响。由图 4a 和图 4b 可见,在水泥体系掺入 0.6% (bwob) (bwob 为按胶凝材料质量计,即 C-S-Hs-PCE 掺量占胶凝材料质量分数)的 C-S-Hs-PCE 后,水泥水化的第 2 放热峰的出现时间明显提前,随着酸醚比的增加,样品第 2 放热峰出现的时间较空白样 Blank-1 依次提前 0.3、0.6、1.5 h 和 2.3 h,且峰高逐渐变高。除此之外,掺入 C-S-Hs-PCE 的水泥浆体的累积放热量均高于空白样。这表明 C-S-Hs-PCE 通过促进硅酸盐相的水化加速水泥水化进程,酸醚比为 8:1 的 C-S-Hs-PCE 的加速效果最明显。这是因为高酸醚比的 C-S-Hs-PCE 具有更好的分散稳定性和更小的粒径,以相同掺量加入水泥浆体时,酸醚比较高的 C-S-Hs-PCE 能提供更多的成核位点,从而更有效地加速水化进程。

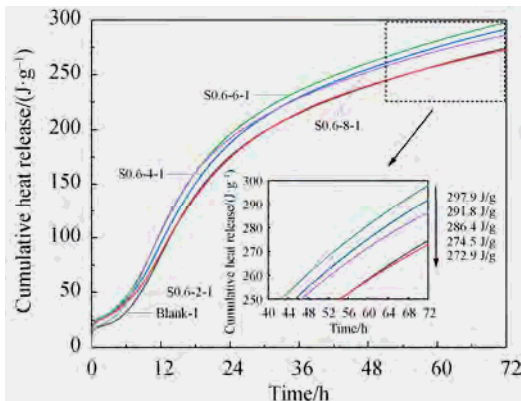
由图 4c 和图 4d 可见,针对水泥-粉煤灰-矿粉三元体系,掺入 0.6% (bwob)的 C-S-Hs-PCE 后,

随着酸醚比的增加, 样品 S0.6-4-1、样品 S0.6-6-1 和样品 S0.6-8-1 的第 2 放热峰出现的时间较空白样 Blank-3 依次提前 0.1、1.2 h 和 1.9 h, 累积放热量明显高于空白样。由图 4e 和图 4f 可见, C-S-Hs-PCE 以 1.8% (bwob) 的高掺量掺入水泥-粉煤灰-矿粉体

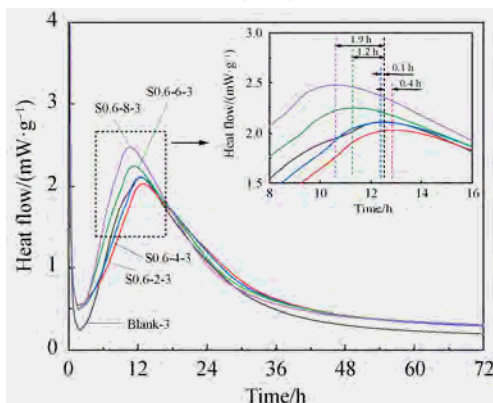
系后, 水化的第 2 放热峰明显提前, 随着酸醚比的增加, 样品第 2 放热峰出现的时间较空白样依次提前 0.7、1.1、2.9 h 和 4.0 h, 且累积放热量均高于空白样, 进一步证实了高酸醚比的 C-S-Hs-PCE 具有更好的晶种成核效应。



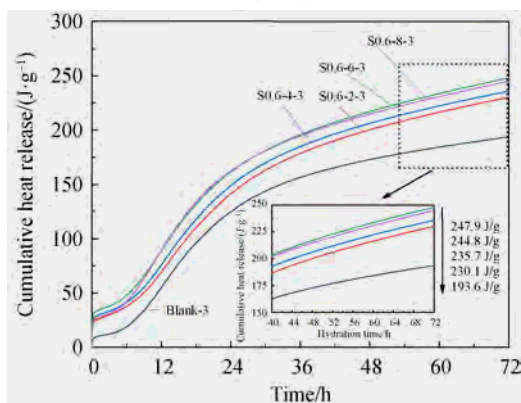
(a) Hydration evolution of cement paste over 72 h with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



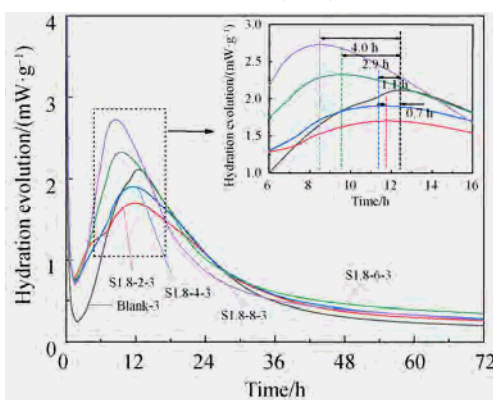
(b) Cumulative heat release of cement paste over 72 h with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



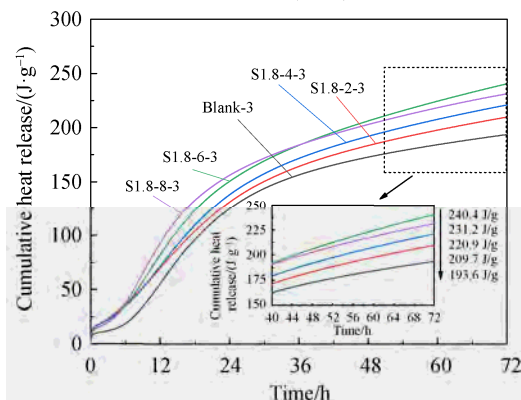
(c) Hydration evolution of ternary blended cement paste over 72 h with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



(d) Cumulative heat release of ternary blended cement paste over 72 h with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



(e) Hydration evolution of ternary blended cement paste over 72 h with or without 1.8% (bwob) of C-S-Hs-PCE



(f) Cumulative heat release of ternary blended cement paste over 72 h with or without 1.8% (bwob) of C-S-Hs-PCE

图 4 C-S-Hs-PCE 对不同组成的水泥水化进程的影响

Fig. 4 Impact of C-S-Hs-PCE on the hydration process of differently compositional cement

2.4.2 C-S-Hs-PCE 对早期水化产物的影响 图 5 为不同酸醚比的 C-S-Hs-PCE 对水泥体系和水泥-

粉煤灰-矿粉三元体系浆体早期水化产物组成的影响。在水泥体系中掺入 0.6% (bwob) 的 C-S-Hs-PCE,

如图 5a 所示; 在水泥-粉煤灰-矿粉三元体系中掺入 1.8% (bwob) 的 C-S-Hs-PCE, 如图 5b 所示。由图 5a 和图 5b 可见, 内标物二氧化钛的衍射峰位置和强度在各龄期内均保持不变。随着水化的进行, 浆体中 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 等熟料矿物逐渐消耗, 生成的 $Ca(OH)_2$ 及无定型相含量逐渐增加。与空白样相比, C-S-Hs-PCE 掺入水泥基材料后, 水化产物 CH 的特征衍射峰强度明显增强, 硅酸盐相的特征衍射

峰强度减弱, 表明 C-S-Hs-PCE 能够加快硅酸盐相水化生成 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$, 且酸醚比越高, C-S-Hs-PCE 的促进作用越明显。

需要注意的是, C-S-Hs-PCE 的晶种成核效应主要体现在 24 h 内, 在水化 3 d 时, 掺有 C-S-Hs-PCE 的浆体的各相特征衍射峰强度与空白样相比已无明显差异, 表明 C-S-Hs-PCE 的促进效果在 3 d 时基本消失, 这与水化热测试的结果吻合。

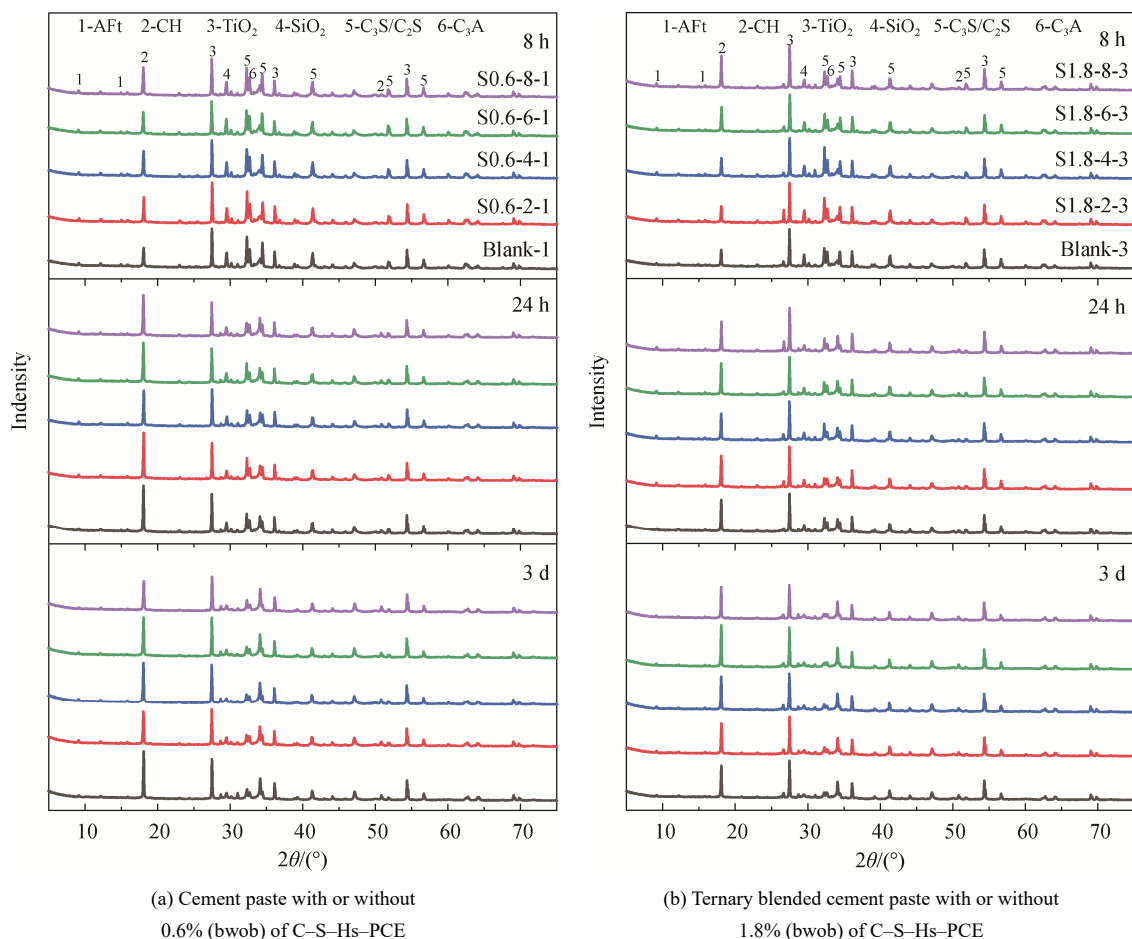


图 5 C-S-Hs-PCE 对不同组成的水泥水化产物的影响

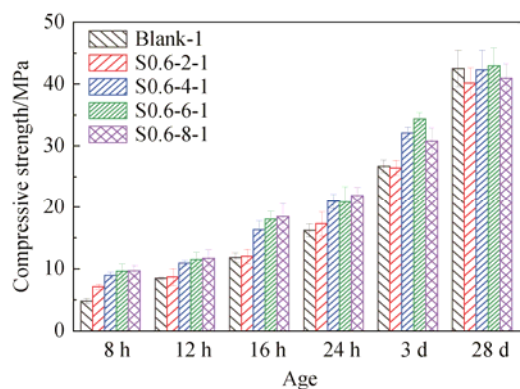
Fig. 5 Impact of C-S-Hs-PCE on hydration products of differently compositional cement

2.5 C-S-Hs-PCE 对砂浆强度的影响

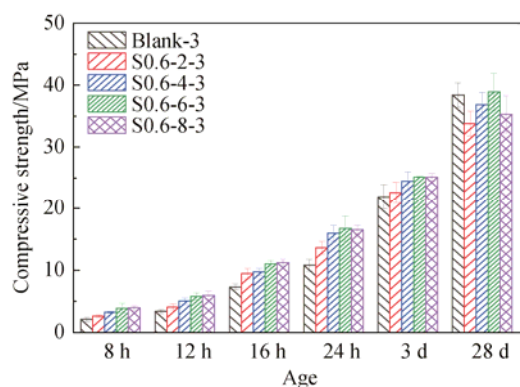
图 6a 为不同酸醚比的 C-S-Hs-PCE 对水泥体系砂浆强度发展的影响, 可以看出, 掺入 0.6% (bwob) 的 C-S-Hs-PCE 后, 样品在养护龄期为 8 h 时的砂浆强度与空白样 Blank-1 相比有明显提升, 且随着酸醚比的增加, 样品 S0.6-2-1、样品 S0.6-4-1、样品 S0.6-6-1 和样品 S0.6-8-1 的强度依次提升 48%、86%、100%和 101%。样品在养护龄期为 12、16、24 h 和 3 d 时的强度较空白样仍有提升, 但提升幅度降低, 龄期达到 28 d 时保持着与空白样相当的强度水平。结合孔结构测试结果, 如图 7a 所示, 掺入

C-S-Hs-PCE 的砂浆样品随着酸醚比增加, 早期总孔隙率逐渐降低, 且均低于空白样。这表明掺入 C-S-Hs-PCE 能使水化产物形成更致密的结构, 从而提高砂浆的早期抗压强度。

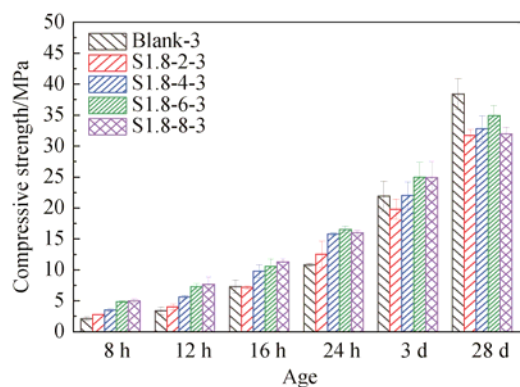
图 6b 和图 6c 进一步揭示了不同酸醚比的 C-S-Hs-PCE 对水泥-粉煤灰-矿粉三元体系砂浆强度的影响。从图 6b 可见, 掺入 0.6% (bwob) 的 C-S-Hs-PCE 后, 砂浆样品在养护龄期为 8、12、16、24 h 和 3 d 时的强度均高于空白样 Blank-3。其中样品在养护 8 h 的强度提升幅度最大, 且随着酸醚比的增加, 样品 S0.6-2-3、样品 S0.6-4-3、样品



(a) Cement mortar with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



(b) Ternary blended cement mortar with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



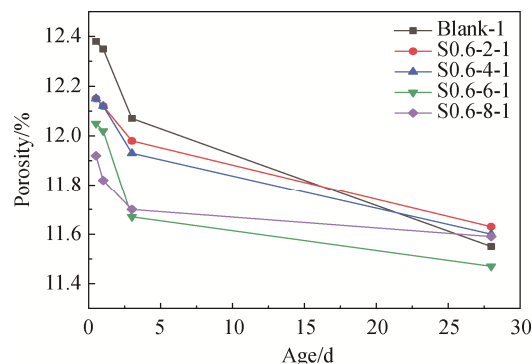
(c) Ternary blended cement mortar with or without 1.8% (bwob) of C-S-Hs-PCE

图6 C-S-Hs-PCE对水泥基及三元水泥基材料体系砂浆抗压强度的影响

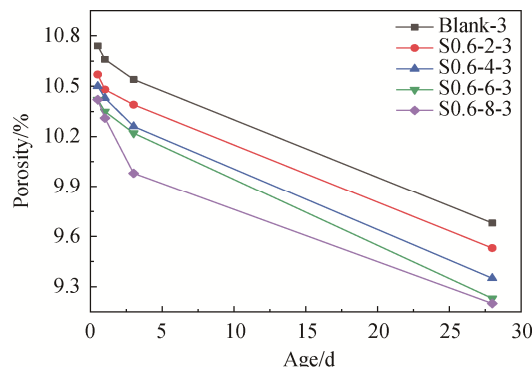
Fig. 6 Influence of C-S-Hs-PCE seeds on the compressive strength of pure cement and ternary blended cement-based mortar

S0.6-6-3 和样品 S0.6-8-3 的强度依次提升 26%、55%、86%和 90%。C-S-Hs-PCE 以 1.8% (bwob) 的高掺量加入砂浆样品后,如图 6c 所示,样品在养护龄期为 8 h 和 12 h 时的强度明显提高。在龄期 8 h 时,掺入较高酸酐比的 C-S-Hs-PCE 的砂浆样品 S1.8-6-3 和样品 S1.8-8-3 的强度增幅分别可达 132% 和 139%。结合孔结构测试结果,如图 7b 和图 7c

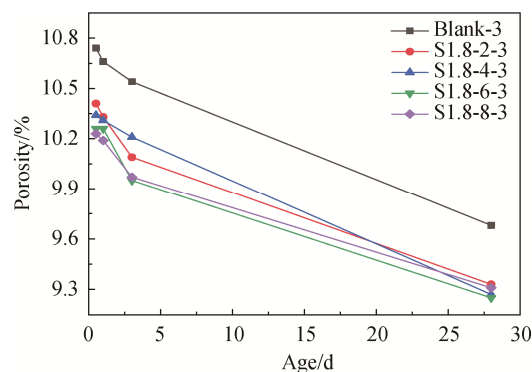
所示,掺入 C-S-Hs-PCE 的砂浆样品随着酸酐比增加,早期总孔隙率逐渐降低,高掺量对应样品的早期孔隙率低于低掺量,且均低于空白样。进一步比较高掺量的 C-S-Hs-PCE 对砂浆强度的影响,在龄期 12 h 后,样品的早期强度无明显差异;后期强度(28 d)略低于低掺量和空白样,这可能是因为 C-S-Hs-PCE 的晶种效应和 PCE 的缓凝效应相互作用的结果^[35–36]。



(a) Cement mortar with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



(b) Ternary blended cement mortar with or without 0.6% (bwob) of C-S-Hs-PCE



(c) Ternary blended cement mortar with or without 1.8% (bwob) of C-S-Hs-PCE

图7 C-S-Hs-PCE对水泥基及三元水泥基体系砂浆总孔隙率的影响

Fig. 7 Influence of C-S-Hs-PCE seeds on the total porosity of pure cement and ternary blended cement based mortar

2.6 C-S-Hs-PCE 对硬化浆体形貌的影响

图 8 为水泥-粉煤灰-矿粉三元体系中, 空白样 Blank-3 (图 8a 和图 8b)、样品 S1.8-2-3 (图 8c 和图 8d) 和样品 S1.8-6-3 (图 8e 和图 8f) 水化 12 h 的微观浆体形貌。对比发现, 空白样 Blank-3 中 C-S-H 凝胶含量较少, 分布稀疏; 而掺入 1.8% (bwob) 的 C-S-Hs-PCE 的样品 1.8-2-3 和样品 S1.8-6-3 比空白样 Blank-3 形成更多团絮状的 C-S-H 凝胶, 且分布更广。图 9 为 C-S-Hs-PCE 促进水泥基材料早期水化机理的示意图。在水化初期, 熟料矿物溶解, 在

孔隙液中钙离子、氢氧根离子和硅酸根离子等可溶性离子溶出, 当离子浓度达到饱和, 掺入的 C-S-Hs-PCE 作为晶核为 C-S-H 凝胶的形成提供了生长位点, 克服了 C-S-H 凝胶形成势垒, 降低了其晶体生长阻力, 使其不仅从熟料表面析出, 还能从孔溶液中析出, 从而加速了 C-S-H 凝胶的生成。C-S-Hs-PCE 晶种可以聚集并消耗孔溶液中的钙离子、氢氧根离子和硅酸根离子, 形成了从熟料到 C-S-H 晶种之间的局部浓度梯度, 又进一步促进了 C_3S 、 C_2S 的溶解和 C-S-H 凝胶的生成, 且在孔

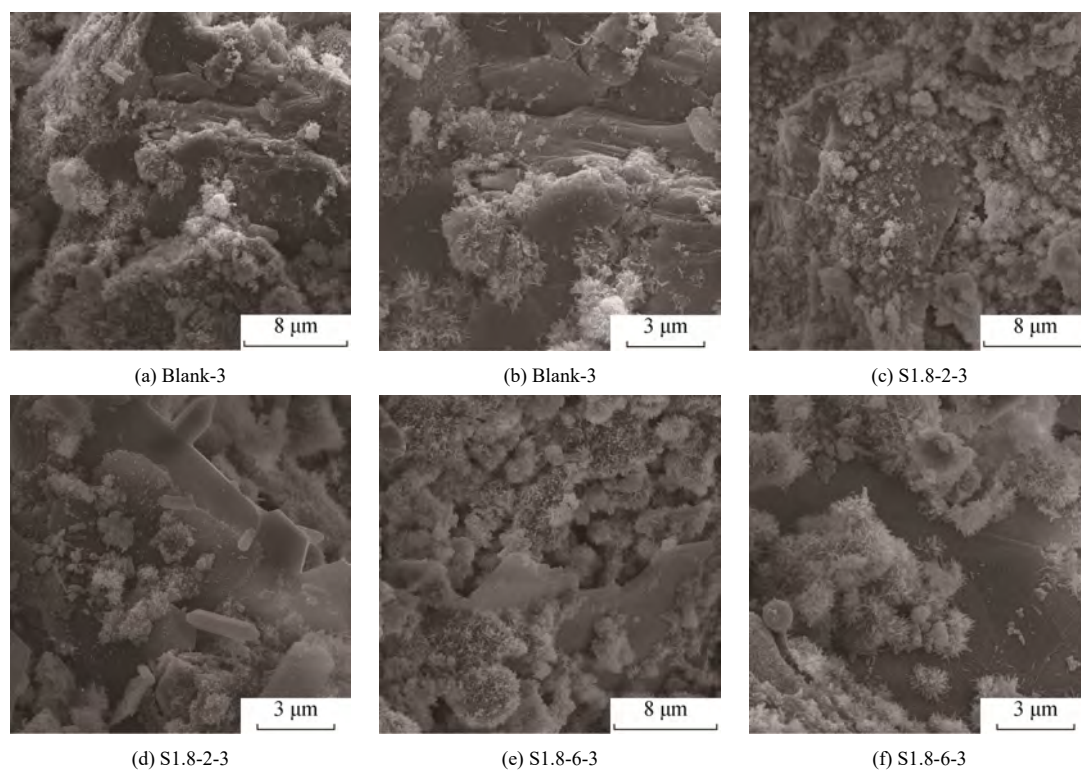


图 8 水化样品的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of selected hydration samples

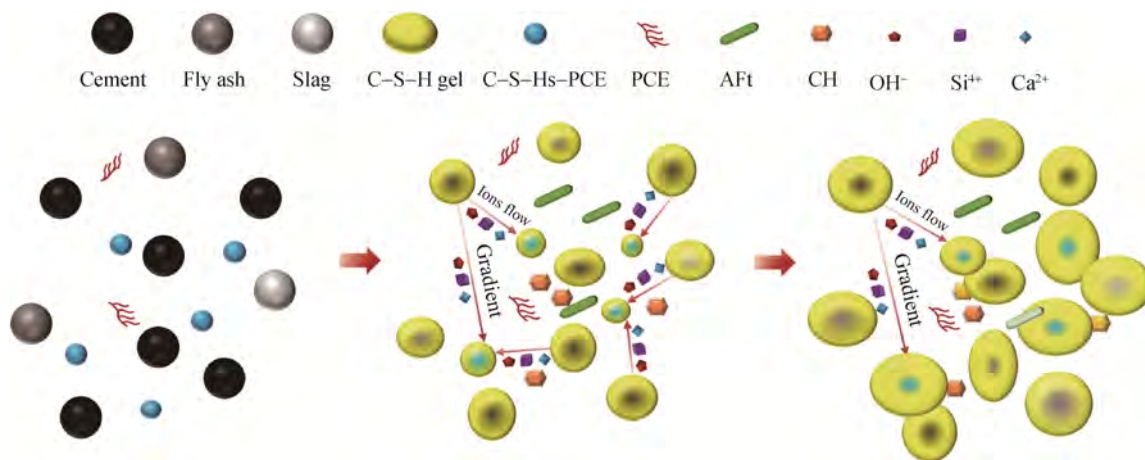


图 9 C-S-Hs-PCE 在水泥基材料中水化机理的示意图^[36]
Fig. 9 Schematic diagram describing the underlying mechanisms of C-S-Hs-PCE in cement-based composites^[36]

溶液中析出的 C-S-H 凝胶不会覆盖在熟料表面阻止更多矿物离子溶出, 由此加速了水泥基材料的早期水化进程。

进一步发现, 样品 S1.8-6-3 中的 C-S-H 凝胶的分布比样品 S1.8-2-3 更致密, 水化程度更高, 这表明相比于 C-S-Hs-PCE-2, 酸醚比较高、粒径较小的 C-S-Hs-PCE-6 起到了更好的晶种作用。随着浆体水化持续进行, 生成了更多的 C-S-H 凝胶及其它水化产物, 从而形成了更加密实的立体结构和更高的强度。从微观角度解释了 2.4 节中空白样 Blank-3、样品 S1.8-2-3 和样品 S1.8-6-3 的早期砂浆强度在同龄期依次增高的规律。

3 结论

通过共沉淀法合成了一系列不同酸醚比的 C-S-Hs-PCE, 系统研究了酸醚比对 C-S-Hs-PCE 的粒径分布、吸附机理及其对水泥基材料水化进程和早强强度的影响, 结论如下:

1) 酸醚比显著影响了 C-S-Hs-PCE 的尺寸和 PCE 在 C-S-H 表面的吸附。PCE 分子的酸醚比越高, 在 C-S-H 表面的吸附量越高, 对 C-S-H 的稳定分散作用越好, 形成的 C-S-Hs-PCE 粒径越小。

2) C-S-Hs-PCE 可以显著加快水化放热速率, 使水化的第 2 放热峰提前, 促进硅酸盐相水化生成 C-S-H 凝胶。XRD 测试结果显示, C-S-Hs-PCE 促进了硅酸盐相的消耗和水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成。随着酸醚比的增加, C-S-Hs-PCE 对水化放热速率和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成的促进作用越明显。

3) SEM 结果显示, C-S-Hs-PCE 能促进水化产物 C-S-H 凝胶的生成。随着酸醚比的增加, C-S-Hs-PCE 的促进作用越明显, 浆体中形成的 C-S-H 凝胶越致密。

4) C-S-Hs-PCE 能有效促进水泥基材料的 1 d 以内的强度发展。酸醚比越高, C-S-Hs-PCE 对于砂浆强度提升越明显。在龄期 8 h 时, 掺入较高酸醚比的 C-S-Hs-PCE-6 和 C-S-Hs-PCE-8 在水泥体系中砂浆强度增幅分别达到 100% 和 101%, 在水泥-粉煤灰-矿粉三元体系中, 砂浆强度增幅进一步达到 132% 和 139%。

参考文献:

[1] PLANK J, ILG M. The Role of chemical admixtures in the formulation of modern advanced concrete[C]//BOSHOFF W, COMBRINCK R, MECHTCHERINE V, et al. International conference on application of superabsorbent polymers & other new admixtures towards smart

concrete. Cham: Springer, 2020: 143–157.

- [2] AGGOUN S, CHEIKH-ZOUAOUI M, CHIKH N, et al. Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages[J]. Constr Build Mater, 2008, 22(2): 106–110.
- [3] WINNEFELD F, KAUFMANN J, LOSER R, et al. Influence of shotcrete accelerators on the hydration of cement pastes and their impact on sulfate resistance[J]. Constr Build Mater, 2021, 266: 120782.
- [4] HOANG K, JUSTNES H, GEIKER M. Early age strength increase of fly ash blended cement by a ternary hardening accelerating admixture[J]. Cem Concr Res, 2016, 81: 59–69.
- [5] QIAO C Y, SURANENI P, WEISS J. Damage in cement pastes exposed to NaCl solutions[J]. Constr Build Mater, 2018, 171: 120–127.
- [6] RIDING K, SILVA D A, SCRIVENER K. Early age strength enhancement of blended cement systems by CaCl_2 and diethanol-isopropanolamine[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 935–946.
- [7] DURIEZ M, LÉZY R. Possibilités nouvelles dans le durcissement rapide des ciments, mortiere et bétons[J]. Mater de Constr, 1956, 6(74): 2–8.
- [8] SCHUNACK H. Versuche mit kristallisationkeimen bei der betonherstellung zur erreichung hoher anfangsfestigkeiten[J]. Silikatechnik, 1969, 10(7): 326–330.
- [9] TASHIRO C, IKEDA K. Effect upon strength of cement paste by addition of cement hydrates[C]. 23rd General Meeting of the Cement Association of Japan, 1969: 136–141.
- [10] 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.
- [11] JOHN E, MATSCHEI T, STEPHAN D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate—A review[J]. Cem Concr Res, 2018, 113: 74–85.
- [12] ALIZADEH R, RAKI L, MAKAR J M, et al. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium silicate hydrate[J]. J Mater Chem, 2009, 19(42): 7937–7946.
- [13] HUBLER M H, THOMAS J J, JENNINGS H M. Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(8): 842–846.
- [14] NICOLEAU L. New calcium silicate hydrate network[J]. Transport Res Record, 2010, 2142(1): 42–51.
- [15] OWENS K, RUSSELL M I, DONNELLY G, et al. Use of nanocrystal seeding chemical admixture in improving Portland cement strength development: Application for precast concrete industry[J]. Adv Appl Ceram, 2014, 113(8): 478–484.
- [16] 张朝阳, 蔡熠, 孔祥明, 等. 纳米 C-S-H 对水泥水化、硬化浆体孔结构及混凝土强度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 585–593. ZHANG Chaoyang, CAI Yi, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(5): 585–593.
- [17] NICOLEAU L. Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments and simulations[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1339–1348.
- [18] NICOLEAU L, GÄDT T, CHITU L, et al. Oriented aggregation of calcium silicate hydrate platelets by the use of comb-like copolymers[J]. Soft Matter, 2013, 9(19): 4864–4874.
- [19] PLANK J, SAKAI E, MIAO C W, et al. Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 81–99.
- [20] SCHÖNLEIN M, PLANK J. A TEM study on the very early

- crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: transformation from initial C-S-H globules to nanofoils[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 106: 33–39.
- [21] SUN J F, SHI H, QIAN B B, et al. Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 140: 282–292.
- [22] 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: 90–98.
- [23] THEOBALD M, PLANK J. β -Naphthalene sulfonate formaldehyde-based nanocomposites as new seeding materials for Portland cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120240.
- [24] WANG P G, FU H, ZUO W Q, et al. Effect of n-C-S-H-PCE and slag powder on the autogenous shrinkage of high-strength steam-free pipe pile concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 325: 126815.
- [25] KANCHANASON V, PLANK J. Effectiveness of a calcium silicate hydrate-Polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 169: 20–27.
- [26] KANCHANASON V, PLANK J. Effect of calcium silicate hydrate-polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite as accelerating admixture on early strength enhancement of slag and calcined clay blended cements[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 119: 44–50.
- [27] SUN J F, DONG H N, WU J J, et al. Properties evolution of cement-metakaolin system with C-S-H/PCE nanocomposites[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 282: 122707.
- [28] LI H X, XUE Z, LIANG G W, et al. Effect of C-S-Hs-PCE and sodium sulfate on the hydration kinetics and mechanical properties of cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 266: 121096.
- [29] XU C, LI H X, DONG B Q, et al. Chlorine immobilization and performances of cement paste/mortar with C-S-Hs-PCE and calcium chloride[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 262: 120694.
- [30] XU C, LI H X, YANG X J, et al. Action of the combined presence of C-S-Hs-PCE and triethanolamine on the performances of cement paste/mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121345.
- [31] 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.
- [32] NONAT A. The structure and stoichiometry of C-S-H[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1521–1528.
- [33] PELISSER F, GLEIZE P J P, MIKOWSKI A. Structure and micro-nanomechanical characterization of synthetic calcium-silicate-hydrate with Poly(Vinyl Alcohol)[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 48: 1–8.
- [34] SOWOINICH T, RACHOWSKI T, RÖBLER C, et al. Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 42–50.
- [35] WANG F, KONG X M, JIANG L F, et al. The acceleration mechanism of nano-C-S-H particles on OPC hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 249: 118734.
- [36] ZHANG J L, WANG Z M, YAO Y H, et al. The effect and mechanism of C-S-H-PCE nanocomposites on the early strength of mortar under different water-to-cement ratio[J]. *J Build Eng*, 2021, 44: 103360.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



史才军, 乌克兰国家工程院外籍院士、亚洲混凝土联合会主席、第二批国家特聘专家, 于 2012 年创办并担任主编的学术期刊《Journal of Sustainable Cement-based Materials》, 在多个学科领域属于 JCR Q1 区, 先后担任美国土木工程学会《Journal of Materials in Civil Engineering》、《硅酸盐学报》和《建筑材料学报》副主编, 《Cement and Concrete Research》、《Cement and Concrete Composites》、《Construction and Building Materials》以及西班牙学术期刊《Materiales de Construcción》编委, 国际上 100 多种著名学术期刊审稿人。在 1996 年、2007 年、2016 年和 2022 年分别当选为国际能源研究会(IEF)、美国混凝土学会(ACI)、国际材料与结构联合会(RILEM)和香港混凝土学会会士。已获 4 项美国和 50 多项中国发明专利授权, 发表学术论文 560 多篇、英文著作 8 部、中文著作 5 部, 编著国际会议论文集 11 部。应邀在国际学术会议上作大会主题报告 90 多次、在国内外著名大学和企业作邀请或专题报告 150 多次, 尤其是连续 4 次应邀在享有水泥混凝土学术界“奥林匹克”美誉的“国际水泥化学大会”上做大会主题报告。在斯坦福大学发布的全球科学影响力排行榜单上, 2022 年度全球排名第 404、中国排名第 6。



雷凤珍, 湖南大学土木工程硕士研究生, 研究方向为聚羧酸减水剂对水化硅酸钙晶种早强作用的影响。所在课题组研究项目包括: Recycled Concrete Fines from Innovative Processes: Characterization, Carbonation, Reuse; 矿渣基地聚物混凝土的原材料活性评价与组成设计; 地聚物混凝土耐久性能研究; 地聚物材料早期水化及收缩特性研究; 绿色高性能混凝土性能提升与应用技术研究; Amine-CO₂ Treatment of Cement Slurry and its Effect on Portland Cement-Fly Ash-Slag-Slurry; 海洋环境下高耐久 FRP 筋海水海砂混凝土材料与结构设计基础理论研究; 高性能海工地质合聚物混凝土材料和结构设计基础理论研究; 再生骨料的 CO₂ 的强化处理及其对再生混凝土微观结构与性能的影响。