羧甲基纤维素钠对轻质泡沫混凝土强度的影响

褚会超，房　杰，臧浩宇，吕宪俊
（山东科技大学 化学与环境工程学院，山东 青岛 266590）

摘　要：研究了羧甲基纤维素钠溶液的温度和添加量对轻质泡沫混凝土抗压强度的影响规律，采用 FT-IR、XRD、SEM 测试技术，分析了羧甲基纤维素钠对轻质泡沫混凝土抗压强度的影响机理。结果表明，添加少量的羧甲基纤维素钠，可降低发泡孔径、促进水泥和粉煤灰的水化，并增强孔壁的密实度，使轻质泡沫混凝土的强度显著提高。

关键词：泡沫混凝土；羧甲基纤维素钠；抗压强度；水化产物

中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1672-3767(2017)03-0063-07

Effect of Sodium Carboxymethyl Cellulose on the Strength of Ultra-low Density Foamed Concrete

CHU Huichao，FANG Jie，ZANG Haoyu，LÜ Xianjun
(College of Chemical and Environmental Engineering，Shandong University of Science and Technology，Qingdao，Shandong 266590，China)

Abstract：The effects of temperature and content of sodium carboxymethyl cellulose solution on the compressive strength of ultra-low density foamed concrete were studied in this paper. And the FT-IR，XRD，and SEM were applied to analyze the mechanism of the effect of sodium carboxymethyl cellulose on the compressive strength of ultra-low density foamed concrete. The results indicate that proper amount of sodium carboxymethyl cellulose could improve the compressive strength of the ultra-low density foamed concrete by reducing the pore size of the foamed concrete，promoting the hydration of cement and fly ash，and increasing the compactness of the pore wall.

Key words：foamed concrete；sodium carboxymethyl cellulose；compressive strength；hydration product

泡沫混凝土是以水泥、粉煤灰及其他掺合料为主要原料，采用物理或化学方法，将气泡引入胶凝材料浆体中，凝结硬化后制成的具有大量孔隙的轻质多孔混凝土。泡沫混凝土具有轻质、保温隔热、隔音耐火、高流态、低弹性模量、环保、无毒无害的优点，可用于房屋的保温隔热、地下回填、挡土墙等。然而泡沫混凝土属多孔结构非均质脆性材料，强度低、吸水率高等缺陷限制了泡沫混凝土的推广应用[1-5]。已有研究发现纤维素醚可以用来改善泡沫混凝土的性能[6-8]。纤维素醚可以增加水泥砂浆的抗折强度、柔韧性、粘结强度等性能，还可以改善耐高温等其他性能[9-13]。管学茂等[14]主要研究了羟乙基甲基纤维素(hydroxyethyl methylcellulose，HEMC)和羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose，CMC)对加气混凝土用抹灰砂浆性能的影响，研究

收稿日期：2016-11-24
基金项目：国家自然科学基金项目(51674161，50974082)；高等学校博士学科点专项科研基金项目(20133718110005)；山东省 2016 年重点研发计划项目(2016GSF116013)；黄岛区科技计划项目(2014-1-37)
作者简介：褚会超(1992—)，女，山东菏泽人，硕士研究生，主要从事矿物资源综合利用方向的研究.
E-mail：18954831156@163.com
吕宪俊(1965—)，男，河南内黄县人，教授，博士生导师，主要从事矿物资源综合利用方面的研究，本文通信作者.
E-mail：lu_xianjun@163.com

表明，HEMC 掺量很少时就可以大幅度提高砂浆的保水性能，并且可以改善砂浆的韧性。史星祥等[8]还发现 CMC 的掺入对发泡液的发泡和稳泡效果最好，发泡倍数达到 27.33，1 h 泌水率仅为 16.23%。梁磊等[15]发现在双氧水发泡体系中，试样的抗压强度随着纤维素醚的增加呈现先升高后降低的趋势。袁伟等[16]研究了羟丙基甲基纤维素（hydroxypropyl methyl cellulose，HPMC）对泡沫混凝土性能的影响，结果表明，在自然养护条件下，掺 HPMC 试件的强度随 HPMC 的增加而有所提升。孙庆丰[17]在研究中也发现甲基纤维素掺量合理时，有明显的早强效果，也能起到早强激发的作用。

目前，纤维素醚的研究和应用主要在预拌砂浆领域，但是在泡沫混凝土方向的研究很少。由于羧甲基纤维素极难溶于水，在水溶剂条件下不利于反应进行，而羧甲基纤维素钠（sodium carboxymethyl cellulose，SCMC）具有良好的水溶性，而且产量大、来源广、使用方便。本研究通过 SCMC 改善泡沫混凝土的性能，研究 SCMC 对泡沫混凝土抗压强度及微观结构的影响，为泡沫混凝土的实际应用提供参考。

1 试验

1.1 试验原材料

羧甲基纤维素钠（SCMC）：中国医药（集团）上海化学试剂公司出品；水泥为山东山水水泥集团有限公司生产的 42.5# 普通硅酸盐水泥（表 1）；粉煤灰为黄岛恒源热电Ⅱ级粉煤灰（表 1）；其他助剂：发泡剂为 30%浓度的工业双氧水（天津市科密欧化学试剂有限公司），增强纤维为 6 mm 聚丙烯纤维（上海影佳实业有限公司），稳泡剂为硬脂酸钙（天津市北辰方正试剂厂），促凝剂为碳酸锂（天津市博迪化工有限公司）。

表 1 水泥和粉煤灰的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of cement and fly ash %

项 目	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	Al_2O_3	CaO	SiO_2	MnO	P_2O_5	TiO_2	SO_3	烧失量
水 泥	5.18	0.56	5.21	0.32	7.22	52.76	24.87	0.354	0.373	0.50	1.61	2.78
粉煤灰	3.80	0.73	0.84	0.44	37.23	3.83	46.39	0.039	0.313	1.62	1.00	4.88

1.2 试验设备

试验主要仪器设备包括：JJ-5 型行星式水泥胶砂搅拌机（沧州路达建筑仪器厂）、302 型数显电热恒温干燥箱（山东省龙口市科仪仪器公司）、WAY-300 型电液式抗折抗压试验机（无锡锡仪建材仪器厂）、D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪（日本理学）、高分辨扫描电镜（美国 FEI 公司）、红外光谱仪（美国赛默飞世尔科技（上海）有限公司）。

1.3 试验方法

1.3.1 试样制备

首先按照基础配比（表 2）要求将除发泡剂和水之外的原材料倒入搅拌机中混合均匀，搅拌约 1 min；然后将定量的 50℃的水和配制的 SCMC 溶液加入到搅拌机中（SCMC 溶液中所包含的水计入制备泡沫混凝土的总需水量），搅拌 2 min 后；最后在搅拌的同时加入发泡剂，继续搅拌 10 s 左右，立即将混合料浆倒入到准备好的模具里，表面用一层保鲜膜覆盖，静置发泡；1 d 后脱除模具，将泡沫混凝土放入 50℃烘箱中干燥养护。

表 2 轻质泡沫混凝土的基础配比

Tab. 2 Base ratio of ultra-low density foamed concrete

水泥/%	粉煤灰/%	碳酸锂/%	硬脂酸钙/%	纤维/%	双氧水/%	水灰比
70	30	0.08	0.8	0.4	5	0.48

1.3.2　性能测试

到达养护龄期 28 d 后，将泡沫混凝土切割成型，进行性能检测。本试验依照 JG/T 266—2011《泡沫混凝土》，将试样加工成相应尺寸，测试泡沫混凝土的抗压强度、吸水率和干密度。依照 GB/T 10924—2009 对泡沫混凝土进行导热系数的测定。使用相机对试样拍照，将照片导入 Image-Pro Plus 软件进行分析，得到相应的孔结构参数。

将养护时间达到 28 d 的部分样品浸没在乙醇中终止水化，24 h 后取出，将试样研磨，使细度小于 200 目(74 μm)，磨细后的试样放在 50℃的烘箱中干燥至恒重，进行 XRD 和 FT-IR 分析。XRD 测试条件：仪器参数采用 Cu 靶，电压 40 kV，电流 30 mA，扫描速度 10 °/min，步长 0.02°，扫描范围(2θ)5°～80°。FT-IR 测试对试样采用 KBr 压片法。

取养护时间 28 d 的样品，切割一块大小为 5 mm×5 mm×5 mm 的试块，放入乙醇中终止水化 24 h，烘箱中 50 ℃下，干燥至恒重，打磨、喷金，用扫描电镜观察不同放大倍数下泡沫混凝土的形貌和微观结构。

2　结果与讨论

2.1　SCMC 溶液的温度及用量对泡沫混凝土抗压强度的影响

为研究 SCMC 溶液的温度及添加量对泡沫混凝土抗压强度的影响，本实验中将 SCMC 配制成浓度为 0.5‰的溶液。分别将 0、70、90、110、120、130 mL(占总物料千分比分别为 0.054‰、0.069‰、0.085‰、0.092‰、0.1‰)的不同温度(25℃和 50℃)的 SCMC 溶液加入搅拌均匀的料浆。经测试，空白试样(未添加 SCMC)的抗压强度为 0.62 MPa，干密度为 283 kg/m^3，吸水率为 34%，导热系数为 0.049 W/(m·K)，添加了 SCMC 的试样的干密度的范围在 278～312 kg/m^3，导热系数的范围在 0.041～0.047W/(m·K)。

图 1 描述了不同温度 SCMC 溶液及其掺量对泡沫混凝土 28 d 抗压强度的影响。从图中可以看出，不同温度 SCMC 溶液对抗压强度的影响呈现相同的趋势，随着 SCMC 掺量的增加，泡沫混凝土的抗压强度先增大而后急剧降低。当添加 25℃的 SCMC 溶液时，抗压强度的变化范围为 0.87～1.06 MPa，添加 110 mL SCMC 溶液，泡沫混凝土的抗压强度达到最优，此时抗压强度为 1.06 MPa，比空白试样高 71%。当添加 50℃的 SCMC 溶液时，泡沫混凝土的抗压强度变化范围为 0.76～1.26 MPa，其中 SCMC 掺量为 90 mL 时抗压强度达到最大，为 1.26 MPa，相比 25℃时获得的最佳抗压强度高 19%，比空白试样高 103%。当 SCMC 溶液的掺量大于 110 mL 时，与添加 50℃的 SCMC 溶液的试样相比，添加 25℃的 SCMC 溶液的试样的抗压强度较高，这是因为随着 25℃的 SCMC 溶液掺量的增加，浆体温度降低幅度增大，发泡剂的发泡效果变差，导致泡沫混凝土的孔隙率降低，干密度变大，从而表现为抗压强度的增大。通过对比两组数据可以得出，当添加的 SCMC 溶液的温度为 50℃时，在用量较少时即能得到较高的抗压强度。适量的 SCMC 可以提高泡沫混凝土浆体的稳定性，有利于气泡的形成和稳定，降低气泡破裂的几率，从而提高泡沫混凝土的抗压强度；过量的 SCMC 反而不利于抗压强度，因为在泡沫混凝土浆体中加入过量的 SCMC 会在一定程度上增加浆体的稠度，不利于浆体的流动，料浆注入模具后分布不均匀，部分料浆会在泡沫混凝土基体的内部结块，当泡沫混凝土受到压力时，会在块状混凝土的周围形成裂纹，降低了抗压强度。

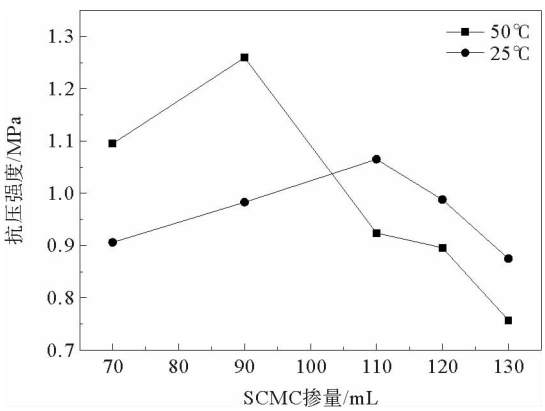


图 1　SCMC 溶液的温度及用量对泡沫混凝土抗压强度的影响

Fig. 1　Effect of temperature and content of SCMC solution on the compressive strength of foamed concrete

2.2 SCMC 对泡沫混凝土孔结构的影响

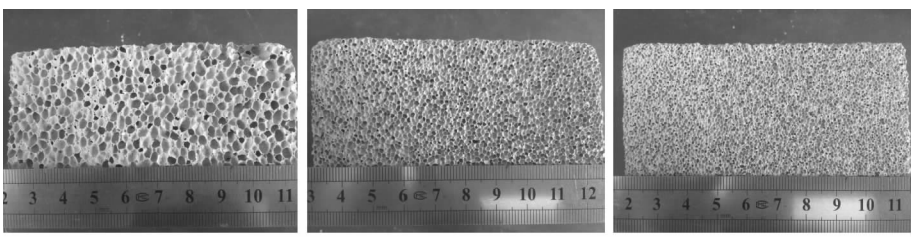
泡沫混凝土的抗压强度与气孔的尺寸、形态和分布密切相关，为了考察 SCMC 对泡沫混凝土孔结构的影响，使用 Image-Pro Plus 软件测定了试样的孔结构参数，如表 3 所示。

表 3 孔结构参数

Tab. 3 Data statistics of pore structure

样品	圆度	平均孔径/mm	孔径范围/mm
空白试样	1.7	2.5	1.1～3.7
添加 110 mL 25 ℃ SCMC 试样	1.5	1.4	0.7～2.3
添加 90 mL 50 ℃ SCMC 试样	1.2	1.1	0.7～1.7

图 2 为空白试样和添加 SCMC 溶液的试样的孔径分布特征。由图 2 可以看出，空白试样的气孔不均匀，孔径范围大，平均孔径较大，而添加了 SCMC 溶液的试样的气孔平均孔径减小，孔径范围减小，气孔分布的更加均匀。泡沫混凝土的抗压强度受到气孔分布的均匀性的影响，如果气孔大小不均匀，当泡沫混凝土受到压力时，压力分布不均匀，会最先导致大孔的破裂，随后形成裂缝，相反，如果孔径均匀，则气孔受力均匀，可以提高抗压强度。因此气孔均匀、细小致密的泡沫混凝土的抗压强度高。从表 3 中可以得到，空白试样的平均孔径为 2.5 mm，而添加了 SCMC 的试样的平均孔径显著减小。图 2(b)和(c)分别是添加了 110 mL 25℃ SCMC 溶液的试样和添加了 90 mL 50℃ SCMC 溶液的试样，平均孔径分别为 1.4 和 1.1 mm(表 3)，通过对比可以看出，添加了 90 mL 50℃ SCMC 溶液的试样的气孔分布更加均匀，孔径更加细小，因而表现出更高的抗压强度。从试样的气孔形状来看，空白试样气孔的圆度为 1.7，而加入了 SCMC 的试样的气孔圆度分别为 1.5 和 1.2，说明 SCMC 有利于提高气泡的稳定性，减少不规则气泡的数量。这也进一步证明添加 50℃的 SCMC 溶液更有利于轻质泡沫混凝土抗压强度的增长。



(a) (b) (c)

图 2 空白试样(a)和添加 SCMC 试样(b)110 mL 25℃、(c)90 mL 50℃的图片

Fig. 2 Images of the blank sample (a) and the sample with SCMC (b) 110 mL 25℃, (c) 90 mL 50℃

2.3 SCMC 的作用机理

2.3.1 FT-IR 分析

将 SCMC 与添加了 90 mL 50 ℃的 SCMC 溶液的试样进行干燥处理，用 KBr 压片，进行红外分析，图 3 是红外谱图。从图 3 可以看出，SCMC 的 FT-IR 图中含有以下官能团的伸缩振动峰：1 598.84 cm^{-1}处是 O－C－O的伸缩振动峰，2 922.21 cm^{-1}处是 C－H 的伸缩振动峰，3 447.25 cm^{-1}处是－OH 的伸缩振动峰，1 326.77 cm^{-1}和 1 418.95 cm^{-1}分别是－OH 和－CH_2 的弯曲振动，1 059.20 cm^{-1}是 C－O－C 的伸缩振动，为纤维素醚环状结构的特征吸收带[18]。

通过与 SCMC 红外谱图的对比，从添加了 90 mL 50℃的 SCMC 溶液的试样的红外谱图可以看到，1 059.20 cm^{-1}处的特征吸收带消失，并且 1 326.77 cm^{-1}和 2 922.21 cm^{-1}处的吸收峰消失，说明 SCMC 可能参与了某些反应。大多数有机添加剂加入到水泥中，都有被吸附到水泥颗粒或水化产物表面的趋势[19]。SCMC 是阴离子型纤维素醚类，其分子组成为$[C_6H_7O_2(OH)_2CH_2COONa]_n$，在水溶液中较稳定，亲水基与

水结合，依靠氢键和范德华力形成网状结构，吸附在水泥颗粒或者水化产物的表面，进一步提高了混凝土的密实度。

2.3.2 XRD 分析

空白试样和添加了 90 mL 50℃的 SCMC 溶液的试样经 28 d 养护后分别进行 XRD 检测，XRD 图谱如图 4 所示。

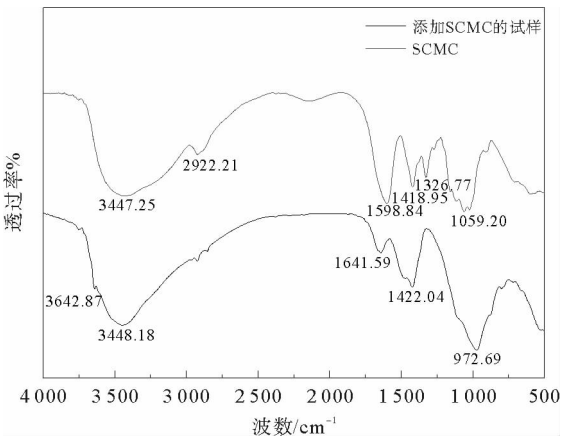


图 3　SCMC 和添加 SCMC 试样（90 mL 50 ℃）的红外光谱图

Fig. 3　FT-IR spectra of SCMC and the sample with SCMC(90 mL 50 ℃)

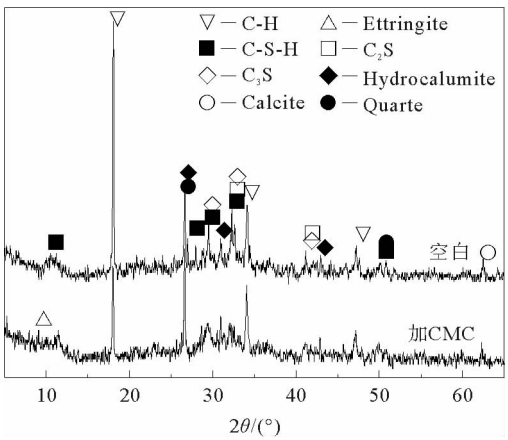


图 4　空白试样和添加 SCMC 试样（90 mL 50 ℃）的 XRD 图

Fig. 4　XRD patterns of the blank sample and the sample with SCMC(90 mL 50 ℃)

由图 4 可知，泡沫混凝土的水化产物主要由石英、氢氧化钙、C-S-H、水铝钙石、C_2S、C_3S、方解石和钙矾石组成。空白试样水化产物中的氢氧化钙的衍射强度很高，C-S-H 凝胶的丘状衍射峰明显，并且含有大量未水化的 C_2S 和 C_3S。添加了 90 mL 50℃ SCMC 溶液的试样的水化产物中氢氧化钙的衍射峰显著降低，C_2S 和 C_3S 的衍射峰减弱，出现少量钙矾石的衍射峰，并且水铝钙石的量也略有增加。这说明 SCMC 的加入促进了水泥的水化，并且有利于粉煤灰发挥其火山灰活性。粉煤灰中的无定型玻璃态的活性物质 SiO_2 和 Al_2O_3，与水泥水化过程中析出的氢氧化钙进行了“二次反应”，生成具有胶凝性能的 C-S-H 凝胶和水铝钙石，填充在骨料之间形成紧密的结构。同时氢氧化钙的消耗使碱度降低，在此环境中更有利于水铝钙石的形成[20]。

2.3.3　SEM 分析

图 5 为空白试样和添加了 90 mL 50℃ SCMC 溶液的试样的孔壁的 SEM 图片。通过对比可以发现，没有加入 SCMC 的泡沫混凝土的孔壁表面存在大量的大小分布不均的孔隙（图 5(a)），表面凹凸不平，形成较为疏松的结构（图 5(c)），因而空白试样的抗压强度较低。加入 SCMC 后孔壁表面较为致密，不存在孔隙（图 5(b)），在水化产物的表面覆盖有一层膜（图 5(d)），根据原始组分，膜状物质由 SCMC 构成[21]，膜的表面光滑平坦，但并未完全将水化产物的表面覆盖，透过缝隙可以看到钙矾石、C-S-H 凝胶等水化产物之间形成空间连续的网状结构，这种结构增加了孔壁的内聚力，改善其总体强度，因而添加了 90 mL 50℃ SCMC 溶液的试样获得了最高的抗压强度。同时，经 XRD 分析加入 SCMC 的试样水化产物中的氢氧化钙的含量较低，因为氢氧化钙晶体代表了泡沫混凝土浆体中的薄弱处，所以也进一步说明了适量的 SCMC 有利于提高轻质泡沫混凝土的抗压强度。

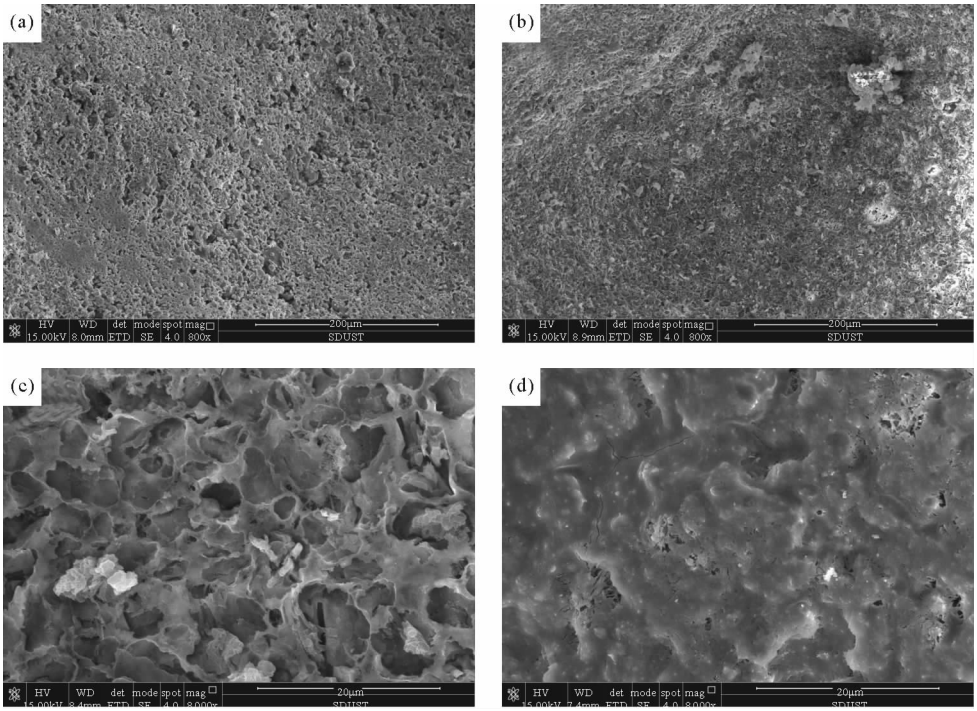


图 5　空白试样(a)(c)和添加 SCMC 试样(b)(d)的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of the blank sample (a) (c) and the sample with SCMC (b) (d)

3　结论

1）不同温度的 SCMC 溶液对轻质泡沫混凝土的抗压强度均有不同程度的提高。掺入 25℃ SCMC 溶液可获得的最佳抗压强度为 1.06 MPa，掺入 50℃ SCMC 溶液可获得的最佳抗压强度为 1.26 MPa，分别比空白试样提高 71%和 103%。

2）SCMC 的加入可使轻质泡沫混凝土的孔径减小、气孔分布均匀性提高。

3）添加 SCMC，一方面可以促进水泥水化和粉煤灰发挥火山灰效应；另一方面能够改变轻质泡沫混凝土的微观形貌，使孔壁结构更为致密。

参考文献：

[1]OTHUMAN M A，WANG Y C. Elevated-temperature thermal properties of lightweight foamed concrete[J]. Construction and Building Materials，2011，25(2)：705-716.

[2]CHEN B，LIU N. A novel lightweight concrete-fabrication and its thermal and mechanical properties[J]. Construction and Building Materials，2013，44(7)：691-698.

[3]PACHECO-TORGAL F. Eco-efficient construction and building materials research under the EU Framework Programme Horizon 2020[J]. Construction and Building Materials，2014，51：151-162.

[4]ZHANG Z，PROVIS J L，REID A，et al. Geopolymer foam concrete：An emerging material for sustainable construction[J]. Construction and Building Materials，2014，56(3)：113-127.

[5]SEDLAKOVA A，ALI M A. Composite materials based on lightweight concrete[J]. Chemicke Listy，2011，105(16)：445-447.

[6]刘春梅，任怀玉. 可再分散乳胶粉对泡沫混凝土的改性作用[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版)，2014，29(2)：70-73.
LIU Chunmei，REN Huaiyu. Modification effect of redispersible latex powder on foamed concrete[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Science)，2014，29(2)：70-73.

[7]马保国，苏雷，蹇守卫，等. 快速失水条件下纤维素醚改性水泥浆体水化规律[J]. 土木建筑与环境工程，2013，35(2)：147-152.

MA Baoguo,SU Lei,JIAN Shouwei,et al. Hydration mechanism of cellulose ether modified cement pastes under rapid water-loss[J]. Journal of Civil Architectural and Environmental Engineering,2013,35(2):147-152.

[8]史星祥,潘志华.泡沫混凝土发泡剂的稳定性[J].精细化工,2012,29(5):505-509.
SHI Xingxiang,PAN Zhihua. Foam stability of foaming agent for foam concrete[J]. Fine Chemicals,2012,29(5):505-509.

[9]钟世云.关于纤维素醚在水泥砂浆中应用的若干问题[J].商品砂浆的科学与技术,2011(增):49-55.
ZHONG Shiyun. Some problems concerning cellulose ether used in cement mortars[J]. Science and Technology of Commercial Mortar,2011(S):49-55.

[10]许志钢.水泥制品中纤维素醚的应用特性[J].新型建筑材料,2001(7):13-15.
XU Zhigang. Application characteristics of cellulose ether in cement products[J]. New Building Materials,2001(7):13-15.

[11]马保国,欧志华,蹇守卫,等.纤维素醚-水泥水化特征及机理评述[J].混凝土,2010(8):64-67.
MA Baoguo,OU Zhihua,JIAN Shouwei,et al. Review on the characteristics and mechanism of cellulose ether-cement hydration[J]. Concrete,2010(8):64-67.

[12]詹镇峰,李从波,陈文钊.纤维素醚的结构特点及对砂浆性能的影响[J].混凝土,2009(10):110-112.
ZHAN Zhenfeng,LI Congbo,CHEN Wenzhao. Structure characteristic of cellulose ethers and its effect on mortar performances[J]. Concrete,2009(10):110-112.

[13]饶崇升.纤维素醚改性水泥浆体性能研究[J].建材世界,2014(6):29-31.
RAO Chongsheng. Performance study of cellulose ethers[J]. Building Materials World,2014(6):29-31.

[14]管学茂,罗树琼,杨雷,等.纤维素醚对加气混凝土用抹灰砂浆性能的影响研究[J].混凝土,2006(10):35-37.
GUAN Xuemao,LUO Shuqiong,YANG Lei,et al. Study on influences of cellulose ether on performances of plaster for aerated concrete[J]. Concrete,2006(10):35-37.

[15]梁磊,李晓,牛晚扬,等.双氧水发泡体系对无机聚合物发泡混凝土硬化性能的影响研究[J] 混凝土,2014(1):49-52.
LIANG Lei,LI Xiao,NIU Wanyang,et al. Study on the influence for hardening characteristics of the geopolymer foamed concrete by the hydrogen peroxide foam system[J]. Concrete,2014(1):49-52.

[16]袁伟,秦岷,丁来彬,等.纤维素醚对泡沫混凝土性能影响研究[J].粉煤灰,2012(5):34-37.
YUAN Wei,QIN Nin,DING Laibin,et al. Study of the effect of HPMC on foam concrete performances[J]. Coal Ash,2012(5):34-37.

[17]孙庆丰.超低密度泡沫混凝土的研究[D].长沙:湖南大学,2013:20-53.

[18]SUGAMA T,PYATINA T. Effect of sodium carboxymethyl celluloses on water-catalyzed self-degradation of 200°C-heated alkali-activated cement[J]. Cement and Concrete Composites,2015,55:281-289.

[19]JOLICOEUR C,SIMARD M A. Chemical admixture-cement interactions:Phenomenology and physico-chemical concepts [J]. Cement and Concrete Composites,1998,20(2/3):87-101.

[20]张巨松.泡沫混凝土[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2016:10-75.

[21]LU Z,ZHOU X. The waterproofing characteristics of polymer sodium carboxymethyl-cellulose[J]. Cement and Concrete Research,2000,30(2):227-231.

(责任编辑:吕海亮)