

原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能的影响及机理

冯 攀¹, 刘钊龙¹, 邵丽静¹, 王 伟^{2,3}, 洪锦祥^{2,3}, 缪昌文^{1,2}

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189;

2. 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 210008; 3. 江苏苏博特新材料股份有限公司, 南京 211103)

摘 要: 为了实现 3D 打印砂浆力学性能的提升, 选用丙烯酰胺为单体, 以原位聚合的方式在 3D 打印砂浆中生成聚丙烯酰胺网络, 探究原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能的影响, 并通过 Fourier 变换红外光谱、扫描电子显微镜、压汞仪测试和 X 射线计算机断层成像等手段对其影响机理进行探究。结果表明: AM 原位聚合体系可以提高 3D 打印砂浆的流动性, 减少宏观缺陷的产生, 提高打印质量。AM 单体聚合后会形成有机网络与水泥水化产物相互交错连接形成的“刚-柔”复合网络结构。这种结构极大的增强了 3D 打印试件的抗折强度和界面粘接强度, 最高可使其 28 d 抗折强度提高 52.4%, 28 d 相对界面粘接强度提高 78.1%。

关键词: 3D 打印砂浆; 原位聚合; 丙烯酰胺; 力学性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1093-11

网络出版时间: 2023-03-29



Effects of *in-situ* Polymerization on Mechanical Properties of 3D Printing Mortars and Its Mechanism

FENG Pan¹, LIU Zhaolong¹, SHAO Lijing¹, WANG Wei^{2,3}, HONG Jinxiang^{2,3}, MIAO Changwen^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Nanjing 211189, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China;

3. Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China)

Abstract: Acrylamide was selected as a monomer to generate polyacrylamide network in 3D printing mortars *via in-situ* polymerization, and the effect of *in-situ* polymerization on the mechanical properties of 3D printing mortars was investigated. The influence mechanism was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, mercury intrusion porosimetry, and X-ray computed tomography. The results show that the *in-situ* polymerization of AM can enhance the fluidity of 3D printing mortars, reduce the generation of macroscopic defects, and improve the printing quality. After AM monomers are polymerized, a “rigid-flexible” composite network structure is formed, in which the organic network and the cement hydration products are intertwined. This structure greatly enhances the flexural strength and relative bonding strength of the 3D printed specimen. The 28 d flexural strength and the relative interfacial bonding strength can be increased by 52.4% and 78.1%, respectively.

Keywords: 3D printing mortar; *in-situ* polymerization; acrylamide; mechanical properties

随着建筑施工技术信息化和智能化的发展, 3D 打印混凝土(3DPC)以其巨大的发展潜力和广阔应用前景得到了研究者的广泛研究。与传统混凝土

施工相比, 3DPC 的施工有着无需构筑模板、劳动力需求低、施工效率高、对环境破坏小等优点^[1], 特别是在设计个性化、结构造型复杂的建筑施工过程

收稿日期: 2022-09-13。 修订日期: 2022-10-06。

基金项目: 国家自然科学基金(51890904, 52122802, 52078126); 江苏省创新支撑计划(BZ2022036)。

第一作者: 冯 攀(1988—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 缪昌文(1957—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-09-13. Revised date: 2022-10-06.

First author: FENG Pan (1988—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: pan.feng@seu.edu.cn

Correspondent author: MIAO Changwen (1957—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mcw@cnjsjk.cn

中, 3DPC 有着传统浇筑混凝土无法比拟的优势^[2]。

然而, 由于 3DPC 由于采用层层堆叠的无模具制备工艺, 无法插捣振动进行进一步的压实, 这使得打印层之间易形成小的线性空隙缺陷, 使得 3DPC 力学性能下降并表现出各向异性行为^[3–4]。另外, 已打印条带上表面的水分容易蒸发, 使得打印层表面骨料失去浆膜包裹, 导致打印层之间孔隙率提高, 粘界面粘接强度降低, 成为整体结构的薄弱处, 受力时更容易最先发生破坏^[5–6], 并进一步对 3D 打印构件的整体结构性能造成影响, 因此对 3D 打印水泥基材料的层间结合强度进行评价非常必要。

目前, 聚合物在水泥基材料中的原位聚合常被用于提高水泥基材料的韧性。原位聚合是将聚合物单体和引发剂与水泥基材料直接混合, 使其在水泥水化的过程中, 同步发生聚合反应形成均匀的聚合物网络。Liang 等^[7]研究发现, 掺量为水泥质量的 1%且分散良好的丙烯酰胺(AM)单体, 通过原位聚合使水泥复合材料的抗折强度从 8.5 MPa 提高到 25.7 MPa, 同时保持其抗压强度基本不变。Liu 等^[8]发现, 随着 AM 单体掺量的增加, 砂浆试件的抗折强度先升高后降低, 当单体掺量为水泥质量的 5% 时, 抗折强度最高。相较于向水泥基材料中直接加

入高分子聚合物, 原位聚合可以促进单体分子在凝胶体系中的均匀分布, 形成连续的网络结构并填充孔隙, 降低孔隙率, 提高基体的密实程度, 在提高 3DPC 力学性能方面具有较大潜力。

本工作采用 AM 作为单体, 过硫酸钾(KPS)作为引发剂, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 通过对 3D 打印砂浆构件的抗压强度、抗折强度、界面粘接强度的测试, 探究原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能的影响规律, 并通过 Fourier 变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、压汞仪测试(MIP)和 X 射线计算机断层成像(X-CT)等微观表征手段对 3D 打印砂浆微观结构进行表征, 以揭示原位聚合增强 3DPC 力学性能的机理。

1 实验

1.1 原材料及配合比

所用基准水泥(P.I 42.5 级)和硅灰化学成分如表 1 所示。所用 ISO 标准砂由厦门艾思欧标准砂有限公司生产, 各项指标符合 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》要求。原位聚合体系中 AM、MBA 为 Aladdin 生产, KPS 由 General-reagent 生产。实验配合比如表 2 所示。

表 1 基准水泥和硅灰的化学组成

Table 1 Chemical compositions of reference cement and silica fume

w/%

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Cement	65.74	22.35	4.61	3.62	2.08	0.87	0.51	0.32
Silica fume	1.84	95.38		0.61	0.26	0.85	0.16	

w is mass fraction.

表 2 砂浆配合比

Table 2 Mix proportion of mortar

m/g

Samples	Cement	Silica fume	Sand	Water	Acrylamide	Potassium persulfate	Methylene bisacrylamide
OPC	950	50	2 000	350			
P1-I10	950	50	2 000	350	10	1	0.5
P1-I20	950	50	2 000	350	10	2	0.5
P3-I10	950	50	2 000	350	30	1	1.5
P3-I20	950	50	2 000	350	30	2	1.5
P5-I10	950	50	2 000	350	50	1	2.5
P5-I20	950	50	2 000	350	50	2	2.5

m is mass.

1.2 砂浆 3D 打印成型

首先向搅拌锅内依次加入称量好的标准砂、硅灰、水泥低速干搅 2 min, 并在此期间将所需的 AM、MBA 和 KPS 溶解在水中并混合均匀并快速搅拌。待干拌时间结束后, 将搅拌好的溶液加入搅拌锅中, 低速慢搅 1 min, 最后快搅 1.5 min, 完成搅拌。

所有组别 3D 打印关键参数均保持一致, 其中打印喷嘴直径为 20 mm, 挤出速率为 0.6 r/s, 打印速率为 5.0 cm/s, 打印层高为 20 mm。随后按不同组别测试所用模型导入系统进行打印。

1.3 性能测试

1.3.1 流动度测试 根据 GB/T 2419—2005《水

泥胶砂流动度试验方法》，对搅拌完成后的不同组别样品进行跳桌测试，每组测试结果取浆体摊开最大直径和与之垂直方向直径的平均值，各组别流动度值结果取 3 次测试的平均值。

1.3.2 抗压抗折强度 对于抗压抗折强度，打印模型为 260 mm×180 mm×40 mm 的长方体，打印完成后放在 $t=(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度为 $(50\pm 2)\%$ 的环境中自然养护 3 d。在养护结束后，从试件中切割出 40 mm×40 mm×160 mm 试件 6 块，放回相同环境下

继续自然养护，分别用于 7 d 和 28 d 龄期的抗压抗折测试。抗压抗折强度测试方法参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》进行。

1.3.3 界面粘接强度 对于粘接强度，本次实验选择直接打印出 200 mm 的单条带两层，并沿垂直打印方向切出长为 30 mm 的试件 6 块用于粘接强度测试。具体切割示意图如图 1 所示。粘接强度测试试件的养护条件与抗压抗折强度试件相同。

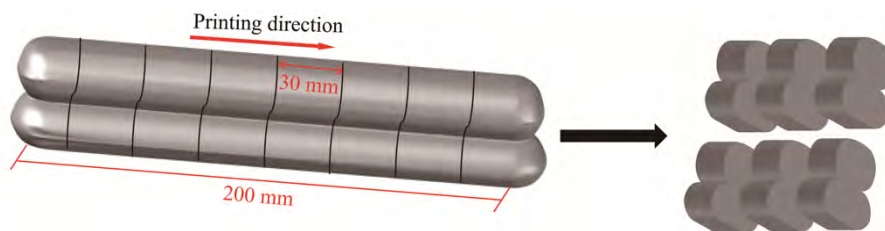


图 1 粘接强度试件成型切割方法

Fig. 1 Cutting of specimens for interlayer bonding strength test

对于 3D 打印混凝土的粘接强度目前并没有形成测试标准，结合文献有关内容^[9]，本次实验采用劈拉的方式测试并以劈开试件的荷载相对于 7 d 的 OPC 组试样的劈拉破坏荷载的比值反应界面的粘接强度，即相对粘接强度。实验中使用的试件由同实验条件下打印出的两层条带切割成 30 mm 厚的试块，所用施加荷载的钢筋直径为 4 mm，加载速率为 50 N/s，直至试样被劈裂。按式(1)计算得到 3D 打印砂浆试件的相对粘接强度。最终结果为 6 个试件强度的平均值，结果精确到 1%。

$$R_b = \frac{F_b}{F_{b0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： R_b 为相对粘接强度(%)； F_b 为试样的劈拉破坏荷载(N)； F_{b0} 为 7 d OPC 组试样的劈拉破坏荷载(N)。

1.3.4 水化产物与微观结构分析 使用美国 Thermo Scientific 公司的 Nicolet iS10 型 FTIR 仪探究原位聚合 AM 对 3D 打印砂浆水化产物的影响以及 AM 与水化产物间的相互作用机制，扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。样品为相应龄期水泥块异丙醇浸泡终止水化后过 200 目筛获得的粉末。压片时所用 KBr 和测试粉末的质量比为 50:1。

使用 Quanta 3DFEG 场发射环境 SEM 对 3D 打印砂浆和原位形成的 AM 复合产物的微观形貌进行表征，其放大倍数可达 40 000 倍。样品为破碎后经

异丙醇浸泡终止水化的块状样品，经喷金处理后即可观察。

使用 Micromeritics 公司生产的 Auto Pore IV 9520 型 MIP 仪探究原位聚合 AM 对 3D 打印砂浆孔结构的影响，使用的样品是龄期 28 d 终止水化干燥后的块状样品，样品尺寸为 5 mm×5 mm×5 mm。

使用德国 YXLON 生产的 Y.CT PRECISION S 型 X-CT 仪表征含有原位聚合 AM 的 3D 打印砂浆孔结构的分布。测试前需要连续堆叠打印 5 层长 100 mm 的打印条带，并在 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的环境下养护 28 d。测试时，从中部切取 20 mm×20 mm×40 mm 的长方体试块用于 X-CT 测试。

2 结果与讨论

2.1 原位聚合对 3D 打印砂浆流动性的影响

使用跳桌法对所有组别的 5、15、25 min 流动度进行测试，结果汇总如图 2 所示。

由图 2 可见，与空白组相比，AM 的掺入能够提高水泥砂浆的流动度，且流动度随着掺量的增加而增加，这与 Yin 等^[12]的结果一致。P5-I10 组的初始流动度为 186 mm 相较于 OPC 组的 154 mm 提升了 20.7%。加入 AM 后流动度的增大是由于加入的 AM 已经进行了部分的聚合，形成了短链聚丙烯酰胺(PAM)，其分子链上的酰胺基团在碱性环境^[7]中易于水解成 $-\text{COO}^-$ ，通过与水泥颗粒表面的 Ca^{2+} 络合，吸附在水泥颗粒表面^[10-11]上，产生带负电荷的

颗粒, 依靠其静电排斥作用^[12–13], 使得水泥颗粒分散开, 释放絮凝结构中的水分, 增加砂浆的流动性。

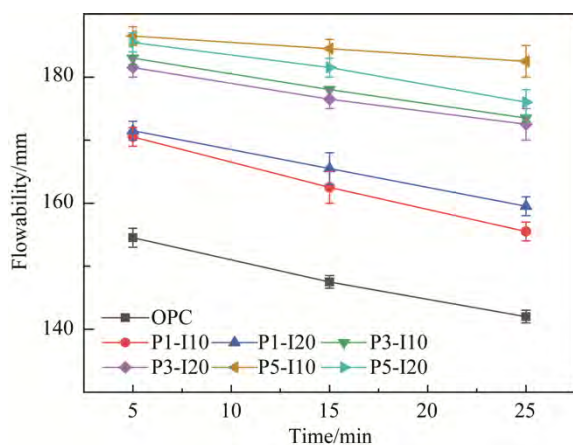


图2 原位聚合对3D打印砂浆流动性的影响

Fig. 2 Effect of *in-situ* polymerization on the fluidity of 3D printing mortars

随着AM掺量的增加, 3D打印砂浆流动性损失随之减小, P5-I10组25 min范围内砂浆的流动性损失从OPC组的8.1%下降到2.1%。这是因为吸附到水泥颗粒表面的短链PAM互相交联, 形成膜状结构包裹住水泥颗粒, 抑制了水泥的进一步水化, 使其表面水化产物生成缓慢, 流动度损失降低^[14]。这种流动性保持的特性使其打印的开放时间和打印质量的稳定性都有较大的提升, 无论在泵送还是在实际打印的过程中都具有明显的优势。

另外, 当AM掺量相同时, KPS的掺量对打印砂浆的初始流动度的影响相对较小, 且规律性不明显。当AM掺量为5%时, P5-I20组在加水后25 min时出现流动度显著下降的现象, 这是因为AM不断聚合形成的PAM网络包裹住水泥颗粒并吸收了浆体中的自由水, 使得其流动度显著下降。

2.2 原位聚合对3D打印砂浆力学性能的影响

2.2.1 抗压强度 不同AM和KPS掺量的3D打印砂浆试件7 d和28 d抗压强度结果如图3所示。

整体上来看, 3D打印试件的抗压强度随着AM掺量增加呈现出略微下降的趋势, 随KPS掺量变化规律不明显。龄期为7 d的试件抗压强度在AM掺量不超过1%时, 抗压强度下降较小, 最低抗压强度为51.0 MPa, 下降幅度约为4.4%; 当AM掺量超过1%后, 抗压强度下降幅度明显增大, 最低抗压强度为44.5 MPa, 最大下降幅度为17.0%。这是因为AM具有一定的减缓水化作用, AM分子中的酰胺基团会和钙离子络合, 吸附到水泥颗粒表面, 并且其原

位聚合形成的网状结构包也裹住了水泥颗粒, 减缓了水泥的水化, 使得其强度增长降低^[7, 15–16]。

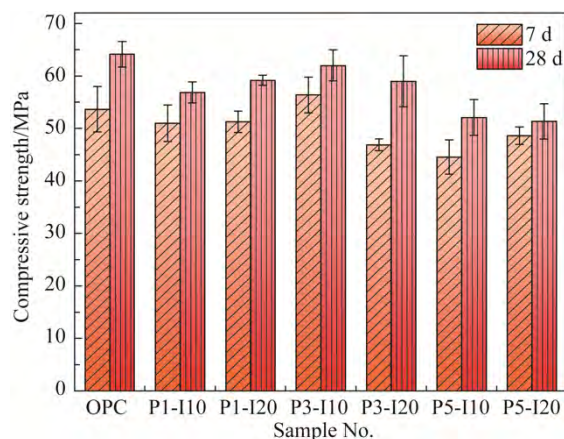


图3 原位聚合对3D打印砂浆抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of *in-situ* polymerization on the compressive strength of 3D printing mortars

龄期为28 d的试件抗压强度在AM掺量不超过3% (质量分数) 时, 抗压强度下降较小, 最低抗压强度为56.8 MPa, 下降幅度约为11.4%; 当AM掺量超过3%后, 抗压强度下降幅度明显增大, 最低抗压强度为51.3 MPa, 最大下降幅度为20.0%。这是因为当AM掺量较高时, 原位聚合后形成的有机网络在局部区域发生团聚, 形成较大缺陷, 导致抗压强度下降^[7, 15]。另外, AM具有一定的引气作用^[17], 随着AM掺量增多, 引入的粗孔数量增加, 抗压强度下降。

2.2.2 抗折强度 不同AM和KPS掺量的3D打印试件7 d和28 d抗折强度结果如图4所示。

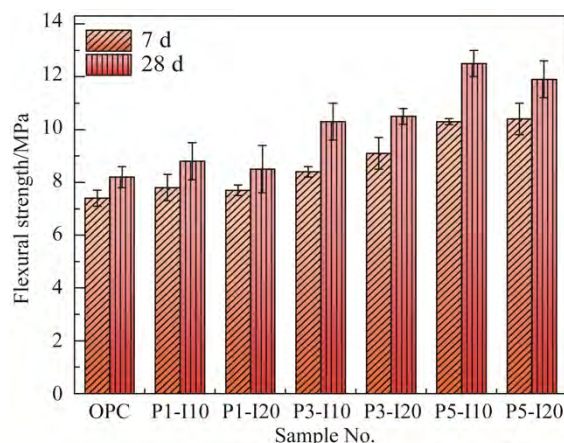


图4 原位聚合对3D打印砂浆抗折强度的影响

Fig. 4 Effect of *in-situ* polymerization on the flexural strength of 3D printing mortars

由图4可见, 随着AM掺量的增加, 试件的抗折强度呈现出明显的上升趋势。以KPS掺量10%为例, 当AM掺量从0增加至5%时, 7 d抗折强度从

7.4 MPa 增加至 10.3 MPa, 增长幅度为 39.1%; 28 d 抗折强度由 8.2 MPa 增加至 12.5 MPa, 增长幅度达到 52.4%。3D 打印试件抗折强度的较大提升一方面来自于 AM 原位聚合形成的有机网络和水泥水化产物复合形成的双网结构, 耗散了裂缝延伸的能量, 使得裂缝难以扩展形成宏观裂纹^[18]。另一方面, AM 的加入改善了 3D 打印砂浆的流动性, 在没有插捣、振动的情况下, 使得打印试件出现较大空隙缺陷的可能性降低, 开裂风险降低。

同时, 实验结果还显示 KPS 掺量对 3D 打印砂浆试件抗折强度影响不大, 影响规律并不明显。为了判断 AM 掺量和 KPS 掺量对抗折强度影响的相对大小, 使用多元线性拟合的方法加以说明。考虑到 AM 掺量, KPS 掺量以及抗折强度取值区间和量纲并不相同, 故需对其归一化后再进行线性拟合, 如式(2)~式(5)所示, 计算结果如表 3 所示。

$$\sigma_{f, \text{std}} = a w(\text{AM})_{\text{std}} + b w(\text{KPS})_{\text{std}} + c \quad (2)$$

$$\sigma_{f, \text{std}} = \frac{\sigma_{f, t} - \text{Min}(\sigma_{f, t})}{\text{Max}(\sigma_{f, t})} \quad (3)$$

$$w(\text{AM})_{\text{std}} = \frac{w(\text{AM})_t}{\text{Max}[w(\text{AM})_t]} \quad (4)$$

$$w(\text{KPS})_{\text{std}} = \frac{w(\text{KPS})_t}{\text{Max}[w(\text{KPS})_t]} \quad (5)$$

式中: $\sigma_{f, \text{std}}$ 为某龄期各组别抗折强度归一化处理后的值, 1; $w(\text{AM})_{\text{std}}$ 为某龄期各组别 AM 掺量归一化处理后的值, 1; $w(\text{KPS})_{\text{std}}$ 为某龄期各组别 KPS 掺量归一化处理后的值, 1; $\sigma_{f, t}$ 为某龄期各组组试样的抗折强度(MPa); $w(\text{AM})_t$ 为某龄期各组组试样的丙烯酸胺掺量(%); $w(\text{KPS})_t$ 为某龄期各组组试样的过硫酸钾掺量(%); a 、 b 、 c 为拟合系数。

表 3 3D 打印砂浆抗折强度多元线性拟合结果

Table 3 Multivariate linear fitting results of flexural strength for 3D printing mortars

Age	a	b	c	R^2	p
7 d	1.529	0.115	-0.649	0.976	0.001
28 d	1.516	0.079	-0.497	0.980	0

Note: a , b , and c are fit coefficient; R^2 is relative coefficient; p is probability for rejecting the model.

由表 3 可知, 无论是 7 d 还是 28 d 的拟合结果, a 值都要比 b 值大 1 个数量级, 这也说明了在现有的掺量取值区间内, AM 掺量对 3D 打印砂浆抗折强度的影响要远大于 KPS 的影响。相关性系数 R^2 都接近于 1, 说明自变量和因变量之间相关性很好, F 统计量(Joint hypotheses test)的 p 值接近于 0 说明模型的可靠性很高。这也说明了当 KPS 与 AM 的质量比在 0.1%~0.2% 时, 3D 打印砂浆试件抗折强度主

要由 AM 的掺量, 即有机柔性网络的总量决定, 与 KPS 的掺量, 即有机网络形成的时间关系不大。

2.2.3 粘接强度 考虑到可打印性的差别, 不同组别的层与层间的界面面积并不相同。为了全面反应不同组别实际界面粘接能力的差别, 对粘接强度这一指标采用了相对界面粘接强度的表达方式^[9]。

3D 打印试件 7 d 和 28 d 的相对粘接强度测试结果如图 5 所示。

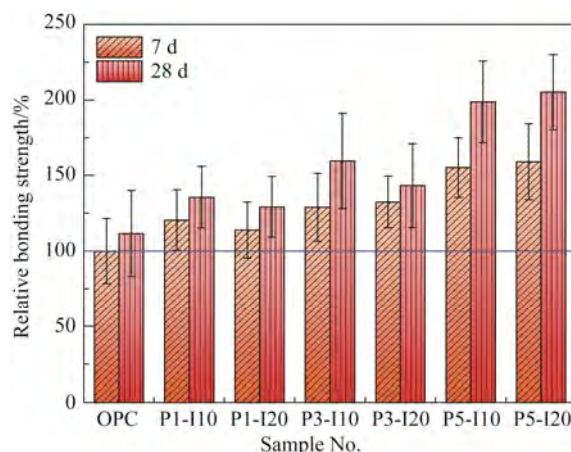


图 5 原位聚合对 3D 打印砂浆相对界面粘接强度的影响
Fig. 5 Effect of in-situ polymerization on the relative interlayer bonding strength of 3D printing mortars

与抗折强度的测试结果相似, 随着 AM 掺量的增加, 试件的相对界面粘接强度呈现出明显的上升趋势。以 KPS 掺量 10% 为例, 当 AM 掺量从 0 增加至 5% 时, 7 d 相对粘接强度从 100% 增加至 155.2%, 增长幅度为 55.2%; 28 d 相对粘接强度由 111.6% 增加至 198.8%, 增长幅度达到 78.1%。与抗折强度提升的机理相似, 复合形成的双网结构和流动性的改善都是 3D 打印试件粘接强度提升的重要原因^[5, 7, 19]。相对于基体, 3D 打印的界面通常是其强度的薄弱环节, 均匀分散在 3D 打印砂浆中的 AM 分子会在 3D 打印砂浆试件中发生自由基聚合反应, 形成的聚合物网络可以穿过打印界面使得打印层紧密结合在一起, 进一步增强了界面的粘接强度^[7, 20-21]。另外, 可打印性的差别也导致不同组别的界面宽度随 AM 掺量的增加而增大, 这也是相对界面粘接强度增大的一个原因。

与抗折强度相似, 通过线性拟合方法判断 AM 掺量和 KPS 掺量对相对界面粘接强度影响的相对大小, 如式(6)~式(7)所示, 计算结果如表 4 所示。

$$\sigma_{b, \text{std}} = a w(\text{AM})_{\text{std}} + b w(\text{KPS})_{\text{std}} + c \quad (6)$$

$$\sigma_{b, \text{std}} = \frac{\sigma_{b, t} - \text{Min}(\sigma_{b, t})}{\text{Max}(\sigma_{b, t})} \quad (7)$$

式中: $\sigma_{b, \text{std}}$ 为某龄期各组别相对界面粘接强度归一

化处理后的值, 1; $\sigma_{b,t}$ 为某龄期各组组试样的相对界面粘接强度(%)。

表 4 3D 打印砂浆粘接强度多元线性拟合结果

Table 4 Multivariate linear fitting results of interlayer bonding strength for 3D printing mortars

Age	a	b	c	R^2	p
7 d	1.317	0.147	-0.466	0.969	0.001
28 d	1.437	-0.038	-0.456	0.960	0.002

从表 4 可以看出, 无论是 7 d 还是 28 d 的拟合结果, a 值都要比 b 值大一个数量级, 这也说明了在现有的掺量取值区间内, AM 掺量对 3D 打印砂浆相对界面粘接强度的影响要远大于 KPS 的影响。相关性系数 R^2 都接近于 1, 说明自变量和因变量之间相关性很好, F 统计量的 p 值接近于 0 说明模型的可靠性很高。这也说明了当 KPS 与 AM 的质量比在 0.1~0.2 时, 3D 打印砂浆试件相对界面粘接强度

主要由 AM 的掺量, 即有机网络的总量决定, 与 KPS 的掺量, 即有机网络形成的时间关系不大。

2.3 原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能影响的机理分析

2.3.1 有机网络与无机水化产物的键合 图 6 为 7 d、28 d FITR 测试的结果。从图 6 可以看出, 明显的象征着 CH 的羟基振动峰以及 C—S—H 的吸收峰, 说明水泥水化在不断发展, 水化产物正常生成^[22]。7 d 和 28 d 的图像中 OPC 组波数为 1638 cm^{-1} 象征着 C=O 基团的红外峰随着 AM 掺量的增加逐渐偏移到 1665 cm^{-1} 处。这是由于 AM 中的—CONH 在碱性的环境中水解产生的—COO⁻与 Ca^{2+} 发生络合反应并形成配位羧基复合物, 使得—COO⁻中—O—的孤电子对向 Ca^{2+} 方向偏移^[23], 这也从一定程度上说明 AM 原位聚合形成的有机网络与水泥基体并非简单的物理缠绕连接, 还存在着化学键的作用。

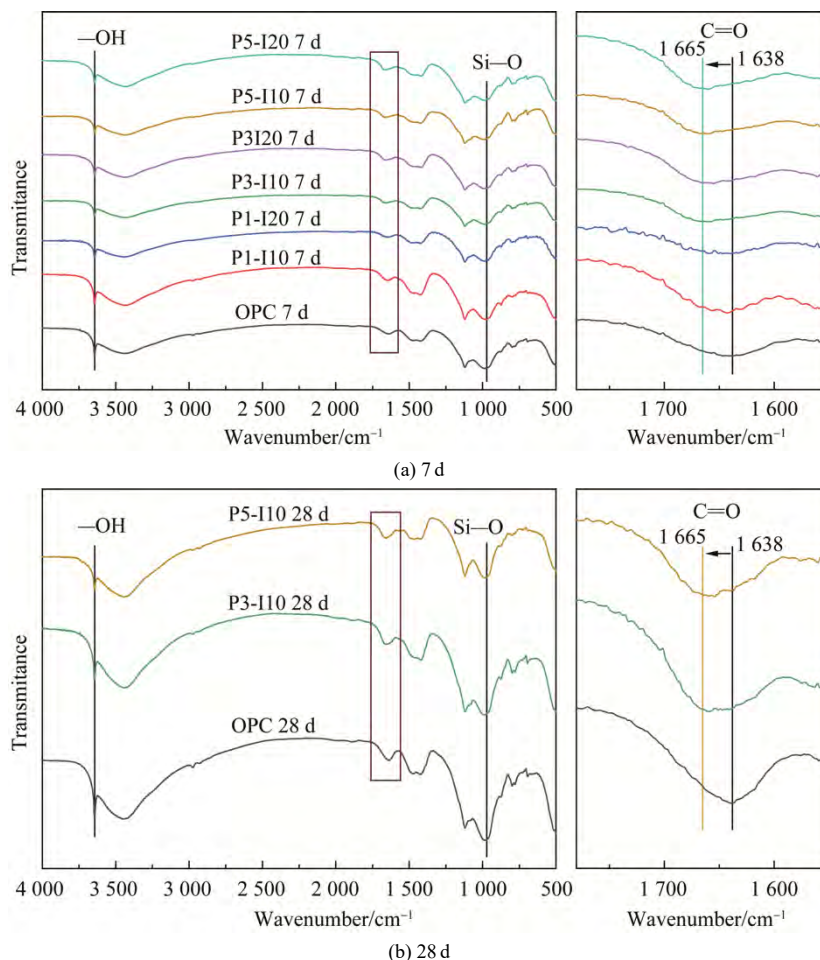
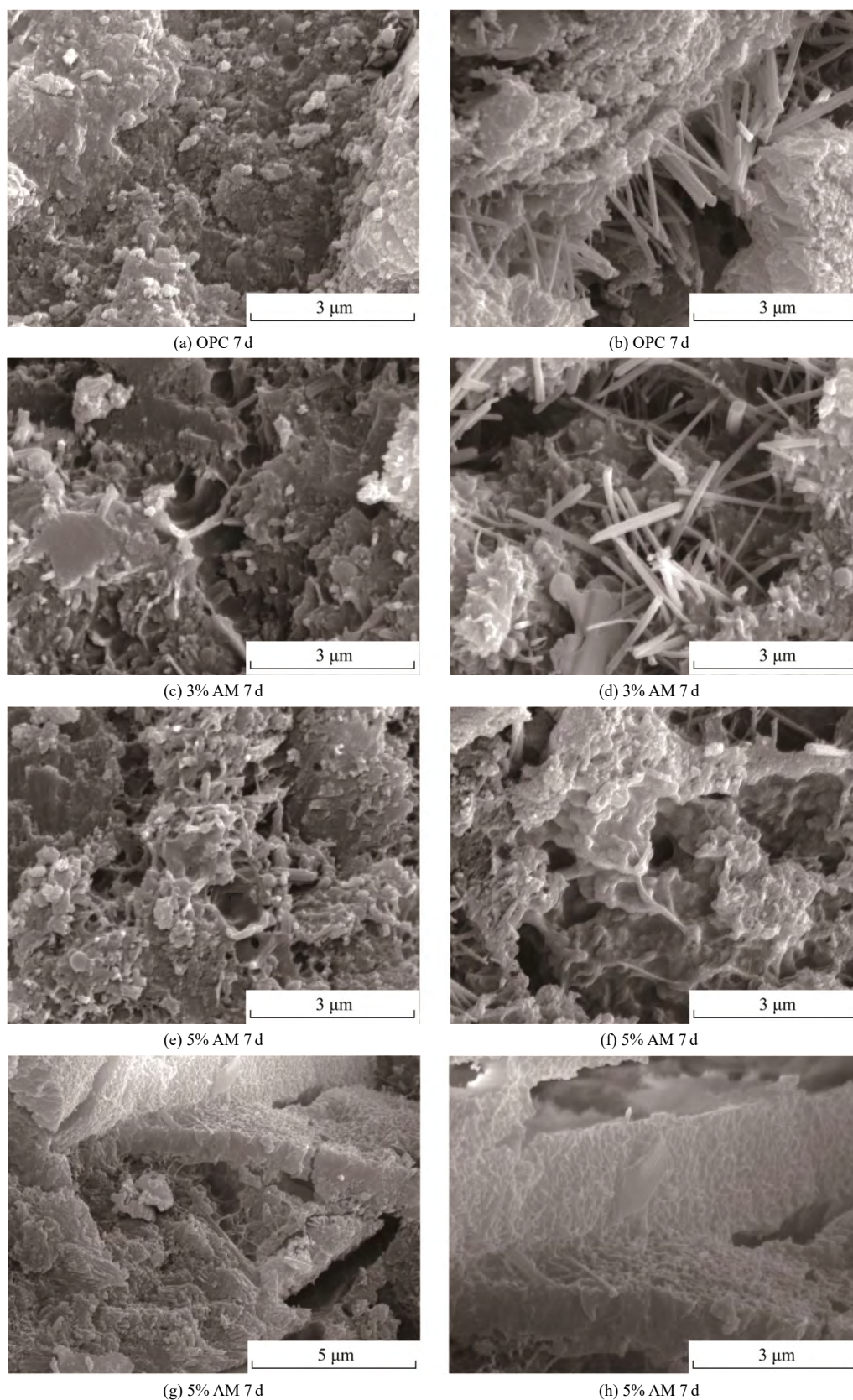


图 6 原位聚合对 3D 打印砂浆成键情况的影响

Fig. 6 Effect of *in-situ* polymerization on the bonding formation of 3D printing mortars

2.3.2 微观形貌分析 随着水泥水化的进行, 水化产物逐渐增多, PAM 有机网络逐渐被水化产物包埋, 观察难度变大。7 d 样品的 SEM 照片如图 7

所示, 图 7a、图 7c、图 7e 可以看出, OPC 组水泥基体表面相对平整, 随着 AM 掺量的增加, 水泥基体表面孔隙不断增加, 并且在多出的孔隙中可以明显



Note: AM is acrylamide.

图 7 原位聚合对 3D 打印砂浆微观形貌的影响

Fig. 7 Effect of *in-situ* polymerization on the morphology of 3D printing mortars

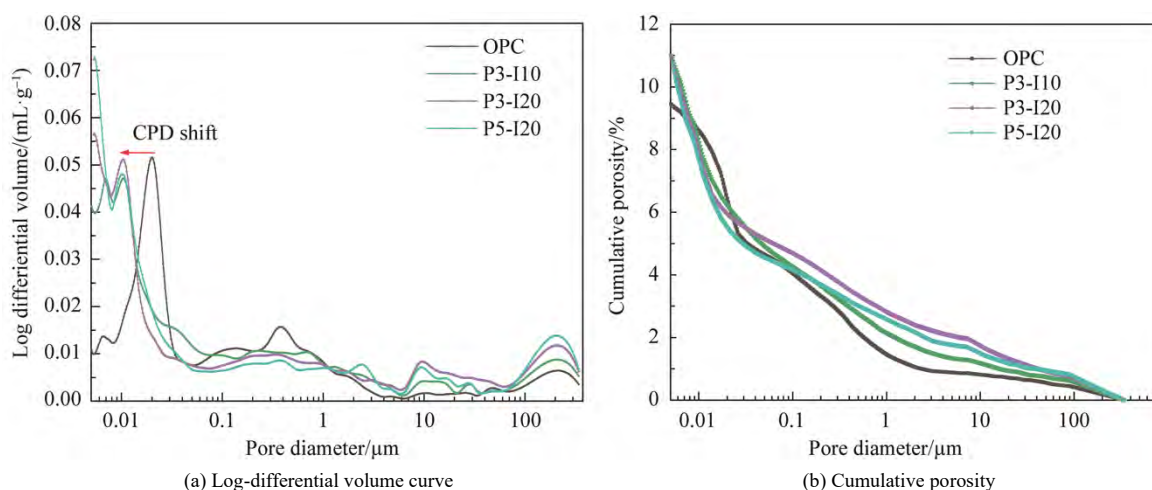
看到膜状的有机物存在。这是因为原位聚合产生的 PAM 自身失水导致与水泥基体部分脱连, 形成孔状结构。从图 7b、图 7d 和图 7f 可以看出, 随着 AM 掺量的增加, 水泥的水化产物由轮廓分明到逐渐被膜状的有机物覆盖。结合图 7g 和图 7h 可以发现, 在 7 d 时原位聚合产生的有机网状结构和水泥水化产生的无机网络相互交织形成双网结构, 这种网状结构可以填充在水泥水化产物之间, 起到桥接作用, 同时填充在孔洞和裂缝之间, 能够吸收断裂能, 阻碍裂缝的扩展, 大大增强了 3D 砂浆的抗折性能和粘接强度^[7, 21] (见图 4、图 5)。

2.3.3 孔结构表征 1) MIP 通过压汞的实验方法可以得出原位聚合对 3D 打印砂浆试件孔结构的影响规律。由于实验条件的限制, 本工作只对 OPC 组、P3-I10 组、P3-I20 组以及 P5-I20 组 28d 龄期的试件

进行了孔结构测试, 结果如图 8 所示。

区别于普通浇筑成型的砂浆试件, 3D 打印成型的砂浆试件由于缺乏插捣、振实等步骤, 其孔径大于 $10\ \mu\text{m}$ 的粗孔体积含量相对较多。从图 8a 可见, 随着 AM 掺量增加, 孔径大于 $10\ \mu\text{m}$ 粗孔体积总量也随之增加, 这是因为 AM 单体的引气作用以及 PAM 网络失水导致的^[24–25]。

同时, 从图 8a 还可以发现, 随着 AM 掺量的增加, 3D 打印砂浆试件的最可几孔径(CPD)向左移动, 孔隙细化作用加强。这一方面是由于原位聚合形成的 PAM 有机网络填充了水泥水化产生毛细孔的一部分, 降低了孔内剩余体积的大小。另一方面, 原位聚合形成的 PAM 有机网络具有一定的内养护效果^[26], 降低了有机网络附近区域的有效水灰比, 使得水化结构更加致密^[27]。



Note: CPD is short for critical pore diameter.

图 8 原位聚合对 3D 打印砂浆孔结构的影响

Fig. 8 Effect of *in-situ* polymerization on the pore structure of 3D printing mortars

从图 8b 可以看出, 有 AM 原位聚合参与的组别孔隙都比 OPC 组要高, 但彼此之间相差不大。结合图 8a 可以发现, 随着 AM 掺量的增大, 引气效应和释水效应导致粗孔含量随着增大, 但同时其填充孔隙及内养护作用也随之增强使得总孔隙率变化不大。

从孔结构的角度来看, AM 的原位聚合存在着细化毛细孔的和引入粗孔 2 不同的作用。粗孔的引入对 3D 打印试件的强度有着不利的影响, 但毛细孔的细化作用又有助于其强度的提升。因此, 孔结构的变化对 3D 打印试件力学性能的影响进行综合判断。

2) X-CT 通过 X-CT 既可以直观的观察到的孔隙在 3D 打印试件内的分布情况, 还可以统计出 3D 打

印试件内不同大小的孔隙分布的规律。本次实验仅对 OPC 组、P3-I10 组、P5-I10 组进行测试, 对孔径的识别范围从 $0.15\sim 1\ 000\ \text{mm}^3$, 大致相当于孔径 $0.5\sim 10\ \text{mm}$, 在压汞测试的范围之外, 属于粗孔的范畴^[28–29]。通过对 CT 扫描结果进行重构渲染, 得到 3D 打印砂浆试件中孔结构的分布示意图如图 9 所示。

从图 9 可以看出, OPC 界面处存在明显的长条状的宏观缺陷, 其孔隙体积达到了 $1\ 000\ \text{mm}^3$ 。这种缺陷产生的原因是因为 OPC 的流动性较差, 在打印过程中打印条带和下层打印条带接触不良使得部分空气被包裹在两层之间。这种缺陷的存在对 3D 打印试件的力学性能有着较大的负面影响^[29–30]。随着 AM 掺量的提高, 浆体的流动性改善, 较大的宏观

缺陷不易出现, 力学性能从一定程度上得到改善。

通过对不同大小的孔隙进行统计整理, 可以得到粗孔大小的频率分布规律(图 10a), 以及粗孔孔隙率分布规律(图 10b)。由图 10a 可见, 随着 AM 掺量的增加, 3D 打印试件中较大孔的出现频率不断上升, 这说明 AM 掺量增大后, 引入的大孔比例上升, 失水后留下的空隙变大^[25]。结合图 10b, 随着 AM

掺量的增加, 3D 打印试件各个尺寸的粗孔的总体积都增加, 这也与 AM 原位聚合体系引气和失水的特性有关, 规律相吻合。另外, 虽然 AM 掺量的增加会导致粗孔的增多和孔径的粗化, 但相较于 5% AM 掺量的组别, 3% AM 掺量的粗孔变化程度相对较小, 引入的缺陷小且较少, 使得其抗压强度下降幅度不大。

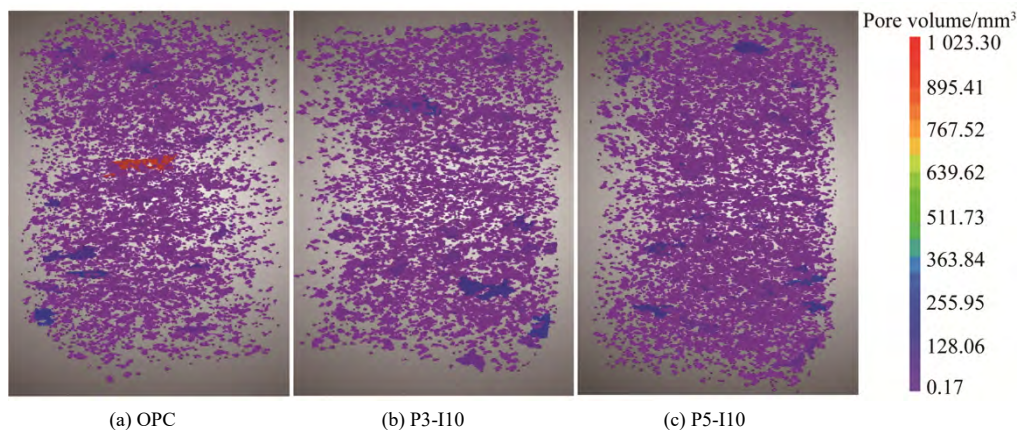


图 9 不同组别 3D 打印试件孔结构三维渲染图

Fig. 9 3D rendering of pore structure in different 3D printed specimens

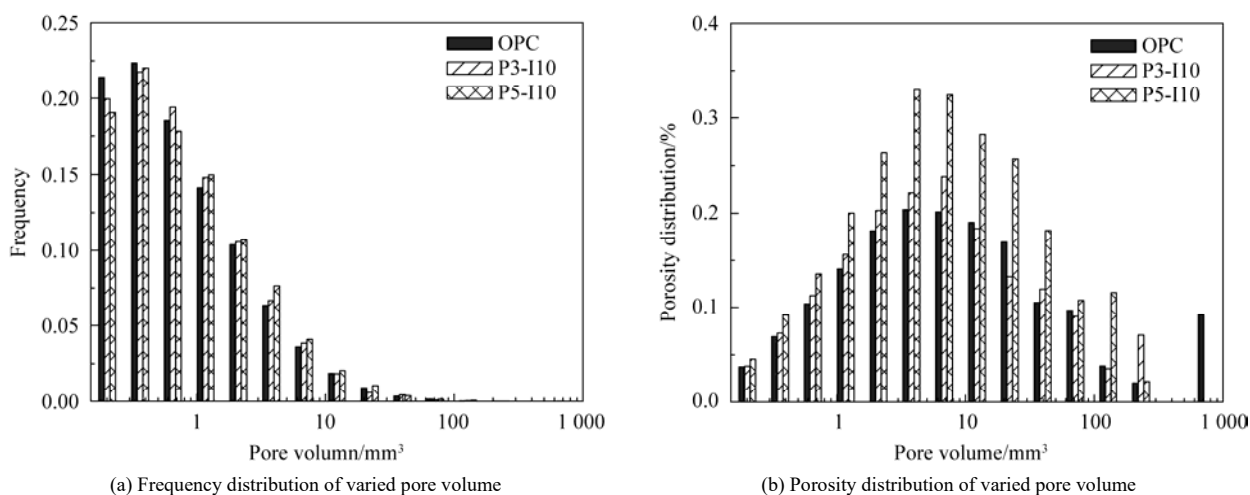


图 10 不同组别 3D 打印试件孔隙大小分布统计图

Fig. 10 Statistical diagram of pore size distribution in different 3D printed specimens

2.3.4 AM 原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能影响机理 短链 PAM 在发生原位聚合反应之前会与水水泥颗粒表面溶出的 Ca^{2+} 络合形成配位复合物吸附结合到水泥颗粒表面, 通过静电斥力和液膜包覆作用, 增强 3D 打印砂浆的流动性, 降低打印层重叠时宏观缺陷出现的概率。随着原位聚合反应的发生, AM 中的 $\text{C}=\text{C}$ 被打开互相连接形成高分子链, 未与 Ca^{2+} 络合的酰胺基团通过 MBA 互相连接形成贯穿各打印层的三维网络状结构并贯穿打印层界面, 如图 11 所示。

在现有原位聚合增强水泥基材料力学性能的研究中,

“刚-柔”复合网络结构的形成对抗折强度都有较大的提升, 但对抗压强度影响规律并没有达成共识且影响程度相对较小。根据本工作的结果, AM 原位聚合体系的引气效应和释水效应会引起水泥基材料的孔隙率增加, 使得 3D 打印试件的各项力学性能指标下降^[7, 20-21]。因此, 在 3D 打印试件抗折强度和界面粘接强度方面, “刚-柔”复合网络结构的增强效果要大于孔隙增多造成的负面效果, 而在 3D 打印试件抗压强度方面, 两者效果较为相当。最终, AM 原位聚合对 3D 打印试件力学性能影响规律表现为: 抗折强度和界面粘接强度增强, 抗压强度略微下降。

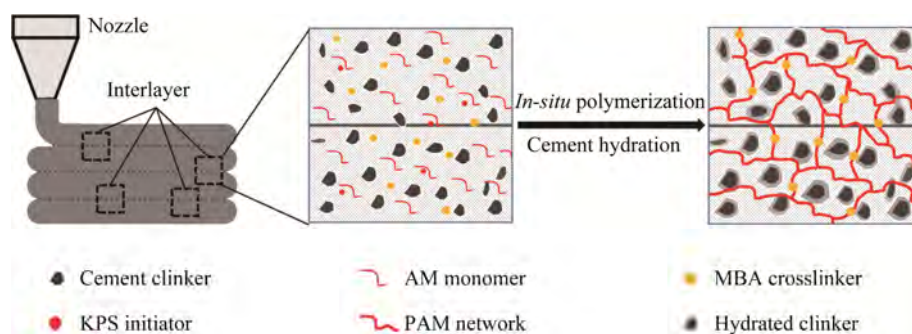


图 11 原位聚合 AM 增强 3D 打印砂浆力学性能机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of mechanism for 3DPC mechanical properties enhancement with AM in-situ polymerization

3 结论

以增强 3D 打印砂浆力学性能为目的, 探究了 AM 原位聚合对 3D 打印砂浆力学性能的影响规律并利用 FTIR、SEM、MIP、X-CT 等微观表征手段, 揭示了 AM 原位聚合对 3D 打印砂浆水化产物、微观结构的影响规律, 解释了 AM 原位聚合对 3D 打印砂浆性能影响的机理。基本结论如下:

1) AM 的原位聚合体系可以有效提高 3D 打印砂浆的工作性能。短链 PAM 在发生原位聚合前, 会与水泥颗粒表面溶出的 Ca^{2+} 络合形成配位复合物吸附结合到水泥颗粒表面, 通过静电斥力和液膜包覆作用, 实现一定的减水和缓凝效果, 能显著提高 3D 打印砂浆的流动性。随着 AM 掺量的增加, 3D 打印砂浆的初始流动度增大, 最大增长幅度可达 20.7%; 流动度经时损失降低, 25 min 内流动度损失率降低幅度可达 74%。这使得 3D 打印砂浆可泵送性和可挤出性得到提升, 宏观缺陷出现的风险降低, 为提高砂浆 3D 的工作性能和打印质量提供了一种有效的方法。

2) AM 原位聚合对 3D 打印砂浆有明显的增韧效果。虽然 AM 的引气作用以及有机网络的释水效应使得 3D 打印砂浆的总的孔隙率和粗孔含量增加, 对其抗压强度有一定的不利影响, 但是原位聚合形成的有机网络和水泥水化产生的水化产物会形成的“刚-柔”复合网络结构, 增加了裂缝扩展所需的能量, 大大提高了其抗折强度。随着 AM 掺量的增加, 原位聚合产生的有机网状结构增多, 3D 打印砂浆的抗折强度呈现出明显的上升趋势。P5-I10 组相较于 OPC 组, 28 d 抗折强度由 8.2 MPa 增加至 12.5 MPa, 增长幅度达到 52.4%。这种提升有助于改善水泥基材料自身的脆性大、易开裂的问题。

3) AM 原位聚合对 3D 打印砂浆有明显的界面

改善效果。AM 原位聚合体系的工作性改善效果可以减少打印层间宏观缺陷的产生, 同时原位聚合产生的有机网络结构也可以穿过打印界面, 大大增强了打印试件的界面粘接强度。随着 AM 掺量的增加, 3D 打印砂浆的界面粘接强度呈现出明显的上升趋势。P5-I10 组相较于 OPC 组, 28 d 相对粘接强度由 111.6% 增加至 198.8%, 增长幅度达到 78.1%。这对弥补 3D 打印试件层间强度短板, 提高 3D 打印砂浆整体力学性能有着重要意义。

参考文献:

- [1] ZHANG J, WANG J, DONG S, et al. A review of the current progress and application of 3D printed concrete[J]. *Compos Part A: Appl S*, 2019, 125: 105533.
- [2] DE SCHUTTER G, LESAGE K, MECHTCHERINE V, et al. Vision of 3D printing with concrete — technical, economic and environmental potentials[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 112: 25–36.
- [3] LI Z, HOJATI M, WU Z, et al. Fresh and hardened properties of extrusion-based 3D-printed cementitious materials: A review[J]. *Sustainability*, 2020, 12(14): 5628.
- [4] PANDA B, LIM J H, TAN M J. Mechanical properties and deformation behaviour of early age concrete in the context of digital construction[J]. *Compos Part B: Eng*, 2019, 165: 563–571.
- [5] BABAFEMI A J, KOLAWOLE J T, MIAH M J, et al. A concise review on interlayer bond strength in 3D concrete printing[J]. *Sustainability*, 2021, 13(13): 7137.
- [6] MOELICH G M, KRUGER J, COMBRINCK R. Modelling the interlayer bond strength of 3D printed concrete with surface moisture[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 150: 106559.
- [7] LIANG R, LIU Q, HOU D, et al. Flexural strength enhancement of cement paste through monomer incorporation and in situ bond formation[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106675.
- [8] LIU Q, LIU R, WANG Q, et al. Cement mortar with enhanced flexural strength and durability-related properties using in situ polymerized interpenetration network[J]. *Front Struct Civ Eng*, 2021, 15(1): 99–108.
- [9] GENG Z, SHE W, ZUO W, et al. Layer-interface properties in 3D printed concrete: Dual hierarchical structure and micromechanical characterization[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 138: 106220.
- [10] CHEN J, QIAO M, GAO N, et al. Acrylate based post-acting polymers

- as novel viscosity modifying admixtures for concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 312: 125414.
- [11] ZHANG YR, KONG XM, LU ZB, et al. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 67: 184–196.
- [12] YIN B, HUA X, QI D, et al. Performance cement-based composite obtained by *in-situ* growth of organic–inorganic frameworks during the cement hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 336: 127533.
- [13] MA B, MA M, SHEN X, et al. Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 47–54.
- [14] 施惠生, 孙振平, 邓恺. 混凝土外加剂实用技术大全[M]. 混凝土外加剂实用技术大全, 2008.
- [15] LIU Q, LIU W, LI Z, et al. Ultra-lightweight cement composites with excellent flexural strength, thermal insulation and water resistance achieved by establishing interpenetrating network[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 250: 118923.
- [16] LIU Q, LU Z, HU X, et al. A mechanical strong polymer-cement composite fabricated by in situ polymerization within the cement matrix[J]. *J Build Eng*, 2021, 42: 103048.
- [17] 吴娇颖. 低引气缓凝型聚羧酸减水剂的合成及性能研究[D]; 沈阳建筑大学, 2012.
- WU Jiaoying. Study on synthesis and properties of polycarboxylic acid water reducing agent with low bleeding and retarding (in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2012.
- [18] KUROKAWA T, FURUKAWA H, WANG W, et al. Formation of a strong hydrogel-porous solid interface *via* the double-network principle[J]. *Acta Biomater*, 2010, 6(4): 1353–1359.
- [19] YAO H, XIE Z, LI Z, et al. The relationship between the rheological behavior and interlayer bonding properties of 3D printing cementitious materials with the addition of attapulgite[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 316: 125809.
- [20] CHEN B, QIAO G, HOU D, et al. Cement-based material modified by *in-situ* polymerization: From experiments to molecular dynamics investigation[J]. *Compos Part B: Eng*, 2020, 194: 108036.
- [21] CHU Y Y, SONG X F, ZHAO H X. Water-swellable, tough, and stretchable inorganic-organic sulfoaluminate cement/polyacrylamide double-network hydrogel composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(35): 47905.
- [22] SUN Z, XU Q. Micromechanical analysis of polyacrylamide-modified concrete for improving strengths[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2008, 490(1/2): 181–192.
- [23] WANG R, YAO L, WANG P. Mechanism analysis and effect of styrene-acrylate copolymer powder on cement hydrates[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 41: 538–544.
- [24] 赵苏, 吴娇颖, 张晓. 低引气缓凝型聚羧酸减水剂的性能研究[J]. *混凝土*, 2012, (9): 43–46.
- ZHAO Su, WU Jiaoying, ZHANG Xiao. Concrete (in Chinese), 2012, (9): 43–46.
- [25] DANISH A, MOSABERPANAH M A, SALIM M U. Robust evaluation of superabsorbent polymers as an internal curing agent in cementitious composites[J]. *J Mater Sci*, 2020, 56(1): 136–172.
- [26] 钟佩华. 高吸水性树脂(SAP)对高强混凝土自收缩性能的影响及作用机理[D]. 重庆大学, 2015.
- ZHONG Peihua. Effect and mechanism of super absorbent resin (SAP) on autogenous shrinkage of high-strength concrete (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [27] MECHTCHERINE V, WYRZYKOWSKI M, SCHRÖFL C, et al. Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction—update of RILEM state-of-the-art report[J]. *Mater Struct*, 2021, 54(2): 1–20.
- [28] 侯泽宇. 3D打印纤维增强混凝土的制备与性能研究[D]; 东南大学, 2020.
- HOU Zeyu. Study on the preparation and properties of 3D printed fiber reinforced concrete (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2020.
- [29] YU S, XIA M, SANJAYAN J, et al. Microstructural characterization of 3D printed concrete[J]. *J Build Eng*, 2021, 44: 102948.
- [30] LIU J, LI S, GUNASEKARA C, et al. 3D-printed concrete with recycled glass: Effect of glass gradation on flexural strength and microstructure[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 314: 125561.