第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190592

消泡剂对引气剂的界面行为和作用效果的影响

单广程[1]，吴井志[1]，乔 敏[1,2]，高南箫[1]，陈 健[1,2]，冉千平[1,3]，洪锦祥[1,2]，刘加平[1,3]

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室，江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103；
2. 博特新材料泰州有限公司，江苏 泰州 225474；3. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189)

摘 要：研究了消泡剂与引气剂之间的界面行为，计算了其在混合界面处的分子组成、分子间作用力常数(β)及混合体系的附加自由能，对比了多种比例搭配的消泡剂与引气剂体系在溶液和硬化砂浆中的性能差异。结果表明：在引气型表面活性剂中引入消泡型组分时，会导致表面活性剂分子在界面排列的自由能增加，从而导致溶液泡沫稳定性和砂浆含气量稳定性明显下降，并且消泡剂可有效减小硬化砂浆气泡孔径和气泡间距系数，提高砂浆的抗压强度。

关键词：消泡剂；引气剂；相互作用；混凝土；气孔；抗压强度
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0638–06
网络出版时间：2020–03–10

Influence of Defoamer on Interface Behavior and Effect of Air Entraining Agent

SHAN Guangcheng[1], *WU Jingzhi*[1], *QIAO Min*[1,2], *GAO Nanxiao*[1] , *CHEN Jian*[1,2], *RAN Qianping*[1,3], *HONG Jinxiang*[1], *LIU Jiaping*[1,3]

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211103, China;
2. Bote New Materials Taizhou Co., Ltd., Taizhou 225474, Jiangsu, China;
3. School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The interfacial interaction between defoamer and air entraining agent was investigated by calculating the composition of mixed interfaces, the interaction parameter (β), and the free energy of additional adsorption and comparing the solution and hardened mortar performance of defoamer and air entraining agent in various proportions. The results show that compounding a suitable defoamer in a certain proportion into air entraining agent increases the interfacial free energy of the bubbles, resulting in a decrease in the stability of the foam and the air content of the mortar. The defoamer can also effectively reduce the air-void diameters and spacing factors of the hardened mortar, and improve the compressive strength of the mortar.

Keywords: defoamer; air entraining agent; interaction effect; concrete; air-void; compressive strength

混凝土作为一种多孔材料，气孔结构直接影响着混凝土的抗冻融、抗介质渗透以及结构稳定等性能[1–3]。目前，在工程实际中通常引入混凝土引气剂和消泡剂来调控混凝土中的气孔结构。引气剂的作用是在混凝土拌和过程中引入气泡提高混凝土的和易性，但是大量的大孔径气孔会严重影响混凝土的强度，这时需要引气剂与消泡剂同时使用来调控混凝土的气孔结构。引气剂和消泡剂从结构上看都属于具有特定亲水亲油平衡值(HLB)的表面活性剂，当两种表面活性剂同时存在时势必存在复杂的相互作用。Robert K.Thomas[4]研究了不同类型两性表面活性剂之间的相互作用，同时还考察了在不同电解

收稿日期：2019–08–28。　修订日期：2019–11–12。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310100)；国家自然科学基金杰出青年基金(51825203)；江苏省第十五批六大人才高峰项目(JZ-058)；江苏省 333 高层次人才培养工程科研项目 BRA2018202；中国工程院重点咨询研究项目(2016-XZ-13)。
第一作者：单广程(1992—)，女，硕士。
通信作者：乔 敏(1984—)，男，博士。

Received date: 2019–08–28.　**Revised date:** 2019–11–12.
First author: SHAN Guangcheng (1992–), female, Master.
E-mail: shanguangcheng@cnjsjk.cn
Correspondent author: QIAO Min (1984–), male, Ph.D..
E-mail: qiaomin@cnjsjk.cn

质溶液环境中表面活性剂分子间相互作用的变化规律。Maria Paluch[5]研究了两性离子表面活性剂同阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的界面共组装行为，根据界面吸附附加自由能的计算，两性离子同阴离子表面活性剂之间存在更强的吸引相互作用，而同阳离子表面活性剂之间存在较弱的吸引作用。这些研究都表明，在溶液中不同表面活性剂分子之间存在复杂的相互作用，虽然这种相互作用在表面活性剂领域已经被广泛认知，但是在水泥混凝土领域确鲜有报道。

本工作深入研究了混凝土引气剂与消泡剂在混合界面处的相互作用。计算了两种表面活性剂在混合界面处的分子组成、分子间作用力常数(β)及混合体系的附加自由能等分子间相互作用的衡量标准参数，对多种比例搭配的消泡剂与引气剂对溶液气泡、硬化砂浆气孔参数及砂浆强度进行了比较，系统考察了引气剂同消泡剂在溶液处的界面行为对溶液泡沫行为及水泥砂浆含气量性能等方面的影响规律。

1　实验

1.1　原料

十二烷基硫酸钠(SDS)：上海顺其国际贸易有限公司；消泡剂 2502：美国空气化工公司；聚羧酸高性能减水剂PCA：江苏苏博特新材料股份有限公司；ISO 标准砂；标准硬水：$c(Ca^{2+})+c(Mg^{2+})$=1 500 mg/L，$w(Ca^{2+}):w(Mg^{2+})$=2.4:1(质量比)；水泥：P·Ⅱ52.5，符合 GB 175—2007，南京江南小野田公司，其化学成分如表 1 所示。

表 1　水泥的化学组成和矿物组成

Table 1　Chemical composition and mineral composition of cement　　*w*/%

Chemical composition								Mineral composition			
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Na_2Oeq	Loss	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
21.1	6.16	64.8	1.94	4.41	2.52	0.48	2.59	52.50	21.40	6.40	13.10

w is mass fraction.

1.2　方法

1.2.1　溶液表面张力测试　　采用德国 Krüss 公司的 K100 型全自动表面张力仪在 25 ℃测试二元混合体系 SDS-2502 的表面张力。分别在去离子水中制备不同浓度的 SDS 和 2502 溶液，从含有不同浓度的 SDS 和 2502 储备溶液中移取一定量的溶液来制备 50 mL 不同摩尔分数的二元混合物，每个样品平行测试 3 次，取中间有效值作为最终测试结果。

1.2.2　泡沫形态测试　　采用德国 Krüss 公司的 DFA100 型动态泡沫分析仪在 25 ℃测量上述所配制溶液的泡沫高度、泡沫图片及气泡尺寸分布。Krüss 泡沫仪参数设置：鼓泡 1.5 min，稳泡 18.5 min，共计 20 min，气体流量为 0.2 L/min。

1.2.3　砂浆性能表征

(1) 新拌砂浆性能

依据 JGJ/T70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》对新拌砂浆的初始和 1 h 含气量进行测试，并将砂浆试样标准养护 28 d，混凝土抗压强度参照 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》进行测试。砂浆组成：900 g 水泥，1 350 g 沙子，360 g 水，水灰比是 0.4，PCA 掺量是水泥掺量的 0.05%。搅拌时间：慢搅 60 s，静置 90 s，快搅 60 s。

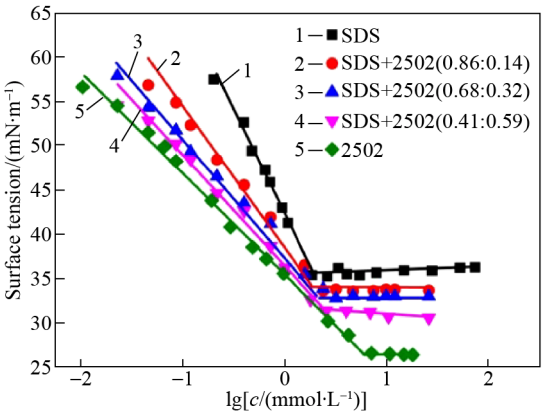
(2) 硬化砂浆性能

砂浆试件为 10 cm×10 cm×10 cm 的立方体，标准养护 28 d，将试块切割成厚度为 1~2 cm 的薄片，选取不同位置的 3 块切片，经打磨、抛光、清洁并喷涂荧光剂，待干燥后放入日本 MIC-840-01 型硬化混凝土孔隙结构分析仪中测试硬化砂浆气孔参数(硬化砂浆含气量、气泡间距系数、平均气泡直径、孔径分布)。

2　结果与讨论

2.1　二元混合物的界面行为

图 1 为 SDS 与 2502 二元复合体系的表面张力曲线。由图 1 可知，所有样品的表面张力均随着表面活性剂浓度的增加呈线性降低，当浓度达到临界胶束浓度(c_m)时，表面张力达到最小值(γ)，随后表面张力基本保持不变。当两种表面活性剂复合时，混合体系的临界胶束浓度和表面张力呈现两者均化的效果。



c is concentration of SDS, 2502 and the binary mixtures.

图 1　SDS 同 2502 二元复合体系的表面张力曲线

Fig. 1　Surface tension curves of binary mixtures (SDS-2502)

当溶液中存在两种表面活性剂时，其溶液和自组装行为需要同时考虑这两种表面活性剂的特性。首先是临界胶束浓度 c_m，Clint J.H.[6]用 Clint 公式给出了两种表面活性剂共存条件下的 c_m 理想值[式(1)所示]，该公式是在忽略了两种表面活性剂分子之间相互作用的前提下建立的，但是实际情况下混合体系的 c_m 严重偏离此公式，正是这种偏离说明了两种表面活性剂分子之间存在相互作用[7–8]。表 2 列出了混合体系的理论 c_m^*值与试验测得的 c_m 值。由表 2 可知，在整个摩尔分数范围内，试验测得的混合体系的 c_m 值均比理论值低，说明 SDS 与 2502 分子间存在相互作用。

$$\frac{1}{c_m^*}=\frac{\alpha_1}{c_{m1}}+\frac{\alpha_2}{c_{m_2}} \tag{1}$$

c_m^*，c_{m_1} 和 c_{m_2} 分别指两种二元混合物的理想 c_m 值，SDS 的试验测得的 c_m 值和 2502 的试验测得的 c_m 值。α_1 指溶液中 SDS 的摩尔分数，$\alpha_1+\alpha_2=1$。

表 2 SDS 同 2502 二元复合体系的表面活性参数

Table 2 Important surface activity parameters of the binary mixtures (SDS-2502)

Mole fraction of SDS (α_1)	c_m/(mmol·L^{-1})	c_m^*/(mmol·L^{-1})	γ/(mN·m^{-1})
1.00	2.01		35.84
0.86	2.11	2.21	33.81
0.68	2.32	2.56	32.71
0.41	2.68	3.32	31.31
0.00	6.14		26.45

这种相互作用会导致两种分子在气液界面上产生竞争自组装行为。Rosen 等[9]建立了两种表面活性剂在气液界面上竞争自组装的计算模型，如式(2)所示，通过此公式可以计算出在界面上两种表面活性剂分子的真实比例。

$$(X_1^\sigma)^2\times\ln(\frac{c\alpha_1}{c_1X_1^\sigma})=(X_2^\sigma)^2\times\ln(\frac{c\alpha_2}{c_2X_2^\sigma}) \tag{2}$$

X_1^σ、X_2^σ 为 SDS 和 2502 在气液界面上自组装的摩尔分数($X_1^\sigma+X_2^\sigma=1$)；c_1，c_2 和 c 分别为 SDS，2502 和二者混合体系的表面张力降至 40 mN·m^{-1} 时的摩尔浓度；α_1 和 α_2 分别为 SDS 和 2502 在混合体系中的摩尔分数。

图 2 为 SDS 组分在界面上的摩尔分数与在溶液中的摩尔分数之间的关系。表 3 中的 X_1 和 X_2 值分别为 SDS 和 2502 在界面上的摩尔分数。结果表明，对于 SDS 与 2502 的不同比例的复合体系，在界面上 SDS 的比例始终低于溶液中 SDS 的摩尔比例，随着溶液中 SDS 比例的增加，界面上 SDS 的比例也随之增加，进一步说明两种分子之间存在着相互作用。

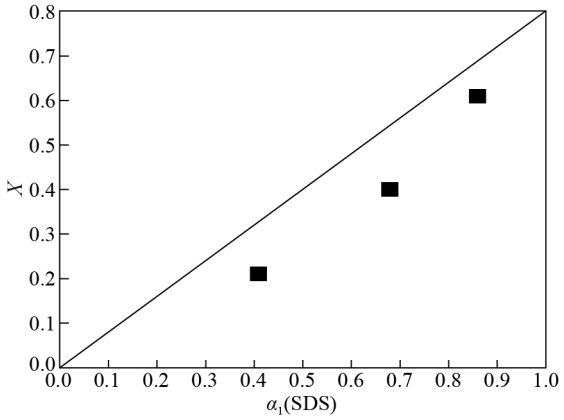


图 2 SDS 同 2502 二元复合体系界面处 SDS 的摩尔分数随溶液中 SDS 摩尔分数的变化趋势

Fig. 2 Variation of interfacial mole fraction X with the mole fraction of SDS (α_1) between the binary mixtures (SDS-2502)

表 3 SDS 同 2502 二元复合体系的界面行为重要参数

Table 3 Important parameters of interface behavior between the binary mixtures (SDS-2502)

Mole fraction of SDS (α_1)	X_1	X_2	β	ΔG_{ex}^σ/(kJ·mol^{-1})
1.00				0.00
0.86	0.61	0.39	11.15	14.86
0.68	0.40	0.60	5.10	6.85
0.41	0.21	0.79	2.60	2.45
0.00				0.00

X_1, X_2 are mole fraction of SDS and 2502 on the interface of the binary mixtures.

为了更好地了解在界面上的两种表面活性剂的相互作用，Almgren[10]，Maeda[11]和 Das 等[12]引入了分子间作用力常数(β)表征表面活性剂分子间的相互作用，如式(3)所示：

$$\beta^\sigma=\frac{\ln(c\alpha_1/c_1X_1^\sigma)}{(X_2^\sigma)^2} \tag{3}$$

当 β 为负值时，分子间表现出吸引作用倾向于形成混合界面；当 β 为正值时，分子间表现出排斥作用倾向于形成各自单独的界面；当 β 为 0 时，理想状态分子间无相互作用[7]。由表 3 中的 β 值可知，SDS 和 2502 的不同比例的混合体系下的 β 均呈现正值，说明两种表面活性剂分子在界面排列时，分子之间相互作用呈现为排斥作用。

由式(4)可以计算出由于这种相互作用导致的附加能量变化[7]。

$$\Delta G_{ex}^{\sigma} = RT\beta^{\sigma}(X_1^{\sigma}(X_2^{\sigma})^2 + X_2^{\sigma}(X_1^{\sigma})^2) \quad (4)$$

X_1^{σ}，β^{σ}，R 和 T 分别为气液界面上自组装的摩尔分数($X_1^{\sigma}+X_2^{\sigma}=1$)，分子间作用力常数，理想气体常数和温度(298 K)。

二元复合体系的附加自由能变化趋势如图 3 所示，结果表明，SDS 和 2502 的不同比例的复合体系，吸附附加自由能均为正值，说明二元复合体系两分子之间表现为排斥作用，导致了复合界面的不稳定，这与 β 值得出的结论一致。

综上所述，当引气型表面活性剂和消泡型表面活性剂复合时，两种分子之间产生相互排斥的相互作用力，很难形成稳定的共同排列的界面，从而降低复合体系的表面活性。

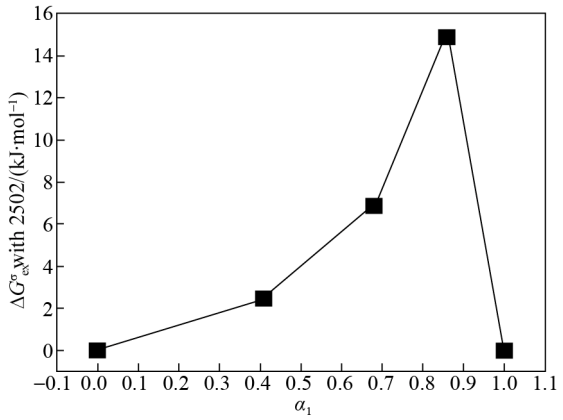


图 3　SDS 同 2502 二元复合体系的吸附自由能随溶液中 SDS 摩尔分数变化(α_1)的变化趋势

Fig. 3　Variation of the excess free energy of the binary mixtures (SDS-2502) with mole fraction of SDS (α_1)

2.2　二元混合物的泡沫行为

图 4 为二元混合体系的泡沫高度曲线。由图 4 可见，所有样品的起泡高度基本一致，但是随着 2502 浓度的增加，稳泡结束时的泡沫高度逐渐降低，说明气泡稳定性变差。这正是由于 SDS 与 2502 的二元混合体系的不稳定，导致复合体系的表面活性变差。二元混合体系在 10 min 时的泡沫形态及尺寸分布如图 5 所示。由图 5 可知，单掺 SDS 的样品的泡沫尺寸较大，随着消泡剂浓度的增加，气泡尺寸逐渐减小，小气泡的数量逐渐增多，气泡变得细密，说明消泡剂可以消除溶液中的有害的大气泡，留下细密的小气泡，有助于砂浆强度的提高。

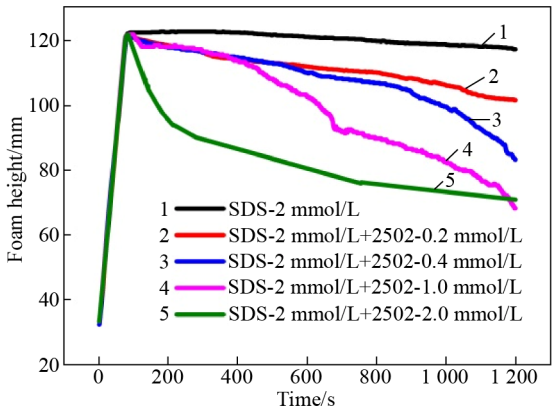


图 4　SDS 同 2502 二元复合体系的泡沫高度

Fig. 4　Foam heights of the binary mixtures (SDS-2502)

2.3　二元混合物对水泥新拌砂浆含气量的影响

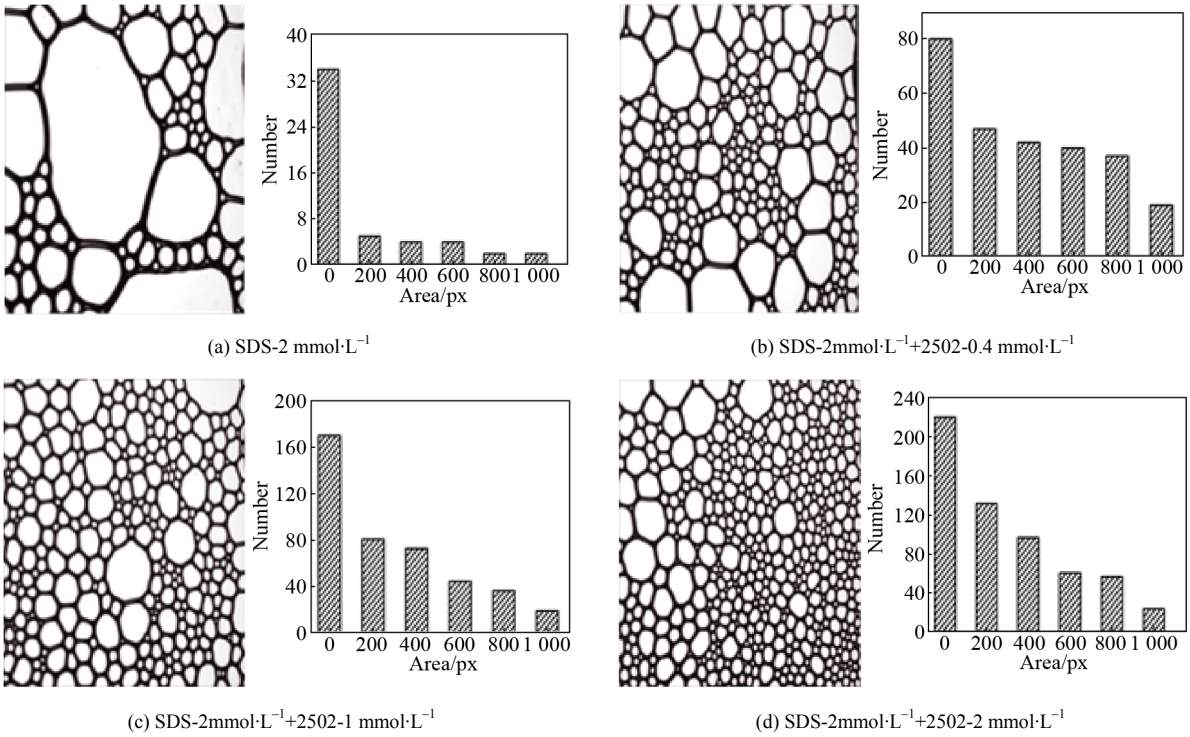
图 6 为引气剂 SDS 与消泡剂 2502 复合体系的砂浆含气量。由图 6 可见，基准组的砂浆初始含气量为 15.0%左右，复合体系的初始含气量随着 2502 掺量的增加而显著降低，同时 60 min 后的含气量也随着 2502 掺量的增加而降低。这一结论说明消泡剂与引气剂复掺可有效降低砂浆含气量及含气量的稳定性。

2.4　二元混合物对硬化砂浆气泡参数的影响

硬化砂浆气泡体系特征参数(硬化砂浆气孔平均直径、气泡间距系数和气泡孔径分布)是评价引气剂与消泡剂的另一手段。表 4 为引气剂 SDS 与消泡剂 2502 复合体系的硬化砂浆性能的结果。从表 4 可以看出，在硬化砂浆中，单掺 SDS 试样的硬化砂浆含气量为 6.7%，平均气泡直径和气泡间距系数较大，小于 200 μm 的微小气泡的所占比例较小。在复合体系中，硬化砂浆含气量降低，平均气泡直径和气泡间距系数均减小，小于 200 μm 的微小气泡所占比例增大，且消泡剂的掺量越大，平均气泡直径和气泡间距系数越小，小气泡越多。结果表明，消泡剂可有效减小硬化砂浆的平均气孔直径，保留直径较小的气孔。

2.5　二元混合物对砂浆强度的影响

表 5 为引气剂 SDS 和消泡剂 2502 复合体系的砂浆抗压强度。从表 5 可以看出，复合体系的砂浆抗压强度比单一 SDS 的较高，并且抗压强度随着消泡剂掺量的增加而增加，说明消泡剂对砂浆的强度有一定有益的影响。这是由于消泡剂可以消除砂浆搅拌过程中引入的气泡并且可破坏已形成的大气泡，使凝结后浆体内部结构的孔隙减小，进而使砂浆的抗压强度得到提高。

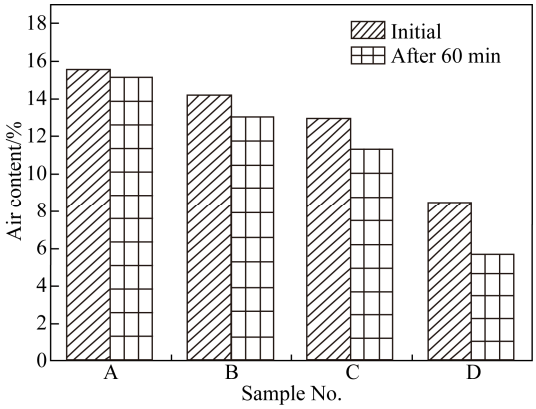


(a) SDS-2 mmol·L^{-1} (b) SDS-2mmol·L^{-1}+2502-0.4 mmol·L^{-1}

(c) SDS-2mmol·L^{-1}+2502-1 mmol·L^{-1} (d) SDS-2mmol·L^{-1}+2502-2 mmol·L^{-1}

图 5 10 min 时 SDS 同 2502 二元复合体系的泡沫照片

Fig. 5 Photographs of the bubbles of the solutions containing the binary mixtures (SDS-2502) at 10 min



A—1.9×10^{-5} SDS; B—1.9×10^{-5} SDS+3×10^{-7} 2502; C—1.9×10^{-6} SDS+3×10^{-7} 2502; D—1.9×10^{-5} SDS+1×10^{-4} 2502.

图 6 SDS 同 2502 二元复合体系的砂浆引气性能

Fig. 6 Air contents of the fresh cement mortar of the binary mixtures

表 4 SDS 同 2502 二元复合体系对硬化砂浆性能的影响

Table 4 Performance of the hardened cement mortar of the binary mixtures (SDS-2502)

Sample No.	Air content/ %	Mean air-void diameter/ μm	Air-void spacing factor/ μm	Air voids distribution/% 0–200 μm	200–400 μm	400–700 μm	700–1200 μm
A	6.7	113.2	201.1	89.5	7.0	2.5	1.0
B	4.8	93.4	196.3	90.3	4.7	2.5	2.5
C	3.3	88.5	190.2	91.2	4.2	2.2	2.4
D	2.8	80.2	186.6	93.8	2.9	1.9	1.4

表 5 SDS 同 2502 二元复合体系的砂浆抗压强度

Table 5 Compressive strength of the binary mixtures (SDS-2502)

Sample No.	Strength of 28 d/MPa	
	Flexural	Compressive
A	10.55	47.33
B	10.92	48.86
C	11.62	50.32
D	12.41	52.86

3 结论

1) 引气剂中复配一定比例的消泡剂，会使两分子之间产生相互排斥的作用力，导致两种分子在界面排列的自由能增加，从而使得界面不稳定，这样不稳定的界面行为降低了复合体系的表面活性。

2) 导致复合体系的泡沫稳定性和砂浆含气量稳定性下降。另外，消泡剂 2502 可有效减小砂浆硬化的平均气孔孔径，破坏混凝土中的有害的大气泡，留下有益的小气泡，提高砂浆的抗压强度。

参考文献:

[1] 孙伟, 缪昌文, 著. 现代混凝土理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2012.

[2] DU L X, FOLLIARD K J. Mechanisms of air entrainment in concrete[J]. Cem Concr Res, 2005, 35: 1463–1471.

[3] BASHEERLL, KROPP J, CLELAND D. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: A review[J]. Constr Build Mater, 2001, 15: 93–103.

[4] LIP X, MA K, ROBERT K T, et al. Analysis of the asymmetric synergy in the adsorption of zwitterionic-ionic surfactant mixtures at the air-water interface below and above the critical micelle concentration[J]. J Phys Chem B, 2016, 120: 3677–3691.

[5] WYDRO P, PALUCH M. A study of the interaction of dodecyl sulfobetaine with cationic and anionic surfactant in mixed micelles and monolayers at the air/water interface[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 286: 387–391.

[6] CLINT J H. Micellization of mixed nonionic surface active agents[J]. J Chem Soc, 1975, 71: 1327–1334.

[7] NAQVI A Z, NOORI S, DIN K. Effect of surfactant structure on the mixed micelle formationof cationic gemini-zwitterionic phospholipid systems[J]. Colloids Surfaces A, 2015, 477: 9–18.

[8] PATEL R, KHAN A B, DOHARE N, et al. Mixed micellization and interfacial properties of ionic liquid-type imidazolium gemini surfactant with amphiphilic drug amitriptyline hydrochloride and its thermodynamics[J]. J Surfactants Deterg, 2015, 18: 719–728.

[9] ROSEN M J. Surfactants and Interfacial Phenomena [M]. New York, 2004.

[10] BARZYKINAV, ALMGREN M. On the distribution of surfactants among mixed micelles[J]. Langmuir, 1996, 12: 4672–4680.

[11] MAEDA H. Phenomenological approaches in the thermodynamics of mixedmicelles with electric charges[J]. Adv Colloid Interface, 2010, 156: 70–82.

[12] DAS C, DAS B. Thermodynamic and interfacial adsorption studies on the micellar solutions of alkyltrimethylammonium bromides in ethylene glycol (1) + water (2) mixed solvent media[J]. J Chem Eng Data, 2009, 54: 559–565.