http://pmse.scu.edu.cn

硅烷改性钙矾石晶核对水泥水化和强度的影响

钱珊珊[1]，陈 烽[1]，彭苾影[1]，刘 晓[2]，王 玲[3]，姚 燕[3]

（1. 安徽海螺材料科技股份有限公司，安徽 芜湖 241000；2. 北京工业大学 材料科学与工程学院，北京 100124；
3. 中国建筑材料科学研究总院 无机非金属材料创新中心，北京 100124）

摘要：文中采用异戊烯基聚氧乙烯醚（TPEG）、丙烯酸（AA）及硅烷偶联剂（KH-570）为主要原料，合成了系列硅烷改性聚羧酸减水剂（PCEs），并以其为分散剂制得系列改性钙矾石晶核（AFts）。通过凝胶渗透色谱、红外光谱和核磁共振波谱对合成的硅烷改性聚羧酸减水剂进行了结构表征，结果显示，合成的硅烷改性PCEs与目标结构具有较好的一致性。通过动态光散射仪、扫描电镜和X射线衍射仪对AFts的粒径、结构和形貌进行了表征，结果表明，掺加硅烷改性聚羧酸减水剂后，AFts晶核的形貌由纤维状转变为细针状，粒径显著减小，数量增多。通过对水泥水化产物相、热、形貌及混凝土压缩强度研究发现，掺有硅烷改性聚羧酸减水剂的AFts晶核加速了CH晶体和AFts晶体的形成，促进了水泥颗粒之间的紧密结合，减少了微观裂缝，从而显著提高了混凝土早期的压缩强度，尤其是AFt-4，掺入混凝土后，1 d压缩强度从67.2 MPa提升至79.4 MPa，提升幅度为118.15%。

关键词：硅烷改性聚羧酸减水剂；钙矾石晶核；粒径；形貌；早期强度

中图分类号：TQ172.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0114-09

随着城市建设加快，高层建筑、大跨度桥梁、矿井工程等对混凝土早期强度的要求越来越高。大量的研究已经证实，成核种子能加速水泥主要组分硅酸三钙、硅酸二钙和铝酸三钙等的水化进程，如纳米二氧化硅、纳米C-S-H晶核、纳米氧化铝和纳米碳酸钙等，缩短诱导期，提高混凝土早期强度，提高施工效率，加速工期，节约成本[1~6]。

钙矾石是水泥早期重要水化产物之一，对早期强度的形成起着重要作用，影响着水泥和混凝土的性能[7]。近年来，大量研究[8~12]表明，在聚羧酸减水剂分子结构中引入硅烷官能团能提高减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附、分散，并加速水泥水化进程。但涉及硅烷改性钙矾石晶核对钙矾石粒径、形貌、水泥水化进程及混凝土早期强度的影响的相关研究很少。

本文采用异戊烯基聚氧乙烯醚（TPEG）、丙烯酸（AA）及硅烷偶联剂（KH-570）为主要原料合成了系列硅烷改性聚羧酸减水剂，并以其为分散剂制得了系列改性钙矾石晶核（AFts），对比了改性AFts晶核的稳定性、粒径、结构和形貌，并系统研究了硅烷改性AFts晶核对水泥水化进程、水化产物及形貌和混凝土早强压缩强度的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

异戊烯基聚氧乙烯醚（TPEG）：工业级，相对分子质量2400，宁波海螺新材料科技有限公司；丙烯酸（AA）：分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；3-巯基丙酸（MPA）：分析纯，阿拉丁试剂（上海）有限公司；四氢呋喃（THF）、偶氮二异丁腈（AIBN）、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（KH-570）、氢氧化钙（$Ca(OH)_2$）、十八水合硫酸铝（$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$）、氘水

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0059
收稿日期：2024-03-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51578025）
通讯联系人：钱珊珊，主要从事高性能混凝土、混凝土外加剂、混凝土耐久性及相关材料的研究与开发，E-mail: qianshanshan4410@163.com

Tab. 1 Main chemical composition of cement

Component	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	Na_2O	K_2O
w/%	20.06	63.32	2.46	3.02	5.28	2.69	0.06	0.76

(D_2O):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水:自制。基准水泥P·I 42.5化学组成如Tab.1所示。

1.2 聚羧酸减水剂的制备

向四口烧瓶中加入360 g TPEG和300 g THF,边搅拌边加热至70 ℃,待固体完全溶解后加入1.5 g AIBN,接着2 h内恒速滴完溶液A(AA+KH-570+30 g THF)和溶液B(1.5 g MPA+30 g THF),保温1 h后将聚合物溶液放置于真空干燥箱中真空烘干得到略泛黄色的固体系列聚羧酸减水剂,聚羧酸减水剂组成如Tab.2所示。

Tab. 2 Raw materials of polycarboxylate superplasticizer

PCEs	n_{AA}: $n_{KH\text{-}570}$: $n_{TPEG2400}$
PCE-0	5:0:1
PCE-1	4:1:1
PCE-2	3:2:1
PCE-3	2:3:1

1.3 钙矾石晶核的制备

向四口烧瓶中加入1 g系列固体聚羧酸减水剂和100 g去离子水,25 ℃搅拌至固体完全溶解,接着6 h内恒速滴完溶液C(8 g $Ca(OH)_2$+100 mL去离子水)和溶液D(12 g $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ +100 mL去离子水),过程补充0.1 mol/L NaOH溶液,维持溶液pH值为11.5,得到系列AFts晶核,其合成原料组成如Tab.3所示。

Tab. 3 Raw materials for the synthesis of AFts

Sample	Synthetic raw materials composition		
AFt-0	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	
AFt-1	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	PCE-0
AFt-2	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	PCE-1
AFt-3	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	PCE-2
AFt-4	$Ca(OH)_2$	$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	PCE-3

1.4 测试与表征

1.4.1 *聚羧酸减水剂的结构表征*:采用Waters Breeze™ 2 HPLC型凝胶渗透色谱仪(美国Waters公司)测定系列硅烷改性聚羧酸减水剂的相对分子质量($\overline{M}_n$,$\overline{M}_w$)和分子量分布(PDI)。测试时以0.1 mol/L硝酸钠的水溶液为流动相,流速为0.6 mL/min。

采用ALPHA II型傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司)测定系列聚羧酸减水剂的红外吸收谱图。扫描范围400~4000 cm^{-1}。

采用ARX-400核磁共振波谱仪(德国Bruker公司)对系列聚羧酸减水剂样品进行^{1}H-NMR分析。测试频率为400 MHz,样品以氘水(D_2O)为溶剂。

1.4.2 *硅烷改性钙矾石晶核表征*:采用Ultra55型扫描电镜(德国Zeiss公司)观察制备的系列钙矾石晶核(AFts)微观形貌。AFts样品经过真空干燥后,用导电胶固定,表面喷金处理,随后选择10 kV加速电压进行扫描电镜测量。

采用X射线衍射仪(日本Shimadzu公司)对系列AFts晶核进行物相分析。衍射步长为0.5 (°)/min,放射源采用40 mA和40 kV下产生Cu-Kα辐射X射线。

将系列AFts晶核配置成0.2 g/L的悬浮溶液,超声分散30 min,随后采用动态光散射仪(英国Malvern Panalytical公司)测定样品的粒度分布。

1.4.3 *硅烷改性钙矾石晶核稳定性表征*:取5 g系列AFts晶核分别置于装有100 mL模拟水泥孔隙溶液的离心管中,采用ZONKIA SC-04型离心机(中科恒科技有限公司)进行离心实验。将离心产物采用慢速定量滤纸进行抽滤,真空干燥滤饼,准确测量滤饼质量,以此评价系列AFts晶核的存放稳定性。

1.4.4 *水泥水化产物分析*:水灰比为0.29,掺加系列AFts晶核条件下,掺量为水泥质量的0.1%,水泥浆体搅拌完毕后,放入水泥砂浆标准养护箱内养护。1 d,3 d和7 d后,从标准养护箱内取出水泥样品,浸泡在无水乙醇中,中止试块的水化,再将其置于70 ℃的烘箱内烘干12 h。

采用X射线衍射仪(日本Shimadzu公司)对掺系列AFts晶核1 d,3 d和7 d的水化产物进行物相分析。衍射步长为0.5 (°)/min,放射源采用40 mA和

Tab. 4 GPC results of silane-modified polycarboxylate superplasticizer

PCEs	$\overline{M}_n\times10^{-4}$	$\overline{M}_w\times10^{-4}$	PDI	Conversion rate/%
PCE-0	2.415	3.829	1.58	94.61
PCE-1	2.737	4.474	1.63	94.53
PCE-2	2.969	4.999	1.68	94.78
PCE-3	3.157	5.524	1.75	94.13

40 kV下产生Cu-Kα辐射X射线。

采用Netzsch STA449F3型同步热分析仪(德国Netzsch公司)对掺系列AFts晶核1 d,3 d和7 d的水化产物进行分析。在氮气氛围下,从室温升温至900 ℃,获得相应的TG曲线。通过比较分析样品在特征峰处的失重情况,定性并定量分析水泥的水化产物:钙矾石和氢氧化钙。

采用Ultra55型扫描电镜(德国Zeiss公司)观察掺系列AFts晶核1 d,3 d和7 d的水化产物的微观形貌。

1.4.5 混凝土压缩强度测试:混凝土压缩强度参照国标GB/T50081-2002《普通混凝土力学性能试验方法》进行压缩强度的测定。

2 结果与分析

2.1 硅烷改性聚羧酸减水剂的结构表征

2.1.1 GPC分析:对硅烷改性聚羧酸减水剂进行GPC分析,结果如Fig.1所示。

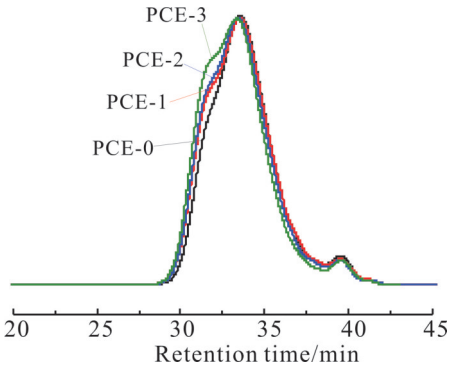


Fig. 1 GPC traces of silane-modified polycarboxylate superplasticizer

GPC结果如Tab.4所示,系列硅烷改性聚羧酸减水剂都表现出较高的转化率。与PCE-0相比,随着KH-570替换AA量的增加,PCE-1,PCE-2和PCE-3的相对分子质量呈现增加趋势,这主要是因为KH-570相对分子质量大于AA,导致产物相对分子质量变大。

2.1.2 红外分析:对硅烷改性聚羧酸减水剂进行FT-IR分析,如Fig.2所示。

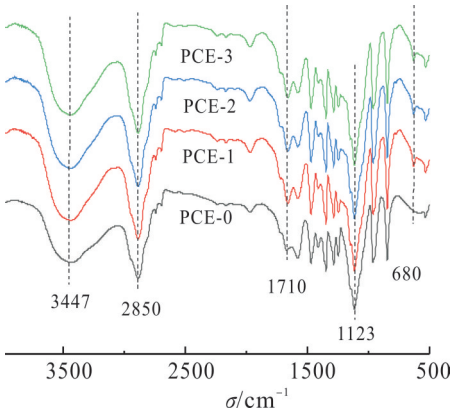


Fig. 2 FT-IR spectra of silane-modified polycarboxylate superplasticizer

依据参考文献分析[13],2850 cm^{-1}附近为—CH_2—吸收峰,1710 cm^{-1}附近为—C=O的吸收峰,1123 cm^{-1}处为—C—O—C—的吸收峰;1080 cm^{-1},920 cm^{-1}和680 cm^{-1}为Si—O键的吸收峰,由于1080 cm^{-1},920 cm^{-1}吸收峰与TPEG的吸收峰重叠,因此可以用吸收峰680 cm^{-1}表明硅烷基团的存在,证明PCE-1,PCE-2和PCE-3结构中成功引入了KH-570。

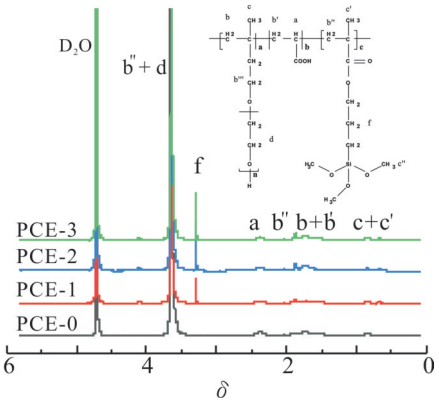


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of silane-modified polycarboxylate superplasticizer

2.1.3 核磁分析:对硅烷改性聚羧酸减水剂进行

了^{1}H-NMR分析,结果如Fig.3所示。

依据参考文献分析[14],与PCE-0相比,PCE-1,PCE-2和PCE-3的^{1}H-NMR谱中增加了δ0.7,1.8和3.3等峰,其分别对应KH-570结构侧链中硅氧烷中的甲基H、主链中的亚甲基H和侧链的亚甲基H。

结合红外光谱和核磁分析,PCE-1,PCE-2和PCE-3结构中成功引入了KH-570单元。

2.2　硅烷改性钙矾石晶核表征

2.2.1　DLS分析:采用动态光散射法(DLS)对系列AFts晶核粒径分布进行测试,结果如Fig.4所示。

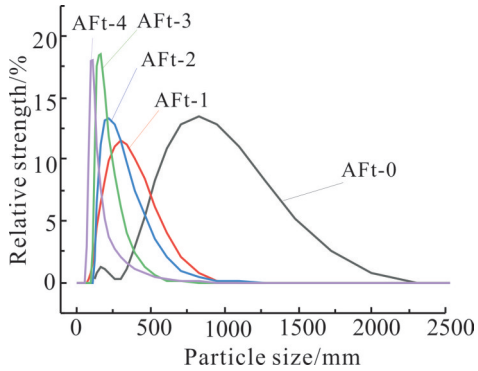


Fig. 4　Grain size distribution of AFts

未加聚羧酸减水剂时,AFt-0分布区间较宽,且粒径分布不均匀,大颗粒粒径约为900 nm,小颗粒粒径约为270 nm;采用含有羧基吸附基团的PCE-0为分散剂时,合成的AFt-1粒径减小至300 nm;采用带有KH-570的硅烷改性聚羧酸减水剂PCE-1,PCE-2和PCE-3为分散剂时,随着硅烷偶联剂取代丙烯酸比例的增加,合成的AFt晶核粒径逐渐减小,其中KH-570与AA的比例为3:2时粒径减小趋势减缓,粒径大小为AFt-4≈AFt-3＜AFt-2＜AFt-1＜AFt-0。这表明硅烷改性聚羧酸减水剂PCE-1,PCE-2和PCE-3能有效调控钙矾石晶核粒径,与Chen等的研究结论相一致[15]。

2.2.2　SEM分析:采用扫描电镜对系列AFts晶核微观结构进行扫描,结果如Fig.5所示。

由Fig.5可知,未加PCEs时,钙矾石形貌为纤维状。加入PCE-0后,钙矾石形貌为杆状,长约10 μm,直径约500 nm,见Fig.5(b);随着聚羧酸减水剂中KH-570单元占比提高,钙矾石形貌逐渐变成细针状,主要是因为硅烷改性聚羧酸减水剂结构中引入了KH-570,在高碱性条件下,KH-570结构中烷氧基硅烷与钙矾石表面羟基发生脱水缩合作用,形成Si—O—Si键,具有更强的抑制晶核粒径的效果,其中硅烷含量最高的PCE-3合成的钙矾石AFt-4形貌最为细小。这表明硅烷改性聚羧酸减水剂能有效调控钙矾石晶核的粒径和形貌,这一结论与DLS分析结论一致。

2.2.3　XRD分析:对系列硅烷改性AFts晶核进行XRD分析,结果如Fig.6所示。

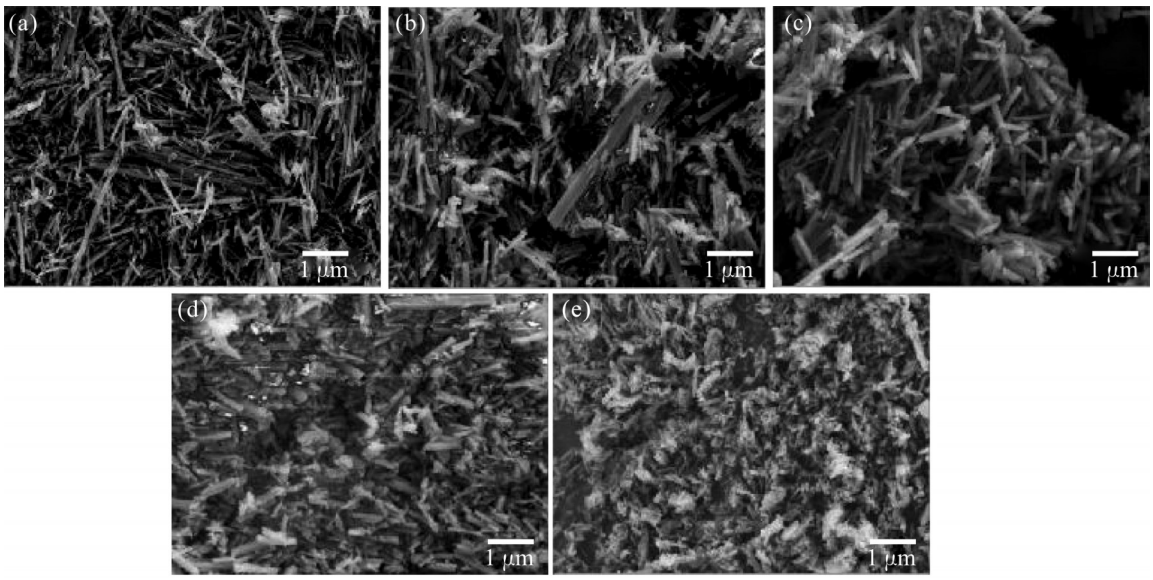


Fig. 5　Morphology of AFts: (a) AFt-0; (b) AFt-1; (c) AFt-2; (d) AFt-3; (e) AFt-4

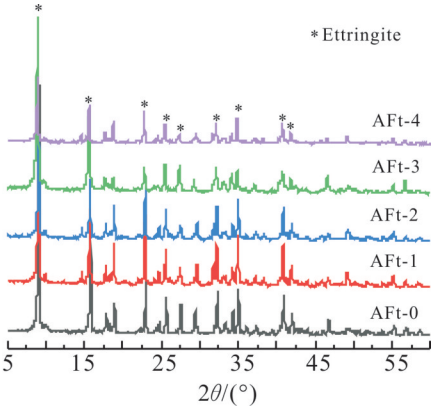


Fig. 6 XRD patterns of AFts

根据各衍射峰相对数值可知，谱图中均出现了明显的钙矾石特征峰，表明在不同聚羧酸减水剂的作用下，均形成了纯度较高的钙矾石。结合上文钙矾石SEM表征，随着硅烷改性聚羧酸减水剂分子结构中硅烷含量的增加，钙矾石形貌尺寸逐渐变小，XRD谱图中钙矾石的特征峰强度依次降低，特征峰宽度变宽，表明钙矾石结晶度依次降低，说明硅烷改性聚羧酸减水剂的加入对钙矾石的结晶生长表现出较强的调控作用，这一结论与张金山等的研究结论一致[16]。

2.2.4 稳定性分析：对系列AFts晶核进行稳定性分析，结果如Fig.7所示。

通过计量离心后沉淀质量对比系列AFts晶核的稳定性，不同离心转速下产生的沉淀质量如Fig.7所示。离心转速越高，离心后沉淀钙矾石晶核质量越高；模拟水泥孔隙溶液中钙矾石晶核的抗离心稳定性从高到低依次为AFt-4＞AFt-3＞AFt-2＞AFt-1＞AFt-0，这表明合成钙矾石晶核的稳定性与粒径分布存在对应关系，粒径越小，钙矾石晶核抗离心稳定性越好。

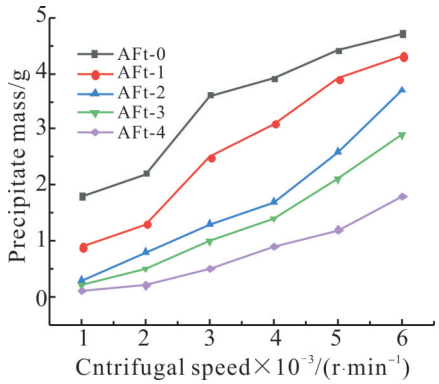


Fig. 7 Centrifugal stability of AFt crystal nuclei

2.3 水化产物XRD分析

对掺硅烷改性聚羧酸减水剂制备的钙矾石1 d，3 d及7 d的水化产物进行XRD分析，结果如Fig.8所示。

从Fig.8可以看出，1 d，3 d及7 d水泥水化过程中，C_3S含量逐渐降低，其中掺入AFt-4的水泥水化速度最快，C_3S含量明显低于其他同龄期的水化产物，且$Ca(OH)_2$与AFts晶体含量明显高于同龄期的水化产物。表明AFt-4对水泥水化进程的促进效果最明显，显著加快了水泥硬化的速度[17]。

2.4 水化产物TG/DTG分析

对掺硅烷改性聚羧酸减水剂制备的钙矾石1 d，3 d和7 d的水化产物进行20~900 ℃的热分析，结果如Fig.9所示，其中左图为失重峰图，右图为吸热峰图，图中小框图为水化产物在20~900 ℃的热重分析图。

Fig.9中100 ℃左右的失重峰为水化产物脱去游离水和C—S—H凝胶脱水，400~450 ℃左右出现阶梯状的失重峰为氢氧化钙的分解反应峰[18,19]。对比

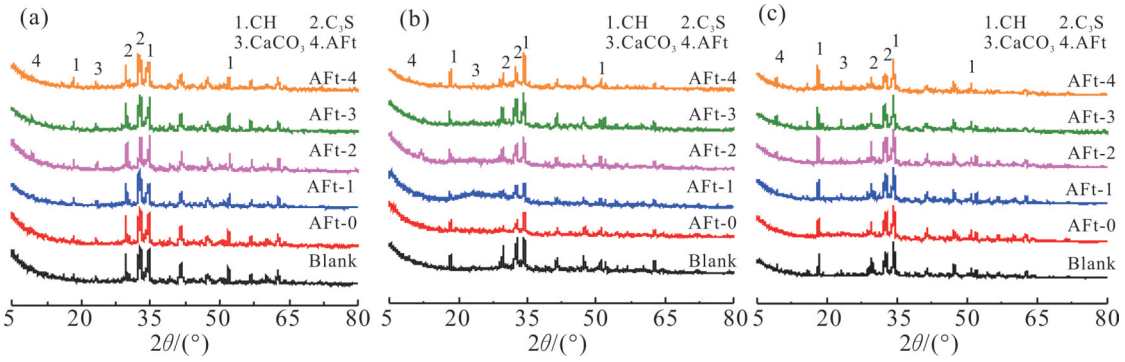


Fig. 8 XRD patterns of the hydration products of AFt-incorporated cement at (a)1 d, (b)3 d and (c)7 d

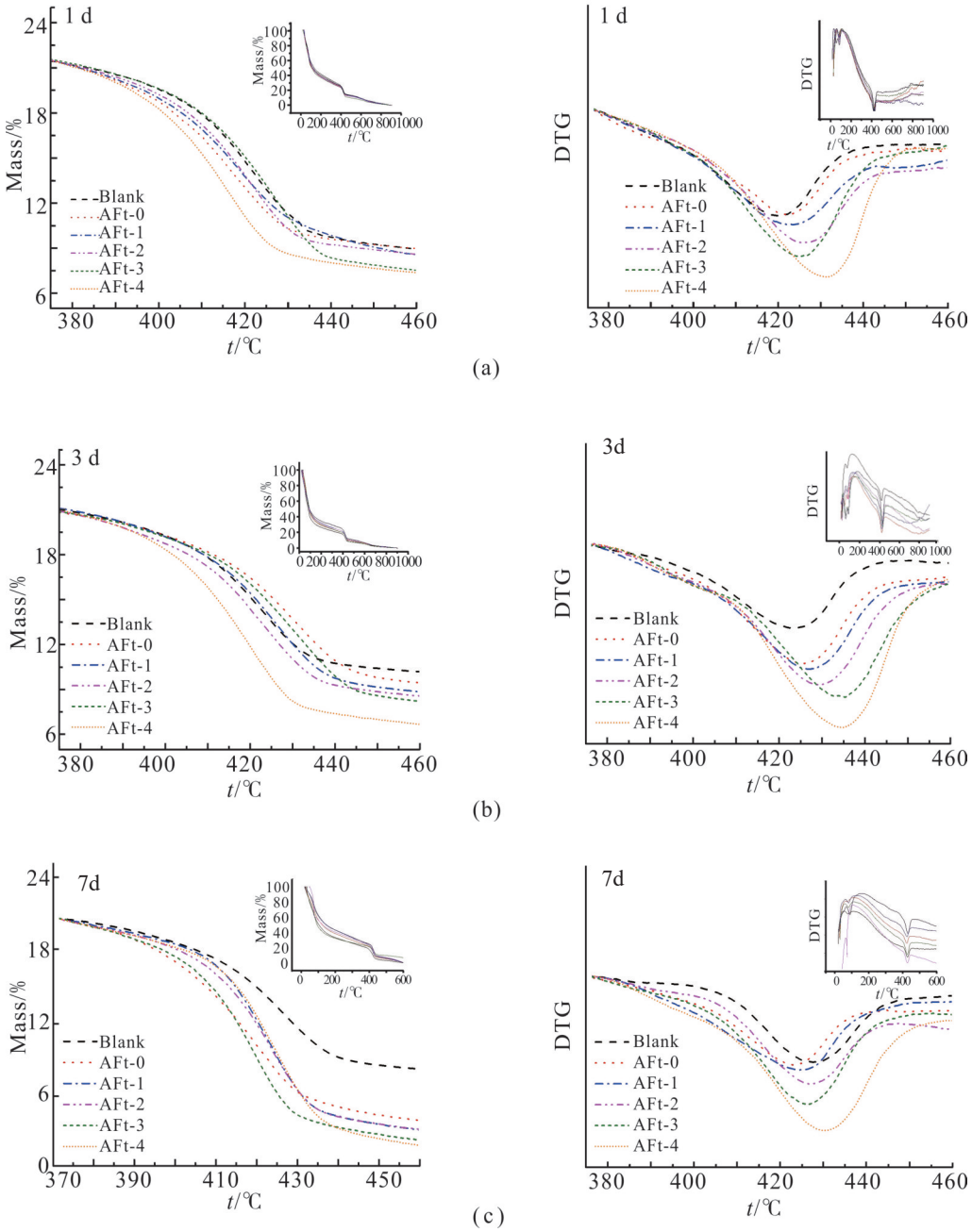


Fig. 9 Thermal analysis of the hydration of AFt-incorporated cement at (a) 1 d, (b) 3 d and (c) 7 d

Tab. 5 Analysis of thermal weight results

Sample	$w(Ca(OH_2))$/%			Unit heat absorption/(uV·s·mg^{-1})			Total mass loss/%		
	1 d	3 d	7 d	1 d	3 d	7 d	1 d	3 d	7 d
Blank	12.38	12.40	12.43	112.20	117.25	137.71	14.99	17.04	18.10
AFt-0	12.40	12.48	16.77	129.21	120.42	139.72	17.11	17.17	18.19
AFt-1	12.48	12.53	17.51	135.75	125.12	143.43	19.45	19.45	18.35
AFt-2	12.84	12.88	17.53	157.35	134.92	151.53	20.13	19.95	18.83
AFt-3	13.85	13.87	18.37	159.93	132.12	161.09	21.92	21.78	20.01
AFt-4	14.11	14.44	18.85	289.30	151.77	161.97	22.76	23.39	22.13

掺入系列AFts晶核后水泥浆体水化1 d，3 d和7 d的热分析图，Fig.9(a)中400 ℃时，空白水泥浆体水化1 d后的$Ca(OH)_2$失重峰最小，掺加AFt-4的水泥浆体的$Ca(OH)_2$失重峰最大，Fig.9(b)中也可以看出，掺加AFt-4后的水泥水化3 d产物中$Ca(OH)_2$吸热量明显大于另外5条曲线，表明掺入AFt-4后水泥浆体中$Ca(OH)_2$含量远大于不掺或掺入其他AFts晶核的，这也说明AFt-4对1 d和3 d水泥水化促进效果最佳。

从Tab.5中可以看出，1 d，3 d和7 d掺入AFt-4的水泥水化产物中氢氧化钙的含量均大于其他5种样品，分别达到了14.11%，14.44%和18.85%，且$Ca(OH)_2$含量排序为AFt-4＞AFt-3＞AFt-2＞AFt-1＞AFt-0＞空白；又因为氢氧化钙在400 ℃吸热分解，掺入AFt-4的样品在400 ℃时单位吸热量也大于其他5种样品，分别达到了289.30 uV·s/mg，151.77 uV·s/mg和161.97 uV·s/mg；从样品总失质量可以看出，系列AFts晶核的加入对水泥水化进程有着显著的促进作用，且AFt-4效果最为显著。

2.5 水化产物SEM分析

使用扫描电镜对掺硅烷改性聚羧酸减水剂制备的钙矾石1 d，3 d和7 d的水化产物进行微观结构扫描，结果如Fig.10所示。

Fig.10(a~c)为掺加AFt-0水泥硬化1 d，3 d和7 d的微观形貌图，Fig.10(d~f)为掺加AFt-4水泥硬化1 d，3 d和7 d的微观形貌图。Fig.10(a)与Fig.10(d)相比，水泥水化1 d后，掺加AFt-4试样长出许多CH晶体，与针状的AFts晶体相互交叉在一起，将水泥颗粒紧紧的连接在一起[14]；Fig.10(b)与Fig.10(e)相比，水化3 d后，掺加AFt-0也长出了许多CH晶体与针状的AFts晶体，掺加AFt-4长出了大面积的CH晶体与

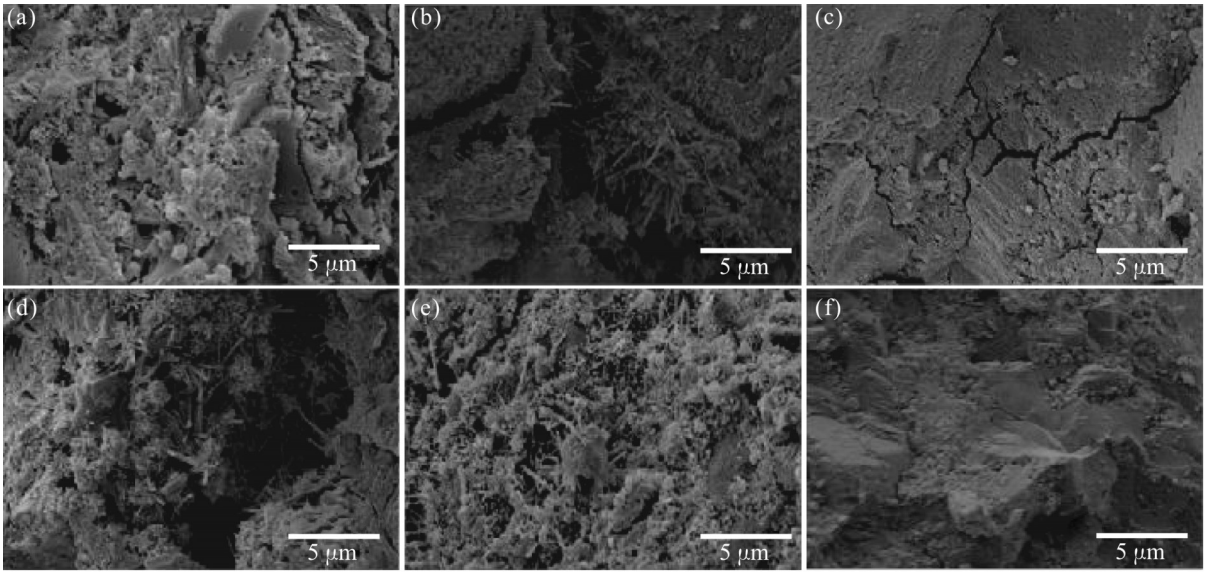


Fig. 10 SEM images of the hydration of cement pastes with AFt-0 and AFt-4 incorporation at 1 d, 3 d, and 7 d: (a) AFt-0 (1 d); (b) AFt-0 (3 d); (c) AFt-0 (7 d); (d) AFt-4 (1 d); (e) AFt-4 (3 d); (f) AFt-4 (7 d)

Tab. 6 Compressive strength of concrete

Sample	Compressive strength/MPa			Error limit/MPa			Ratio/%		
	1 d	3 d	7 d	1 d	3 d	7 d	1 d	3 d	7 d
AFt-0	67.2	72.3	76.3	1.5	0.5	1.2	100	100	100
AFt-1	71.2	74.6	78.4	2.1	1.5	2.5	105.95	103.18	102.75
AFt-2	73.5	76.3	79.3	1.5	0.5	1.2	103.23	102.28	101.15
AFt-3	76.2	78.9	82.1	2.2	1.7	0.3	113.39	109.13	107.60
AFt-4	79.4	82.2	85.2	0.8	1.3	0.8	118.15	113.7	111.67

note: the error limit of the strength results is 10%

针状AFts晶体,且水泥颗粒之间更加紧密;Fig.10(c)与Fig.10(f)相比,水化7 d后,掺加AFt-4后的水泥试块比掺加AFt-0的水泥试块整体结构均匀,且更加的紧密无空隙。根据以上扫描电镜图可以得出结论,AFt-4促进了水泥水化进程,提高了水泥水化产物的致密性,微观裂缝减少,从而能提高早期强度。

2.6　混凝土压缩强度

对比掺硅烷改性聚羧酸减水剂制备的钙矾石晶核的混凝土的早强性能,混凝土1 d,3 d及7 d压缩强度实验数据见Tab.6。

从Tab.6可以看出,相比于掺入AFt-0,掺入AFt-1,AFt-2,AFt-3和AFt-4的混凝土均具有更高的早期强度和压缩强度比,其中掺入AFt-4混凝土1 d,3 d及7 d压缩强度最高,其1 d压缩强度提升最快,从67.2 MPa提升至79.4 MPa,压缩强度比为118.15%,说明硅烷改性聚羧酸减水剂制备的AFt-4具有最优的早强性能。

3　结论

(1)采用硅烷偶联剂KH-570逐步取代AA,通过自由基聚合合成了不同硅烷含量的硅烷改性PCEs,GPC,^{1}H-NMR和FT-IR结果表明,合成的硅烷改性PCEs与目标结构具有较好的一致性。

(2)高碱性条件下,硅烷改性PCEs与钙矾石反应,形成Si—O—Si键,调控了AFts晶核的粒径和形貌,生成更小且更多的硅烷改性AFts晶核。在水泥水化初期1 d和3 d阶段,AFts晶核表现出优异的促进效果,通过加速CH和AFts晶体的形成,促使水泥颗粒之间更加紧密,微观裂缝减少,从而显著提高了水泥的早期性能。

(3)与未改性AFts相比,掺入硅烷改性AFts的混凝土具有更高的早期强度,尤其是AFt-4,掺入混凝土后,1 d压缩强度从67.2 MPa提升至79.4 MPa,提升幅度为118.15%。硅烷改性AFts能显著提升水泥混凝土的早期强度,为高性能混凝土的设计与应用提供了新思路。

参考文献:

[1] Yu X. Influence of early strength agent on the strength and water resistance of cement- desulfurized building gypsum composite cementitious system[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2174: 012056.

[2] 付华, 王鹏刚, 田硕, 等. 纳米C-S-H-PCE对免蒸养高强混凝土性能的影响[J]. 复合材料学报, 2023, 41(1): 335-349.
Fu H, Wang P G, Tian S, *et al*. Influence of nano C-S-H-PCE on the properties of steam- free high- strength concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 41(1): 335-349.

[3] Wen S Y, Li Y X, Yao G S, *et al*. Effect of calcium carbonate whiskers on the setting behavior, autogenous shrinkage, drying shrinkage, and micro- structure of cement paste[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59: 7028-7043.

[4] Deng X F, Li M G, Wang Y F, *et al*. Impact of ettringite seeding on hydration, strength and shrinkage of Na_2SO_4 activated slag[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 276: 111374.

[5] Luo R Y, Hu Y Y, He T H. Effect of CSH crystal nucleus on steam-free cured fly ash precast concrete components[J]. Journal of Renewable Materials, 2023, 11: 3485-3500.

[6] Guo A F, Sun Z H, Sathitsuksanoh N. Dispersion of sonicated sulfated cellulose nanocrystals and their effect on the mechanical properties of cement mortars[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2023, 35: 6.

[7] 李妤茜, 乔秀臣. 外部因素对钙矾石晶体结构及形貌的影响综述[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(1): 31-47.
Li Y X, Qiao X C. A review of the influence of external factors on the crystal structure and morphology of ettringite[J]. Journal of the Chinese Society of Silicate, 2023, 42(1): 31-47.

[8] 赵美丽, 王子明, 刘晓, 等. 聚羧酸减水剂结构改进与性能提升的聚合工艺优化[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(11): 93-103.
Zhao M L, Wang Z M, Liu X, *et al*. Optimization of polymerization process for the structural improvement and performance enhancement of polycarboxylate superplasticizers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(11): 93-103.

[9] Mao Q Y, Jie Z, Gui S, *et al*. Preparation and application of silane-modified polycarboxylate superplasticizer in concrete viscosity reduction[J]. Science of Advanced Materials, 2024, 16: 198-208.

[10] 唐芮枫, 崔素萍, 杨飞华, 等. 合成过程中聚羧酸共聚物用量对纳米C-S-H晶核成核及其早强作用的影响[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(9): 3128-3136.
Tang R F, Cui S P, Yang F H, *et al*. Effect of the amount of polycarboxylate copolymer on the nucleation of nano C- S- H crystals and its early-strength effect during the synthesis process [J]. Journal of the Chinese Society of Silicate, 2024, 43(9): 3128-3136.

[11] 钱珊珊, 陈烽, 彭苣影, 等. 不同吸附基团的减水剂对水泥浆体塑性黏度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(8): 85-95.
Qian S S, Chen F, Peng J Y, *et al*. Effect of different adsorption groups of water reducers on the plastic viscosity of cement paste

[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(8): 85-95.

[12] 郭童新. 有机硅烷改性聚羧酸减水剂的合成及性能研究[D]. 济南: 山东交通学院, 2023.
Guo T X. Synthesis and performance study of silane-modified polycarboxylate superplasticizers[D]. Jinan: Shandong Jiaotong University, 2023.

[13] He Y, Douglas H R, Liu S H. Synthesis and dispersing properties of organosilane-modified superplasticiser in cement-silica fume composite binder[J]. Advances in Cement Research, 2022, 34: 139-150.

[14] 王学川, 钱珊珊, 王子明, 等. 硅烷减水剂对水化硅酸钙晶核粒径调控[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2818-2825.
Wang X C, Qian S S, Wang Z M, *et al*. Regulation of calcium silicate hydrate crystal nucleus size by silane superplasticizers[J]. Journal of Silicate Materials, 2022, 50(11): 2818-2825.

[15] Chen S, Ge Z, Ting S H, *et al*. Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite[J]. Construction and Building Materials, 2016, 112: 261-266.

[16] 张金山, 姚燕, 叶家元, 等. 外加剂对钙矾石形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 602-609.
Zhang J S, Yao Y, Ye J Y, *et al*. Influence of additives on the morphology of ettringite[J]. Journal of Silicate Materials, 2019, 47(5): 602-609.

[17] 张新轩, 佟钰, 丁向群. 溶液法合成纳米钙矾石的水泥晶种效应研究[J]. 辽宁化工, 2024, 53(6): 915-918.
Zhang X X, Tong Y, Ding X Q, *et al*. Study on the cement crystal seed effect of nano-calcium aluminate synthesized by solution method[J]. Liaoning Chemical Industry, 2024, 53(6): 915-918.

[18] Li X, Cao M L. Recent developments on the effects of micro- and nano-limestone on the hydration process, products, and kinetics of cement[J]. Materials, 2024, 17: 2133.

[19] Arthur H. Effects of SCMs on cement hydration products[J]. International Cement Review, 2023, 1: 56-58.

Effect of Silane-Modified Ettringite Crystallizes on Cement Hydration and Compressive Strength

Shanshan Qian[1], Feng Chen[1], Jinying Peng[1], Xiao Liu[2], Ling Wang[3], Yan Yao[3]

(*1. Anhui Conch Material Technology Co., Ltd, Wuhu 241000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Nonmetallic Excellence and Innovation Center for Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100124, China*)

ABSTRACT: Isoprenyl polyoxyethylene ether (TPEG), acrylic acid (AA), and silane coupling agent KH-570 were used as main raw materials to synthesize a series of silane-modified polycarboxylate superplasticizers (PCEs), which were then used as dispersing agents to prepare a series of modified ettringite (AFts) crystal nuclei. The synthesized silane-modified PCEs were characterized by gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (IR), and proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR). The results show that the synthesized silane-modified PCEs are in good structural agreement with the target chemical structure. The particle size, structure, and morphology of the AFts were characterized by dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The results reveal that after adding the silane-modified PCEs, the morphology of the AFts crystal nuclei changes from fibrous to fine needle-like, with significantly reduced particle size and increased quantity. Studies on the cement hydration products, the results of thermal properties, morphology, and concrete compressive strength show that the AFts crystals modified with silane-modified PCEs accelerate the formation of CH and AFts crystals, promoting a closer bond between cement particles and reducing micro-cracks, which significantly improve the early compressive strength of concrete. In particular, the concrete containing AFt-4 shows the highest compressive strength, with the 1 d compressive strength increasing from 67.2 MPa to 79.4 MPa, an improvement of 118.15%.

Keywords: silane-modified polycarboxylate superplasticizer; ettringite crystal nuclei; particle size; morphology; early strength