

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

孔祥明, 卢子臣, 张朝阳

(清华大学土木工程系建筑材料所, 北京 100084)

摘要: 水泥水化过程决定水泥基材料强度、耐久性等诸多性能。深入理解水泥水化机理对提高水泥基材料性能, 解决水泥混凝土工程应用等问题十分必要。有机化合物或聚合物作为外加剂在混凝土工业中广泛应用, 使传统的水泥-水两相体系转变为水泥-有机高分子-水的三相体系, 称之为“有机水泥化学”。本文简要回顾了各阶段水泥水化机理的最新研究进展, 重点综述了有机化学外加剂对水泥水化的影响及其作用机理, 提出络合作用与吸附作用是决定有机外加剂对水泥水化影响的主要因素。

关键词: 水泥水化; 有机外加剂; 溶解; 沉淀; 吸附; 络合

中图分类号: TU53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)02-0274-08

网络出版时间: 网络出版地址:

Recent Development on Understanding Cement Hydration Mechanism and Effect of Chemical Admixtures on Cement Hydration

KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang

(Institute of Building Materials, Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Cement hydration is a key process to determine most properties of cementitious materials. The deep understanding on cement hydration can be thus favorable for the improvement of the overall properties of cementitious material, providing solutions to the technical problems in concrete applications. As the extensive application of organic admixtures in concrete and mortar, the reaction during cement hydration changes from cement-water interaction to cement-organic chemicals-water interaction. The concept of “organic cement chemistry” was proposed. Recent development on cement hydration mechanism at different stages was reviewed. The effect of organic admixtures on cement hydration were discussed. It is indicated that the adsorption of polymer on the surface of cement grains and the complexation of polymers with different elements in aqueous phase or cement grains are the key factors to determine the effect of organic polymer on cement hydration.

Keywords: cement hydration; organic admixture; dissolution; precipitation; adsorption; complexation

水泥水化过程是决定水泥基材料包括力学性能、体积变形、渗透性及耐久性等各种宏观性能的重要环节。深入理解水泥水化过程对提高水泥基材料性能, 解决水泥混凝土工程中存在的问题具有重大意义。与此同时, 有机化合物或聚合物作为外加剂在混凝土工业中广泛应用, 其对水泥水化过程产生显著影响。本文综述了近年来水泥水化领域的最新研究进展, 并结合本课题组的研究, 对有机外加剂对水泥水化的影响机理进行简

要总结。

1 水泥水化研究进展

众所周知, 水泥熟料矿物相主要包括硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)与铁铝酸四钙(C_4AF)^[1]。其中 C_3S 为主要矿物相, 占据水泥总质量的 50%~80%^[2]。另外, 为了调节水泥凝结时间, 在波特兰水泥粉磨过程中通常再复配约 5% 的硫酸盐, 如二水石膏、半水石膏等。水泥的水化过程可以

收稿日期: 2016-07-01。 修订日期: 2016-08-23。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U1301241)资助。

第一作者: 孔祥明(1974—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2016-07-01. Revised date: 2016-08-23.

First author: KONG Xiangming (1974—), male, Ph.D., Associate Professor.

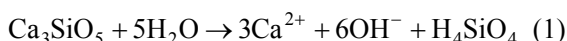
E-mail: kxm@mail.tsinghua.edu.cn

简单的概括为水泥中各个矿物相的溶解与水化产物的沉淀过程,即溶解-沉淀过程。随着各个矿物相的溶解,水溶液中各种离子的浓度不断累积。当液相中离子浓度超过水化产物溶解度并达到一定过饱和度后,水化产物开始沉淀生成。溶解-沉淀的动态过程影响着水泥浆体液相中的各种离子浓度。

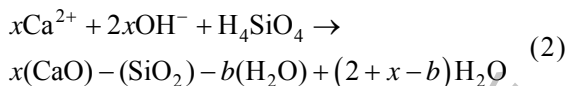
水泥水化可以简化为硅相和铝相的反应。硅相反应主要包括 C_3S 和 C_2S 水化生成 C-S-H 凝胶、氢氧化钙 CH。由于 C_2S 的水化活性很低,其水化开始时间很长(~10 d),因此通常对早期水泥水化过程中的硅相反应的研究简化为 C_3S 水化过程,包括 C_3S 的溶解、C-S-H 和 CH 相的沉淀,如式(1)~式(3)所示。早期水化中铝相反应通常包括硫酸盐的溶解、 C_3A 的溶解以及 AFt 的沉淀过程,如式(4)~式(7)所示。由于 C_4AF 的活性远弱于 C_3A ,早期水化相对缓慢,因此在早期水泥水化中通常不考虑。

对于硅相反应,其溶解过程与沉淀过程的具体反应过程如下^[3]:

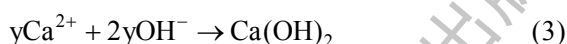
C_3S 的溶解过程:



C_xS-H_y 的沉淀过程:

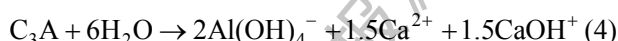


CH 的沉淀过程:

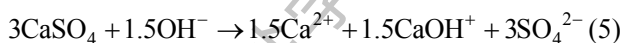


对于铝相反应,其溶解过程与沉淀过程的具体反应过程如下^[4]:

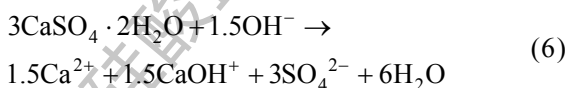
C_3A 溶解过程:



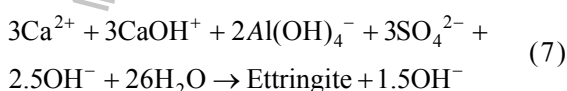
无水石膏溶解过程:



石膏溶解过程:



钙矾石沉淀过程:



由于矿物相的溶解及水化产物的沉淀均伴随热量的释放或吸收,因此通过跟踪水泥水化反应放热来研究水泥水化过程是一个便捷的方法。典型的水化放热曲线可以分为诱导前期(I)、诱导期(II)、加速

期(III)与衰退期(IV)。通常水泥 1 d 的水化程度超过 50%,28 d 后水化程度可超高 80%,但抗压强度会提高 4 倍左右。

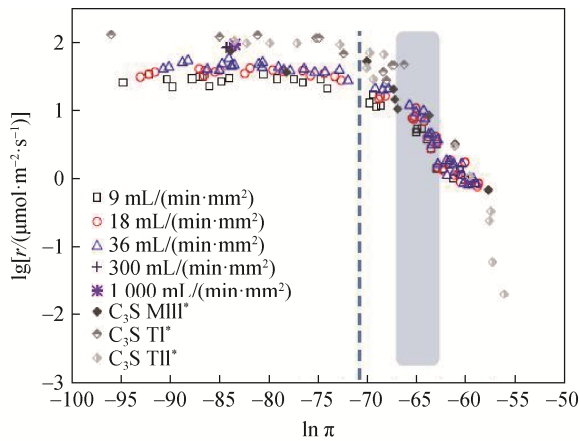
1.1 诱导前期(I)

水泥与水拌合后的几十分钟内(如 20 min),体系急剧放热。这部分热主要是由于各个水泥矿物相的快速溶解以及初期的铝相快速反应所贡献。对于普通的硅酸盐水泥(62.5% C_3S 、14.3% C_2S 、8.3% C_3A 、2.1% C_4AF 、3.6% 半水石膏,1.1% 无水石膏,1.3% 二水石膏)^[5],10 min 内,每 100 g 水泥中有 3.3 g C_3S 、0.7 g C_3A 、0.4 g 半水石膏、0.2 g 二水石膏等矿物溶解,并且有约 4 g 的 AFt 快速生成。

1.2 诱导期(II)

在短暂的高放热速率后,水泥水化放热速率显著降低,进入长达几个小时的诱导期。关于诱导期开始的原因,存在两种理论,即:1) 介稳膜理论^[6-7],诱导前期后在水泥矿物表面形成水化产物膜(C-S-H),阻止水泥进一步水化;2) 缓慢溶解理论^[8],水泥矿物溶解后液相离子浓度提高,降低了水泥熟料矿物的欠饱和度,溶解速率降低。

长时间内这两种理论相互争论,无法确定诱导期发生的本质原因。近年来随着实验现象的不断累积,不同学者^[3,9-10]均发现水泥矿物溶解速率与水泥浆液相中离子浓度,即与矿物相溶解的欠饱和度相关。以 C_3S 浆体为例,随着液相中钙离子和硅酸根离子浓度的升高,相对于 C_3S 矿物相的欠饱和度下降,阿利特溶解速率显著降低,如图 1^[2]与图 2^[11]所示。此外,通过实验手段始终无法直接观测到水泥矿物表面的介稳膜存在^[8]。基于以上实验事实,Scrivener 等^[2]提出水泥矿物的溶解速率显著降低,延长达到水化产物结晶沉淀所需过饱和度时间是诱导期发生的主要原因。同时,文献[12-13]中通过 *in-situ* XRD 分析得到了此阶段水泥矿物组成变化与放热来源:对于铝相,二水石膏完全溶解,无水石膏溶解变慢,钙矾石缓慢沉淀, C_3A 此阶段不溶解;对于硅相, C_3S 部分溶解,开始形成晶核,同时晶核尺寸与数量不断积累。此阶段的水化热来源于水泥矿物的缓慢溶解,钙矾石结晶的缓慢生成及 C-S-H 晶核的缓慢沉淀。需要指出的是,正是由于 C-S-H 晶核的生成,降低了液相中硅酸根离子浓度,促进了 C_3S 的溶解,使得钙离子不断富集,反过来又降低水泥矿物相的溶解。



The blue box corresponds to concentration level close to CH saturation, Π corresponds to the ionic product.

图1 C₃S 溶解速率与离子积关系曲线^[2]

Fig. 1 Dissolution rate of the cement mineral phase^[2]

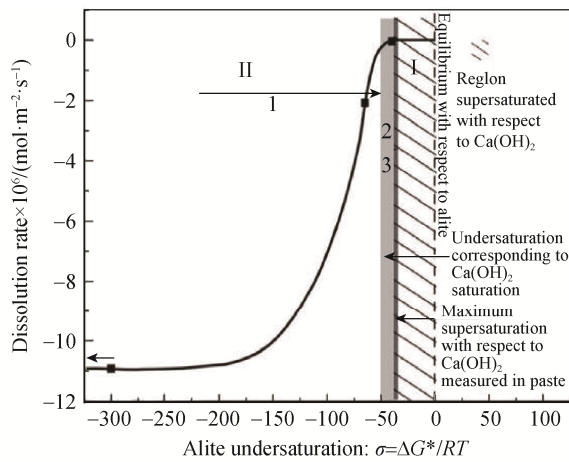


图2 阿利特溶解速率随过饱和度的变化曲线^[11]

Fig. 2 Schematic representation of the dissolution rate of alite as a function of the undersaturation^[11]

Note: The light grey zone corresponds to portlandite saturation, Arrows 1, 2 and 3 show the evolution of the undersaturation during respectively the fast dissolution stage, the induction or “dormant” period and finally the acceleration period.

诱导期内铝相的反应与硅相类似，也是在快速溶解后迅速进入休眠期。最初人们认为是生成的AFt 结晶覆盖在 C₃A 表面阻碍其进一步的水化反应。然而，近来发现 AFt 主要是在液相本体中生成，而不是沉积在 C₃A 的表面^[2]。因此，更支持铝相反应进入诱导期的原因是 C₃A 表面由于静电作用覆盖一层硫酸根离子，这层覆盖的硫酸根离子阻碍了 C₃A 的进一步溶解。直到当液相中硫酸根离子浓度由于 AFt 生成不断被消耗，C₃A 表面硫酸根离子覆盖层脱除时，C₃A 的二次加速溶解才开始发生，从而诱导了第二次铝相的快速反应。

1.3 加速期(III)

水泥热放热曲线显著升高，表示水泥水化进

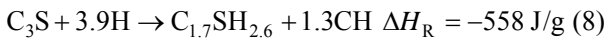
入加速期。关于加速期，关键问题就是何种因素触发加速期。在诱导期内水泥矿物相不断缓慢溶解，但由于氢氧化钙(CH)的溶解度显著高于 C-S-H，C-S-H 的沉淀不能完全消耗 C₃S 溶解出的钙离子，因此水泥浆液相中的钙离子浓度不断上升，离子饱和度逐渐增高。研究人员发现^[10,14]，当液相中钙离子浓度累积到一定值后，CH 迅速结晶析出，导致水泥浆液相中钙离子浓度显著降低，硅酸根离子浓度显著升高，而此时正好对应水泥水化开始加速期的时间^[10]。但也有学者在极稀的溶液中测试水泥水化，发现 C-S-H 在 CH 没有沉淀之前也会发生迅速沉淀^[15]。同时，Dijon 等^[2]通过保持溶液中钙离子浓度不变，此时 CH 不会析出，但也会发现 C-S-H 的快速沉淀过程。因此，通过上述研究表明，CH 的生成不是导致加速期开始的原因，其本质原因为 CH 沉淀降低钙离子浓度，促进水泥矿物相溶解，增加了液相中硅酸根离子浓度。同时，由于 C-S-H 晶核的存在降低了 C-S-H 沉淀所需的过饱和度，硅酸根离子的出现导致 C-S-H 迅速沉淀析出，进一步加剧水泥矿物相的溶解与水化产物的生成，从而使水化反应进入加速期。另外，从以上过程也可以推断出，诱导期始终是一个富钙缺硅的过程，硅酸根离子的大量出现会导致加速期开始。

除了触发水泥水化加速期开始的机理之外，另一个关键问题是水泥水化放热峰峰值对应的物理意义以及为何会出现峰值。由文献^[2]可知，水泥水化加速期放热速率主要取决于 C-S-H 的生长。由晶体生长理论可知，C-S-H 生长速率取决于晶核数量的多少，随着 C-S-H 的不断生成，成核位点不断增多，直至水化产物之间趋于互相齿和，表面没有足够的生长空间，成核位点数量降低，水泥水化进入衰退期。

Neubauer 等^[4,12-13]近年来采用精修的 XRD 定量技术，原位跟踪了水泥水化过程中各个熟料矿物相的消耗和水化产物的生成过程。并采用对各相反应的定量信息，计算获得水化热的发展。通过与量热法测的水化热结果对比，证实了该方法的可行性。对于硅相反应，由于在反应期间内，C₃S 的消耗和水化产物 CH 及 C-S-H 的生成基本同步，因此可以通过 C₃S 的消耗来确定硅相反应热，如式(8)所示。而对于铝相反应，由于 C₃A、硫酸盐的溶解和 AFt 的沉淀并不同步，因此需要采用如表 1 中的反应焓数据针对每一矿物反应进行单独计算。由图 3 可见，

水泥水化的主放热峰与硅相的反应放热峰基本重合，表明主放热峰主要是由于 C₃S 的水化贡献。图 3 在主放热峰后的一个次放热峰主要是由于二次加速的铝相反应贡献。如前所述，这个二次加速过程是由于硫酸盐的消耗所触发的，因此又称为硫酸盐消耗峰。因此，如图 4 所示，Jansen 等^[4]把水化热曲线分为硅相放热峰和硫酸盐消耗峰。在硅相放热峰期间，80% 放热由硅相反应贡献，20% 由 AFt 生成贡献。在硫酸盐消耗峰期间，56% 放热由硅相反应贡献，26% 由 C₃A 的溶解贡献，16% 由 AFt 沉淀贡献^[16]。

硅相反应：



铝相反应：



表 1 反应物水化反应的摩尔生成焓^[4]

Table 1 Enthalpy *H* of formation for reactants of hydration reactions

Phase	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C ₃ S	-2 929
C ₃ A	-3 589
Cs	-1 434
H	-286
CH	-986
C _{1.7} SH _{2.6}	-2890
Ettringite	-17 550

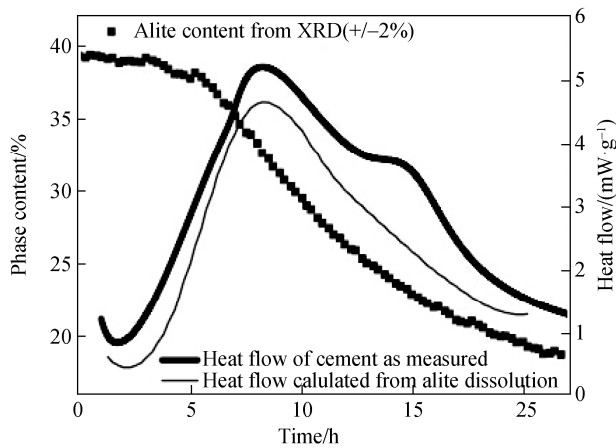


图 3 通过 XRD 得到的水泥水化过程中阿利特含量变化^[4]
Fig. 3 Alite content during cement hydration determined by means of X-ray diffraction^[4]

1.4 衰退期(IV)

由于水泥矿物表面被水化产物完全覆盖，限制了水泥矿物的溶解，因此衰退期主要由水泥矿物的溶解与离子的扩散控制。同时需要指出的是，在衰退期容易观察到 1 个水化放热峰的峰肩，Neubauer 等^[12-13]已经证实此处是由于含有硫的矿物完全溶解，C₃A 迅速溶解与 AFt 的快速生成造成的。

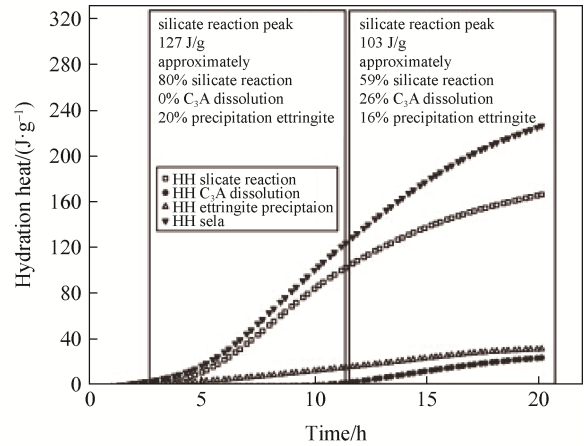


图 4 所用水泥水化过程中水化热放热与总放热量^[4]
Fig. 4 Heat flow and total heat of hydration during the hydration of the OPC used^[4]

1.5 溶解-沉淀过程的再回顾

过去对水泥水化过程的理解以及对水化热曲线的解读，重点是从水化产物的沉淀过程来考虑，比如用 Avrami 方程或者界面成核生长模型来拟合。如上所述，水泥水化这一固相到固相的反应，是一个溶解-沉淀的耦合过程。通过液相中的离子浓度，二者相互促进、相互抑制。溶解的加快会促进沉淀的加快，而沉淀的加快又会促进溶解的加快。那么，整个水泥的水化反应，究竟是溶解控制，还是沉淀控制？换句话讲，为了促进水泥水化，究竟应从促进沉淀过程着手(如近年出现的成核剂技术)，还是应该从促进溶解角度入手，仍然无法回答。

水化过程中矿物相的溶解过程，近年来逐渐获得人们的重视。从矿物相的溶解角度来解释水化过程中的一些现象，给出了更为合理的解释。液相中的离子浓度，受到了溶解和沉淀两个过程的影响，同时又影响着两个过程发生的速率。矿物相的溶解和产物的沉淀速率由式(10)决定。

$$k_r = k * A_{\text{surf}} * f(\Delta G) * g(a_i) \quad (10)$$

其中， k_r 表示总反应速率； k 为随温度变化的反应速率常数； A_{surf} 为活化反应面积； $f(\Delta G)$ 为 Gibbs 自由焓的函数； $g(a_i)$ 为对矿物相 i 所用的促进或抑制其反应的调整因子。

溶液中离子的欠饱和度或者过饱和度决定了矿物溶解和产物沉淀的快慢^[3]。通过分析水化过程中，液相离子浓度发展，进而计算欠饱和度和过饱和度，可以了解在水化不同阶段，究竟是溶解控制还是沉淀控制。

Nicoleau 等^[3]探讨了 C₃S 溶解对水泥水化的影响。通过汇总前人实验数据，指出在 CH 开始沉淀

以后, C_3S 的溶解就开始限制水泥水化的进行, 其具体表现为诱导期后水化产物逐渐趋于平衡浓度, 反应物逐渐远离平衡浓度, 说明在加速期, 水泥矿物的溶解速率也是控制水泥水化的一个重要因素。

溶解过程对水泥水化的影响可以总结如下:

1) 诱导期。由于溶解和沉淀过程的速率, 均取决于其反应表面积, 即溶解表面积和沉淀表面积(成核后的生长表面积)。在水化初期, 溶解表面积很大, 而沉淀表面积很小。因此, 溶解速率大于沉淀速率, 液相中离子浓度升高, 从而导致溶解速率下降^[11]。由此分析, 溶解速率随着水化的进行应该是单调下降的。然而, 近年来人们发现溶解过程与熟料结晶矿物表面腐蚀坑的生成、扩展及合并有关。显然, 溶蚀坑的生成及扩展导致溶解速率加快, 而后面腐蚀坑的合并则又导致溶解减速。从这个角度讲, 加速期的开始是由于腐蚀坑的生成以及水化产物成核面积的增大二者共同控制的。

2) 加速期。首先 CH 的结晶沉淀不是加速期出现的必要条件。在加速期内, 液相离子相对于 C_3S 的欠饱和度增加, 表明了加速期内 C_3S 的溶解过程是决速步。 C_3S 的溶解过程决定了整个加速期的水化进程。

3) 减速期。同样, 在减速期内, 液相离子相对于 C_3S 的欠饱和度增加, 而相对于 C-S-H 的过饱和度增加, 表明溶解过程是控制因素。减速期的出现, 一方面来自于水泥水化产物沉淀的空间受限。但是另一方面也可能来自于溶解面积的减少。

由上可见, 在水化进入加速期后, 矿物溶解过程就是整个水化过程的决速步。这一点, 由阿利特的溶解活化能(48 kJ/mol)和 C_3S 的水化活化能(51 kJ/mol)基本接近得到印证。

综上所述, 水泥水化的过程可以简单概括为水泥矿物相的溶解, 水化产物的沉淀以及液相中离子的扩散过程。除却针对水泥以及水泥熟料单矿的水化、溶解-沉淀研究之外, 化学外加剂对水泥水化的影响机理是另外一个重要题目。这方面的研究, 一方面可以揭示外加剂与水泥的相互作用, 另一方面也可从侧面为水泥水化的机理提供间接理论证据。

2 聚合物对水泥水化的影响

在水泥基材料中, 有各种各样的化学外加剂在广泛应用, 如早强剂, 缓凝剂, 减水剂, 保水剂、粘度调节剂等。无论此种有机外加剂加入的

目的如何, 有机外加剂的加入均会对水泥水化过程产生影响。

有机外加剂在液相中的尺寸(分子尺寸或粒子尺寸)是有机水泥化学过程中的 1 个关键参数。当水泥颗粒比表面积确定时, 不同有机外加剂完全覆盖水泥颗粒时所需掺量根据其尺寸而具有显著差异。对于小分子单体, 掺量只需 0.008%(水泥折固掺量, 下同), 对于分子尺寸为 10 nm 左右的 PCE 分子, 掺量则在 0.8%左右, 而对于聚合物纳米粒子, 当粒径为 300 nm 时, 其掺量需在 20% 以上才能完全覆盖水泥颗粒表面。正是由于聚合物在液相中尺寸不同, 导致工程应用中不同聚合物使用掺量具有显著差异。因此, 根据所用外加剂在液相中的尺寸, 将常用有机外加剂分为如下三类, 如图 5 所示: 1) 分子单体, 如三乙醇胺(TEA), 酒石酸等; 2) 水溶性聚合物, 如聚羧酸减水剂(PCE), 萘系减水剂(NSF)等; 3) 水分散纳米聚合物粒子, 如苯丙乳液(SA), 丁苯胶乳(SBR)等。下面分别讨论三类不同有机外加剂对水泥水化的影响。

2.1 小分子对水泥水化的影响

三乙醇胺(TEA)作为水泥助磨剂与早强剂, 在水泥基材料中广泛应用。但同时 TEA 由于掺量的不同对水泥基材料性能产生显著影响。有研究指出, 当掺量小于 0.05%时, TEA 的加入会促进铝相水化, 产生早强效果; 当掺量小于 0.5%, TEA 的加入会缩短初凝时间, 延长终凝时间, 出现超缓凝现象; 但当掺量大于 1%时, TEA 又显现强烈促凝作用^[17-18]。Kong 等^[19]研究了 TEA 对水泥水化的影响及其作用机理, 研究发现 TEA 的加入会降低 CH 含量, 并且改变 CH 晶型, 生成非晶 CH, 并提高了 C-S-H 凝胶相的 Ca/Si 值。这是由于 TEA 可以与钙离子络合, 从而改变 CH 的结晶过程并改变 CH 的形貌。TEA 对 CH 结晶形貌的影响可能是其对水泥基材料强度影响的一种可能的机理。同时, Gartner 等^[20]发现 TEA 可络合液相中 Fe 和 Al, 进而促进水泥中铝相矿物的溶解。

Nguyen 等^[21]研究了醋酸对水泥水化的影响, 研究发现醋酸会延长水泥水化诱导期, 减缓加速期内 C-S-H 沉淀与 AFt 的生成, 衰退期含硫矿物的溶解与 AFt 的沉淀也会减缓, 但是会促进单硫型水化产物生成; Zhang 等^[22]研究了酒石酸对水泥水化的影响。研究发现酒石酸可以通过毒化成核作用显著减缓 AFt 的生成并且抑制早期硅相

反应。

2.2 水溶性高分子对水泥水化的影响

PCE 是一种水泥混凝土中广泛应用的水溶性聚合物，通过分散水泥颗粒可显著提高新拌水泥浆体早期流动度，改善混凝土的工作性能，但 PCE 的加入常常延缓水泥水化。目前关于 PCE 延缓水泥水化的作用机理归因于：1) 吸附作用，PCE 吸附在水泥

矿物或水化产物表面，阻碍水泥矿物相溶解或毒化 C-S-H 成核位点，进而导致水泥水化速率减缓；2) 络合作用，PCE 中羧基可以络合溶液中的自由钙离子，降低了液相中自由钙离子浓度，延长达到所需过饱和度所需时间进而引起缓凝^[23-24]。关于两种作用哪种是导致水泥水化延迟的主要原因，目前仍在探索之中。

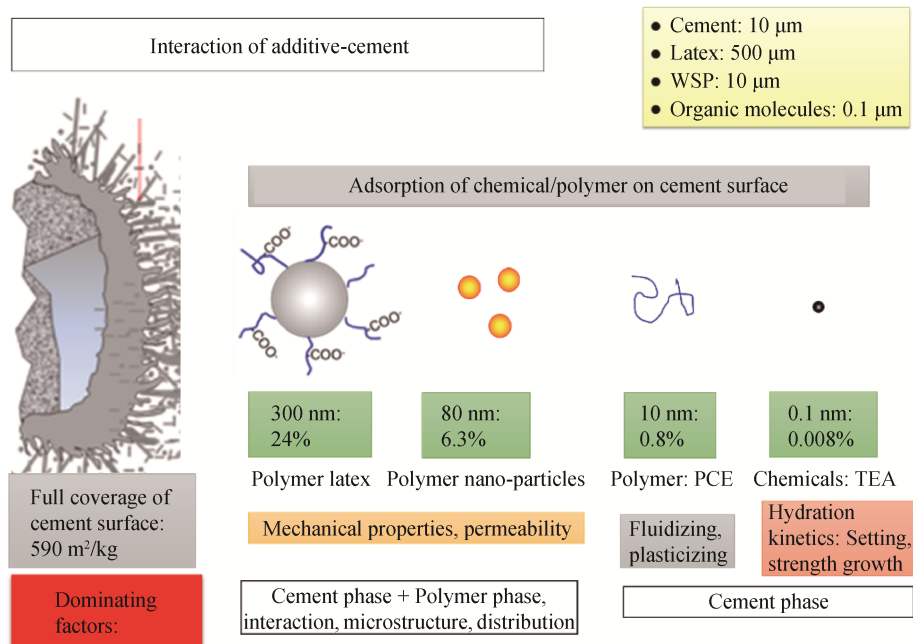


图 5 不同有机外加剂吸附后完全覆盖水泥颗粒所需掺量与其在液相中尺寸的关系

Fig. 5 Relationship between the size of organic admixture and the desired dosage

Kong 等^[25]研究了聚合物表面所带电荷种类与密度对水泥水化的影响。研究发现聚阳离子聚合物 (PMAPTAC)、聚苯乙烯磺酸钠 (PSSS) 和聚丙烯酸 (PAA) 均会吸附在水泥颗粒表面，但 PMAPTAC 对水泥水化影响不大。PSSS 与 PAA 均会延缓水泥水化，但 PAA 抑制水化作用最为显著。在 PCE 中逐步用阳离子官能团与磺酸官能团取代羧基，发现 PCE 中羧基含量越高，聚合物吸附量越大，对水泥水化抑制越严重。与含有磺酸官能团的萘系聚合物相比，由于羧基有络合钙离子的作用，含羧基聚合物会使聚合物在水泥颗粒表面的吸附由单层吸附变为多层吸附^[26]。Sowoidnich 等^[27]通过超高速离心发现液相中聚羧酸减水剂可以与钙离子络合，进一步在液相生成纳米级聚合物-C-S-H 团束，且有机官能团与钙离子的络合能力只与官能团的种类与数目有关，而与高聚物中侧链长度或侧链密度无关。Jansen 等^[28]通过原位 XRD 分析研究了聚羧酸减水剂对水泥水化动力学的影响，发现 PCE 与钙

离子的络合作用是导致 PCE 缓凝的主要原因。认为液相中的硫酸根大量减少的前提是生成 9% 的钙矾石，PCE 的加入会络合液相中的钙离子，延缓钙矾石的生成，进而导致硫酸盐矿物相与 C₃A 的溶解缓慢。

2.3 水分散聚合物乳液对水泥水化的影响

作为一种重要的有机外加剂，水分散性聚合物乳液，例如苯丙乳液、丁苯乳液与乙烯醋酸乙烯酯乳液，在水泥基材料中广泛应用，以提高硬化水泥基材料韧性、抗渗抗能及耐久性。与水溶性聚合物类似，乳液的加入通常会显著延缓水泥水化。Kong 等的研究表明^[30]，相较于乳液聚合物的主要化学物质，乳液聚合物胶体粒子表面电性是决定其对水泥水化影响的最主要因素。与 PCE 相类似，含羧基官能团乳液聚合物在水泥颗粒表面的吸附量最高，同时对水泥水化的抑制作用也最为明显。Kong 等^[29]还首次应用激光共聚焦显微镜直接观测了乳液聚合物在水泥颗粒表面的吸附，测试了吸附层厚

度, 确定聚合物乳液粒子在水泥颗粒表面呈单分子层吸附。

Kong 等^[5]应用 *in-situ* XRD 对含有乳液的水泥水化过程进行定量分析, 研究了两种不同乳液(L1 表面带羧基, L2 表面带有聚氧乙烯侧链)对水化过程中各个矿物相与水化产物的影响, 得出乳液聚合物对水泥水化影响的内在机理。虽然两种不同乳液带电性质不同, 但它们对硅相反应的影响类似。不同的是对铝相的影响差异显著, 这主要是由于表面带负电的乳液聚合物能够大量吸附在铝相矿物表

面, 影响其溶解和沉淀^[5]。

乳液聚合物与水泥的相互作用机理可用图 6 表示: 无聚合物存在时, 水泥矿物相溶解沉淀, 溶解出的硫酸根大量吸附在带正电的 C₃A 表面, 阻止其继续溶解, 当硫酸盐相完全消耗后, 吸附在 C₃A 表面的硫酸根离子脱附, C₃A 才能继续溶解反应。当有阴离子聚合物存在时 聚合物通过表面电性吸附在水泥矿物相(如 C₃A 和 C₃S)表面, 阻碍水泥颗粒溶解, 毒化成核位点。同时, 未吸附的聚合物可以通过络合作用降低液相中钙离子过饱和度, 抑制水泥水化。

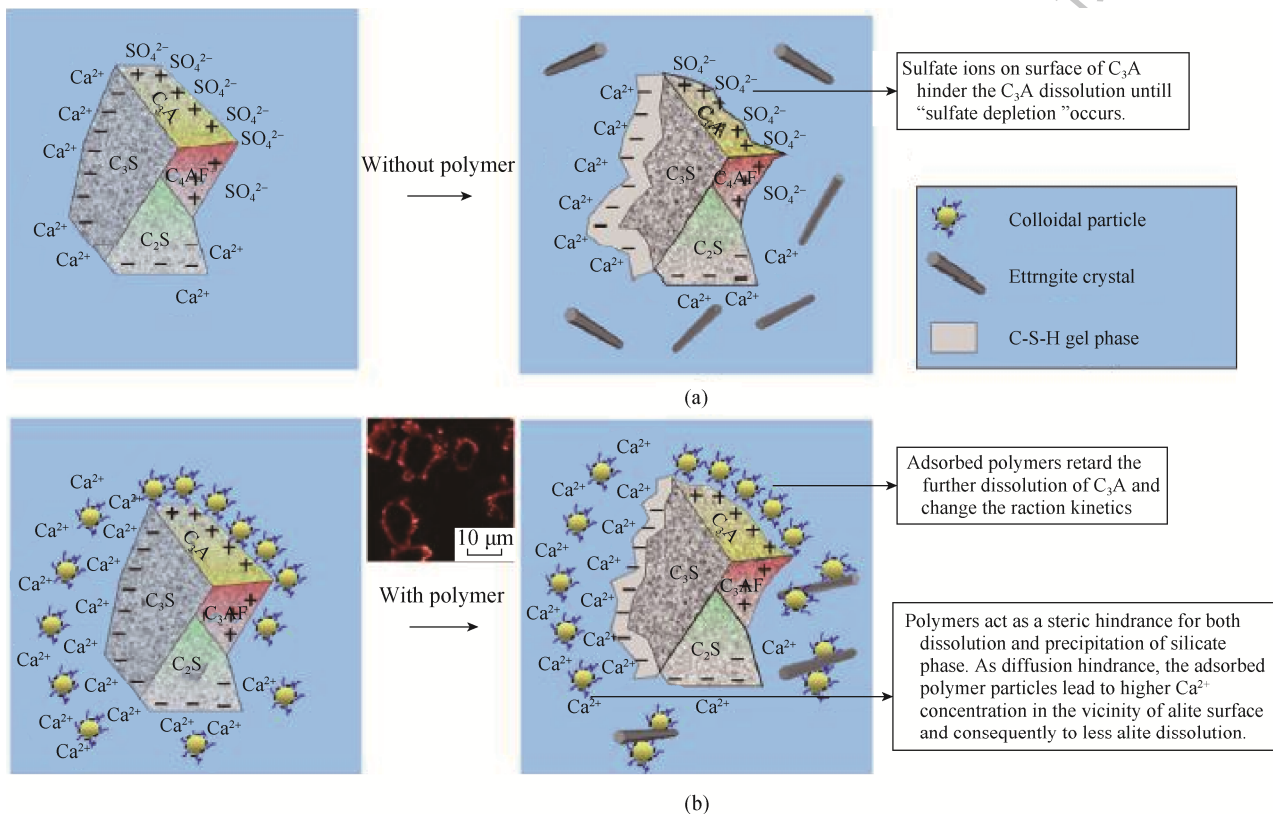


图 6 乳液聚合物与水泥颗粒作用示意图^[5]

Fig. 6 - Schematic drawing of interaction between polymer particles and cement grains^[5]

综上所述, 有机外加剂的加入会明显改变传统的水泥水化进程。在传统水泥基材料体系中水泥-水相互作用的基础上, 变为水泥-有机外加剂-水的相互作用。有机外加剂的加入, 在水泥水化的溶解-沉淀过程中引入了新的物理化学过程, 包括吸附、络合及自组装团束等过程。因此, 提出“有机水泥化学”概念作为传统水泥化学理论的补充。通过对有机外加剂在水泥水化过程中的吸附、络合与团束作用的研究, 可以更好地理解并调控有机外加剂对水泥水化的影响, 为解决工程实际问题提供理论基础。

3 结束语

综述了水泥水化个阶段的反应过程及内在的反应控制因素。水泥水化可以分为水泥矿物的溶解过程与水化产物的沉淀过程, 两者互相促进。而有机外加剂的加入会引入新的过程, 即聚合物在水泥颗粒表面的吸附过程、聚合物与钙离子的络合过程以及聚合物之间的自组装团簇过程。为了区别于传统水泥化学理论, 将含有上述 3 个过程的水泥化学理论定义为“有机水化化学”, 作为对传统水泥化学的补充。同时, 简要概述了不同

有机外加剂对水泥水化的影响及其机理分析，指出络合作用与吸附作用是决定有机外加剂对水泥水化影响的主要因素，但二者何为主要因素还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 张君, 阎培渝, 覃维祖. 建筑材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007: 38.
- [2] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement [J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 38–56.
- [3] NICOLEAU L, NONAT A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration [J]. *Cem Concr Res*, 2016, 86: 1–11.
- [4] JANSEN D, GOETZ-NEUHÖFFER F, LOTHENBACH B, et al. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD [J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42: 134–138.
- [5] KONG X M, PAKUSCH J, JANSEN D, et al. Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes [J]. *Cem Concr Res*, 2016, 84: 30–40.
- [6] STEIN H N, STEVELS J M. Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [J]. *J Appl Chem*, 1964, 14: 338–346.
- [7] JENNINGS H M, PRATT P L. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period [J]. *Cem Concr Res*, 1979, 9: 501–506.
- [8] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration [J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41: 1208–1223.
- [9] GARRAULT-GAUFFINET S, NONAT A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation [J]. *J Cryst. Growth*, 1999, 200: 565–574.
- [10] SOWOINICH T. A Study of Retarding Effects on Cement and Tricalcium Silicate Hydration Induced by Superplasticizers [M]. University of Weimar, 2015.
- [11] JUILLAND P, GALLUCCI E, FLATT R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration [J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40: 831–844.
- [12] JANSEN D, GOETZ-NEUHÖFFER F, STABLER C, et al. A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration [J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41: 602–608.
- [13] HESSE C, GOETZ-NEUHÖFFER F, NEUBAUER J. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions [J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41: 123–128.
- [14] YONG J F, TONG H S, BERGER R L. Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes [J]. *J Am Ceram Soc*, 1977, 60: 193–198.
- [15] DAMIDOT D, NONAT A, BARRET P. Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions [J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73: 3319–3322.
- [16] CHEUNG J, BERODIER E. State of the art review in cement chemistry[C]. Presentation made in Tsinghua University.
- [17] RAMACHANDRAN V S. Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate [J]. *J Appl Chem Biotechnol*, 1972, 22: 1125–1138.
- [18] RAMACHANDRAN V S. Hydration of cement-role of triethanolamine [J]. *Cem Concr Res*, 1973, 6: 623–632.
- [19] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z C, et al. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism [J]. *Cem Concr Res*, 2016, 87: 64–76.
- [20] GARTNER E, MYERS D. Influence of tertiary alkanolamines on Portland cement hydration [J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76: 1521–1530.
- [21] DUONG N D, PETER D L, PRAMOD K. Effects of acetic acid on early hydration of Portland cement[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 123(1): 1388–6150.
- [22] ZHANG X W, LU C X, SHEN J Y. Influence of tartaric acid on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder [J]. *Constr Build Mater*, 2016, 12: 877–884.
- [23] KONG X M, LI Q H. Properties and microstructure of polymer modified mortar based on different acrylate latexes [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37: 107–114.
- [24] HILL J R, PLANK J. Retardation of setting of plaster of paris by organic acids: Understanding the mechanism through molecular modeling [J]. *J Comput Chem*, 2004, 25: 1438–1448.
- [25] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Effect of the charge characteristic of the backbone of polycarboxylate superplasticizer on the adsorption and the retardation in cement pastes [J]. *Cem Concr Res*, 2015, 67: 184–196.
- [26] ZHANG Y R, KONG X M. Correlations of the dispersing capability of NSF type and PCE type superplasticizers and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes [J]. *Cem Concr Res*, 2015, 69: 1–9.
- [27] 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.
- [28] JANSEN D, NEUBAUER J, GOETZ-NEUHÖFFER F, et al. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer-calculation of heat flow curves from XRD data [J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42: 327–332.
- [29] KONG X M, EMMERLING S, PAKUSCH J, et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration [J]. *Cem Concr Res*, 2015, 75: 23–41.