

富水环境对水泥基抗分散注浆材料水化产物黏附体系的影响

孟祥喜^{1,2}, 岳兵¹, 卢润时^{1,3}, 孙易达¹, 田波², 潘从旺⁴

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东能源集团有限公司 生产技术中心, 山东 济南 250014;
3. 山东科技大学 能源与矿业工程学院, 山东 青岛 266590; 4. 山东省能源局, 山东 济南 250014)

摘要:在煤炭开采过程中, 矿井巷道在穿过富水且构造发育的地层时, 容易揭露导水通道进而引发突水事故。为提升水泥基注浆材料在富水环境中的工作性能, 使用聚丙烯酰胺(PAM)与水玻璃作为外加剂对普通硅酸盐水泥进行改性。并采用分子动力学模拟的方法, 构建水泥与外加剂混合产物的界面模型, 通过调整层间水分子数量用以模拟水化产物所处的不同含水量环境。进一步地, 采用多种微观表征实验对模拟结果进行了论证。结果表明: PAM-水玻璃结构展现出良好的亲水性, 较强的亲水性使其与C-S-H的结合具有较强的黏附性, 能够更好的适应富水环境; 水泥-水-PAM-水玻璃界面脱黏功的变化具有无规律性, 在含水量为6%时, 水泥-水-PAM-水玻璃界面脱黏功达到最大临界点为37 465.715 mJ/m², 在更高含水量下, 水分子透过孔隙结构与材料内部发生更深层次的水合反应, 增强了界面稳定性; XRD图谱中的衍射峰与计算模拟中预测的C-S-H和PAM-水玻璃的存在形式相吻合, 证实了聚丙烯酰胺和水玻璃会与水泥水化过程中产生的Ca²⁺和Si⁴⁺发生反应; SEM图像显示, 水泥-聚丙烯酰胺和水玻璃界面上存在大量水化颗粒和微孔隙, 包括针状和球状结晶, 这些水化颗粒可能是聚丙烯酰胺和水玻璃参与水泥水化过程形成的增强界面黏附性的水化产物, 而微孔隙的存在是导致模拟中出现相互作用能和脱黏功的变化主要原因。通过分子动力学模拟与实验结果的可以证明PAM与水玻璃形成的絮体结构具有良好的亲水性。相较于传统水泥注浆材料, PAM-水玻璃改性水泥浆液中絮体结构与水泥水化产物C-S-H的黏附性能更强, 这有效锁住了水化产物层间水分, 从而提高了富水环境中浆液的稳定性。

关键词:分子动力学; C-S-H; PAM; 水玻璃; 水分; 吸附机制; 界面特性

中图分类号: TD745 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)11-4456-17

Influence of water-rich environment on the adhesion system of hydration products of cement-based anti-dispersion grouting materials

MENG Xiangxi^{1,2}, YUE Bing¹, LU Runshi^{1,3}, SUN Yida¹, TIAN Bo², PAN Congwang⁴

(1. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Production Technology Center, Shandong Energy Group, Jinan 250014, China; 3. College of Energy and Mining Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 4. Energy Administration of Shandong Province, Jinan 250014, China)

收稿日期: 2024-04-20 策划编辑: 郭晓炜 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0439

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42007172); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2020QE126); 中国博士后特别资助基金资助项目(2023T160394)

作者简介: 孟祥喜(1990—), 男, 山东邹城人, 副教授, 博士(后)。E-mail: mxsxdust@163.com

通讯作者: 孙易达(1999—), 男, 辽宁大连人, 博士研究生。E-mail: syd2649750349@126.com

引用格式: 孟祥喜, 岳兵, 卢润时, 等. 富水环境对水泥基抗分散注浆材料水化产物黏附体系的影响[J]. 煤炭学报, 2024, 49(11): 4456-4472.

MENG Xiangxi, YUE Bing, LU Runshi, et al. Influence of water-rich environment on the adhesion system of hydration products of cement-based anti-dispersion grouting materials[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(11): 4456-4472.



移动阅读

Abstract: In the process of coal mining, when the mine roadways pass through water rich and structurally developed strata, it is easy to expose water channels and cause water inrush hazards. In order to improve the working performance of cement-based grouting materials in water rich environments, this paper used polyacrylamide (PAM) and water glass as additives to modify ordinary Portland cement. Also, using the molecular dynamics simulation method, an interface model of cement and admixture mixed products was constructed, and the number of interlayer water molecules was adjusted to simulate the different water content environments of hydration products. Furthermore, various microscopic characterization experiments were used to verify the simulation results. The results show that the PAM water glass structure exhibits a good hydrophilicity, and the strong hydrophilicity enables its binding with C-S-H to have strong adhesion, which can better adapt to water rich environments. The variation of debonding energy at the interface of cement - water - PAM - water glass exhibits irregularity. At a moisture content of 6%, the debonding energy at the interface of cement - water - PAM - water glass reaches the maximum critical point of 37 465.715 mJ/m². At higher moisture contents, water molecules penetrate the pore structure and undergo deeper hydration reactions with the interior of the material, enhancing interface stability. The diffraction peaks in the XRD pattern are consistent with the predicted forms of C-S-H and PAM water glass in the computational simulation, confirming that polyacrylamide and water glass will react with Ca²⁺ and Si⁴⁺ generated during the cement hydration process. The SEM images show that there are a large number of hydration particles and micropores, including needle shaped and spherical crystals, at the interface between cement polyacrylamide and water glass. These hydration particles may be hydration products that enhance the interfacial adhesion formed by polyacrylamide and water glass participating in the cement hydration process. The presence of micropores is the main reason for the changes in interaction energy and debonding work observed in the simulation. Through molecular dynamics simulation and experimental results, it can be proved that the floc structure formed by PAM and water glass has good hydrophilicity. Compared with the traditional cement grouting materials, the floc structure in the PAM-water glass modified cement slurry has stronger adhesion properties with the cement hydration products C-S-H, which effectively locks the water between the layers of hydration products, thus improving the stability of the slurry in the water-rich environment.

Key words: molecular dynamics; C-S-H; PAM; water glass; moisture; adsorption mechanism; interfacial properties

0 引 言

煤炭是我国主体能源,是国家能源安全的压舱石,随着我国华北型煤田开采深度逐年增加,大部分矿井已面临由上组煤转向深部及下组煤开采阶段,突水危险性逐年增加,严重威胁煤矿安全开采和我国能源供给稳定性^[1-4]。

区别于浅部矿井,深部矿井地层的构造结构发育更为复杂,受“高地应力、高承压水”等因素的影响,深部矿井突水往往具有“高流量、高流速、强补给”的特点,矿井水害防治的难度也随之增加^[5]。注浆堵水技术可以有效封堵煤层岩体裂隙,显著减少涌水量和流速,降低矿井的突水风险,使矿井水害得到有效控制,在保证煤矿的安全高效开采方面发挥着重要作用^[6],而注浆材料的合理选择是保证注浆效果的前提。目前,水泥基注浆材料作为最常用的无机注浆材料在煤矿水害防治中得到了广泛的应用。然而,在日益复杂和多样化的矿井条件下,传统水泥材料黏结强度差、抗分散性弱等方面的性能缺陷也随之凸显。为改善水泥材料性能,提高水泥基材料在富水环境中的应用

性,ZHANG 等^[7]在水泥浆中加入了乳化沥青粉和醋酸乙烯-乙烯共聚物添加剂,研究了加入添加剂前后水泥砂浆中离子的吸附和扩散行为引起的材料抗分散性能的变化;SHI 等^[8]使用碳纳米管改性普通硅酸盐水泥,使得水泥材料的黏结机制和流动性发生改变。KHAYAT 等^[9]研究了多种抗分散剂对水泥浆性能的影响,发现威兰胶与羟丙基甲基纤维素在不同程度上提高了水泥浆的抗冲刷性能;SHA 等^[10]使用水玻璃等材料对水泥进行改性,认为水玻璃提升了富水环境下水泥的力学强度,但并没有说明水泥抗分散性能的变化。在多种水泥改性剂中,聚丙烯酰胺 (Polyacrylamide, PAM) 和水玻璃 (Water glass) 因具有特殊的物理化学性质,是提高水泥富水环境中工作性能的优良材料。聚丙烯酰胺是一种线状有机高分子聚合物,其碳链上的活性官能团能够吸附分散相中细小均匀的颗粒和黏土颗粒形成絮体,以提高水泥浆液在富水环境中的稳定性。而水玻璃能与水泥熟料中的 C₂S 与 C₃S 在浆液体系中迅速反应形成 C-S-H 凝胶,进而实现突水源的快速封堵。将这 2 种材料引入水泥体系,可以调节水泥的抗分散性能,使其适应富水环境。然

而,目前的研究集中在宏观性能与微观结构方面,鲜有研究在分子层面对材料性质进行分析,特别是水分子对水泥黏结界面劣化过程的分析。

分子动力学研究 (Molecular Dynamics, MD) 能够从分子层面深入了解材料的物理化学性质^[11-13],在以往的研究中, KAI 等^[14]分析了铯对水化硅酸钙性能的影响,提出了一个“水解弱化”的机制来解释机械降解与含水量增加的关系; ABDOLHOSSEINI 等^[15]通过研究水泥的分子水平特性,提出了一种优化水泥水合物性质的组合方法。目前,分子动力学已广泛应用于各种复合材料体系界面性质的研究。诸多学者研究发现,水泥与外加剂之间的界面结合依赖于化合物和官能团的类型,并且黏结界面的劣化受许多因素的影响,例如含水量^[16-19],空隙^[20-21]等。此外,分子动力学工具还用于研究其他复合材料的界面性质,例如水-二氧化硅^[22],水-金属^[23],聚合物-二氧化硅^[24],聚合物-金属^[25],涂层-金属^[26]和溶液-矿物^[27]等。这些研究将有助于更好地理解界面处的物理和化学性质。基于此,笔者使用聚丙烯酰胺 (PAM) 与水玻璃作为外加剂对普通硅酸盐水泥进行改性。并采用分子动力学模拟的方法,构建了水泥与外加剂混合产物的界面模型,通过调整层间水分子数量用以模拟水化产物所处的不同含水量环境,揭示了在不同含水量的情况下,水分对水泥-PAM-水玻璃黏结系统的劣化机制。进一步地,采用多种微观表征实验对模拟结果进行了论证。

1 分子模型构建与计算方法

Materials Studio 软件的 Forcite 模块以其多尺度模拟能力、丰富的力场库、高计算效率、强大的结果分析工具、与其他模块的无缝集成、对材料实际应用性能的预测准确性以及在科研领域的广泛应用而受到认可,因此主要使用 Forcite 模块对模型进行分子动力学模拟计算。为了研究 C-S-H-水-PAM-水玻璃界面的分子间结构和吸附机制,首先分别构建不同组分

的结构模型。由于水泥的水化产物成分比较复杂,很难完全模拟出所有的水化产物组分,因此采用相对简化的体系模型。考虑到无水水泥粉末与水会发生复杂的化学反应,产生的水化浆体中 50%~70% 为硅酸钙水合矿物 (C-S-H, 其中 C 为 CaO, S 为 SiO₂, H 为 H₂O)^[28],通常选择 C-S-H 单元来构建水泥模型^[29-33]。C-S-H 模型具有多种结构,包括 Tobermorite 结构、Jennite 结构等^[34],不同的 Ca/Si 比会影响 C-S-H 的具体结构,正常 C-S-H 结构的 Ca/Si 比介于 0.8~1.6,过高或过低的 Ca/Si 比都会对 C-S-H 结构产生影响。选择

Ca/Si 比为 1.2 的 Jennite 单胞作为初始构型^[35],使用 (0, 0, 1) 切面构建了 $a=29.5086$, $b=22.4187$, $c=12.4326$ 的 C-S-H 晶胞。为了模拟 C-S-H 在水溶液中的真实结构,对 C-S-H 晶胞进行补氢处理,并删除了一些二聚体结构。在水溶液中,水分子可能与 C-S-H 结构发生相互作用,影响 C-S-H 的实际结构。氢原子的加入可以减少体系中原子间的静电排斥力,从而获得更稳定的模拟结果。使用 COMPASS II 力场对补氢后的 C-S-H 晶胞进行几何优化和能量优化,并在 1 000 ps 的等压-等温系综 (NPT) 下继续松弛达到平衡,最终 C-S-H 模型的化学成分为 Ca₁₀₈Si₁₁₄O₃₄₂H₂₂₈,密度为 2.676 g/cm³,与先前的模拟研究相类似^[36],所得到的 C-S-H 组态可以用于进一步模拟和动力学分析。聚丙烯酰胺是由丙烯酰胺 (Acrylamide Monomer, AM) 单体经自由基引发聚合而成的水溶性线性高分子聚合物,使用 Build Polymers 模块将 10 个丙烯酰胺单体聚合为 PAM (C₃₀H₅₂N₁₀O₁₀) 分子^[37];尽管水玻璃溶液的主要成分为 Na₂SiO₃,但当水和 Na₂SiO₃ 混合时,它们会发生水解反应,生成 H₂SiO₃ 和 NaOH;随着时间的推移,H₂SiO₃ 分子会逐渐聚合并形成具有不同长度的硅酸链;而硅酸链则会吸引 NaOH 中的 Na⁺,使其围绕在硅酸链周围,从而形成水玻璃的结构,及反应过程如图 1 所示。笔者充分考虑到 Na₂SiO₃ 的水解反应,构建线性聚硅酸链,链上交替地连接着硅酸根离子和钠离子,且链的两端是氢氧基团的水玻璃模型。

PAM 和水玻璃在溶液中会产生交联反应,首先构建 PAM 分子的链状结构模型,之后对分子链进行补氢处理,形成羟基。交联反应过程中,PAM 中的羟基断裂与水玻璃中的硅酸盐离子发生反应,导致硅酸盐离子与聚丙烯酰胺之间化学键的形成,从而逐渐形成交联网络结构。基于该原理,使用 Perl 脚本对材料的交联过程进行模拟。在进行模拟之前,进行了预模拟工作,发现模型中一些结构的存在会干扰模拟的进行,甚至导致模拟失败。因此根据脚本使用说明对模型做出以下优化和改进:删除了交联会变化的原子,改变交联会变化的化学键,以获得因为交联反应而形成的物质的真实分子结构;优化完成后使用 Universal 力场将 PAM 和水玻璃模型放入 AC 盒子内,AC 盒子密度设定 1.4 g/cm³,设置加入 10 个 PAM 模型、110 个水玻璃模型,如图 2 所示;对建立的 AC 盒子,使用 Universal 力场进行几何优化。设置交联脚本时,将 PAM 上的氧原子设为 R1,水玻璃结构中硅酸盐离子上的硅原子设为 R2,最小截止半径为 2 μm,最大截止半径为 7 μm,交联反应温度 374 K,最终交联度应达

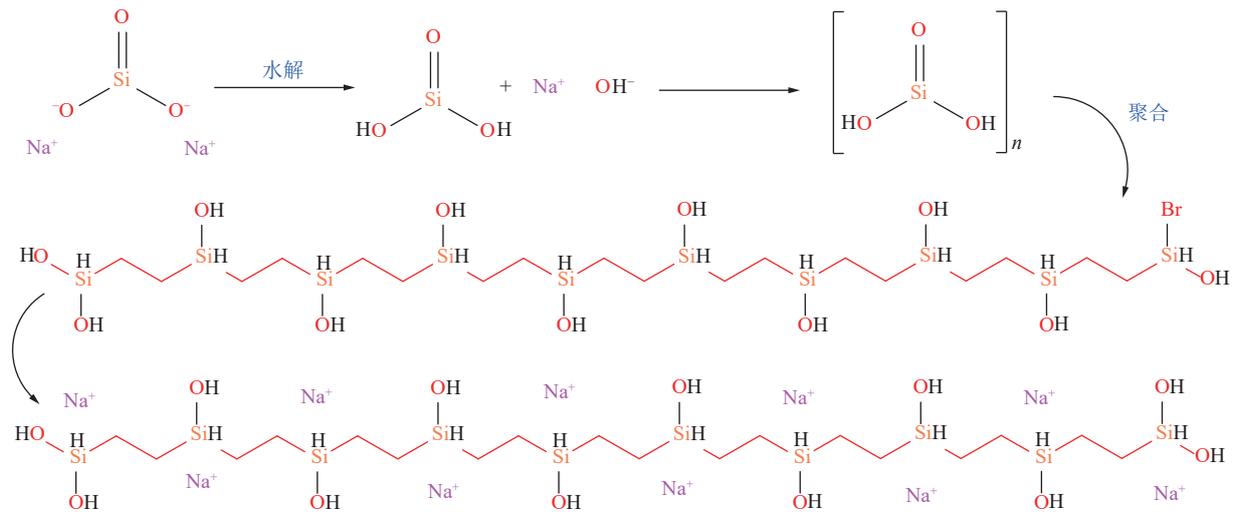
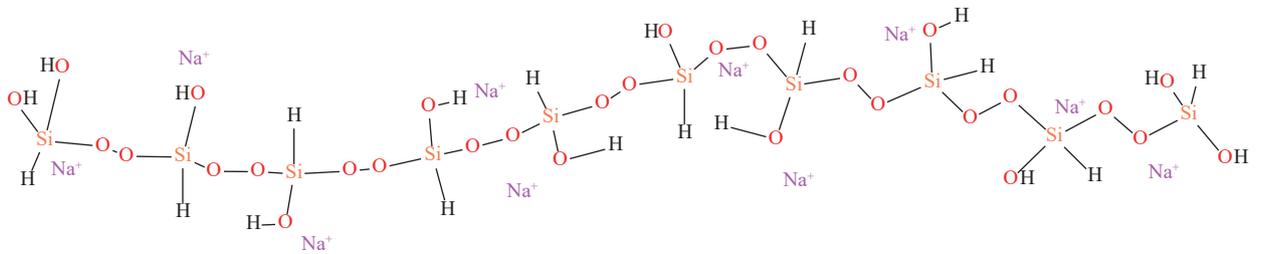
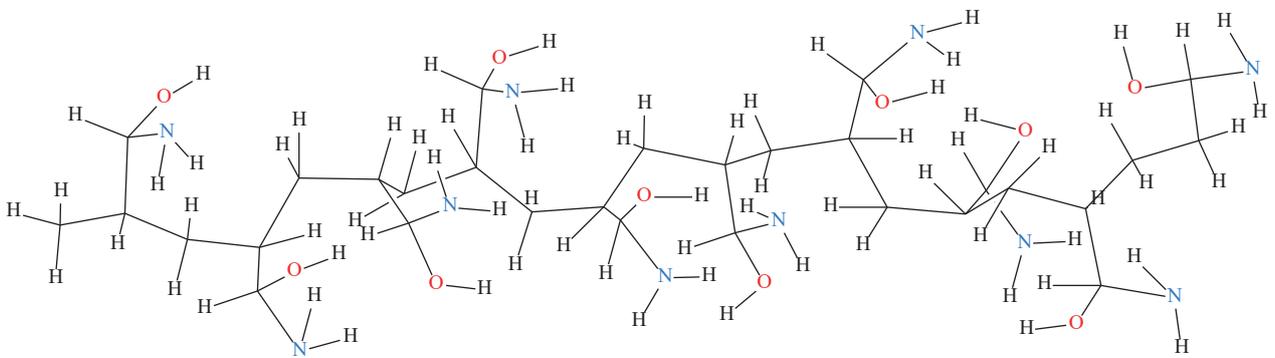


图 1 Na_2SiO_3 在溶液中的反应

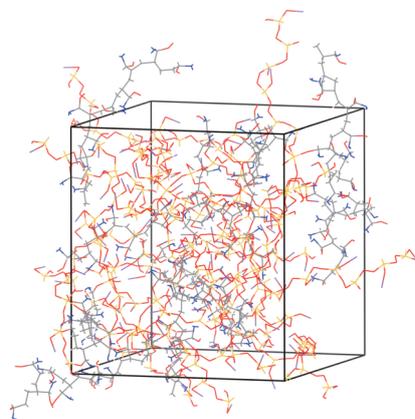
Fig.1 Reaction of Na_2SiO_3 in solution



(a) 水玻璃



(b) 聚丙烯酰胺

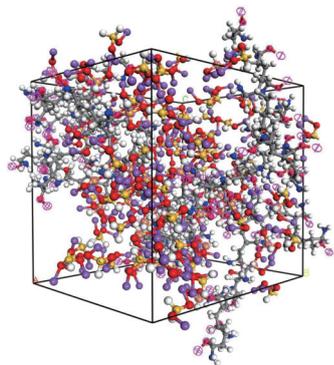


(c) AC 盒子

图 2 水玻璃和聚丙烯酰胺在 AC 盒子中的形态

Fig.2 Morphology of water glass and polyacrylamide in AC box

到 90%, 当 R1 和 R2 之间的距离小于设定的截止半径时, R1 和 R2 结合, 并且在达到预设的交联度后停止反应, 否则截止半径增加 0.5 μm , 直到达到所需的交联度



或设定的最大截止半径, 最终得到尺寸为 2.966 24 nm \times 2.663 55 nm \times 3.212 21 nm 的 PAM-水玻璃模型, 如图 3 所示。

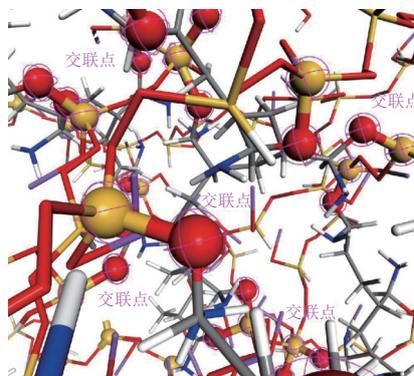


图 3 聚丙烯酰胺和水玻璃的交联部分

Fig.3 Crosslinking section of polyacrylamide and water glass

将 C-S-H 模型、PAM 和水玻璃交联形成的模型、水分子模型使用 Build Layers 模块构建层, 根据水分子的数量使用不同的水层厚度来表示不同的含水量水平 (Moisture Content, C_M), 水分子的加入量分别为 50、100、150 和 200, 对应的 C_M 分别为 3%、6%、9% 和 12%。 C_M 按式 (1) 来计算:

$$C_M = \frac{m_i - m_j}{m_j} \times 100\% \quad (1)$$

其中, m_i 和 m_j 分别为湿模型和干模型的质量, 由分子的摩尔质量 (g/mol) 计算。在构建完 4 种不同 C_M 的界面模型后, 将 C-S-H 模型和 PAM-水玻璃模型单独构建层, 以此建立 C_M 为 0 的对照组。随后, 分别建立 C_M 为 0、3%、6%、9%、12% 的 C-S-H-水系统、PAM-水玻璃-水系统、C-S-H-PAM-水玻璃系统和 C-S-H-水-PAM-水玻璃系统的界面模型, 通过这些模型探究 C-S-H 和 PAM-水玻璃的吸附机理和界面特性。

为了使上述模型达到最稳定结构, 对模型进行弛豫, 找到势能面 (Potential Energy Surface, PES) 的最低点^[38-39]; 使用 COMPASS II 力场对模型进行 Forcite 能量和几何优化, 几何优化步数设为 20 000 步; 在此基础上, 进行退火操作, 系统温度从 500 K 逐渐降至 300 K, 以防止亚稳态物相的生成, 如图 4 所示, 经过弛豫后的小分子模型如部分水分子、Ca 原子等会分布在大分子 PAM-水玻璃模型中的空隙中, 真空层消失, 晶胞高度变低。在每一温度下, 模拟过程都要持续足够长的时间以保证体系达到稳定状态^[40-41]; 进行分子动力学模拟时, 将模型设置在 NVT 系综中, 在 298 K 的模拟温度下运行 500 ps (图 5), 共运行 500 000 步, 每运行 1 000 步记录一次所获数据。

2 结果与讨论

2.1 相互作用能

作为定量分析两相界面黏附能力的直观指标, 相互作用能由界面系统中各部分的非键能计算, 因为非键相互作用在界面处被认为是最显著的^[42]。在分子尺度上, 相互作用能被用作衡量分子间的组合能力, 表示将界面系统分离成 2 个分离层所需的能量^[43-44]。C-S-H-PAM-水玻璃之间的相互作用能, 由式 (2) 定义。类似地, C-S-H-水和 PAM-水玻璃-水的相互作用能通过式 (3)、式 (4) 计算。

$$E_{\text{int(C-S-H+PAM)}} = E_{\text{C-S-H+PAM}} - (E_{\text{C-S-H}} + E_{\text{PAM}}) \quad (2)$$

$$E_{\text{int(C-S-H+Water)}} = E_{\text{C-S-H+Water}} - (E_{\text{C-S-H}} + E_{\text{Water}}) \quad (3)$$

$$E_{\text{int(PAM+Water)}} = E_{\text{PAM+Water}} - (E_{\text{PAM}} + E_{\text{Water}}) \quad (4)$$

式中: $E_{\text{int(C-S-H+PAM)}}$ 为水泥和 PAM-水玻璃之间的相互作用能; $E_{\text{int(C-S-H+Water)}}$ 和 $E_{\text{int(PAM+Water)}}$ 分别为水泥-水、PAM-水玻璃-水的相互作用能; E_{PAM} 、 $E_{\text{C-S-H}}$ 和 E_{Water} 分别为 PAM-水玻璃、水泥、水层单独存在的非键能; $E_{\text{C-S-H+PAM}}$ 、 $E_{\text{C-S-H+Water}}$ 、 $E_{\text{PAM+Water}}$ 依次为水泥-PAM-水玻璃、水泥-水、PAM-水玻璃-水体系的系统能。

在构建 C-S-H 和 PAM-水玻璃和水的单独与整体界面模型时, 设置层间真空层厚度为 1 nm, 并在最上层插入 0.2 nm 的真空层, 以消除垂直方向上的三维周期性边界条件的影响, 在 Forcite 模块中, 优先使用 COMPASS II 力场对模型进行弛豫, 在进行 20 000 步几何优化后, 将模型置于 298 K 的 NVT 正则系综中优化 500 ps 稳定结构, 经过一系列弛豫, 得到最稳定的模型结构后, 使用自编的 Perl 脚本对各界面的相互作用能进行计算。脚本会自行计算每 ps 模拟时间下

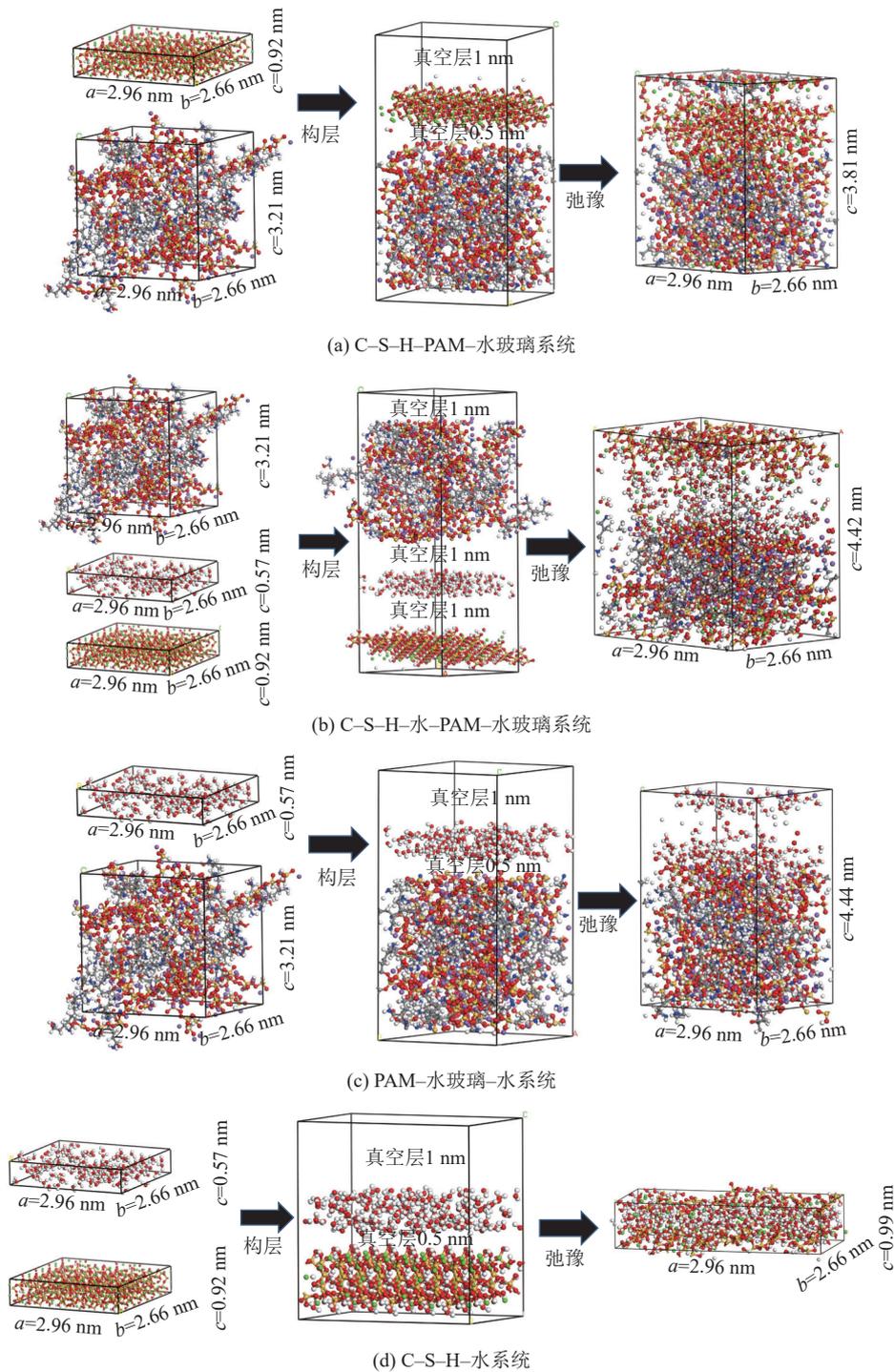


图 4 界面模型的建立

Fig.4 Modeling of the interface

的系统能和 PAM-水玻璃、水泥、水层单独存在的非键能,并按照式 (2)~式 (4) 进行计算。在得到脚本计算结果后抽取部分数据进行验证计算,在确定脚本计算结果具有准确性后再进行后续整理分析。

不同含水量下各界面系统的相互作用能随时间的变化情况如图 6 所示。可以观察到随着含水量的增加,C-S-H 与水界面能的波动幅度减小但 PAM-水玻璃与水界面能的波动幅度增大。这是因为 PAM-水

玻璃相较于 C-S-H 具有更复杂的孔隙结构,随着水分子的增加,C-S-H 与水界面达到了吸附饱和,但复杂的孔隙结构使得 PAM-水玻璃存在更多的吸附位点,水分子可能在孔隙中发生更复杂的动态行为,增加了界面能的波动。

随着模拟时间的进行,体系稳定后各界面模型的相互作用能如图 7 所示,可以发现干燥界面的相互作用能远大于湿润界面,并且相较于湿润界面,C-S-H-

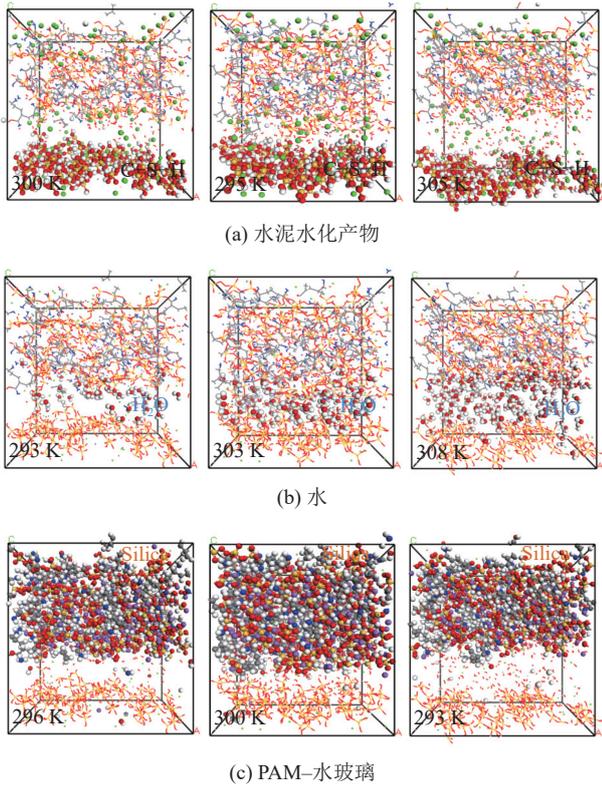


图 5 不同组分在 NVT 系综中的状态

Fig.5 States of different components in the NVT systematic

PAM-水玻璃界面的相互作用能随时间的波动更为平缓,因为不同于固液模型,两固体模型之间具有更相似的化学成分,共有的元素(H/O/Si)和化学键类型导致更紧密的连接;随着含水量的增加,湿润界面的相互作用能也逐渐增大,这是因为随着水分子逐渐溶解在C-S-H和PAM-水玻璃表面,会促进水-物质相互作用的形成,水分子和固体表面的范德华力增大,而且界面模型的分子带有电荷,增加水分子会引起静电力的增大,因此表现出更强的相互作用。

进一步分析模型的非键相互作用能(图8)发现,各个模型的非键相互作用能中占主导地位的都是静电相互作用,这是因为界面处存在丰富的离子团簇,因此静电相互作用力的作用效果才会更明显于范德华力,这一点也被前人的研究所证实^[45-47]。其中C-S-H和水界面模型的静电力相较于PAM-水玻璃和水界面模型更大,但PAM-水玻璃和水界面模型的范德华力较C-S-H和水界面模型的更大,说明C-S-H界面模型存在更多的带电官能团和离子团簇。

此外,C-S-H模型从3%含水量到12%含水量的相互作用能提升了139.82%,PAM-水玻璃模型的相互作用能提升了118.48%,故而可以认为C-S-H和PAM-水玻璃具有良好的表面润湿性,通过界面润湿性模拟进一步验证C-S-H的表面润湿性,表面润湿

性是指水在材料表面扩散或保持接触的能力,它取决于水对材料表面的吸引能。材料表面的润湿性普遍影响整个材料的吸水率;吸水率高的材料更容易形成界面过渡区(Interfacial Transition Zone, ITZ)。在该模拟中,C-S-H表面的润湿性由热力学平衡后水滴在其表面上的接触角表征。接触角定义为当水滴在材料表面上时水滴与表面之间形成的角度,其示意如图9所示,其中, θ 为接触角; γ_{SV} 为固体与气体之间的表面张力; γ_{SL} 为固体与液体之间的表面张力; γ_{LV} 为液体与气体之间的表面张力。通过Build Supercell模块将C-S-H单胞扩胞为 5×5 的超晶胞,插入直径为3 nm的水分子团簇,并设置5 nm的真空层,构建出 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 11 \text{ nm}$ 的润湿性模拟模型如图10所示。

首先将模型进行20 000步的几何优化以达到相对稳定的结构状态,之后设置温度为298 K的NVT系综,并使润湿性模型在此系综下平衡500 ps后测量接触角,模拟结果如图11所示。测得平衡后接触角为 22.448° ,进一步证明C-S-H具有较强的表面润湿性。

2.2 黏附功与脱黏功

黏附能被定义为在真空中将界面分离成2个自由表面所需的能量,与相互作用能类似,反映了复合材料系统的结合强度^[42]。两界面的黏附能可根据式(2)一式(4)计算,基于MD模拟结果,根据式(5)计算干燥条件下的黏附功为

$$W_{\text{adhesion}} = \frac{E_{\text{int}}}{A} \quad (5)$$

式中: W_{adhesion} 为界面间的黏附功; E_{int} 为界面间的相互作用能; A 为接触面积。

水泥表面水分的存在可能导致界面剥离,脱黏功($W_{\text{debonding}}$)被定义为水泥-PAM-水玻璃界面上的水取代PAM-水玻璃所需的功,通常用于量化界面剥离的可能性。在本研究中, $W_{\text{debonding}}$ 为使用水层存在时的相互作用能来计算,其表达式为

$$W_{\text{debonding}} = \frac{E_{\text{int(C-S-H+Water)}} + E_{\text{int(PAM+Water)}} - E_{\text{int(C-S-H+Silica)}}}{A} \quad (6)$$

其中, $W_{\text{debonding}}$ 为正值表示能量被释放,因此置换过程在热力学上是有利的^[42]。换句话说,脱黏功描述了两界面在不需要外部能量的情况下自然发生脱黏的可能性。因此, $W_{\text{debonding}}$ 越大,意味着水分导致两界面脱黏的可能性越大。黏合和脱黏的综合作用可用于研究水分对黏合能量的影响。因此提出了能量比(Energy Ratio, R_E)来评估含水量对界面黏接强度的影响,能量比是干燥条件下的附着能量与潮湿条件下的

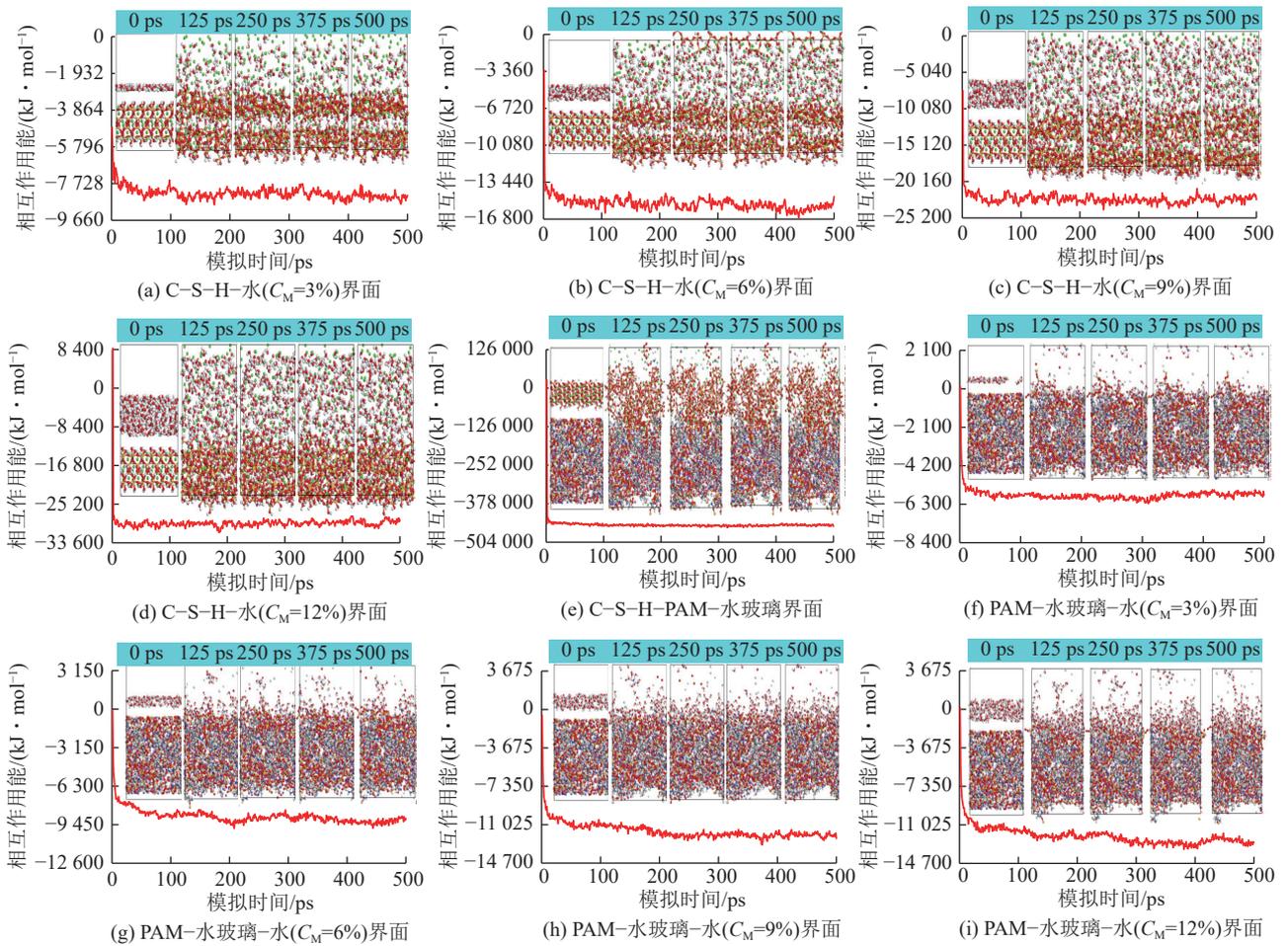


图 6 不同含水量 ($C_M=3\%$ 、 6% 、 9% 、 12%) 下的相互作用能随时间的变化情况

Fig.6 Variation of interaction energy over time at different moisture contents ($C_M=3\%$, 6% , 9% , 12%)

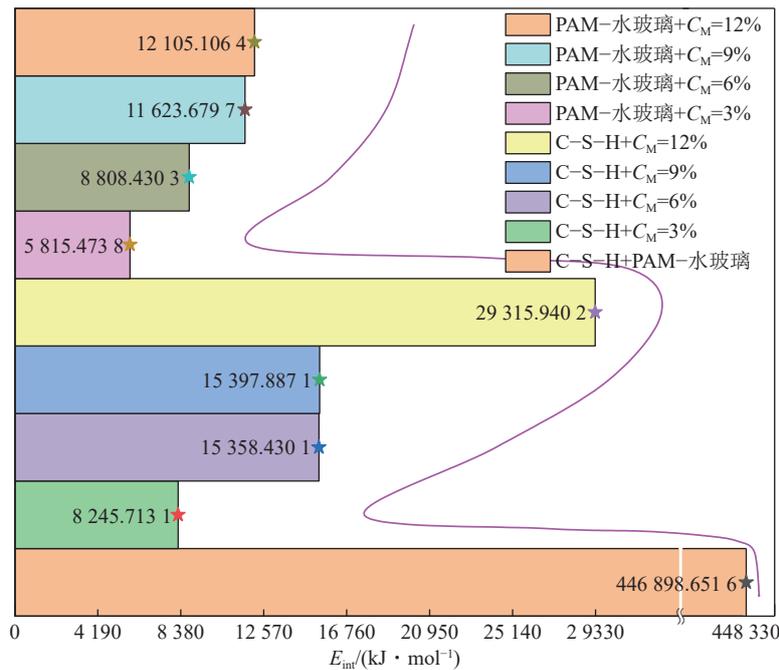


图 7 各界面模型的相互作用能

Fig.7 Interaction energy for the sectoral model

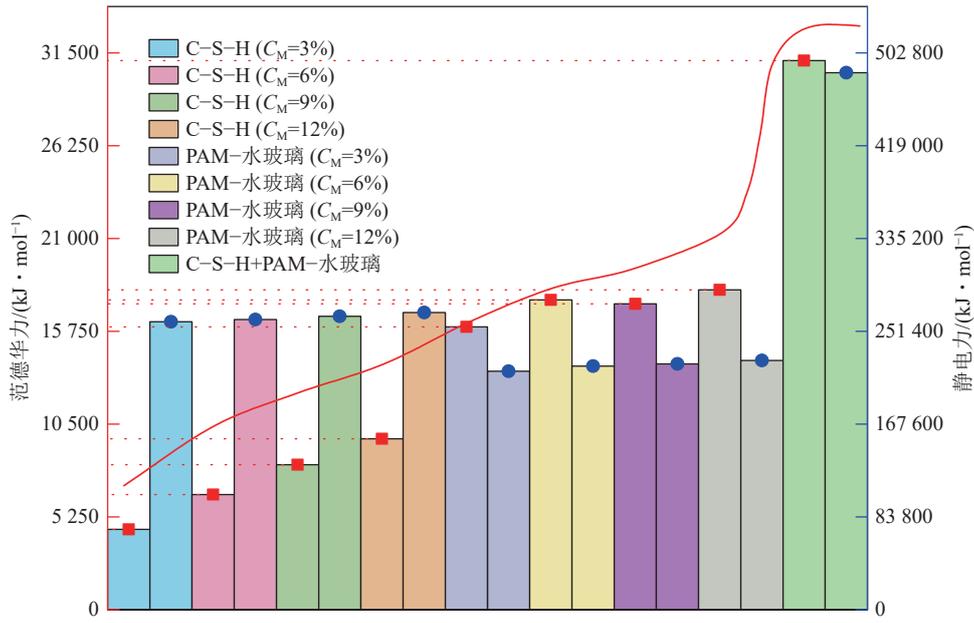


图 8 各界面模型的非键相互作用能

Fig.8 Non-bonded interaction energy for various interface models

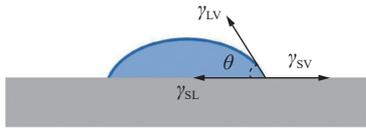


图 9 接触角示意

Fig.9 Schematic diagram of contact angle

脱黏能量之比。其计算公式如式 (7) 所示。 R_E 为正值表明水泥-水-PAM-水玻璃体系界面有效黏结, R_E 越大, 黏结效果越强。相反, 当 R_E 为负值时, 界面的脱黏功超过黏附功, 这表明界面处于由水分作用引起的失效风险中。

$$R_E = \frac{W_{d(adhesion)}}{W_{w(debonding)}} = \frac{W_{d(C-S-H+PAM)} - W_{a(C-S-H+Water)} - W_{a(PAM+Water)}}{W_{d(C-S-H+Water)} + W_{d(PAM+Water)} + W_{w(C-S-H+PAM)} - W_{d(C-S-H+PAM)}} \quad (7)$$

其中, $W_{d(adhesion)}$ 和 $W_{w(debonding)}$ 分别为在干燥和潮湿条件下水泥-PAM-水玻璃间的黏附功和脱黏功, $W_{w(debonding)}$ 的定义类似于文献[48], $W_{d(adhesion)}$ 定义为干燥条件下水泥-PAM-水玻璃的相互作用能与水存在下水-水泥和水-PAM-水玻璃的相互作用能之差: 因为后两者具有水泥-PAM-水玻璃结合的弱化作

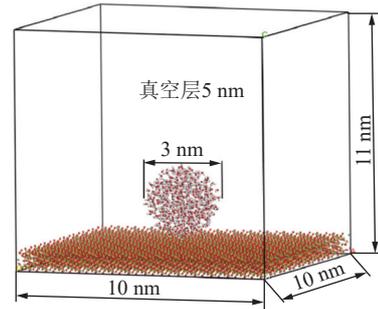


图 10 界面润湿模型

Fig.10 Interface wetting model

用; $W_{d(C-S-H+PAM)}$ 为干燥条件下界面系统的黏附功; $W_{w(C-S-H+PAM)}$ 为潮湿条件下界面系统的脱黏功; $W_{a(C-S-H+Water)}$ 和 $W_{d(C-S-H+Water)}$ 分别为水泥和水的黏附功和脱黏功; $W_{a(PAM+Water)}$ 和 $W_{d(PAM+Water)}$ 分别为 PAM-水玻璃和水的黏附功和脱黏功。在潮湿条件下, 由于界面水的存在, 水泥和 PAM-水玻璃不直接接触。因

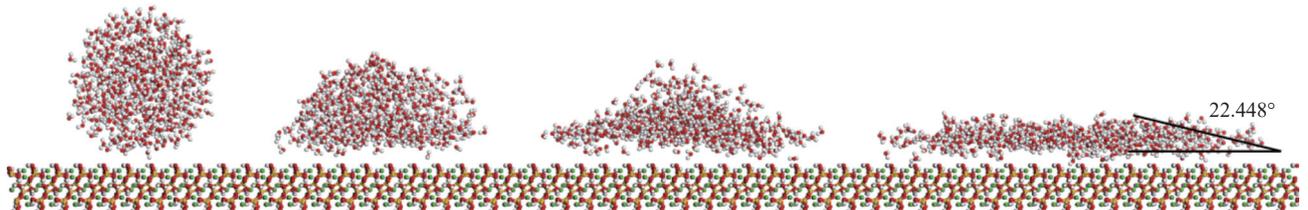


图 11 界面润湿性模拟结果

Fig.11 Simulation results of interface wettability

此, 水泥和 PAM-水玻璃之间的相互作用能不能直接使用式 (2) 计算。进一步扩展式 (2) 对于水泥-水-PAM-水玻璃三元体系, 水泥与 PAM-水玻璃之间的相互作用能为

$$W_{w(C-S-H+PAM)} = [E_{\text{int}(C-S-H+PAM+Water)} - E_{\text{int}(C-S-H+Water)} - E_{\text{int}(PAM+Water)} - E_{C-S-H} - E_{PAM} + E_{Water} + E_{\text{int}(C-S-H+PAM)}] / (2A) \quad (8)$$

式中, $E_{\text{int}(C-S-H+PAM+Water)}$ 为水泥-水-PAM-水玻璃系统的总相互作用能; E_{Water} 为去除水泥与 PAM-水玻璃后水层单独的能量。

此外, 还采用了附着力降解率 (Degradation Rate, R_D) 来量化水泥-PAM-水玻璃附着力在潮湿条件下的敏感性。 R_D 的定义是干燥状态下的附着功 ($W_{d(\text{adhesion})}$) 与潮湿状态下的附着功 ($W_{w(\text{adhesion})}$) 之比, 如式 (9) 所示。后者是去除水层后水泥和 PAM-水玻璃之间的剩余附着力, 可通过式 (2)、(5) 计算得出。因此, R_D 越高, 表明水泥-PAM-水玻璃界面的附着性能更容易受到影响。

$$R_D = \frac{W_{d(\text{adhesion})} - W_{w(\text{adhesion})}}{W_{d(\text{adhesion})}} \times 100\% \quad (9)$$

经过计算得到表 1 和图 12 中的数据。

表 1 不同含水量下黏附功、脱黏功、能量比和附着力降解率

Table 1 Adhesion work, debonding work, energy ratio and adhesion degradation rate at different water content

含水量/%	能量比	附着力降解率/%	脱黏功/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	黏附功/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	
				C-S-H-水	PAM-水玻璃-水
0	1.000	0		90 721.173	
3	1.975	147.474	28 362.634	2 161.082	1 220.519
6	1.452	163.411	37 465.715	3 665.496	1 871.069
9	1.922	144.342	24 899.865	4 778.448	2 482.410
12	1.769	147.148	25 885.324	5 182.711	2 658.917

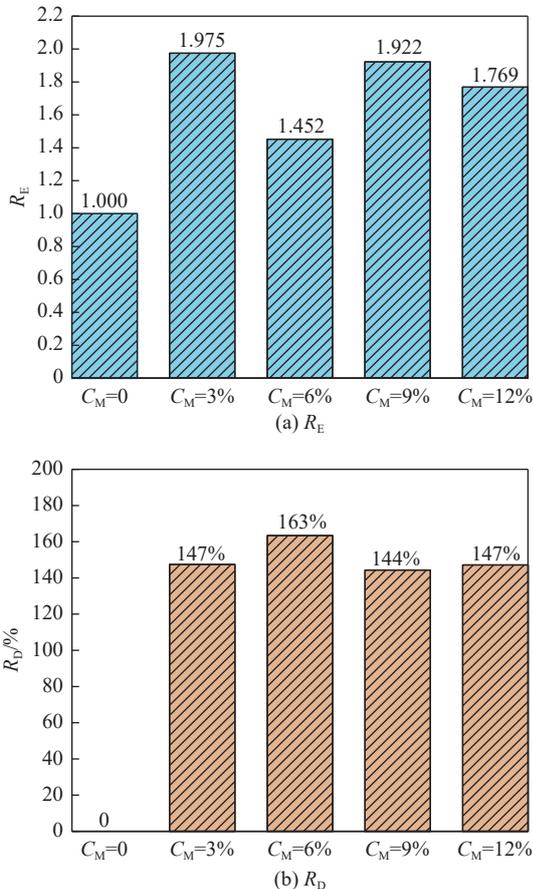


图 12 不同含水量下的 R_E 、 R_D 计算

Fig.12 Calculation of R_E and R_D at different water contents

可以发现水泥-水和 PAM-水玻璃-水的界面黏附功随着含水量的增加而升高, 干燥条件下水泥-PAM-水玻璃界面的黏附功最大, 是润湿界面的数 10 倍; 另外, 水泥-水的界面黏附功和增量比 PAM-水玻璃-水的更大, 说明 C-S-H 和水结合会形成比 PAM-水玻璃和水结合更稳定的结构, 这是因为水泥表面含有丰富的羟基 ($-\text{OH}$) 官能团、碳酸根团 ($-\text{CO}_3^{2-}$)、硅氧烷基 ($-\text{Si}-\text{O}-$) 和羧基 ($-\text{COOH}$), 这些官能团和可能形成氢键的位点使得水泥表面具有吸附和与水分子相互作用的能力; 除此之外, 界面脱黏功、 R_E 和 R_D 的变化并不随着含水量的增大而表现出规律性, 这种无规律性可能是因为水分子在界面的吸附不是线性的, 随着含水量的增加, 水分子填充界面的微孔, 在表面形成水化层, 这种吸附行为导致黏附能和脱黏功的非线性变化。也可能因为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 O 等粒子与水分子的相互作用随含水量的变化而变化, 在某些含水量下形成更有利于黏附的水分子网络, 而在其他含水量下则削弱黏附。当 $C_M=6\%$ 时, 脱黏功有最大值为 $37\,465.715\text{ mJ/m}^2$, 附着力降解率有最大值为 163.411% , 能量比有最小值为 1.452 , 此时的水泥-PAM-水玻璃界面在界面水的影响下更容易发生脱黏现象, 说明水侵入水泥-PAM-水玻璃界面是一个自发过程, 不需要外部能量。6% 含水量是一个

临界点, 水分子的增加阻碍 PAM-水玻璃中 Na^+ 与水分子的短程相互作用, 却有利于 C-S-H 中 Ca^{2+} 和水分子的偶极相互作用, 这种作用在 6% 含水量时达到最大化, 影响了黏附和脱黏性能。而更高含水量下的脱黏功比含水量为 6% 时更小、界面系统更稳定。这是因为在更高的含水量下水分子更容易渗入到水泥和 PAM-水玻璃内部。与更深层的物质发生水合反应, 形成更加坚固稳定的水合硅酸盐胶凝物。较低含水量下的脱黏功比含水量为 6% 时更小是因为: 当含水量较低时, 水分子会以物理吸附的形式吸附在水泥和 PAM-水玻璃表面, 参与部分离子反应和配位反应。相较于 6% 含水量对界面的侵入, 较低含水量下的界面系统会表现的更加稳定而不容易脱黏。

2.3 径向分布函数

径向分布函数 (Radial Distribution Function, F_{DR}) 用于表征系统中粒子在特定径向距离 r 处相对于中心粒子的归一化概率密度。它是一种有效描述材料中原子堆积方式和化学结构的工具。 F_{DR} 曲线的峰值变化直观地反映了颗粒聚集程度的变化。峰的出现表明在特定距离范围内存在弱相互作用, 包括交换互斥作用, 使得分子间的最近距离受到限制。这导致径向分布的密度不均匀, 径向分布函数 $g(r)$ 增大表示在该位置计数的颗粒聚集密度增加。进一步研究中, 以水分子中的氧原子为中心, 利用径向分布函数对 PAM-水玻璃中的 Na^+ 和 C-S-H 中的 Ca^{2+} 相对于中心原子的分布进行了分析。此分析旨在深入探讨水分子在系统界面中的分布情况。径向分布函数的计算方法按照式 (10) 的定义进行。

$$g(r) = \frac{1}{4\rho\pi r^2\delta r} \frac{1}{NT} \sum_{i=1}^T \sum_{n=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r) \quad (10)$$

其中, ρ 为系统的密度; N 为目标原子的总数; T 为模拟的总时间; r 、 δr 和 ΔN 分别为径向分布函数计算中的径向距离、距离间隔和在该范围内的原子数。C-S-H 和 PAM-水玻璃这 2 种物质具备天然的胶体结构, 其胶体稳定性对物理性能会产生显著影响。 F_{DR} 的详尽研究有助于深入观察分子的自聚集现象以及胶体结构的特征。值得注意的是, F_{DR} 的计算过程需要相对较长的模拟时间, 以确保系统达到良好的平衡结构。在本研究中, F_{DR} 的计算延续了 500 ps, 以确保所得到的结果具有可靠的精度。

径向分布函数通过表征金属阳离子 (Ca^{2+} , Na^+) 和水分子的氧 (O_{Water}) 之间的空间分布和相互作用来帮助理解原子局部结构^[49], 本文研究了 PAM-水玻璃中 Na^+ 和水分子中 O_{Water} 的 F_{DR} 、C-S-H 中 Ca^{2+} 和水

分子中 O_{Water} 的 F_{DR} , 研究结果如图 13 所示。

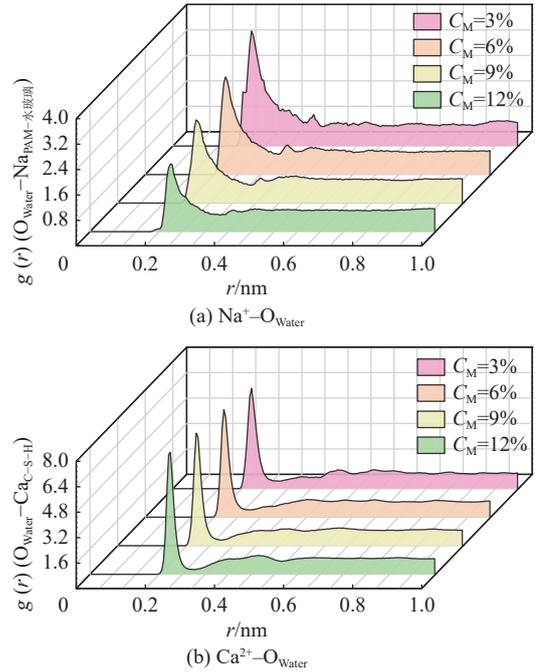


图 13 径向分布函数图像

Fig.13 Radial distribution function image

不同 C_M 下的 F_{DR} 函数图像较为相似, 第 1 峰都在 0.2275 nm 或 0.2325 nm 处, 说明水分子和 C-S-H、PAM-水玻璃之间的短程静电相互作用更加明显; 但 $\text{O}_{\text{Water}}-\text{Na}^+$ 曲线随着 C_M 的增加, 峰值逐渐从 3.614 下降到 2.122, 而 $\text{O}_{\text{Water}}-\text{Ca}^{2+}$ 曲线随着 C_M 的增加, 峰值从 6.286 提高到 7.659, 这意味着水分子的增加会阻碍 PAM-水玻璃中 Na^+ 与水分子的短程相互作用, 却有利于 C-S-H 中 Ca^{2+} 和水分子的偶极相互作用, 使得颗粒逐渐聚集, $g(r)$ 增大; 图 14(a) 中 $\text{O}_{\text{Water}}-\text{Na}^+$ 曲线在 0.38750~0.43425 nm 存在第 2 峰值, 但远小于第 1 峰值, 说明 Na^+ 在 PAM-水玻璃体系中还具有中程空间相关性。

金属阳离子周围的配位数有助于理解 C-S-H-PAM-水玻璃界面处离子与水分子之间的相互作用。配位数表示 F_{DR} 曲线的第 1 最小区域中周围离子的数量^[50]。为了定量地研究 Ca^{2+} 和 Na^+ 周围的水分子的配位, 根据式 (11) 计算离子的配位数:

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r r^2 g(r) dr \quad (11)$$

其中, $n(r)$ 为配位数; $g(r)$ 为径向分布函数; ρ 为密度。使用 Perl 脚本计算 Ca^{2+} 和 Na^+ 的配位数, 计算结果如图 14 所示。

在界面区域, 金属阳离子的配位数受水分子对金属阳离子的影响, 这一现象不仅与水泥表面的亲水性相关, 还与金属阳离子在水泥表面和 PAM-水玻璃中

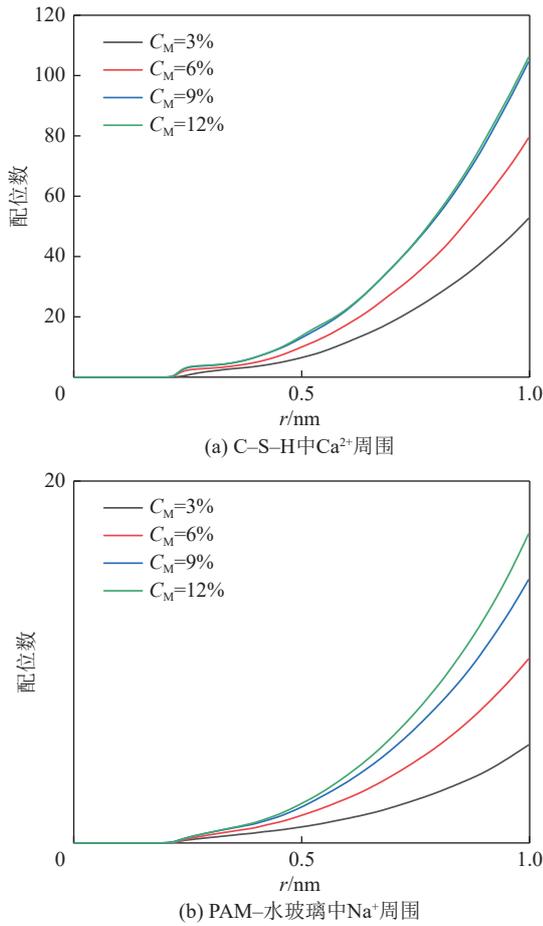


图 14 Ca²⁺和Na⁺周围O_{Water}的配位数

Fig.14 Coordination numbers of O_{Water} around Ca²⁺ and Na⁺

的扩散能力密切相关。在 C-S-H-PAM-水玻璃黏结剂体系中, 仅有 Ca²⁺表现出水化并形成较高的配位数, 这表明 Ca²⁺具备较强的水化能力, 形成较多的水化离子。图 15 呈现了 C-S-H-PAM-水玻璃黏合剂体系界面中水合 Ca²⁺和 Na⁺的局部配位。源自水泥表面以及由聚丙烯酰胺和水玻璃交联引起的游离金属阳离子与水分子形成一定数量的水合离子。这有助于离子和水分子在黏结界面进行迁移、沉淀和成核生长, 产生界面空间稳定效应, 从而增强 C-S-H 和 PAM-水玻璃之间的界面相互作用。

2.4 均方位移

均方位移 (Mean Square Displacement, D_{MS}) 是粒子轨迹的统计平均值, 它反映了粒子的运动特性, 不同粒子在水泥-水-PAM-水玻璃界面体系中的扩散行为与一系列的材料特性有关, 为了评估粒子的扩散行为, 通过式 (12) 计算 D_{MS}:

$$D_{MS}(t) = \langle |r(t) - r_0|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [|r_i(t) - r_i(0)|^2] \quad (12)$$

其中, 矢量 r_i(0) 为第 i 个原子的初始位置; 矢量

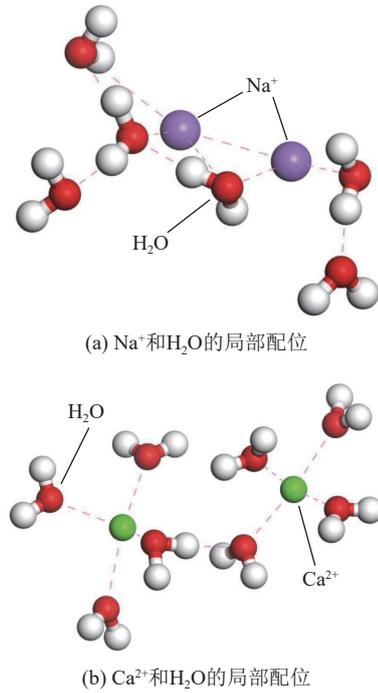


图 15 Na⁺和Ca²⁺的局部配位

Fig.15 Local coordination maps of Na⁺ and Ca²⁺

r_i(t) 为第 i 个原子在时间 t 的位置。基于 D_{MS} 计算, 自扩散系数 (D) 进一步通过式 (13) 计算:

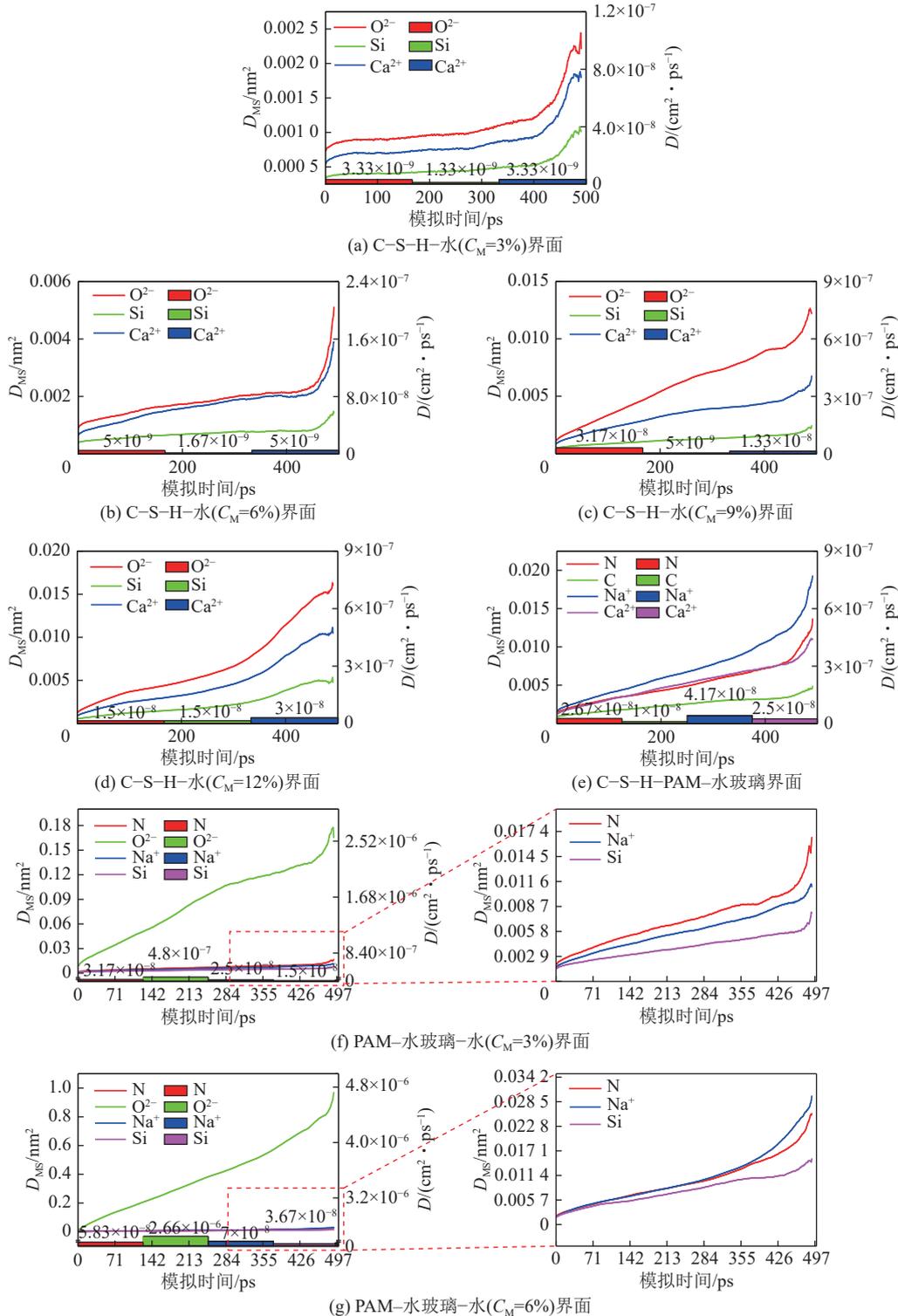
$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [|r_i(t) - r_i(0)|^2] \quad (13)$$

图 16 总结了在 10~500 ps 的时间尺度上, N、C、O、Na⁺、Si⁴⁺和 Ca²⁺粒子在 C-S-H-水界面、C-S-H-PAM-水玻璃界面、PAM-水玻璃-水界面中所有的 D_{MS} 曲线和 D。在起始阶段 (< 1 ps, 弹道运动阶段), 发现所有原子的 D_{MS} 都会从 0 发生跳跃到某一个值, 这被解释为是由于原子的惯性^[47,51]。所有 D_{MS} 曲线表明, D_{MS} 随着时间的变化而缓慢增长 (扩散阶段)^[52], 但是在 PAM-水玻璃-水界面中, 水分子中 O 的 D_{MS} 斜率及最大值明显高于其他粒子, 并且 O 的 D 最大达到了 9.65×10⁻⁶ cm²/ps, 是 N 的 304 倍 (3.17×10⁻⁸ cm²/ps)、是 Na⁺ 的 384 倍 (2.50×10⁻⁸ cm²/ps)、是 Si⁴⁺ 的 643 倍 (1.50×10⁻⁸ cm²/ps)。相比之下, C-S-H-水界面中水分子的 O 的 D_{MS} 最大仅为 1.50×10⁻⁸ cm²/ps, 说明水分子在 PAM-水玻璃表面的扩散速率及扩散程度远大于在 C-S-H 表面上, 因为 PAM-水玻璃相较于 C-S-H 表面具有更多的孔隙和空间, 水分子可以更轻松的在其中扩散, 而 C-S-H 表面相对致密, 阻碍了水分子的扩散。在界面系统中, 不同粒子的扩散速率不同, 整体遵循 O > Na⁺ > N > Si⁴⁺ > Ca²⁺ > C 的顺序, 这与粒子本身的特性、界面的孔隙结构和温度等因素有关,

粒子的电荷和尺寸直接影响其在介质中的扩散速率。通常来说,电荷和尺寸较小的粒子会更容易穿过介质的孔隙,因为它们受到的阻碍较少,更容易地穿过孔隙和通道。此外,可以观察到部分 D_{MS} 曲线的斜率随时间逐渐增大,说明体系表面比内部结构更加致密,粒子在界面内部受到的阻碍更小,能够更快的移动,说明界面系统之间的吸附特性是非线性的,C-S-H-水-PAM-水玻璃系统是非线性系统。

2.5 微观试验分析

为了验证计算模拟的分析结果,对使用不同掺量聚丙烯酰胺(0.010%,0.035%,0.060%)和水玻璃(10%,20%,30%)制备的17组样品进行了扫描电子显微镜(SEM)分析。所有样品在标准养护条件下养护28 d后,选取代表性样品进行SEM观察,如图17所示。可以发现在水泥-聚丙烯酰胺和水玻璃界面上存在许多水化颗粒,包括针状结晶和球状结晶,这些水化产



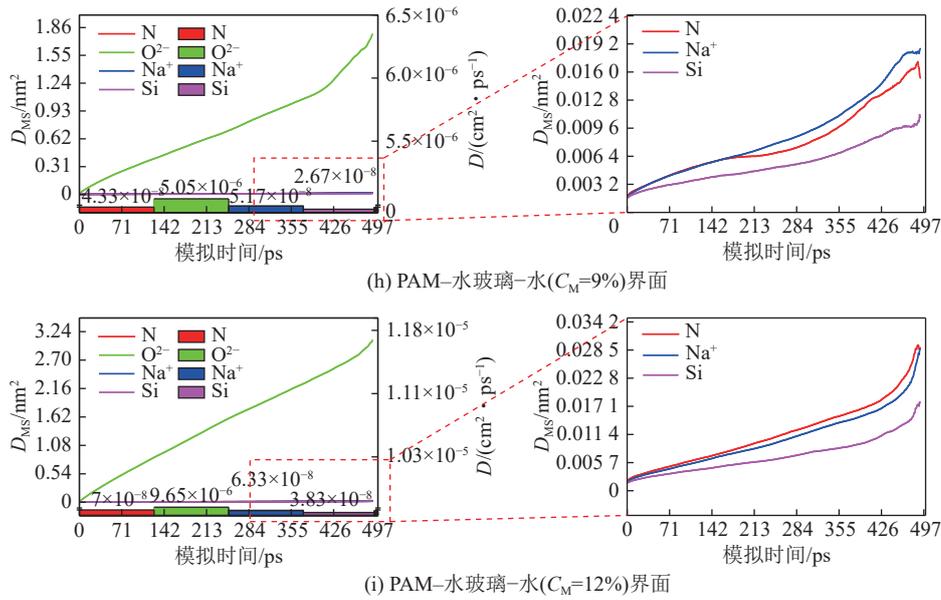


图 16 N、C、O、Na⁺、Si⁴⁺、Ca²⁺在不同界面中的均方位移和扩散系数

Fig.16 Mean-square displacements and diffusion coefficients of N, C, O, Na⁺, Si⁴⁺, and Ca²⁺ at different interfaces

物的形成, 验证了计算模拟中预测的化学作用机制, 即聚丙烯酰胺和水玻璃与水泥水化过程中产生的 Ca²⁺和 Si⁴⁺发生反应, 形成增强界面黏附性的水化产物。同时在排列相对致密的界面上也存在一些微孔隙, 这些微孔隙可能是由于水泥水化过程中局部条件的不均一性所致, 如水分和化学组分的局部差异。微

孔隙的存在对材料的抗渗透性和耐久性有重要影响^[53]。当不涉及分子间相互作用时(即稀溶液/无缠结), 分子内和溶剂/单体相互作用决定了聚合物的流体动力学半径。在这种情况下, 聚丙烯酰胺和水玻璃在溶液中的构象取决于特定的分子参数, 如分子量、链柔性、单体/溶剂相互作用能或单体/单体相互作用

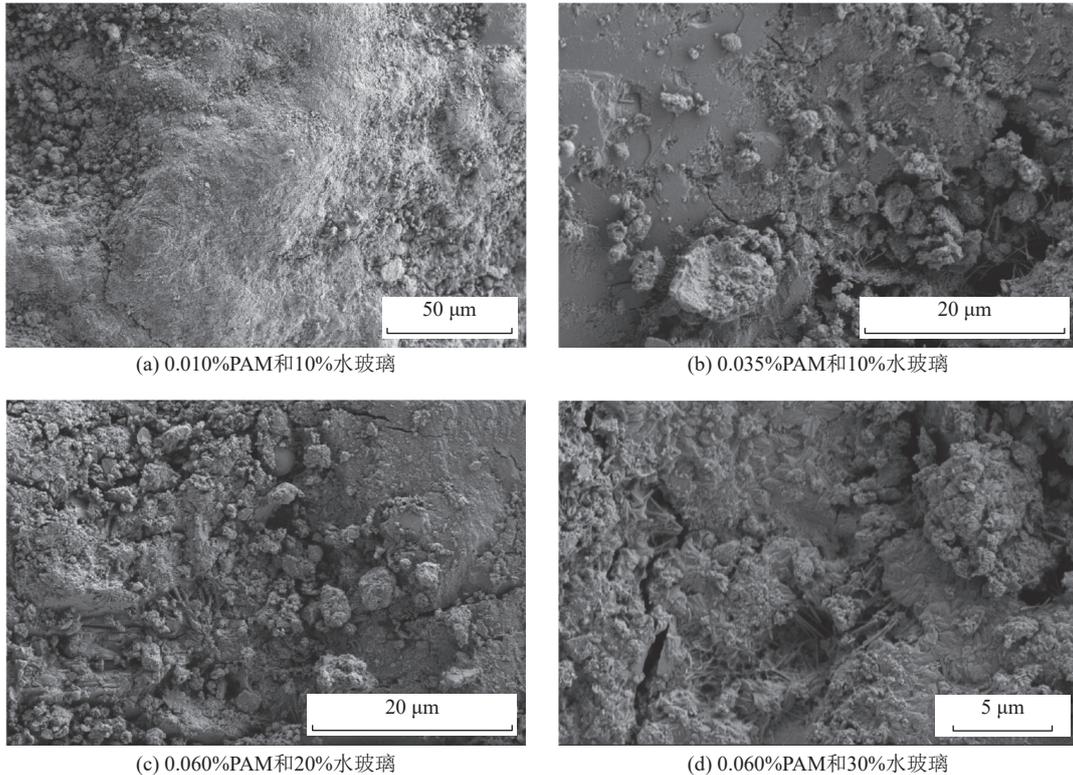


图 17 不同配比下材料的微观结构

Fig.17 Microstructure of materials under different ratios

能^[53]。在分子间相互作用的特定情况下,当体积分数远低于重叠浓度时,会发生向半稀释状态的转变,从而导致类似于絮凝体的胶体悬浮液的异质结构的形成^[30]。同时 HELA 等^[54]研究发现聚丙烯酰胺的吸附量随着其剂量的增加而增加,当达到一定的 PAM 掺量后, PAM 会形成完全覆盖,此时 PAM 的吸附量不再增加。在低 PAM 掺量下,表面覆盖度较低,此时的结合能仅取决于 PAM-水玻璃和水泥表面的亲和力^[55]。为了进一步探究水泥-PAM 和水玻璃界面絮凝体可能存在的成分,对部分样品材料进行 XRD 分析,结果如图 18 所示。从光谱的衍射峰特征来看,水泥-PAM 和水玻璃的絮凝体结构在 11°、18°、29°、34° 和 47° 左右存在较明显的凸起峰,其中存在的七铝酸十二钙($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)是一种针状结晶,水泥-PAM 和水玻璃界面的高吸附性与七铝酸十二钙的快凝快硬特点有关。XRD 图谱中的衍射峰与计算模拟中预测的 C-S-H 和 PAM-水玻璃的存在形式相吻合,证实了外加剂与水泥基体之间的化学相容性。SEM 和 XRD 分析直观地展示了外加剂对水泥基材料微观结构的影响,观察到向材料内部延伸的微孔隙结构和各种絮凝体的形成,微孔隙与絮凝体的存在导致模拟中出现相互作用能的波动和脱黏功的变化。

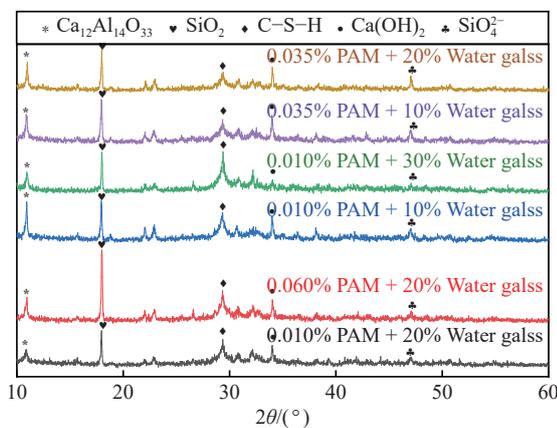


图 18 水泥-聚丙烯酰胺和水玻璃的 X 射线衍射图
Fig.18 X-ray diffractogram of cement-polyacrylamide and water glass

3 结 论

1) PAM-水玻璃展现出良好的亲水性,这一点从相互作用能随含水量的增加中得到证实。较强的亲水性对富水环境下 PAM-水玻璃的性能有积极影响,可以利用其化学特性来增强与其他材料的黏附性,尤其是在潮湿或富水环境中。

2) 6% 的含水量是一个临界点,此时水泥-PAM-水玻璃界面的脱黏功最大,表明在 6% 含水量下,水分

子易在材料表面形成水膜,从而影响界面的黏附性能。随着含水量的增加,水分子渗透到材料内部与材料组分发生更深层次的水化反应,增强了界面的稳定性。

3) 在 C-S-H-水-PAM-水玻璃界面系统中,粒子扩散速率的顺序为 $\text{O} > \text{Na}^+ > \text{N} > \text{Si}^{4+} > \text{Ca}^{2+} > \text{C}$,反映出不同粒子的特性及其在介质中的扩散能力。

4) 在水泥表面以及由 PAM 和水玻璃交联作用下,游离的金属阳离子与水分子结合形成了水合离子。这些水合离子的存在有助于改善离子和水分子在黏结界面的迁移,优化了界面处的水化作用,使黏结界面变得更加稳定,从而增强了 C-S-H 和 PAM-水玻璃之间的界面相互作用,提升了整体结构的稳定性和黏结强度。

5) 在界面处,静电相互作用力明显强于范德华力,聚丙烯酰胺和水玻璃与水泥水化过程中产生的 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 发生反应,形成的水化产物能有效增强界面黏附性,其对提高水泥浆体的抗分散性起到关键作用。

参考文献(References):

- [1] 曾一凡,朱慧聪,武强,等.我国不同类别煤层顶板水害致灾机理与防控路径[J].煤炭学报,2024,49(3):1539-1555.
ZENG Yifan, ZHU Huicong, WU Qiang, et al. Disaster-causing mechanism and prevention and control path of different types of coal seam roof water disasters in China[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(3): 1539-1555.
- [2] 曾一凡,孟世豪,武强,等.天窗补给型衍生式矿井动力突水模式及其评价与治理技术[J].煤炭学报,2023,48(10):3776-3788.
ZENG Yifan, MENG Shihao, WU Qiang, et al. Derivative mine dynamic water inrush mode of skylight leakage and its evaluation and control technology system[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(10): 3776-3788.
- [3] 曾一凡,孟世豪,吕扬,等.基于矿井安全与生态水资源保护等多目标约束的超前疏放水技术[J].煤炭学报,2022,47(8):3091-3100.
ZENG Yifan, MENG Shihao, LÜ Yang, et al. Advanced drainage technology based on multi-objective constraint of mine safety and water resources protection[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(8): 3091-3100.
- [4] 马丹,段宏宇,张吉雄,等.弱胶结断层岩体蠕变-冲蚀耦合突水模型[J].煤炭学报,2023,48(6):2453-2464.
MA Dan, DUAN Hongyu, ZHANG Jixiong, et al. Creep-erosion coupling water inrush model of weakly cemented fault rock mass[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(6): 2453-2464.
- [5] 张嘉凡,孙晓东,刘洋,等.倾斜裂隙动水注浆扩散规律及堵水关键区域研究[J].煤炭学报,2023,48(S2):575-588.
ZHANG Jiafan, SUN Xiaodong, LIU Yang, et al. Study on diffusion law of dynamic water grouting in inclined fracture and key areas of water plugging[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(S2): 575-588.
- [6] 郭文兵,王比比,杨伟强,等.河流下多煤层开采安全性及保护技术

- [J]. 绿色矿山, 2024, 2(1): 1–10.
- GUO Wenbing, WANG Bibi, YANG Weiqiang, et al. Safety and protection technology of multi-coal seam mining under river[J]. *Journal of Green Mine*, 2024, 2(1): 1–10.
- [7] ZHANG N, MAO Z, SUN Q, et al. The influence of polymer powder on the ion transportation and antierosion mechanism of cement mortar: From experiments to molecular dynamics simulation[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 409: 134171.
- [8] SHI T, LI Z, GUO J, et al. Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites—a review[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 202: 290–307.
- [9] KHAYAT K H. Effects of antiwashout admixtures on fresh concrete properties[J]. *Materials Journal*, 1995, 92(2): 164–171.
- [10] SHA F, LI S, LIU R, et al. Experimental study on performance of cement-based grouts admixed with fly ash, bentonite, superplasticizer and water glass[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161: 282–291.
- [11] YAO H, LIU J, XU M, et al. Discussion on molecular dynamics (MD) simulations of the asphalt materials[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 299: 102565.
- [12] MANZANO H, DURGUN E, LÓPEZ-ARBELOA I, et al. Insight on tricalcium silicate hydration and dissolution mechanism from molecular simulations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(27): 14726–14733.
- [13] DUQUE-REDONDO E, YAMADA K, MANZANO H. Cs retention and diffusion in CSH at different Ca/Si ratio[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 140: 106294.
- [14] KAI M F, ZHANG L W, LIEW K M. Atomistic insights into structure evolution and mechanical property of calcium silicate hydrates influenced by nuclear waste caesium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125033.
- [15] ABDOLHOSSEINI-QOMI M J, KRAKOWIAK K J, BAUCHY M, et al. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates[J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 4960.
- [16] DONG Z J, LIU Z Y, WANG P, et al. Nanostructure characterization of asphalt-aggregate interface through molecular dynamics simulation and atomic force microscopy[J]. *Fuel*, 2017, 189: 155–163.
- [17] YANG X, CHEN Z, LIU X, et al. Correction of gas adsorption capacity in quartz nanoslit and its application in recovering shale gas resources by CO₂ injection: A molecular simulation[J]. *Energy*, 2022, 240: 122789.
- [18] XU G J, WANG H. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties[J]. *Fuel*, 2017, 188: 1–10.
- [19] LUO Q, LI Y, ZHANG Z, et al. Influence of substrate moisture on the interfacial bonding between calcium silicate hydrate and epoxy[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 320: 126252.
- [20] XU G, WANG H. Molecular dynamics study of interfacial mechanical behavior between asphalt binder and mineral aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 121: 246–254.
- [21] LIU Y, ZHU Y, LI W, et al. Ultra micropores in macromolecular structure of subbituminous coal vitrinite[J]. *Fuel*, 2017, 210: 298–306.
- [22] LIN Y, HU Q, WALTER M J, et al. Hydrated SiO₂ in subducted oceanic crust and H₂O transport to the core-mantle boundary[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 594: 117708.
- [23] WANG R, WANG J, SONG Q. The effect of Na⁺ and H₂O on structural and mechanical properties of coal gangue-based geopolymer: Molecular dynamics simulation and experimental study[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 268: 121081.
- [24] BAI Y, SUI H, LIU X, et al. Effects of the N, O, and S heteroatoms on the adsorption and desorption of asphaltenes on silica surface: A molecular dynamics simulation[J]. *Fuel*, 2019, 240: 252–261.
- [25] WU J, WANG X, LI H, et al. First-principles investigations on the contact electrification mechanism between metal and amorphous polymers for triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103864.
- [26] SHEN X, ZHANG Y, MA P, et al. Fabrication of magnesium/zinc-metal organic framework on titanium implants to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration[J]. *Biomaterials*, 2019, 212: 1–16.
- [27] CHEN J, LAN L, LIAO X. Depression effect of pseudo glycolylthiourea acid in flotation separation of copper–molybdenum[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(3): 824–831.
- [28] TAYLOR H F W. *Cement chemistry*[M]. London: Thomas Telford, 1997.
- [29] TANG S, HUBAO A, CHEN J, et al. The interactions between water molecules and CSH surfaces in loads-induced nanopores: A molecular dynamics study[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 496: 143744.
- [30] SUN Z, LI Y, MING X, et al. Enhancing anti-washout behavior of cement paste by polyacrylamide gelation: From floc properties to mechanism[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 136: 104887.
- [31] HOU D, YU J, LIU Q, et al. Nanoscale insight on the epoxy-cement interface in salt solution: A molecular dynamics study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145322.
- [32] HAMID S A. The crystal structure of the 11Å natural tobermorite Ca_{2.25}[Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5}] · 1H₂O[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1981, 154(3-4): 189–198.
- [33] THOMAS J J, BIERNACKI J J, BULLARD J W, et al. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12): 1257–1278.
- [34] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(9): 1733–1777.
- [35] BATTOCCHIO F, MONTEIRO P J M, WENK H R. Rietveld refinement of the structures of 1.0 CSH and 1.5 CSH[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(11): 1534–1548.
- [36] ALLEN A J, THOMAS J J, JENNINGS H M. Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement[J]. *Nature materials*, 2007, 6(4): 311–316.

- [37] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(38): 16102–16107.
- [38] HORST R, PARDALOS P M, VAN-THOAI N. Introduction to global optimization[M]. Springer Science & Business Media, 2000.
- [39] BALETTO F, FERRANDO R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects[J]. *Reviews of modern physics*, 2005, 77(1): 371–423.
- [40] ZHANG Y, ZHANG J, JIANG J, et al. The effect of water molecules on the structure, dynamics, and mechanical properties of sodium aluminosilicate hydrate (NASH) gel: a molecular dynamics study[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 193: 491–500.
- [41] LOLLI F, MANZANO H, PROVIS J L, et al. Atomistic simulations of geopolymer models: the impact of disorder on structure and mechanics[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(26): 22809–22820.
- [42] SUN W, WANG H. Moisture effect on nanostructure and adhesion energy of asphalt on aggregate surface: A molecular dynamics study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145435.
- [43] ZHOU Y, PENG Z, HUANG J, et al. A molecular dynamics study of calcium silicate hydrates-aggregate interfacial interactions and influence of moisture[J]. *Journal of Central South University*, 2021, 28(1): 16–28.
- [44] KONG L, QUAN X, LUO W, et al. Exploration of molecular dynamics for the adsorption of anionic emulsifier on the main chemical composition surface of aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 292: 123210.
- [45] TIAN Z, ZHANG Z, LIU H, et al. Interfacial characteristics and mechanical behaviors of geopolymer binder with steel slag aggregate: insights from molecular dynamics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 362: 132385.
- [46] LUO Z, LI W, WANG K, et al. Comparison on the properties of ITZs in fly ash-based geopolymer and Portland cement concretes with equivalent flowability[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 143: 106392.
- [47] KAI M F, DAI J G. Understanding geopolymer binder-aggregate interfacial characteristics at molecular level[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 149: 106582.
- [48] LUO L, CHU L, FWA T F. Molecular dynamics analysis of moisture effect on asphalt-aggregate adhesion considering anisotropic mineral surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146830.
- [49] NEMANI S K, ANNAVAPURU R K, MOHAMMADIAN B, et al. Surface modification of polymers: methods and applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(24): 1801247.
- [50] LI Y, ZHANG G, HOU D, et al. Nanoscale insight on the initial hydration mechanism of magnesium phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 276: 122213.
- [51] KAI M F, ZHANG L W, LIEW K M. Carbon nanotube-geopolymer nanocomposites: a molecular dynamics study of the influence of interfacial chemical bonding upon the structural and mechanical properties[J]. *Carbon*, 2020, 161: 772–783.
- [52] HSISSOU R, BENHIBA F, DAGDAG O, et al. Development and potential performance of prepolymer in corrosion inhibition for carbon steel in 1.0 M HCl: Outlooks from experimental and computational investigations[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2020, 574: 43–60.
- [53] KANG H, KANG S, LEE B. Strength and water-repelling properties of cement mortar mixed with water repellents[J]. *Materials*, 2021, 14(18): 5407.
- [54] BESSAIES-BEY H, BAUMANN R, SCHMITZ M, et al. Effect of polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 76: 98–106.
- [55] DE-GENNES P G. Scaling theory of polymer adsorption[J]. *Journal de Physique*, 1976, 37(12): 1445–1452.