

UNELE PROPRIETĂȚI FIZICO-MECANICE ALE MORTARELOR USCATE, ADITIVATE CU ETERI DE CELULOZĂ

SOME PHYSICO - MECHANICAL PROPERTIES OF DRY MORTARS CONTAINING CELLULOSE ETHERS

CRISTINA CIOBANU^{1*}, STELIAN ILUC², IOAN LAZĂU¹, CORNELIA PĂCURARIU¹

¹ Universitatea „Politehnica” Timișoara, Piața Victoriei Nr. 2, 300006 Timișoara, România

² SC GABBRO SRL, Str. Principală, Nr. 431, 307382 Uțvin, România

În lucrare sunt studiate efectele unor eteri de celuloză comerciali de tip MHEC asupra unor proprietăți fizico-mecanice (consistență, timp de priză și rezistențe mecanice) ale unor mortare pe bază de ciment portland (CEM I 42,5 R), filer de calcar și nisip cuarțos. S-a observat că eterii de celuloză determină creșterea timpului de priză și a cantității de apă necesară obținerii unei consistențe standard și scad mult rezistențele mecanice. Intensitatea acestor efecte depinde de gradul de substituție al eterilor de celuloză, de proporția în care sunt adăugați și mai puțin de vâscozitatea declarată de producător.

The effects of some commercial cellulose ethers type MHEC on some physico-mechanical properties (consistency, setting time and mechanical strength) of some mortars based on portland cement (CEM I 42.5 R), limestone filler and quartz sand were studied. It was observed that cellulose ethers increase setting time and the amount of water needed to achieve standard consistency while mechanical strength significant decreases. The intensity of these effects depends on the substitution degree of cellulose ethers and on the proportion in which they are added in mortars and less on the viscosity declared by the manufacturer.

Keywords: cellulose ethers, hydration, thermal analyse, setting time, mechanical properties

1. Introducere

Eterii de celuloză (CE) sunt aditivi frecvent folosiți în majoritatea mortarelor uscate cu scopul de a le îmbunătăți proprietățile. Rolul principal al CE este de a reține apa în mortar pentru a evita pierderea prea rapidă a acesteia datorită absorbției suportului și evaporării, ceea ce ar duce la alterarea proprietăților mortarului. Eterii de celuloză rețin apa în masa mortarului, cresc vâscozitatea pastei, îmbunătățesc lucrabilitatea, alunecarea, timpul deschis, aderența la substrat și asigură obținerea unor lucrări de calitate.

Eterii de celuloză se obțin prin eterificarea celulozei. Celuloza are formula generală $(C_6H_{10}O_5)_n$ în care n ia valori cuprinse între 700-3000. Fiecare unitate de anhidroglucoză din structura celulozei are trei grupări hidroxil care pot fi eterificate cu ajutorul agenților de eterificare, precum clorura de metil, oxidul de etilenă și oxidul de propilenă, obținându-se astfel eterii de celuloză (CE). Ei sunt caracterizați de gradul de substituție (DS) și substituția moleculară (MS). DS reprezintă numărul mediu de grupări hidroxil substituite pe unitatea de anhidroglucoză, iar MS reprezintă numărul mediu de molecule de agent de eterificare (oxid de etilenă, oxid de propilenă, etc.) care reacționează cu fiecare unitate de anhidroglucoză. Gradul de substituție poate lua valoarea maximă 3 pe când pentru MS, teoretic, nu este limită superioară [1].

1. Introduction

Cellulose ethers (CE) are additives usually used in almost all dry mortars in order to improve their properties. The main role of CE is to retain water in mortar mass in order to avoid losing it because of support absorption or water evaporation, which would lead to the deterioration of dry mortar properties. Cellulose ethers retain water into the mortar mass, increase the paste viscosity and improve workability, sag resistance, open time, adherence to the substrate and quality works are obtained.

Cellulose ethers are obtained by cellulose etherification. Cellulose has the general formula $(C_6H_{10}O_5)_n$ where n has values between 700-3000. Each anhydroglucose unit of cellulose structure has three hydroxyl groups which can be etherified by etherifying agents, such as methyl chloride, ethylene oxide and propylene oxide. In this way cellulose ethers (CE) are obtained. They are characterized by the degree of substitution (DS) and molecular substitution (MS). DS represents the average number of hydroxyl groups substituted per anhydroglucose unit and MS is the average number of molecules of etherifying agent (ethylene oxide, propylene oxide, etc.) which reacts with every anhydroglucose unit. The maximum value for DS is 3 while MS has theoretically no upper limit [1].

One of the most important side effects

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel: +40 256 404 168, e-mail: lazau_ioan@yahoo.co.uk

Unul dintre efectele secundare cele mai importante, induse de eterii de celuloză îl reprezintă întârzierea hidratării cimentului. Determinarea rezistențelor mecanice pe epruvete prismatice (40x40x160 mm), în absența unui substrat absorbant, evidențiază o diminuare semnificativă a rezistențelor mortarelor cu CE comparativ cu cele ale mortarelor fără CE.

Utilizarea pe scară largă a eterilor de celuloză la obținerea mortarelor uscate are la bază un compromis între efectele pozitive care asigură o punere în operă ușoară și obținerea unor lucrări de calitate [2] și efectul negativ asupra rezistențelor mecanice. Se pornește de la realitatea care nu impune rezistențe mecanice ridicate pentru lucrările realizate cu aceste mortare. Însăși clasificarea mortarelor uscate în funcție de rezistența la compresiune (SR EN 998-1 [3]), reflectă această realitate și anume:

- Clasa CS I de la 0,4 până la 2,5 N/mm²;
- Clasa CS II de la 1,5 până la 5,0 N/mm²;
- Clasa CS III de la 3,5 până la 7,5 N/mm²;
- Clasa CS IV ≥ 6 N/mm².

Diverse studii [4-14] au încercat să explice modul de acțiune al eterilor de celuloză asupra hidratării cimentului utilizând aditivi cu o compoziție cunoscută. În practică, eterii cei mai des întâlniți sunt hidroxietilmetil celuloza (HEMC), hidroxipropilmetil celuloza (HPMC) și hidroxietil celuloza (HEC). În prezent sunt o mulțime de eteri de celuloză comerciali care pot fi utilizați la fabricarea mortarelor uscate; nu există însă o tratare sistematică a influenței acestora asupra tuturor proprietăților mortarelor obținute, în strânsă corelație cu structura și compoziția eterilor folosiți. CE comerciali conțin de obicei și alți aditivi care se folosesc cu scopul de a îmbunătăți proprietățile, a reduce efectele nedorite sau pentru a da proprietăți suplimentare eterilor de celuloză.

Scopul acestei lucrări este de a furniza unele informații cu aplicabilitate practică privind efectele unor eteri de celuloză comerciali (notați: **A**, **B**, **C**, **D**) asupra unor proprietăți în stare proaspătă și întărită a mortarelor și discutarea datelor obținute comparativ cu cele din literatură.

2. Determinări experimentale

Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-au folosit următoarele materiale:

- ❖ Ciment portland CEM I 42,5 R. În tabelul 1 sunt prezentate proprietățile acestui ciment așa cum sunt date de producător în fișa tehnică.
- ❖ Nisip cuarțos 0,1-0,4 mm.
- ❖ Filer calcar (< 90 μm).
- ❖ 4 eteri de celuloză comerciali de tip metilhidroxietil celuloză (MHEC) simbolizați **A** 25000, **B** 25000, **C** 45000, **D** 70000 ale căror proprietăți sunt specificate în tabelul 2.

Compozițiile mortarelor cu care s-a lucrat sunt prezentate în tabelul 3.

induced by cellulose ethers is the retardation of the cement hydration. Determination of mechanical strength on prismatic specimens (40x40x160 mm), in the absence of an absorbent substrate, highlights the significant decrease in mechanical strength of mortars with CE compared with those of the mortars without CE.

Widespread use of cellulose ethers to obtain dry mortars is based on a compromise between positive effects which provide good workability of mortars and obtaining quality works [2] and the negative effect on mechanical strength. The reality shows that those mortars do not need high mechanical strength. This fact is sustained by the european standard 998-1 [3] which classifies rendering and plastering mortars according to compressive strength in the following classes:

- Class CS I from 0.4 to 2.5 N/mm²;
- Class CS II from 1.5 to 5.0 N/mm²;
- Class CS III from 3.5 to 7.5 N/mm²;
- Class CS IV ≥ 6 N/mm².

Some studies [4-14] tried to explain the mode of action of cellulose ethers on cement hydration using additives with a well known composition. The most commonly used cellulose ethers in building industry are hydroxyethylmethyl cellulose (HEMC), hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) and hydroxyethyl cellulose (HEC). Currently, a lot of commercial cellulose ethers can be used in the production of dry mortars, but there is not a systematic approach of CE influence on all properties of mortars in close correlation with the structure and composition of CE used. These commercial CE are usually blended with other additives which are used in order to improve desired properties, to reduce undesirable properties or to add new properties to the CE.

The aim of this paper is to provide some practical informations regarding the effects of some commercial cellulose ethers (**A**, **B**, **C**, **D**) on some properties of fresh and hardened mortars and discussing the obtained results with those from literature.

2. Experimental

The materials used in this study for experimental determinations were:

- ❖ Portland cement type I - CEM I 42.5 R. Its properties, presented in table 1, are taken from product technical sheet.
- ❖ Quartz sand 0.1-0.4 mm.
- ❖ Limestone filler (< 90 μm).
- ❖ Four types of methylhydroxyethyl cellulose (MHEC) symbolized **A** 25000, **B** 25000, **C** 45000 and **D** 70000 whose properties are specified in table 2.

Studied mortars compositions are given in table 3. For the fresh mortar preparation, raw materials were weighed, homogenized in dry state and then mixed for 90 s with water in a mixer bowl (SR EN 196-1 [15]).

Tabelul 1

Proprietățile cimentului portland / <i>Properties of the Portland cement</i>											
Compoziția cimentului / Cement composition (%)						Rezistența la compresiune / Compressive strength (N/mm²)					
Clinker portland / <i>Clinker Portland</i>96						2 zile (termene scurte) / <i>days (early term)</i>28					
Filer calcar / <i>Limestone filler</i>4						28 zile (termene lungi) / <i>days (late term)</i> 52.4					
Regulator timp de priză: ghips / <i>Setting time regulator: gypsum</i> 4											
Caracteristici fizice / Physical characteristics:											
Suprafața specifică / <i>Specific surface (Blaine)</i> , cm ² /g.....3700											
Densitate ciment / <i>Cement density</i> (g/cm ³).....3.0											
Consistența standard / <i>Standard consistence</i> (%).....26.2											
Timp de început de priză / <i>Initial setting time</i> (min.).....145											
Stabilitate / <i>Soundness</i> (mm).....0											
Căldură de hidratare / <i>Heat of hydration</i> (j/g).....330											
Caracteristici chimice / Chemical characteristics											
CaO	SiO₂	SO₃	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	Na₂O	K₂O	Na₂O_{eq}	Cl⁻	PC/LOI	IR
64.5	19.8	2.84	4.3	2.9	1.24	0.19	0.73	0.67	0.0111	3.02	0.33

Tabelul 2

Proprietățile eterilor de celuloză / <i>Cellulose ethers properties</i>			
Eterul de celuloză <i>Cellulose ether</i>	Conținut substanță activă <i>Active substance content (%)</i>	Gradul de substituție <i>Substitution degree</i>	Vâscozitate <i>Viscosity*</i> (mPa.s)
A 25000	93.0 minim/ <i>minimum</i>	Mare / <i>High</i>	22000-28000
B 25000	93.0 minim/ <i>minimum</i>	Mediu / <i>Medium</i>	22000-28000
C 45000	94.0 minim/ <i>minimum</i>	Scăzut / <i>Low</i>	45000-52000
D 70000	93.0 minim/ <i>minimum</i>	Nemodificat / <i>Unmodified</i>	70000

* Determinată cu reometrul Haake, soluție 2%, 20°C, viteza de rotație 2,55 s⁻¹ / *Determined with Haake rotational rheometer, 2% solution, 20°C, shear rate 2.55 s⁻¹*

Tabelul 3

Compozițiile mortarelor studiate / <i>Studied mortars compositions</i>	Compozițiile studiate / <i>Studied compositions</i>												
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13
Compoziții <i>Components (%)</i>													
CEM I 42.5 R	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Filer calcar <i>Limestone filler (< 90 μm)</i>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Nisip cuarțos <i>Quartz sand 0.1-0.4 mm</i>	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
A 25000	-	0.1	-	-	-	0.3	-	-	-	0.5	-	-	-
B 25000	-	-	0.1	-	-	-	0.3	-	-	-	0.5	-	-
C 45000	-	-	-	0.1	-	-	-	0.3	-	-	-	0.5	-
D 70000	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.3	-	-	-	0.5

Notă / *Note*: adaosul de eter de celuloză este dat în % peste 100 / *addition of cellulose ethers is given in % over 100.*

Pentru prepararea mortarului proaspăt materiile prime au fost cântărite, omogenizate în stare uscată și apoi amestecate cu apă timp de 90 s în malaxor (conform SR EN 196-1 [15]).

Consistența a fost determinată cu ajutorul mesei de împrăștiere, conform SR EN 1015-3 [16], prin măsurarea diametrului mediu de împrăștiere a mortarului. Mortarele cu o densitate mai mare de 1200 kg/m³ trebuie să aibă un diametru de curgere de 175±10 mm (SR EN 1015-2 [17]).

Lucrabilitatea s-a apreciat practic prin ușurința cu care se poate întinde mortarul pe o placă de beton, cu ajutorul unei mistrii.

Timpul de început de priză s-a determinat conform SR EN 13454-2 [18], cu ajutorul aparatului Vicat MATEST. Tiparul cu mortar a fost menținut în mediu cu o umiditate de 95±5% și o temperatură de 23±2°C. Pentru prepararea mortarului s-a folosit apa distilată furnizată de către un producător autohton.

Consistency was determined with the help of the flow table, according to SR EN 1015-3 [16], by measuring the mean flow diameter of mortar. Mortars with a density higher than 1200 kg/m³ must have a flow diameter of about 175±10 mm (SR EN 1015-2 [17]).

Workability was assessed by the ease with which the mortar can be applied on a concrete slab with a trowel.

Initial setting time was determined according to SR EN 13454-2 [18], with a MATEST Vicat needle apparatus. The mould with fresh mortar was maintained in a medium with 95±5% humidity and 23±2°C. Distillate water, provided by a local producer, was used for the mortar preparation.

Mechanical strength was determined on prismatic specimens (40x40x160 mm), according to SR EN 1015-11 [19], which were compacted with the MATEST jolting apparatus. Regarding the curing of prisms, moulds were kept in a

Rezistențele mecanice s-au determinat pe epruvete prismatice (40x40x160 mm), conform SR EN 1015-11 [19] compactate pe masa de șoc MATEST. În ceea ce privește condiționarea prismelor, tiparele au fost păstrate timp de două zile într-o pungă de polietilenă, apoi probele au fost decofrate și ținute 26 de zile în pungă de polietilenă. Au fost determinate rezistențele la 2 zile și la 28 de zile cu ajutorul preseii hidraulice MATEST E160. Vitezele de lucru au fost 50 N/s pentru determinarea rezistenței la încovoiere și 2400 N/s pentru determinarea rezistenței la compresiune.

În prealabil efectuării determinărilor de rezistențe mecanice la 2 și 28 zile, prismele s-au cântărit și s-au măsurat pentru calcularea densității aparente.

Pentru urmărirea proporției de Ca(OH)_2 (portlandit) format la hidratarea cimentului, s-a apelat la efectuarea analizelor termice asupra probelor hidratate, fără eter de celuloză, respectiv cu adaos de 0,5% eter. Pentru aceasta probele au fost mojarate, spălate cu alcool etilic absolut și apoi cu eter etilic, după care au fost uscate în etuvă la 50°C. Analizele termice au fost efectuate cu un aparat NETZSCH STA 449. Curbele TG/DTA au fost înregistrate în intervalul 25-1200°C, cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹, utilizând creuzete de platină, în aer cu o viteză de curgere de 20 ml min⁻¹.

3. Rezultate

3.1. Consistența mortarului proaspăt

Cantitățile de apă necesare pentru obținerea nivelului de consistență definit – corespunzător unui diametru de împrăștiere impus la valoarea de (175 ±10) mm, sunt prezentate în figura 1.

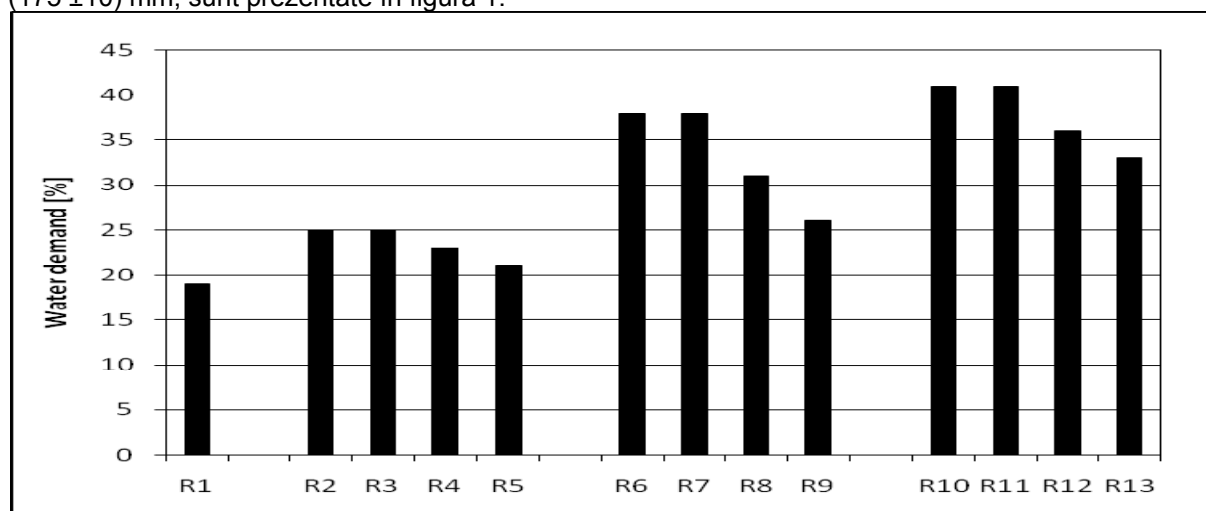


Fig. 1 - Cantitatea de apă necesară obținerii aceluiași diametru de împrăștiere (175±10 mm) /Water demand needed to obtain the same flow diameter (175±10 mm).

Se observă că utilizarea eterilor de celuloză mărește cantitatea de apă necesară obținerii nivelului de consistență definit (175 ±10) mm.

polyethylene bag for two days, and then the samples were demoulded and put for 26 days in a polyethylene bag. Mechanical strength was determined at 2 days and at 28 days by the help of a MATEST E160 hydraulic press. Working speeds were 50 N/s for flexure strength determination and 2400 N/s for compressive strength determination.

Prior to the determinations of mechanical strength at 2 and 26 days, the prismatic specimens were weighed and measured for the apparent density determination.

The proportion of Ca(OH)_2 (portlandite) formed at cement hydration, was analyzed using thermal analysis performed on mortar samples without cellulose ether, respectively, with 0.5% cellulose ether. Samples were grinded, washed with anhydrous ethanol and then with ethyl ether, and then were dried out in the oven at 50°C. Thermal analyses were performed with a NETZSCH-STA 449 instrument. The TG/DTA curves were recorded in the range of 25-1200°C, with a heating rate of 10K min⁻¹, using Pt crucibles, in artificial air at a flowing rate of 20 mL min⁻¹.

3. Results

3.1. Consistency

The quantities of water required to achieve the defined level of consistence which correspond to a required flow value of (175 ±10) mm, are shown in figure 1.

It is noted that cellulose ethers increase the amount of water needed to obtain the defined level of consistence of (175 ±10) mm. Water demand is higher for mortars containing 0.3% and 0.5% CE

then for mortars containing 0.1% CE. On the other hand, for the same proportion of cellulose ether, water load required for obtaining a flow value of

Proporția în care se mărește necesarul de apă crește mult pentru un adaos de 0,3% și 0,5% eter de celuloză. Pe de altă parte, pentru aceeași proporție de eter de celuloză, cantitatea de apă necesară pentru obținerea răspândirii de (175 ± 10) mm variază în funcție de natura eterului **A**, **B**, **C** sau **D**. Se remarcă faptul că pentru adaos de 0,3% și 0,5% **A** și **B** (care se disting printr-un grad de substituție mare **A** și respectiv mediu **B**) creșterea necesarului de apă este mai pronunțată decât în cazul celorlalți doi eteri **C** și **D** (al căror grad de substituție este scăzut **C** și respectiv nemodificat **D**).

Pentru compozițiile R10-R13 s-a urmărit și efectul aceleiași proporții de eteri de celuloză (0,5%) asupra consistenței mortarelor realizate cu un conținut fix de apă (27%). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2. Pentru eterii de celuloză **A** și **B**, se observă că scăderea gradului de substituție din „mare” în „mediu” a dus la micșorarea diametrului de împrăștiere cu 4 mm, deci dacă se dorește obținerea aceleiași împrăștieri (128 mm în cazul R10) este necesară creșterea cantității de apă, fenomen care nu se observă în cazul aceluiași mortare dar preparate cu un necesar de apă care conferă o răspândire impusă de (175 ± 10) mm.

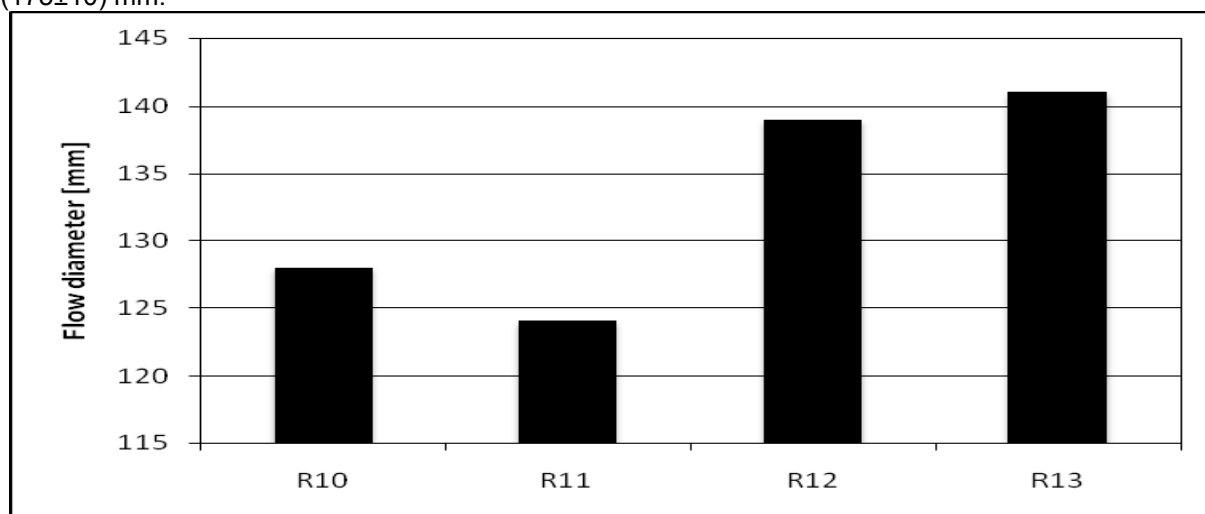


Fig. 2 - Diametrul de împrăștiere al mortarelor cu 27% apă (cu 0,5% CE) / Flow diameter of mortars made with 27% water (with 0.5% CE).

Din figura 2 se observă, de asemenea, că eterii de celuloză **A** și **B** au nevoie de o cantitate mai mare de apă pentru obținerea unei răspândiri de 140 mm comparabilă cu a celorlalți doi CE – simbolizați **C** și **D**.

3.2. Lucrabilitatea

În figura 3 sunt prezentate imagini ale mortarelor fără CE – R1 (fig.3 a) și cu 0,5% **D** – R13 (fig. 3 b). Se observă că practic, CE îmbunătățește semnificativ lucrabilitatea mortarelor.

Pe parcursul derulării experimentelor din prezenta lucrare s-a constatat că deși s-au folosit cantități ridicate de apă de amestecare, mortarele

(175 ± 10) mm, depends on the nature of the cellulose ether **A**, **B**, **C** or **D**. It is noted that water necessary is higher for mortars containing 0.3% and 0.5% **A** and **B** (which are distinguished by a high, **A**, respectively a medium, **B**, degree of substitution) then for the mortars containing the same proportions of the other two CE, **C** and **D** (low degree of substitution for **C** and unmodified **D**).

For the compositions R10-R13 the effect of the same proportion of cellulose ether (0.5%) on the consistency of mortars prepared with a fixed water content (27%) was determined. The results are shown in figure 2. It is noticed that for mortars containing **A** and **B**, lowering the degree of CE substitution from “high” to “medium” led to the decrease of the flow diameter with 4 mm, hence to the increased water demand for obtaining the same consistency (128 mm for R10), phenomenon which was not previously observed on mortars prepared with a higher amount of water required to obtain a flow value of (175 ± 10) mm.

Figure 2 also shows that cellulose ethers **A** and **B** need a larger amount of water to achieve a flow diameter of 140 mm as compared with the other two CE **C** and **D**.

3.2. Workability

In figure 3 are shown pictures of mortars without CE – R1 (Fig.3 a) and with 0.5% **D** – R13 (Fig.3 b). It is clear that CE significantly improve the workability of mortars.

During the experiments presented in this paper it was noticed that although the water load was very high, mortars with 0.3% and 0.5% cellulose ether hardly reached the flow value of 175 ± 10 mm. It is very difficult to work with these mortars because they are very soft and slip from the trowel. In this case, for determining the properties listed below – initial setting time, density, mechanical strength, it was used a smaller

care conțin 0,3% și 0,5% CE au ajuns cu greu la un diametru de împrăștiere de (175±10) mm. Este foarte dificil să se pună în operă aceste mortare datorită faptului că, fiind foarte moi, alunecă de pe mistrie. Din această cauză, pentru determinarea

amount of water (27% for mortars containing 0.3% and 0.5% CE, and 23% water for mortars with 0.1% CE) than the amount of water needed to obtain the defined level of consistency (175±10 mm). It can be said that these smaller

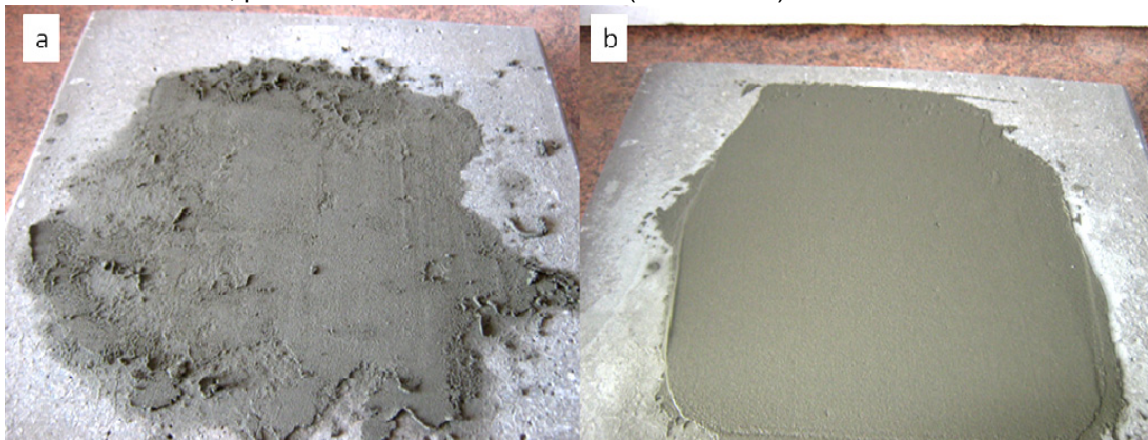


Fig. 3 - Imagini care indică lucrabilitatea mortarelor fără CE-R1 (a) și cu 0,5% D-R13 (b), aplicate pe o placă de beton / Images that indicate workability of mortars without CE-R1 (a) and with 0.5% D-R13 (b) applied on a concrete slab.

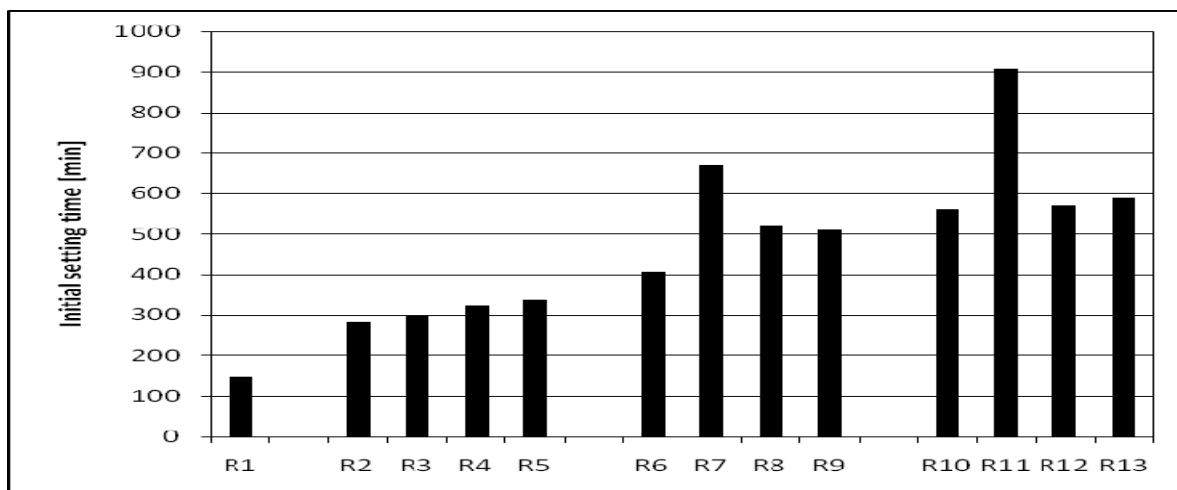


Fig.4 - Timp de început de priză pentru mortare fără CE – R1 (19% apă), cu 0,1% CE – R2-R5 (23% apă), cu 0,3% CE – R6-R9 (27% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă) / Initial setting time for mortars without CE – R1 (19% water), with 0.1% CE – R2-R5 (23% water), with 0.3% CE – R6-R9 (27% apă) and with 0.5% CE – R10-R13 (27% water).

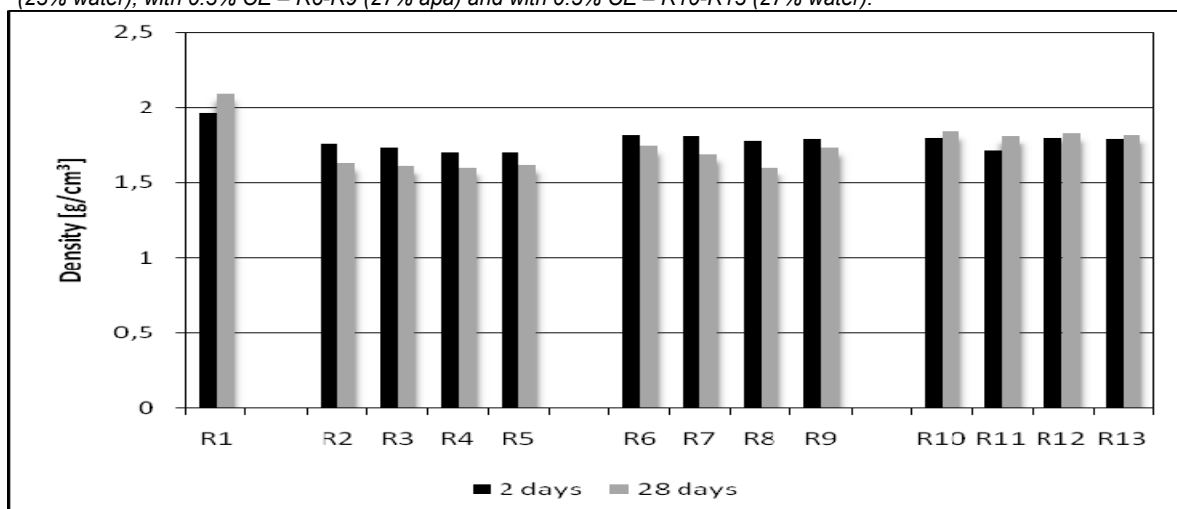


Fig.5 - Densitățile la 2 și la 28 de zile ale mortarelor fără CE – R1 (19% apă), cu 0,1% CE – R2-R5 (23% apă), cu 0,3% CE – R6-R9 (27% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă) / Density at 2 and 28 days of mortars without CE – R1 (19% apă), with 0.1% CE – R2-R5 (23% water), with 0.3% CE – R6-R9 (27% water) and with 0.5% CE – R10-R13 (27% water).

proprietăților prezentate în continuare – timp de început de priză, densitate, rezistențe mecanice, s-a folosit o cantitate mai mică de apă de amestecare (27% apă de amestecare în cazul compozițiilor cu 0,3% și 0,5% CE, respectiv 23% apă de amestecare în cazul probelor cu 0,1% CE) decât cea necesară obținerii nivelului de consistență definit de standard (175 ± 10 mm). Se apreciază că aceste cantități mai mici de apă conferă mortarelor o lucrabilitate normală din punct de vedere practic (diametrul de împrăștiere a fost de circa 140 mm).

3.3. Timpul de început de priză

În figura 4 sunt prezentați timpii de început de priză obținuți pe mortarele încercate.

Se observă că introducerea eterului de celuloză în mortar duce la creșterea semnificativă a timpului de priză, creștere care este cu atât mai accentuată cu cât proporția de eter de celuloză este mai mare (de la 149 min pentru R1 la maxim 907 min pentru R11).

Pentru mortarele cu un conținut de 0,3% CE, dar mai ales 0,5% CE, pe lângă faptul că timpul de început de priză se prelungeste mult, din cercetările experimentale nu a rezultat o dependență regulată a timpului de priză în funcție de gradul de substituție al eterului de celuloză. Între cei 4 eteri de celuloză luați în lucru, se distinge eterul **B** (mortarele cu 0,3% – R7 și cu 0,5% – R11) printr-un efect întârziator asupra prizei mai pronunțat comparativ cu cel exercitat de eterii **A**, **C** și **D**.

3.4. Densitatea aparentă în stare întărită

Utilizarea eterilor de celuloză duce la o scădere ușoară a densității aparente a mortarelor întărite (fig. 5).

3.5. Rezistențele mecanice

Rezistențele mecanice la încovoiere și la compresiune după 2 zile și 28 de zile de întărire sunt prezentate în figurile 6 și 7.

amounts of water give to the mortars a practically normal workability (flow diameter was about 140 mm).

3.3. Initial setting time

Figure 4 shows the initial setting times obtained on the tested mortars.

It is noticed that cellulose ethers significantly increase the initial setting time. This increase is more pronounced as the ratio of cellulose ether in mortar is higher (from 149 min for R1 to a maximum of 907 min for R11).

For mortars containing 0.3% CE, and especially 0.5% CE, besides the fact that the initial setting time is very long, from the experimental research did not result a regular dependence between initial setting time and cellulose ether's substitution degree. Between the four CE studied ether **B** (mortars with 0.3% - R7 and with 0.5% - R11) is distinguished by a more pronounced retarding effect than all the other ethers **A**, **C** and **D**.

3.4. Apparent density of hardened mortar

Cellulose ethers introduction in mortar leads to a slight decrease in apparent density of hardened mortar (Figure 5).

3.5. Mechanical strength

Flexure strength and compressive strength at 2 and 28 days are presented in Figures 6 and 7.

It is noted that after 2 days of hardening, the presence of cellulose ethers in samples causes a sharp decrease of mechanical strengths (figure 6). This decrease is more pronounced as the addition of CE is in a higher proportion. Ether **B** added in proportions of 0.3% (R7) and 0.5% (R11) leads to the lowest mechanical strengths.

Higher viscosity of the CE and a lower degree of substitution affects less the mechanical strengths.

After 28 days of hardening, it is observed (Figure 7) practically the same effect of CE like at 2 days, in sense of reduction of mechanical strength

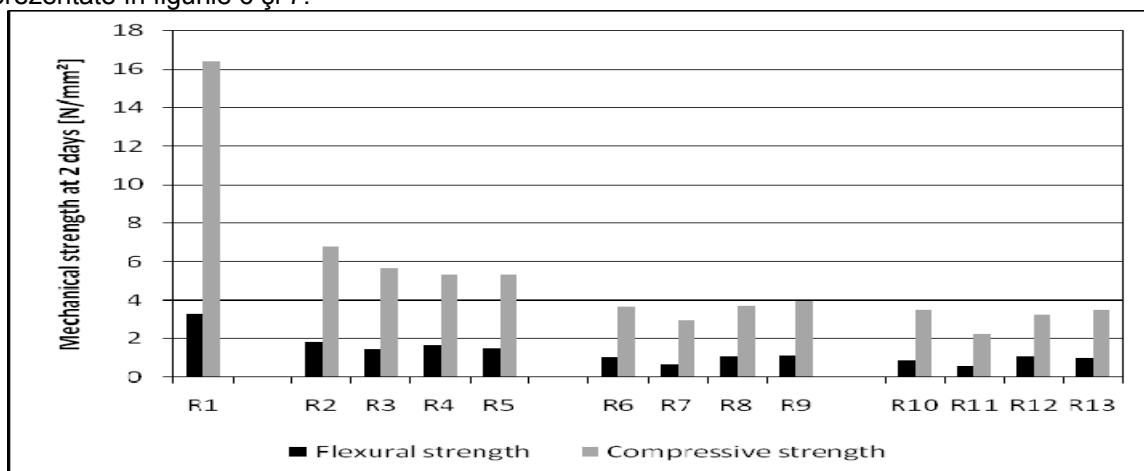


Fig. 6 - Rezistențele mecanice la 2 zile ale mortarelor fără CE – R1 (19% apă), cu 0,1% CE – R2-R5 (23% apă), cu 0,3% CE – R6-R9 (27% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă) / Mechanical strengths at 2 days of mortars without CE – R1 (19% apă), with 0.1% CE – R2-R5 (23% water), with 0.3% CE – R6-R9 (27% water) and with 0.5% CE – R10-R13 (27% water).

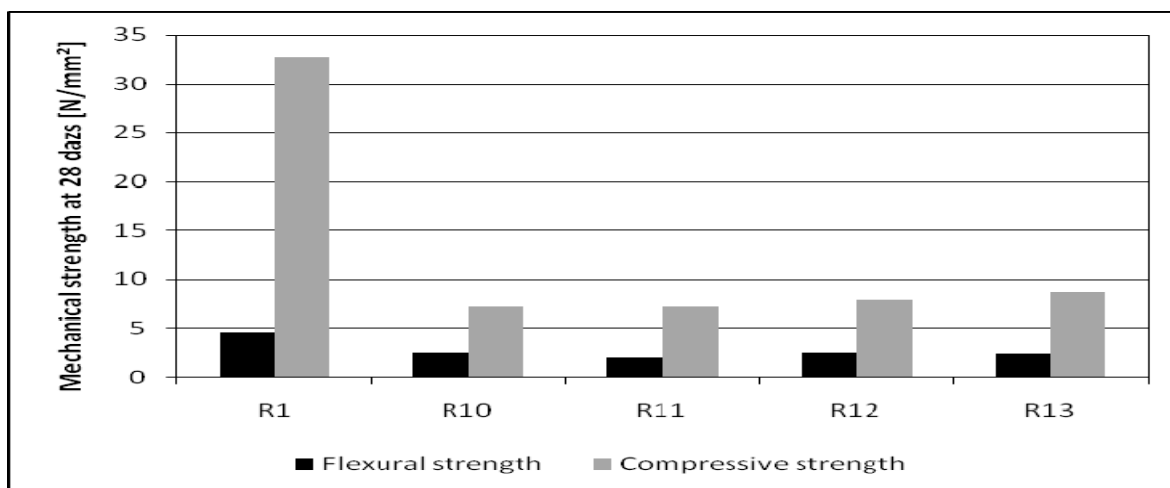


Fig. 7- Rezistențele mecanice la 28 zile ale mortarelor fără CE – R1 (19% apă) și cu 0,5% CE – R10-R13 (27% apă) / Mechanical strengths at 28 days of mortars without CE – R1 (19% apă) and with 0.5% CE – R10-R13 (27% water).

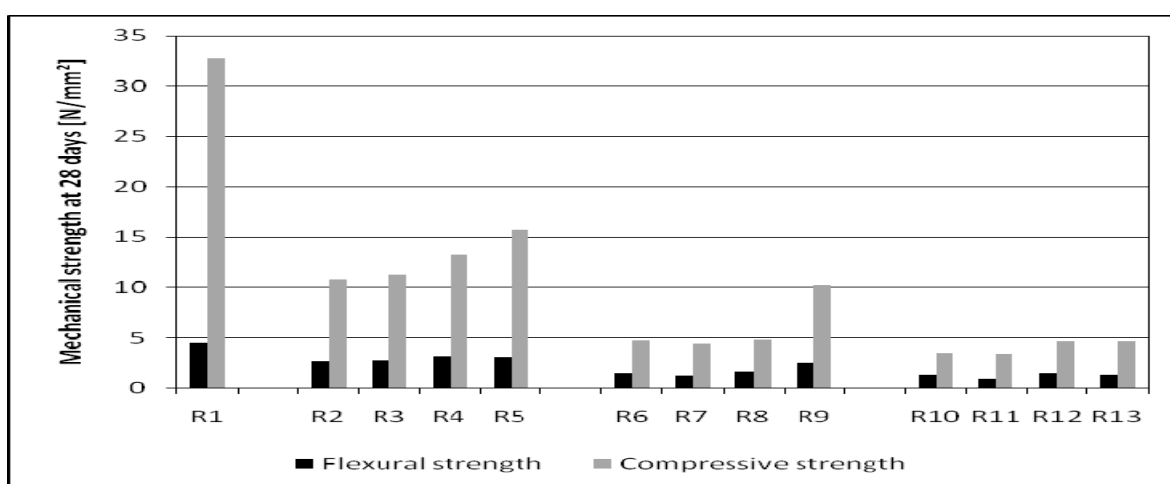


Fig. 8 - Rezistențele mecanice la 28 de zile ale mortarelor cu nivel de consistența definit – corespunzător răspândirii de (175 ± 10) mm / Mechanical strengths at 28 days on mortars with defined level of consistence – corresponding to a flow of (175 ± 10) mm.

Se observă că după 2 zile de întărire, prezența eterilor de celuloză în probe determină o scădere accentuată a rezistențelor mecanice (figura 6). Scăderea este cu atât mai pronunțată cu cât adaosul de CE este în proporție mai mare. Se distinge eterul **B**, adăugat în proporții de 0,3% (R7) și 0,5% (R11), care conduce la cele mai mici rezistențe mecanice ale mortarelor.

Vâscozitatea mai mare a eterului și un grad de substituție mai mic al lui afectează mai puțin rezistențele mecanice.

După 28 de zile de întărire, se observă (figura 7) practic aceleași efecte ale CE ca și la 2 zile, în sensul diminuării importante a rezistențelor mecanice ale probelor de mortar cu adaos de CE, comparativ cu mortarul fără CE.

Pentru a urmări și influența proporției de apă de amestecare, s-au determinat rezistențele mecanice inclusiv pe mortare preparate cu o proporție mai ridicată de apă și anume apa necesară obținerii nivelului de consistență definit – corespunzător unui diametru de împrăștiere impus la valoarea de (175 ± 10) mm pentru fiecare dintre rețete.

of mortars containing CE compared with mortar without CE.

Mechanical strengths were determined on mortars prepared with a higher amount of water, namely with the amount of water used for obtaining the defined level of consistency - corresponding to a flow value of (175 ± 10) mm for every mortar tested.

The results obtained in this case on the mechanical strength after 28 days are shown in Figure 8.

Mechanical strengths at 28 days, determined on mortars with the defined level of consistency, are much lower than mechanical strengths determined at 28 days on mortars prepared with a lower amount of water. The degree of the reduction of mechanical strengths is more intense for mortars containing 0.5% respectively 0.3% CE with a higher degree of substitution (**A** and **B**).

3.6. Thermal analysis

In attempt to explain the influence of CE on the mechanical strengths of mortars and on

Rezultatele obținute în acest caz privind rezistențele mecanice după 28 de zile sunt prezentate în figura 8.

Rezistențele mecanice la 28 de zile, determinate pe mortarele aduse la nivelul de consistență definit de standard, sunt sensibil mai mici decât cele obținute la 28 de zile pe mortarele preparate cu o cantitate mai mică de apă. Scăderea rezistențelor la 28 zile este mai evidentă pentru mortarele cu un conținut de 0,5% și respectiv 0,3% eter de celuloză și cu un grad de substituție mai ridicat (**A** și **B**).

3.6. Analizele termice

În încercarea de a explica influența CE asupra rezistențelor mecanice ale mortarelor, respectiv asupra proceselor de hidratare ale cimentului din compoziția acestora, au fost realizate analize termice pe mortar fără CE (R1) – figura 9 (preparat cu 19% apă) și cu adaos de 0,5% **D** (R13) – figura 10 (preparat cu 27% apă), după termene mai lungi de hidratare (4 luni).

Analizele termice prezentate în figurile 9 și 10 reflectă o asemănare pronunțată între mortarul fără adaos (figura 9) de CE și cel cu adaos de CE (figura 10); efectul endoterm însoțit de scădere de masă, cu maxim la 132(134)°C și un umăr la 177(178)°C este atribuit eliminării apei din porozitatea mortarului, peste care se suprapun procese de eliminare a apei de constituție din producția de hidratare ai cimentului. Efectul endoterm însoțit de pierdere de masă, cu maxim la 505(502)°C este atribuit descompunerii portlanditului, Ca(OH)_2 format la hidratarea cimentului.

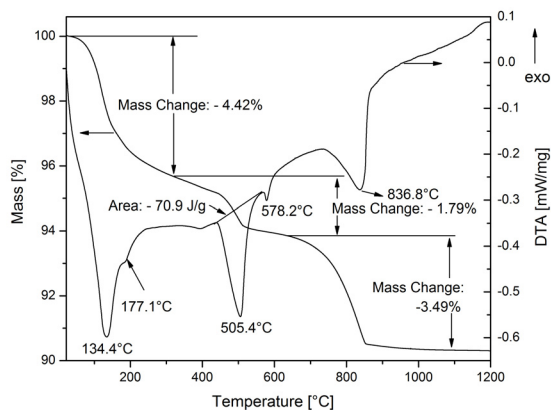


Fig. 9 - Curbele DTA și TG ale mortarului fără eter de celuloză (R1 – 19% apă, termen 4 luni) / DTA and TG curves of mortar without cellulose ethers (R1 – 19% water, term 4 months).

Efectul endoterm, fără variație de masă, de la 578°C este datorat transformării polimorfe a cuarțului din compoziția mortarelor.

Efectul endoterm, însoțit de pierdere de masă, cu maxim la 836°C, este atribuit decarbonării calcitului (CaCO_3) din compoziția

cement hydration, some thermal analysis were performed on mortar without CE (R1) – Figure 9 (prepared with 19% water) and on a mortar with 0.5% **D** (R13) – Figure 10 (prepared with 27% water), after four months of hydration.

Thermal analysis shown in Figures 9 and 10 reflect a marked similarity between the mortar without CE (Figure 9) and the mortar with CE (Figure 10). Endothermic effect accompanied by mass loss, with the maximum at 132(134)°C and a shoulder at 177(178)°C is attributed to water removal from the mortar's porosity overlapping with elimination of constitution water from cement hydration products. The endothermic effect accompanied by the decreasing mass with the maximum at 505(502)°C is attributed to decomposition of Ca(OH)_2 formed on the cement hydration.

The endothermic effect without mass variation, from 578°C is due to the polymorphous transformation of quartz from mortars composition.

The endothermic effect accompanied by mass loss with the maximum at 836°C is attributed to the decarbonation of calcite (CaCO_3) from the mortar's composition and eventually of the very fine and reactive CaCO_3 formed through partial carbonation of Ca(OH)_2 .

Comparison of the two thermal analysis on mortar without CE (R1) and on mortar with 0.5% **D** (R13) reflect a higher water content in R13 (7.04%) than in R1 (4.42%) and a proportion of mass loss attributed to portlandite decomposition smaller in R13 (1.62%) than in R1 (1.79%). Both differences can be correlated with a higher water content needed to obtain the defined level of consistency – which correspond to a flow value of

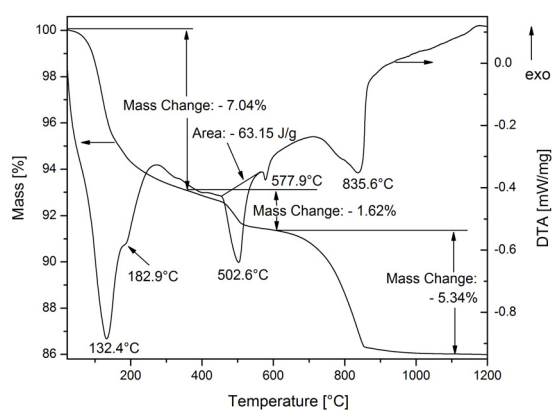


Fig.10 - Curbele DTA și TG ale mortarului cu 0,5% eter de celuloză **D** (R13 – 27% apă, termen 4 luni) / DTA and TG curves of mortar with 0.5% cellulose ether **D** (R13 – 27% water, term 4 months).

(175±10) mm for mortar R13 than for R1 and with inhibitory effect of CE on hydration processes.

The retardation effect of cement hydration manifested by the cellulose ethers is more clearly shown on the DTA curves by the area of the endothermic effect from 505 (502)°C, specific to

mortarului, la care se poate eventual adăuga o parte de CaCO_3 , foarte fin și reactiv, format prin carbonatarea parțială a portlanditului.

Compararea celor două analize termice, pe mortarul fără adaos de CE (R1) și pe mortarul cu 0,5% adaos de D (R13) reflectă un conținut de apă mai mare în rețeta 13 (7,04%) decât în compoziția R1 (4,42%) și o valoare a pierderii de masă atribuită portlanditului mai mică în R13 (1,62%) decât în R1 (1,79%). Ambele diferențe se pot corela cu necesarul mai ridicat de apă pentru obținerea nivelului de consistență definit – corespunzător răspândirii de (175 ± 10) mm în mortarul 13 și efectul întârziator asupra proceselor de hidratare manifestat de CE.

Efectul întârziator manifestat de CE este și mai clar dovedit pe curbele DTA de suprafața efectului endoterm de la 505 (502) $^{\circ}\text{C}$, specific descompunerii portlanditului, format la hidratarea cimentului, care evidențiază un conținut mai redus în proba cu CE - R13 (aria: 63,15 J/g) față de proba fără adaos de eter de celuloză R1 (aria: 70,9 J/g).

4. Discuții

În stare proaspătă, cu cât se folosește o proporție mai ridicată de eter de celuloză și cu cât gradul de substituție al acestuia este mai mare, cu atât necesarul de apă este mai mare (a se vedea figura 1) și timpul de priză este mai lung (a se vedea figura 4). Această observație este în concordanță cu datele obținute de J. Pourchez și colaboratorii [4,5,7,9] care au ajuns la concluzia că gradul de substituție al eterului de celuloză este cel mai relevant factor care influențează cinetica hidratării cimentului; pe când masa moleculară (indicată de vâscozitate) are o influență minoră.

În literatură [9,10,12 - 14] se arată că efectul întârziator asupra proceselor de hidratare ale cimentului, manifestat de polizaharide în general, respectiv de eterii de celuloză în mod particular, crește odată cu creșterea proporției acestora. Rezultatele obținute de noi confirmă aceste date, dar mai mult, arată că pentru eterii de celuloză utilizați, efectul întârziator este puțin influențat de natura acestora atunci când sunt adăugați în proporție redusă (0,1%) și mult mai puternic dependent de natura lor atunci când se introduc în proporție mai ridicată (0,3% și 0,5%). Altfel spus, intensificarea efectului întârziator odată cu creșterea proporției de CE variază mult în funcție de natura CE exprimată prin gradul de substituție.

Scăderea semnificativă a rezistențelor mecanice ale mortarelor, cu adaos de eter de celuloză, poate avea mai multe cauze, și anume:

- ❖ Scăderea densității mortarului cu conținut de CE ca urmare a stabilizării de către MHEC a aerului antrenat în timpul amestecării. J. Pourchez și colaboratorii [8] susțin că eterii de celuloză stabilizează aerul antrenat în funcție de compoziția lor chimică, iar A.Jeni și colaboratorii [11] arată că

the portlandite decomposition, formed on cement hydration, which shows a lower content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in sample with CE - R13 (area: 63.15 J/g) than the sample R1 without cellulose ether (area: 70.9 J/g).

4. Discussion

In fresh state, the water load is higher (see Figure 1) and initial setting time is longer (see Figure 4) on mortars with a higher proportion of CE with a high degree of substitution. This observation is consistent with data obtained by Pourchez et al. [4,5,7,9] which concluded that the degree of modification of CE is the most relevant factor which influence cement hydration kinetics, while molecular weight (shown by the viscosity) has a minor influence.

Some papers [9,10,12 -14] show that the retarding effect on the hydration process of cement manifested by polysaccharides in general and by cellulose ethers in particular increases with increasing the proportion of additive. The results we obtained confirm these data, but more so, show that, for the studied CE, the retarding effect is less influenced by cellulose ether's molecular parameters when added in small proportion (0.1%) and much more dependent on its molecular parameters when added in higher proportion (0.3% and 0.5%).

Significant decrease of mechanical strengths when cellulose ethers are introduced in mortars may have several causes, namely:

- ❖ Low density mortar containing CE as a result of stabilization of the air entrained during mixing. Pourchez et al [8] show that CE stabilize entrained air depending on their chemical composition. Jeni et al [11] show that the air entrained during mixing is stabilized by CE because of enrichment of the interface between the air bubbles and the wet cement paste with CE films. This enrichment is due to the surfactant property of cellulose ethers with a high affinity to the air-water interface [11]. During mechanical mixing, air bubbles are dispersed in all mortar paste and CE dissolved in the pore solution attaches to air bubbles.

- ❖ Mortar without CE is better compacted than the mortar with CE and eliminates a large proportion of entrained air therefore the mechanical strength is higher. According to Jeni et al [11] mortars containing CE have a volume of air greater than 20% while those without CE have only a few percent of entrained air.

- ❖ Decreased mechanical strength of mortars brought to a defined level of consistency which correspond to a flow value of (175 ± 10) mm can be explained by the fact that a larger amount of water is lost by hydration and evaporation and causes the formation of a network of capillary pores which is responsible for this decrease.

aerul antrenat în timpul amestecării este stabilizat de CE datorită îmbogățirii cu CE a interfeței dintre golurile de aer și pasta umedă de ciment. Această îmbogățire poate fi atribuită proprietăților de agent tensioactiv al eterilor de celuloză cu o afinitate mare la interfața aer-apă [11]. În timpul amestecării mecanice, bulele de aer sunt împrăștiate în tot mortarul și deci CE dizolvat în soluția din pori se atașează de acestea.

❖ Mortarul cu eteri de celuloză se compactează mai puțin bine decât cel fără CE. Conform [11] mortarele care conțin eteri de celuloză au un volum de aer antrenat de circa 20% pe când cele fără eteri de celuloză au un conținut de aer de doar câteva procente.

❖ Aducerea la nivelul de consistență definit de standard corespunzător unei răspândiri de (175±10) mm necesită o cantitate de apă mai mare pentru atingerea consistenței impuse, iar pierderea ei prin hidratare și evaporare determină formarea unei rețele de pori capilari care este responsabilă de această micșorare a rezistențelor.

Toate efectele prezentate sunt mai accentuate pentru un conținut mai ridicat de eter de celuloză (0,5% și 0,3%) decât pentru un adaos de 0,1%.

5. Concluzii

Rezultatele obținute arată că alegerea eterului de celuloză potrivit pentru realizarea unui mortar uscat trebuie făcută ținând cont de gradul de substituție al acestuia și mai puțin de vâscozitatea declarată de producător. Proporția de eter de celuloză utilizată influențează semnificativ proprietățile mortarelor investigate: consistența, lucrabilitatea, timpul de început de priză, densitatea și rezistențele mecanice.

Lucrabilitatea mortarelor poate fi mult îmbunătățită dacă se utilizează tipul și cantitatea potrivită de eter de celuloză.

Creșterea conținutului de eter de celuloză de la 0,1% la 0,5% nu modifică esențial lucrabilitatea, dar mărește necesarul de apă, cu efecte negative asupra rezistențelor mecanice.

Efectele secundare (exemplu întârzierea prizei) pot fi semnificative și depind foarte mult de gradul de modificare al CE și de proporția lui în mortar. Timpul de priză al mortarelor variază în limite largi în funcție de natura și proporția de CE folosit, putând depăși chiar 15 ore.

Ca o concluzie generală, se poate afirma că efectul gradului de substituție al MHEC, este în general mai mare decât cel al vâscozității dar depinde de gradul de modificare.

REFERENCES

1. R.L Feller, M. Wilt, Evaluation of cellulose ethers for conservation, The Getty Conservation Institute, 1990.

All presented effects are more pronounced in mortars with a higher amount of CE (0.3% and 0.5%) than in mortars with 0.1% CE.

5. Conclusions

The obtained results show that the choice of cellulose ethers suitable for a specific application should be made firstly taking into account its degree of substitution, its chemical composition and secondly its viscosity declared by the producer. The proportion of cellulose ether used significantly influences the studied mortars properties: consistency, workability, initial setting time, density and mechanical strength.

Mortar workability can be significantly improved if the right type and the right amount of cellulose ether is used.

Increasing the cellulose ether content from 0.1% to 0.5% does not essentially change the workability, but increases water demand, with negative effects on mechanical strength.

The side effects (for example setting time delay) can be important and highly dependent on the degree of substitution of CE and on the proportion of CE in mortar. Setting time of mortars varies widely depending on the nature and proportion of cellulose ether used and can overcome even 15 hours.

It can be said that the effect of degree of substitution of MHEC used is in general higher than that of the viscosity but depends on the degree of modification.

Acknowledgements / Mulțumiri

This work was partially supported by the strategic grant POSDRU/88/1.5/S/50783, Project ID50783 (2009), co-financed by the European Social Fund – Investing in People, within the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007 – 2013.

The authors thank Mr. Titus Nicoară and Mr. Gheorghe Fernea, the owners of CERADEZ, for their support in making the experimental part of this work / *Această lucrare a fost parțial finanțată din contractul POSDRU/88/1.5/S/50783, proiect strategic ID 50783 (2009), cofinanțat din Fondul Social European – Investește în Oameni, prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013.*

Autorii mulțumesc patronilor firmei CERADEZ, d-nului ing. Nicoară Titus și d-nului ing. Gheorghe Fernea, pentru sprijinul acordat în realizarea părții experimentale a acestei lucrări.

2. R. Bayer, H. Lutz, Dry mortars in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2003, pag.3.
3. *** SR EN 998-1:2004/ AC:2006, Specification for mortar for masonry. Part 1: Rendering and plastering mortar.
4. J.Pourchez, A. Pescard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, F.Vallée, HPMC and HEMC influence on cement hydration, Cement and Concrete Research, 2006, **36**, 288.
5. J.Pourchez, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Ruot, HEC influence on cement hydration measured by conductometry, Cement and Concrete Research, 2006, **36**, 1777.

6. J.Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, B. Ruot, Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration, *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**, 1252.
7. J.Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot, Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C3A and C3A-sulphate systems, *Cement and Concrete Research*, 2009, **39**, 664
8. J.Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, P. Grosseau, Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 2010, **40**, 242.
9. J.Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot, Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers, *Cement and Concrete Research*, 2010, **40**, 179
10. A.Pescard, A.Govin, P.Grosseau, B.Guilhot, R.Guzonnet, Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, *Cement and Concrete Research*, 2004, **34**, 2153
11. A.Jeni, L.Holzer, R.Zurbruggen, M.Herwegh, Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**, 35.
12. A.Pescard, A.Govin, J.Pourchez, E.Fredon, L.Bertrand, S.Maximilien, B.Guilhot, Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**, 1439.
13. M. Coarnă, M. Georgescu, A. Puri, Special binders based on Portland cement and methyl cellulose – hydration and properties, 15th IBAUSIL Conference, 2003, 1, 1-0645.
14. M. Coarnă, M. Georgescu, A.Puri, *Organo-mineral binders*, Ed. Printech, 2008.
15. *** SR EN 196-1:2006, Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength
16. *** SR EN 1015-3:2001/A2:2007, Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).
17. *** SR EN 1015-2:2001/A1:2007, Methods of test for mortar for masonry. Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars.
18. *** SR EN 13454-2+A1:2007, Binders, composite binders and factory made mixture for floor screeds based on calcium sulfate. Part 2: Test methods.
19. *** SR EN 1015-11:2002/A1:2007, Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



RICCCE XVII

Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering

7 – 10 September, Sinaia, Romania

The main Romanian scientific event in the field of chemistry and chemical engineering.

Topics:

1. New Developments in Chemical Synthesis & Catalysis
2. Biochemistry, Food & Health
3. Physical Chemistry, Electrochemistry & Corrosion
4. New concepts in Biochemical and Chemical Engineering
5. Risk, Sustainability & Environmental Protection
6. Materials and Nanomaterials

**To attend this conference,
register on line at
www.riccce17.upb.ro**

Cel mai important eveniment științific din România în domeniul chimiei și ingineriei chimice.

Secțiuni:

1. Noi cercetări în sinteza chimică și cataliză
2. Biochimie, alimente și sănătate
3. Chimie-fizică, electrochimie și coroziune
4. Noi concepte în ingineria chimică și biochimică
5. Risc, sustenabilitate și protecția mediului
6. Materiale și nanomateriale

**Pentru a participa la aceasta conferință,
înregistrarea se face on line pe pagina
www.riccce17.upb.ro**
