

文章编号:1007-9629(2022)01-0054-07

聚羧酸系减水剂作为助磨剂使用的构效关系研究

杨海静^{1,2}, 孙振平^{1,2,*}, PLANK Johann³, 水亮亮⁴, 董耀武⁵

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 3. 慕尼黑工业大学 化学系, 德国 加兴 85747; 4. 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200092; 5. 武汉优城科技有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要:采用甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG)为大单体合成一系列具有不同酸醚比、侧链长度及相对分子质量的聚羧酸系减水剂(PCE)作为水泥助磨剂,研究了PCE分子结构对其助磨性能的影响.结果表明:PCE的助磨效果随着酸醚比的增大而增强,当酸醚比超过一定范围后,助磨效果有所减弱;具有短侧链及低相对分子质量的PCE具有更好的助磨效果;PCE磨制水泥的标准稠度用水量降低,16 h抗压强度降低,28 d抗压强度没有损失.

关键词:水泥助磨剂;聚羧酸系减水剂;分子结构;粉磨效率

中图分类号:TU528.042

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.01.008

Relationship between Structure and Performance of Using Polycarboxylate-Based Superplasticizer as Cement Grinding Aid

YANG Haijing^{1,2}, SUN Zhenping^{1,2,*}, PLANK Johann³, SHUI Liangliang⁴, DONG Yaowu⁵

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. Department of Chemistry, Technische Universität München, Garching 85747, Germany; 4. Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, China; 5. Wuhan Youcheng Technology Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: Using α -methallyl- ω -hydroxy poly(ethylene glycol) (HPEG) as macromonomer, a series of polycarboxylate-based superplasticizer(PCE) with different acid-to-ether ratios, side chain length and relative molecular mass were prepared and used as cement grinding aids. The influence of PCE molecular structure on its grinding efficiency was investigated. The results indicate that the optimal grinding efficiency is provided by a PCE with a proper acid-to-ether ratio. Short side chain length and low relative molecular mass are preferred. Compared to the reference, the cement produced with PCE exhibits a decreased water demand for standard consistency, and the compressive strength decreases at 16 h without any loss at 28 d.

Key words: cement grinding aid; polycarboxylate-based superplasticizer(PCE); molecular structure; grinding efficiency

在水泥熟料粉磨过程中使用助磨剂可以有效提高粉磨效率、降低水泥生产工业能耗,同时对水泥性能起到改善作用.常用的水泥助磨剂主要组分包括三乙醇胺(TEA)、三异丙醇胺(TIPA)、聚乙二醇

收稿日期:2020-11-26; 修订日期:2020-12-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51678441);上海市科委项目(19DZ1202702,19DZ1201404);上海市建委专项课题(住建管2021-001-002)

第一作者:杨海静(1991—),女,宁夏石嘴山人,同济大学博士生.E-mail:yanghaijings@tongji.edu.cn

通讯作者:孙振平(1969—),男,新疆奇台人,同济大学教授,博士生导师,博士.E-mail:szhp@tongji.edu.cn

(PEG)、丙三醇(Glycerol)和木质素磺酸盐(LS)等^[1-9].现有研究表明,这些助磨剂对所制备水泥的性能有一定负面影响,如TEA在低用量下可以促进水泥水化及早期强度的发展,而高用量下却会延缓水泥水化,PEG和丙三醇也会延缓水泥的水化^[5-9].

聚羧酸系减水剂(PCE)作为性能优异的第3代高性能减水剂,在建筑行业中已经得到长足的发展.PCE具有典型的梳状结构,亲水性长侧链接枝在由羧酸基团构成的主链上.在水泥浆体中,PCE主链上的羧酸基团水解后带负电荷,吸附在水泥颗粒表面,亲水性的长侧链通过空间位阻发挥分散作用.通过调节酸醚比、大单体种类、相对分子质量以及合成工艺,可以制备出具有不同分子结构的PCE,从而实现PCE的功能化^[10-13].

研究表明,聚羧酸系减水剂与其他种类减水剂之间有不适应的现象存在^[14].使用PCE作为水泥助磨剂,一方面可以提高粉磨效率;另一方面,PCE的减水作用可以使水泥具有较低的标准稠度用水量.而且,将来混凝土减水剂以PCE为主时,用PCE作助磨剂的水泥与减水剂具有较好的适应性.近年来,关于将PCE作为水泥助磨剂的应用已有报道.PCE在熟料粉磨过程中吸附在熟料表面,可以减少颗粒间的团聚及糊球糊磨现象,从而大幅提高熟料的粉磨效率^[15-20].但目前的研究仍然停留在验证PCE的助磨效果阶段,对于PCE的分子结构对其助磨性能的影响机制尚不明确.

基于此,本文采用甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG)为大单体,合成一系列具有不同酸醚比、侧链长度及相对分子质量的PCE作为水泥助磨剂,探究PCE分子结构对其助磨性能的影响.

1 试验

1.1 原材料

1.1.1 助磨剂

本文所使用的PCE助磨剂均为实验室条件下通过自由基聚合法制得,聚合反应结束后采用NaOH中和pH值至6~7.PCE的分子结构如图1所示,所制备样品的命名格式为 n HPEG($a:b$), n 为所使用大单体中环氧乙烷(ethylene oxide,EO)单元的个数, n 值越大,PCE的侧链越长; $a:b$ 为合成工艺中丙烯酸与HPEG大单体的摩尔比.另外,本试验合成了具有不同相对分子质量的23HPEG7系列减水剂,按照相对分子质量由大到小的顺序依次命名为23HPEG7a、23HPEG7b、23HPEG7c和23HPEG7d.采用凝胶透

色谱法(GPC)对所有PCE样品进行表征,结果如表1所示.PCE的重均相对分子质量(M_w)约为13 000~260 000,数均相对分子质量(M_n)约为6 000~70 000,所有HPEG大单体的转化率均超过80%,聚合物分散性指数(PDI)较低,说明聚合反应进行得比较完全且产物相对分子质量分布较为均一.所有PCE作为水泥助磨剂使用时的质量分数均为30%.

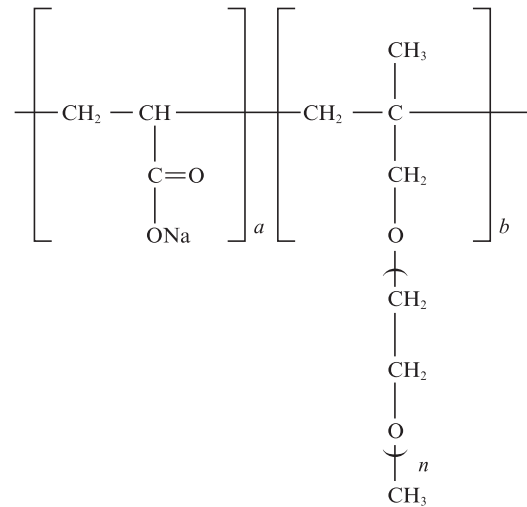


图1 PCE的分子结构示意图

Fig. 1 General molecular structure of PCE

表1 PCE的GPC表征结果
Table 1 Characterization of PCE via GPC method

Sample	M_w	M_n	PDI	Conversion rate/%	$a:b$	n
7HPEG3	34 870	14 610	2.4	96.0	3.0	7
10HPEG3	44 250	17 050	2.6	95.0	3.0	10
23HPEG3	36 290	15 670	2.3	88.2	3.0	23
50HPEG3	45 740	22 520	2.0	81.7	3.0	50
23HPEG4.5	58 910	24 980	2.4	90.0	4.5	23
23HPEG7b	71 390	28 350	2.5	94.8	7.0	23
23HPEG15	41 850	17 800	2.4	84.6	15.0	23
23HPEG7a	253 000	69 300	3.7	92.7	7.0	23
23HPEG7c	24 510	10 460	2.3	92.5	7.0	23
23HPEG7d	13 990	6 550	2.1	90.0	7.0	23

由于TEA是目前市面上助磨剂的主要组分,因此本文采用TEA作为参考来评价PCE的助磨效率.所使用的TEA购自于德国Sigma-Aldrich Chemie,化学纯.同样地,TEA作为水泥助磨剂使用时的质量分数为30%.

1.1.2 水泥熟料

水泥熟料由德国Schwenk Zement KG提供,密度为3 160 kg/m³,原始颗粒尺寸为5~30 mm,化学组成如表2、3所示(C_3A , c 为立方晶形, C_3A , o 为正交晶形),X射线衍射(XRD)图谱如图2所示.

表2 水泥熟料的矿物组成
Table 2 Mineral phase composition of the clinker

w/%					
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A, c	C ₃ A, o	C ₄ AF	Others
58.97	20.10	4.67	2.92	11.31	2.03

1.1.3 二水石膏及其他材料

二水石膏(下文简称石膏)购于德国 VWR International,分析纯.用于砂浆制备的标准砂为 Cen normsand,符合 EN 196-1《Methods of testing cement》要求.化学合成及砂浆制备用水均为去离子水.

1.2 试验方法

1.2.1 粉磨工艺

根据 GB/T 26748—2011《水泥助磨剂》,将熟料

与石膏按质量比 95:5 配制后在球磨机中磨细至勃氏比表面积(3 500±100)cm²/g,记录此粉磨时间 T 并用于熟料、石膏与助磨剂体系的研究.

本文中,由 Schwenk Zement KG 提供的熟料颗粒尺寸较大,无法在容量为 0.5 L 的试验磨(Planet Mono Mill Pulverisette 6 型,德国 Fritsch 生产)中磨细,因此先采用粉碎机将熟料破碎至粒径小于 4 mm.取 190 g 破碎后的熟料与 10 g 石膏在自封袋中混合均匀后置于试验磨中,在 300 r/min 的速率下经过不同时间的粉磨,所得样品的勃氏比表面积与粉磨时间的关系如图 3 所示.由图 3 可知,满足 GB/T 26748—2011 要求的粉磨时间为 47 min.

表3 水泥熟料的氧化物组成
Table 3 Oxides phase composition of the clinker

w/%														
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	Na ₂ O	SrO	MnO	ZnO	ZrO ₂
66.02	21.20	5.68	3.26	1.43	0.63	0.36	0.34	0.33	0.18	0.12	0.06	0.05	0.02	0.01

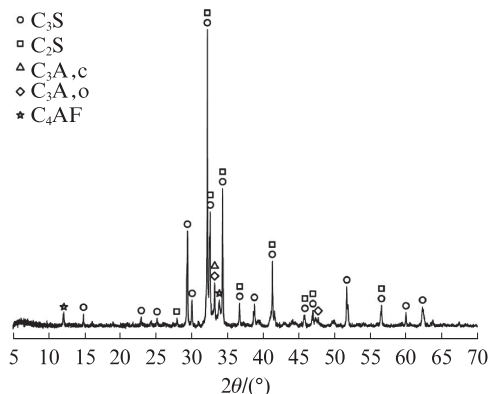


图2 水泥熟料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the clinker

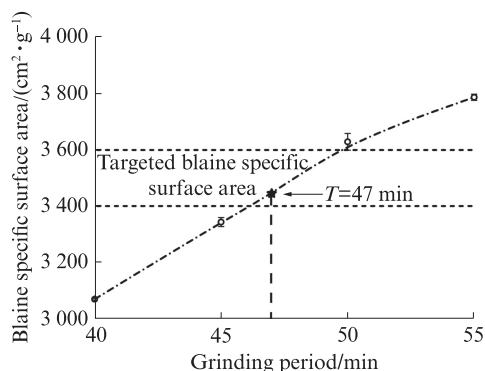


图3 熟料-石膏混合物经不同粉磨时间后的勃氏比表面积

Fig. 3 Blaine specific surface area of the clinker and gypsum blend after different grinding periods

配制熟料、石膏与助磨剂(PCE 或 TEA)混合物时,首先将 190 g 熟料和 10 g 石膏在自封袋中混合均

匀,然后用 1 mL 注射器将助磨剂(折固用量,为熟料与石膏混合物总质量的 0.03% (TEA) 或 0.10% (PCE))分 4 次滴加到熟料与石膏混合物中,并通过剧烈摇晃自封袋使体系混合均匀.

1.2.2 助磨性能评价

经过 47 min 粉磨后测试样品的比表面积,通过与空白样品(熟料-石膏体系)以及采用 0.03% TEA 磨制的水泥样品进行对比来评价 PCE 的助磨性能.样品的比表面积测试按照 GB/T 8074—2008《水泥比表面积测定方法 勃氏法》进行.

1.2.3 PCE 作为助磨剂对水泥性能的影响

选取助磨性能与 TEA 相近的 PCE,进一步研究 PCE 作为助磨剂对水泥性能的影响.标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测试,水泥胶砂流动度和强度分别根据 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》以及 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》进行测试.

2 结果与讨论

2.1 不同结构 PCE 的助磨性能

2.1.1 侧链长度对助磨性能的影响

采用一系列酸醚比相同但侧链长度不同的 PCE 作为水泥助磨剂,研究侧链长度对 PCE 助磨性能的影响,结果如图 4 所示.由图 4 可见:与空白样品相

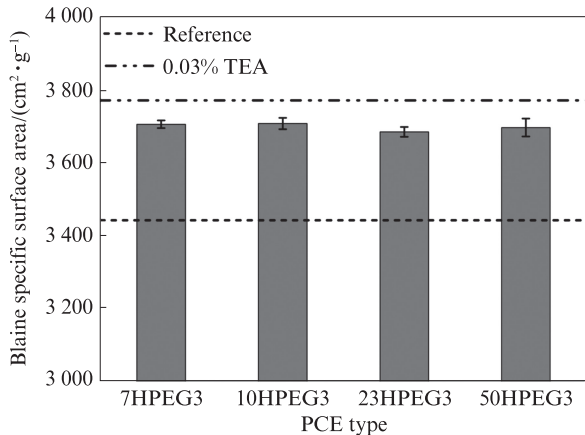


图4 具有不同侧链长度PCE的助磨效果

Fig. 4 Grinding efficiency of PCE with different side chain length

比,所有PCE加入熟料-石膏体系中均显著提高了粉磨效率;与TEA在0.03%用量下制备的样品相比,PCE在0.10%用量时的助磨性能仍有一定差距;在相同酸醚比条件下,PCE的侧链长度对助磨性能无明显影响.

2.1.2 酸醚比对助磨性能的影响

图5为具有相同侧链长度、不同酸醚比的PCE在0.10%用量下的助磨效果.由图5可见:与空白样品相比,所有PCE加入熟料-石膏体系中均有助于粉磨效率的提高;低酸醚比对PCE的助磨性能无明显影响,如23HPEG3和23HPEG4.5具有相近的助磨效率;当酸醚比增大到7时,PCE的助磨效率得到极大提高,基本可与0.03% TEA具有相同的助磨效率;进一步增大酸醚比至15时,PCE的助磨效率急剧降低.因此,PCE作为水泥助磨剂时其酸醚比存在最优范围.

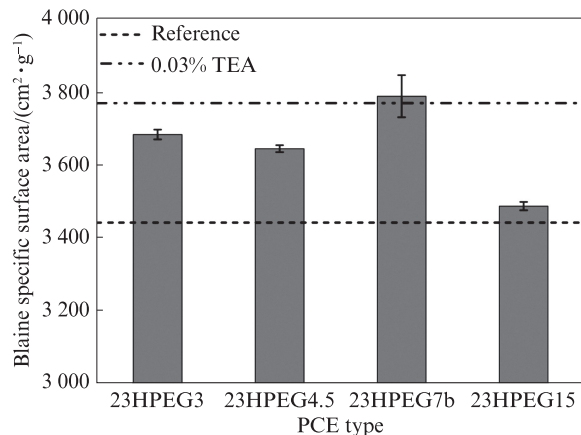


图5 具有不同酸醚比PCE的助磨效果

Fig. 5 Grinding efficiency of PCE with different molar ratio of methacrylic acid to macromonomer

2.1.3 相对分子质量对助磨性能的影响

基于2.1.2中得到的酸醚比在7时PCE具有最高助磨效率的结论,通过调节链转移剂用量合成一系列具有不同相对分子质量的PCE.PCE相对分子质量对熟料-石膏体系粉磨效率的影响如图6所示.由图6可见:不同相对分子质量的PCE均可提高熟料-石膏体系的粉磨效率,且PCE的助磨性能随着其相对分子质量的减小而增强;当相对分子质量从20万级(23HPEG7a)降低到万级(如23HPEG7b)时,粉磨产品的比表面积增加了超过200 cm²/g,且助磨效率与0.03% TEA相当;当相对分子质量从2万减小到1万时,粉磨产品的比表面积又增加了约200 cm²/g,助磨效率远远超过0.03% TEA.

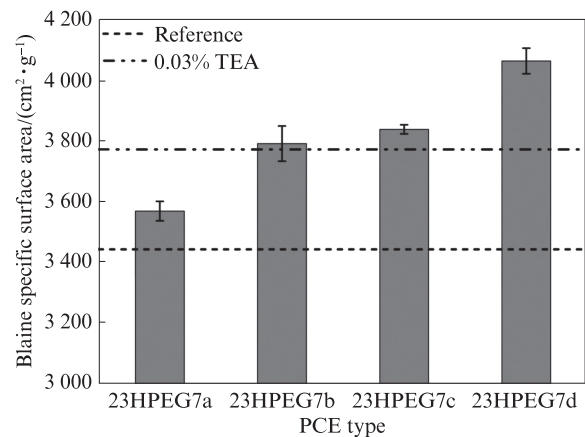


图6 具有不同相对分子质量PCE的助磨效果

Fig. 6 Grinding efficiency of PCE with different relative molecular mass

2.2 PCE作为助磨剂对水泥性能的影响

根据2.1,0.10% 23HPEG7b可以提供与0.03% TEA相近的助磨效果,所磨制的2种水泥比表面积约为3800 cm²/g.为了尽可能地减少水泥颗粒粒径对试验结果的影响,磨制空白水泥使其比表面积达到3800 cm²/g左右.

2.2.1 标准稠度用水量和凝结时间

标准稠度用水量和凝结时间如表4所示.由表4可见:TEA在极低用量下可起到促进水泥水化的作用,与空白水泥样品相比,TEA显著增加了水泥的标准稠度用水量,缩短了初凝和终凝时间;采用23HPEG7b磨制的水泥其标准稠度用水量较空白水泥样品有所减少,初凝和终凝时间被延长,表明粉磨过程结束后仍有完整的PCE分子存在,继而发挥其减水和缓凝作用.

2.2.2 胶砂流动度和抗压强度

PCE作为减水剂,对水泥基材料的工作性能和

表4 助磨剂对水泥基本性能的影响
Table 4 Influence of grinding aids on cement properties

Cement type	Water demand for standard consistency(by mass)/%	Setting time/min	
		Initial	Final
Reference	25.0	155	240
Reference + 0.03% TEA	26.5	150	232
Reference + 0.10% 23HPEG7b	24.0	178	268

力学性能具有重要影响,因此本文重点研究了PCE作为助磨剂使用时对所磨制水泥的胶砂流动度以及成型后16h和28d胶砂抗压强度的影响,并进一步将PCE以减水剂形式拌入空白水泥和采用TEA磨制水泥的胶砂中,对比PCE在不同应用条件下对水泥胶砂性能的影响,结果如表5所示.由表5可见:与空白水泥相比,采用TEA磨制水泥的胶砂流动性变差,早期抗压强度略有提高,28d抗压强度显著降低;采用23HPEG7b磨制的水泥具有较好的胶砂流动性,虽然早期抗压强度较空白水泥略有降低,但28d抗压强度并未受到损伤;将0.10% 23HPEG7b以减水剂形式拌

入空白水泥胶砂中,其流动度较采用23HPEG7b磨制水泥的胶砂流动度增大,表明在磨制过程中可能有部分PCE分子被消耗或者破坏,从而无法发挥其全部分散性能;将0.10% 23HPEG7b以减水剂形式拌入采用TEA磨制水泥的胶砂中,其流动度仍未达到采用23HPEG7b磨制水泥的胶砂流动度水平,一方面采用TEA作为助磨剂磨制的水泥其流动性较差,另一方面TEA与PCE之间的适应性问题也限制了PCE分散作用的发挥;23HPEG7b作为减水剂对空白水泥和采用TEA磨制水泥的早期如16h时的抗压强度有不利影响,但对28d抗压强度产生了积极作用.

表5 助磨剂对水泥胶砂流动度和抗压强度的影响
Table 5 Influence of grinding aids on the fluidity and compressive strength of mortar

Cement type	Mortar Fluidity/mm	Compressive strength/MPa	
		16 h	28 d
Reference	194	5.2	54.9
Reference + 0.03% TEA	181	5.5	52.2
Reference + 0.10% 23HPEG7b	212	4.7	54.5
Reference + 0.10% 23HPEG7b	220	4.6	56.5
Reference + 0.03% TEA + 0.10% 23HPEG7b	206	5.0	54.6

2.3 PCE作为水泥助磨剂的作用机理分析

国内外学者对于助磨剂的作用机理已有广泛研究,主要形成以下3种观点:

(1)Rehibinder强度削弱理论^[21-22].该理论基于Griffith断裂理论,物质发生脆性断裂所需要的最小应力与新生表面的表面能密切相关,而助磨剂分子吸附在物料表面的裂纹上,可使裂纹的表面能降低,从而减小裂纹扩展所需的应力.因此,助磨剂在物料粉碎过程中起到了削弱固体强度的作用,使物料粉碎易于进行,有利于粉磨细度和粉磨效率的提高.

(2)Mardulier颗粒分散理论^[23].水泥粉磨过程中有大量的Ca—O键和Si—O键发生断裂,所产生的新表面上存在大量的具有相反电荷的离子活性点.这些活性点彼此吸引,导致裂缝愈合、颗粒团聚以及“糊球”“糊磨”等现象的发生,大幅降低了粉磨效率.粉磨过程中加入的助磨剂可吸附在物料表面,有效中和化学键断裂所生产的离子活性点,从而有效保

护新生表面,屏蔽裂缝、颗粒之间以及颗粒与粉磨介质间的吸附作用,有助于粉磨效率的提高.

(3)朱宪伯薄膜假说^[24].在适宜用量下,助磨剂可在磨细的颗粒表面形成单分子层吸附薄膜,具有润滑分散的作用,可以减少颗粒间以及颗粒与粉磨介质间的吸附,从而有效提高粉磨效率.薄膜假说论证了助磨剂存在饱和用量的事实,当助磨剂用量超出饱和用量时,吸附膜厚度增加,但不能再对粉磨效率作出贡献.

由以上3种理论可知,助磨剂的吸附是其发挥助磨性能的先决条件.PCE作为高性能减水剂,可以在水泥颗粒及水化产物表面产生吸附.本文的试验结果表明,PCE的助磨性能与其分子结构息息相关,结合减水剂与助磨剂的研究基础,本文提出以下3个方面的理论分析:

(1)在同一用量(0.10%)下,PCE的助磨性能随合成PCE时酸醚比的增大而提高,这主要是因为酸

醚比越高,分子水解后负电荷密度越大,其吸附能力也越强(23HPEG3、23HPEG4.5和23HPEG7b)。随着酸醚比的进一步增大,其在水泥颗粒表面的吸附层厚度增加,并不能对粉磨效率作出进一步的贡献,甚至会造成粉磨效率的下降(23HPEG15)。

(2)酸醚比相同时,PCE的助磨性能随着相对分子质量的减小而增强(23HPEG7a、23HPEG7b、23HPEG7c和23HPEG7d)。PCE相对分子质量减小,有利于PCE分子在裂纹处的大量吸附,使粉磨效率大幅提高。

(3)PCE分子侧链的长度对其助磨性能无显著影响(7HPEG3、10HPEG3、23HPEG3和50HPEG3)。在水泥浆体中,PCE的侧链主要通过空间位阻效应使水泥颗粒分散,但在粉磨体系中,空间位阻效应对助磨效率无直接作用。

3 结论

(1)采用PCE作为水泥助磨剂可以提高水泥的粉磨效率,PCE的分子结构对其助磨性能具有重要影响。

(2)与0.03% TEA相比,酸醚比为7时,PCE可以提供等效的助磨效果;PCE侧链长度对助磨性能无显著影响;减小PCE的相对分子质量有利于其助磨性能的提升,当PCE的 M_w 约为14 000时,所磨制的水泥比表面积增加近200 cm²/g。

(3)与空白水泥相比,采用PCE磨制的水泥其标准稠度用水量减小了1%,水泥胶砂的流动度增大约9.3%,16 h抗压强度减少了9.6%,28 d抗压强度没有受到明显损失。

参考文献:

- [1] GAO X, YANG Y, DENG H. Utilization of beet molasses as a grinding aid in blended cements[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(9):3782-3789.
- [2] TEOREANU I, GUSLICOV G. Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(1):9-15.
- [3] GARTNER E, MYERS D. Influence of tertiary alkanolamines on Portland cement hydration [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(6):1521-1530.
- [4] MAGISTRI M, PRESTI A L. Influence of grinding aid[J]. World Cement, 2007, 38(6):39-41.
- [5] QUY N N, LAM N T. The effect of triethanolamine and limestone powder on strength development and formation of hardened Portland cement structure[C]//JSCE-VIFCE Joint Seminar on Concrete Engineering. Singapore: ASBL Silicates Industriels, 2005:107-112.
- [6] GARCIA F, BOLYA N L, TROMPETTE J L, et al. On fragmentation and agglomeration phenomena in an ultrafine wet grinding process: The role of polyelectrolyte additives [J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 74(Suppl): 43-54.
- [7] ZHU X, HOU H, HUANG X, et al. Enhance hydration properties of steel slag using grinding aids by mechanochemical effect [J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 476-481.
- [8] MISHRA R K, GEISSBUHLER D, CARMONA H A, et al. EN route to multi-model scheme for clinker comminution with chemical grinding aids[J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114(7):393-401.
- [9] KATSIOTI M, TSAKIRIDIS P E, GIANNATOS P, et al. Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(5):1954-1959.
- [10] HIRATA T. Cement dispersant: JP 842, 022 (S59-018338)[P]. 1981-07-11.
- [11] YOSHIOKA K, SAKAI E, DAIMON M. Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(10): 2667-2671.
- [12] PLANK J, LEI L. Future perspectives of PCE technology[C]//The 2nd International Conference on Polycarboxylate Superplasticizers (PCE 2017). Garching: TUM Publishing House, 2017:19-62.
- [13] 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.
- [14] HELLER T, MULLER T, HONERT D. Cement additives based on PCE[J]. ZKG International, 2011(2):40-48.
- [15] MISHRA R K, HEINZ H, ZIMMERMANN J, et al. Understanding the effectiveness of polycarboxylates as grinding aids[C]//International conference on superplasticizers and other chemical admixtures. Prague: ACI Special Publication, 2012: 235-249.
- [16] ZHANG T, GAO J, HU J. Preparation of polymer-based cement grinding aid and their performance on grindability[J]. Construction and Building Materials, 2015, 75:163-168.
- [17] SUN Z, YANG H, SHUI L, et al. Preparation of polycarboxylate-based grinding aid and its influence on cement properties under laboratory condition [J]. Construction and Building Materials, 2016, 127:363-368.
- [18] MISHRA R K, WEIBEL M, MULLER T, et al. Energy-effective grinding of inorganic solids using organic additives[J]. Chimia, 2017, 71:451-460.
- [19] YANG H, SUN Z, PLANK J. Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: Effect of anionicity, side chain length and

- dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 224: 1018-1025.
- [20] 孙振平, 蒋正武, 王建东, 等. 聚羧酸系减水剂与其他减水剂复配性能的研究[J]. *建筑材料学报*, 2008, 11(5):585-590.
SUN Zhenping, JIANG Zhengwu, WANG Jiandong, et al. Study of combined use of polycarboxylate based plasticizer with other type of plasticizers[J]. *Journal of Building Materials*, 2008, 11(5):585-590. (in Chinese)
- [21] REHBINDER P A. About influence of changing surface on cleavage hardness and other crystal properties[C]//Proceeding of the 6th Physic Congress. Moscow: State Publishing House, 1928:29.
- [22] GRIFFITH A A. The phenomena of rupture and flow in solids[J]. *Fisheries Management and Ecology*, 1920, 16(2):130-138.
- [23] 张太龙. 高分子水泥混凝土添加剂的合成、机理及应用研究[D]. 南京:东南大学, 2016.
ZHANG Tailong. Synthesis, mechanism and applied research of cement concrete polymer[D]. Nanjing: Southeast University, 2016. (in Chinese)
- [24] 朱宪伯, 吕忠亚, 张正峯. 水泥助磨剂的作用机理-薄膜假说[C]//水泥助磨剂研究与应用论文集. 西安:中国建材工业出版社, 2005:60-62.
ZHU Xianbo, LÜ Zhongya, ZHANG Zhengfeng. The mechanism of cement grinding aids - The film hypothesis[C]// Proceeding of the Investigation and Application of Cement Grinding Aids. Xi'an: China Building Materials Press, 2005: 60-62. (in Chinese)