http://pmse.scu.edu.cn

聚合物表面活性剂在水泥基材料气泡调控中的应用现状

周 红[1]，郑淑珍[1]，乔文秀[1]，徐守芳[2]，李因文[2]，马登学[2]，马建峰[2]
（1.临沂大学 化学化工学院，山东 临沂 276000；2.临沂大学 材料科学与工程学院 功能高分子实验室，山东 临沂 276000）

摘要：水泥基材料中的气泡调控一直以来都是学科难题，通过多因素提高水泥基材料中气泡的稳定性和可控性，对提高水泥基材料的流变性能和耐久性能具有十分重要的意义。在众多影响因素中，气泡调控型聚合物表面活性剂在水泥基材料气泡调控中起到十分关键的作用。文中首先对新拌混凝土中气泡的形成和破灭过程进行了简单介绍，综述了影响气泡稳定性的主要因素，如引气型外加剂、减水剂及纳米颗粒等对气泡稳定性的影响，同时介绍了近年来引气型外加剂的合成研究进展。最后，讨论了水泥基材料中气泡对混凝土性能的重要意义。

关键词：聚合物表面活性剂；气泡稳定性；水泥基材料；流变性；耐久性
中图分类号：TU528 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）04-0166-09

近年来，随着混凝土外加剂使用范围的扩大，提高混凝土气泡稳定性成为重中之重。在混凝土中加入气泡调节型外加剂可以产生微小尺寸气泡，这不仅对新拌混凝土的流变性能有重要影响，也有利于提升混凝土的耐久性。为了更好地了解气泡稳定性的机理及其众多影响因素，本综述对气泡的形成和破灭过程进行了详细介绍，并讨论了引气型外加剂、减水剂以及纳米颗粒等因素对气泡稳定性的影响，列举了几类常见的表面活性剂引气剂，并对混凝土耐久性和流变性能进行了简要说明。

1 混凝土中气泡的形成和破灭过程

新拌混凝土的搅拌过程不仅包括将空气引入水中形成气泡，还涉及将混凝土中形成的大气泡冲击成小气泡。Powers等[1]认为气泡的形成与混凝土搅拌过程中产生的漩涡有关，且存在于细骨料相互碰撞形成的三维屏障中。要使气泡在新拌混凝土中形成，需要混凝土表面搅拌过程中产生的漩涡活化能高于混凝土表面张力，这样砂浆表面会产生不均匀变形，进而产生缝隙，使空气进入新拌混凝土中形成气泡，并使砂浆表面附近的流体动能足以克服浮力。降低混凝土表面张力或增加搅拌速率对气泡形成和稳定具有重要意义。高频振动可以降低混凝土中的空气含量，调整气泡结构。对于硬化路面混凝土，硬化混凝土中的空气含量越大，抗冻性越强[2]。此外，还有些气泡来源于混凝土中活性组分发生化学反应产生的气体，这在一些特殊类型混凝土中如泡沫混凝土中尤为常见[3]。

在无表面活性剂稳定气泡的情况下，混凝土中新形成的气泡从热力学角度分析是不稳定的，会自发进行消泡[4]。因为气泡与新拌混凝土界面存在表面自由能，且总是趋向于减小，宏观上表现为气泡的破灭。气泡在破裂之前首先会发生变形和聚并，当变形力足够大时，就会发生气泡破裂[5]。从物理化学角度，Myers等[6]总结了气泡破灭的基本过程——尺寸变小、液膜破裂和液膜排出引起破裂。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0068
收稿日期：2023-06-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52208250, 22172070）；山东省自然科学基金资助项目（ZR2022QE006, ZR2023MB055）；
山东省青年创新工程团队（2019KJA021）
通讯联系人：马建峰，主要从事功能高分子材料开发研究，E-mail：m63952289@163.com；
郑淑珍，主要从事分析化学研究，E-mail：zhenshuzheng@163.com

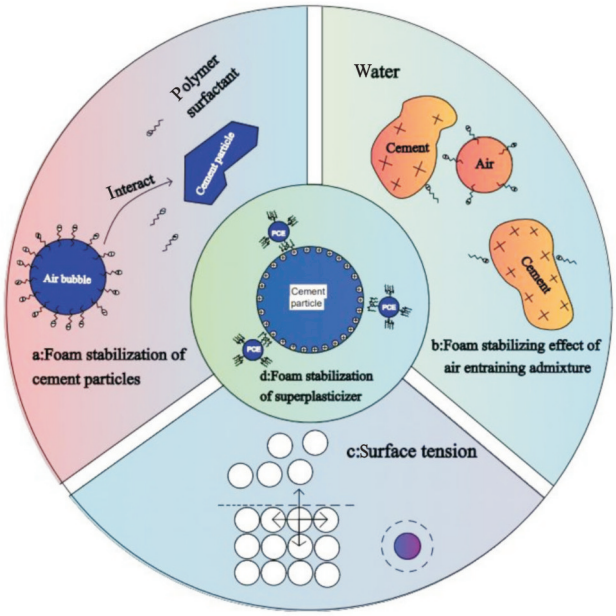


Fig. 1 Stability factors of air bubbles in concrete

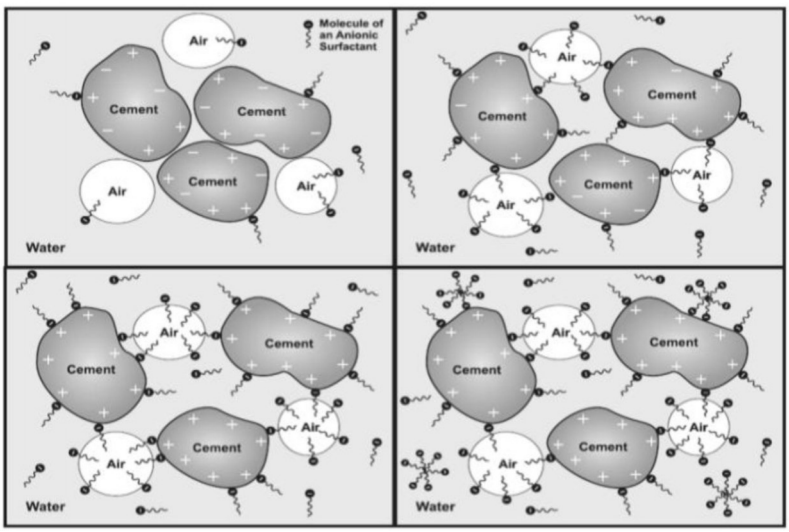


Fig. 2 Air entraining mechanism of anionic surfactants in cement based materials[9]

2 混凝土中气泡稳定性因素

2.1 引气型外加剂对气泡稳定性的作用

引气型外加剂(AEA)的重要性在20世纪30年代被发现,当时纽约州的混凝土由于加入了一种牛油制成的表面活性剂而表现出优异的抗冻损性能。这是因为AEA是复杂的表面活性剂混合物,可以用于提高混凝土的抗冻性能[7]。在混凝土中加入AEA已成为常规做法,但行业内对此并没有达成一致意见,许多人仍担心强度会意外降低。但到目前为止,在混凝土中加入引气型外加剂是当前混凝土中气泡调控最有效的手段。AEA具有稳定混凝土中气泡的作用,可以降低气泡发生聚并的概率,阻止小气泡中气体扩散到周围较大的气泡中。

AEA是一类两亲性的表面活性剂,分子结构中一端为亲水基团,另一端为长链疏水基团[8]。根据电荷类型可分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型。在混凝土中,阴离子型AEA占据主导地位。其作用机制主要分为气-液界面和固-液界面2个过程,

如Fig.2所示[9]。在气-液界面上，离子型的AEA可促进气泡形成并减缓气泡溶解趋势；在固-液界面上，极性离子基团吸附于水泥颗粒表面，间接使水泥表面疏水化，有利于改善水泥基材料的流变性能。此外，也有研究者测试了不同AEA在饱和$Ca(OH)_2$溶液、水泥浆、砂浆、新拌混凝土和硬化混凝土中的引气性能[2]，结果表明，AEA在不同介质中的效果不同，较好的AEA会导致浆料初始泡沫高度较高，砂浆密度较低。

2.2 水泥颗粒或纳米颗粒对气泡的稳定作用

表面活性剂加入到水泥基材料中，会在气泡的气-液界面形成单分子吸附层，水泥固体颗粒与气泡之间发生不同程度的相互作用[10,11]。根据表面活性剂在水泥颗粒表面的吸附性质，可以分为强、弱、排斥和间接作用。因此选择适当的表面活性剂使水泥固体颗粒吸附在气泡边缘，可以有效增加气泡的稳定性。水泥颗粒吸附于气泡边缘后，气泡不仅会悬浮在水相中，而且可能连接到大块水溶液中的颗粒网络[9]，从而防止气泡分裂或聚并。此外，水泥体系中的钙、镁离子可能对气泡稳定性有重要影响。Li等[12]通过分子动力学模拟研究发现，镁离子和钙离子可以与表面活性剂$A_{12}E_2SO_3$的吸附基团相结合，特别是镁离子会增加表面活性剂头基周围水分子数量并限制迁移率，这使得加入镁离子的表面活性剂溶液泡沫体系具有持水性和慢排水性，有利于泡沫稳定。

2018年，AlYousef等[13]研究发现纳米SiO_2颗粒可以提高非离子表面活性剂的泡沫稳定性。两者混合后形成的絮凝体可以延迟气泡的聚并，提高气泡的稳定性，这种技术在原油开采中得到了广泛应用[14]。此外，何锐等[15,16]的研究发现，添加非离子型引气剂的纳米SiO_2可以优化新拌水泥砂浆中夹带气泡的尺寸分布(不同浓度可提高10%~30%)，并防止细小夹带气泡的聚结。2022年，冉千平等[17]利用SiO_2/引气剂复合纳米颗粒缓释效应实现了水泥基材料中气泡的稳定，通过静电作用制备了负载SDS的SiO_2纳米颗粒作为引气剂，可以使SDS在溶液中缓慢释放，从而引入更细小和稳定的气泡到水泥砂浆中。同年，单广程等[18]报道了一种以多孔纳米颗粒为载体制备多孔纳米颗粒/聚醚消泡剂复合材料(SiO_2-Def)的方法，可以避免消泡剂失效，消除泵送和运输过程中夹带的有害气泡。

2020年，Suleymani等[19]研究人员从理论和实验2个方面研究了纳米$CaCO_3$颗粒对泡沫的稳定机制，并数值计算了附着纳米颗粒的气泡的存在寿命。Johnston[20]，Sheng[21]，Yang[22]等研究人员对这种纳米颗粒增强表面活性剂泡沫稳定性进行了理论和试验研究，这些研究结果表明，采用纳米颗粒增强表面活性剂泡沫稳定性技术可以进一步提高混凝土中气泡的稳定性。

2.3 减水剂对气泡稳定性作用的影响

除了AEA对水泥浆体中的气泡具有显著影响外，减水剂作为一种聚合物表面活性剂也对混凝土中气泡的产生有着十分重要的影响。Łaźniewska-Piekarczyk[23]认为减水剂作为一种聚合物表面活性剂在一定程度可以降低表面张力，从而有利于气泡的生成，具有引气作用。不同种类的减水剂对气泡的影响有所差异，主要和聚合物结构有关。例如，萘系减水剂引气能力较弱，会增加混凝土气泡间距系数和含气量损失。木质素磺酸盐可以促进气泡形成，但引入的气泡不稳定且尺寸较大。木质素磺酸盐和萘系减水剂引气和稳泡能力差的原因是分子结构中缺少聚醚链。而聚羧酸减水剂PCE在水泥基材料中具有稳定气泡和引入小尺寸气泡的作用，并可以提高混凝土含气量。

在水泥基材料的各种聚合物外加剂中，减水剂用量最大，需要深入研究减水剂对混凝土气泡的影响。如Fig.3所示，2012年，Plank[24]系统研究了烯丙基醚型聚羧酸(PCE)溶液的泡沫性能，认为纯PCE产生的宏观泡沫不稳定，会迅速衰减并被混凝土释放，而残留未反应的烯丙基醚大分子单体产生稳定的微泡沫，可协助稳定PCE体系中的大泡沫。因此，残留的大分子单体烯丙基聚乙二醇(APEG)可作为PCE的泡沫稳定剂。

笔者项目组通过对不同结构的聚合物减水剂溶液的泡沫性能进行了系统研究，研究了聚合物结构与泡沫性能及流变性能之间的关系，进一步明确了残留聚醚大单体对PCE溶液泡沫性能的影响[25,26]，如Fig.4所示。此外，PCE溶液中发泡过度问题可以通过开发新型的聚合物表面活性剂，实现对工业化

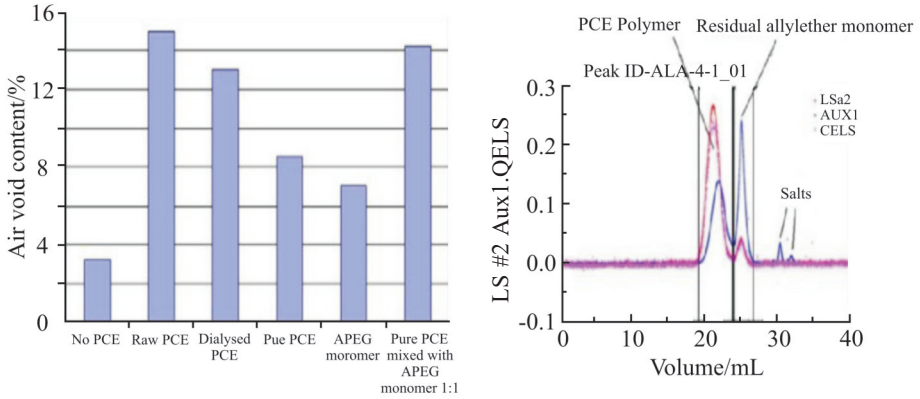


Fig. 3 Separation and purification of allyl ether PCE and its effect on air entrainment performance[24]

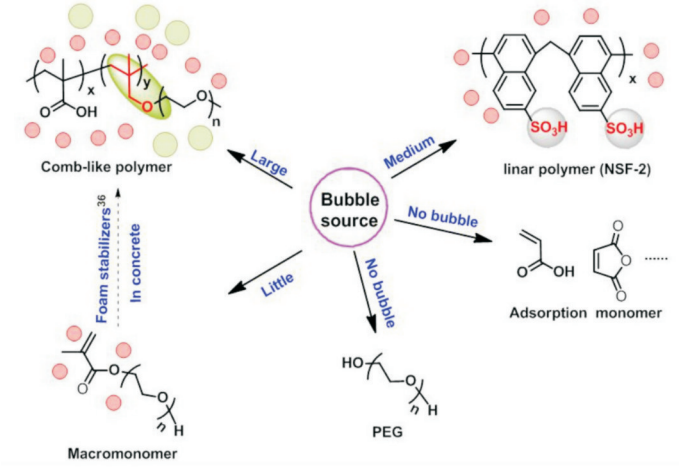


Fig. 4 Analysis of bubble source in polymer water reducer solution[25]

PCE的泡沫性能调控,从而提高混凝土的和易性能和流变性能[27,28]。

研究者们还探讨了多羧酸和引气剂对混凝土气泡生成、生长、稳定性和破裂规律的影响,并研究了引气剂和PCE高效减水剂对气泡调控的作用[29]。结果表明,聚羧酸结构的酸醚比、磺酸基、酯基和引气剂类型对气泡有显著影响,气泡尺寸、比面积、间距因子和含量也会影响新拌混凝土的流变性能和力学性能,以及混凝土的外观质量。

此外,在实际工业生产中,为了提高混凝土的流动性、流变性和抗冻融性等,可能会同时使用减水剂、降黏剂和引气外加剂等复配使用。当其中一种外加剂的性能或成分变化时,有可能会出现复配混合物的相容性问题,进而影响混凝土的性能。2022年,Emin等[30]提出了一种兼具流动性和引气性能的改性减水外加剂,并探究了不同环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)比例的引气表面活性剂(AES)复配减水剂对混凝土混合料性能的影响规律。

2.4　其它因素对水泥基气泡稳定性的影响

除了上述提到的几种外加剂会对水泥基气泡稳定性产生影响外,其他因素也会对气泡稳定性产生影响。例如,表面张力是影响混凝土气泡稳定性的关键因素[31]。新拌混凝土中由于气泡引入,会产生大量气-液界面,这些界面的稳定性取决于自由能大小。因此,降低表面张力可提高气泡稳定性。除表面张力外,其他因素如液膜排水过程、表面流变性能和液膜强度等也会影响气泡稳定性。Miller等[32]通过研究气泡液膜稳定性与表面流变性之间的关系,表明相同表面张力的体系可能具有不同的稳定性。Rosen等[33]进一步探究了表面活性剂的结构与发泡

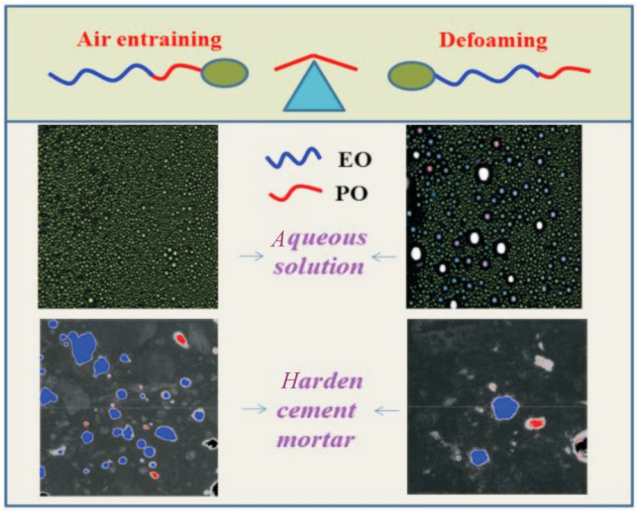


Fig. 5 Structure of nonionic surfactants and their mechanism of action[26]

性能的关系，表明表面活性剂的结构与发泡性密切相关，但对气泡稳定性影响较小。只有当液膜强度足以容纳气泡时，降低表面张力才有助于气泡稳定[34]。Naire[35]及Saulnier[36]等分别通过实验或理论模拟研究了液膜强度对气泡稳定性的影响，表明液膜强度与气泡稳定性有关，较高的表面黏度和弹性会抑制液体气泡膜的排水过程，有效提高气泡膜的强度。此外，增加新拌混凝土的黏度和AEA用量也可降低气泡在混凝土中的浮起速度，提高气泡稳定性。

3 新型混凝土引气型外加剂的合成研究进展

引气剂和消泡剂是2种主要的混凝土气泡调节型外加剂，本文主要介绍了引气剂的研究进展。相比减水剂的研究发展，引气剂研究较慢。我国在引气剂研究方面起步也较晚，但仍有广阔的应用空间。引气剂主要可分为阴离子型表面活性剂引气剂、阳离子型表面活性剂引气剂、非离子表面活性剂引气剂和两性离子表面活性剂引气剂。

3.1 阴离子型表面活性剂引气剂

自然界中存在的天然产物如松香类、皂角苷类、木质素类及蛋白质盐类等，由于分子结构中含有多个疏水基团，可以有效降低溶液表面张力，因此可以用作混凝土引气剂[37]。烷基-芳基磺酸盐类引气剂是一类由烷基苯经浓硫酸磺化而成的阴离子表面活性剂。该类型引气剂具有优异的发泡性能，但稳泡能力较差，在一定程度上影响了其在混凝土中的引气效果。

2020年，笔者项目组以不同种类的芳基酚为原料，通过乙氧基化反应和膦酸化反应，设计合成了一种具有优异的起泡和稳泡能力的阴离子聚合物表面活性剂，可用于高效的水泥基材料引气剂[27]。疏水基团中芳环结构对聚合物表面活性剂的泡沫性质至关重要。强疏水性基团的聚合物表面活性剂具有高表面活性，因此其溶液具有更强的起泡性能和稳泡性能。与市售引气剂相比，该类型聚合物表面活性剂在砂浆中表现出更优的引气性能，有较高的实际应用潜力。此外，笔者项目组还设计合成了2类线型低分子阴离子聚合物RM-1和RM-2，并研究了它们对酯型PCE体系气泡和流变性能的影响规律[28]。

3.2 非离子型表面活性剂引气剂

非离子型表面活性剂引气剂是由羟基、羧基、胺基等活性基团与烷氧基反应而成。2008年，Ouyang等[38]以聚氧乙烯壬基酚等比例复配十二烷基硫酸钠作为复合引气剂，研究了其对砂浆孔隙、强度和水泥水化的影响规律。非离子型表面活性剂引气剂形成的气泡稳定性较优，但发泡能力相对较差。2020年，笔者通过乙氧基化和丙氧基化反应，设计合成了一系列新型具有不同环氧丙烷聚合物单元修饰的嵌段聚合物表面活性剂[26]，如Fig.5所示。通过调控聚合物结构中环氧丙烷单元的比例和位置，聚合物表面活性剂在水泥基材料中表现出明显不同的引气或消

泡效果。

3.3　两性离子表面活性剂引气剂

2017年,冉千平和乔敏等[39,40]报道了双子型表面活性剂在水泥基材料中的应用,研究结果表明,聚合物表面活性剂中的阴离子基团对其引气性能十分重要。从砂浆效果看,具有硫酸基团的双子型表面活性剂最优,磺酸基团次之[39]。同时,他们还拓展了不同链长度的磺酸型双子表面活性剂作为引气剂的应用[40],其中Gemini-12-2-12具有最优的表面、起泡和稳泡性能,在砂浆体系中表现出最佳的引气性能。

3.4　阳离子型表面活性剂引气剂

十二烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基溴化铵作为常用的阳离子型表面活性剂,是目前应用最广泛的长链烷基季铵盐类引气剂。在混凝土中,它们能够生成微小气泡,从而提升混凝土的流动性和抗冻性。2018年,陈健等[41]合成了一类新型阳离子季铵盐表面活性剂,并研究了它们在水溶液中的泡沫性能和砂浆中的引气性能。该类型阳离子表面活性剂在水泥基材料中表现出较优的引气性能,且表面活性剂的引气性能在一定范围内随着聚合度的增加而提高。

4　水泥基材料中气泡对混凝土性能的影响

混凝土中的气泡尺寸和分布对新拌混凝土的工作性能、流变性能及硬化混凝土耐久性有重要影响。在塑性阶段混凝土中通过加入气泡调控外加剂,引入数目较多且微小尺寸的气泡主要有三方面作用:气泡在混凝土中起到滚珠作用,降低骨料间摩擦阻力,有效降低混凝土黏度;含气量的增加会增加混凝土坍落度,提高工作性能;细小集料因气泡浮力得到支撑和浮托,改善混凝土和易性。

混凝土冻融破坏是指高寒地区混凝土受到物理作用(干湿交变、温度变化和冻融变化等)产生的损伤。混凝土孔隙内自由水经过反复冻融,不断产生压力,导致混凝土过早开裂或劣化,降低耐久性,从而严重影响混凝土的使用寿命。在混凝土中加入一定量的气泡调控型外加剂,可产生稳定气孔,在硬化混凝土中起到“减压水库”的作用。在温度降至0 ℃以下时,硬化混凝土中的自由水会结冰,体积膨胀进入气孔避免冻融损坏[42]。如Fig.6所示,数量越多、尺寸越小的气孔能提高混凝土的抗冻融循环次数,阻断微裂纹生长和抑制介质传输路径。因此,在硬化混凝土中保持合适的气孔(数量、尺寸和分布)对提高混凝土的耐久性至关重要。

研究发现,当AEA在低气压环境中使用时,其引气性能大大降低。而高吸水性聚合物(SAP)由于其在提高混凝土抗冻性方面的优异表现使其在混凝土应用中引起了更多的关注[43]。根据SAP在混凝土中的产生孔隙原理,SAP产生的孔隙受外界气压的影响较小,可以弥补AEA在低气压环境中较差的引气效果。元强课题组[44,45]通过实验证明AEA和SAP的组合使用可以增加砂浆的空气含量和孔隙率,提高低气压砂浆的抗冻性。

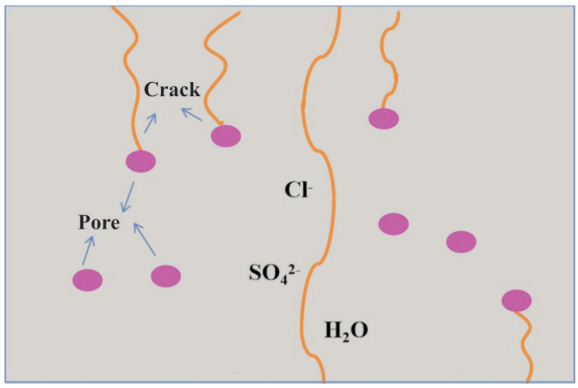


Fig. 6　Schematic diagram of blocking microcrack growth and inhibiting medium transmission path

5　结语与展望

综上所述,混凝土中气泡稳定性受到多种因素的影响,在本文中,综述了气泡的形成与破灭过程、气泡稳定性影响因素以及新型混凝土引气型聚合物外加剂的合成研究进展。混凝土中的气泡尺寸和分布对新拌混凝土的工作性能、流变性能,以及硬化混凝土耐久性有重要影响,而引气型聚合物外加剂的合理使用是实现混凝土中气泡调控最有效的手段。当然,在工业化使用过程中也发现一些问题,如某些引气剂效率低、单一的引气剂使用无法提高其抗冻性能,需要联合一些其他外加剂共同使用,或复配使用时外加剂之间的相容性问题等系列技术问题。随着建筑行业的快速发展,高性能混凝土对引气剂型外加剂研发和使用提出了更高挑战,开发新型高效的引气剂型外加剂对提高水泥基材料的工作性能、流变性能及耐久性能都具有十分重要的意义。

参考文献:

[1] Powers T C. Void spacing as a basic for producing air-entrained concrete[J]. Journal of the American Concrete Institute, 1954, 50: 741-760.

[2] Ke G J, Zhang J, Tian B, *et al.* Characteristic analysis of concrete air entraining agents in different media[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 135: 106142.

[3] Ducman V, Korat L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H_2O_2 as foaming agents[J]. Materials Characterizaiton, 2016, 113: 207-213.

[4] Petit P, Javierre I, Jézéquel P-H, *et al*. Generation and stability of bubbles in a cement based slurry[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 60: 37-44.

[5] Chu P, Finch J, Bournival G, *et al.* A review of bubble break-up[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 270: 108-122.

[6] Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications[M]. New York, NY: Wiley-VCH, 1999.

[7] Tunstall L E, Ley M T, Scherer G W. Air entraining admixtures: mechanisms, evaluations, and interactions[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 150: 106557.

[8] Botta O D, Magos I, Balan C. Experimental study on the formation and break-up of fluid bubbles[J]. Incas Bulletin, 2020, 12: 27-34.

[9] Mendes J C, Moro T K, Figueiredo A S, *et al.* Mechanical, rheological and morphological analysis of cement- based composites with a new LAS- based air entraining agent[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145: 648-661.

[10] Guo S Y, Wang W R, Jia Z Q, *et al.* Nanoparticle-stabilized foam with controllable structure for enhanced foamed concrete[J]. Construction and Building Materials, 2023, 362: 129723.

[11] Zeng X H, Lan X L, Zhu H S, *et al.* A review on bubble stability in fresh concrete: mechanisms and main factors[J]. Materials, 2020, 13: 1820-1834.

[12] Li C L, Zhang T T, Ji X J, *et al*. Effect of Ca^{2+}/Mg^{2+} on the stability of the foam system stabilized by ananionic surfactant: a molecular dynamics study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 489: 423-432.

[13] Alyousef Z A, Almobarky M A, Schechter D S. The effect of nanoparticle aggregation on surfactant foam stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 511: 365-373.

[14] Babamahmoudi S, Riahi S. Application of nano particle for enhancement of foam stability in the presence of crude oil: Experimental investigation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 264: 499-509

[15] Yang Z, He R, Gan L, *et al*. Effect of nano-SiO_2 hydrosol on size distribution, coalescence and collapse of entrained air bubbles in fresh cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2020, 264: 120277.

[16] Yang Z, He R, Tan Y W, *et al*. Air pore structure, strength and frost resistance of air-entrained mortar with different dosage of nano- SiO_2 hydrosol[J]. Construction and Building Materials, 2021, 308: 125096.

[17] Shen F, Qiao M, Shan G C, *et al*. Enhancement of bubble stability in cement-based materials by a sustained-release effect of silica nanoparticles[J]. Construction and Building Materials, 2023, 362: 129739.

[18] Shan G C, Qiao M, Chen J, *et al*. Novel slow-release defoamers for concrete using porous nanoparticles as carriers[J]. Materials, 2022, 15: 7993.

[19] Suleymani M, Ghotbi C, Ashoori S, *et al*. Theoretical and experimental study of foam stability mechanism bynanoparticles: interfacial, bulk, and porous media behavior[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 304: 112739.

[20] Xue Z, Worthen A, Qajar A, *et al.* Viscosity and stability of ultra-high internal phase CO_2- in- water foams stabilized with surfactants and nanoparticles with or without polyelectrolytes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 461: 383-395.

[21] Sheng Y J, Xue M H, Wang Y B, *et al.* Aggregation behavior and foam properties of the mixture of hydrocarbon and fluorocarbon

surfactants with addition of nanoparticles[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 323: 115070.

[22] Zhu J Y, Yang Z Z, Li X G, *et al*. Experimental study on the microscopic characteristics of foams stabilized by viscoelastic surfactant and nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 572: 88-96.

[23] Łaźniewska-Piekarczyk B. The methodology for assessing the impact of new generation superplasticizers on air content in self-compacting concrete[J]. Construction and Building Materials, 2014, 53: 488-502.

[24] Lange A, Plank J. Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42: 484-489.

[25] Ma J F, Shang Y Z, Peng C J, *et al.* Synthesis and properties of comb-like and linear polymers: effects of dispersant structure on the bubble structure, surface activity, adsorption, and rheological performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 562: 336-344.

[26] Ma J F, Shang Y Z, Peng C J, *et al.* Synthesis and foaming performance of one high-efficient air content regulator of concrete[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124245.

[27] Ma J F, Shang Y Z, Peng C J, *et al.* Synthesis, characterization, and performance of novel phosphate-modified polymers as air-entraining agents[J]. Construction and Building Materials, 2020, 232: 117231.

[28] Ma J F, Shang Y Z, Peng C J, *et al.* Foam and rheological behavior of polydentate phosphonate-modified polymers under cement system[J]. Construction and Building Materials, 2021, 290: 123205.

[29] Xiang S C,Tan Y S, Gao Y L, *et al.* Bubble evolution under the action of polycarboxylate and air-entraining agent and its effects on concrete properties-a review[J]. Materials, 2022, 15: 7053.

[30] Emin A, Özen S, Mardani-Aghabaglou A, *et al*. Effect of water-reducing admixtures having hybrid silicon air-entraining surfactants on some properties of concrete mixtures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34: 04022206.

[31] Wang H, Brito-Parada P R. The role of microparticles on the shape and surface tension of static bubbles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 587: 14-23.

[32] Stubenrauch C, Miller R. Stability of foam films and surface rheology: an oscillating bubble study at low frequencies[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 6412-6421.

[33] Rosen M J, Kunjappu J T. Surfactants and interfacial phenomena [M]. Amsterdam, Netherland: John Wiley & Sons, 2012.

[34] Wierenga P A, Basheva E S, Delahaije R J B M. Variations in foam collapse and thin film stability with constant interfacial and bulk properties[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 312: 102845.

[35] Naire S, Braun R J, Snow S A. An insoluble surfactant model for a vertical draining free film[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 230: 91-106.

[36] Saulnier L, Champougny L, Bastien G, *et al*. A study of generation and rupture of soap films[J]. Soft Matter, 2014, 10: 2899-2906.

[37] Plank J, Sakai E, Miao C W, *et al.* Chemical admixtures-chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78: 81-99.

[38] Ouyang X P, Guo Y X, Qiu X Q. The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22: 1774-1779.

[39] Qiao M, Chen J, Yu C, *et al.* Gemini surfactants as novel air entraining agents for concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100: 40-46.

[40] Chen J, Qiao M, Gao N X, *et al*. Sulfonic gemini surfactants: synthesis, properties and applications as novel air entraining agents for concrete[J]. Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522: 593-600.

[41] Chen J, Qiao M, Gao N X, *et al.* Cationic oligomeric surfactants

as novel air entraining agents for concrete[J]. Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 538: 686-693.

[42] Mayercsik N P, Vandamme M, Kurtis K E. Assessing the efficiency of entrained air voids for freeze- thaw durability through modeling[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 43-59.

[43] Mechtcherine V, Schröfl C, Wyrzykowski M, *et al.* Effect of superabsorbent polymers (SAP) on the freeze-thaw resistance of concrete: results of a RILEM interlaboratory study[J]. Materials and Structures 2017, 50: 14.

[44] Xu Y Q, Yuan Q, Dai X D, *et al.* Improving the freeze- thaw resistance of mortar by a combined use of superabsorbent polymer and air entraining agent[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 52: 104471.

[45] Xu Y Q, Yuan Q, Huang T J, *et al.* Effect of air-entraining agents combined with superabsorbent polymers on pore structure and frost resistance of mortar prepared under low air pressure[J]. Cold Regions Science and Technology, 2023, 205: 103712.

Application of Polymer Surfactant in Bubble Control of Cement-Based Materials

Hong Zhou[1], Shuzhen Zheng[1], Wenxiu Qiao[1], Shoufang Xu[2], Yinwen Li[2], Dengxue Ma[2], Jianfeng Ma[2]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China; 2. Functional Polymer Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China*)

ABSTRACT: Bubble control in cement-based materials has always been a disciplinary challenge. Improving the stability and controllability of bubbles in cement-based materials through multiple factors, is of great significance for improving the rheological properties and durability of cement-based materials. Among numerous influencing factors, bubble regulated polymer surfactants play a crucial role in bubble regulation of cement-based materials. This article provided a brief introduction to the formation and collapse process of bubbles in freshly mixed concrete, summarized the main factors affecting the stability of bubbles, such as the influence of air-entraining admixture, water reducing agent and nanoparticles on the stability of bubbles, and introduced the research progress in the synthesis of air entraining admixtures in recent years. Finally, the important significance of bubbles in cement-based materials on the performance of concrete was discussed.

Keywords: polymer surfactant; bubble stability; cement-based materials; rheology; durability