

文章编号:1007-9629(2024)01-0001-08

# 聚醚型两亲分子对水泥净浆收缩的影响及机理

林学智, 赖俊英\*, 周益帆, 钱晓倩, 钱匡亮

(浙江大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310058)

**摘要:**将 5 种聚醚型两亲分子作为减缩组分, 测试了其在水泥净浆收缩变形的影响, 探究了表面张力与胶束粒径分布对收缩的影响机理. 结果表明: 乙二醇丁醚、三丙二醇甲醚和聚乙二醇 400 不形成稳定的胶束, 减缩效果随着孔溶液表面张力的降低而提高; 聚醚改性硅油具有低临界胶束浓度 (CMC), 形成的胶束大小为 30 nm 左右, 影响了聚醚改性硅油单体在毛细孔溶液表面的铺展, 同时细化了水泥石的孔结构, 减缩效果较差; 含氟聚醚具有超低的表面张力及 CMC, 其胶束易产生聚沉, 孔溶液的有效含量极低, 无减缩效果.

**关键词:**水泥净浆; 干燥收缩; 胶束; 聚醚型两亲分子

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.01.001

## Effects and Mechanism of Amphiphilic Polyether on Shrinkage of Cement Paste

LIN Xuezhi, LAI Junying\*, ZHOU Yifan, QIAN Xiaoqian, QIAN Kuangliang

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** The effects of five kinds of amphiphilic polyether as shrinkage reducing components on the shrinkage deformation of cement paste were tested, and the mechanism of surface tension and micellar particle size distribution on the shrinkage was explored. The results show that diethylene glycol butyl ether, tripropylene glycol methyl ether and polyethylene glycol 400 do not form stable micelles, and the shrinkage reduction effect increases with the decrease of pore solution surface tension. Polyether modified silicone oil has low critical micelle concentration (CMC) and the size of micelle formed is about 30 nm, which affects the spreading of monomer on the surface of capillary solution and refines the pore structure of cement paste, resulting in poor shrinkage reduction effect. Fluorinated polyether has ultra-low surface tension and CMC, which is easy to produce coalescence, so that the effective content of pore solution is extremely low and there is no reduction effect on shrinkage.

**Key words:** cement paste; drying shrinkage; micelle; amphiphilic polyether

由水分蒸发引起的干燥收缩是导致水泥基材料开裂的重要原因之一. 根据毛细管张力理论<sup>[1]</sup>, 随着水分的蒸发和水泥水化的进行, 水泥基材料基体中毛细孔和凝胶孔中的水不断消耗, 形成了曲率半径不断变小的弯液面, 增大了孔壁的附加压力, 最终导致水泥基材料的收缩变形. 由于水泥基材料为亲水材料, 水能够完全润湿水泥石, 通常假定孔溶液与孔

壁的接触角为  $0^{\circ}$ <sup>[2-7]</sup>. 因此, 掺入可以降低表面张力的减缩剂是目前较为有效的控制水泥基材料干燥收缩的手段之一<sup>[8-10]</sup>.

聚醚型两亲分子溶于水时不发生电离, 在固液界面上不会产生强烈的吸附<sup>[11]</sup>, 可有效降低表面张力<sup>[12-16]</sup>, 是一种理想的水泥基材料减缩组分. 但研究表明<sup>[17-22]</sup>, 并非所有的聚醚型两亲分子都具有较好的

收稿日期: 2023-02-06; 修订日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51978608); 浙江省基础公益技术研究计划项目 (LGG21E080010)

第一作者: 林学智 (1997—), 男, 福建莆田人, 浙江大学硕士生. E-mail: dazhige@zju.edu.cn

通讯作者: 赖俊英 (1977—), 女, 福建龙岩人, 浙江大学副教授, 硕士生导师, 博士. E-mail: junyinglai@zju.edu.cn

减缩效果,降低表面张力与减缩效果不存在强相关性,聚醚型两亲分子的一些其他基本性质对减缩效果也有着显著的影响.

为了探究聚醚型两亲分子对水泥基材料收缩的影响机理,本文选用可降低表面张力的5种聚醚(小分子聚醚(二乙二醇丁醚、三丙二醇甲醚与聚乙二醇400)、聚醚改性硅油及含氟聚醚)作为减缩组分,测试了这些组分对水泥净浆干燥收缩的减缩效果,对比了这些组分在水泥净浆环境下的表面张力、临界胶束浓度(CMC)及胶束大小,结合水泥石的孔结构及水化程度进一步探讨了聚醚型两亲分子在水泥基材料中的减缩机理,以期减缩剂产品的研发应用提供更多的参考.

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥为山东鲁城有限公司生产P·I 42.5型混凝土外加剂检测专用基准水泥,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水灰比等除特别说明外均为质量分数或质量比)见表1;拌和水为自来水.

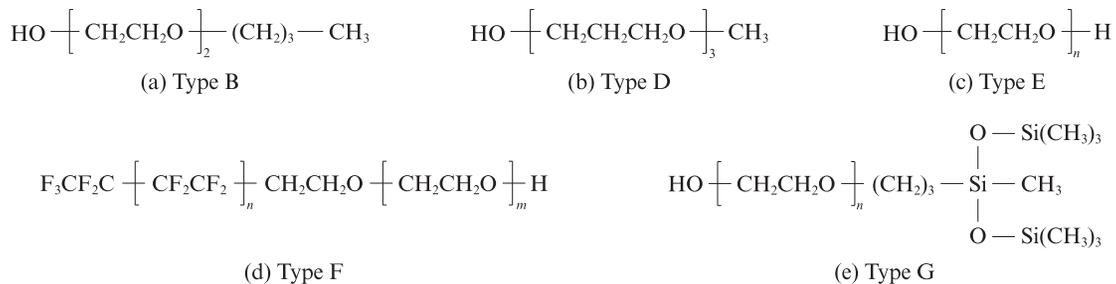


图1 聚醚型两亲分子的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of amphiphilic polyethers

### 1.2 聚醚型两亲分子的性能测试与表征

#### 1.2.1 相对分子质量测试

G和F的平均相对分子质量通过美国Waters生产的1525/2414型凝胶渗透色谱仪测定,流动相溶剂为四氢呋喃,流速1.0 mL/min,测试温度35℃.

#### 1.2.2 表面张力测定

首先,将去离子水与基准水泥以水灰比 $m_w/m_c=2.00$ 混合搅拌均匀,经过220 nm孔径滤膜过滤得到水泥净浆上清液;然后,在上清液中加入一定质量的聚醚型两亲分子,配制成具有一定浓度梯度的溶液,以测定上清液的表面张力.1.3中配制的新拌净浆用高速离心机(5 000 r/min)离心3 min,经220 nm孔径滤膜过滤后得到离心液,测定离心液的表面张力.

2类溶液的表面张力通过上海方瑞仪器有限公司生产的BZY-101型自动表面/界面张力测试仪测

表1 基准水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of reference cement

Unit: %								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	f-CaO	Cl	IL
22.89	4.54	3.47	61.98	2.06	0.53	0.88	0.02	3.14

定,测试条件为(20±2)℃、相对湿度(60±5)%.

小分子聚醚:二乙二醇丁醚(B),国药集团化学试剂有限公司生产,平均相对分子质量为218.33;三丙二醇甲醚(D),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产,平均相对分子质量为206.32;聚乙二醇400(E),上海麦克林生化科技股份有限公司生产,平均相对分子质量为400.以上均为分析纯.

聚醚改性硅油(G):上海麦克林生化科技股份有限公司生产,平均相对分子质量为37 217.00,由聚醚与二甲基硅氧烷接枝共聚而成的,聚醚链段上是羟基封端,“Si—C”型结构,耐强碱,运动黏度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ,分析纯.

含氟聚醚(F):金腾龙实业生产,平均相对分子质量为1 255.00,全氟碳链接枝聚氧乙烯醚的长链结构.

各聚醚型两亲分子的分子结构如图1所示.

定,测试条件为(20±2)℃、相对湿度(60±5)%.

#### 1.2.3 接触角测定

水泥基材料的表面粗糙程度不一,溶液静滴其上极易渗透,不易测量,因此接触载体选择表面性质与水泥基材料相似的载玻片<sup>[16]</sup>.用微量进样器取纯水及1.2.2中所述离心液,采用静滴法,通过海曙迈时检测科技有限公司生产的Dropmeter 100P型接触角表面张力测量仪测试溶液与洁净载玻片的接触角( $\theta$ ).

#### 1.3 净浆制备与测试

拌制水灰比为0.38的水泥净浆,后文以各种聚醚型两亲分子字母编号作为试验组名称,基准组以REF表示.F组水泥净浆按照推荐掺量,通过预试验确定聚醚型两亲分子F的掺量为水泥用量的0.02%,其余试验组聚醚型两亲分子掺量为水泥用量的0.60%,以保证水泥净浆的流动性相近,且不取代等

质量的拌和水。

### 1.3.1 新拌净浆流动度测试

参考 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂》进行新拌净浆的流动度测试。

### 1.3.2 净浆干燥收缩试验及水分蒸发损失测量

净浆收缩性能的测试方法参考 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》，试模为三联钢模，其内壁尺寸为 25 mm×25 mm×280 mm。浇筑完成后试块表面覆盖聚丙烯薄膜，在(20±2)℃下养护(24±2)h后脱模，此后移入(20±2)℃、相对湿度(60±5)%的干燥养护室养护，以1d龄期拆模后的时刻作为净浆收缩的起测点<sup>[22]</sup>。每个试件水分损失测量的起点与收缩一致，采用量程为1000g、感量为0.01g的电子秤进行测量记录，数据处理同收缩。

### 1.4 微观性能测试方法

胶束大小及分布：采用动态光散射法，通过英国 Malvern 公司生产的 Zetasizer Nano-ZS 型纳米粒度电位分析仪测定聚醚型两亲分子在不同溶液环境下形成胶束的粒径分布及稳定性。

孔结构分析：首先将养护至3、28d龄期的净浆试件破坏修剪至边长为5mm的立方体样品，再在60℃真空干燥直至恒重，最后采用压汞法，通过 Autopore 9500 型压汞仪对净浆的孔结构进行测试。

水化产物及程度分析：首先将养护至3、28d龄期的净浆试件破碎研磨，再在60℃真空干燥直至恒重后过0.075mm筛，最后采用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)定性分析水化产物及未水化水泥颗粒的物相组成，比较其水化程度。采用梅特勒-托利多公司的 TGA2 型热重分析仪定量分析净浆的水化程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚醚型两亲分子对净浆上清液表面性质的影响

图2为聚醚型两亲分子在水泥净浆上清液中的表面张力曲线。几种聚醚型两亲分子都能够在较低的含量下降低水泥净浆上清液的表面张力，符合作为减缩组分的选用条件。两亲分子表面张力曲线的拐点具有重要意义：(1)表面活性剂胶束溶液中单体的含量；(2)溶液中刚开始出现胶束时的总含量。因为溶液的表面张力取决于溶液中单体的含量，根据上述意义，该拐点即为该表面活性剂的 CMC<sup>[11]</sup>。

由图2可见：B、D及E组表面张力曲线并未出现明显的拐点，分别在聚醚型两亲分子质量分数为4.90%、6.19%、7.82%前后，随聚醚型两亲分子质量

分数变化发生了较大的变化；G和F组曲线存在拐点，在水泥净浆上清液中的CMC分别为0.0050%、0.0025%。目前，工程中减缩剂一般推荐掺量为胶凝材料用量的0.5%~2.5%，水泥基材料基体中初始减缩剂质量分数(与水质量之比，下同)一般小于10%，在此情况下，以上聚醚型两亲分子降低表面张力的能力为：E<D<B<G<F。本文所选取的聚醚型两亲分子在净浆中的掺量除F为0.02%外，其他均为0.60%，则初始质量分数分别为0.05%和1.58%，此时F、G单体的含量已经超过CMC。

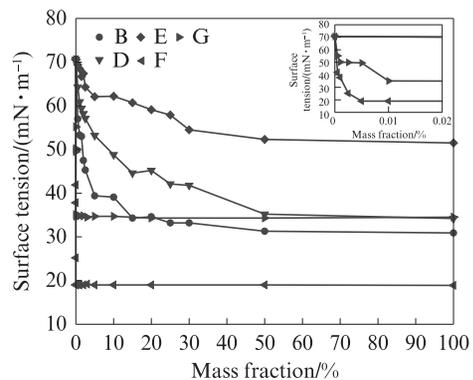


图2 聚醚型两亲分子在水泥净浆上清液中的表面张力曲线

Fig. 2 Surface tension curves of amphiphilic polyethers in supernatants of cement pastes ( $m_w/m_c=2.00$ )

上清液表面张力的变化会对其与水泥基材料的接触角产生一定的影响。图3为纯水、掺不同聚醚型两亲分子的净浆离心液与载玻片的接触情况。从图3可见，所有液滴均能在载玻片表面铺展，表明聚醚型两亲分子的加入并未显著改变液滴与载玻片表面的接触情况，因此在后续的研究中将沿用 Young-Laplace 方程中接触角为0°的假设。

### 2.2 聚醚型两亲分子对净浆性能的影响

#### 2.2.1 新拌净浆的流动度及离心液的表面张力

为研究水泥颗粒与聚醚型两亲分子间的相互影响，测试了新拌净浆的流动度、同质量分数聚醚型两亲分子水泥浆上清液( $m_w/m_c=2.00$ )的表面张力以及拌制后净浆离心液( $m_w/m_c=0.38$ )的表面张力，结果见表2。从表2可以看出，加入聚醚型两亲分子净浆的流动度几乎没有变化，说明聚醚型两亲分子的掺入并未产生显著的引气或消泡作用，对水泥基材料的工作性能影响较小。根据现有研究<sup>[23-24]</sup>，具有减水效果外加剂的主要作用机理之一是其吸附在水泥颗粒表面使之带有相同电荷，从而通过静电作用提高其分散性。聚醚型两亲分子主要通过憎水基的疏水作用吸附在水泥颗粒表面，吸附量较阴离子型表面

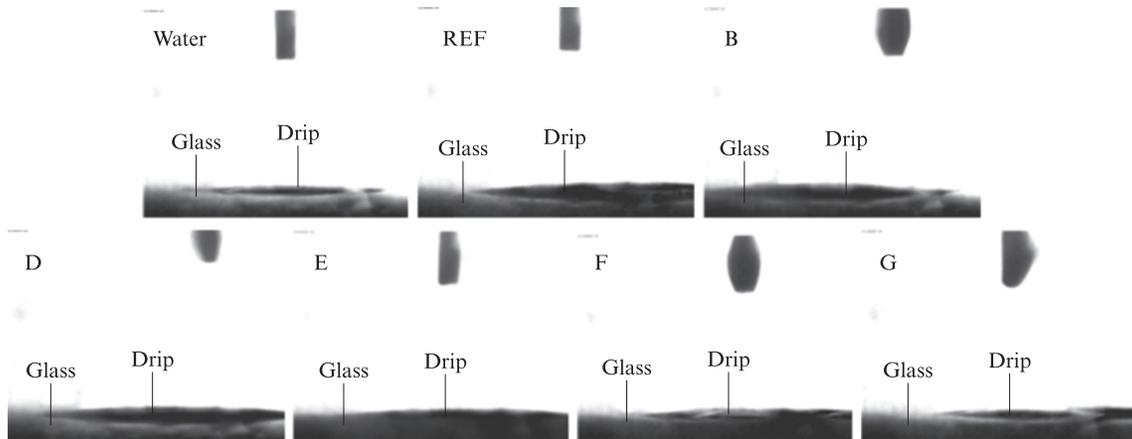


图3 纯水、掺不同聚醚型两亲分子的净浆离心液与载玻片的表面接触情况

Fig. 3 Surface contact of pure water, supernatants of cement pastes containing different amphiphilic polyethers with glass slide( $m_w/m_c=0.38$ )

表2 新拌净浆的流动度及2种溶液的表面张力

Table 2 Fluidity of fresh pastes and surface tension of two supernatants

Group	Fluidity/mm( $m_w/m_c=0.38$ )	Surface tension/( $mN \cdot m^{-1}$ )		
		Supernatant 1( $m_w/m_c=2.00$ )	Supernatant 2( $m_w/m_c=0.38$ )	Absolute value of variation
REF	95	71.3	70.9	0.4
B	100	48.6	53.0	4.4
D	100	54.6	58.2	3.6
E	100	64.2	66.7	2.5
F	100	19.1	19.1	0
G	95	33.1	33.6	0.5

活性剂(减水剂的主要成分)低,且在水中电离的程度极低,无法形成足够的静电斥力将水泥颗粒分散.2种状态下溶液的表面张力变化不大,变化值均小于5 mN/m,这表明聚醚型两亲分子在水泥颗粒表面的吸附程度较低,保证了孔溶液表面张力的有效降低.

### 2.2.2 硬化净浆的长期干燥收缩及水分蒸发结果

表3为掺不同聚醚型两亲分子净浆的干燥收缩及水分蒸发对比.从表3可见:

表3 掺不同聚醚型两亲分子的净浆干燥收缩及水分蒸发对比

Table 3 Comparison of drying shrinkage and water evaporation of pastes with different amphiphilic polyethers

Group	Drying shrinkage $\times 10^6$		Water evaporation/g	
	3 d	28 d	3 d	28 d
REF	187	642	16.17	26.72
B	109	475	15.99	27.68
D	128	523	16.12	26.85
E	150	566	16.25	26.79
F	185	651	18.60	29.14
G	166	594	15.26	27.11

(1)B、D、E这3组的水分蒸发数据几乎与基准组持平.结合表2分析,B、D及E组在不影响基体水分

蒸发速率的情况下,随着孔溶液的蒸发,聚醚型两亲分子的含量上升,弯液面的表面张力不断降低,减小了毛细管张力,起到了较好的减缩效果,且减缩率随着上清液表面张力的降低而提高.

(2)F和G组孔溶液的表面张力远低于小分子聚醚组.根据毛细管张力理论,二者的减缩效果应优于小分子聚醚,但结果并非如此,说明孔溶液的表面张力与减缩率并不总是正相关.F组在3 d时的水分蒸发量比基准组提高了15.0%,在28 d时比基准组提高了9.1%.这是因为溶液的表面张力与溶液中水分子需要的蒸发热正相关<sup>[25]</sup>,在相同情况下,表面张力越低,溶液蒸发所需要的热量也越低,水分子更易脱离液面的束缚而逸散.

### 2.3 聚醚型两亲分子影响净浆干燥收缩的机理

#### 2.3.1 聚醚型两亲分子在净浆中形成的聚集体大小及分布对水分蒸发的影响

取1.2.2中所述的离心液,采用动态光散射法测试滤液中聚醚型两亲分子形成的聚集体大小及分布,结果见表4.从表4可以看出:

(1)经220 nm滤膜过滤可有效去除上清液中的杂质粒子,B、D及E组离心液的聚集体粒径均在

表4 不同聚醚型两亲分子在净浆离心液中的聚集体大小  
Table 4 Aggregate sizes of different amphiphilic polyethers in the supernatant ( $m_w/m_c=0.38$ )

Sample	REF	B	D	E	F	G
Average size/nm	0	0.76	0.95	1.25	14.27	32.64
Standard deviation/nm	0	0.17	0.30	0.27	4.85	13.58

1 nm左右,这是因为B、D、E分子在净浆离心液中通过布朗运动不断碰撞并动态结合<sup>[26]</sup>.结合图2分析,B、D、E组离心液无明显的CMC点存在,且此时离心液中的聚醚型两亲分子含量仍处于图2中表面张力随含量变化的快速下降段,不具备形成稳定胶束的条件,因此溶液中以单体形式存在的分子居多.F、G组离心液的胶束粒子大小分别为 $(14.27 \pm 4.85)$ 、 $(32.64 \pm 13.58)$  nm(见图4),胶束粒径分布集中,分散度适中,形成了稳定的胶束.

(2)随着含量的增长,聚醚型两亲分子逐渐聚集.在未形成胶束的情况下,随着孔溶液的蒸发,弯液面的表面张力不断降低.然而,聚醚型两亲分子单体的含量越大,其所含亲水基团—O—和—OH的含量越大,与水形成的水合层越稳定,能更好地抑制水分的蒸发,从而减少收缩.G、F初始水溶液的质量分数分别为1.58%和0.05%,超出了相应的CMC.G组净浆的孔溶液虽然表面张力小,但G单体在孔溶液中的浓度较大,有较强的氢键形成的水合层,可以抑制水分的蒸发.且G单体随着水分的蒸发在孔溶液中不

断生成粒径较大的胶束,可以阻断水分子向外逸散的通道,进一步减少水分损失.因此,胶束的形成减缓了孔溶液的蒸发,起到一定的减缩作用.

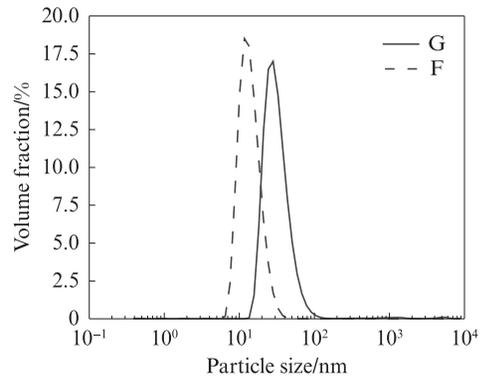
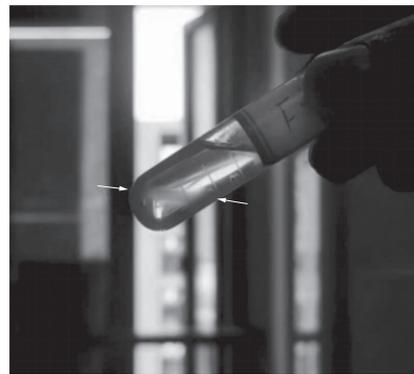


图4 G和F形成的稳定胶束粒径分布曲线  
Fig. 4 Micelle size distribution curves of G and F in the supernatant ( $m_w/m_c=0.38$ )

F组上清液形成的胶束静置之后容易聚集沉淀(见图5).由图5可见,新拌净浆上清液静置2 d后出现了分层现象,上层为清液,下层为聚沉的F胶束.由于氟烃基团具有憎水憎油性,其含量在蒸发过程中极易达到几百倍的CMC,形成大量的胶束并不断聚集成更大的聚集体<sup>[11, 27]</sup>,最终从水相中分离出来,导致溶液中的有效含量不断降低,表面张力逐渐升高并趋近于基准组,因此F组净浆在3~28 d间的蒸发量与基准组相近(见表3).



(a) Mixing



(b) Demixing

图5 F上清液溶液静置分层现象

Fig. 5 Mixing and demixing phenomenon of F supernatant

### 2.3.2 聚醚型两亲分子对孔结构的影响

净浆的收缩及水分蒸发与基体的孔隙分布密切相关.取减缩效果最好的B组及形成胶束的F、G与基准组净浆分别进行3、28 d孔结构分布对比,结果见图6、7.

已有研究表明<sup>[6, 12, 28-29]</sup>,当孔径大于50.0 nm时,产生的毛细孔张力可以不考虑,当孔径小于2.5 nm

时,不易形成弯液面.初期水泥石内部充满水的孔直径为2.5~50.0 nm,其中10.0~50.0 nm的毛细孔对收缩有较大影响.从图6(a)可见,在3 d龄期下,聚醚型两亲分子G的掺入提高了净浆的总孔隙率,大幅增加了10.0~50.0 nm毛细孔的占比,该范围与G单体形成的胶束粒径分布 $((32.64 \pm 13.58)$  nm)重合.

从图7(a)中可见,在10.0~30.0 nm范围内孔隙

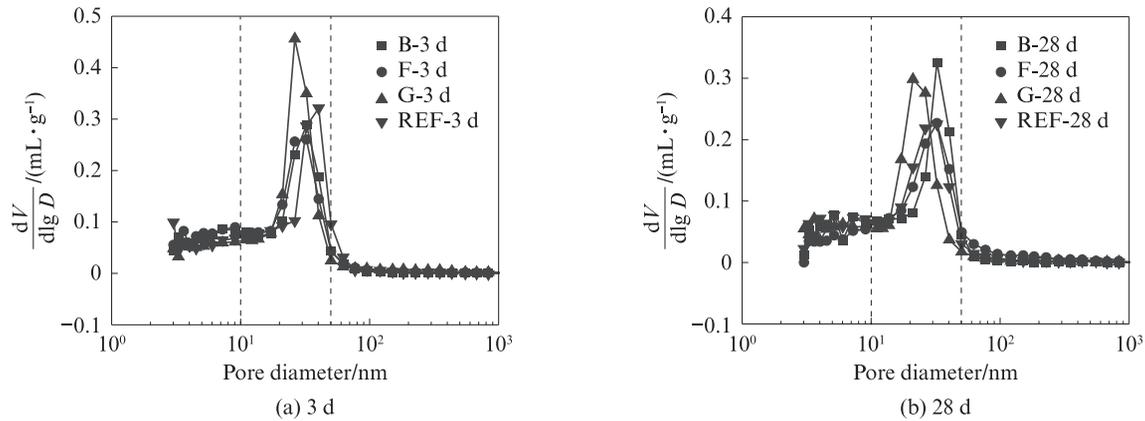


图6 掺不同聚醚型两亲分子的净浆在不同龄期下的孔径分布  
Fig. 6 Pore distribution of pastes with different amphiphilic polyethers at different ages

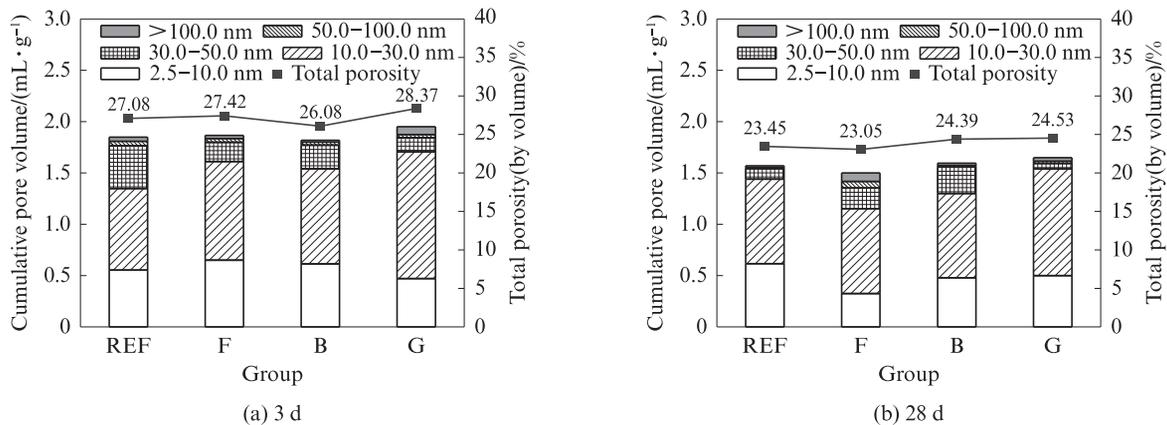


图7 掺不同聚醚型两亲分子的净浆在不同龄期下的分段累计孔隙量及总孔隙率  
Fig. 7 Cumulative pore volume and total porosity of pastes with different amphiphilic polyether at different ages

的增加量尤为显著,说明G的掺入细化了孔结构.根据毛细管张力理论,孔隙细化,毛细管附加压力增大.同时,由于G形成的胶束较大,无法分散到较细的毛细孔中并易在其他毛细孔中形成堵塞.在胶束的堵塞作用下,G单体无法在10.0~30.0 nm孔隙的孔溶液表面铺展,且随着水分的耗散,G单体也有向胶束转化的趋势,实际降低表面张力的效果大打折扣,因而减缩效果较差.掺入B后的总体孔隙分布与基准组相当,略微减少了10.0~50.0 nm毛细孔的占比.随着水分的蒸发,孔溶液中B的含量不断提高,弯液面的表面张力也不断降低,由于B不形成稳定的胶束,对单体在孔溶液表面的铺展无影响,且降低表面张力的能力适中,对水分蒸发的影响较小,因而能发挥较理想的减缩作用.F的掺入使得10.0~30.0 nm的孔隙占比增加.由于掺量较低,F形成的胶束((14.27±4.85) nm)对10.0~30.0 nm孔的堵塞作用较小,且孔溶液极低的表面张力加速了水分的蒸发,在表面张力下降、蒸发速率提高与孔径细化的多重影响下,F组净浆的整体收缩与基准组相似.

从图6(b)和图7(b)中可见,随着收缩的进行及

水化产物的不断生成,各组净浆的总孔隙率和微孔总体积均有所降低.其中F组和基准组净浆的总孔隙率降幅相当.基准组在10.0~30.0 nm的孔隙占比变化较小,在30.0~50.0 nm的孔隙占比显著减少,F组净浆主要在3.0~10.0 nm和10.0~30.0 nm的孔隙占比上有所降低,二者的收缩趋势相同,与干燥收缩结果吻合.G组净浆在28 d时10.0~30.0 nm的孔隙占比显著降低,且降幅大于基准组,收缩量最大.B组净浆在28 d龄期下10.0~50.0 nm孔隙相比于3 d时变化不大,且孔隙率变化最低,起到了较好的减缩作用.

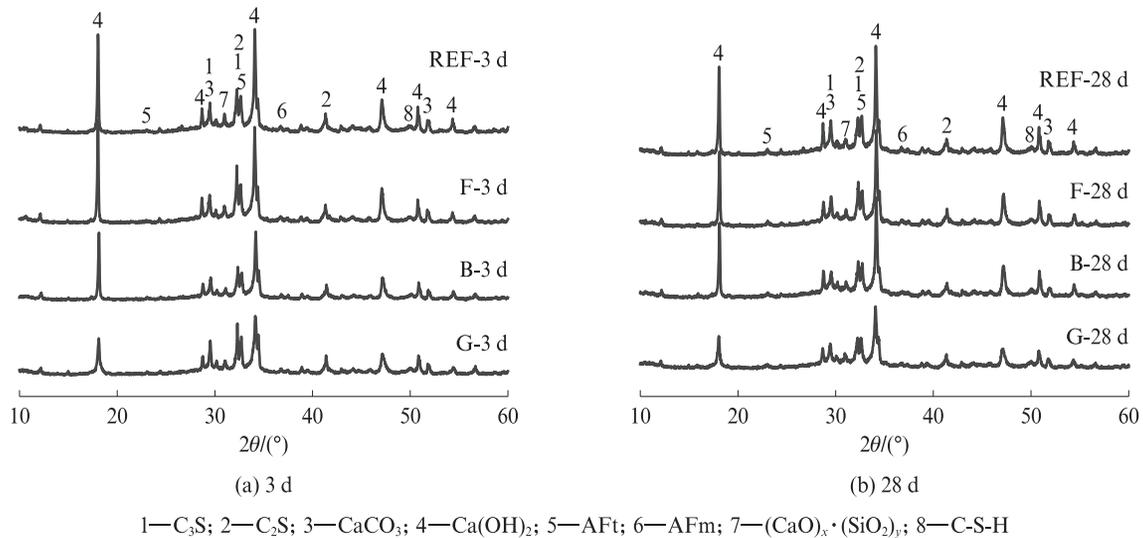
### 2.3.3 聚醚型两亲分子对水化程度的影响

聚醚型两亲分子的加入会影响水泥颗粒的水化程度,从而在一定程度上影响水泥基材料的干燥收缩.图8为不同龄期下掺不同聚醚型两亲分子净浆的XRD图谱.其中,AFt为三硫型水化硫铝酸钙,AFm为单硫型水化硫铝酸钙,C-S-H为水化硅酸钙.由图8可见:

(1)3 d时聚醚型两亲分子对水泥水化均有不同程度的影响.其中F组净浆硅酸二钙(C<sub>2</sub>S)和硅酸三

钙(C<sub>3</sub>S)的相对峰值高,说明F影响了水泥水化反应的进行;B和G组净浆的Ca(OH)<sub>2</sub>峰值较REF组低,说明掺入B和G减少了Ca(OH)<sub>2</sub>的生成.

(2)B对水泥28 d水化程度的影响不显著.G的掺入使得水泥的水化程度明显降低,无论3 d还是28 d,G始终对水泥的水化有负面影响.



1—C<sub>3</sub>S; 2—C<sub>2</sub>S; 3—CaCO<sub>3</sub>; 4—Ca(OH)<sub>2</sub>; 5—AFt; 6—AFm; 7—(CaO)<sub>x</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>; 8—C-S-H

图8 不同龄期下掺不同聚醚型两亲分子净浆的XRD图谱

Fig. 8 XRD patterns of pastes with different amphiphilic polyethers at different ages

图9为不同龄期下掺不同聚醚型两亲分子净浆的水化程度.由于样品出现了部分碳化,根据CaCO<sub>3</sub>和Ca(OH)<sub>2</sub>的相对分子质量差异,将分解的CaCO<sub>3</sub>换算为Ca(OH)<sub>2</sub>进行修正,以修正后的Ca(OH)<sub>2</sub>生成量作为水化程度的表征指标.由图9可见:

和孔溶液表面张力也较低,理论上G组净浆的收缩率应当较B组小,但结果与此相反.这印证了胶束的生成能降低G在孔溶液中的有效含量,实际孔溶液中的表面张力比测试值更高,毛细管附加压力也更大,因此G的减缩效果不如B.

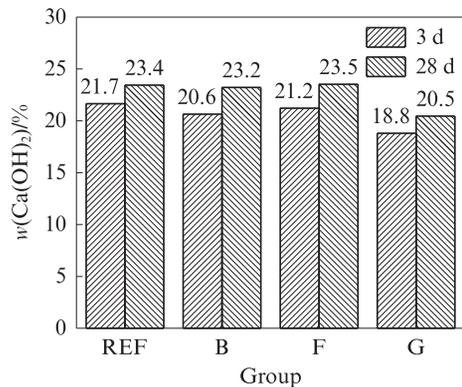


图9 不同龄期下掺不同聚醚型两亲分子净浆的水化程度

Fig. 9 Hydration degree of pastes with different amphiphilic polyethers at different ages

(1)G组净浆的水化程度始终是最底的,其28 d水化程度不及基准组3 d的水化程度.这与G形成胶束有关,当孔溶液中胶束的数量达到一定程度时,会先在孔壁上吸附形成表面胶束直至饱和,阻碍水泥颗粒与水分子的接触反应.

(2)与B组相比,G组净浆的水泥水化程度较低,在净浆基体中剩余的自由水较多,且G组的蒸发量

### 3 结论

(1)二乙二醇丁醚(B)、三丙二醇甲醚(D)及聚乙二醇400(E)均展现出较好的减缩效果,减缩率与三者降低表面张力的能力强相关.原因在于掺量条件下其在孔溶液中不形成稳定胶束,对10.0~50.0 nm的毛细孔量及孔溶液的蒸发影响较小,几乎不影响水泥的水化.

(2)聚醚改性硅油(G)虽然能极大降低孔溶液的表面张力,但由于临界胶束浓度(CMC)极低,在孔溶液中易形成与影响收缩的毛细孔径大小相当的胶束,大幅增加了10.0~30.0 nm的孔隙占比,胶束的堵塞作用减少了G单体在10.0~30.0 nm的孔溶液中的有效含量,降低了水泥的水化程度,综合减缩效果较差.含氟聚醚(F)虽然也能将溶液的表面张力降至极低水平,但氟烃基团具有憎水憎油性,在远大于CMC的孔溶液环境下F胶束聚集沉降,与水相分离,溶液中的有效浓度极低,无减缩效果.

(3)较大粒径胶束的形成会降低聚醚型两亲分子在毛细孔溶液中的有效含量,影响聚醚型两亲分子在孔溶液表面的铺展,导致孔溶液的表面张力不

能有效降低.为保证降低孔溶液表面张力的长期性和可靠性,应选择不易形成胶束或胶束粒径较小的聚醚型两亲分子作为减缩组分,从而达到良好的减缩效果.

#### 参考文献:

- [ 1 ] BENTZ D P, GEIKER M R, HANSEN K K. Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(7):1075-1085.
- [ 2 ] HUA C, ACKER P, EHRLACHER A. Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste: I. Modelling at macroscopic scale [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(7):1457-1468.
- [ 3 ] 张志宾, 徐玲玲, 刘利. 高性能水泥基材料的减缩研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7):43-45.  
ZHANG Zhibin, XU Lingling, LIU Li. The research progress of shrinkage of high performance of cement-based materials [J]. Materials Reports, 2006, 20(7):43-45. (in Chinese).
- [ 4 ] 姚燕, 吴浩, 王玲. 基于孔溶液性质的减缩剂减缩机理研究[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(1):1-5.  
YAO Yan, WU Hao, WANG Ling. Research on action mechanism of shrinkage reducing agent based on pore solution property [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(1):1-5. (in Chinese).
- [ 5 ] 黄翔. 减缩剂对混凝土干缩开裂的影响及其应用[J]. 山西建筑, 2005, 31(15):139-140.  
HUANG Xuan. The influence of shrinkage reducing admixture on shrinkage cracking of concrete and its application [J]. Shanxi Architecture, 2005, 31(15):139-140. (in Chinese).
- [ 6 ] 刘竞, 邓德华, 赵腾龙, 等. 减缩剂对水泥基材料减缩效果的研究[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2007, 15(6):67-72.  
LIU Jing, DENG Dehua, ZHAO Tenglong, et al. Effect of shrinkage reducing agent on shrinkage of cement based material [J]. Journal of Anhui Jianzhu University(Natural Science), 2007, 15(6):67-72. (in Chinese).
- [ 7 ] 肖冕. 减缩剂与高吸水树脂对高性能混凝土收缩性能的影响研究[D]. 长沙:湖南大学, 2016.  
XIAO Mian. Effects of shrinkage reducing admixtures and superabsorbent polymers on shrinkage of high performance concrete [D]. Changsha: Hunan University, 2016. (in Chinese)
- [ 8 ] YANG G, WU Y K, LI H, et al. Effect of shrinkage-reducing polycarboxylate admixture on cracking behavior of ultra-high strength mortar [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 122:104117.
- [ 9 ] ZHANG W Y, LIN H X, XUE M F, et al. Influence of shrinkage reducing admixtures on the performance of cementitious composites: A review [J]. Construction and Building Materials, 2022, 325:126579.
- [ 10 ] 黎碧云, 孙振平, 胡匡艺, 等. 减缩剂对新拌水泥浆体体积变化的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3):493-499.  
LI Biyun, SUN Zhenping, HU Kuangyi, et al. Effects of shrinkage reducing agents on absolute volume change of fresh cement paste [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):493-499. (in Chinese).
- [ 11 ] 崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2013:89-125.  
CUI Zhenggang. Fundamentals of surfactants, colloids, and interface chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013:89-125. (in Chinese).
- [ 12 ] 王智, 郭青春, 江楠, 等. 减缩剂在水泥基材料中的作用历程与机理研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(5):601-606.  
WANG Zhi, GUO Qingchun, JIANG Nan, et al. Action course and mechanism of shrinkage reducing admixture in cement based materials [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(5):601-606. (in Chinese)
- [ 13 ] 左文强, 田倩, 冉千平, 等. 两种混凝土减缩剂的性能及其作用机理[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(3):503-509.  
ZUO Wenqiang, TIAN Qian, RANG Qianping, et al. Properties of shrinkage reducing admixtures (SRA) in concrete and its mechanism [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(3):503-509. (in Chinese)
- [ 14 ] 王智, 万煜, 钱觉时, 等. 水溶剂合成的聚丙烯酸系混凝土减缩剂性能[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3):336-340.  
WANG Zhi, WAN Yu, QIAN Jueshi, et al. Properties of polyacrylic acid shrinkage reducing agent synthesized by water-solvent [J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(3):336-340. (in Chinese)
- [ 15 ] 郭磊. 复合型混凝土减缩剂的研制及其性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2012.  
GUO Lei. The development and property of compound shrinkage reducing admixture for concrete [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [ 16 ] 王晓楠. 水泥基材料复合型减缩剂的试验研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.  
WANG Xiaonan. Experimental research on cement-based compound shrinkage-reducing admixture [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017. (in Chinese)
- [ 17 ] 林艳梅. 混凝土减缩剂的制备与研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(9):23-26.  
LIN Yanmei. Preparation and research of concrete shrinkage reducing agent [J]. New Building Materials, 2021, 48(9):23-26. (in Chinese)
- [ 18 ] TAKAHASHI K, ASAMOTO S, KOBAYASHI M, et al. Effects of fatty alcohol-based shrinkage reducing agents on early-age shrinkage under high temperature conditions [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2019, 17(11):648-658.
- [ 19 ] TAKAHASHI K, BIER T. Effects of mixing action and chemical admixtures on early-age shrinkage of cement-based mortars [J]. Cement Science and Concrete Technology, 2016, 70(1):244-251.
- [ 20 ] RAHOUI H, MARUYAMA I, VANDAMME M, et al. Impact of an SRA (hexylene glycol) on irreversible drying shrinkage and pore solution properties of cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 143:106227.