第 49 卷第 11 期
2021 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 11
November，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210080

水凝胶复合水泥基材料性能与微结构特征

吴 凯[1,2]，韩 好[1,2]，汪 琪[1,2]，胡 源[1,2]，徐玲琳[1,2]，高 云[3]

(1. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室；2. 同济大学材料科学与工程学院，上海 201804；
3. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189)

摘 要：借助纤维素/聚乙烯醇(PVA)水凝胶对温度变化的响应特性，可缓解由正负温变化导致的水泥基材料损伤破坏。在分析纤维素/PVA 对水泥基材料流动性、冻融循环前后力学性能影响基础上，研究了水凝胶复合水泥基材料水化产物、孔、裂缝等微结构特征。结果表明：纤维素/PVA 溶液提高了水泥浆体的流动度；经冻融循环的纤维素/PVA 溶液形成了交联网络状结构，提高了水泥基复合材料的总孔隙率，但有效缓解由于冻融循环作用而导致的强度下降和损伤。

关键词：水凝胶；水泥基复合材料；冻融循环；微结构
中图分类号：TQ172　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2470–08
网络出版时间：2021–10–12



Properties and Microstructure Characterization of Hydrogel Incorporated Cementitious Materials

WU Kai[1,2], *HAN Hao*[1,2], *WANG Qi*[1,2], *HU Yuan*[1,2], *XU Linglin*[1,2], *GAO Yun*[3]
(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The temperature response features of cellulose/polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel possess a potential of mitigating the damage of cementitious materials caused by frozen attack. The influence of cellulose/PVA solution on the fluidity, mechanical properties after freezing and thawing attack was evaluated. The hydration products, pore structure, cracks patterns of the composites were determined. The results show that using cellulose/PVA solution can enhance the fluidity of cement paste. A cross-linked network appears after applying a freeze-thaw cycling on the cellulose/PVA solution. The porous structure of cellulose /PVA hydrogel improves the total porosity of cement-based composites, but alleviates the compressive strength loss and the microstructure damage caused by freezing-thawing attacks.

Keywords: hydrogel; cementititous materials; freeze-thaw cycle; microstructure

混凝土材料在力、化学、温湿度场作用下性能会发生变化，严重时导致结构失效。在混凝土中引入一种对环境变化敏感的物质，借助其响应行为消除外界环境作用带来的不利影响，抑制性能损伤劣化是水泥基材料可持续发展的重要方向。

水凝胶是一类能够集吸水、保水和缓释于一体，保留其内部大量水而不溶解，并具有一定力学强度和三维网络状结构的特殊“软湿”材料。目前对水凝胶的研究重点之一便是智能水凝胶研发和应用[1–2]。智能水凝胶能对环境的改变(温度、pH 值、离子浓度、电信号等的变化)做出响应[3–5]，具体表现为体积相变以及平衡溶胀度的改变[6–7]。基于水凝胶的功能性，可将其运用于改善水泥基材料内部的温湿度环境，以及在冻融环境中调控自由水等。

收稿日期：2021–01–26。　修订日期：2021–03–26。
基金项目：国家自然科学基金项目(51978505，52078123)，上海市青年科技启明星计划(20QC1400600)。
第一作者：吴 凯(1987—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–01–26.　**Revised date:** 2021–03–26.
First author: WU Kai (1987–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: wukai@tongji.edu.cn

已有研究表明，水凝胶与混凝土有较好的相容性，可用于改善混凝土性能。如温敏性水凝胶 PNIPAm 常温下为胶体，达到相变温度转为固体，研究指出：可将 PNIPAm 用于改善砂浆的抗裂性能及抗冻融性能[8–10]；离子响应性钙铝水凝胶对 Ca^{2+}具有响应性，且能通过提供 Ca^{2+}加速硅酸钙水化物的沉淀，促进了混凝土自愈合过程[11]。用于合成水凝胶的主要原料为纤维素、壳聚糖和海藻酸钠等。这些天然高分子在自然界中储量丰富、来源广泛，且能够赋予水泥基材料功能材料的特点，具有在水泥基材料中应用的潜力。

目前可用于水泥基材料的水凝胶种类相对有限。考虑到冻融循环过程中正负温变化特点，选用纤维素以及聚乙烯醇作为原材料，利用聚乙烯醇可对环境温度响应的特性，能在冻融循环过程中形成交联结构。经过低温处理，可形成高强度弹性体，这很好契合了混凝土材料抵抗外界冻融破坏的需要。而单纯聚乙烯醇水凝胶自身强度较弱、冻融循环作用后交联度低，无法有效起到抗冻融和控水作用，纤维素可对其力学性能和交联度进行改性。此外，天然高分子纤维素分子链中存在大量的羟基，可通过很强的氢键作用交联形成水凝胶。

基于纤维素/聚乙烯醇(PVA)前驱液研究并制备了一种水凝胶复合水泥基材料，利用该前驱液对冻融环境的敏感性，能在冻融循环条件下原位形成三维网络状结构[12–14]，在水泥基材料内部起到缓冲、连接以及限制水分活动的作用。本工作中研究了含纤维素/PVA 溶液的净浆流动性，以及经冻融循环后复合材料的力学性能。采用热分析仪、场发射环境扫描电镜、压汞仪、X 射线计算机断层扫描分析了复合水泥基材料的微结构及其随温度变化特征。

1　实验

1.1　原材料

水泥：南京小野田 P·Ⅱ型 52.5 硅酸盐水泥，比表面积为 397 m^2/kg。聚合物材料：自制纤维素/PVA 水凝胶，为物理交联形成的凝胶结构。纤维素、聚乙烯醇、尿素、氢氧化钠等为分析纯。采用两种微晶纤维素，粒度分别为 20 μm、90 μm，均为白色微晶非纤维状粉末，颗粒呈坚硬棒状。聚乙烯醇的醇解度为 87.0%~89.0%，其 4%水溶液的黏度为 20.5～24.5 mPa·s (20 ℃)。

1.2　制备

1.2.1　纤维素/PVA 溶液制备　　以 NaOH、尿素为溶剂，制备纤维素溶液。配制 6% NaOH、4%尿素混合水溶液作为溶剂，分别将 20 μm 和 90 μm 的纤维素逐步添加并溶解在 NaOH/尿素溶液中，常温下搅拌 30 min，得到 2 种 4%纤维素溶液。将 PVA 溶解到上述 NaOH/尿素混合溶剂中，在 90 ℃的水浴条件下加热 1 h 溶解 PVA，PVA 溶解后冷却到室温，加入 NaOH/尿素溶液，得到 6% NaOH、4%尿素、4% PVA 的溶液[15]。分别将 2 种纤维素溶液与 PVA 溶液按照 3:1、1:1、1:3 的质量比进行混合得到 6 组纤维素/PVA 溶液，作为制备水凝胶前驱液。

1.2.2　纤维素/PVA 水凝胶的制备　　水凝胶的交联方式广义上可分为 2 种，即化学交联和物理交联。本试验所制备的纤维素/PVA 水凝胶通过物理交联的方式，利用冻融循环的外部环境刺激前驱液各组分发生交联。具体步骤为：将上述制备的纤维素/PVA 混合溶液在(–30±3) ℃冷冻 12 h，继而在(20±2) ℃室温解冻 2 h 作为 1 次循环，冻融循环 7 次后得到纤维素/PVA 水凝胶。

1.2.3　水凝胶复合水泥基材料的制备　　水泥净浆采用水灰比为 0.4，纤维素/PVA 溶液的掺量为水泥质量的 5%和 10%，聚合物溶液引入水分计入水灰比。用于 X-CT 测试的样品选用前驱液掺量为 10%，其他测试样品掺量为 5%，样品编号如表 1 所示。

表 1　掺纤维素/PVA 溶液的水泥净浆流动度

Table 1　Fluidity of hydrogel incorporated cement-based composite materials

Sample No.	Size of cellulose/μm	*m*(cellulose):*m*(PVA)	Fluidity/mm
R			245
I-1	20	3:1	270
I-2	20	1:1	280
I-3	20	1:3	265
II-1	90	3:1	255
II-2	90	1:1	270
II-3	90	1:3	260

m is mass.

成型搅拌过程中，先将水加入到水泥中，搅拌 30 s 后再倒入纤维素/PVA 溶液，继续进行搅拌，在(20±2) ℃的实验室环境下，覆膜、带模养护 24 h 后拆模。X-CT 测试的样品采用 ϕ15 mm×50 mm 的圆柱体。拆模后，对水泥基复合材料、基准样同样在冻融循环条件下进行养护：在(–30±3) ℃的环境中进行 12 h 的冷冻，然后在温度为(20±2) ℃的 $Ca(OH)_2$ 饱和溶液中解冻 12 h，1 次循环周期为 24 h。冻融循环次数为 20 次，性能测试时龄期为 21 d。

1.3　表征

1.3.1　水凝胶微观形貌　　选用日本日立公司

S–4800 型场发射环境扫描电子显微镜观察水凝胶，测试电压为 10.0 kV。将经冻融循环制备得到的水凝胶置于去离子水中，待水凝胶达溶胀平衡，采用冻干机冷冻干燥处理水凝胶。对截断面进行喷金处理，分析水凝胶的微观形貌。

1.3.2 浆体流动度 水泥浆体的流动度测试依据 GB/T 8077—2012，每 300 g 水泥用水量为 87 g，不同纤维素/PVA 溶液的掺量均为水泥质量的 5%，搅拌过程与 1.2.3 中一致。将搅拌好的浆体快速倒入截锥圆模具中，刮平上表面后，竖直提起截锥圆模具，待 30 s 时，测量浆体扩展最大直径及其垂直方向直径的平均值。

1.3.3 抗压强度 采用水泥胶砂强度试验机测试水凝胶复合水泥基材料试样的抗压强度值。试样拆模后，对样品进行 20 次冻融循环处理，在最后一次冷冻后将样品取出，在室温下解冻，待表面无水分后，进行力学性能测试。荷载加压速率为 (2 400±200) N/s，最终结果为 6 个试块平均值。

1.3.4 TG-DSC 待水凝胶复合水泥基材料经设定的 20 次冻融循环后，采用真空冻干机进行中止水化处理，在 2.0 Pa、–50 ℃条件下冷冻干燥 48 h，然后将样品粉磨至通过 200 目筛。将粉末置于氧化铝坩埚中，采用氮气作为保护气体，升温速率为 10 ℃/min，测试范围 30～1 000 ℃。

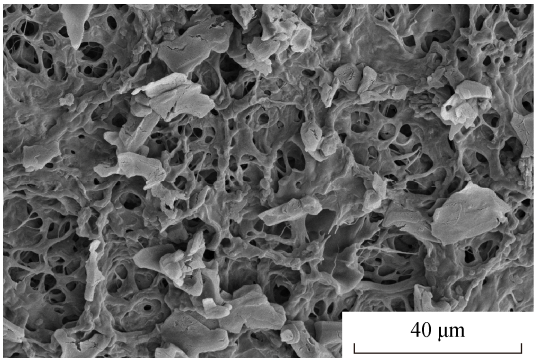
1.3.5 MIP 从水凝胶复合水泥基样品中心位置收集尺寸约为 3~5 mm 颗粒样品，并采用真空冻干机对样品中止水化。试验采用 Autopore IV 9500 压汞仪，施加压力范围为 3 kPa 到 414 MPa，汞与固相间的表面张力为 0.480 N/m，汞与孔壁之间接触角为 140°，根据 Washburn 公式可以测得孔径范围为 3.0 nm～400.0 μm。

1.3.6 X-CT 采用配有 2 000×2 000 像素高分辨率探测器的日本尼康 XTH255/320 LC，对复合水泥基材料的孔隙结构进行重构。测试过程中，X 射线源穿过 1 个 0.25 mm 厚的铜过滤器后通过样品，施加束流为 90 μA，加速电压为 120 kV。样品随样品台 360°旋转，探测器记录下不同时间和位置 X 射线信号的衰减。通过计算不同角度的 X 射线透射投影，可以得到材料内部的孔分布情况[16]。

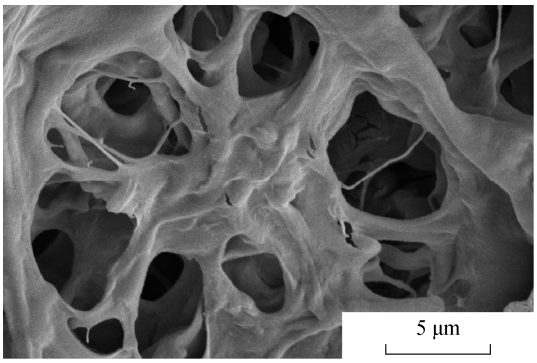
2 结果与讨论

2.1 水凝胶形貌特征

采用冷冻干燥处理可完整保持水凝胶内部结构，其形貌表征如图 1 所示。从图 1 可以观察到纤维素/PVA 溶液在经过冻融处理后交联形成了三维网络状的凝胶。网络结构由大量的大孔与小孔组成，其中的大孔是纤维素形成的骨架，而小孔是 PVA 在冻融循环过程中形成的紧密结构[15]。降温过程中，PVA 分子链逐渐被“冷冻”，分子链间相互作用机会增加，并且以氢键和 van der Waals 力紧密结合，在某一微区内的一些分子链段可以有序排列从而使分子链间结合更强。温度升高解冻后，结合处不再分开，在下一次冷冻过程中，新的分子链段紧密结合[17–19]，PVA 保证了水凝胶体系的强度与高弹性。



(a) *m*(90 μm cellulose):*m*(PVA)=1:1



(b) High magnification

图 1 纤维素/PVA 水凝胶截断面的形貌特征

Fig. 1 Morphology of cellulose/PVA hydrogel

2.2 纤维素/PVA 溶液对浆体流动性影响

将 6 组纤维素/PVA 溶液，按水泥质量的 5%掺入到净浆中，对浆体流动度的影响结果如表 1 所示。纤维素/PVA 溶液的掺入，整体上会增加水泥浆体的流动度。当质量比 *m*(纤维素):*m*(PVA)相同时，掺 20 μm 纤维素浆体的流动度要高于掺 90 μm 的浆体，说明细度会影响浆体的流动性，20 μm 纤维素对浆体的流动性改善更加明显。在 2 组不同细度纤维素的浆体中，当 *m*(纤维素):*m*(PVA)=1:1 时，流动度最高，表明纤维素与 PVA 的比例对流动度也有影响。

2.3　水凝胶复合水泥基材料力学性能

将纤维素/PVA 溶液掺入到水泥净浆中，由于水凝胶在冻融循环条件下形成，为了研究水凝胶对冻融环境下水泥基材料的影响效果，因此拆模后直接对试样进行冻融处理。进行冻融循环前的强度(1 d)如表 2 所示。由表 2 可知，冻融循环前各组试样的抗压强度值接近，水凝胶掺入未对早龄期抗压强度产生不利影响。由于试样开始冻融循环时，试样龄期仅为 1 d，所以在冻融循环过程中，水泥水化仍在进行，水泥石的强度将继续发展。试样经历 20 次冻融循环后的抗压强度结果如表 2 所示。可以看出，掺不同纤维素/PVA 溶液的复合材料的抗压强度均高于基准样。纤维素细度对强度影响存在差异，掺 20 μm 纤维素混合溶液对提高水泥基材料经冻融循环后的抗压强度效果更为明显。经冻融循环后，各组试的强度出现了显著差异。出现差异的原因主要是两方面：冻融循环造成结构破坏使水泥石强度降低；在水泥基材料中引入水凝胶，在冻融循环过程中保护了水泥基材料内部结构，维持了水泥石强度。

表 2　水凝胶复合水泥基材料抗压强度

Table 2　Compressive strength σ of hydrogel incorporated cementitious materials　　σ/MPa

Sample No.	Before freezing-thawing cycles	After freezing-thawing for 20 cycles
R	13.8	24.1
I-1	13.9	30.4
I-2	14.0	31.0
I-3	14.1	32.6
II-1	13.8	29.8
II-2	13.7	28.3
II-3	13.4	25.0

低温时，水凝胶形成过程具有的保水作用减少了浆体中自由水含量，缓解了冰胀破坏。经冻融循环 20 次后在水泥基材料内原位形成的水凝胶具有多尺度孔结构，生成的网状水凝胶优化了浆体内部结构，且原位生成的水凝胶可以起到缓冲结晶压力的作用。此外，解冻时水凝胶释放出部分水分维持水化继续进行，仍可进一步增强基体性能。因此，在水泥净浆中掺入纤维素/PVA 混合溶液，缓解了部分冻融导致损伤，与基准样相比，提高了样品的抗压强度。

2.4　水凝胶复合水泥基材料水化产物组成

低温环境对水泥的水化产物及水化进程有一定影响[20–21]，为了研究水泥硬化浆体内原位形成水凝胶对水化产物的影响，对经 20 次冻融循环的水凝胶复合水泥基材料进行 TG-DSC 分析，测试结果如图 2。DSC 曲线主要存在 3 个吸热峰：105 ℃左右的吸附水脱水和自由水蒸发的吸热峰，470 ℃左右 $Ca(OH)_2$ 受热分解失去结构水的吸热峰，740 ℃左右 $CaCO_3$ 受热分解的吸热峰。由于溶液掺量仅为 5%，因此在 TG-DSC 测试中未能检测到纤维素/PVA 分解峰。假设 $CaCO_3$ 均由 $Ca(OH)_2$ 碳化而来，可以通过 $Ca(OH)_2$、$CaCO_3$ 的质量损失率计算出试样中 $Ca(OH)_2$ 含量。根据式(1)计算出试样中 $Ca(OH)_2$ 含量。

$$A=\frac{37n}{9}+\frac{37m}{22} \tag{1}$$

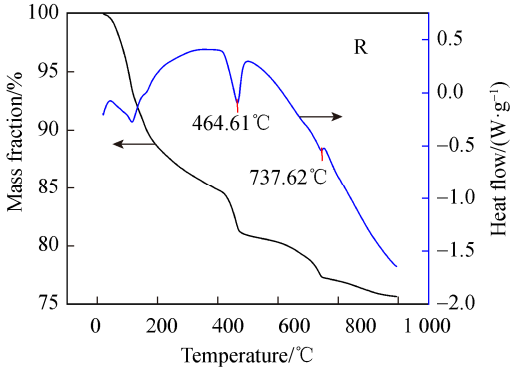
式中：A 为样品中 $Ca(OH)_2$ 的含量，%；n 为样品在 TG-DSC 测试中 $Ca(OH)_2$ 的质量损失率，%；m 为样品在 TG-DSC 测试中 $CaCO_3$ 的质量损失率，%。

计算结果显示，各组试样中氢氧化钙的含量相差较小，绝对值小于 1%。上述结果表明纤维素/PVA 溶液及其构成并未显著影响硅酸盐水泥的水化，改变 m(cellulose):m(PVA)也并未改变水化产物种类及含量。

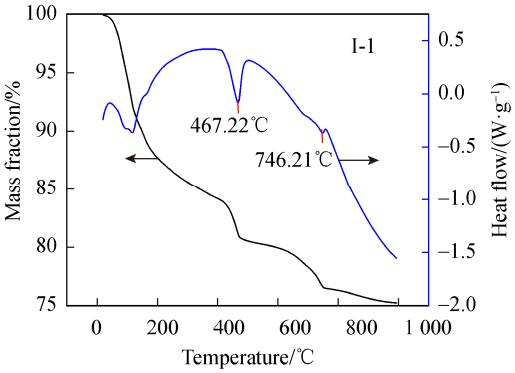
2.5　水凝胶复合水泥基材料孔结构

图 3、图 4 为经过 20 次冻融循环制备水凝胶复合水泥基材料的孔隙分布结果。由图 3 可知，水凝胶复合水泥基材料的累计孔体积高于基准样。图 3a 中，总孔体积与 PVA 含量成反比，随着 PVA 百分比增加，总孔体积降低，而在图 3b 中没有观察到明显规律。由图 4 可知，掺纤维素/PVA 混合溶液并未影响孔径分布总体规律，均表现在 10~100 nm 范围的孔含量占比最大。水凝胶的存在导致总体孔隙率提高主要是由于小孔含量增加，大于 100 nm 孔含量并未出现明显变化。

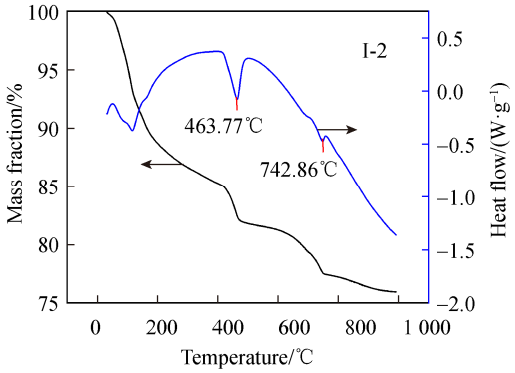
前期研究表明，封闭而均匀的孔对提高混凝土的抗冻性是有利的[22]，截面面积小于 0.05 mm^2 的孔增加有助于提高混凝土抗冻性[23]，而孔隙率增加往往会导致强度降低[24]。在本实验中，将试样的孔隙率与抗压强度联系发现，经冻融循环作用后形成的孔隙率与强度之间并未表现负相关性。空白样的抗压强度和总孔体积均低于水凝胶复合水泥基材料，而在 I 组与 II 组中，水凝胶复合水泥基材料的抗压强度与总孔体积成反比，特别是在 I 组中，抗压强度随着 PVA 掺量增加而增大，总孔体积随着 PVA 增加有所下降。



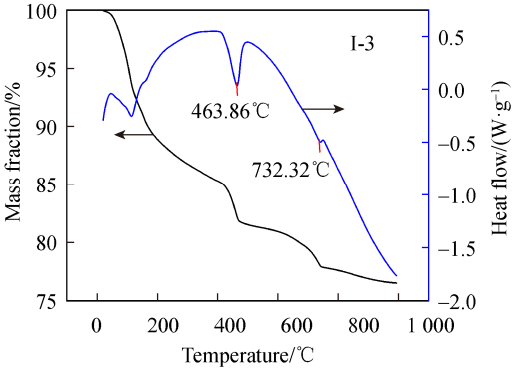
(a) Blank sample



(b) With *m*(20 μm cellulose):*m*(PVA)=3:1



(c) With *m*(20 μm cellulose):*m*(PVA)=1:1

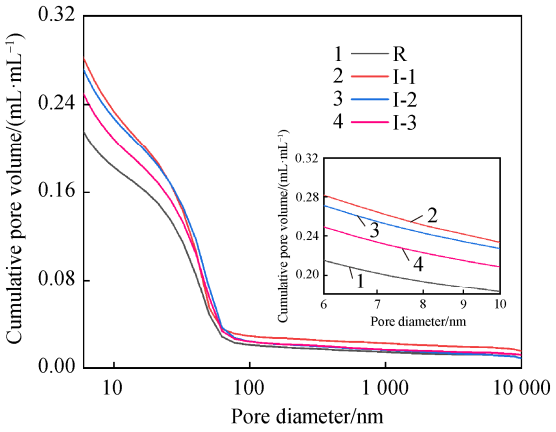


(d) With *m*(20 μm cellulose):*m*(PVA)=1:3

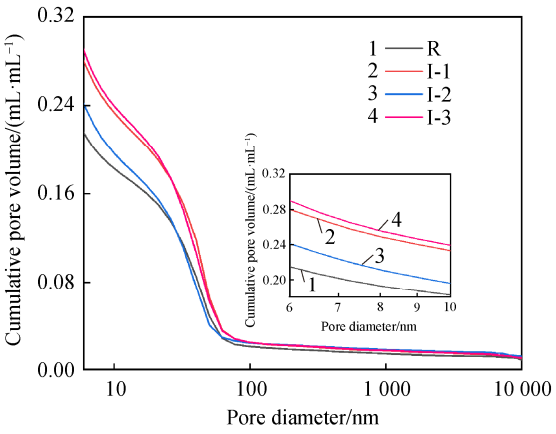
Notes: After freezing-thawing for 20 cycles.

图 2 不同纤维素/PVA 溶液制备水泥基复合材料水化产物的 TG-DSC 分析

Fig. 2 TG-DSC curves of hydrogel incorporated cement-based composites



(a) With 20 μm cellulose/PVA



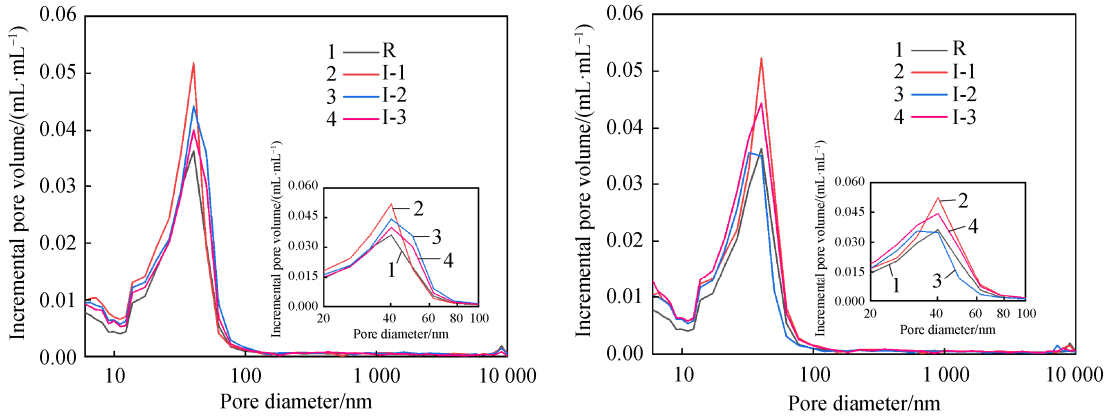
(b) With 90 μm cellulose/PVA

Notes: After freezing-thawing for 20 cycles.

图 3 水凝胶复合水泥基材料累计孔体积分布曲线

Fig. 3 Cumulative pore volume curves of hydrogel incorporated cement-based composites

针对混凝土冻融破坏机理目前主要存在 2 种假说：一是水结冰造成了静水压力[25]；二是冻结区与未结冰部分表面蒸气压差异引起的渗透压[26]。二者导致了混凝土的冻融破坏。此外，在液态水与冰晶建立新的平衡过程中，结晶可能会导致混凝土破坏[27]。在氯盐溶液中发生冻融时，混凝土的冻融破坏尤为严重[28–30]。特别是当混凝土处于水饱和状态时，由冰晶引起的应力可能是低温冻害的主要原因[31–32]。由此看来，自由水的迁移是造成混凝土冻害关键。将纤维素/PVA 溶液引入水泥基材料具有减缓冻融破坏的潜力：当复合材料经历冻融循环作用时，一方面利用水凝胶低温时在其内部保留一部分水分，减少毛细孔隙中的自由水，限制水的流动，水的迁移带来的压力由此减少；另外在水泥基材料中原位生成的水凝胶具有多尺度孔结构特征，可以缓解结晶压力对水泥基材料的破坏。



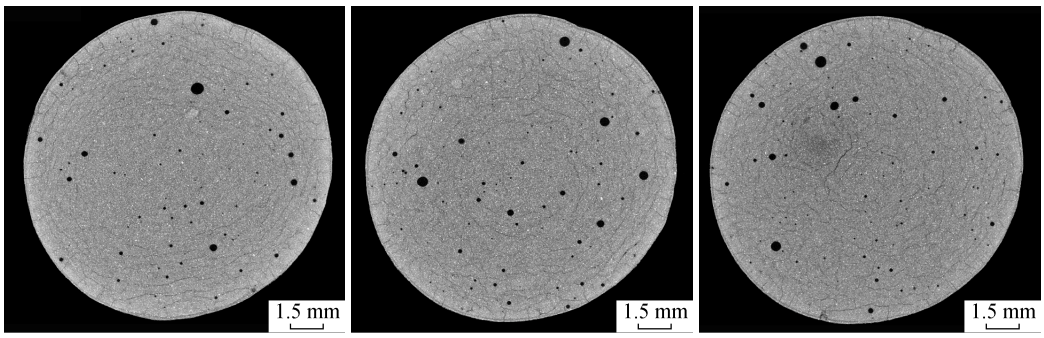
(a) With 20 μm cellulose/PVA　　(b) With 90 μm cellulose/PVA

图 4　水凝胶复合水泥基材料孔径分布曲线

Fig. 4　Pore size distribution curve of hydrogel incorporated cement-based composites

图 5、图 6 给出了经冻融循环作用后，采用 X-CT 获得基准样以及掺加 10%纤维素与 PVA 溶液质量比 *m*(20 μm cellulose):*m*(PVA)=1:1 混合溶液，在距离成型面不同深度处的孔及裂缝深度分布情况。与掺 10%纤维素/PVA 溶液的 I-2 相比，基准样 R 中出现的大孔概率增加，而引入水凝胶的复合水泥基材料中的孔隙率则明显增大，但大孔的数量并未明显增多。这与 MIP 的分析结果相一致。

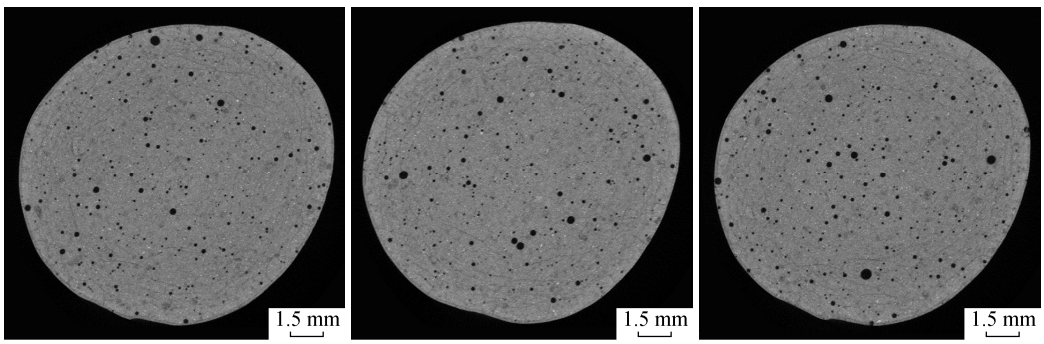
如图 5 所示，未掺纤维素/PVA 溶液的水泥净浆经 20 次冻融循环后，内部出现了相互连通的裂纹，并且距离成型面越近，开裂情况越严重(图 5c 所示)。而掺 10%纤维素/PVA 溶液的复合水泥基材料中(图 6)，出现的损伤裂纹并未相互连接，裂纹集中出现在距离外边缘 1.5～3.0 mm 的范围内，且距成型面不同深度处损伤情况相近。纤维素/PVA 溶液的引入在冻融循环作用下起到固水作用，减少了冰晶生长带来的结晶压进而起到缓解损伤、保持水泥基材料强度的作用。



(a) 10 mm　　(b) 5 mm　　(c) 2 mm

图 5　距成型面不同深度处的 X-CT 二维断面图(基准样)

Fig. 5　2D X-CT sectional images obtained at different depths away from molding surface (R)



(a) 10 mm　　(b) 5 mm　　(c) 2 mm

图 6　距成型面不同深度处的 X-CT 二维断面图(I-2)

Fig. 6　2D X-CT sectional images obtained at different depths away from molding surface (I-2)

3 结论

纤维素/PVA 溶液对浆体的工作性能有影响，加入纤维素/PVA 溶液后，水泥浆体流动性增加。*m*(cellulose):*m*(PVA)对流动性有影响，*m*(cellulose):*m*(PVA)=1:1 时流动性最佳。纤维素/PVA 混合溶液经冻融循环后可交联形成具有三维网络状结构的水凝胶，并有固水特性、一定的强度和弹性，对自由水造成的冻融破坏有减少和缓冲的潜在益处。当纤维素/PVA 溶液掺量为 5%时，对水泥浆体在冻融环境中的强度保留效果明显，且纤维素细度对提高效果具有一定影响。冻融循环作用下，纤维素/PVA 溶液可在硬化体中原位生成水凝胶，尽管引起了硬化浆体孔隙率的增加，但主要由孔径小于 100 nm 的小孔增加导致。

参考文献:

[1] 胡丹宁, 孙亚飞, 陶磊, 等. 具有环境响应性的纤维素基水凝胶[J]. 高分子学报, 2020, 51(8): 880–889.
HU Danning, SUN Yafei, TAO Lei, et al. Acta Polym Sin(in Chinese), 2020, 51(8): 880–889.

[2] 范治平, 程萍, 张德蒙, 等. 天然高分子基刺激响应性智能水凝胶研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(21): 21012–21025.
FAN Zhiping, CHENG Ping, ZHANG Demeng, et al. Mater Rep(in Chinese), 2020, 34(21): 21012–21025.

[3] RASIB S.Z.M, AHMAD Z, KHAN A, et al. Synthesis and evaluation on pH-and temperature-responsive chitosan-p(MAA-co-NIPAM) hydrogels[J]. Int J Biol Macromol, 2017: 367.

[4] KHAN M, LO I M C A holistic review of hydrogel applications in the adsorptive removal of aqueous pollutants: Recent progress, challenges, and perspectives[J]. Water Res, 2016, 106: 259–271.

[5] 黄铂扬, 林松柏, 张弦, 等. 多重响应性P(AAEA-co-DMAA)水凝胶的合成及其性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(2): 38–42+67.
HUANG Boyang, LIN Songbai, ZHANG Xian, et al. Mater Rep(in Chinese), 2010, 24(2): 38–42+67.

[6] 吴宝意, 徐亚文, 乐晓霞, 等. 基于动态硼酸酯键的水凝胶的模块化组装和智能形变[J]. 高分子学报, 2019, 50(5): 496–504.
WU Baoyi, XU Yawen, LE Xiaoxia, et al. Acta Polym Sin(in Chinese), 2019, 50(5): 496–504.

[7] 郑云华, 刘根起, 程永清, 等. 聚乙烯醇磷酸酯水凝胶电刺激响应行为的研究[J]. 高分子学报, 2009, 9: 922–928.
ZHENG Yunhua, LIU Genqi, CHENG Yongqing, et al. Acta Polym Sin(in Chinese), 2009, 9: 922–928.

[8] WANG Z J, WU J Y, ZHAO P, et al. Improving cracking resistance of cement mortar by thermo-sensitive poly N-isopropyl acrylamide (PNIPAM) gels[J]. J Clean Prod, 2018, 176: 1292–1303.

[9] 王振军, 吴佳育, 白敏, 等. 掺温敏凝胶水泥砂浆的抗冻融性能[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3613–3616+3627.
WANG Zhenjun, WU Jiayu, BAI Min, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(11): 3613–3616+3627.

[10] 徐安花, 吴佳育, 关博文, 等. PNIPAm水凝胶对水泥砂浆性能的影响[J]. 中国公路学报, 2017, 30(4): 16–23.
XU Anhua, WU Jiayu, GUAN Bowen, et al. Chin J Highw Transport(in Chinese), 2017, 30(4), 16–23.

[11] HU M, GUO J, DU J, et al. Development of Ca(2+)-based, ion-responsive superabsorbent hydrogel for cement applications: Self-healing and compressive strength[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 538: 397–403.

[12] KUMAR A, MISHRA R, REINWALD Y, et al. Cryogels: Freezing unveiled by thawing[J]. Mater Today, 13(11): 42–44.

[13] 徐朝阳, 李健昱, 石小梅, 等. 聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 708–713.
XU Chaoyang, LI Jianyu, SHI Xiaomei, et al. Acta Mater Compos Sin(in Chinese), 2017, 34(4): 708–713.

[14] 黄光琳, 冯丁雨. 低温聚乙烯醇(PVA)水凝胶结构的初步研究[J]. 高分子学报, 1992, 1(3): 316–320.
HUANG Guanglin, FENG Dingyu. Acta Polym Sin(in Chinese), 1992, 1(3): 316–320.

[15] 常春雨, 张俐娜. 新型纤维素、甲壳素水凝胶的构建、结构和性能[M]. 北京: 知识产权出版社, 2015: 20–60.

[16] PENG Y, ZHAO G, QI Y, et al. In-situ assessment of the water-penetration resistance of polymer modified cement mortars by μ-XCT, SEM and EDS[J]. Cem Concr Compos, 2020, 114: 103821.

[17] HASSAM C. M., PEPPAS N. A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods[J]. Adv Poly Sci, 2000, 153: 38–45.

[18] CHANG C, LUE A, ZHANG L. Effects of crosslinking methods on structure and properties of cellulose/PVA hydrogels[J]. Macromol Chem Phys, 2008, 209(12): 1266–1273.

[19] OU K, DONG X, QIN C, et al. Properties and toughening mechanisms of PVA/PAM double-network hydrogels prepared by freeze-thawing and anneal-swelling[J]. Mater Sci Eng, 2017, 77: 1017–1026.

[20] 王培铭, 徐玲琳, 张国防. 0～20℃养护下硅酸盐水泥水化时钙矾石的生成及转变[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(5): 646–650.
WANG Peiming, XU Linglin, ZHANG Guofang. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(5): 646–650.

[21] 王培铭, 李楠, 徐玲琳, 等. 低温养护下硫铝酸盐水泥的水化进程及强度发展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 242–248.
WANG Peiming, LI Nan, XU Linglin, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 242–248.

[22] 常远, 史才军, 杨楠, 等. 磷酸镁水泥基材料耐久性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 486–493.
CHANG Yuan, SHI Caijun, YANG Nan, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(4): 486–493.

[23] LIU Runqing, OUYANG Peng, YANG Yuanquan, et al. Relationship between freeze-thaw resistance and air-void characteristics of foam concrete with hydrogen peroxide as foaming agent [J](Eng). J Chin Ceram Soc, 2014, 42(8): 1055–1063+1069.

[24] 贾金青, 胡玉龙, 王东来, 等. 混凝土抗压强度与孔隙率关系的研究[J]. 混凝土, 2015(10): 56–59+63.
JIA Jinqing, HU Yulong, WANG Donglai, et al. Concrete(in Chinese), 2015(10): 56–59+63.

[25] POWERS T C. Freezing effects in concrete[J]. Durability Concr, 1975(1): 1–11.

[26] POWERS T C, HELMUTH R A. Theory of volume vhanges in hardened portland cement paste during freezing[J]. Proc Highway Res Board, 1953: 285–297.

[27] BEAUDOIN J J, MACINNS C. The mechanism of frost damage in hardened cement paste[J]. Cem Concr Res, 1974, 4(2): 139–147.

[28] 慕儒, 缪昌文, 刘加平, 等. 氯化钠、硫酸钠溶液对混凝土抗冻性的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2001 (6): 523–529.
MU Ru, MIAO Changwen, LIU Jiaping, et al. J Chin Ceram Soc, 2001 (6): 523–529.

[29] 张菊, 刘曙光, 闫长旺, 等. 氯盐环境对PVA纤维增强水泥基复合材料抗冻性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 766–771.
ZHANG Ju, LIU Shuguang, YAN Changwang, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(6): 766–771.

[30] ZHANG P, WITTMAN F H, VOGEL M, et al. Influence of freeze-thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 60–67.

[31] SCHERER G W, VALENZA J. Mechanisms of frost damage[J]. Mater Sci Concr, 2005, 7(1): 209–246.

[32] 蒋正武, 邓子龙, 李文婷, 等. 超低温冻融循环对砂浆性能的影响(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 596-600.
JIANG Zhengwu, DENG Zilong, LI Wenting, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(5): 596–600.