

油酸改性三乙醇胺对水泥性能的影响研究

李小慢^{*}, 李航宇, 李星宇, 丁向群

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

摘要:目的:为了研究改性三乙醇胺(TEA)对普通硅酸盐水泥性能的影响。方法:利用油酸改性三乙醇胺,合成油酸三乙醇胺盐(Y-TEA)。测试水泥凝结时间、净浆流动度、砂浆强度、砂浆抗蚀系数、砂浆电通量、通过 XRD 测试分析水化产物。结果:Y-TEA 加快了水泥的凝结时间、降低了水泥净浆流动度、增大了水泥砂浆各龄期强度,改善了 TEA 对水泥后期的不利影响,增大了水泥砂浆的抗蚀性能和抗渗性能。在最佳掺量 0.02% 时,水泥初凝、终凝时间分别加快了 12.0%、11.1%,净浆流动度降低了 10.1%,3d、7d、28d 水泥胶砂抗折、抗压强度分别提高了 15.4%、11.2%、16.2%、15.4%、11.2%、16.2%,水泥砂浆 28d、120d 抗蚀系数分别提高了 11.2%、11.1%,电通量降低了 9.8%;XRD 测试分析发现 Y-TEA 能加速水泥的水化过程,生成更多的水化产物,使水泥内部结构更加致密。结论:改性三乙醇胺在一定掺量下能够有效促进水泥砂浆强度的发展,改善 TEA 对水泥后期强度的不利影响,并提高了水泥砂浆的抗蚀性能和抗渗性能。

关键词:水泥;改性三乙醇胺;强度;抗蚀性能;抗渗性能

DOI:10.48014/pcms.20230523001

引用格式:李小慢,李航宇,李星宇,等.油酸改性三乙醇胺对水泥性能的影响研究[J].中国材料科学进展,2023,2(3):50-56.

0 引言

三乙醇胺(TEA)作为水泥混凝土中的一种常用外加剂组分,它在增强水泥混凝土强度、改变混凝土凝结时间等方面具有显著的作用^[1]。三乙醇胺被广泛使用,因为它可以对 C₃A 的水化起到很好的促进作用,可以对水泥的早期强度进行有效的提升,但与此同时,它还会阻碍 C₃S 的水化^[2],对水泥后期强度的发展不利^[3,4],还会使试件的抗折强度下降,对其进行改性引起广大学者的关注。三乙醇胺结构中含有一个碱性的叔胺氮原子,三个羟基,它通过对羟基进行酯化,在其中引入羰基等基团,也能与酸发生反应,形成盐类,从而引入有关基团产生不同的改性效果。有研究表明,利用辛酸、

月桂酸等对三乙醇胺进行改性后,均能不同程度改善三乙醇胺对水泥后期强度的不利影响^[5,6]。Yang 等^[7]研究发现,与 TEA 相比,盐酸三乙醇胺(TEA·HCl)对水泥砂浆的促凝和早强的影响效果并没有显示出显著的差别,所取的掺量为 0.02% 时,促凝和早强作用效果最佳,与 TEA 所取掺量较为接近。彭康等^[8]对三乙醇胺进行改性,由三乙醇胺经酯化制得马来酸三乙醇胺(MT),MT 在适宜掺量 0.02% 下增大了水泥各龄期的抗压强度,同时缩短了水泥的凝结时间。张健利等^[9]用醋酸改性三乙醇胺制取醋酸三乙醇胺(YGA),通过试验发现 YGA 促进了各个龄期强度的发展。王彬等^[10]用马来酸酐对三乙醇胺进行盐化,对水泥具有一定的增强作用。张迎等^[11]用有机脂肪酸改性三乙醇胺能明显

^{*} 通讯作者 Corresponding author: 李小慢,1932211729@qq.com

收稿日期:2023-05-24; 录用日期:2023-06-08; 发表日期:2023-09-28

基金项目:国家自然科学基金项目(52108235)资助

提高水泥助磨效果,并使其比表面增加,并可改善水泥的粒径,使水泥在 3d 和 28d 的抗压强度有不同程度的提高。

综上所述,关于改性三乙醇胺对水泥性能的影响已有众多的研究,但其针对水泥耐久性能如抗蚀性、抗渗性的研究较少。油酸是一种不饱和脂肪酸,可以通过它的酸性来与三乙醇胺进行盐化反应,从而在三乙醇胺中引入羧基等基团。因此,本研究利用油酸对三乙醇胺进行改性,同时,还对其在水泥中的物理力学性能和耐久性能的影响展开了研究,为改善水泥混凝土的综合性能奠定了实验基础。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

水泥:本研究选用本溪山水水泥厂生产的普通硅酸盐水泥(P·O 42.5),

砂:本研究选用细度模数为 2.5 的普通河砂。

水:本研究所用的水为水温 $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水和城市自来水。

三乙醇胺(TEA):选用由广州市锦源化学有限公司生产的 TEA,分析纯。

油酸:分析纯,广州市锦源化学有限公司。

1.2 试验方法

(1)油酸改性三乙醇胺(Y-TEA)的制备:室温下,在 600ml 烧杯中,加水制备一定浓度的三乙醇胺溶液后,缓慢加入油酸(三乙醇胺:油酸:水摩尔比为 0.1:0.11:10),高速(3000r/min)搅拌反应至 1h,得到 Y-TEA。

(2)凝结时间:按照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)。

(3)流动度:按照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2000)。

(4)砂浆强度:按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB 17671—2021)标准。

(5)砂浆抗蚀系数:参考相关文献^[12],结合《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)及《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》(GB/T 749—2008)标准进行试验。

(6)砂浆电通量:参考相关文献^[13],根据《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)和《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)进行试验。

(7)微观分析:利用 X 射线衍射仪(DX-2000 型)分析具有代表性的水泥砂浆硬化试样的水化产物。

2 结果与讨论

2.1 Y-TEA 对水泥物理力学性能的影响

2.1.1 凝结时间

TEA 和 Y-TEA 对水泥初凝时间和终凝时间的影响如图 1(a)和(b)所示。由图可见,当 TEA 掺量小于 0.02%时,随着掺量的增加,初凝时间减少。在超过 0.02%的时候,初凝时间会逐渐增加,且对终凝时间的影响规律与初凝相似,当掺量为 0.02%时,出现了拐点。掺加 Y-TEA,在各个掺量下,初凝时间也有一定程度的缩短;TEA 和 Y-TEA 对终凝时间的影响规律类似,在 0.02%掺量下凝结时间缩短最明显。另外在图中可见,TEA 对凝结时间的缩短程度小于 Y-TEA,是由于 Y-TEA 的羧基等极性基团在水泥颗粒的表面产生了吸附,降低了水泥颗粒间的引力作用,水泥颗粒的亲水性得到提高,让水泥与水的接触更加充分,使水泥的水化过程加速,从而对水泥的凝结有一定的促进作用。

2.1.2 净浆流动度

TEA 和 Y-TEA 对水泥净浆流动度的影响如图 2 所示。由图可以发现,掺加 TEA 和 Y-TEA 都使水泥净浆流动度有所降低,并且具有相似的影响规律。当 Y-TEA 掺量为 0.02%时,水泥净浆流动度为 116mm,流动度较空白组降低了 10.1%。Y-TEA 的加入,在掺量范围内流动度总体较 TEA 低,是由于 Y-TEA 增大了水泥颗粒的亲水性,从而使浆体水化加快而粘稠,因此出现流动度总体低于 TEA。

2.1.3 胶砂强度

TEA 及 Y-TEA 对水泥胶砂强度的影响如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,随着 TEA 用量的增大,3d 和 7d 的水泥胶砂抗折强度表现出了先升高后降

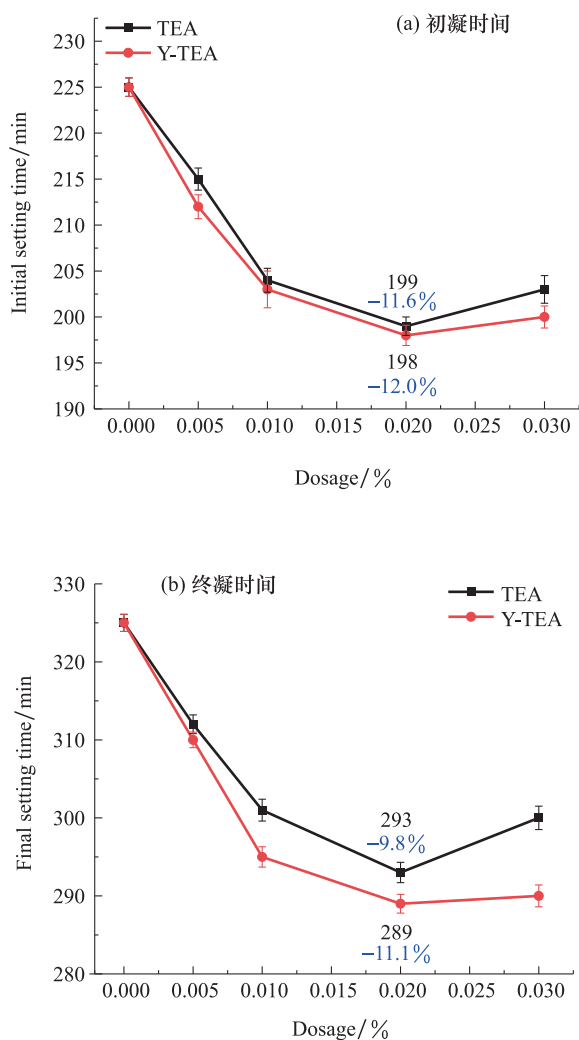


图 1 TEA 和 Y-TEA 对水泥凝结时间的影响

Fig. 1 Effect of TEA and Y-TEA on cement setting time

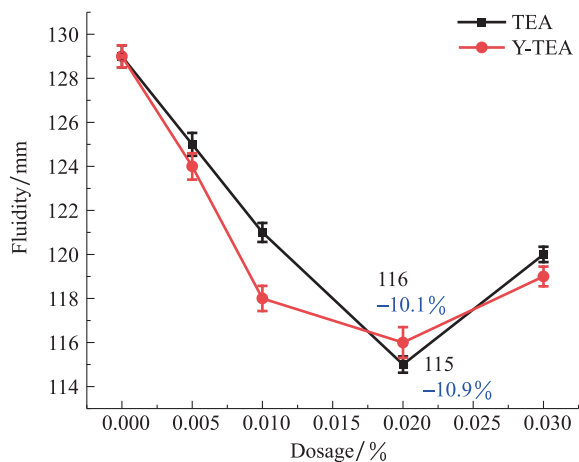


图 2 TEA 和 Y-TEA 对水泥净浆流动度的影响

Fig. 2 Effect of TEA and Y-TEA on cement paste fluidity

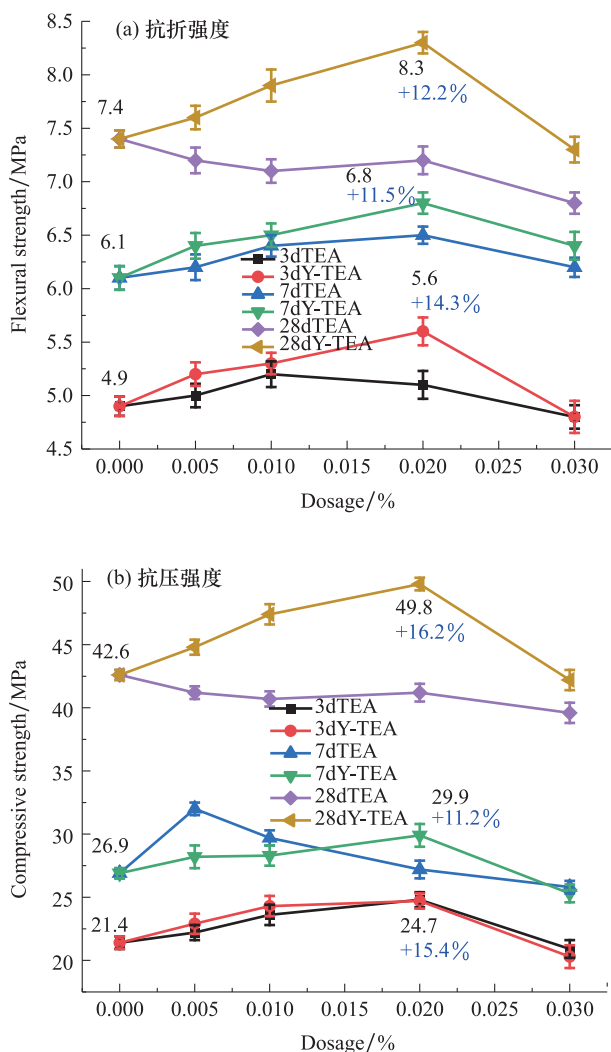


图 3 TEA 和 Y-TEA 对水泥胶砂强度的影响

Fig. 3 Effect of TEA and Y-TEA on the strength of cement mortar

低的趋势,在达到 0.03% 的掺量时,3d 的抗折强度低于空白样,且在掺量范围内 28d 的抗折强度都低于空白样,这说明 TEA 的加入不利于 28d 抗折强度的发展。加入 Y-TEA 后,3d、7d 和 28d 的抗折强度具有相似的变化规律。当 Y-TEA 的掺入量为 0.02% 时,其对各个龄期的抗折强度都有一定的提高作用,3d、7d 和 28d 的抗折强度比空白试件分别提高了 14.3%、11.5% 和 12.2%。

由图 3(b)可见掺加 TEA 后,3d 抗压强度在各个掺量下都有所提高。这是由于 TEA 可以加速 C_3A 的水化过程,使水化产物钙矾石 (AFt) 的生成速率加快,因此水泥的早期强度有一定的提高^[14]。随着水泥继续水化硬化到 28d 龄期,TEA 开始对水

泥胶砂抗压强度产生不利影响,对后期 28d 水泥胶砂抗压强度的发展产生了副作用,在掺量范围内都使水泥胶砂抗压强度低于空白组,不利于 28d 抗压强度的发展。是因为 TEA 能与水泥中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子发生络合反应,其络合反应会使水泥中的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子浓度降低,促进 C_3A 的水化作用,促进了钙矾石的形成,加速了浆体的凝固和硬化,并显著地提高了水泥砂浆的早期强度;TEA 会与 Ca^{2+} 形成络合物,抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的生长,从而延缓了 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的水化作用,因而削弱了后期强度的发展^[15,16]。掺加 Y-TEA 后,水泥胶砂抗压强度在各个龄期内都呈先提高后降低的规律。当 Y-TEA 掺量为 0.02% 时,达到最佳值,对水泥胶砂抗压强度的影响最大,此掺量下,3d、7d、28d 水泥胶砂抗压强度较空白组分别具有 15.4%、11.2%、16.2% 的增幅,改善了 TEA 对水泥后期强度不利的影响。有研究表明,在水泥开始水化时,水泥中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子与 Y-TEA 中的羧基等活性基团发生络合反应,从而加速了 C_4AF 和 C_3A 的溶出与水化过程;在合成的 Y-TEA 中,存在着甲基和增长的碳链,分子量增大,它提供了比 TEA 更大的空间位阻,从而一定程度上阻碍了水化产物对 Y-TEA 产生的吸附作用,但在石膏被消耗结束之后,Y-TEA 仍然能够络合 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 而加速 C_4AF 和 C_3A 的水化,从而浆体结构的强度与密实度有所提高^[17],使后期强度得到一定改善。

2.2 抗蚀系数

TEA 和 Y-TEA 对水泥砂浆 28d 龄期和 120d 龄期抗蚀系数影响分别如图 4(a)、4(b) 所示。由图 4(a) 可见,掺加 TEA 和 Y-TEA 后,对 28d 龄期抗蚀系数的影响都呈先提升后降低的规律。掺加 TEA,在 0.01% 掺量时抗蚀系数达到最大值,在大于 0.01% 掺量时抗蚀系数开始下降;掺加 Y-TEA,到 0.02% 掺量时抗蚀系数提高最明显,相比于空白组的抗蚀系数增长率为 11.2%。由 4(b) 可见,120d 龄期中,TEA 和 Y-TEA 的掺入,抗蚀系数随掺量的提高也呈先增大后减小的规律。掺加 Y-TEA 时,120d 抗蚀系数在 0.02% 掺量下提高效果最好,抗蚀系数为 1.29,相对于空白组提高了 11.1%。

由图 4 可见,各龄期抗蚀系数有所提高,是由于

水泥胶砂中的一些固相成分会与硫酸盐反应,在此过程中,水化产物的体积会有不同程度的增大,并将砂浆结构内部的孔隙充填,从而使其结构变得更紧密^[18]。

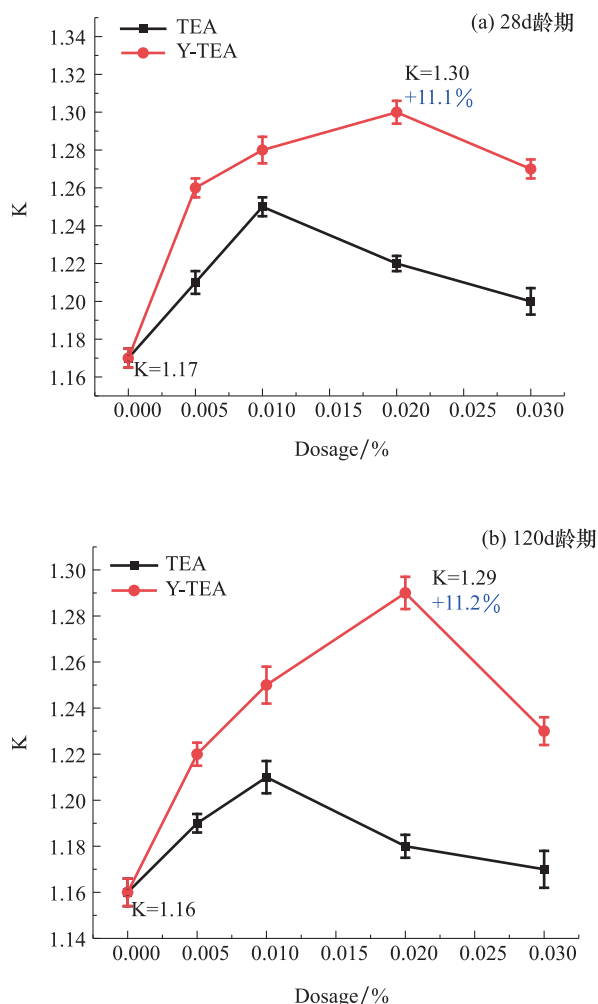


图 4 TEA 和 Y-TEA 对水泥砂浆不同龄期抗蚀系数的影响
 Fig. 4 Effect of TEA and Y-TEA on the corrosion resistance coefficient of cement mortar at different ages

2.3 抗渗性能

不同 TEA 和 Y-TEA 掺量下的电通量值如图 5 所示。由图 5 可以看出,掺加 TEA 后,减弱了水泥砂浆对抗氯离子的渗透作用,随着掺量的增加,削弱效果也会变得更加显著,氯离子的渗透作用越来越大,使电通量增大,电通量在 0.03% 掺量时比空白掺量的 4809C 增大了 12.9%。加入 Y-TEA 电通量都有所下降,当掺量达到 0.02% 时,电通量与空白掺量的 4809C 相比,电通量下降最明显,降低

了 9.8%, 且随着掺量的继续增大, 电通量减小程度缓慢降低。由于掺加 Y-TEA 后, 促进了水泥的水化, 密实了水泥内部结构, 从而使氯离子的透过能力减弱, 使电通量减小。

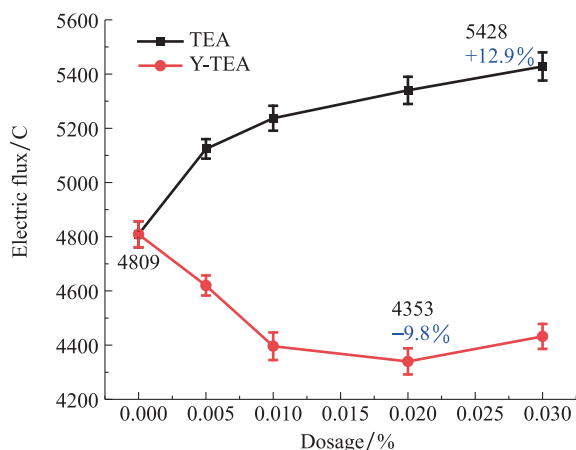


图 5 不同 TEA 和 Y-TEA 掺量下的电通量值

Fig. 5 Electric flux value under different dosages of TEA and Y-TEA

2.4 X 射线衍射分析

图 6 为未掺加 TEA 或 Y-TEA、0.02% TEA 和 0.02% Y-TEA 硬化试样的 3d 及 28d 的 XRD 图谱。由图 6(a) 可见, 未掺加 TEA 或 Y-TEA 时, 水泥水化 3d 的产物中钙矾石 (AFt) 衍射峰较掺加 Y-TEA 后产物中的钙矾石 (AFt) 衍射峰弱, 而掺加 Y-TEA 后产物中的钙矾石 (AFt) 衍射峰明显增强, 说明 Y-TEA 可以有效地提升水泥的早期水化反应, 还可以加快水化产物钙矾石 (AFt) 的生成, 对改善水泥的早期强度有利^[19]。在加入 0.02% TEA 的试样中, 水化产物钙矾石 (AFt) 具有最强的衍射峰, 较空白样和 Y-TEA 样产生了大量的钙矾石, 这与其早期强度明显提高相关。从图 6(b) 可以看出, 在水化 28d 后, 加入 0.02% Y-TEA 后, 与加入空白样品及加入 0.02% TEA 后的水泥样相比, C_3S 、 C_2S 衍射峰显著减弱, 这表明在加入 Y-TEA 后, 在水泥水化后期, C_3S 、 C_2S 的水化得到促进, 水化更完全, 可以产生更多的水化产物, 对结构的致密性有利, 从而提高了水泥砂浆的强度和抗蚀系数, 以及减少氯离子的渗透降低了电通量。

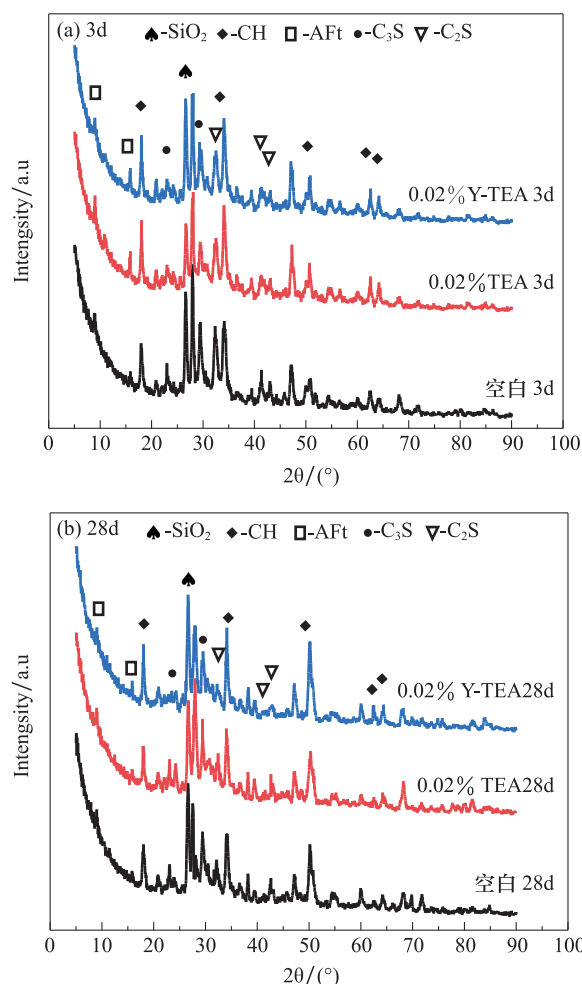


图 6 试样 3d、28d XRD 图

Fig. 6 3d, 28d XRD of the sample

3 结论

(1) Y-TEA 加快了水泥的凝结时间, 降低了水泥的净浆流动度, 促进了水泥砂浆各个龄期强度的发展。在 0.02% 掺量下, 其效果最显著, 水泥的初凝和终凝时间分别减少了 12.0% 和 11.1%, 流动度有 10.1% 的降幅, 水泥胶砂的 3d、7d、28d 抗折强度和抗压强度分别增加了 14.3%、11.5%、12.2%、15.4%、11.2%、16.2%, 且改善了 TEA 对水泥后期强度的不利影响。

(2) 当 Y-TEA 掺量为 0.02% 时, 对水泥砂浆抗蚀、抗渗性能具有较好的促进作用。0.02% 掺量下 28d、120d 抗蚀系数分别提高了 11.2%、11.1%, 改善了水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀性, 且电通量降低了 9.8%, 提高了水泥砂浆的抗氯离子渗透性。

(3)Y-TEA 的掺入可以加速水泥的水化作用,生成更多的水化产物密实水泥内部结构,从而能够提高水泥砂浆的强度,并改善了其抗蚀性能、抗渗性能。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] 孙册,王启宝,王栋民,等.三乙醇胺对硅酸盐水泥早期水化的影响[J].混凝土,2021(06):64-66+72.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2021.06.014>
- [2] 史懿,龙广成,贺炯煌,等.三乙醇胺对水泥-粉煤灰体系水化进程与强度的影响机制[J].硅酸盐通报,2020,39(04):1077-1084.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.04.010>
- [3] Marie Jachiet. Influence of triethanolamine on cement pastes at early age of hydration[J]. Advances in Cement Research,2018,30(4):159-171.
<https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00041>
- [4] 叶飞,何彪,田崇明,等.三乙醇胺早强剂研究进展及在隧道工程中的应用展望[J].现代隧道技术,2021,58(04):67-78.
<https://doi.org/10.13807/j.cnki.mtt.2021.04.008>
- [5] 吉旭平,蒋亚清,张风臣,等.马来酸三乙醇胺酯对水泥水化的影响[J].硅酸盐通报,2020,39(12):3770-3774.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2020.12.004>
- [6] Ramachandran V S. Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate[J]. Cement and Concrete Research,1973,3(1):41-54.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(73\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(73)90060-4)
- [7] Xiaojie Yang, Jiasen Liu, Haoxin Li, et al. Effect of triethanolamine hydrochloride on the performance of cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2019,200:218-225.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.124>
- [8] 彭康,黄从运,杜颖,等.改性三乙醇胺高分子助磨剂对水泥水化的影响研究[J].硅酸盐通报,2016,35(12):4201-4206.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2016.12.050>
- [9] 张建利,张长森,冯桢哲,等.一元有机酸盐化三乙醇胺水泥助磨剂的研究[J].硅酸盐通报,2017,36(05):1706-1712.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2017.05.042>
- [10] 王彬,郑强,王升平,等.改性三乙醇胺化合物的合成及其对水泥助磨性能的影响[J].硅酸盐通报,2009,28(06):1235-1240.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2009.06.014>
- [11] 张迎,吴其胜.官能团基质三乙醇胺水泥助磨剂的制备与研究[J].硅酸盐通报,2013,32(12):2604-2610.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2013.12.030>
- [12] 王复生,孙瑞莲,朱元娜.大掺量矿渣水泥抗硫酸盐侵蚀性能测试方法研究[J].建筑材料学报,2009,12(04):466-469.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2009.04.019>
- [13] 刘荣浩,张勤,张正,等.纤维增强高性能水泥基复合材料抗氯离子侵蚀性能试验研究[J].混凝土,2021(05):46-50.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2021.05.011>
- [14] 王成启,刘思楠,谷坤鹏.新型早强剂复合配制技术的试验研究[J].新型建筑材料,2016,43(11):87-89.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-702X.2016.11.022>
- [15] Ellis Gartner, David Myers. Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(6):1521-1530.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03934.x>
- [16] 陈峭卉,杨军,陈应钦.新型水泥助磨剂的作用及机理研究[J].新型建筑材料,2006(06):47-49.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-702X.2006.06.016>
- [17] 张长森,张建利,冯桢哲,等.盐化三乙醇胺对水泥粉磨效率及性能的影响[J].硅酸盐通报,2017,36(12):4020-4026.
<https://doi.org/10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2017.12.011>
- [18] 赵明,王怀义.混凝土在硫酸盐侵蚀及冻融环境下的耐久性试验研究[J].粉煤灰,2014,26(03):29-32.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-046X.2014.03.012>
- [19] 彭康.改性醇胺的制备及其对水泥性能影响的研究[D].武汉:武汉理工大学,2017.

Study on the Effect of Oleic Acid Modified Triethanolamine on Cement Performance

LI Xiaoman^{*}, LI Hangyu, LI Xingyu, DING Xiangqun

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Objective: In order to study the effect of modified triethanolamine (TEA) on the properties of common silicate cement. Methods: Oleic acid was used to modify triethanolamine to synthesize oleic acid triethanolamine salt (Y-TEA). Cement setting time, net slurry flow, mortar strength, mortar corrosion resistance coefficient, mortar electric flux were tested, and hydration products were analysed by XRD test. Results: Y-TEA accelerates the setting time of cement, reduces the net cement flow, increases the strength of cement mortar at all ages, improves the adverse effect of TEA on cement at the later stage, and increases the corrosion resistance and seepage resistance of cement mortar. At the optimal dosage of 0.02%, the initial and final setting time of cement was accelerated by 12.0% and 11.1% respectively, the net slurry flow was reduced by 10.1%, the flexural and compressive strengths of cementitious mortar at 3d, 7d and 28d were increased by 15.4%, 11.2%, 16.2%, 15.4%, 11.2% and 16.2% respectively, and the corrosion resistance coefficients of cementitious mortar at 28d and 120d increased by 11.2% and 11.1%, respectively, and the electric flux decreased by 9.8%; XRD test analysis found that Y-TEA could accelerate the cement hydration, produce more hydration products and compact the internal structure of cement. Conclusion: Modified triethanolamine can effectively promote the development of cement mortar strength under a certain dosage, improve the adverse effect of TEA on the late strength of cement, and improve the corrosion resistance and seepage resistance of cement mortar.

Keywords: Cement; modified triethanolamine; strength; corrosion resistance; impermeability performance

DOI: 10.48014/pcms.20230523001

Citation: LI Xiaoman, LI Hangyu, LI Xingyu, et al. Study on the effect of oleic acid modified triethanolamine on cement performance [J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(3): 50-56.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

