

Wpływ różnych dodatków polimeru butadienowo-styrenowego PBS na hydratację krzemianu trójwapieniowego

Effect of different dosages of SBR latex on the hydration of tricalcium silicate

Słowa kluczowe: polimer butadienowo-styrenowy; krzemian trójwapieniowy (C_3S); hydratacja, wodorotlenek wapnia ($Ca(OH)_2$); uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H); ciepło hydratacji

Key words: styrene-butadiene rubber latex; tricalcium silicate (C_3S); hydration; calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$); calcium silicate hydrates (C-S-H); heat of hydration

1. Wprowadzenie

Kopolimery styrenowo – butadienowe (SBR) w postaci lateksów jak również proszków są szeroko stosowane do zapraw cementowych i betonów. Ich wpływ na hydratację jest ogólnie znany, jednak dotychczasowe badania dotyczyły głównie właściwości mechanicznych, a nie hydratacji. Prace na temat wpływu SBR na hydratację cementu pokazały, że zarówno lateks jak i proszek PBS mogą nie tylko przyspieszać krystalizację ettringitu (AFt), ale i spowalniać powstawanie fazy C-S-H. Ponadto lateks SBR może powodować wzrost trwałości faz AFt (1), hamować powstawanie C_4AH_{13} i w tym samym czasie znacznie zmniejszać stopień polimeryzacji anionów $[SiO_4]^{4-}$ (2). Z drugiej strony, polimer PBS zmniejsza zawartość $Ca(OH)_2$ (1,2,3), wydłuża okres indukcji, zmniejszając tym samym ciepło wydzielone podczas pierwszych 3 dni hydratacji (4).

Do dnia dzisiejszego mechanizm wpływu polimerów na materiały cementowe nie został w pełni wyjaśniony. W celu określenia wpływu polimerów na hydratację cementu i ich funkcje w materiałach cementowych, zaczęto badać wpływ polimerów na hydratację poszczególnych faz klinkierowych i otrzymano wartościowe wyniki (5-11). Przykładowo, hydroksyetylometyloceluloza (HMC) nie wpływa na energię aktywacji w okresie wzrostu szybkości procesu hydratacji C_3S , ale hamuje powstawanie regularnych hydrogratów $C_3(A,F)H_6$ podczas hydratacji C_4AF (5). Hydroksypropylo-metyloceluloza (HMC) opóźnia szybkości reakcji hydratacji C_3S (6). Cząstki kopolimer (octan winylu) - etylen (KOWE) mogą być zaadsorbowane na powierzchni hydratyzującego C_3S i powodować zmiany w stosunku Ca/Si w C-S-H. W tym samym czasie jony CH_3COO^- pomiędzy warstwami C-S-H, powodują zwiększenie odległości pomiędzy nimi (6, 7). Opublikowano również pracę, w której stwierdzono, że glikol polietylenowy może powodować wzrost odległości pomiędzy warstwami C-S-H (8). Ridi stwierdził,

1. Introduction

SBR latex and powder are widely used in cement mortar and concrete, and they have an obvious effect on cement hydration, but hitherto, most studies have been focused on mechanical properties rather than on hydration. A few reports on the effect of SBR on cement hydration have shown that, both SBR latex and powder could not only accelerate the formation of ettringite (AFt), but also prolong the formation of C-S-H, and furthermore, the SBR latex could increase the stability of AFt (1), restrain the formation of C_4AH_{13} , and at the same time, depress the the polymerization of $[SiO_4]^{4-}$ significantly (2). On the other hand, SBR latex decreased the content of $Ca(OH)_2$ (1,2,3), increased the induction period, and at the same time decreased the total heat output within 3 days (4).

By now, the modification mechanism of polymer in cement-based materials is still not fully elucidated. In order to clarify the effect of polymers on cement hydration and thus their functions in cement-based materials, scientists started to study the influence of polymer on the hydration of pure cement phase and reported some valuable results (5-11). For example, methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) did not alter the activation energy for the acceleration period of C_3S hydration obviously, but inhibited the formation of the cubic hydrogarnet $C_3(A,F)H_6$ during C_4AF hydration (5). Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) was capable of retarding the C_3S hydration (6). EVA particles could be adsorbed on the surface of hydrating C_3S and change the Ca/Si ratio of C-S-H, at the same time, the CH_3COO^- was located between the layers of C-S-H and increased the space between them (6, 7). There has been also a report published which shows, that polyethylene glycol (PEG) could increase the space between C-S-H layers (8). Ridi reported that MHEC has a slightly retardant effect on C_2S hydration (5). Recently, EVA was published to be able to slow down C_3A hydration (9), increasing the stability of AFm and delay the transformation

że HMC nieznacznie opóźnia hydratację C_2S (5). Ostatnio opublikowane badania dowodzą, że KOWE może spowalniać hydratację C_3A (9), zwiększać trwałość AFm i opóźniać powstawanie C_3AH_6 w wyniku przemiany fazy AFm (10). Taki sam wpływ zaobserwowano w przypadku dodatku hydroksyetylometylocelulozy (HME) podczas wczesnego okresu hydratacji C_3A (5). Dodatkowo stwierdzono, że etery celulozy (EC) mogą być adsorbowane na hydratych glinianów wapnia, ale nie na AFt (11).

Ostatnie badania dowodzą, że obecność lateksu PBS podczas pierwszych 3 dni hydratacji C_3S może powodować powstawanie błonek w hydratyzującym zaczynie, zmieniać morfologię oraz stosunek Ca/Si w fazie C-S-H (12). Do tej pory nie ma jednak badań na temat wpływu różnych ilości dodatku polimeru PBS na hydratację C_3S . W celu zrozumienia tego problemu, przeprowadzono badania zaprezentowane w niniejszej pracy. Skupiono się głównie na stopniu przereagowania C_3S i morfologii fazy C-S-H.

2. Eksperyment

2.1. Przygotowanie C_3S

C_3S syntetyzowano przez kilkukrotne prażenie analitycznych odczynników węglanu wapnia i dwutlenku krzemu w 1500°C przez 3 godziny, aż do zawartości wolnego wapnia mniejszej niż 1%. Otrzymany C_3S zmielono. Moda średnicy ziaren C_3S wynosiła $22\ \mu\text{m}$, a mediana była równa $16\ \mu\text{m}$. Rozkład wielkości ziaren zaprezentowano na rysunku 1.

2.2. Przygotowanie zaczynów C_3S

Lateks PBS, o właściwościach przedstawionych w Tabelicy 1, zmieszano z wodą dejonizowaną, a następnie z C_3S , tak aby stosunek PBS do C_3S [m_p/m_c] wynosił kolejno 5%, 10%, 15%, 20% masowych, a stosunek wody [włączając wodę w polimerze PBS] do C_3S był równy 0,4. Zaczyny hydratyzowały w 20°C i wilgotności względnej 90% odpowiednio przez 12 godzin, 1 dzień, 3 dni, 7 dni i 28 dni. Zewnętrzne warstwy próbek (ponad 1 mm) zostały usunięte, po czym próbki rozkruszono na kawałki i przechowywano w alkoholu w celu zatrzymania hydratacji. Przed analizami rentgenowskimi, próbki wyjęto z alkoholu i umieszczono w suszarce próżniowej. Po wysuszeniu zmielono je uzyskując proszek. Badania, za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przeprowadzono bezpośrednio po upływie założonych czasów dojrzewania, na przełamach bez stosowania jakiegokolwiek obróbki.

2.3. Metody

Krzywą kalorymetryczną uzyskano za pomocą izotermicznego kalorymetru TAM Air 08.

Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymano za pomocą dyfraktometru Rigaku D/max 2550, wyposażonego w monochromator grafitowy i lampę miedziową o napięciu 40 kV i natężeniu prądu 100mA. Badania przeprowadzono w następujących zakresach 2θ : 17° – 19° i 31° – $33,5^\circ$. Wielkość kroku wynosiła $0,02^\circ$, a czas zliczenia był równy 4 sekundy.

from AFm to C_3AH_6 (10). The same influence of MHEC on C_3A was observed in the early hydration period (5). Additionally, cellulose ethers (CE) could be adsorbed on the calcium aluminate hydrate, but not on AFt (11).

Recently, the author reported that SBR latex could form film in the hydrating C_3S paste and change the morphology and Ca/Si ratio of C-S-H, within 3 days (12). But up to now, there is no research on the effect of different SBR latex dosage on the hydration of C_3S . In order to understand this problem completely, the research was carried out in this field, mainly focusing on the hydration degree of C_3S and the morphology of C-S-H by isothermal calorimeter, X-ray diffraction (XRD) and environmental scanning electron microscope (ESEM) techniques.

2. Experiment

2.1. Preparation of C_3S

C_3S was synthesized using analytical reagent grade calcium carbonate and silicon oxide at 1500°C for 3 hours at high temperature repeatedly until the free lime content was lower than 1%. The obtained C_3S was ground to powder. The mean diameter of C_3S powder was $22\ \mu\text{m}$ and the medium diameter was $16\ \mu\text{m}$. Particle size distribution is shown in Fig.1.

2.2. Preparation of C_3S pastes

SBR latex (parameters are shown in Table 1) was mixed with deionized water first and then mixed with C_3S at SBR (the solid content of the SBR latex) to C_3S ratio (m_p/m_c) of 0%, 5%, 10%, 15%, 20% by mass respectively, and the water (including the water in the SBR latex) to C_3S ratio of 0.4. The pastes were cured at $20^\circ\text{C}/\text{RH}90\%$ for 12 hours, 1 day, 3 days, 7 days and 28 days, respectively. The outer layer (more than 1 mm) of the cured specimens was dislodged, and then the specimens were broken into pieces, and stored in alcohol in order to stop the hydration. Before XRD analysis, samples were removed from alcohol, vacuum-oven-dried and ground into powder. For ESEM measurement, the new sections were measured directly without any treatment after curing.

2.3. Methods

Calorimetric curves were obtained by TAM Air 08 isothermal calorimeter.

XRD curves were obtained by a graphite-monochromatized $\text{CuK}\alpha$ radiation generated at 40 kV and 100mA in a Rigaku D/max 2550 X-ray diffractometer. FT scanning was carried out at 2θ range of 17° – 19° and 31° – $33,5^\circ$, respectively. The step length was 0.02° , and the settle time of every step was 4 seconds.

ESEM images were obtained by Quanta 200FEG environmental scanning electron microscope at a voltage of 30kV.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI POLIMERU PBS

PROPERTIES OF SBR LATEX

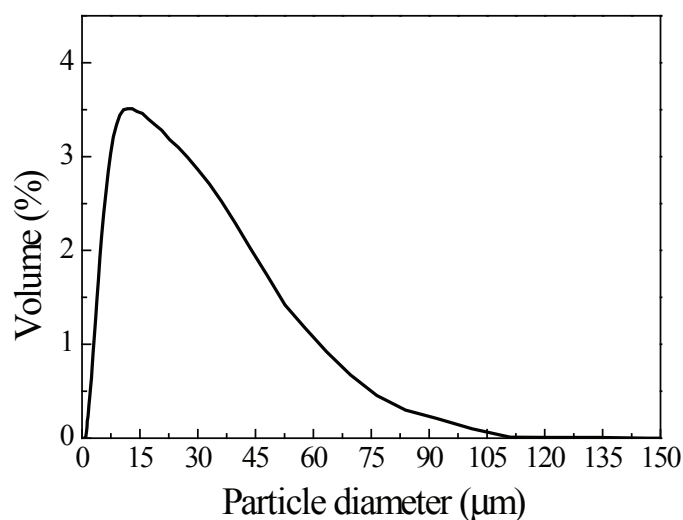
Zawartość suchej masy Solid content [%]	pH pH value [-]	Lepkość / Viscosity [mPa·s]	Średnia wielkość cząstki Average particle size [μm]	Minimalna temperatura tworzenia błony Minimum film formation temperature [°C]
51	7.8-10	35-150	0.2	15-21

Tablica 2 / Table 2

WARUNKI POMIARU KRZYWYCH WYDZIELANIA CIEPŁA PODCZAS HYDRATACJI C₃S Z RÓŻNYM DODATKIEM POLIMERU PBS

CHARACTERISTIC PARAMETERS OF HEAT EVOLUTION CURVES OF C₃S HYDRATING WITH DIFFERENT DOSAGES OF SBR LATEX

Ilość polimeru SBR Dosage of SBR latex [%]	Czas indukcji Induction time [godziny/hour]	Czas niezbędny do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła Time to reach maximum output [godziny/hour]	Maksymalna szybkość wydzielania ciepła Maximum rate of heat output [mW]	Nachylenie w okresie wzrostu szybkości reakcji Slope during acceleration period [mW·hour ⁻¹]	Ciepło wydzielone w ciągu 3 dni Heat output over 3 days [J·g ⁻¹]	Produkcja ciepła w ciągu 7 dni Heat output over 7 days [J·g ⁻¹]
0	3	12	6.7	0.69	183	-
5	22	36	3.7	0.27	146	-
10	57	70	2	0.15	42	142
15	90	105	1.7	0.11	15	152
20	105	131	1.2	0.04	11	135



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek C₃S

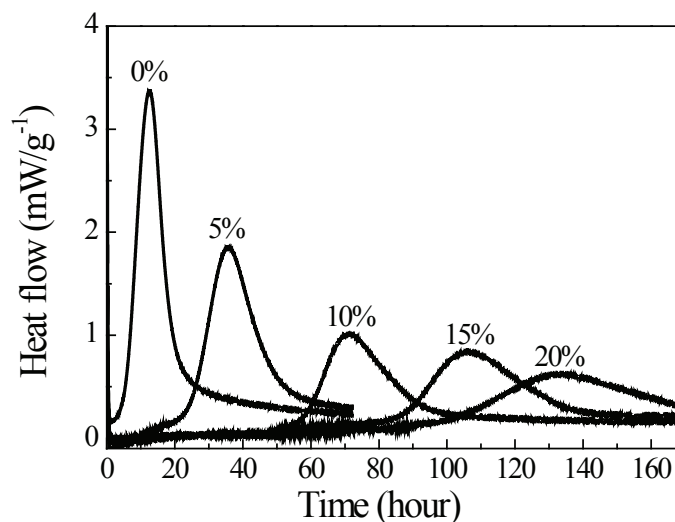
Fig. 1. Particle size distribution of C₃S

Mikrostrukturę badano za pomocą środowiskowego mikroskopu skaningowego Quanta 200FEG, stosując napięcie 30kV.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wpływ lateksu SBR na ciepło hydratacji

Na rysunku 2 pokazano krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji C₃S, z różnym dodatkiem lateksu PBS. W pierwszych



Rys. 2. Krzywe kalometryczne hydratacji C₃S z różnym dodatkiem lateksu PBS

Fig. 2. Calorimetric curves of C₃S hydration with different dosages of SBR latex

3. Results and discussion

3.1. Influence of SBR latex on C₃S hydration heat

Fig. 2 shows the calorimetric curves of C₃S hydration with different dosage of SBR latex. In the first few minutes all pastes had a rapid heat evolution, which was caused by C₃S hydration. What followed was the induction period. The reason for that is differently explained

minutach hydratacji, we wszystkich zaczynach nastąpiło szybkie wydzielanie ciepła, spowodowane rozpuszczeniem C_3S . Poprzez ono okres indukcji. Przyczyną jego występowania może być zarodkowanie fazy C-S-H lub warstwa bogata w krzem (powstała podczas rozpuszczania się C_3S) na powierzchni ziaren (13). Pod koniec okresu indukcji, szybkość reakcji wzrasta ponownie i przechodzi w główny pik termiczny. Efekt ten przypisano wzrostowi fazy C-S-H i wodorotlenku wapnia. Następnie szybkość wydzielania ciepła ulega zmniejszeniu. Okres indukcji, czas niezbędny do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, maksymalną szybkość wydzielania ciepła, nachylenie krzywej wydzielania ciepła w okresie wzrostu szybkości reakcji, ilość ciepła wydzielonego w ciągu 3 i 7 dni przedstawiono w Tabelicy 2. Nachylenie krzywej wydzielania ciepła w okresie wzrostu szybkości reakcji wyznaczono w programie Origin 7.0 stosując regresję liniową. Początek okresu wzrostu szybkości reakcji ustalono metodą ekstrapolacji liniowych odcinków okresu indukcji i okresu przyspieszania reakcji.

Z krzywych na rysunku 2 i Tabelicy 2, jednoznacznie wynika, że lateks PBS ma znaczny wpływ na szybkość hydratacji C_3S . Wydłuża on okres indukcji: im większy dodatek PBS tym okres indukcji dłuższy. Długość okresu indukcji dla zaczynu z 5% dodatkiem polimeru PBS była 7 razy dłuższa niż zaczynu bez dodatku. Okres indukcji zaczynu z 20% dodatkiem polimeru PBS był 31 razy dłuższy niż zaczynu bez dodatku. Można stwierdzić, że okres indukcji wydłuża się liniowo wraz ze zwiększeniem dodatku polimeru PBS.

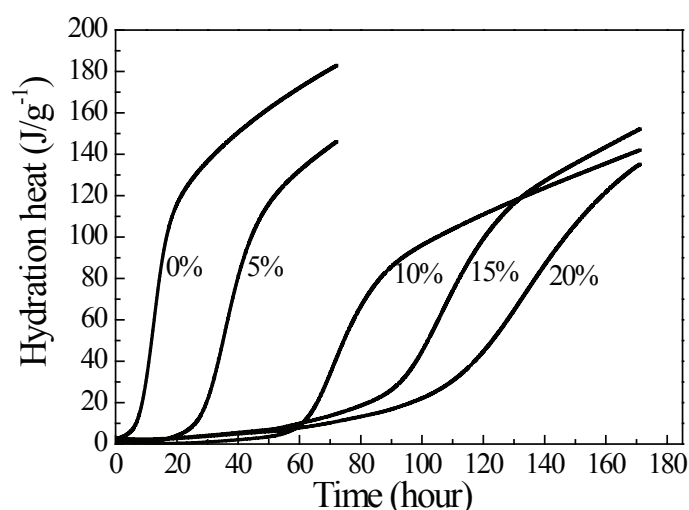
Efekt spowolnienia był również znaczny w okresach wzrostu i zmniejszenia szybkości reakcji. Lateks PBS zmniejszył nachylenie krzywej wydzielania ciepła w okresie wzrostu szybkości reakcji oraz maksymalną szybkość wydzielania ciepła. Wartość ta dla zaczynu kontrolnego była około 5 razy większa niż w przypadku zaczynu z 20% dodatkiem lateksu PBS.

Z krzywej kumulacyjnej ciepła hydratacji C_3S [rysunek 3] i Tabelicy 2 wynika, że lateks PBS zmniejsza maksymalną szybkość wydzielania ciepła w ciągu 72 godzin - zwłaszcza w zaczynach zawierających PBS w ilości większej niż 10%. Po 170 godzinach hydratacji, szybkość wydzielania ciepła dla zaczynu z 10%, 15% i 20% SBR osiągnęła poziom zaczynu z 5% zawartością PBS po 72 godzinach hydratacji.

3.2. Wpływ lateksu PBS na powstawanie fazy C-S-H

Na rysunku 4 przedstawiono mikrofotografie zaczynów C_3S z 0% i 10% zawartością polimeru PBS, po różnym czasie hydratacji. W zaczynie kontrolnym, po 12 godzinach wysepkuje duża zawartość fazy C-S-H o drobnych ziarnach, co świadczy o rozpoczętym procesie hydratacji. Jest to zgodne z wynikami analizy kalorymetrycznej. W zaczynie z 10% zawartością PBS po 12 godzinach hydratacji, nie zaobserwowano fazy C-S-H. Adsorpcja cząstek polimeru PBS na ziarnach C_3S spowodowała opóźnienie hydratacji C_3S . Stwierdzono, że po 12 godzinach hydratacji cząstki polimeru nie utworzyły ciągłej warstewki polimerowej.

W zaczynie kontrolnym, po 3 dniach hydratacji powstało więcej fazy C-S-H o pokroju włóknistym. W zaczynie z 10% dodatkiem



Rys. 3. Kumulacyjne krzywe ciepła hydratacji C_3S z różnym dodatkiem lateksu PBS

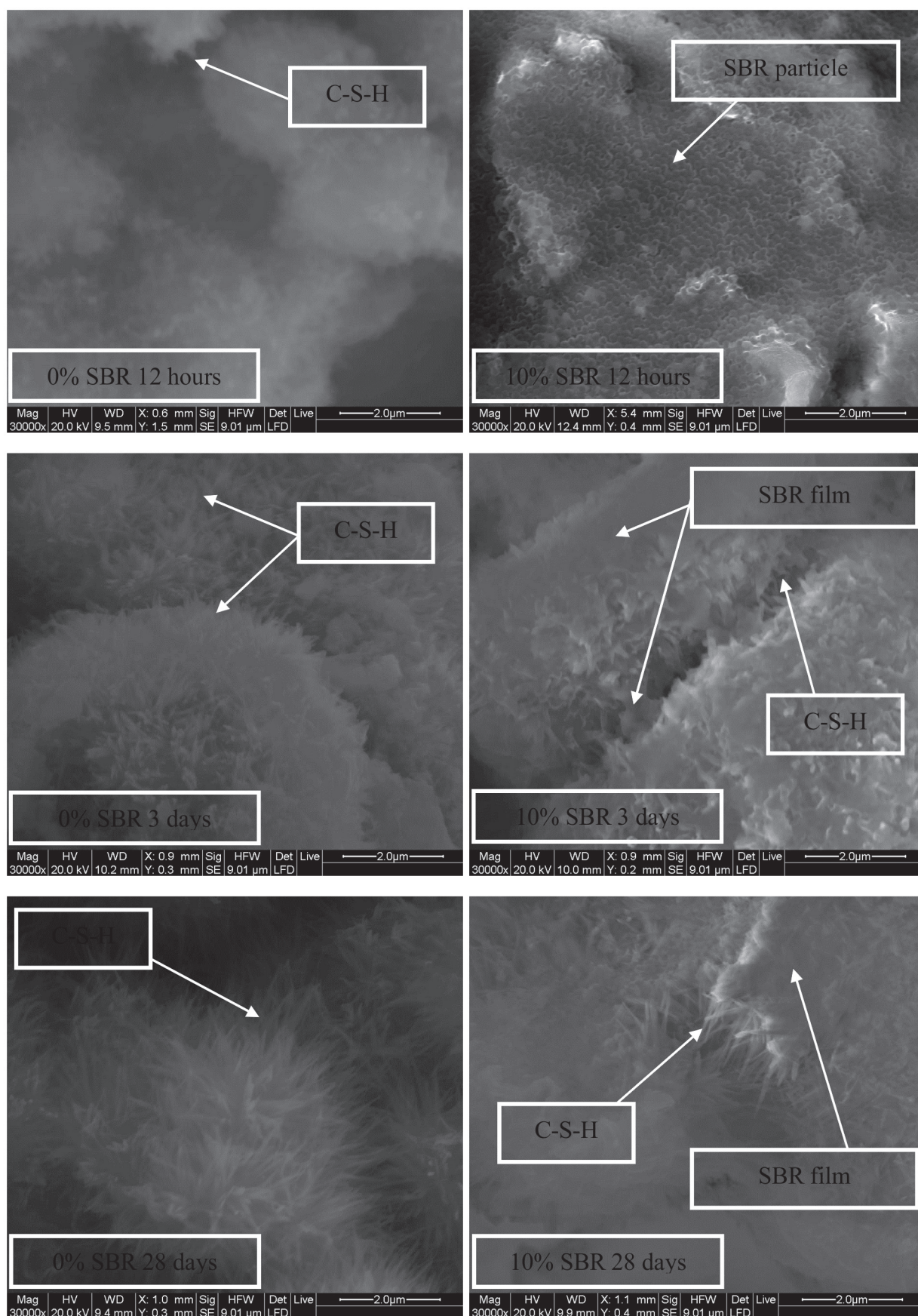
Fig. 3. Cumulative heat curves of C_3S hydration with different dosages of SBR latex

as the nucleation of C-S-H or the silicon-rich layer on the surface of C_3S particles (13). At the end of induction period the reaction rate is unickly increasing again and the major heat evolution is peak appearingd. This effect was attributed to the growth of C-S-H and calcium hydroxide. Then the heat evolution rate slowed down. Induction time, the time to reach maximum output, the maximum rate of heat output, the slope of the heat evolution curve during the acceleration period, and heat output over 3 days and 7 days are shown in Table 2. The slope of acceleration period was determined by program Origin 7.0 using linear fit analysis, and the beginning of the acceleration period was obtained by extrapolation according to induction period and acceleration period.

From curves in Figs. 2 and Table 2, it is clear that SBR latex had a significant effect on the C_3S hydration. The SBR latex prolonged the induction period of C_3S hydration, and this effect increased with the increasing dosage of SBR latex. The length of induction period of the paste with 5% SBR latex was about 7 times longer than that of control paste, while for the paste with 20% SBR latex it was about 31 times longer than that of control paste. It can be seen that the induction time increases linearly with the increase of the SBR latex addition.

The prolonging effect was also significant during the acceleration and deceleration periods. The SBR latex decreased the slope of the heat evolution curve during the acceleration period and the maximum rate of heat output clearly, and the value of control paste was about 5 times greater than that of the paste with 20% SBR latex.

From cumulative heat curves of C_3S hydration [Fig. 3] and Table 2, it is evident that SBR latex decreased the heat evolution obviously within 72 hours, especially in case of pastes with the SBR dosage higher than 10%. After 170 hours, the heat evolution of the paste with 10%, 15%, and 20% SBR reached the level of paste with 5% SBR after 72 hours.



Rys. 4. Mikrofotografie zaczynów C_3S z 0% i 10% lateksu PBS po różnym czasie hydratacji

Fig. 4. ESEM images of C_3S paste with 0% and 10% SBR latex at different curing ages

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI ANALIZY REFLEKSÓW (001) KRYSZTAŁÓW $\text{Ca}(\text{OH})_2$ W ZACZYNACH C_3S Z RÓŻNYM DODATKIEM POLIMERU PBS

INTEGRATED RESULTS OF XRD DIFFRACTION PEAK OF (001) CRYSTAL FACE OF $\text{Ca}(\text{OH})_2$ FOR C_3S PASTES WITH DIFFERENT DOSAGES OF SBR LATEX

Czas hydratacji Curing time	Dodatek PBS SBR dosage [%]	$d/\text{\AA}$	FWHM/Degree	$I_{\text{Max}}/\text{Zliczenia}$ $I_{\text{Max}}/\text{Counts}$	$I_{\text{Integ}}/\text{Zliczenia}$ $I_{\text{Integ}}/\text{Counts}$	R
12 godzin / 12 hours	0	4.931	0.191	2329	25923	1.00
	5	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-
1 dzień / 1 day	0	4.912	0.210	4273	49446	1.00
	5	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-
	20	-	-	-	-	-
3 dni / 3 days	0	4.912	0.216	6498	79167	1.00
	5	4.914	0.158	7253	61059	0.81
	10	4.921	0.251	678	8504	0.12
	15	4.904	0.564	124	4472	0.06
	20	-	-	-	-	-
7 dni / 7 days	0	4.919	0.197	14038	155099	1.00
	5	4.923	0.184	11661	125541	0.85
	10	4.916	0.217	4843	57578	0.41
	15	4.913	0.218	2687	32466	0.24
	20	4.898	0.218	1351	17610	0.14
28 dni / 28 days	0	4.915	0.193	18942	216001	1.00
	5	4.903	0.203	15085	174519	0.85
	10	4.903	0.21	11435	136293	0.69
	15	4.901	0.231	5349	67263	0.36
	20	4.903	0.231	4517	58109	0.32

d – Odległość międzypłaszczyznowa / Interplanar crystal spacing; FWHM – Szerokość połowkowa / Full width at half-maximum; $I_{\text{Max}}, I_{\text{Integ}}$ – Intensywność pików maksymalna i scałkowana; $R = I_{\text{Integ}} \cdot (1 + m_p/m_c) / (I_{\text{Integ}})_{\text{control}}$

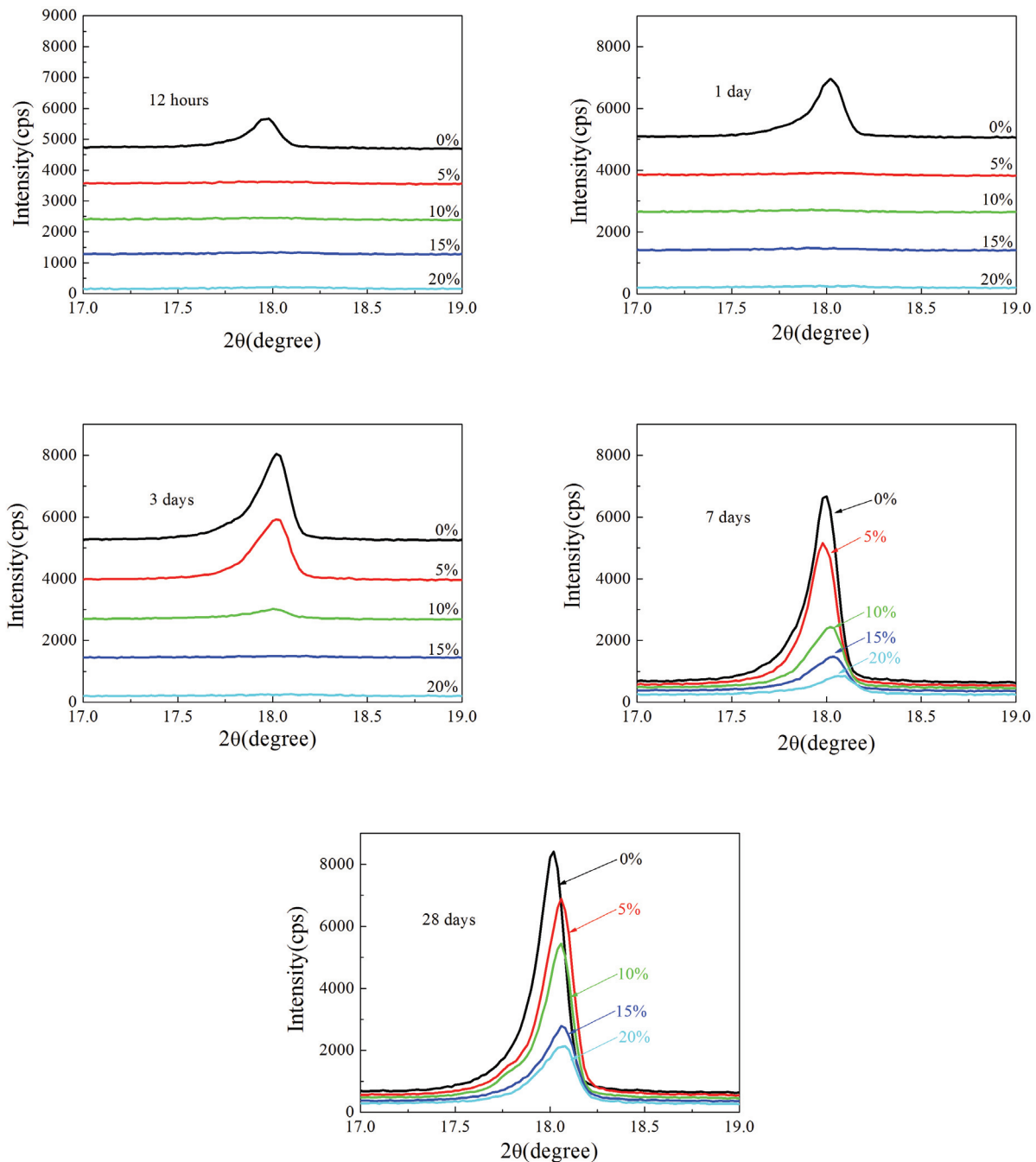
lateksu PBS, po tym samym czasie hydratacji również można było stwierdzić znaczne zmiany. Na powierzchni cząstek C_3S powstała pewna ilość fazy C-S-H. Obecność PBS spowodowała powstanie błonek polimerowych na powierzchni oraz pomiędzy cząstkami C_3S . W porównaniu do zaczynu kontrolnego, włókna fazy C-S-H w zaczynie z 10% dodatkiem PBS były krótsze. Może to być spowodowane, utrudniającym wzrost fazy C-S-H działaniem lateksu PBS.

Po 28 dniach hydratacji zaczynu kontrolnego włókna fazy C-S-H były dłuższe niż w zaczynie po 12 godzinach i w zaczynie po 3 dniach hydratacji. W zaczynie z dodatkiem PBS, stwierdzono obecność wydłużonych form fazy C-S-H pomiędzy cząstkami C_3S . Na powierzchni cząstek C_3S obecne były włókna fazy C-S-H połączone błoną polimerową. Można zauważyć, że po dłuższym okresie hydratacji, morfologia fazy C-S-H w zaczynie bez i z dodatkiem lateksu SBR nie wykazuje znacznych różnic.

3.2. Influence of SBR latex on C-S-H formation

Fig. 4 showed ESEM images of C_3S paste with 0% and 10% SBR, at different hydration times. In the control paste hydrated for 12 hours, a large amount of C-S-H could be observed although its size is small, showing that control paste had started to hydrate. This was consistent with the result obtained with calorimetric analysis. In the paste modified with 10% SBR hydrated for 12 hours, no C-S-H could be found, the most obvious characteristic was that a lot of polymer particles were adsorbed on the C_3S surface. This proved that the SBR latex could retard C_3S hydration. It was seen that the polymer particles have not formed film structure at this time.

In the control paste hydrated for 3 days, the content of C-S-H was higher and it is composed of larger fibres. At the same age in the modified paste with 10% SBR latex, obvious change could be observed. On the surface of C_3S particles, some C-S-H appeared, and adsorbed SBR particles changed into film on the surface or



Rys. 5. Dyfraktogramy zaczynów C_3S z różnym dodatkiem lateksu PBS w zakresie $2\theta = 17^\circ-19^\circ$ po różnych okresach hydratacji

Fig. 5. XRD curves of C_3S paste with different dosage of SBR latex at 2θ range of $17^\circ-19^\circ$ at different curing ages

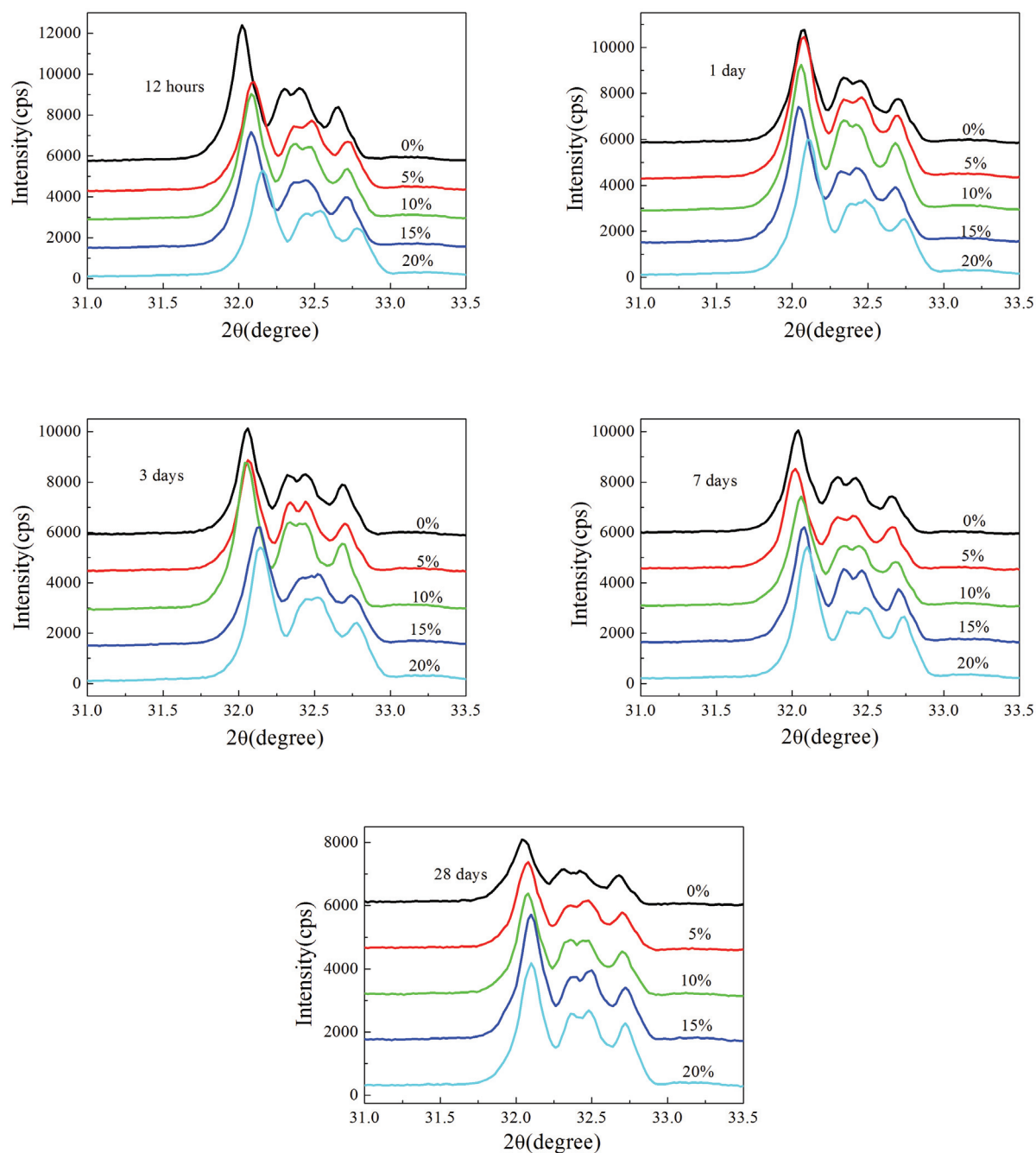
3.3. Wpływ lateksu PBS na $Ca(OH)_2$

Poza fazą C-S-H, $Ca(OH)_2$ jest drugim produktem hydrolizy krzemianu trójwapiowego. Intensywność refleksów dyfrakcyjnych dla tej fazy jest proporcjonalna do jej zawartości (14). Dzięki temu, analiza refleksów pozwala na dokonanie analizy ilościowej. Pokazany na rysunku 5, refleks około $18^\circ 2\theta$ jest refleksem od płaszczyzny (001) kryształów $Ca(OH)_2$.

Po 12 godzinach hydratacji zaczynu kontrolnego, stwierdzono występowanie refleksu portlandytu. Na dyfraktogramach zaczynów z dodatkiem lateksu PBS refleks ten nie występował. W zaczynach z

between the C_3S particles. Compared to control paste at the same age, the needle-like C-S-H in the modified paste with 10% SBR was shorter, it may be due to that SBR latex hindered the normal growth of C-S-H.

After 28 days, in the control paste the needle-like C-S-H was longer than that in the paste after 12 hours and 3 days. In the modified paste, between the C_3S particles there were some long C-S-H fibres, while on the surface of C_3S particles, the needle-like C-S-H could be observed, but they were connected by polymer film. It can be seen that in the longer periods of hydration, morphology of



Rys. 6. Dyfraktogramy zaczynów C_3S z różnym dodatkiem lateksu PBS w zakresie $2\theta = 31,0^\circ$ - $33,5^\circ$ po różnych okresach hydratacji

Fig. 6. XRD curves of C_3S paste with different dosages of SBR latex at 2θ range of 31.0° - 33.5° at different curing ages

5% i 10% dodatkiem lateksu PBS, $Ca(OH)_2$ był obecny po 3 dniach hydratacji. Po 7 dniach hydratacji, refleks portlandytu widoczny był na dyfraktogramach wszystkich zaczynów. Na podstawie zmian intensywności refleksu portlandytu można stwierdzić, że lateks PBS obniża zawartość portlandytu. Wpływ ten jest tym silniejszy im większy jest dodatek PBS. Wyniki te są zgodne z analizą kalorymetryczną.

Szczegółową analizę ilościową wykonano w programie "MDI Jade 6.0", a wyniki zaprezentowano w tabelicy 3. Przedstawiono w niej odległość międzypłaszczyznowe kryształów (d), szerokość połowkową refleksów, ich maksymalną intensywność (I_{Max}) oraz

C-S-H in control and modified paste shows no significant differences.

3.3. Influence of SBR latex on $Ca(OH)_2$

Besides C-S-H, $Ca(OH)_2$ is second product of tricalcium silicate hydrolysis. For the same substance, the intensity of X-ray diffraction peak of a crystal are proportional to its content (14). Due to that, X-ray diffraction peak is useful in quantitative analysis. In Fig. 5, the peak at about 18° is the characteristic peak of (001) crystal plane of portlandite.

scałkowaną intensywność refleksów (I_{Integ}), a także stosunek ilości portlandytu w zaczynie z dodatkiem PBS do ilości portlandytu w zaczynie kontrolnym (R). Wartości R odzwierciedlają wpływ PBS na zawartość portlandytu. Przed 1 dniem hydratacji, portlandyt w zaczynach z dodatkiem PBS nie występuje, stąd nie podano wartości R . Po trzech dniach hydratacji, wartość R zmniejszała się ze wzrastającą ilością lateksu PBS, co potwierdza jego hamujący wpływ hydratację PBS.

3.4. Wpływ lateksu PBS na stopień hydratacji C_3S

Pomiar ilości nieprzereagowanego C_3S w czasie jest metodą badania wpływu lateksu PBS na szybkość hydratacji C_3S . Na podstawie refleksów wyznaczono ilość niezhydratyzowanego C_3S . Na rysunku 6 przedstawiono dyfraktogramy zaczynów C_3S z różną zawartością PBS w zakresie $2\theta = 31,0^\circ - 33,5^\circ$, po różnym czasie hydratacji. W tabelicy 4 przedstawiono analizę ilościową intensywności scałkowanych pików (I_{Integ}) i stosunek ilości C_3S w zaczynach z dodatkiem PBS do ilości C_3S w zaczynie kontrolnym (R). Refleksy $32,0^\circ$, $32,3^\circ$ i $32,6^\circ$ są refleksami dyfrakcyjnymi następujących płaszczyzn (003), (222) i (400) C_3S . Po 12 godzinach hydratacji zaczynów z różną zawartością PBS, intensywności refleksów C_3S wykazują nieznaczne różnice, a wartości R wynoszą około 1. Po 1 dniu hydratacji, zawartość niezhydratyzowanego C_3S w zaczynie kontrolnym była niższa niż w pozostałych zaczynach, a wartości R dla pozostałych zaczynów były większe od 1,5. Po 3 dniach hydratacji, wpływ lateksu PBS na ilość niezhydratyzowanego C_3S był bardziej wyraźny. Wartości R dla zaczynów z 15% i 20% polimeru PBS były większe od 2. Po 3 dniach hydratacji ilość niezhydratyzowanego C_3S wzrastała wraz ze zwiększającą się ilością PBS. Wyniki pokazały, że polimer PBS opóźnia hydratację C_3S , a wpływ ten jest tym silniejszy im większy jest dodatek PBS. Wyniki te są zgodne z wynikami zmian zawartości portlandytu.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że opóźniający hydratację wpływ polimeru PBS jest znacznie silniejszy w przypadku hydratacji C_3S niż w przypadku hydratacji cementu portlandzkiego (1-2). Można zatem przypuszczać, że inne fazy klinkierowe obecne w cemencie portlandzkim wpływają na hydratację alitu przy dodatku polimeru PBS. Z drugiej strony, możliwe jest, że polimer PBS może przyspieszać hydratację innych minerałów klinkierowych. W związku z tym wpływ polimeru PBS na hydratację innych faz klinkierowych, na przykład: C_3A , C_4AF , C_2S , będzie tematem kolejnych prac.

4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

Polimer PBS ma znaczny wpływ opóźniający na szybkość hydratacji C_3S . Wydłuża on okres indukcji hydratacji C_3S . Wpływ ten jest tym wyraźniejszy im większa jest ilość dodatku PBS. Okres indukcji wzrasta liniowo z dodatkiem polimeru PBS. Efekt spowolnienia jest również wyraźny w okresach wzrostu i zmniejszenia szybkości reakcji. Polimer PBS zmniejsza nachylenie krzywej wydzielania

Tablica 4 / Table 4

SCAŁKOWANE INTENSYWNOŚCI DLA REFLEKSÓW C_3S W ZAKRESIE 2θ : $31^\circ - 33,5^\circ$ DLA ZACZYNU C_3S Z I BEZ DODATKU POLIMERU PBS

INTEGRATED RESULTS OF DIFFRACTION PEAK OF C_3S AT 2θ RANGE OF $31^\circ - 33,5^\circ$ FOR C_3S PASTES WITH AND WITHOUT SBR LATEX MODIFICATION

Czas hydratacji Curing time	Ilość SBR SBR dosage [%]	$I_{\text{Integ}}/Zliczenia$ $I_{\text{Integ}}/Counts$	R
12 godzin / 12 hours	0	337303	1.00
	5	348541	1.08
	10	349075	1.14
	15	330449	1.13
	20	314448	1.12
1 dzień / 1 day	0	264638	1.00
	5	381152	1.51
	10	374258	1.55
	15	339367	1.47
	20	361237	1.64
3 dni / 3 days	0	163068	1.00
	5	169475	1.09
	10	227946	1.54
	15	293767	2.07
	20	293317	2.16
7 dni / 7 days	0	158184	1.00
	5	231098	1.53
	10	262435	1.82
	15	294838	2.14
	20	293890	2.23
28 dni / 28 days	0	118350	1.00
	5	162569	1.44
	10	198498	1.84
	15	233570	2.27
	20	248417	2.52

Up to 24 hours of hydration, the peak of crystalline form of $Ca(OH)_2$ – portlandite in the control paste was observed, but not in the pastes modified with SBR latex. After 3 days, in paste modified with 5% and 10% SBR latex, portlandite diffraction peak could be observed. After 7 days the diffraction peak could be observed in all pastes. From the change of peak intensity it could be concluded that the SBR latex decrease portlandite content, and this effect increases with the increasing SBR addition. This is in accordance with calorimetric analysis results.

In order to analyse the XRD curves in detail, quantitative analysis of the diffraction peaks had been done by "MDI Jade 6.0", and the results are shown in Table 3. The interplanar crystal spacing (d), full width at half-maximum (FWHM), intensities of XRD peak for maximum (I_{Max}) and integrate (I_{Integ}) and the ratio of the amount of portlandite in the modified paste to that in the control paste (R). R reflected the effect of SBR latex on the content of portlandite.

ciepła w okresie wzrostu szybkości reakcji, maksymalną szybkość wydzielenia ciepła oraz znacznie opóźnia czas jej osiągnięcia.

Analiza pod mikroskopem elektronowym pokazała, że w początkowym okresie hydratacji (do 12 godzin) cząstki PBS adsorbują się na powierzchni C_3S , ale nie tworzą one błonek polimerowych. Po 3 dniach hydratacji, zaobserwowano wyraźną warstwę PBS, która wpływa na morfologię C-S-H. Powoduje ona powstawanie krótszych igieł C-S-H. Po 28 dniach, różnice w morfologii C-S-H w zaczynach z i bez dodatku PBS są mniejsze niż w początkowych okresach hydratacji.

Analiza rentgenowska wykazała również, że lateks PBS znacznie opóźnia hydratację C_3S . Po 1 dniu hydratacji zaczynów z PBS nie występują refleksy portlandytu. Po 3 dniach hydratacji tych samych zaczynów ilość portlandytu spadała wraz z rosnącym dodatkiem polimeru PBS, podczas gdy ilość niezhydratowanego C_3S wzrastała. Na ogół działanie opóźniające jest tym silniejsze im większy jest dodatek polimeru PBS.

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe ze strony Chińskiej Narodowej Fundacji Nauk Przyrodniczych (51572196 i 51202162) oraz Podstawowych Funduszy Badawczych dla Uczelni Wyższych (0500219229)

Literatura / References

1. Wang R, Wang PM. Effect of styrene-butadiene rubber dispersion/powder on cement hydrates. *J Chin Ceram Soc*, **36**, 912–919 (2008).
2. Wang R, Li XG, Wang PM. Influence of polymer on cement hydration in SBR modified cement pastes. *Cem Concr Res*, **36**, 1744–1751 (2006).
3. Wang R, Wang PM. Formation of hydrates of calcium aluminates in cement pastes with different dosages of SBR powder. *Constr Build Mater*, **25**, 736–741 (2011).
4. Zeng S, Short NR, Page CL. Early-age hydration kinetics of polymer-modified cement. *Adv Cem Res*, **8**, 1–9 (1996).
5. Ridi F, Fratini E, Mannelli F, Baglioni P. Hydration process of cement in the presence of a cellulosic additive. A calorimetric investigation. *J Phys Chem B*, **109**, 14727–14734 (2005).
6. Silva DA, Monteiro PJM. Hydration evolution of C_3S -EVA composite analyzed by soft X-ray microscopy. *Cem Concr Res*, **35**, 351–357 (2005).
7. Silva DA, Monteiro PJM. The influence of polymers on the hydration of Portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. *Cem Concr Res*, **36**, 1501–1507 (2006).
8. Ha J, Chae S, Chou KW, Tyliczczak T, Monteiro, PJM. Characterization of C-S-H using an advanced synchrotron based spectroscopic technique: study on the effects of polymers on C-S-H nanostructures using scanning transmission X-ray microscopy, In: PalomoÁ, Zaragoza A, Agüí JCL. Cementing a sustainable future XIII ICCI international congress on the chemistry of cement, Madrid: Editado por el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"; 2011.
9. Silva DA, Monteiro PJM. Analysis of C_3A hydration using soft X-rays transmission microscopy: effect of EVA copolymer. *Cem Concr Res* **35**, 2026–2032 (2005).

Before 1 day, there was no obvious diffraction peak in the paste with SBR latex, so the R of the paste with different dosage of SBR was not measured. After 3 days, R decreased with the increasing SBR latex, indicating that the retarding effect increased with the increasing SBR latex addition.

3.4. Influence of SBR latex on the degree of C_3S hydration

Changes in the content of unhydrated C_3S reflect the effect of the SBR latex on C_3S hydration from the point of view of reagent consumption. XRD peak was used to evaluate the content of unhydrated C_3S . In Fig. 6 XRD pattern of C_3S paste with different SBR addition at 2θ range of 31.0° - 33.5° at different curing age was shown. The results of quantitative analysis, the integrated intensity, peak (I_{Integ}) and the ratio of the amount of C_3S in the modified paste to that in the control paste (R) were shown in Table 4. The peaks at 32.0° , 32.3° and 32.6° were XRD diffraction peak of (003), (222) and (400) crystal planes of C_3S respectively. After 12 hours, the intensity of XRD peaks of C_3S with different dosage of SBR exhibit slight differences, the R wandered around 1. While, after 1 day, the content of unhydrated C_3S in control paste was lower than others, the R of other paste was higher than 1.5. After 3 days, the effect of SBR latex on unhydrated C_3S was more significant, the R of modified pastes with 15% and 20% SBR was larger than 2. After 3 days the content of unhydrated C_3S increased with the increasing SBR addition. The results showed that the SBR latex postponed the hydration of C_3S and the postponing effect is rising with the increasing SBR dosage. This was in accordance with the results of portlandite measurement.

From the results it can be seen that the retardation level of SBR latex on the C_3S hydration is much higher than its retardation on Portland cement hydration (1-2). So it can be speculated that, on one hand, the other clinker phases in Portland cement alters the hydration of C_3S in the presence of SBR latex. On the other hand, it is possible, that SBR latex can accelerate the hydration of some other clinker phases. Therefore, the effect of SBR latex on the other clinker phases, e.g., C_3A , C_4AF , C_2S , hydration will be the topic of ongoing works.

4. Conclusions

The following conclusions could be drawn from the research:

SBR latex has a significant effect on the C_3S hydration rate and it postpones the C_3S hydration. SBR latex prolongs the induction period of C_3S hydration, and this effect increases with the increasing SBR latex addition. The induction time increases linearly with the increase of the SBR latex addition. The prolonging effect is also significant during the acceleration and deceleration periods. SBR latex decreases the slope of the heat evolution curve during the acceleration period, decreases also the maximum rate of heat evolution and delays its appearing time significantly.

ESEM analysis showed that at early ages (up to 12 hours), the SBR particles are adsorbed on the surface of C_3S , but they do

10. Kotwica Ł, Małolepszy J. Chemical aspects of EVA redispersible powders influence on the hydration of tricalcium aluminate. In: PalomoÁ, Zaragoza A, Agüí JCL. Cementing a sustainable future XIII ICCI international congress on the chemistry of cement, Madrid: Editado por el Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"; 2011.
11. Pourchez J, Grosseau P, Ruot B. Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C_3A and C_3A -sulphate systems, *Cem Concr Res*, **39**, 664–669 (2009).
12. Yue XB, Wang R. Influence of SBR Latex on the Formation of C-S-H in C_3S Paste. *Adv. Mat. Res.* **687**, 329-34 (2013).
13. Bullard JW, Jennings HM, Livingston RA, et al. Mechanisms of cement hydration. *Cem Concr Res*, **41(12)** 1208-1223 (2011).
14. Wang PM, Xv QW. *Material research methods*. Science press: Beijing, 2005: 98.

not form as film. After 3 days, SBR film could be observed clearly, and at the same time it affects the C-S-H morphology, making the C-S-H needles shorter. After 28 days, differences between C-S-H in modified and unmodified pastes becomes less significant, comparing to earlier ages.

XRD analysis also showed that SBR latex retards the C_3S hydration significantly. Before 1 day, the XRD diffraction peak of portlandite could not be observed in the paste with SBR latex; after 3 days, the amount of portlandite decreased with the increasing addition of SBR latex, and meanwhile the content of unhydrated C_3S was increasing. In general, the retarding effect increased with the increasing dosage of SBR latex.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China (51572196 and 51202162) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (0500219229).