

Wpływ polimeru butadienowo-styrenowego na wczesną hydratację cementu

Influence of styrene-butadiene rubber latex on the early hydration of cement

1. Wprowadzenie

Zaprawa cementowa jest materiałem kruchym, który nie nadaje się do zastosowania w niektórych konstrukcjach budowlanych, wymagających stosowania materiałów o lepszej odporności. Z tego powodu, narodziła się potrzeba poprawy tej właściwości zaprawy cementowej. W celu poprawy odporności, jak również innych właściwości fizycznych, zbadano dotychczas wiele polimerów, między innymi butadienowo-styrenowy [SBR], kopolimer styrenowo-akrylowy [SAE] oraz kopolimer octanu winylu z etylenem [EVA], które dodawano do spoiw cementowych.

W dotychczasowych badaniach stwierdzono, że polimer SBR korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne (Xia i Luo, 2001), zmniejsza przepuszczalność (Zhong i Chen, 2002; Zhong *i in.*, 2002) oraz zwiększa odporność na działanie mrozu (Mirza *i in.*, 2002) w przypadku spoiw cementowych. SAE w postaci proszku pomaga zmniejszyć ilość wody dodawanej do cementu, a także zwiększa retencję wody przez zaczyn cementowy (Wang i Wang, 2010), podczas gdy kopolimer SAE zmniejsza kruchość zaprawy cementowej (Wang i Wang, 2008). Niektóre doświadczenia pokazały, że EVA w postaci proszku wpływa także korzystnie na inne właściwości cementu, takie jak utrata wody (Zhong *i in.*, 2011), przyczepność (He *i in.*, 2013), jak również właściwości hydrofobowe powierzchni oraz ługowanie sodu i potasu (Zhu *i in.*, 2013). Stwierdzono, że poprawa właściwości spoiw cementowych musi się zatem wiązać z wpływem stosowanych polimerów na mikrostrukturę i hydratację cementu.

W rezultacie, wiele doświadczeń skupiło się na hydratacji cementów z dodatkiem polimerów, dzięki czemu uzyskano pewien obraz tego problemu. Badania cementu z dodatkiem SAE w postaci zawiesiny i proszku, poli[alkoholu winylowego] [PVA] oraz polisacharydu pokazały, że dodatki te opóźniają hydratację cementu (Wang *i in.*, 2013; Singh i Sarita, 2001; Peschard *i in.*, 2004). Silva *i in.* (Silva *i in.*, 2002) stwierdzono natomiast, że polimer EVA może przyspieszać powstawanie AFt podczas hydratacji cementu oraz zmniejszać zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w okresie 28 dni, na skutek reakcji

1. Introduction

Plain cement mortar is brittle material and is not suitable for some industrial construction projects which require greater toughness. Therefore, improvement of the toughness of cement mortar has become an urgent need. Till now, many polymers, such as styrene-butadiene rubber (SBR), styrene acrylic ester (SAE) and ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA), have been added in the cement-based materials to modify its toughness as well as other physical properties.

Previous researches report that SBR latex is beneficial to the mechanical properties (1), anti-permeability (2-3) and frost resistance (4) of the cement-based materials. SAE powder is helpful for water-reduction and water retention effects (5) in the cement while SAE latex can improve the toughness of cement mortar (6). Some investigations also show that the water loss effect (7), the bond strength (8), the surface hydrophobicity and the alkalis leachability (9) of the cement-based materials can be improved by EVA powder. The improvement of properties in cement-based materials must relate with the effect of polymers on the microstructure and cement hydration.

As a result, many investigations have focused on the hydration of polymer modified cements and have obtained some results. Some investigations state that SAE dispersion and powder, polyvinyl alcohol (PVA) and polysaccharide delay the cement hydration (10-12). Silva et al. (13) think that EVA latex can promote the generation of AFt during cement hydration, declines $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) content within 28 days due to the chemical reaction of Ca^{2+} with EVA. Betioli et al. (14) found that hydroxymethyl ethylcellulose (HMEC) displayed a steric dispersant barrier effect during the first 2 hours of hydration associated to a cement retarding effect, consequently reducing the setting rate. It is shown that the addition of ethylene/lauric acid vinyl ester/vinyl chloride copolymer postpones the formation of ettringite (AFt), CH and calcium silicate hydrate (C-S-H), and decreases the content of these three hydration products, especially within 24 hours (15). Of all the researches, one

Tablica 1 / Table 1

CHEMICZNY SKŁAD CEMENTU (% MASOWE)

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT (% BY MASS)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	f-CaO
63.72	21.24	6.35	3.40	1.28	2.22	0.62	0.38	0.32	0.28

chemicznej jonów Ca²⁺ z EVA. Betioli i in. (Betioli *i in.*, 2009) doszli do wniosku, że hydroksymetyloetylceluloza [HMEC] wykazuje efekt steryczny o działaniu dyspergującym podczas pierwszych 2 godzin hydratacji, powodujący opóźnienie hydratacji cementu, co w konsekwencji zmniejsza szybkość wiązania. Wiadomo także, że dodatek kopolimeru etylen-ester winylowy kwasu laurynowego z chlorkiem winylu opóźnia powstawanie ettringitu, CH oraz fazy C-S-H, a także zmniejsza zawartość tych trzech produktów hydratacji, zwłaszcza w okresie 24 godzin (Zhang i Wang, 2010). W dotychczasowych badaniach, ważne znaczenie miał wpływ polimeru SBR na hydratację cementu. Wang i in. (Wang *i in.*, 2006), stwierdzili, że odpowiedni dodatek polimeru SBR przyspiesza hydratację cementu po 3 dniach, w przypadku dojrzewania próbek w wodzie, podczas gdy wpływ polimeru SBR na powstawanie CH oraz hydratację cementu jest nieznaczny w przypadku dojrzewania w powietrzu, w tym samym okresie twardnienia. Xu i in. (Xu *i in.*, 2010) wykazali, że dodatek polimeru SBR nie ma większego wpływu na hydratację cementu po 7 dniach twardnienia. Polimer SBR dodany do zaprawy cementowej może tworzyć warstwę przejściową pomiędzy fazami uwodnionymi cementu i innymi fazami, wpływając korzystnie na powstawanie pomiędzy nimi wiązań. Yang i in. (Yang *i in.*, 2009) stwierdzili, że dodatek SBR powoduje zagęszczenie mikrostruktury zaprawy cementowej poprawiając jej właściwości po 28 dniach, co znalazło odzwierciedlenie w przyspieszonej krystalizacji AFt oraz zwiększeniu zdolności do wiązania jonów chlorkowych.

Większość dotychczasowych badań obejmowała wpływ polimerów na właściwości cementu po długim okresie hydratacji, jednak niewiele prac poświęcono na zbadanie ich wpływu na cement we wczesnym okresie twardnienia. Zważywszy na to, że większość reakcji związanych z hydratacją cementu zachodzi we wczesnym okresie twardnienia, bardzo ważne jest zbadanie tych początkowych okresów dojrzewania. Z tego powodu, w celu wyjaśnienia wpływu polimeru na wczesną hydratację cementu, w niniejszej pracy skupiono uwagę na cemencie z dodatkiem polimeru SBR i zbadano początek oraz koniec wiązania, szybkość wydzielania ciepła, a także oznaczono rodzaj powstających uwodnionych glinianów wapnia.

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI POLIMERU SBR

PROPERTIES OF STYROFAN D623 SBR LATEX

	Average particle size (µm)	pH value	Lowest film forming temp (°C)	Solid content %	Viscosity (mPa·s)	Glass transition temp (°C)
SBR	0.244	7.8-10	18	51	35-150	13

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY CEMENTU PORTLANDZKIEGO (BOGUE)

PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT, % BY MASS [BOGUE'S METHOD]

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
58	17	10	11

hot spot is about the effect of SBR on the cement hydration. Wang et al. (16) found that appropriate addition of SBR latex under wet cure promotes the hydration of cement after 3 days, while the effect of SBR latex on the CH formation and the cement hydration is not remarkable in water and air mixed-cured condition at the same curing age. Xu et al. (17) showed that the addition of SBR latex had no significant influence on the cement hydration after 7 days. SBR latex added to cement mortar can form a polymer transition layer in the interfaces of cement hydrates and other phases improving the bonding properties. Yang et al. (18) suggested that SBR lead to denser and more refined microstructure of the cement mortar after 28 days, which was also found to promote the formation of AFt and facilitate chloride binding.

Most of the previous researches deal with the effect of polymers on long-term hydration of cement, but there are fewer reports about the specific polymer effects on the early hydration of cement. Whereas most hydration reactions of cement take place in the early period, so study of the early hydration is very important. Therefore, in this paper the investigations of the early hydration of cement in the presence of SBR latex through researching the initial/final setting time, the heat evolution, calcium aluminate hydrates and the calcium silicate hydrate, aiming to provide basis for the effect of polymer on cement hydration.

2. Experiment

2.1. Materials

Materials used included P·II 52.5 Portland cement, Styrofan D623 SBR latex and deionized water. The chemical and mineral compositions of the cement are shown in Tables 1 and 2. The properties of SBR latex are depicted in Table 3.

2.2. Mixture and Sample Preparation

The water/cement ratio (m_w/m_c , where m_w stands for the mass of water including the water in the SBR latex, m_c stands for the mass of cement) of all the samples in this experiment was kept at 0.4

2. Doświadczenia

2.1. Materiały

W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM II 52,5, polimer SBR Styrofan D623 oraz wodę dejonizowaną. Skład chemiczny i fazowy cementu podano w tablicach 1 i 2. Właściwości polimeru SBR zebrano w tablicy 3.

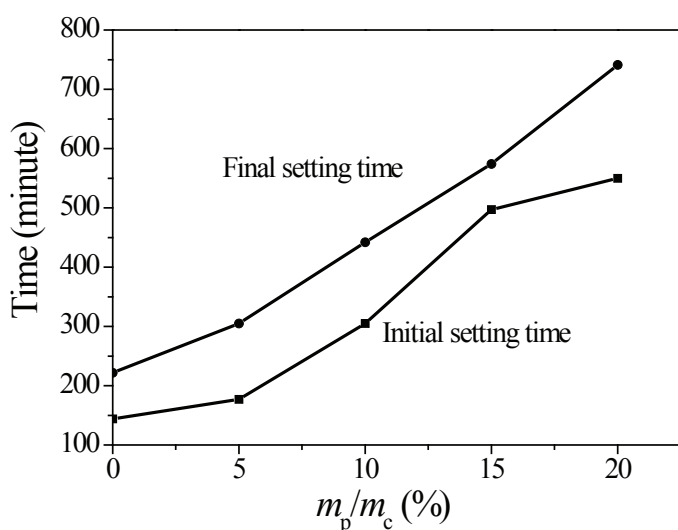
2.2. Przygotowanie próbek

Stosunek woda/cement [m_w/m_c , gdzie m_w oznacza masę wody łącznie z wodą zawartą w polimerze SBR, a m_c oznacza masę cementu] we wszystkich próbkach wynosił 0,4, a stosunki te w przypadku polimeru SBR/cement [m_p/m_c , gdzie m_p oznacza masę składników stałych w polimerze SBR, a m_c oznacza masę cementu] wynosiły 0%, 5%, 10%, 15% i 20%. Próbki przygotowywano mieszając polimer SBR z wodą, po czym do powstałej zawiesiny dodawano cement. Wszystkie próbki dojrzewały w 20°C, w powietrzu o wilgotności względnej wynoszącej 90±5%, aż do określonego czasu twardnienia.

Po odpowiednim czasie, w celu przeprowadzenia analizy za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej, pobierano preparaty na głębokości co najmniej 1 mm od powierzchni próbki, rozdrabniano i zanurzano w alkoholu etylowym, w celu przerwania hydratacji cementu. Alkohol etylowy wymieniano każdego dnia w ciągu tygodnia. Po tym czasie preparaty umieszczano w suszarce w temperaturze 45°C i suszono aż do uzyskania stałej masy, a następnie mielono.

2.3. Metody

Początek i koniec wiązania zbadano zgodnie z normą chińską GB/T 1346-2011. W celu porównania wczesnej hydratacji cementu bez dodatku i z dodatkiem polimeru SBR, w czasie badania przyjęto stały stosunek m_w/m_c zamiast stałej konsystencji jak podaje norma.



Rys. 1. Początek i koniec czasu wiązania cementu o różnych stosunkach m_p/m_c

Fig. 1. The initial/final setting time of cement with different m_p/m_c

and SBR/cement ratios (m_p/m_c , where m_p stands for the mass of solid in the SBR latex, m_c stands for the mass of cement) were 0%, 5%, 10%, 15% and 20%. Specimens were prepared by mixing the SBR latex with water firstly and then adding cement. All specimens were cured in the air at 20°C and RH 90±5% (RH means relative humidity) to designated ages.

After curing, samples for X-ray diffraction (XRD) analysis were taken at a depth of more than 1 mm from the surfaces of the specimens, broken into pieces, and immersed in ethyl alcohol to stop cement hydration. The ethyl alcohol was replaced every day during one week. The samples were then vacuum-oven-dried at 45°C until their mass was constant, after which they were ground to powder.

2.3. Methods

The initial/final setting time was determined according to the Chinese standard GB/T 1346-2011. In order to compare the early hydration of the cement with and without SBR latex addition, the constant m_w/m_c was adopted during the testing instead of the constant flow in the standard.

The heat evolution of cement was measured with Sweden Thermalmat TAM Air 08 isothermal calorimeter. The testing time lasted 3 days and measurements were recorded every minute.

XRD analysis was conducted using a Rigaku D/max 2550 X-ray diffractometer with graphite-monochromatized CuK α radiation, at 40 kV and 200 mA. Time-fixed step scanning was carried out, with a step length of 0.02°, a 4-second settle time for each step and a scanning range of 8°-13° and 17°-19°.

3. Results and discussion

3.1. Setting time

The m_w/m_c in this research is fixed in order to merely evaluate the effect of SBR latex on the early hydration of cement. Fig. 1 shows the initial/final setting time of cement at the m_p/m_c of 0%, 5%, 10%, 15% and 20%. It can be easily observed that both the initial and final setting times grow with the increasing m_p/m_c . The initial/final setting time of the control paste is 144 and 222 minutes, but for m_p/m_c equal 20% it reaches 550 and 741 minutes, respectively.

As it is commonly known that setting time is closely related to the early hydration of cement. The initial setting time marks the end of the induction period of cement hydration where the paste gradually loses its flowability; the final setting time starts during the acceleration period where the flowability of the paste is totally lost. The strong retarding effect of SBR latex on the setting time presents the inhibition of the early hydration of cement. This may be partly due to that SBR latex particles are adsorbed on the surface of cement hindering the hydration of cement at early stage. With the increasing SBR latex, the adsorbed particles of latex covers higher amount of cement grains (19).

Ciepło hydratacji zbadano za pomocą szwedzkiego kalorymetru izotermicznego Thermalmat TAM Air 08. Czas badania wynosił 3 dni, a wyniki były sczytywane co minutę.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono za pomocą aparatu Rigaku D/max 2550, wyposażonego w monochromator grafitowy i anodę miedzianą, a zakresy pomiarów zawierały się w przedziałach 2θ : od 8° do 13° i od 17° do 19° .

3. Wyniki i dyskusja

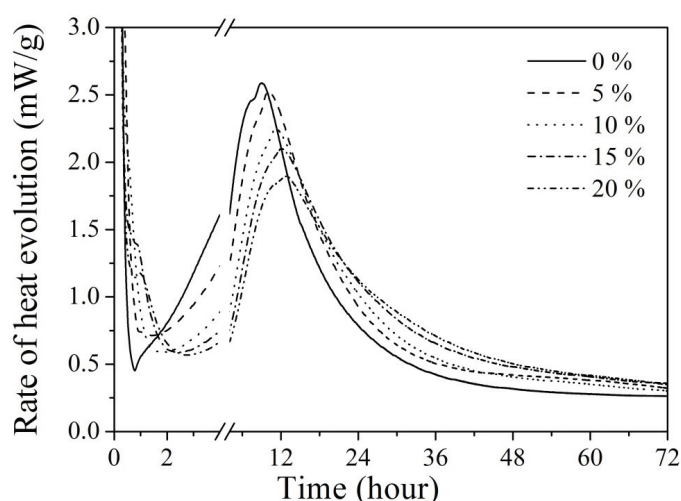
3.1. Czas wiązania

Stosunek m_w/m_c w przypadku tego badania był stały, w celu oceny wpływu polimeru SBR na wczesną hydratację cementu. Na rysunku 1 pokazano początek i koniec czasu wiązania cementu dla m_p/m_c 0%, 5%, 10%, 15% i 20%. Zarówno początek jak i koniec wiązania wydłuża się wraz ze wzrostem stosunku m_p/m_c . Początek i koniec wiązania zaczynu bez dodatku polimeru wynosił odpowiednio 144 i 222 minuty, podczas gdy w przypadku stosunku m_p/m_c 20% wartości te zwiększyły się odpowiednio do 550 i 741 minut, a więc zarówno początek jak i koniec wiązania były znacznie dłuższe niż w przypadku próbki bez dodatku.

Jak wiadomo czas wiązania jest ściśle powiązany z wczesną hydratacją cementu. Początek wiązania oznacza koniec okresu indukcji, w którym zaczyn stopniowo traci swoją płynność; koniec czasu wiązania rozpoczyna się natomiast podczas okresu wzrostu szybkości reakcji, kiedy zaczyn nie jest już płynny; Silny efekt opóźniający polimeru SBR na czas wiązania uwidacznia się w zahamowaniu wczesnej hydratacji cementu. Może to być częściowo spowodowane tym, że cząsteczki polimeru SBR są adsorbowane na powierzchni ziaren cementu, utrudniając jego hydratację w początkowym okresie twardnienia i tym samym hamując wiązanie. Wraz z rosnącym dodatkiem polimeru SBR, ten efekt zaznacza się coraz wyraźniej (19). Zjawisko adsorpcji opisano w naszej wcześniejszej pracy (Shi *in.*, 2013).

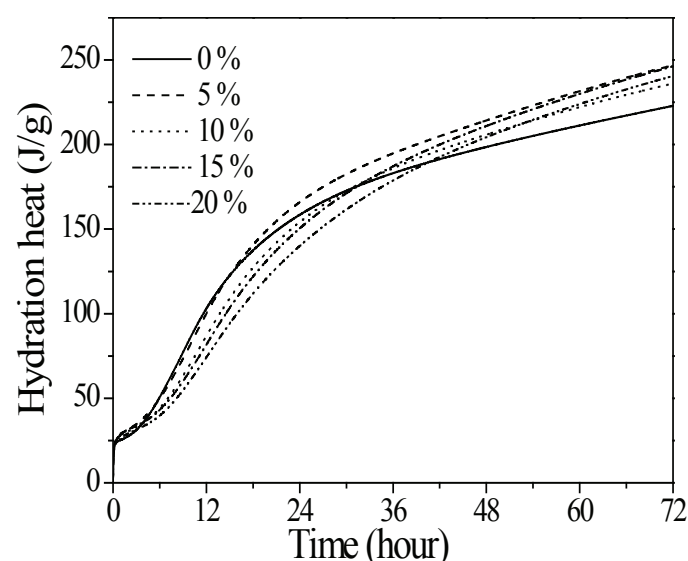
3.2. Ciepło hydratacji

Na rysunku 2 pokazano ciepło hydratacji cementu dla różnego stosunku m_p/m_c . Szybkość wydzielania ciepła wzrasta po dodaniu wody i osiąga maksimum po 5 minutach, po czym stopniowo maleje z czasem. W przypadku maksimum pierwszego efektu cieplnego, nie ma większej różnicy pomiędzy zaczynem bez dodatku i z dodatkiem polimeru SBR. Można zatem stwierdzić, że dodatek polimeru SBR ma niewielki wpływ na początkowy okres hydratacji cementu. Jednakże, okres indukcji jest już zależny od zawartości SBR. Okres indukcji w przypadku zaczynu bez dodatku trwa około 45 minut, podczas gdy w przypadku zaczynów o stosunkach m_p/m_c wynoszących 5%, 10%, 15% i 20% trwa odpowiednio 115, 125, 145 i 180 minut. Oznacza to, że polimer SBR wydłuża okres indukcji, a jego większy dodatek powoduje spotęgowanie tego efektu, co jest zgodne ze zmianami uzyskanych czasów wiązania.



Rys. 2. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji cementu przy różnych m_p/m_c

Fig. 2. Rate of heat evolution of cement hydration for different m_p/m_c



Rys. 3. Ciepło hydratacji cementu przy różnych m_p/m_c

Fig. 3. Hydration heat of cement with different m_p/m_c

3.2. Heat evolution

Figure 2 presents the rate of heat evolution of cement hydration for different m_p/m_c . The rate of heat evolution of all the pastes grows as soon as the water is added and reaches a maximum peak within 5 minutes and then decreases gradually with time prolongation. There is no obvious difference about the first exothermic peak between the pastes in the presence or absence of SBR latex. So it is concluded that the addition of SBR latex has little effect on the initial period of cement hydration. However, the induction period is influenced by SBR amount. The induction period for the control paste lasts about 45 minutes while it amounts about 115, 125, 145 and 180 minutes for the cement pastes at the m_p/m_c of 5%, 10%, 15% and 20%, respectively. It indicates that SBR latex prolongs the induction period of cement hydration. The more SBR latex is,

Jak wynika z krzywych na rysunku 2, okres wzrostu szybkości reakcji różni się wyraźnie dla poszczególnych próbek, bezpośrednio wpływając na różnice głównego maksimum. W tym przypadku, polimer SBR ma bardzo duży wpływ na szybkość wydzielania ciepła. Okres wzrostu szybkości reakcji, a więc maksimum głównego efektu cieplnego ulega opóźnieniu w przypadku cementu z dodatkiem polimeru SBR, co wynika z wydłużonego okresu indukcji. W związku z tym, że żel C-S-H i CH z hydrolizy fazy C_3S powstają głównie w okresie wzrostu szybkości reakcji, stopniowe zmniejszanie maksimum głównego efektu cieplnego oznacza zahamowanie hydrolizy C_3S wraz z rosnącym dodatkiem polimeru SBR.

Niemniej jednak, szybkość wydzielania ciepła w okresach zmniejszania szybkości reakcji i małej szybkości reakcji jest większa w przypadku cementu z dodatkiem polimeru SBR, w porównaniu z cementem bez dodatku. Oznacza to, że polimer SBR może przyspieszać hydratację cementu w późniejszych okresach dojrzewania.

Na rysunku 3 pokazano krzywe ciepła hydratacji cementów o różnym stosunku m_p/m_c . Można zauważyć, że przez pierwsze 48 godzin ciepło hydratacji gwałtownie rośnie, a w kolejnych godzinach uwiadcza się jedynie łagodne jego narastanie. Polimer SBR ma różny wpływ na wzrost ciepła hydratacji cementu, w zależności od czasu twardnienia. W początkowych godzinach, ciepło hydratacji cementu bez dodatku jest większe niż w przypadku cementu z dodatkiem polimeru SBR, jednak po dłuższym okresie twardnienia wszystkie cementy z dodatkiem polimeru SBR mają większe ciepło hydratacji, w porównaniu do próbki bez dodatku. Można zatem stwierdzić, że polimer SBR ma znaczny opóźniający wpływ na wczesną hydratację cementu, jednak po dłuższym okresie dojrzewania wpływ ten ulega zmianie na przyspieszający.

Stopień hydratacji cementów z różnym stosunkiem m_p/m_c oszacowano zgodnie z wzorami [1] i [2] (Wang *in.*, 2005), a wyniki podano w tablicy 4. Stopień hydratacji wszystkich cementów rośnie wraz z czasem hydratacji, co dowodzi, że reakcje przebiegają nieprzerwanie przez pierwsze 3 dni. W ciągu 36 godzin, stopień hydratacji cementu z dodatkiem SBR jest mniejszy w porównaniu do cementu bez dodatku, a większy dodatek polimeru SBR powoduje zwiększenie tego efektu. Tendencja ta ulega zmianie po 48 godzinach.

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_c} \quad [1]$$

$$H_c = 500w(C_3S) + 260w(C_2S) + 866w(C_3A) + 420w(C_4AF) + 624w(SO_3) + 1186w(f-CaO) + 850w(MgO) \quad [2]$$

gdzie, $\alpha(t)$ oznacza stopień hydratacji w czasie t , $H(t)$ oznacza ciepło hydratacji cementu na jednostkę masy cementu w czasie t [J/g]; H_c oznacza całkowite ciepło hydratacji na jednostkę masy cementu [J/g]; w oznacza natomiast udział masowy fazy lub tlenku w cemencie.

3.3. Hydratacja glinianów wapnia

W związku z tym, że szybkość wydzielania ciepła jest powiązana z reakcjami cementu z wodą, zbadanie powstałych hydratów

the longer the induction period lasts, which is in accordance with the setting time change.

From Fig. 2 it is evident that the accelerating period of the cements is vividly different, directly determining the difference of the main exothermic peak. Here, SBR latex plays a key role in the heat evolution. The acceleratory period and thus the main exothermic peak are retarded by SBR latex, resulting from the prolongation of the induction period of cement hydration. Since the C-S-H gel and CH from the hydrolysis of C_3S mainly grow in the acceleratory period, the gradually decreasing maximum value of the main exothermic peak means the inhibition of the hydration of C_3S with increasing SBR latex addition.

However, the rate of heat evolution of the cements with SBR latex is higher compared with the control one in the deceleratory and slow continued reaction periods. It means the reaction can be promoted by SBR latex in the latter periods of cement hydration.

The curves on Fig. 3 present the hydration heat of cements for different m_p/m_c . It can be seen that the hydration heat rises sharply before 48 hours followed by a gentle rising trend. SBR latex has various functions on hydration heat in different ages. At the early hours, the hydration heat of the control sample is higher than those with SBR latex, but with increasing time all cements with SBR latex addition have higher heat of hydration than the control one. It can be also concluded that SBR latex has strong retarding effect on the early hydration of cement, but for longer time the effect of this admixture on the hydration changes.

The hydration degree of cements for different m_p/m_c is calculated according to formula [1] and formula [2] (20), and the results are listed in Table 4. The hydration degree of all cements is increasing with the hydration time indicating that the hydration reactions happen continuously during the first 3 days. Within 36 hours, the hydration degree of cement with SBR latex is lower than that of the control sample, and the higher SBR latex addition brings the lower hydration degree. However, the trend changes after 48 hours.

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_c} \quad [1]$$

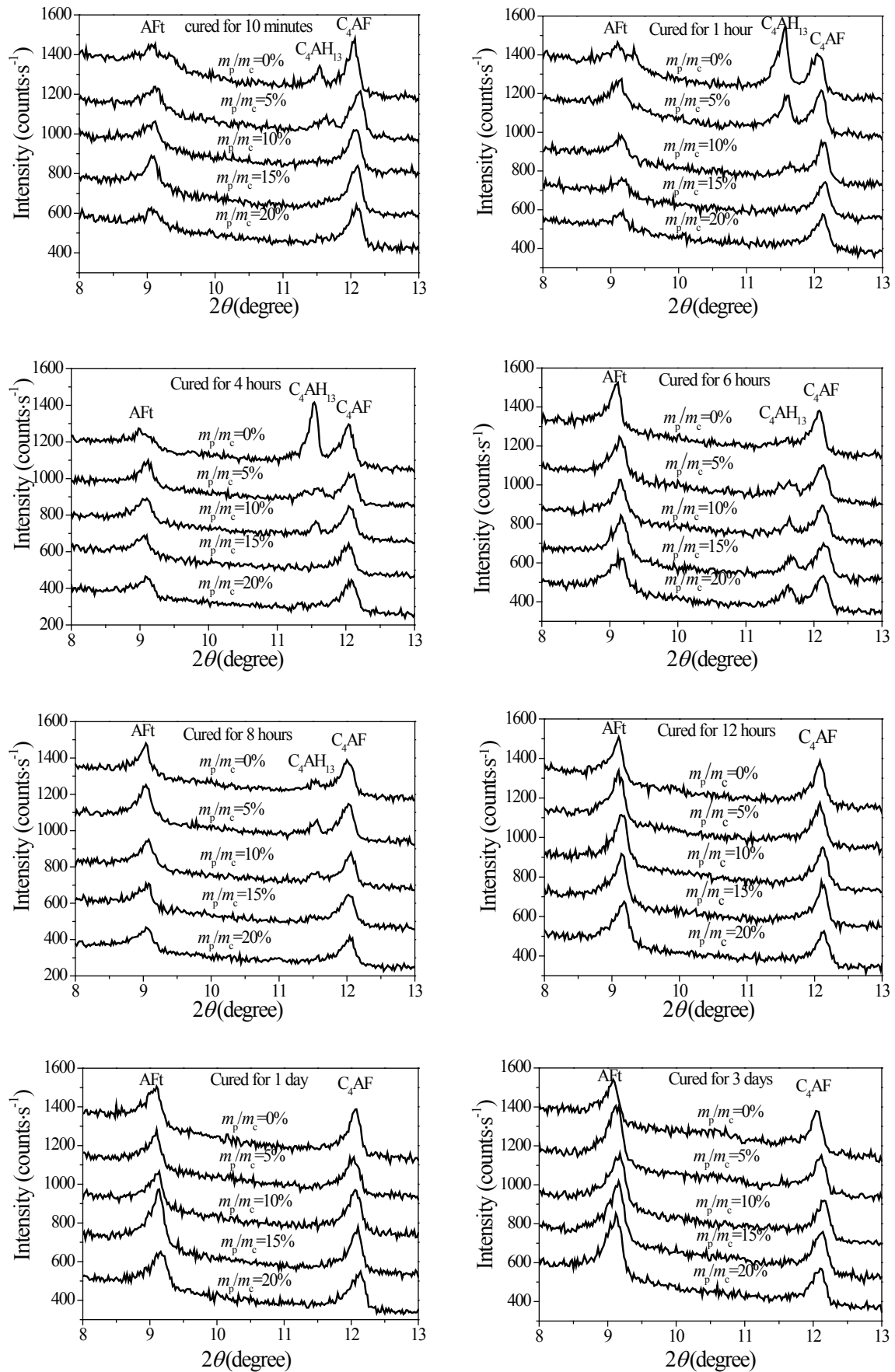
$$H_c = 500w(C_3S) + 260w(C_2S) + 866w(C_3A) + 420w(C_4AF) + 624w(SO_3) + 1186w(f-CaO) + 850w(MgO) \quad [2]$$

Tablica 4 / Table 4

STOPIEŃ HYDRATACJI CEMENTU Z RÓŻNYM m_p/m_c

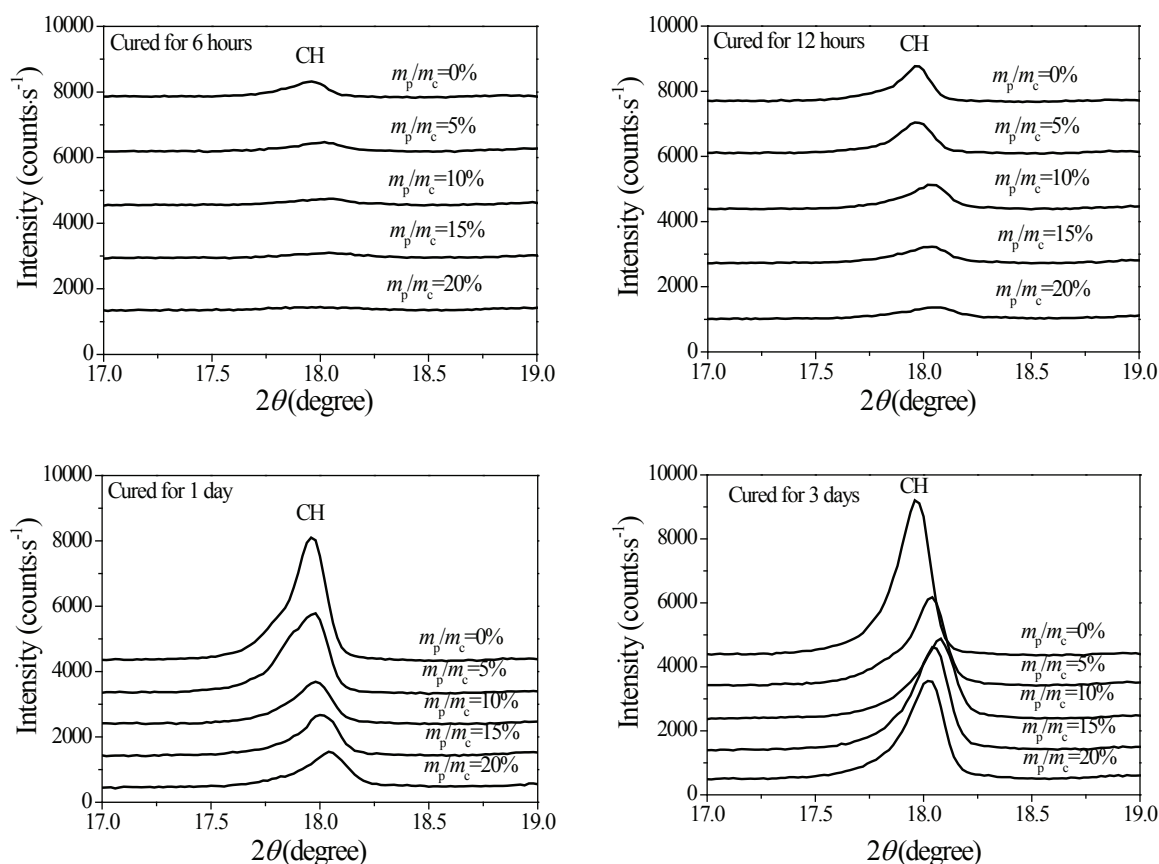
HYDRATION DEGREE OF CEMENT WITH DIFFERENT m_p/m_c , %

m_p/m_c	12 hours	24 hours	36 hours	48 hours	60 hours	72 hours
0%	21	34	38	40	43	45
5%	20	32	37	43	47	50
10%	18	31	36	42	45	48
15%	17	31	36	43	47	50
20%	15	28	34	41	45	49



Rys. 4. Dyfraktogramy zaczynu cementowego z dodatkiem polimeru SBR w zakresie kątów 2θ 8-13°

Fig. 4. XRD patterns of cement pastes with SBR latex at 2θ range of 8°–13°



Rys. 5. Dyfraktogramy zaczynów cementowych z dodatkiem polimeru SBR w zakresie kątów 2θ 17–19°

Fig. 5. XRD patterns of cement pastes with SBR latex at 2θ range of 17°–19°

może być pomocne w analizie reakcji przebiegających w procesie hydratacji. Na rysunku 4 pokazano dyfraktogramy zaczynów cementowych z dodatkiem polimeru SBR dla różnych stosunków m_p/m_c w przedziale 2θ pomiędzy 8° a 13°. Refleks przy 2θ wynoszącym około 9.1° odpowiada fazie AFt [płaszczyzna (100)] (Yang i Yue, 2000) ma większą intensywność w przypadku cementu z dodatkiem polimeru SBR. Refleks przy 2θ wynoszącym około 11.6° odpowiada natomiast fazie C_4AH_{13} . Refleks ten występuje na rentgenogramach tylko niektórych zaczynów cementowych, potwierdzając występowanie fazy C_4AH_{13} w tych zaczynach. We wszystkich zaczynach wykryto fazę C_4AF , na podstawie piku przy 2θ wynoszącym około 12.2°, odpowiadającemu płaszczyźnie (020). Nie zaobserwowano natomiast większych zmian intensywności tego refleksu w poszczególnych zaczynach, co oznacza, że polimer SBR ma znikomy wpływ na hydratację fazy C_4AF .

Do analizy ilościowej poszczególnych faz AFt i C_4AH_{13} , w oparciu o refleksy na rentgenogramach, wykorzystano oprogramowanie MDI Jade 6.5, a wyniki podano w tablicach 5 i 6. Wyniki przedstawione w tablicy 5 świadczą o tym, że zawartości fazy AFt w cementach z dodatkiem polimeru SBR są większe w porównaniu do cementu bez dodatku, w całym badanym okresie. Przykładowo, zawartość fazy AFt w cemencie z dodatkiem polimeru SBR po 8 godzinach o stosunkach m_p/m_c odpowiadających 5%, 10%, 15% i 20% wynosi odpowiednio 1,30, 1,21, 1,31 oraz 1,14 w porównaniu do cementu bez dodatku, w przypadku którego wartość ta wynosi 1,00, co świadczy o tym, że polimer SBR ułatwia krystalizację fazy AFt.

where, $\alpha(t)$ is hydration degree at t time; $H(t)$ is heat of cement hydration for unit mass of cement at t time (J/g); H_c is total heat of cement hydration for unit mass of cement (J/g); w is the mass fraction of the phase or oxide in cement.

3.3. Hydration of calcium aluminate

Since the source of heat evolution of cement is primarily the hydration reactions of cement, researching the cement hydrates can help to analyze the reactions happened in the hydration process. XRD patterns of cement pastes with SBR latex for different m_p/m_c at 2θ range of 8°–13° are displayed in Fig. 4. The diffraction peak at about 9.1° relates to the diffraction of (100) crystal plane of AFt (21) which peak is strengthened by SBR latex. The diffraction peak at about 11.6° is corresponding to C_4AH_{13} . This peak can only be observed on the XRD pattern of some cement pastes in some cases, implying the existence of C_4AH_{13} in these cases. The diffraction peak of (020) crystal plane of C_4AF at about 12.2° is evident in all pastes. There is no apparent change of this peak between pastes, which shows the slight influence of SBR latex on the C_4AF hydration.

The software MDI Jade 6.5 is used to analyze the special diffraction peaks of AFt and C_4AH_{13} quantitatively and the results were used to estimate the content of these phases. It is seen that AFt content in the modified pastes are higher than that in the control one, at any time. For example, AFt content with SBR latex after 8 hours

Poza tym, zawartość fazy AFt w zaczynach z dodatkiem polimeru SBR osiąga maksimum po 3 dniach, podczas gdy w zaczynie bez dodatku zawartość ta rośnie przez pierwsze 12 godzin, po czym maleje. Oznacza to, że polimer SBR wpływa również korzystnie na trwałość fazy AFt, hamując jej przemianę w fazę AFm.

Faza C_4AH_{13} powstaje w reakcji jonów $[AlOH_4]^-$ z Ca^{2+} , ten pierwszy z C_3A , jednak łatwo ulega przemianie w AFt. Na dyfraktogramie [rysunek 4] widać, że refleks odpowiadający fazie C_4AH_{13} pojawia się tylko w następujących zaczynach: w zaczynie bez dodatku po 10 minutach, 1, 4, 6 i 8 godzinach; w zaczynach z dodatkiem polimeru SBR: o stosunku m_p/m_c wynoszącym 5% po 10 minutach, 1, 4, 6 i 8 godzinach, o stosunku m_p/m_c wynoszącym 10% po 1, 4, 6 i 8 godzinach, o stosunku m_p/m_c wynoszącym 15% po 6 i 8 godzinach, o stosunku m_p/m_c wynoszącym 20% tylko po 6 godzinach. Zawartość fazy C_4AH_{13} w próbce bez dodatku rośnie do osiągnięcia maksimum po 4 godzinach, po czym maleje aż do zaniku, co świadczy o tym, że tworzenie się fazy C_4AH_{13} jest łatwiejsze niż jej ubytek w ciągu tego samego czasu. W cementach z dodatkiem polimeru SBR, pojawienie się refleksu fazy C_4AH_{13} jest stopniowo opóźniane ze wzrostem stosunku m_p/m_c , a ostatni refleks w próbce o stosunku m_p/m_c wynoszącym 20% pojawia się po 6 godzinach. Pomimo, że refleks fazy C_4AH_{13} w zaczynie z dodatkiem polimeru SBR o stosunku m_p/m_c wynoszącym 5% pojawia się w tym samym czasie jak w zaczynie bez dodatku, intensywność tego refleksu jest słabsza w próbce z dodatkiem SBR. Oznacza to, że lateks SBR zmniejsza zawartość fazy C_4AH_{13} .

3.3. Hydratacja krzemianów wapnia

CH, ważny hydrat, pochodzący głównie z hydrolizy C_3S pojawia się we wczesnym okresie hydratacji, w odróżnieniu od CH pochodzącego z fazy C_2S , która praktycznie nie ulega hydratacji w trakcie tych doświadczeń, ze względu na krótki czas. Na rysunku 5 pokazano dyfraktogramy zaczynów cementowych z dodatkiem polimeru SBR po różnych okresach dojrzewania i zmiennych stosunkach m_p/m_c , w przedziale 2θ od 17° do 19° . Refleks przy 2θ wynoszącym około 18° odpowiada portlandytowi [płaszczyzny (001)]. Ilościową zawartość portlandytu określono za pomocą oprogramowania MDI Jade 6.5, a wyniki podano w tablicy 7. Ilość tej fazy jest niewielka w pierwszych godzinach hydratacji co potwierdzają pomiary szybkości wydzielania ciepła w okresie przedindukcyjnym i indukcyjnym. Jednakże, refleks portlandytu w cemencie bez dodatku na większą intensywność po 6 godzinach [rysunek 5]. Charakterystyczny refleks portlandytu pojawia się w cementach z dodatkiem SBR najwcześniej po 12 godzinach, co potwierdza, że polimer SBR opóźnia hydratację C_3S . Większa zawartość polimeru SBR powoduje zwiększenie efektu opóźniającego. Ma to odzwierciedlenie w późniejszym początku okresu wzrostu szybkości reakcji w badaniach mikrokalorymetrycznych próbek z dodatkiem polimeru SBR. Zawartość portlandytu maleje wraz ze wzrostem m_p/m_c , na przykład jego zawartość w przypadku stosunku m_p/m_c odpowiadającego 5%, 10%, 15% i 20% wynosi odpowiednio 0,9, 0,7, 0,6 oraz 0,5, podczas gdy dla cementu bez dodatku wynosi 1,0 po 12 godzinach, co ponownie wskazuje na to, że dodatek polimeru SBR hamuje hydratację C_3S . Potwierdziły

at the m_p/m_c of 5%, 10%, 15% and 20% is up to about 30% higher than that of the control paste, indicating that SBR latex facilitates the formation of AFt. Besides, the content of AFt in the pastes with SBR latex increases up to 3 days (whole investigated period) while in the control paste it increases till 12 hours and then decreases. This indicates that SBR latex also enhances the stability of AFt, inhibiting the transformation from AFt to AFm.

C_4AH_{13} is formed from the reaction of $[AlOH_4]^-$ and Ca^{2+} ions, the first from C_3A , but it is easy to be consumed in the transformation to AFt. From Fig. 4, the diffraction peak of C_4AH_{13} only appears in the following pastes: control paste after 10 minutes, 1, 4, 6 and 8 hours; modified pastes: at the m_p/m_c of 5% after 10 minutes, 1, 4, 6 and 8 hours, at the m_p/m_c of 10% after 1, 4, 6 and 8 hours, at the m_p/m_c of 15% after 6 and 8 hours, at the m_p/m_c of 20% only after 6 hours. The content of C_4AH_{13} in the control paste is increasing up to 4 hours, being the highest at this time, and then decreases until disappearing, which shows that the formation of C_4AH_{13} is easier than its consumption, during this period. The addition of SBR latex caused that the appearance of C_4AH_{13} peak is gradually delayed with increasing of m_p/m_c ratio and the latest peak of the modified paste at the m_p/m_c of 20% turns up after 6 hours. Although the C_4AH_{13} peak of the paste at the m_p/m_c of 5% appears in the same time as in the control paste, the peak intensity of the modified paste is weaker than in the control paste. It can be concluded that SBR latex increases the stability of ettringite. On the other hand, the formation of C_4AH_{13} is depleted by the presence of SBR latex.

3.2. Hydratation of calcium silicates

CH, an important hydrate from the hydrolysis of C_3S , is practically not formed from C_2S during the hydration time of these experiments. Fig. 5 presents the XRD patterns of cement pastes with SBR latex for different curing ages and m_p/m_c ratio at 2θ range of 17° - 19° . The diffraction peak at about 18° is ascribed to the diffraction of (001) crystal plane of portlandite. The software MDI Jade 6.5 is also applied to integrate the intensity of diffraction peak quantitatively in order to evaluate the portlandite content. There is little portlandite in the early hours, because it is in the initial and induction periods of cement hydration, proved by the heat evolution measurement. However, the diffraction peak of portlandite in the control paste starts to grow up after 6 hours (see Fig. 5). The earliest obvious portlandite peak of the modified pastes emerges after 12 hours, showing that SBR latex retards the hydration of C_3S . The more SBR latex added, the stronger the retardation effect is. That corresponds to the gradually later beginning of the acceleratory period for the modified pastes, in the heat evolution curve. The content of portlandite decreases with the increasing of m_p/m_c ratio, indicating that the addition of SBR latex inhibits the hydration of C_3S . This has also been proved by the heat evolution measurement, i.e., the shortened acceleratory period and lower exothermic peak.

to również badania szybkości wydzielania ciepła hydratacji, to znaczy w krótszym okresie wzrostu szybkości reakcji oraz odpowiadającemu mu czasowo mniejszym maksimum efektu cieplnego.

4. Wnioski

Polimer SBR opóźnia początek i koniec czasu wiązania zaczynów cementowych. Większa zawartość polimeru SBR potęguje efekt opóźniający. Dodatek polimeru SBR ma niewielki wpływ na początkowy okres hydratacji, jednak wydłuża okres indukcji, opóźnia okres wzrostu szybkości reakcji, jednak zwiększa hydratację w okresach zmniejszania szybkości reakcji i małej szybkości reakcji. Ciepło hydratacji oraz jej stopień w cementach z dodatkiem polimeru SBR są większe po 48 godzinach niż w przypadku cementu bez dodatku. Polimer SBR sprzyja powstawaniu ettringitu oraz zwiększa jego trwałość. Ponadto, polimer SBR opóźnia i hamuje powstawanie portlandytu.

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe udzielone przez Chińską Narodową Fundację Nauk Przyrodniczych [51202162] oraz Narodowy Główny Projekt Naukowy i Techniczny Programów Wspierających Finansowanych przez Chińskie Ministerstwo Nauki i Technologii [2012BAJ20B02].

Literatura / References

1. Z. J. Xia, L. F. Luo, The impact of curing conditions on the mechanical properties of modified mortars and cement. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)* **29**, 83-86 (2001).
2. S. Y. Zhong, Z. Y. Chen, Properties of latex blends and its modified cement mortars. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1515-1524 (2002).
3. S. Y. Zhong, M. L. Shi, Z. Y. Chen, The AC response of polymer-coated mortar specimens. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 983-987 (2002).
4. J. Mirza, M. S. Mirza, R. Lapointe, Laboratory and field performance of polymer-modified cement-based repair mortars in cold climates, *Constr. Build. Mat.*, **16**, 365-374 (2002).
5. R. Wang P. M. Wang, Function of styrene-acrylic ester copolymer latex in cement mortar, *Mat. Struc.*, **43**, 443-451 (2010).
6. R. Wang, P. M. Wang, Transverse deformation and ratio of compressive strength to flexural strength of SAE latex-modified mortar and their relationship, *J. of Build. Mat.*, **11**, 464-468 (2008).
7. S. Y. Zhong, J. M. Li, J. G. Wu, Early water loss in polymer modified mortar with polypropylene fiber added, *J. Build. Mat.*, **14**, 581-585 (2011).
8. D. H. He, P. M. Wang, P. Liu, Interface bond mechanism of EVA-modified mortar and porcelain tile, *J. Mat. Civil Eng.*, **25**, 726-730 (2013).
9. H. M. Zhu, P. M. Wang, G. F. Zhang, Effects of redispersible EVA and E/VLVC powders on properties of decorative mortar, In *Proceedings of the 14th International Congress on Polymers in concrete*, pp. 241-248, Ru Wang, Zhenghong Yang, Shanghai, China 2013.
10. R. Wang, L. J. Yao, P. M. Wang, Mechanism analysis and effect of styrene-acrylate copolymer powder on cement hydrates, *Constr. Build. Mat.*, **27**, 538-544 (2013).

4. Conclusion

SBR latex retards the initial/final setting of cement pastes. The more SBR latex is added, the stronger the retarding effect is. The addition of SBR latex has little effect on the initial period of cement hydration but prolongs the induction period, postpones the acceleratory period, and promotes the hydration during the deceleratory period and period of slow continued reaction. The hydration heat and hydration degree of cements with SBR latex addition, examined using the heat evolution method, is higher than the control one after 48 hours. SBR latex promotes the formation and enhances the stability of AFt. In addition, SBR latex retards the formation of CH.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China [51202162] and the National Key Project of Scientific and Technical Supporting Programs Funded by Ministry of Science and Technology of China [2012BAJ20B02].

11. B. Singh, R. Sarita, Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 239-243 (2001).
12. A. Peschard, A. Govin, P. Grosseau, Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2153–2158 (2004).
13. D. A. Silva, H. R. Roman, P. J. P. Gleize, Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1383-1390 (2002).
14. M. Betioli, P. Gleize, D. Silva, Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry, *Cem. Concr. Res.*, **39**, 440–445 (2009).
15. G. F. Zhang, P. M. Wang, Effects of vinyl redispersible polymer on cement hydration products, *J. Build. Mat.*, **13**, 143-149 (2010).
16. R. Wang, X. G. Li, P. M. Wang, Influence of polymer on cement hydration in SBR-modified cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1744-1751 (2006).
17. F. Xu, M. K. Zhou, B. X. Li et al., Influences of polypropylene fiber and SBR polymer latex on abrasion resistance of cement mortar, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **25**, 4, 624-627 (2010).
18. Z. X. Yang, X. M. Shi, C. Andrew et al., Effect of styrene-butadiene rubber latex on the chloride permeability and microstructure of Portland cement mortar, *Constr. Build. Mat.*, **23**, 6, 2283-2290 (2009).
19. X. X. Shi, R. Wang, P. M. Wang, Dispersion and absorption of SBR latex in the system of mono-dispersed cement particles in water, In *Proceedings of the 14th International Congress on Polymers in concrete*, pp. 347-353, Ru Wang, Zhenghong Yang, Shanghai, China 2013.
20. P. M. Wang, S. X. Feng, X. P. Liu, Research approaches of cement hydration degree and their development, *J. Build. Mat.*, **8**, 646-651 (2005).
21. N. R. Yang, W. H. Yue, *Handbook of a Collection of Illustrative Plates of Inorganic Nonmetal Materials*, Wuhan University of Technology Publishing Company, China 2000.