

化学外加剂与水化硅酸钙相互作用的分子动力学研究进展

侯晓伟, 尹健昊, 孔祥明

(清华大学土木工程系建筑材料所, 北京 100084)

摘 要: 掺入化学外加剂是提升水泥基材料性能的有效方法。然而, 各类化学外加剂在分子尺度上的作用机制仍需进一步明晰。水化硅酸钙(C-S-H)作为水泥水化的主要产物, 控制着水泥基材料的各项宏观性能。分子动力学模拟可在分子/原子尺度上揭示化学外加剂分子与 C-S-H 的相互作用及其对 C-S-H 性能的影响。综述了近年来针对有机和无机化学外加剂与 C-S-H 在分子尺度上的相互作用及其对 C-S-H 性能影响机理的分子动力学研究进展, 并展望了关于化学外加剂-(C-S-H)体系分子动力学模拟的后续研究方向。总结的化学外加剂包括有机小分子、树脂和纤维、水溶性聚合物等有机外加剂, 以及(改性)石墨烯、硅烯、碳纳米管、各类纳米粒子等无机外加剂。分子动力学模拟研究重点关注各类外加剂与 C-S-H 界面的相互作用, 这一作用的理解有助于揭示外加剂对 C-S-H 材料力学性能的提升机理。此外, 针对有机小分子、水溶性聚合物及部分纳米粒子等外加剂, 大量研究采用分子动力学方法, 揭示此类外加剂对 C-S-H 层状结构的吸附、插层、聚集阻塞等微观作用, 从而阐明这些外加剂对 C-S-H 力学性能、传输性能, 乃至收缩行为的作用机理。这些认识, 为有效提升水泥基材料性能、外加剂分子结构设计提供理论启发。

关键词: 水化硅酸钙; 分子动力学模拟; 化学外加剂; 力学性能; 界面性能

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2959-12

网络出版时间: 2022-09-29



Interaction Between Chemical Admixtures and Calcium Silicate Hydrate and Chemical Admixtures Impacts on Calcium Silicate Hydrate Properties by Molecular Dynamics Studies

HOU Xiaowei, YIN Jianhao, KONG Xiangming

(Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The addition of chemical admixtures has been an effective approach to improve the performance of cementitious materials. Working mechanisms of the chemical admixtures in molecular scale still need to be clarified. Calcium silicate hydrate (C-S-H), as the main hydration product of cement, determines most macroscopic properties of cement-based materials. Molecular dynamics simulation has been an effective technique to reveal the interaction between chemical admixture molecules and C-S-H and its effect on the properties of C-S-H at the molecular/atomic scale. In this paper, recent progresses in molecular dynamics studies of the interaction between chemical admixtures (organic and inorganic) and C-S-H were reviewed, and their impacts on properties of C-S-H are briefly summarized. In addition, the future research direction of molecular dynamics simulation of chemical admixture-(C-S-H) system is prospected. The summarized chemical admixtures include organic admixtures such as small organic molecules, resins and fibers, water-soluble polymers, and inorganic admixtures such as (modified) graphene, silene, carbon nano-tubes, and various nanoparticles. Most molecular dynamics simulation research focuses on the interaction between the admixtures and C-S-H interface. Understanding of such interfacial interaction is the key to reveal the working mechanisms of the admixtures in improving the mechanical properties of C-S-H. In addition, for admixtures such as small organic molecules, water-soluble polymers and some nanoparticles, a large number of studies have used molecular dynamics method to describe the microscopic processes such as the adsorption of the admixture molecules on C-S-H surface, intercalation into C-S-H layers,

收稿日期: 2022-04-27。 修订日期: 2022-05-16。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目资助(51978380)。

第一作者: 侯晓伟(1992—), 男, 博士。

通信作者: 孔祥明(1974—), 男, 教授。

Received date: 2022-04-27. Revised date: 2022-05-16.

First author: HOU Xiaowei (1992—), male, Ph.D..

E-mail: 879077237@qq.com

Correspondent author: KONG Xiangming (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: kxm@mail.tsinghua.edu.cn

aggregation of the admixtures that blocks C–S–H layered structure, so as to clarify the mechanism of these admixtures on the mechanical properties, transport properties and even shrinkage behavior of C–S–H. These understandings provide theoretical inspiration for improving the properties of cement-based materials and for designing the molecular structure of admixtures more effectively.

Keywords: calcium silicate hydrate; molecular dynamics simulation; chemical admixture; mechanical property; interfacial property

水泥基材料是目前应用最广泛的建筑材料^[1]。各种有机或无机化学外加剂, 如有机醇胺、聚羧酸减水剂、高分子乳液、及石墨烯等多种无机纳米材料, 对于调控水泥混凝土流变性能、水泥水化特性、强度发展及耐久性等诸多性能, 显示出越来越重要的作用^[2–6]。呈无定型凝胶或微晶混杂形态的水化硅酸钙(C–S–H), 是硅酸盐水泥的主要水化产物, 作为混凝土的胶结物质决定着混凝土的大部分物理、化学性能, 如强度、变形特性及耐久性^[7–8]。从本质上理解和调控 C–S–H 复杂的凝胶结构一直是一个活跃的研究领域, 被认为是实现更强、更智能、更可持续水泥基材料的关键^[9]。分子动力学模拟是一种可在分子和纳米尺度上理解材料基本结构和性能的高效研究工具。其基本原理是运用 Newton 运动方程和合理的时间积分算法, 跟踪模拟系统中每个原子的运动过程, 基于系综的概念模拟系统的宏观运动状态, 获取系统在任意时刻所有原子的位置和动量, 然后根据统计力学原理来揭示材料的宏观性质。分子动力学模拟方法已经在固体(金属、非金属)、液体(水、溶液)、气体及软物质(高分子、DNA、蛋白质)等材料研究中广泛应用。近年来, 分子动力学模拟在水泥基材料的研究中应用越来越广泛, 模拟结果为理解水泥基材料的各种宏观性质提供理论依据。大量文献报道了采用分子动力学方法模拟 C–S–H 结构和性能的研究^[10–13]。杨进波等^[14]详细介绍了 C–S–H 分子结构模型和常见的分子力场, 综述了 C–S–H 力学性质及 C–S–H 内部水分子迁移微观机理等方面的分子动力学研究进展。本工作聚焦于化学外加剂与 C–S–H 的相互作用, 总结了有机化学外加剂和无机化学外加剂对 C–S–H 结构和性能影响机理的分子动力学研究进展。从成分上对化学外加剂进行分类, 有机化学外加剂包括多种有机小分子和聚合物, 无机化学外加剂包括石墨及石墨类纳米材料、碳纳米管(CNT)以及其它无机纳米材料。

1 有机化学外加剂

现代水泥混凝土工业中, 有机化学外加剂已经成为必要组分, 如水泥生产粉磨过程中加入的以有

机醇胺为主要成分的水泥助磨剂, 混凝土拌和过程中使用的萘系、聚羧酸减水剂等。这些有机分子的引入, 在水泥水化过程中显著影响水化进程以及生成的水化产物结构。下面分别讨论小分子和聚合物两类不同有机化学外加剂与 C–S–H 的相互作用及其对 C–S–H 性能的影响。

1.1 小分子

分子动力学模拟结果表明, 有机小分子化学外加剂的加入会削弱 C–S–H 在 z 方向(垂直于 C–S–H 片层)的力学性能。对(C–S–H)–卵磷脂–(C–S–H)三明治模型的模拟结果表明, 随着卵磷脂浓度的增加, 卵磷脂与 C–S–H 的界面吸附能增加, C–S–H 的 z 方向弹性模量降低, C–S–H 的脱钙是 z 方向弹性模量降低的主要原因^[15]。Sun 等^[16]研究了四乙烯五胺(TEPA)和三乙醇胺(TEA)在 C–S–H 中的饱和和插层(有机分子插入到 C–S–H 片层之间)行为, 揭示了胺分子结构对纳米复合材料性能的影响。结果表明, C–S–H 的断裂主要是 Ca–O 键和氢键的断裂所致, TEPA 或 TEA 与 C–S–H 的弱相互作用导致 C–S–H 在 z 方向的拉伸强度降低。

分子动力学模拟也用来研究有机物小分子在 C–S–H 上的吸附特性^[17–18]。Song 等^[17]模拟了碱性溶液环境中 5 种常见烷醇胺缓蚀剂[乙醇胺(MEA)、二乙醇胺、TEA、N,N-二甲基乙醇胺、二乙烯基乙醇胺]在 C–S–H 上的吸附特性。结果表明, C–S–H 会在不同程度上吸附有机缓蚀剂, 液相环境对有机缓蚀剂的吸附形态有一定的影响。根据能量分析, MEA 在 C–S–H 表面的结合能力最强。

水泥基材料多孔性的特点为水和侵蚀性离子的传输与吸附提供了条件, 这不利于材料的耐久性。Hou 等^[19]研究了 3 种常用的烷氧基硅烷[氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、乙基三乙氧基硅烷(ETES)和 γ -(甲基丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(MPS)]对侵蚀性离子和水分子在硅烷改性 C–S–H 纳米通道中传输的抑制行为。水分子的侵入速率从高到低为 C–S–H、APTES–(C–S–H)、ETES–(C–S–H)、MPS–(C–S–H), 如图 1 所示。在硅烷掺杂体系中, 水和离子都呈现较低的密度状态, 界面过渡区变宽, 并观察到纵向

分层。这是因为硅烷的阻隔效应阻止了更多的水分子渗透并延迟了毛细吸收过程。此外, 分子动力学模拟结果表明, 十八烷羧酸(DCA)溶液浸渍方法可有效防止水和离子侵入混凝土/砂浆, 降低

毛细传输速率^[20]。其主要机理有二: 1) DCA 涂层降低了通道的亲水性; 2) 水溶性离子在 DCA 周围聚集, 形成巨大的基于 DCA 的团簇, 从而阻塞传输通道。

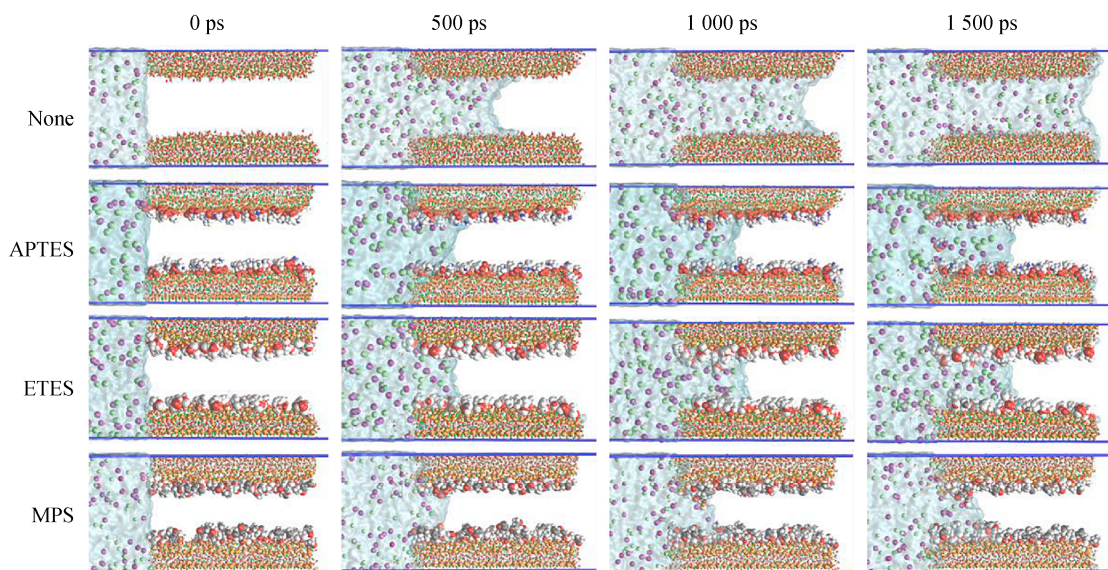


图 1 2 ns 模拟时间内 NaCl 溶液在 C-S-H、APTES-(C-S-H)、ETES-(C-S-H)、MPS-(C-S-H)凝胶孔中的非饱和毛细传输过程^[19]

Fig. 1 Unsaturated capillary transport process of NaCl solution in the pores of C-S-H, APTES-(C-S-H), ETES-(C-S-H), MPS-(C-S-H) gel within 2 ns simulation time^[19]

Sun 等^[21]的模拟研究表明, 具有线性结构的 TEPA 倾向于在 C-S-H 纳米通道的中心规则有序聚集, 具有分支结构的 TEA 则更倾向于分散在 C-S-H 纳米通道的水溶液中。这种不同的聚集和分散行为使得胺分子在界面区域具有不同的穿透深度和停留时间。Zhou 等^[22]根据两类小分子单体苯胺(AN)和乙二醇(EG)在 C-S-H 纳米通道中的空间分布、动力学、聚合倾向等行为, 解释了聚合物与 C-S-H 之间的相互作用机理: 硅酸盐链可提供非桥接氧原子位点, 以接受来自 EG 中羟基(—OH)和 AN 单体中氨基(—NH₂)官能团, 从而形成氢键。

强度下降是制约橡胶水泥基复合材料实际应用的关键因素。Yu 等^[23]通过分子动力学模拟发现, 顺丁橡胶(BR)的丁二烯官能团与 C-S-H 钙硅骨架之间的弱分子间相互作用是两相界面弱结合的本质。硅烷偶联剂(SCA)是改善橡胶水泥基材料弱界面的有效途径。 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)分子与橡胶分子链之间的相互缠绕可有效地将弹性橡胶分子结合到 C-S-H 基体上, 提高界面处的摩擦阻力和化学粘接^[23]。此外, 为增强钢纤维与水泥之间的界面粘接, Zhou 等^[24]将一种氨丙基三甲氧基硅烷(SCA)引入钢筋混凝土结构中来增加钢

纤维的粗糙度。钢纤维拔出过程的分子动力学模拟表明, 表面覆盖 SCA 的改性钢纤维的拔出能比原钢纤维提高 83.5%。

对于小分子化学外加剂, 分子动力学模拟主要集中于小分子在 C-S-H 界面的吸附特性及在 C-S-H 纳米通道中的动力学行为, 由此为理解小分子外加剂对 C-S-H 力学性能及耐久性的影响机理提供微观证据。其中, 有机硅烷可有效降低水和离子对水泥基材料的侵入, 提高橡胶和钢筋与 C-S-H 的界面结合, 是一个值得关注的技术手段。

1.2 聚合物

1.2.1 树脂及纤维 近年来, 环氧树脂(Epoxy)被添加到水泥基材料中以改善材料的延展性和拉伸性能, 其作用方式是将纤维增强聚合物(FRP)与混凝土粘接在一起, 使之共同受力。因此, Epoxy/C-S-H 界面的结合性能至关重要。Du 等^[25]根据实验结果建立了 Epoxy/C-S-H 界面原子构型, 并利用分子动力学模拟研究了 Epoxy/C-S-H 界面的纳米结构以及相应的粘接能和 Young's 模量。结果表明, 环氧树脂的极性增强了水化过程中正离子(如 Ca²⁺)和水分子对树脂分子的吸引力。C-S-H 中的 Ca²⁺迁移到界面区域, 并与树脂的羟基官能团形成静电键合,

这是界面粘接能的来源。Wang 等^[26]发现, 分子链长度和环氧树脂链取向对 Epoxy/C-S-H 界面的结合能影响有限, 而固化剂的加入显著提高了结合能。

环氧树脂粘合剂也广泛应用于将 FRP 材料粘结到受损的混凝土结构上, 以进行结构加固。近年来, 人们越来越多地意识到环氧树脂粘接 FRP-混凝土系统在长期暴露于侵蚀性条件下(如高温、潮湿和化学溶液等^[27–29])的结构性能退化问题。杨清瑞等^[30]研究了热环境对 Epoxy/C-S-H 界面粘接性能的影响。模拟结果表明, 随着温度的升高, Epoxy/C-S-H 界面的力学性能下降, Epoxy/C-S-H 界面发生整体脱粘破坏所需要的时间随温度升高而明显缩短(图 2a), 能承受的最大荷载随模拟温度的升高而明显下降(图 2b), 其原因是环氧树脂与 C-S-H 之间的离子键作用和氢键作用随温度升高而减弱。Yu 等^[31]发现, 局部 Epoxy/C-S-H 界面中的水分子会使界面粘结性能退化, 导致 C-S-H 的失效模式从内聚失效(C-S-H 内的粘接失效)转变为 C-S-H 与环氧树脂之间的界面脱粘, 与实验观察相符。此外, 水分子

还显著削弱了 Epoxy/C-S-H 界面的完整性, 从而降低了 FRP-混凝土粘接系统的长期耐久性。 $\text{Ca}^{2+}_{\text{C-S-H-face}}-\text{O}_{\text{Epoxy}}$ 键合作用对 Epoxy/C-S-H 界面粘结至关重要, 并且环氧树脂和 C-S-H 基体之间的氢键作用对于界面结合的改善也不可忽略。Wang 等^[32]的模拟结果表明, 在腐蚀环境(水溶液和盐水条件)下, 环氧树脂逐渐从 C-S-H 表面分离, 环氧树脂与 C-S-H 基体之间的结合能力退化^[32]。此外, 分子动力学模拟结果表明, 硫酸盐环境也会降低 Epoxy/C-S-H 界面的粘接性能^[33]。上述模拟结果对于理解环氧树脂加固混凝土结构的服役耐久性提供了分子层面的理论依据。

聚合物树脂常用作混凝土涂层来提高混凝土的耐久性。Nagesh 等^[34]研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)涂层中官能团与 C-S-H 层间 Ca^{2+} 、钙硅链层中的 Ca 原子的相互作用。从斜剪实验结果得知, 当 PMMA 涂覆在 2 d 的水化水泥浆体表面时, 界面剪切强度几乎是涂覆在 7、14 d 和 28 d 的水化水泥浆体上时的 2 倍。模拟结果显示, 这可能是由于: 1) 层间 Ca^{2+} 使 2 个不同 PMMA 聚合物链上的 2 个 O 原子发生化学交联; 2) PMMA 的羧基官能团中的双键氧与层间 Ca^{2+} 之间产生物理相互作用。

聚合物纤维常用于混凝土的增强增韧改性, 其中聚合物纤维与混凝土基体的结合强度决定了整体混凝土的力学性能。Askarinejad 等^[35]和 Shalchy 等^[36]的模拟结果表明, C-S-H 与聚合物界面处 C-S-H 的结构取决于聚合物[聚乙烯醇(PVA)、尼龙-6 和聚丙烯(PP)]官能团的性质, C-S-H 与聚合物之间的粘接能随纤维极性的增加而增加。Wang 等^[37]的模拟结果表明, 线性脲醛树脂(LUF)-(C-S-H)复合材料的 Young's 模量、剪切模量和体积模量均低于 C-S-H, 而 LUF-(C-S-H)复合材料的抗拉强度和破坏应变均高于 C-S-H。此外, 由于 C-S-H 与 LUF 界面之间 Ca^{2+} 及 N 原子和 O 原子之间的强相互作用, C-S-H 与线性脲醛树脂之间存在较高的结合能。Wang 等^[38]研究了 3 种纤维 PP、PVA 和聚丙烯酸(PAA)对界面剪切强度的影响。计算结果表明, C-S-H 基体中纤维的界面剪切强度的排序为 PAA 纤维 > PVA 纤维 > PP 纤维。界面上的 $\text{O}_{\text{C-S-H}}-\text{Ca}-\text{O}_{\text{polymer}}$ 连接和氢键有助于增强界面结合强度。化学键稳定性分析表明, 上述 3 种聚合物纤维的界面结合强度与界面剪切强度的顺序一致。

Liu 等^[39]对比研究了 I_β 纤维素和无定形纤维素

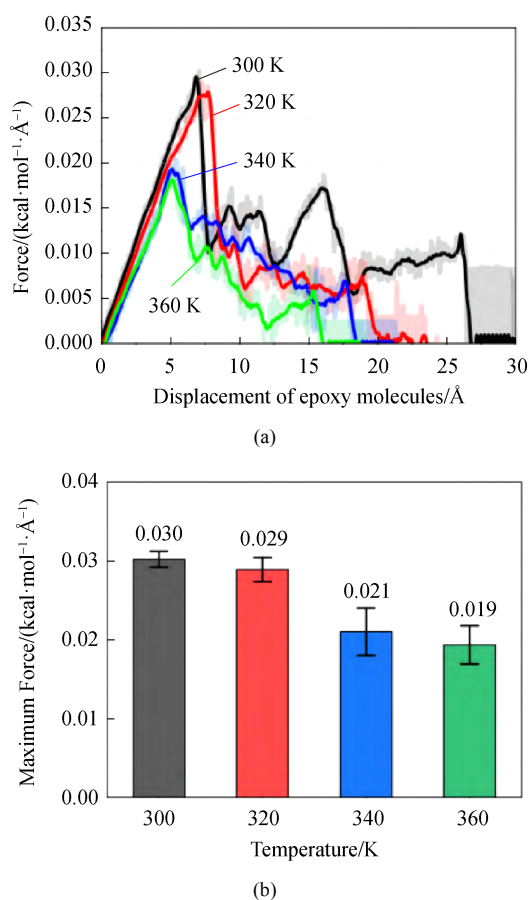


图 2 不同温度条件下的(a)力-位移曲线; (b)最大载荷^[30]
Fig. 2 (a) Force-displacement curves and (b) maximum force values at different temperatures^[30]

(AC) 2 种纤维素纤维与 C-S-H 界面处的粘接能和纳米结构。结果表明, AC/C-S-H 界面的粘接能比 I_β 纤维素/C-S-H 界面的粘接能高约 35%, 如图 3 所示。此外, Chi 等^[40]的模拟结果表明, C-S-H 结构之间的水分子倾向于向插层的胡萝卜基纤维素纳米片迁移。水的迁移将层状 C-S-H 结构转变为更无定形的状态, 界面 Ca—O 配位数增加, 从而产生更好的结构稳定性和更强的界面性质。

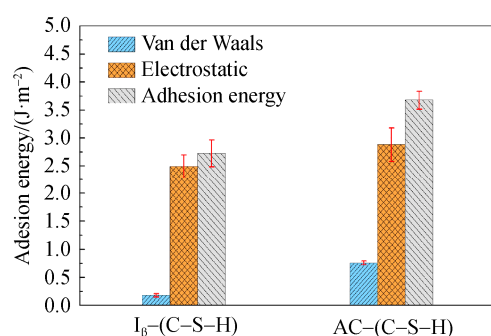


图 3 I_β 纤维素与 AC 和 C-S-H 之间的粘接能^[39]

Fig. 3 Adhesion energy between I_β cellulose and AC and C-S-H^[39]

沥青材料可以看作是一类成分复杂的多种有机齐聚物、聚合物树脂的混合物, 其化学成分常用油分、树脂和地沥青质 3 大组分来表示。采用沥青和水泥共同作为胶结材料的沥青混凝土路面材料中, 沥青和 C-S-H 之间的界面是这种半柔性路面材料的一个弱点。Hu 等^[41]研究了不同温度和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性剂用量对沥青/C-S-H 界面粘接性能的影响。结果表明, 温度变化对沥青粘合剂/C-S-H 界面的粘接能影响不大, 随着沥青中 SBS 改性剂含量的增加, 沥青/C-S-H 界面的粘接能增加。

上述关于聚合物/C-S-H 界面结合性能的模拟研究结果, 对于指导混凝土加固胶黏剂、混凝土涂层、混凝土增韧纤维的选择, 加深聚合物/混凝土协同服役机制的理解, 具有重要指导意义。

1.2.2 水溶性聚合物 各种水溶性聚合物常常直接拌和到混凝土中, 实现对混凝土早期工作性、硬化后的力学性能和传输性能的提升。Sun 等^[21]对 C-S-H 纳米通道中聚丙烯酰胺(PAM)的聚集和分散行为进行了定量分析。结果表明, 具有分支结构的 PAM 倾向于分散在 C-S-H 纳米通道的水溶液中。聚羧酸系减水剂(PCE)是一类水泥混凝土中广泛应用的水溶性聚合物, 通过分散水泥颗粒可显著提高新拌水泥浆体早期流动度, 改善混凝土的工作

性能^[42]。Jamil 等^[43]和 Javadi 等^[44]系统研究了 PCE 与 C-S-H 表面的相互作用, 解释了 PCE 在 C-S-H 表面的吸附机理和结合构象。PCE 在 C-S-H 表面的吸附分两步进行, 首先阳离子吸附到带负电的矿物表面使矿物表面电荷性质逆转, 然后 PCE 分子主链通过离子配对的方式吸附到矿物表面^[43]。

Zhou 等^[45]发现, C-S-H 和聚乙二醇(PEG)之间可形成氢键网络, 且观察到二者之间的化学反应。C-S-H 表面的 Ca²⁺打破了 PEG 分子内的 C—O 键, 形成了新的 Ca—C 连接, 从而在有机和无机材料之间建立了更强的键合。此外, 他们还发现, PEG 插层到 C-S-H 层间并不能提高材料的力学性能^[46]。类似于 PEG, PVA 分子也可松散地嵌入 C-S-H 层间, 从而使得 PVA/C-S-H 界面在该尺度下的体积模量显著降低^[47]。在低静水压力下, PVA 的羟基和 C-S-H 表面的非桥接 O 原子之间的弱氢键连接加速了 C-S-H 层间区域的收缩。

水泥基材料基体中加入废橡胶再生骨料可提高其物理性能、热工性能及耐久性。PVA 是混凝土中最重要的橡胶粘合剂之一。Yu 等^[48]的摩擦模拟表明, 加入 PVA 后, PVA 改善了 C-S-H/BR 的弱界面连接, 橡胶混凝土的性能在分子尺度上得到改善。此外, PVA 链的末端会侵入 BR 的内部, 从而在 PVA 和 BR 之间产生空间位阻。Han^[49]等也证明聚异戊二烯橡胶分子链与 PVA 之间的界面结合能比橡胶烃与 C-S-H 之间的界面结合能高 52%, 验证了 PVA 在分子尺度上的桥接作用。

Yu 等^[50]通过模拟 C-S-H 纳米通道的毛细吸水过程, 研究了 PEG、PVA 和 PAA 对水泥基材料耐久性的影响。结果表明, PAA 不利于水泥基材料的耐久性, 而 PEG 对纳米 C-S-H 通道中水分子吸收的抑制效果最好, 如图 4 所示。C-S-H 与上述 3 种聚合物之间的亲和力受官能团的极性、聚合物的扩散率和聚集趋势的影响^[51]。3 种聚合物中, PAA 由于其羧基(—COOH)官能团的高极性而能够紧密吸附于 C-S-H 表面, 并形成 2 种稳定的界面连结: 1) 羧基上的 O 原子可以与 C-S-H 表面的 Ca²⁺紧密配位; 2) 羧基上的 H 原子与 C-S-H 表面的非桥接 O 原子之间可形成氢键。Luo 等^[52]结合分子设计概念, 设计了一种具有 C-S-H 界面亲和力和疏水性的新型离子传输抑制剂, 这是一种具有 1 个亲水端和 1 个疏水端的羧酸盐聚合物。模拟结果表明, 在腐蚀性溶液中, C-S-H 中的 Ca²⁺与传输抑制剂和腐蚀性离子螯合, 形成团簇堵塞凝胶孔道, 阻止腐蚀性离

子传输侵入。实验结果也证实了这种传输抑制剂能有效增强混凝土的耐久性。

与 1.2.1 节所述的树脂和纤维不同,水溶性聚合物与 C-S-H 的作用方式更加复杂多变,其可能吸附到 C-S-H 表面,也可能插层到 C-S-H 结构中,甚至可能发生化学反应,从而显著改变 C-S-H 本体的力学性能、传输性能。采用分子动力学模拟的方法,来理解水溶性分子与 C-S-H 的作用机制,尤其值得

关注。研究者通过建立有机外加剂-(C-S-H)复合材料分子尺度模型,包括(C-S-H)-有机分子-(C-S-H)三明治模型、C-S-H/有机分子界面模型、C-S-H 纳米通道模型、C-S-H 有机分子插层模型等,开展了大量的分子动力学模拟工作,研究了有机外加剂-(C-S-H)复合材料的力学性能、C-S-H 纳米通道毛细吸水过程、C-S-H/聚合物界面性能及其影响因素等,部分模拟结果得到了实验结果的验证。

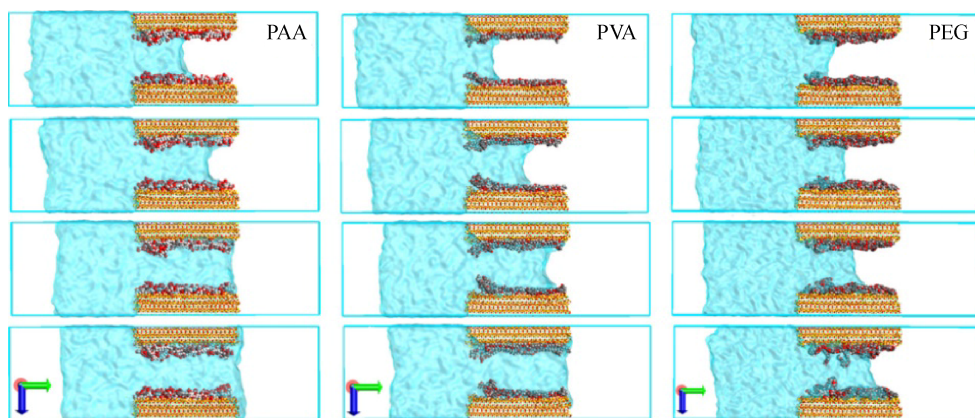


图 4 500、1 000、1 500 和 2 000 ps 时水在 PAA-(C-S-H)、PVA-(C-S-H)和 PEG-(C-S-H)复合材料纳米孔中的毛细流动^[50]
Fig. 4 Capillary flow of water at 500, 1 000, 1 500 ps and 2 000 ps in the PAA-(C-S-H), PVA-(C-S-H), and PEG-(C-S-H) composite nanopores^[50]

2 无机化学外加剂

2.1 石墨及石墨烯类

Sanchez 等^[53]研究了表面官能化石墨结构与 C-S-H 之间的界面在分子尺度上的能量、结构和动力学性质。模拟结果表明,静电力在界面相互作用中起主导作用,官能团的极性可作为与 C-S-H 结合能力的指标。

石墨烯和氧化石墨烯(带有大量含氧官能团)(GO)的优异性能使其成为高性能水泥基复合材料的理想候选者。Al-Muhit 和 Sanchez 的模拟结果表明,石墨烯显著增大了 C-S-H 平面拉伸(180%~360%)和平行于 C-S-H 片层方向的剪切强度(90%~225%)、刚度和韧性,同时降低了 C-S-H 的面外性能^[54]。此外^[55],含缺陷石墨烯在 C-S-H 中的增强效果优于无缺陷石墨烯,且增强效果随着缺陷尺寸的增大而增加;石墨烯/C-S-H 界面的抗拉强度随温度升高而降低,含缺陷石墨烯/C-S-H 结构更易受到温度的影响;应变速率的增大导致极限强度和破坏应变显著增大。

研究者将 GO 插层到 C-S-H 层间,研究了 GO-(C-S-H)复合材料的力学性能和界面行为。Fan

等^[56]利用分子动力学模拟预测了 GO-(C-S-H)复合材料的力学和断裂性能。结果表明,添加 GO 片可使 C-S-H 的拉伸和压缩强度分别提高约 50%和 100%。GO-(C-S-H)复合材料的压缩应力-应变曲线由 2 个峰值标记,这表明当 GO-(C-S-H)结构受到压缩应力时,会产生额外的塑性。断裂模拟结果表明,GO-(C-S-H)复合材料的失效模式为高能释放。不同切口长度的断裂模拟结果还表明,由于 GO 与 C-S-H 之间有良好的界面连接,添加 GO 可以改善断裂性能^[56]。

石墨烯和 GO 对 C-S-H 的强化机制存在差异。上面提到,虽然石墨烯可以增强石墨烯/C-S-H 界面的拉伸和剪切性能,但同时降低了 C-S-H 的面外性能^[54]。Kai 等^[57]和 Hou 等^[58]利用反应力场研究了石墨烯和 GO 与 C-S-H 之间的不同相互作用机制。模拟结果表明,石墨烯与 C-S-H 之间的结合稳定性较差,其原因是由于石墨烯的二维表面与 C-S-H 基体没有互锁及石墨烯对 C-S-H 基体的摩擦作用小^[57-58]。羟基化 GO 可使 C-S-H 的 z 方向拉伸强度和 Young's 模量分别提高 23.3%和 52.6%,而环氧基化 GO 使 C-S-H 的 z 方向拉伸强度和 Young's 模量分别提高了 17.5%和 31.6%,这归因于

高界面相互作用能和机械互锁^[57]。GO 与 C-S-H 的互锁现象如图 5a 所示。而羟基官能团可以稳定 C-S-H 和 GO 结构中的原子, GO 增强水泥复合材料的高内聚力和塑性增强主要由氢键和共价离子键(例如 O—C—O)贡献^[58]。图 5b 给出了 GO/C-S-H 界面处的 3 种氢键分子结构。

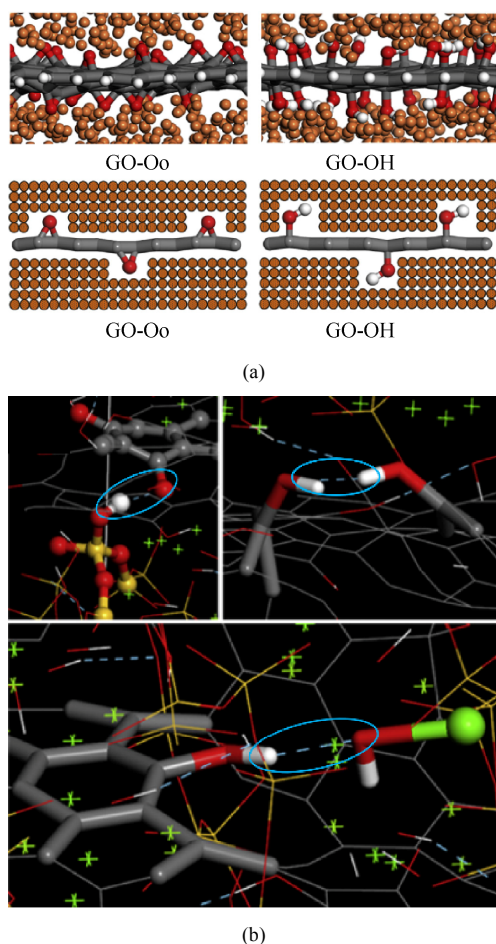


图 5 (a) GO 和 C-S-H 结构之间的互锁现象^[57]; (b) GO 与 C-S-H 之间 3 种氢键的分子结构^[58]

Fig. 5 (a) Interlocking phenomenon between GO and C-S-H gel structures^[57]; (b) Molecular structure of three types of H-bonds between GO and C-S-H^[58]

Wan 等^[59]建立了超高性能混凝土(UHPC)中 C-S-H 的分子动力学模型,对 C-S-H 与 GO 之间的界面粘接进行了深入研究,并与普通 C-S-H 进行了比较。结果表明,与普通 C-S-H 相比, UHPC 中生成的 C-S-H 具有更多的钙和羟基分布在层间,导致更大的层间距和更多的水分子被吸收。水和羟基占据了界面化学键的位置,削弱了 GO/C-S-H 界面 Ca—O 离子键和氢键网络,但起到了连接 C-S-H 和 GO 膜的桥接作用。对于 UHPC 中 C-S-H,层间钙含量越高,界面相互作用能越大, GO/C-S-H 界面

的 z 方向抗拉强度越高。

Hou 等^[60]的反应分子动力学研究表明,在 GO/C-S-H 界面区域会发生水解反应和官能团的脱质子化,官能团的脱质子化程度排序为: $\text{—COOH}(\text{—SO}_3\text{H}) > \text{—OH} > \text{—C—O—C—}$ 。此外, Yang 等^[61]发现,石墨烯/C-S-H 界面的界面热导率(ITC)远低于 GO/C-S-H 界面。GO/C-S-H 界面的 ITC 随 O 原子浓度的增加而单调增加,与石墨烯/C-S-H 界面的 ITC 相比,羟基化 GO/C-S-H 和环氧基化 GO/C-S-H 的 ITC 分别高出约 46.9 倍和约 12.8 倍。

对碳基石墨烯改性 C-S-H 的分子动力学模拟结果表明,含氧官能团的引入可以进一步改善 C-S-H 的力学性能,提高石墨烯和 C-S-H 之间的界面性能,对于 C-S-H 的性能调控具有借鉴意义。

作为碳基石墨烯的硅基对应物,硅烯(Silicene)因其优异的物理性能在水泥基材料的增强方面具有巨大的潜力。Zheng 等^[62]将二维硅烯片插层到 C-S-H 层间,通过分子动力学模拟,证明了硅烯和 C-S-H 之间的 Si—O 键可形成稳定的共价键,这种强桥接效应使得 C-S-H 层间相互作用几乎加倍。Hou 等^[63]指出,与 C-S-H 相比, Silicene-(C-S-H) 复合材料在 x 方向和 z 方向的拉伸强度分别提高了 13% 和 21%。此外,湿度对桥接硅烯片和 C-S-H 非常重要,因为水的存在会影响层间区域化学键的性质。

2.2 CNT

CNT 是由 C 原子组成的一维理想结构,具有超高比表面积、优异的拉伸强度和弹性模量。许多实验和模拟结果表明, CNT 的加入可以显著提高水泥基复合材料的性能^[64-66]。Eftekhari 等^[65]将 CNT 嵌入 C-S-H 结构中来研究复合材料的力学性能。模拟结果表明,与纯 C-S-H 相比, CNT 复合 C-S-H 的拉伸强度沿 CNT 方向显著增强。拉伸结果表明, CNT 可以有效地桥接开裂的 C-S-H。Merodio-Perea 等^[66]发现, CNT 壁的数量对 CNT 的结合能力没有显著影响,而羧酸官能团的负电荷 O 原子与 C-S-H 表面的 Ca^{2+} 之间可形成强静电作用,从而提高 CNT 与 C-S-H 的结合能力^[66]。

此外,不同类型和密度的 CNT 改性效果不同^[67-68]。直径为 2.351 Å 的“之字形” CNT 与 C-S-H 的粘接力最好, C-S-H 和 CNT 之间的临界距离接近 2 Å^[67]。CNT 的最佳浓度是固定的,增加体积模量、剪切模量和 Young's 模量的 CNT 最佳浓度为 C-S-H 质量的 5.2%^[68]。

分子动力学模拟从分子尺度揭示了 CNT 强化 C-S-H 本体的作用方式及影响因素, 为 CNT 的进一步优化提供了方向。

2.3 纳米颗粒

通过添加纳米颗粒在纳米尺度上设计混凝土结构已被广泛用于改善其性能。Laanaiya 等^[69]将 Fe_2O_3 纳米颗粒嵌入 C-S-H 结构, 通过分子动力学方法研究了其结构和力学性能。模拟结果表明, 最小粒径 (1.03 nm) 的 Fe_2O_3 纳米颗粒表现出最好的粘接性能。纳米粒子在 C-S-H 基体中的分散方式也很重要, Fe_2O_3 纳米颗粒的均匀分布可以使 C-S-H 的强度在 3 个方向上显著增强。Du 等^[70]的研究表明, 在 TiO_2 纳米约束下, C-S-H 的聚合动力学和最终聚合度都得以提高, 聚合程度更高的 C-S-H 中四交联的硅氧四面体 Q_4 含量高达 15%。

纳米颗粒对 C-S-H 的性能存在不同的作用模式, 不同类型的纳米颗粒会导致复合体系的失效模式显著不同^[71]。 Al_2O_3 -(C-S-H) 体系和 SiO_2 -(C-S-H) 体系中的 C-S-H 发生了内聚破坏, Fe_2O_3 和 C-S-H 之间的界面则发生了界面粘结破坏, 如图 6c~图 6e 所示。因此, Al_2O_3 -(C-S-H) 体系和 SiO_2 -(C-S-H) 体系的拉伸强度分别比 Fe_2O_3 -(C-S-H) 体系高 50% 和 210% 以上 (图 6a)。根据拉伸应力曲线下面积的积分计算, Fe_2O_3 -(C-S-H) 体系的拉伸应力能也比 Al_2O_3 -(C-S-H) 体系和 SiO_2 -(C-S-H) 体系分别低 31.16% 和 63.70% (图 6b)。此外, 均方位移计算和径向分布函数分析表明, 在 Al_2O_3 -(C-S-H) 体系和 SiO_2 -(C-S-H) 体系中, 尤其是 SiO_2 -(C-S-H) 体系中, C-S-H 内的交联显著增强, 这意味着纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 附近的 C-S-H 得到强化。

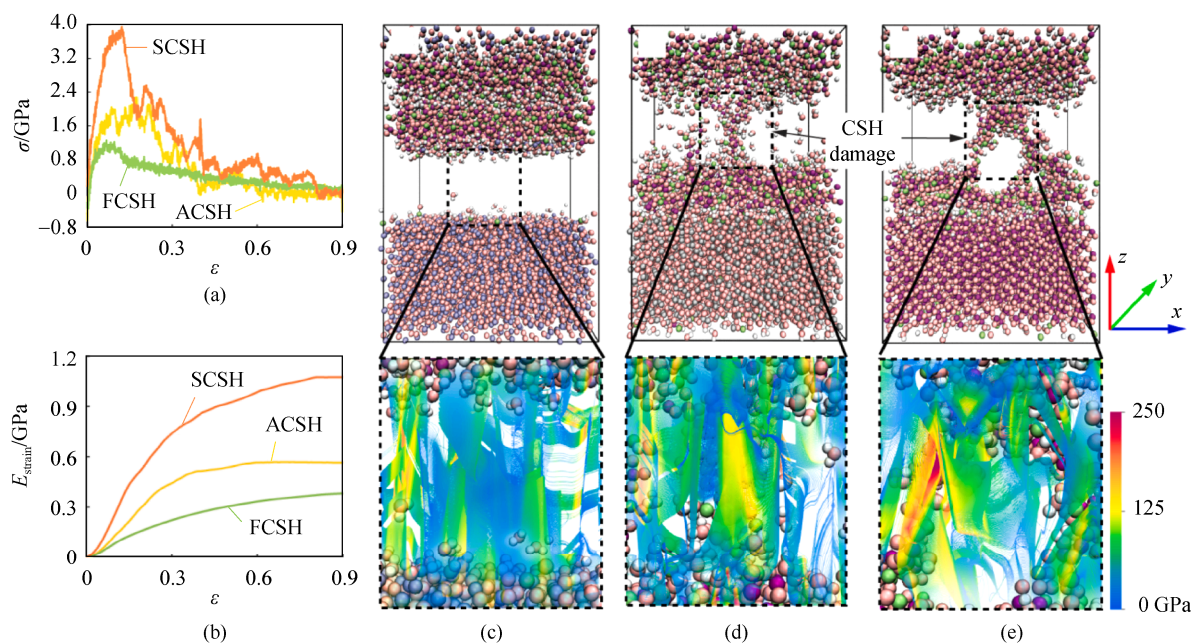


Illustration of (c) FCSH, (d) ACSH and (e) SCSH at $\varepsilon = 36\%$ and the corresponding stress flow at the crack surface.

图 6 拉伸试验期间, 应力和应力能与应变的关系^[71]

Fig. 6 Stress (σ) and stress energy (E_{strain}) vs strain (ε) during the tensile test^[71]

Sekkal 等^[72]的模拟结果表明, 不同分散度情况下, 富勒烯球浓度较低时, 富勒烯球-(C-S-H)复合体系体积模量和剪切模量都呈线性变化。然而, 当富勒烯球浓度较高时, 加入 9% 的键合富勒烯球, 复合体系体积模量和剪切模量分别提高 167% 和 186%。此时, 分散度越差, 体积模量和剪切模量越高。此外, 富勒烯球密度较低时, C-S-H 孔隙率对复合体系体积、剪切和压痕模量影响不大; 但当富勒烯球密度较高时, 情况有所不同, 在 C-S-H 孔隙率为 36% 时, 上述模量值最高。

上述结果表明, 纳米颗粒可以显著提高 C-S-H 的力学性能, 不同纳米颗粒对 C-S-H 性能的不同作用模式及分散度在不同体系中的反差表现表明, 对于不同的纳米颗粒, 其作用效果不尽相同。

综上所述, 石墨烯类材料、Silicene、CNT 以及各类纳米颗粒, 用于改性提升混凝土的力学性能具有重要前景。现有研究通过建立无机外加剂-(C-S-H)复合材料分子尺度模型, 包括(C-S-H)-无机分子复合模型、C-S-H/无机分子界面模型、C-S-H 无机分子插层模型等, 利用分子动力学方法

研究了无机外加剂-(C-S-H)复合材料的力学性能及其影响因素、C-S-H/无机分子界面性能及其影响因素等。结果表明, GO、Silicene、CNT 及各类纳米颗粒可以提高 C-S-H 的力学性能。尤其是, GO、Silicene 及纳米颗粒(Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3)可显著提高 C-S-H z 方向的拉伸强度, 值得关注。

3 有机化学外加剂和无机化学外加剂的组合应用

良好的分散是最大限度地发挥 CNT 在水泥基材料中的增强作用的前提。Sindu 和 Sasma^[73]研究了 5 种表面活性剂[十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵、阿拉伯树胶(GA)和 Triton X-100]对 CNT 的分散性及它们与 C-S-H 的相容性。结果表明, 表面活性剂 SDS、

SDBS 和 GA 是良好的分散剂。5 种表面活性剂中, GA 与 C-S-H 的相容性最好。此外, 模拟结果表明, GA-CNT-(C-S-H)体系相比 C-S-H 体系, 强度提高了 100%, 弹性模量提高了 21%, 剪切模量提高了 70%, 体积模量提高了 17%。

纤维增强水泥基材料的延展性与纤维/C-S-H 界面的结合性能密切相关, 尤其是对于表面呈化学惰性的纤维。Lu 等^[76]发现, GO 通过包覆在聚乙烯(PE)纤维表面, 起到了 PE 纤维与水泥基材料本体之间的界面增强剂作用。分子动力学模拟结果表明, GO 包覆 PE 纤维后, PE/C-S-H 界面上的原子均方位移减小, 整个体系变得更加稳定。此外, 纤维拔出过程模拟表明, PE 纤维从 GO-(C-S-H)结构中拔出的最大应力增加了 41.67%(图 7), 这是因为 GO 有助于将较弱的 PE/C-S-H 界面转变为具有更高界面结合能的 GO/C-S-H 界面和 GO/PE 界面。

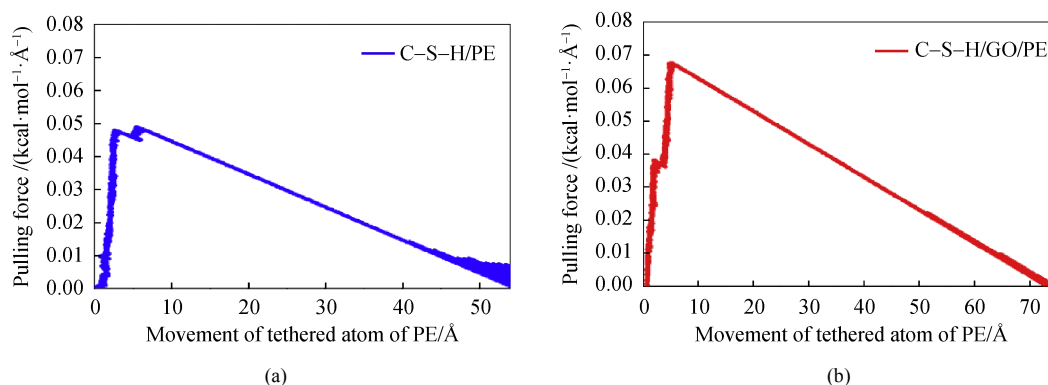


图 7 拔出模拟中 PE 的拉力与拔出距离的关系^[74]

Fig. 7 Pulling force vs pull-out distance of PE in pull-out simulation^[74]

综上, 有机化学外加剂和无机化学外加剂的组合使用, 可以克服各自性能缺陷(如改善分散度、增强界面结合), 从而达到更大程度改善水泥基材料性能的目的。

4 结论

分子动力学模拟是一种在分子和纳米尺度上理解水泥基材料的基本结构和性能, 并进而揭示水泥基材料与化学外加剂相互作用的高效研究工具。本文综述了近年来分子动力学模拟方法在化学外加剂-(C-S-H)体系中的应用进展, 对分子尺度的相互作用及性能影响机理进行简要总结。本文总结的化学外加剂种类包括有机小分子、树脂和纤维、水溶性聚合物等有机外加剂, (改性)石墨烯、Silicene、CNT、各类纳米粒子等无机外加剂。分子动力学模拟研究重点关注各类外加剂与 C-S-H 界面的相互作用, 这

一作用的理解有助于揭示外加剂对 C-S-H 材料力学性能的提升机理。此外, 针对有机小分子、水溶性聚合物及部分纳米粒子等外加剂, 大量研究采用分子动力学方法, 揭示这些外加剂对 C-S-H 层状结构的吸附、插层、聚集阻塞等微观作用, 从而阐明这些外加剂对 C-S-H 力学性能、传输性能, 乃至收缩行为的作用机理。这些认识, 为更好的提升水泥基材料性能、设计外加剂的分子结构提供理论启发。主要结论总结如下:

1) 通过增强化学外加剂与 C-S-H 之间的物理与化学作用, 可以提高 C-S-H 的力学性能, 尤其是 C-S-H 薄弱方向 z 方向的拉伸性能。例如通过 C-S-H 与 LUF 界面原子之间的强相互作用、Silicene 和 C-S-H 之间的 Si-O 共价键、GO 与 C-S-H 的互锁现象等可显著提高 C-S-H 在 z 方向的拉伸强度。而无机纳米颗粒的均匀分布可以使 C-S-H 的强

度在 3 个方向上增强, SiO_2 纳米颗粒的效果最强。

2) 对于无机化学外加剂, 外加剂是否有缺陷及官能团、C–S–H 层间钙的含量、几何形状、分散度等均会明显影响无机外加剂–(C–S–H)复合材料的力学和物理性能。

3) 通过有机和无机化学外加剂的桥接作用, 改善 C–S–H 和其它相之间的弱结合, 是提高水泥基复合材料力学性能的有效途径。例如, 利用 SCA 与橡胶分子链之间的相互缠绕将弹性橡胶分子结合到 C–S–H 基体上、利用极性环氧树脂分子将 C–S–H 与增强纤维很好的粘接在一起、利用 PVA 和 BR 之间的空间位阻改善 C–S–H/BR 的弱界面连接等。

4) 化学外加剂中的官能团决定着其与 C–S–H 界面作用的强弱。聚合物官能团极性越高, C–S–H 与聚合物之间的吸附能和粘接能越大; 官能团的引入也可增强碳基无机化学外加剂与 C–S–H 之间的结合强度。

5) 有机化学外加剂提升混凝土耐久性主要有 2 个途径: 一是通过降低 C–S–H 孔道的亲水性, 二是有机化学外加剂与离子形成团簇堵塞 C–S–H 孔道, 以降低 C–S–H 的吸水性能。

6) 有机化学外加剂和无机化学外加剂可以组合使用, 达到更大程度改善水泥基材料的目的。

虽然关于化学外加剂–(C–S–H)体系的分子动力学模拟研究取得了丰富成果, 但仍有许多方面需要加强。首先, 在模拟方法和工具上, 通过更高计算量和更快计算速度来实现更大尺度的模拟是一个重要挑战。其次, 多尺度、多手段计算机模拟的联用是一个重要发展方向。比如, 将原子尺度模型计算结果输入到连续介质模型中, 可实现更大尺度模拟研究。最后, 模拟结果与实验结果的相互验证, 是提高模拟准确性、实用性的重要手段。

参考文献:

- [1] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999: 1–2.
- [2] 喻建伟, 张朝阳, 孔祥明, 等. 内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 372–380.
YU Jianwei, ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 372–380.
- [3] ZHANG C Y, KONG X M, YIN J H, et al. Rheology of fresh cement pastes containing polymer nanoparticles[J]. Cem Concr Res, 2021, 144: 106419.
- [4] 张朝阳, 喻建伟, 孔祥明, 等. 化学外加剂对砂浆流变性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 622–631.
ZHANG Chaoyang, YU Jianwei, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 622–631.
- [5] 王琴, 李时雨, 王健, 等. 氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 163–172.
WANG Qin, LI Shiyu, WANG Jian, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 163–172.
- [6] GONG K, PAN Z, KORAYEM A H, et al. Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste[J]. J Mater Civ Eng, 2015, 27(2): A4014010.
- [7] NGUYEN H, RAHIMI-AGHDAM S, BAZANT Z P. Unsaturated nanoporomechanics[J]. P Natl Acad Sci USA, 2020, 117(7): 3440–3445.
- [8] IOANNIDOU K, KANDUC M, LI L, et al. The crucial effect of early-stage gelation on the mechanical properties of cement hydrates[J]. Nat Commun, 2016, 7: 12106.
- [9] BASQUIROTO DE SOUZA F, SAGOE - CRENTSIL K, DUAN W H. A century of research on calcium silicate hydrate (C-S-H): Leaping from structural characterization to nanoengineering[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(5): 3081–3099.
- [10] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. P Natl Acad Sci USA, 2009, 106(38): 16102–16107.
- [11] HOU D S, ZHANG J R, LI Z J, et al. Uniaxial tension study of calcium silicate hydrate (C-S-H): Structure, dynamics and mechanical properties[J]. Mater Struct, 2014, 48(11): 3811–3824.
- [12] HOU D S, ZHU Y, LU Y Y, et al. Mechanical properties of calcium silicate hydrate (C-S-H) at nano-scale: A molecular dynamics study[J]. Mater Chem Phys, 2014, 146(3): 503–511.
- [13] RIVAS MURILLO J S, MOHAMED A, HODO W, et al. Computational modeling of shear deformation and failure of nanoscale hydrated calcium silicate hydrate in cement paste: Calcium silicate hydrate jennite[J]. Int J Damage Mech, 2015, 25(1): 98–114.
- [14] 杨进波, 赵钰洋, 尹航. 基于分子动力学的C-S-H凝胶性能研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 05095–05101.
YANG Jinbo, ZHAO Zhengyang, YIN Hang. Mater Rep(in Chinese), 2021, 35(5): 05095–05101.
- [15] BU Y H, DU W X, DU J P, et al. The potential utilization of lecithin as natural gas hydrate decomposition inhibitor in oil well cement at low temperatures[J]. Constr Build Mater, 2021, 269: 121274.
- [16] SUN D W, ZHENG Y, YAN J H, et al. Uniaxial tensile deformation and fracture process of structures forming by unsaturated intercalation of amine molecule into C-S-H gel[J]. J Mol Model, 2022, 28(1): 29.
- [17] SONG Z J, CAI H C, LIU Q Y, et al. Numerical simulation of adsorption of organic inhibitors on C-S-H gel[J]. Crystals, 2020, 10(9): 742.
- [18] ANDRONIUK I, LANDESMAN C, HENOCQ P, et al. Adsorption of gluconate and uranyl on C-S-H phases: Combination of wet chemistry experiments and molecular dynamics simulations for the binary systems[J]. Phys Chem Earth, 2017, 99: 194–203.
- [19] HOU D S, GAO L J, CHEN D D, et al. Molecular-scale insights on structure-efficiency relationship of silane-based waterproofing agents[J]. Constr Build Mater, 2022, 327: 126985.
- [20] CHEN J Z, ZHANG Y, HOU D S, et al. Experiment and molecular dynamics study on the mechanism for hydrophobic impregnation in cement-based materials: A case of octadecane carboxylic acid[J]. Constr Build Mater, 2019, 229: 116871.
- [21] SUN D W, YAN J H, MA X Y, et al. On the characterization of amine molecules behaviors in the nanochannels forming in calcium silicate hydrate gel[J]. Appl Surf Sci, 2021, 560: 149994.

- [22] ZHOU Y, HOU D S, JIANG J Y, et al. Molecular dynamics study of solvated aniline and ethylene glycol monomers confined in calcium silicate nanochannels: A case study of tobermorite[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(23): 15145–15159.
- [23] YU J, ZHENG H P, HOU D S, et al. Silane coupling agent modification treatment to improve the properties of rubber–cement composites[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(38): 12899–12911.
- [24] ZHOU A, YU Z C, WEI H N, et al. Understanding the toughening mechanism of silane coupling agents in the interfacial bonding in steel fiber-reinforced cementitious composites[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(39): 44163–44171.
- [25] DU J P, BU Y H, SHEN Z H. Interfacial properties and nanostructural characteristics of epoxy resin in cement matrix[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 164: 103–112.
- [26] WANG X F, XIE W, REN J, et al. Interfacial binding energy between calcium-silicate-hydrates and epoxy resin: A molecular dynamics study[J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(11): 1683.
- [27] DAI J G, YOKOTA H, IWANAMI M, et al. Experimental investigation of the influence of moisture on the bond behavior of frp to concrete interfaces[J]. *J Compos Constr*, 2010, 14(6): 834–844.
- [28] KARBHARI V M, CHIN J W, HUNSTON D, et al. Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure[J]. *J Compos Constr*, 2003, 7(3): 238–247.
- [29] SEN R. Developments in the durability of FRP-concrete bond[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 78: 112–125.
- [30] 杨清瑞, 金祖权, 王攀, 等. 温度影响epoxy/C-S-H界面粘结性能的分子动力学模拟[J]. *建筑材料学报*, 2021: 1–12.
YANG Qingrui, JIN Zuquan, WANG Pan, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2021: 1–12.
- [31] YU Z C, ZHOU A, NING W Y, et al. Molecular insights into the weakening effect of water on cement/epoxy interface[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 553: 149493.
- [32] WANG P, YANG Q G, WANG M H, et al. Theoretical investigation of epoxy detachment from C-S-H interface under aggressive environment[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120232.
- [33] JIANG F X, YANG Q R, WANG Y T, et al. Insights on the adhesive properties and debonding mechanism of CFRP/concrete interface under sulfate environment: From experiments to molecular dynamics[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121247.
- [34] NAGESH A K, KAMALA ILANGO N, ALEX A, et al. Effect of pore solution calcium and substrate calcium on PMMA/cement paste interface during early stages of hydration[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4664–4677.
- [35] ASKARINEJAD S, RAHBAR N. Effects of cement-polymer interface properties on mechanical response of fiber-reinforced cement composites[J]. *J Nanomech Micromech*, 2017, 7(2): UNSP 04017002.
- [36] SHALCHY F, RAHBAR N. Nanostructural characteristics and interfacial properties of polymer fibers in cement matrix[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(31): 17278–17286.
- [37] WANG X F, XIE W, LI T R, et al. Molecular dynamics study on mechanical properties of interface between urea-formaldehyde resin and calcium-silicate-hydrates[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(18): 4054.
- [38] WANG P, QIAO G, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation study on interfacial shear strength between calcium-silicate-hydrate and polymer fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 257: 119557.
- [39] LIU K Q, CHENG X O, MA Y, et al. Analysis of interfacial nanostructure and interaction mechanisms between cellulose fibres and calcium silicate hydrates using experimental and molecular dynamics simulation data[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 506: 144914.
- [40] CHI Y, HUANG B, SAAFI M, et al. Carrot-based covalently bonded saccharides as a new 2D material for healing defective calcium-silicate-hydrate in cement: Integrating atomistic computational simulation with experimental studies[J]. *Compos Part B-Eng*, 2020, 199: 108235.
- [41] HU B, HUANG W K, YU J L, et al. Study on the adhesion performance of asphalt-calcium silicate hydrate gel interface in semi-flexible pavement materials based on molecular dynamics[J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(16): 4406.
- [42] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 274–281.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 274–281.
- [43] JAMIL T, JAVADI A, HEINZ H. Mechanism of molecular interaction of acrylate-polyethylene glycol acrylate copolymers with calcium silicate hydrate surfaces[J]. *Green Chem*, 2020, 22(5): 1577–1593.
- [44] JAVADI A, JAMIL T, ABOUZARI-LOTF E, et al. Working mechanisms and design principles of comb-like polycarboxylate ether superplasticizers in cement hydration: Quantitative insights for a series of well-defined copolymers[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(25): 8354–8371.
- [45] ZHOU Y, HOU D S, JIANG J Y, et al. Reactive molecular simulation on the calcium silicate hydrates/polyethylene glycol composites[J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 687: 184–187.
- [46] ZHOU Y, OROZCO C A, DUQUE-REDONDO E, et al. Modification of poly(ethylene glycol) on the microstructure and mechanical properties of calcium silicate hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 20–30.
- [47] ZHOU Y, TANG L P, LIU J P, et al. Interaction mechanisms between organic and inorganic phases in calcium silicate hydrates/poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 125: 105891.
- [48] YU J, WANG N, WANG M H, et al. Recyclable rubber-cement composites produced by interfacial strengthened strategy from polyvinyl alcohol[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120541.
- [49] HAN Q H, YANG Y Z, ZHANG J R, et al. Insights into the interfacial strengthening mechanism of waste rubber/cement paste using polyvinyl alcohol: Experimental and molecular dynamics study[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103791.
- [50] YU J, GAO S, HOU D S, et al. Water transport mechanisms of poly(acrylic acid), poly(vinyl alcohol), and poly(ethylene glycol) in C-S-H nanochannels: A molecular dynamics study[J]. *J Phys Chem B*, 2020, 124(28): 6095–6104.
- [51] ZHOU Y, HOU D S, MANZANO H, et al. Interfacial connection mechanisms in calcium-silicate-hydrates/polymer nanocomposites: A molecular dynamics study[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(46): 41014–41025.
- [52] LUO Q, HUANG J L. Mechanisms and critical technologies of transport inhibitor agent (TIA) throughout C-S-H nano-channels[J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(2): 515.
- [53] SANCHEZ F, ZHANG L. Molecular dynamics modeling of the interface between surface functionalized graphitic structures and calcium-silicate-hydrate: Interaction energies, structure, and dynamics[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 323(2): 349–358.
- [54] AL-MUHIT B, SANCHEZ F. Nano-engineering of the mechanical

- properties of tobermorite 14 Å with graphene via molecular dynamics simulations[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 233: 117237.
- [55] GUO X X, XIN H, LI J, et al. Molecular dynamics study on perfect and defective graphene/calcium-silicate-hydrate composites under tensile loading[J]. *Mol Simulat*, 2019, 45(18): 1481–1487.
- [56] FAN D, YANG S T, SAAFI M. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of intercalated GO/ C-S-H nanocomposites[J]. *Comp Mater Sci*, 2021, 186: 110012.
- [57] KAI M F, ZHANG L W, LIEW K M. Graphene and graphene oxide in calcium silicate hydrates: Chemical reactions, mechanical behavior and interfacial sliding[J]. *Carbon*, 2019, 146: 181–193.
- [58] HOU D S, LU Z Y, LI X Y, et al. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms[J]. *Carbon*, 2017, 115: 188–208.
- [59] WAN H Y, ZHANG Y. Interfacial bonding between graphene oxide and calcium silicate hydrate gel of ultra-high performance concrete[J]. *Mater Struct*, 2020, 53(2): 34.
- [60] HOU D S, YANG T J, TANG J H, et al. Reactive force-field molecular dynamics study on graphene oxide reinforced cement composite: Functional group de-protonation, interfacial bonding and strengthening mechanism[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(13): 8773–8789.
- [61] YANG Y, CAO J. Interfacial heat transfer behavior of graphene-based filler and calcium-silicate-hydrate in cement composites[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2021, 176: 121165.
- [62] ZHENG Q, JIANG J, CHEN C, et al. Nanoengineering microstructure of hybrid C-S-H/silicene gel[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(15): 17806–17814.
- [63] HOU D S, ZHANG W, CHEN Z, et al. A molecular dynamics study of silicene reinforced cement composite at different humidity: Surface structure, bonding, and mechanical properties[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 291: 123242.
- [64] 郑冰淼, 陈嘉琪, 施韬, 等. 多壁碳纳米管增强混凝土的断裂性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(11): 2502–2508.
- ZHENG Bingmiao, CHEN Jiaqi, SHI Tao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(11): 2502–2508.
- [65] EFTEKHARI M, MOHAMMADI S. Molecular dynamics simulation of the nonlinear behavior of the cnt-reinforced calcium silicate hydrate (C-S-H) composite[J]. *Compos Part A-Appl S*, 2016, 82: 78–87.
- [66] MERODIO-PEREA R G, PÁEZ-PAVÓN A, LADO-TOURÍN I. Reinforcing cement with pristine and functionalized carbon nanotubes: Experimental and simulation studies[J]. *Int J Smart Nano Mat*, 2020, 11(4): 370–386.
- [67] LUSHNIKOVA A, ZAOUI A. Improving mechanical properties of C-S-H from inserted carbon nanotubes[J]. *J Phys Chem Solids*, 2017, 105: 72–80.
- [68] LUSHNIKOVA A, ZAOUI A. Influence of single-walled carbon nanotubes structure and density on the ductility of cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 172: 86–97.
- [69] LAANAIYA M, ZAOUI A. Preventing cement-based materials failure by embedding Fe₂O₃ nanoparticles[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 260: 120466.
- [70] DU T, LI H, BAUCHY M. Molecular dynamics simulation of the precipitation of calcium silicate hydrate nanostructures under two-dimensional confinement by TiO₂: Implications for advanced concretes[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(3): 2176–2184.
- [71] YAO X P, LIU Y M, WANG W, et al. Role of nanofillers for high mechanical performance cementitious composites[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 322: 126489.
- [72] SEKKAL W, ZAOUI A. Novel properties of nano-engineered cementitious materials with fullerene buckyballs[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 118: 103960.
- [73] SINDU B S, SASMAL S. Molecular dynamics simulations for evaluation of surfactant compatibility and mechanical characteristics of carbon nanotubes incorporated cementitious composite[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 253: 119190.
- [74] LU Z Y, YU J, YAO J, et al. Experimental and molecular modeling of polyethylene fiber/cement interface strengthened by graphene oxide[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 112: 103676.