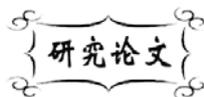


中图分类号: TQ172.6  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 03-0212-08  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.03.002



## 添加 EVA 对水泥砂浆水化过程的影响

毛志毅<sup>1,2,3</sup>, 刘彤<sup>3</sup>, 王冬梅<sup>3</sup>, 刘家臣<sup>2</sup>

<sup>1</sup>天津市建筑材料集团(控股)有限公司, 天津 300381

<sup>2</sup>天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072

<sup>3</sup>天津市建筑材料科学研究院, 天津 300381

**摘要:** 本文采用偏光显微镜、X 射线衍射、综合热分析、红外光谱、扫描电镜等手段研究了添加 EVA 对水泥砂浆水化过程的影响。实验结果表明, 聚合物的加入对各龄期水泥水化进程会有一定的抑制作用。

**关键词:** 水泥砂浆; EVA; 纤维素醚; 水化进程

水泥是建筑工程中应用最广泛的胶凝材料。单纯的水泥存在容易龟裂和耐水性、耐冲击力、耐酸性差等缺点, 在一定程度上影响了水泥的使用效果。将聚合物添加到水泥中, 可以对水泥的水化进程产生不同程度的影响, 从而减少水泥凝结硬化后内部结构中的微观缺陷, 降低水泥的弹性模量, 显著提高材料的抗变形性能和抗渗性能等<sup>[1]</sup>。

水泥的水化是其中一个非常复杂的变化过程。由于组成水泥熟料的化合物种类及结构不同, 其水化特点也不同, 并且水泥水化反应复杂。目前, 已经有很多学者针对不同聚合物对水泥水化过程的影响进行了研究<sup>[2-11]</sup>。郑敏和龚跃<sup>[2]</sup>采用扫描电镜对加入聚合物水泥各龄期水化产物形态进行了观察, 研究了两种类型的聚合物乳液(不含羧基和含羧基)对硅酸盐水泥水化硬化的影响。结果表明: 聚醋酸乙烯酯乳液(PVAc)在水泥试样中能成膜并吸附包裹水泥颗粒及其水化产物, 但不影响纤维状水化物等结晶的形成; 而含有羧基的聚丙烯酸聚醋乳液(PAE)则会参与水泥的水化反应, 并影响纤维状水化物等结晶的形成。龙军等人<sup>[3]</sup>的研究表明添加丙烯酸酯共聚乳液(简称丙乳)可以增强水泥的耐久性, 延缓水泥水化, 延长凝结时间, 聚合物的成膜作用及与水化产物孔隙液中的  $\text{Ca}^{2+}$  的化学反应降低了水泥的水化程度及水化物中自由  $\text{CaO}$  的含量。此外, 龙军等人还采用红外分析法研究了聚合物水泥混凝土体系中丙乳与水泥水化产物的化学作用<sup>[4]</sup>, 发现丙乳可与水泥水化产生的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生化学反应, 形成以离子键结合的大分子网络交织结构, 从而提高水化产物的致密性并

收稿日期: 2016-03-09

收到修改稿日期: 2016-04-12

通讯作者: 毛志毅(1986-), 男, 山东博山人, 工程师。E-mail: maoyztj@163.com。

增强其抗渗阻水性能。李虎军和王琪<sup>[5]</sup>从聚合物改性水泥的水化速率、水化热及水化生成物三方面讨论了聚合物对水泥水化的影响。结果表明：非离子聚合物如聚丙烯酰胺 (PAM)、聚乙烯醇 (PVA) 会减慢水泥的初期水化，具有缓凝作用；而阴离子聚合物如水解聚丙烯酰胺 (HPAM)、聚丙烯酸 (PAA)、磺化聚丙烯酰胺 (SPAM) 及磺化聚苯乙烯 (SPS) 则会加速水泥的初期水化，具有促凝作用。水化放热测量结果表明，掺加聚合物均滞缓了水泥的后期水化。王茹和王培铭<sup>[6]</sup>在分析丁苯乳液和乳胶粉对 72 h 内水泥水化产物的影响时发现：两者均能促进水泥浆体中钙矾石 (AFt) 的生成，乳胶粉的效果更明显；两者均能使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的生成量减少，乳液的效果更明显，延缓了水泥浆体中水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶的形成。Knapen 等<sup>[7]</sup>在硅酸盐水泥中加入聚乙烯醇-乙酸酯和两种纤维素，利用热重-差热法分析了聚合物的加入对水泥水化反应的影响。结果证实，在水泥水化过程中，聚合物的加入使差热重量曲线上早期水化反应出现了新的峰值。胡国金等<sup>[8]</sup>通过图谱和数据分析研究加入水溶性聚氨酯后其原料组成对水泥砂浆强度的影响，并通过采用 X-射线衍射、扫描电镜等手段研究了聚合物的加入对其水化以及水化产物晶体结构和形貌的影响。实验结果表明：水溶性聚合物的加入能够延缓水泥的水化反应，这将对 C-S-H 凝胶和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体的形成起到加速作用，而水化产物中 AFt 的生长受到了抑制。韩福芹等<sup>[9]</sup>利用聚合物甲基纤维素钠合成接枝共聚物乳液，通过向水泥砂浆中加入该乳液对其力学性能进行改性，经过 7 天和 28 天养护，试块的抗折强度和抗压强度均有不同程度的提高。

乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 可再分散乳胶粉和纤维素作为最常用的建筑保温材料添加剂，已经被广泛应用于外墙外保温、防水、修补和粘结剂等。石明明等<sup>[10]</sup>对纤维素醚和 EVA 改性水泥浆体性能进行了分析探讨，发现纤维素醚对体系保水性能的影响较小，EVA 则对体系保水性能起到主要作用；EVA 掺量在 1% 时对改性水泥浆体体系的水化有一定的促进作用，但掺量在 2% 时则会抑制水泥的水化。本文拟通过一系列物理和化学表征方法采集数据，进一步揭示添加 EVA 可再分散乳胶粉对水泥砂浆水化进程的影响。

## 1 实 验

### 1.1 材料及水泥砂浆的制备

本研究使用的材料包括：北京建筑材料科学研究总院生产的 42.5 级基准水泥、厦门艾思欧标准砂有限公司生产的 ISO 标准砂、天津市科垣新型建材有限公司生产的可再分散乳胶粉（有效成分为 EVA）和羟丙基甲基纤维素、以及青岛旭泰化工有限公司生产的 RE2971 粉状消泡剂。

试验所用水泥砂浆样品配比设计如表 1 所示。其中，KB 样品为不添加聚合物的标准水泥砂浆，YP 样品则为添加了聚合物的改性水泥砂浆。在 YP 样品中，乳胶粉的有效成分含量为 2 wt%，纤维素醚和消泡剂的掺量均为 0.1 wt%。

按照 GB/T 17671-1999<sup>[13]</sup>的规定分别制备了 KB 类和 YP 类标准试样并分别养护 3 d、7 d、14 d 和 28 d 后，测定了试样的抗折强度和抗压强度。

表 1 实验样品的组成 (g)

Table 1 Compositions of the test samples (g)

Sample	Cement	Sand	H <sub>2</sub> O	Latex powder	Cellulose ether	Defoamer
KB	450	1350	225	0	0	0
YP	403.3	1350	205	43.1	1.8	1.8

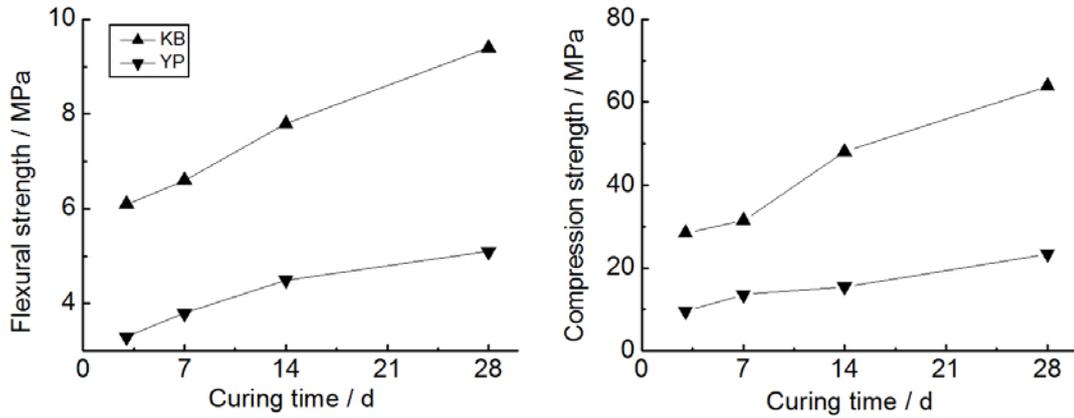


图 1 试样抗折强度和抗压强度随养护时间的变化关系曲线

Figure 1 Variations of flexural strength and compression strength with the curing time

如图 1 所示, KB 试样和 YP 试样的抗折强度和抗压强度均随着养护时间的延长而逐渐提高, 而且在养护时间相同的情况下, KB 试样的强度明显高于 YP 试样。也就是说, 对于本研究所采用的试样组成来说, 在水泥砂浆中加入聚合物会导致砂浆的强度降低。

一般说来, 在水泥砂浆中加入聚合物会引入较多的气泡, 这是聚合物水泥砂浆强度降低的主要原因<sup>[15]</sup>。因此, 配制聚合物砂浆时需要加入一定的消泡剂来消除气泡。本研究中强度出现下降的原因可能是加入的消泡剂偏少, 效果不显著。

### 1.2 分析表征

在进行表征分析前, 将各龄期的试样置于丙酮中浸泡以停止水化, 取出后风干、粉碎, 过 200 目筛制成分析表征所用样品。

岩相分析利用德国 Leitz 仪器公司的 POL-BK 型偏光显微镜观察, 放大倍数为 160 倍; 物相分析采用北京普析通用仪器有限公司的 XD-3 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD), 扫描范围为 10° ~ 90°; 热分析采用美国 TA 仪器有限公司的 Q600 型同步差热分析仪, 从室温以 20°C/min 的速度升温至 800 °C; 化学键变化采用德国 Bruker 仪器有限公司的带有衰减全反射附件的 VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (ATR-FTIR), 扫描范围为 4000 cm<sup>-1</sup> ~ 600 cm<sup>-1</sup>; 形貌观察采用日本电子株式会社的 JSM-7800F 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜 (SEM), 放大倍数为 2000 倍。

## 2 结果与讨论

单纯的水泥水化过程可分为以下四个阶段: (1) 加水搅拌后, 水泥颗粒表面立即发生水化反应, 水化产物溶于水中, 水泥颗粒又重新暴露出新的一层表面, 继续与水反应, 使水泥颗粒表面的溶液很快成为水化产物的饱和溶液; (2) 在溶液达到饱和后, 水泥继续水化生成的产物不能再溶解, 许多细小分散状态的颗粒析出, 形成凝胶体; (3) 随着水化的继续进行, 新生胶粒不断增加, 凝胶体逐渐变稠, 水泥浆逐渐凝结, 凝胶体中的 Ca(OH)<sub>2</sub> 将逐渐变为结晶; (4) 结晶贯穿于凝胶体中, 形成具有一定强度的水泥硬化体。下面结合整个水化过程来分析试验结果。

### 2.1 岩相分析

图 2 所示 KB 样品和 YP 样品分别养护 7 d 和 28 d 后的偏光显微镜照片。可以看出, KB 样品养

护 7 d 后形成了较多的 C-S-H 凝胶 [图 2 (a)], 水化凝胶团轮廓清晰, 说明样品已析出凝胶体颗粒, 水化程度较高。这与文献报道的结果<sup>[15,16]</sup>是一致的。而 YP 样品养护 7 天后形成的 C-S-H 凝胶较少, 且轮廓不清晰, 水化程度较低 [图 2 (c)]。养护时间延长至 28 d 后, KB 样品 [图 2 (b)] 和 YP 样品 [图 2 (d)] 中 C-S-H 凝胶都明显增多, 轮廓清晰完整, 水化程度进一步提高, 说明样品已完成硬化, 但 KB 样品中 C-S-H 凝胶的增多比 YP 样品更为明显。由此可以说明, 聚合物的加入延缓了水泥砂浆的水化进程。

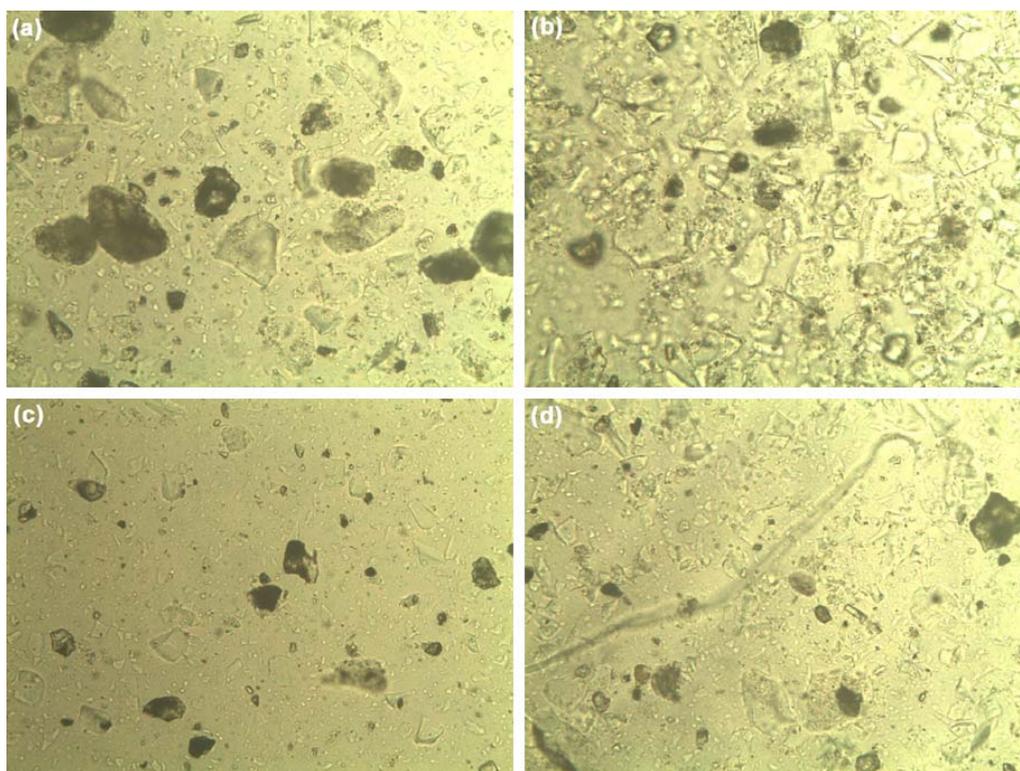


图 2 偏光显微镜照片: (a) 养护 7 d 的 KB 样品; (b) 养护 28 d 的 KB 样品; (c) 养护 7 d 的 YP 样品; (d) 养护 28 d 的 YP 样品

Figure 2 Polarizing light micrographs of the KB sample cured for (a) 7 d and (b) 28 d and the YP sample cured for (c) 7 d and (d) 28 d

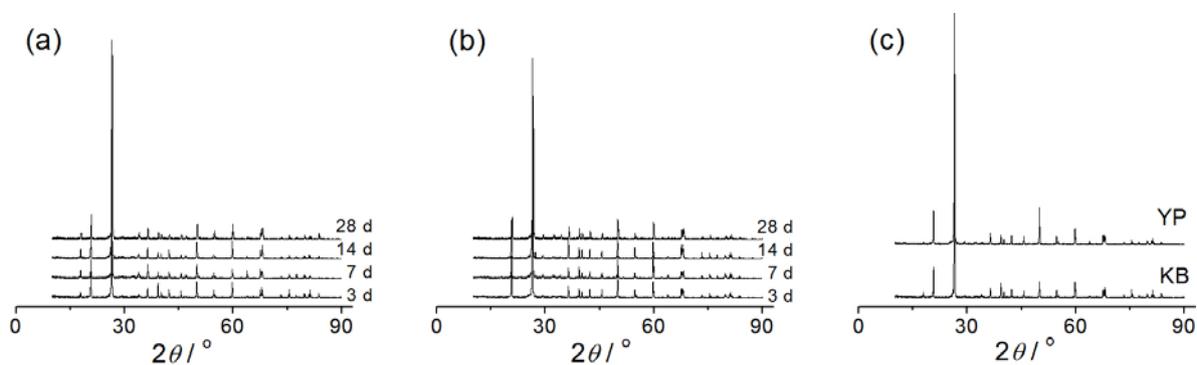


图 3 (a) KB 样品和 (b) YP 样品养护不同时间后的 XRD 图谱;  
(c) 养护 3 d 的 KB 样品和 YP 样品 XRD 图谱对比

Figure 3 XRD patterns of (a) KB and (b) YP samples cured for different time and (c) a comparison of the XRD patterns for the two samples cured for 3 d

### 2.2 矿物组分的变化

水泥的主要矿物组成包括硅酸三钙 (C<sub>3</sub>S)、铝酸三钙 (C<sub>3</sub>A) 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 等。其中 C<sub>3</sub>S 和 C<sub>3</sub>A 为水泥水化前的主要矿物, 在水化过程中将与水反应生成 C-S-H 凝胶和水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub>。

图 3 给出了养护不同时间之后 KB 样品和 YP 样品的 XRD 图谱。如图 3 所示, 在 2θ = 33° 附近两种样品均出现了 C<sub>3</sub>A 的特征衍射峰, 但该衍射峰的强度值都很低; 随着水化时间的延长, 该衍射峰所对应的强度值变化很小。这说明在不同龄期的样品中出现的 C<sub>3</sub>A 含量均很少。

在 2θ = 18° 附近, 两种样品均出现了水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub> 的特征衍射峰。随着水化时间的延长, 该衍射峰所对应的强度值呈现出增大趋势, 说明凝胶体中的 Ca(OH)<sub>2</sub> 逐渐变为结晶。KB 样品这一衍射峰的强度值比 YP 样品增长更为明显, 说明聚合物的加入使得 Ca(OH)<sub>2</sub> 的生成量减少<sup>[6]</sup>。

2θ = 50° 附近的衍射峰是 C<sub>3</sub>S 的晶面特征衍射峰。可以看出, 不同龄期的 YP 样品的峰强度均高于对应的 KB 样品, 这与上述 Ca(OH)<sub>2</sub> 生成量的变化趋势正好相反。因此, 这一结果也可以说明聚合物的加入会延缓水泥的水化速度。

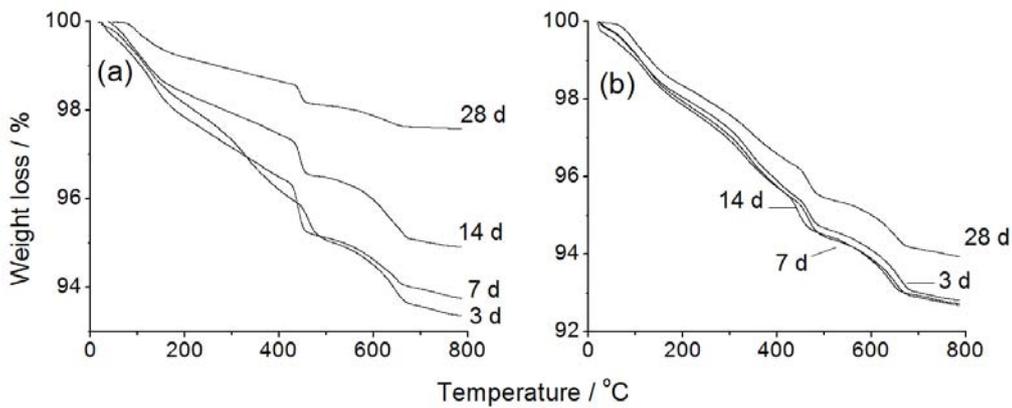


图 4 (a) KB 样品和 (b) YP 样品养护不同时间后的热重曲线  
Figure 4 TG curves of (a) KB and (b) YP samples cured for different time

表 2 样品在 400°C ~ 500°C 间的失重率

Table 2 Weight loss of the samples in the temperature range of 400°C ~ 500°C

Sample	KB				YP			
Curing time / d	3	7	14	28	3	7	14	28
Weight loss / %	0.82	0.67	1.10	0.42	0.76	0.66	0.98	0.48

### 2.3 热重分析

对养护不同时间之后的 KB 样品和 YP 样品进行了热重实验, 结果如图 4 所示。TG 曲线在 80°C ~ 120°C 之间的失重台阶对应于钙矾石与 C-S-H 凝胶失水而产生的质量损失, 在 400°C ~ 500°C 之间的失重台阶对应于 Ca(OH)<sub>2</sub> 的分解脱水, 在 630°C ~ 700°C 之间的失重台阶则对应于碳酸钙的分解。在 TG 曲线上发现不同龄期的 YP 样品在 300°C 左右均出现了新的失重台阶<sup>[3]</sup>, 可以推断其应该对应于聚合物的分解。

养护不同时间之后的 KB 和 YP 样品在 400°C ~ 500°C 间的失重率列于表 2。可以看出, 两个样品除了 28 d 龄期的失重率较为接近外, YP 样品均比 KB 样品的质量损失小, 这说明掺加聚合物后, 水泥砂浆中的水化产物 Ca(OH)<sub>2</sub> 较少, 水泥水化速度变慢。

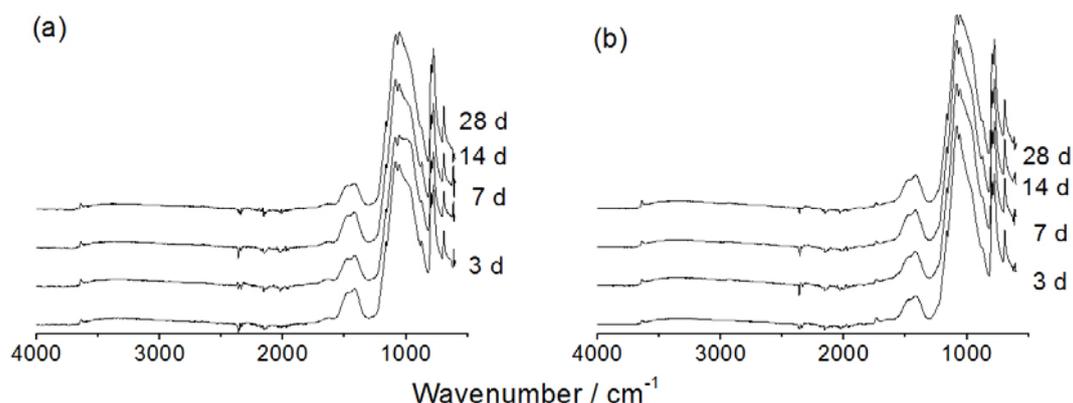


图5 (a) KB样品和 (b) YP样品养护不同时间后的红外光谱图

Figure 5 ATR-FTIR results of (a) KB and (b) YP samples cured for different time

## 2.4 水化产物的形成过程

图5为养护不同时间之后的KB样品和YP样品的红外光谱图。在红外光谱图中,水泥水化产物C-S-H凝胶的红外光谱吸收峰在 $1100\text{ cm}^{-1} \sim 850\text{ cm}^{-1}$ 处,是由于硅氧四面体和铝氧四面体中的硅氧和铝氧键而产生的;在 $3640\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸收峰是由于O-H的伸缩振动而产生的;而在 $1085\text{ cm}^{-1}$ 和 $1160\text{ cm}^{-1}$ 处则分别为AFt或单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的吸收峰,由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 的对称不均匀伸缩振动而产生的。

由图5可以看出,随着水化反应的进行,C-S-H的吸收峰逐渐增强,变为 $1060\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的一个肩峰,说明C-S-H的生成量逐渐增多;此外, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸收峰也呈逐渐增强趋势,说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量也不断增加。

注意到不同龄期的YP样品在 $1735\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了新的吸收峰[图5(b)],其峰值随着水化龄期的延长而增大。这个出现于 $1735\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰是C=O的振动吸收峰,即可再分散乳胶粉有效成分乙烯-醋酸乙烯共聚物中酯键所对应的吸收峰。因此可以推断EVA并没有出现化学变化;在水泥水化过程中,聚合物的作用以物理改性为主,化学改性为辅<sup>[17]</sup>。

## 2.5 水化产物的结构和形貌

由图6可以看出,空白组7天样品中出现了较多的凝胶状和少量的簇状C-S-H,而样品组中出现了其颗粒附着在水化产物表面,并没有看到较明显的凝胶状C-S-H。样品组中出现的簇状C-S-H凝胶较少,说明此时样品组中水泥的水化较慢<sup>[2]</sup>。随着水化反应的进行, $\text{C}_3\text{S}$ 已经逐渐开始水化生成C-S-H凝胶,聚合物的掺入会使得C-S-H凝胶的结构产生一定的变化,延缓了C-S-H凝胶的形成过程。在空白组28天样品中C-S-H凝胶不断增长,空隙减小,其结构致密性也有所提高。而样品组中C-S-H凝胶也在逐渐增长,但增长相对较慢,此时可以看到凝胶状物质和簇状的C-S-H凝胶结构。同时,还可以看到聚合物颗粒存在很少,说明聚合物已形成膜并附着于水化产物的空隙或表面。结果表明,聚合物的加入抑制了C-S-H凝胶的生成,其结构的孔隙率减小,有膜状物质附着于水化产物的空隙或表面。

## 3 结论

本文针对乙烯基类和纤维素聚合物对比了普通水泥砂浆和掺加添加剂的聚合物水泥砂浆,利用

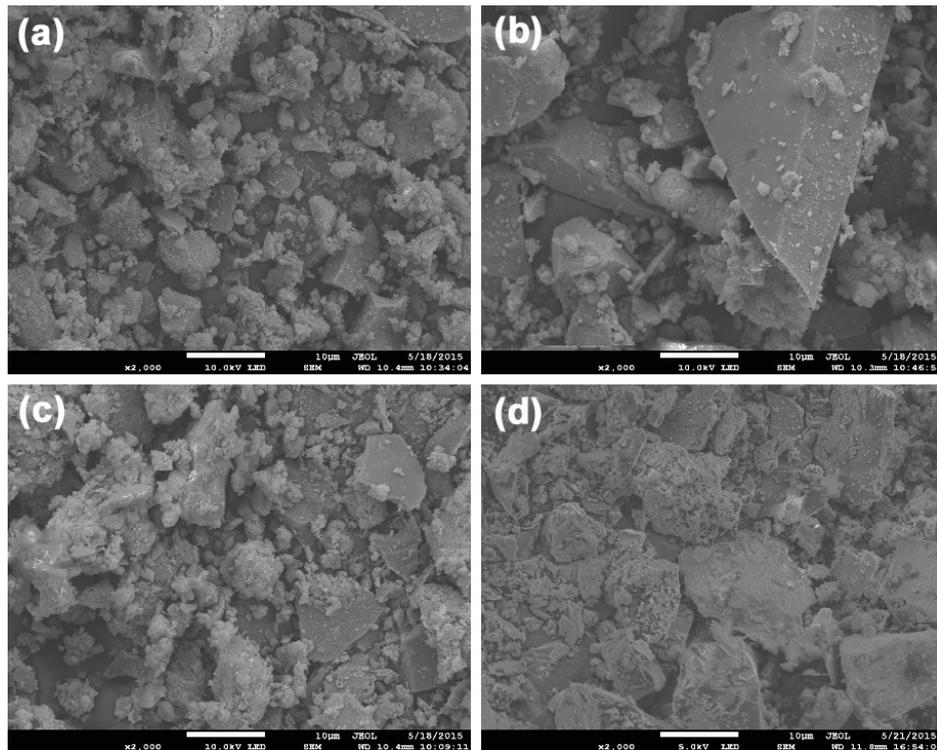


图 6 扫描电镜照片: (a) 养护 7 d 的 KB 样品; (b) 养护 28 d 的 KB 样品; (c) 养护 7 d 的 YP 样品; (d) 养护 28 d 的 YP 样品

Figure 6 SEM micrographs of the KB sample cured for (a) 7 d and (b) 28 d and the YP sample cured for (a) 7 d and (b) 28 d

多种表征手段采集图谱和数据来分析研究有无掺加聚合物等添加剂对水泥水化的影响。在水泥砂浆中加入聚合物改善其性能时,需要加入足量的消泡剂来保证砂浆的强度。掺加聚合物后,发现  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的生成量减少,偏光显微镜、XRD 和差热分析均表明聚合物的引入对水泥水化有一定的抑制作用。聚合物在水泥水化过程中的作用以物理改性为主,化学反应为辅。聚合物的加入抑制 C-S-H 凝胶的生成,其结构的孔隙率减小,有膜状物质附着于水化产物的空隙或表面,形成交叉的网络结构,并与水泥水化产物网络结构相互交联,从而改善了聚合物砂浆的粘接强度。

## 参考文献

- [1] 杨永恒, 曹万智, 甘季中. 外墙外保温用聚合物水泥砂浆粘结强度试验探讨[J]. 墙材革新与建筑节能, 2012, (9): 54-55.
- [2] 郑敏, 龚跃. 聚合物乳液对硅酸盐水泥水化硬化影响的电镜研究[J]. 电子显微学报, 1993, (3): 273-276.
- [3] 龙军, 俞珂, 李国鼎. 添加聚合物对水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐建筑制品, 1995, (2): 14-17.
- [4] 龙军, 俞珂, 李国鼎. 聚合物与水泥水化物间的相互作用[J]. 混凝土, 1995, (3): 35-37.
- [5] 李虎军, 王琪. 水溶性聚合物改性水泥的研究: II, 水溶性聚合物对水泥水化过程的影响[J]. 功能高分子学报, 1999, 12 (3): 276-280.
- [6] 王茹, 王培铭. 丁苯乳液和乳胶粉对水泥水化产物形成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (7): 912-919, 926.
- [7] KNAPEN E, GEMERT DV. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39 (1): 6-13.

