

丙烯酰胺单体聚合复合硅灰石晶须协同增韧混凝土

徐 洁¹, 汤金辉¹, 高 畅¹, 王 瑞², 王文彬², 孟振亚², 刘加平¹

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189;

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

摘 要: 现代混凝土由于其物相组成复杂、多尺度效应等原因, 导致其脆性大、韧性差。采用丙烯酰胺(AM)单体原位聚合协同硅灰石晶须(CS)的改性方法开展了对混凝土基体增韧的研究。通过多种测试手段对水泥硬化浆体的物相组成和微观结构进行表征, 结果表明: AM 原位聚合协同 CS 能够显著提升混凝土的抗弯能力, 28 d 抗弯应力峰值和断裂能分别提高 31.5%和 91.4%, 且抗压强度基本保持不变。CS 晶须可以促进水泥水化, 发挥填充效应, 降低孔隙率; AM 聚合能够在水泥浆体中构筑塑化区, 弱化混凝土内部应力集中; 二者的协同作用可以增强水化产物间的胶结力, 形成有机-无机互穿的网络结构, 跨尺度优化混凝土的结构, 为混凝土基体增韧提供新的理论与技术。

关键词: 丙烯酰胺单体聚合; 硅灰石晶须; 混凝土; 力学性能; 水化; 微观结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0533-12

网络出版时间: 2023-12-06



混凝土是世界上用量最大、用途最广的土木工程材料, 具有原料丰富、可塑性强、抗压强度高等优点^[1]。但超高层房屋建筑、大型水利工程和跨海跨江大桥等现代建筑工程的发展对混凝土材料提出了高强韧、高抗裂和高耐久性需求^[2]。然而, 混凝土作为多尺度的复杂体系, 宏观尺度上, 砂石等集料的添加使得混凝土中存在界面薄弱区; 微观尺度上, 未水化水泥颗粒、水化产物、凝胶水及毛细孔水等导致混凝土表现为复杂的多孔结构; 纳观尺度上, 水泥水化产物组分的多样性造成其产物体系间的相容性不良^[3]。这些缺陷最终表现为混凝土的准脆性特征, 从而导致其韧性差、抗弯拉强度低和耐久性差等问题^[4], 且随着抗压强度的提高, 其脆性特征更加明显^[5], 更容易开裂。

应对上述问题, 目前用于混凝土增韧阻裂的方法主要是纤维增强和基体增韧。一般情况下, 混凝土从加荷到破坏会经历 3 个阶段: 线弹性阶段、弹塑性阶段和损伤引起的材料破坏失效阶段^[6]。其中, 纤维对于线弹性阶段的混凝土初始裂缝抑制的提升效果仅有 10%~20%^[7-8], 其作用机制主要以物理桥

接为主^[9], 是一种非本征增韧; 基体增韧则主要作用于混凝土初始开裂点之前的线弹性阶段和弹塑性阶段, 通过聚合物和纳米材料改性等技术, 从分子、纳观和微观尺度调控水泥水化产物, 优化基体和界面过渡区, 从本质上提高水泥基体的韧性和抵抗开裂的能力^[2]。

聚合物增韧混凝土, 旨在通过在水泥基体中直接混合高分子量聚合物, 随着水泥水化反应的进行, 水分不断消耗, 聚合物会在水化产物间隙和表面形成连续的膜结构, 该膜具有良好的塑性变形能力^[10], 能够提高水泥基材料的抗折强度和断裂能, 但是提高效率低(通常在 20%~50%左右^[11])。此外, 增加聚合物的掺量会大幅度牺牲水泥基材料的抗压强度, 降低程度在 25%~60%左右^[12-14]。因此, 为了解决聚合物分散不均匀、与水泥的界面结合力弱等问题, 有研究提出在水泥基材料中使用分子单体原位聚合的改性方法, 该方法在陶瓷、高分子制备等领域已经得到广泛研究和应用^[15-19]。即在水泥水化作用下, 将有机单体和引发剂分散到水泥浆体中生成聚合物, 从而最大限度地提高聚合物在水泥基体中的

收稿日期: 2023-08-07。 修订日期: 2023-08-25。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52108197); 科技部十四五重点研发项目(2021YFF0500802)。

第一作者: 徐 洁(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 汤金辉(1989—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-08-07. Revised date: 2023-08-25.

First author: XU Jie (1998—), female, Master candidate.

E-mail: xujie100601@163.com

Correspondent author: TANG Jinhui (1989—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: 101012824@seu.edu.cn

均匀性,使聚合物链更容易与水泥水化产物发生化学键合,而不是与其他聚合物链缠结形成离散相。

目前,已有部分研究致力于分子单体原位聚合改性水泥基复合材料的开发。利用过硫酸铵引发丙烯酸钠在硅酸盐水泥水化过程中发生单体聚合,生成的聚合物能够降低孔隙率,细化孔径,减少宏观缺陷,使得 28 d 抗折强度和抗压强度分别提高 109% 和 12%^[20]。同样地,在水泥浆体中引发丙烯酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚单体(AA-AMPS)聚合,使得聚合物既发挥了物理填充作用,又增强了其与水化产物间的相互作用,从而改善水泥基材料的力学性能,具体表现为 28 d 抗折强度提高 81.1%,抗压强度降低 7%^[21]。与此同时,通过在硅酸盐水泥浆体中添加原位聚合法制备的聚丙烯酰胺,结果显示 28 d 抗折强度提高 95%,吸水率降低 72%,且导热系数略有降低,开发了耐水性好、导热性好的高抗折超轻水泥基复合材料^[12]。此外,还有研究将丙烯酰胺(AM)添加到硫铝酸盐水泥基灌浆材料中聚合,制备了一种具有高韧性和三维互穿网络结构的复合材料。这种材料随着 AM 掺量的增加,其应力-应变曲线表现为脆性到延性的转变,韧性指数最大可达到对照组的 30.56 倍^[22]。有机单体原位聚合过程主要通过延长诱导期和降低水化峰值来延缓水泥的水化反应^[23],而其对水泥的增韧机制多数是利用分子动力学模拟的方法进行解释,研究认为聚合单体可以嵌入在 C-S-H 片层中,形成氢键、O—Ca—O、O—Na—O 等盐桥,使层间键合具有更高的稳定性,从而抵抗部分载荷并修复缺陷^[24]。另外,针对水泥基材料的多尺度多相复合结构,有研

究在原位聚合丙烯酰胺单体的基础上,增加碳酸钙晶须和聚乙烯醇纤维两种不同尺度的改性材料,三者在水泥基体中形成连续的多尺度结构,更好发挥协同作用,提高粘结强度,使得复合样品 28 d 抗折强度提高 135%,抗压强度仅降低 2.9%^[25]。

但是值得注意的是,目前关于有机单体原位聚合的增韧研究主要集中在净浆层面,该方法对混凝土韧性的提升效果还有待进一步研究,且从试验角度来解释原位聚合增韧机制仍未提出有效的解决方案。而复掺晶须和纤维材料令水泥体系变得更加复杂,使得探究混凝土增韧机理的难度大大增加。

因此,本实验利用有机单体原位聚合协同无机晶须材料,通过调整单体/水泥的质量比、引发剂/单体的质量比等参数,研究其对混凝土力学性能、水化放热、物相组成和微观结构等的影响规律,揭示有机无机复合材料增韧混凝土的作用机制,为混凝土基体增韧提供新思路。

1 实验

1.1 原材料

采用江南小野田水泥有限公司生产的 P·II 52.5 硅酸盐水泥,密度为 3.10 g/cm³,烧失量为 1.18%,平均粒径为 13.93 μm,其化学成分见表 1,按照 GB/T17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》测得该水泥胶砂 28 d 抗压强度和抗折强度分别为 53.4 MPa 和 8.3 MPa。骨料采用石英砂(细度模数 2.6~2.9)和玄武岩(粒径 5~10 mm 和 10~16 mm)。实验用水为自来水。

表 1 水泥和硅灰石晶须的化学组成

Table 1 Chemical composition of cement and wollastonite whisker

w/%

Oxides	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O
Cement	63.11	20.86	4.35	3.02	2.71	1.71	0.57	0.26	0.17
Wollastonite	46.34	51.80	0.23	0.38	0.01	1.00	0.07	0.02	

w is mass fraction.

试验用有机-无机复合改性材料均采用外掺法,其中有机单体采用上海麦克林生化科技有限公司生产的丙烯酰胺(Acrylamide,化学分子式为 C₃H₅NO,缩写为 AM),引发剂采用国药集团化学试剂有限公司生产的过硫酸铵(Ammonium persulphate,化学分子式为(NH₄)₂S₂O₈,缩写为 APS),交联剂采用上海阿拉丁生化科技有限公司生产的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(N,N'-Methylenebisacrylamide,化学分子式为 C₇H₁₀N₂O₂,缩写为 MBA),消泡剂采用江苏苏博特新材料有限公司生产的 PXP-I 型混凝土消泡剂;无

机改性材料采用大连环球矿产股份有限公司生产的硅灰石晶须(Wollastonite,化学分子式为 CaSiO₃,缩写为 CS),平均粒径为 12.32 μm,化学成分见表 1,微观形貌(见图 1)呈致密的短棒纤维状。P·II 52.5 硅酸盐水泥和硅灰石晶须的粒径分布见图 2。

混凝土的配合比见表 2,标号为 C35,水灰比为 0.47。水泥净浆不同组分的配比见表 3,水灰比为 0.40。CS 的掺量为水泥质量的 1%、2%和 4%,AM 单体的掺量为水泥质量的 3%和 5%,引发剂 APS 的掺量为单体 AM 的 3%和 5%,交联剂 MBA

的掺量为单体 AM 的 0.1%。R 表示空白样, C1 表示 CS 掺量为 1%, P551 表示 AM、APS 和 MBA 的掺量分别为 5.0%、5.0%和 0.1%。

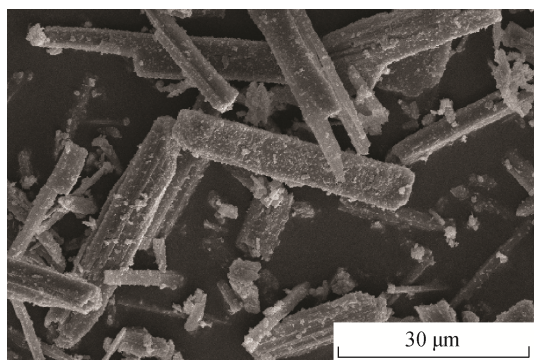


图 1 硅灰石晶须的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of wollastonite whisker

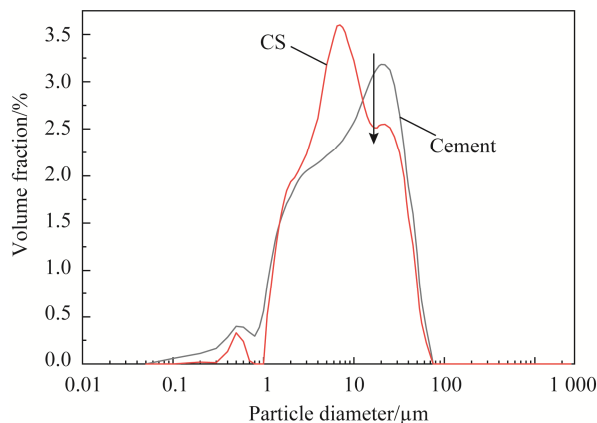


图 2 水泥和硅灰石晶须的粒径分布图

Fig. 2 Size distribution of cement and wollastonite whisker

表 2 混凝土配合比

Sample No.	Code	Cement	Sand	Gravel	Water	CS	AM	APS	MBA
1	R	380	760	1 090	180				
2	C1	380	760	1 090	180	3.8			
3	C4	380	760	1 090	180	15.2			
4	P500	380	760	1 090	180		19		
5	P550	380	760	1 090	180		19	0.95	
6	P551	380	760	1 090	180		19	0.95	0.019
7	C1P531	380	760	1 090	180	3.8	19	0.57	0.019
8	C1P551	380	760	1 090	180	3.8	19	0.95	0.019
9	C2P551	380	760	1 090	180	7.6	19	0.95	0.019

AM is $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$; APS is $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. MBA is $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

表 3 水泥净浆的试验配比

Sample No.	Code	Cement	Water	CS	AM	APS	MBA
1	R	100	40				
2	C2	100	40	2			
3	P331	100	40		3	0.09	0.003
4	P531	100	40		5	0.15	0.005
5	C2P331	100	40	2	3	0.09	0.003
6	C2P531	100	40	2	5	0.15	0.005

1.2 方法

1.2.1 力学性能 根据 GB/T50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》^[26], 采用单卧轴强制式混凝土搅拌机拌制混凝土, 按表 2 的配合比制作尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 和 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 400\text{ mm}$ 的试块, 分别用于测量混凝土的抗压强度、抗弯应力-应变曲线和断裂能。图 3 为四点弯曲试验装置示意图。四点弯曲试验采用位移控制方式, 加载速率为 0.1 mm/min , 成型后的混凝土试件立即覆膜养护 1 d 后拆模, 然后在 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 95% 的标准养护室内养护至规定龄期。

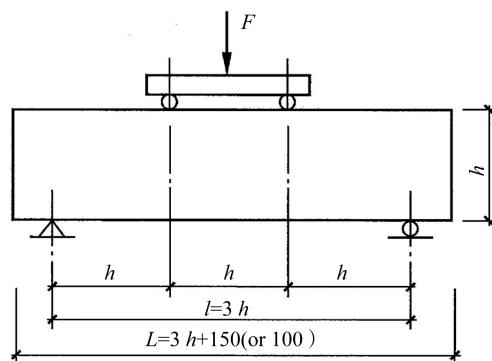


图 3 四点弯曲试验装置^[26]

Fig. 3 Setup of four-point bending test^[26]

1.2.2 水化放热特性 采用 TAM Air 型八通道水化微量热仪测定, 测试前将仪器温度设置为 20°C , 并提前 1 d 进行恒温 and 校准操作, 放入参比样, 测量基线。按表 3 将各水泥样品混合搅拌 2 min 后, 称取 14 g 浆体, 测定在 20°C 的 3 d 水化放热曲线。

1.2.3 水化产物组成 净浆样品养护至规定龄期后进行取样, 破碎后用异丙醇浸泡 7 d 以终止水化, 随后在 45°C 真空干燥箱内进行干燥处理, 取出后研磨成粉末状样品, 并真空密封保存后待测。

使用美国 Thermo Scientific 公司生产的 Nicolet IS10 Fourier 红外光谱仪(FT-IR)分析不同样品中的官能团, 测试采用溴化钾压片法。使用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对不同水化样品的物相组成进行定性和定量分析, 测试条件为 $5^\circ\sim 90^\circ (2\theta)$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。使用德国 Netzsch 公司生产的 TG-209F3 热重分析仪研究水化产物的含量, 测试条件为 30°C 至 900°C 、 N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 根据 TG 结果, 按式(1)和式(2)分别计算不同龄期的水泥水化浆体中结合水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量。

$$\text{Bound water} = \frac{W_{105} - W_{550}}{W_{550}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{W_{400} - W_{470}}{W_{550}} \times \frac{M(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (2)$$

式中: W_n 为 n °C 下的体系质量; $M(\text{Ca(OH)}_2)$ 、 $M(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 Ca(OH)_2 、 H_2O 的相对分子量。

1.2.4 微观结构 将养护至规定龄期的水泥样品破碎后用异丙醇浸泡 7 d, 中途更换 2 次异丙醇, 再放入 45 °C 真空干燥箱中干燥 7 d, 最后置于真空干燥器中保存待测。将样品真空喷金后, 使用美国 FEI 公司生产的 Quanta 3D FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对微观结构进行观察, 加速电压为 20.0 kV, 最高放大倍数为 20 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

2.1.1 硅灰石晶须和丙烯酸胺单体对混凝土力学性能的影响 图 4 为不同掺量的硅灰石晶须对

混凝土抗弯应力-应变曲线的影响。结果表明, 由于混凝土内部水化产物结构尚未形成, 早期的混凝土应力-应变曲线偏差相对较大(见图 4a 和 4b), 而后期 28 d 的抗弯应力-应变曲线相对较为稳定, 且可以看出, CS 对混凝土抗弯能力的提升效果不显著, 与基准组 R 相比, 28 d 混凝土的抗弯应力峰值最大仅提升 6.3%。图 5 为硅灰石晶须改性混凝土的断裂能和抗压强度。由图 5a 可见, 单掺硅灰石粉会在不同程度上降低混凝土的断裂能, 这可能是由于, CS 引入的同时使得混凝土内部界面相数量相对增多, 即内部缺陷增多, 从而使得断裂能有所降低。值得注意的是, 硅灰石粉的掺入有利于混凝土早期抗压强度的增加, 当 CS 掺量为 4% 时, 3 d 和 7 d 抗压强度分别提高 9.6% 和 9.3%, 而 28 d 抗压强度基本保持不变(见图 5b)。

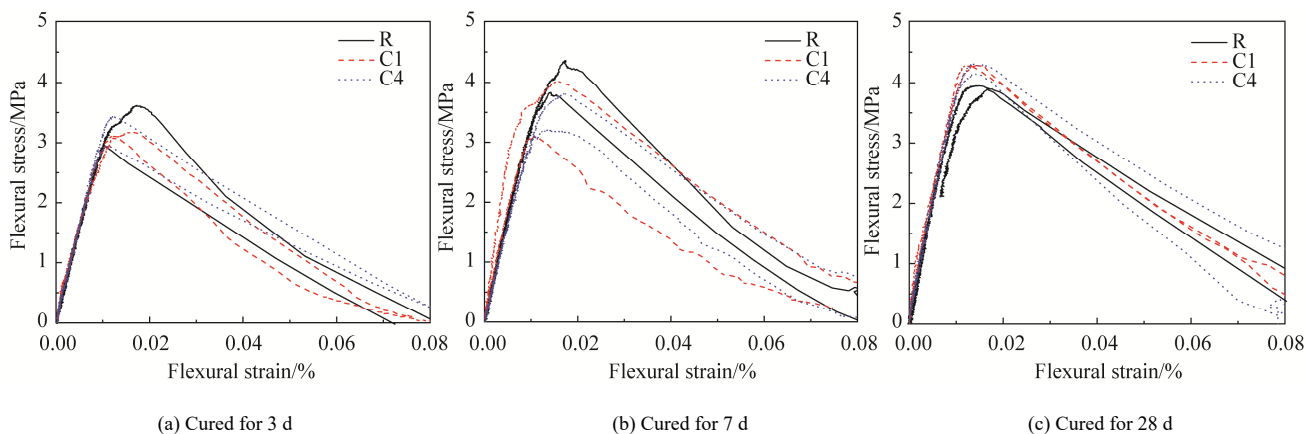


图 4 硅灰石晶须改性混凝土的抗弯应力-应变曲线

Fig. 4 Flexural stress-strain curves of wollastonite whisker modified concrete

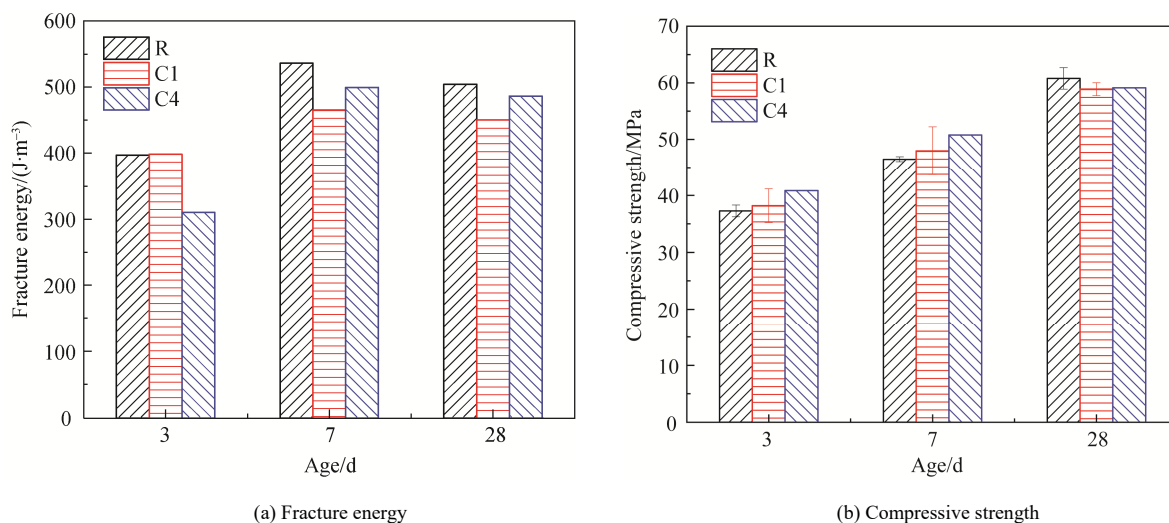


图 5 硅灰石晶须改性混凝土的断裂能和抗压强度

Fig. 5 Fracture energy and compressive strength of wollastonite whisker modified concrete

图 6 为丙烯酰胺原位聚合对混凝土抗弯应力-应变曲线的影响。图 7 为丙烯酰胺原位聚合改性混凝土在不同龄期的断裂能和抗压强度结果。与 CS 不同, 只掺 AM 单体会降低混凝土各个龄期的抗弯能力, 对早期的影响最为显著, 结果显示: 3 d 最大抗弯应力和断裂能分别降低 22.7% 和 13.5%, 这可能是 AM 单体与水泥基体间的相容性不良导致的。而 APS 的掺入可以引发 AM 单体在水泥浆体中发生聚合, 使得混凝土 3 d 和 28 d 最大抗弯应力分别增加 5.5% 和 29.1%, 断裂能分别增加 75.3% 和 61.4%, 这可能是由于, 一方面, AM 聚合形成聚合物塑化区, 在混凝土内部吸收耗散应力, 弱化应

力集中^[27]; 另一方面, AM 聚合会与水化产物以及骨料之间形成键合, 形成有机-无机互穿网络结构^[25], 加强水泥水化产物之间、基体与骨料之间的粘结强度, 从而提高混凝土的韧性。而 MBA 的引入, 使得 AM 单体在聚合的情况下发生交联, 对混凝土韧性的提升有一定的积极影响, 但并不显著。然而, 与大多数的聚合物改性混凝土相同, AM 单体的聚合过程仍会直接阻碍水泥水化进程^[28], 聚合物成膜后, 高分子链在荷载作用下易与水泥基体产生滑移^[11], 从而严重降低混凝土的抗压强度。由图 7b 可见, AM 原位聚合使得混凝土的抗压强度降低 25%~40%。

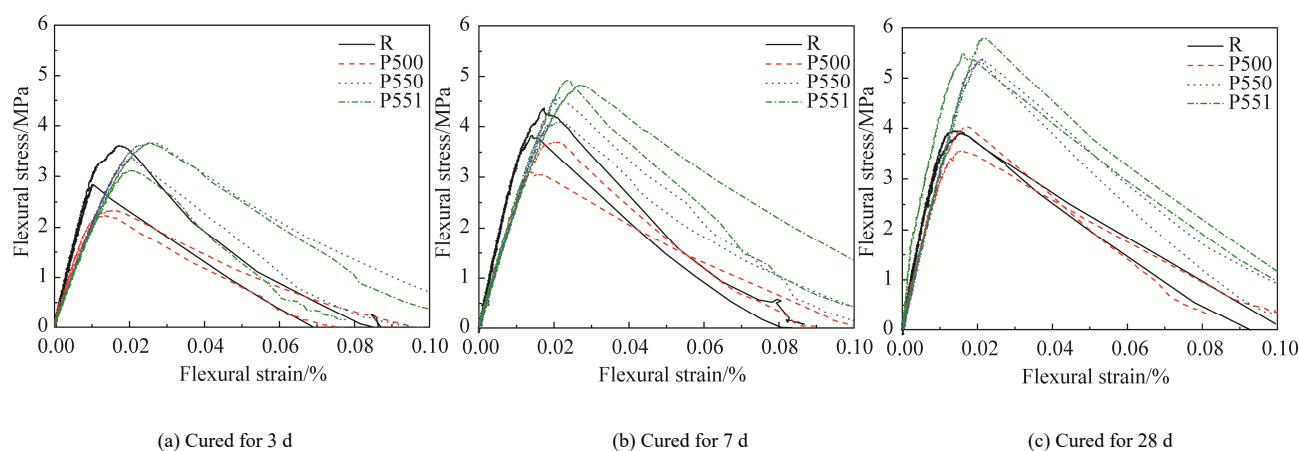


图 6 丙烯酰胺原位聚合改性混凝土的抗弯应力-应变曲线
Fig. 6 Flexural stress-strain curve of acrylamide *in-situ* polymerization modified concrete

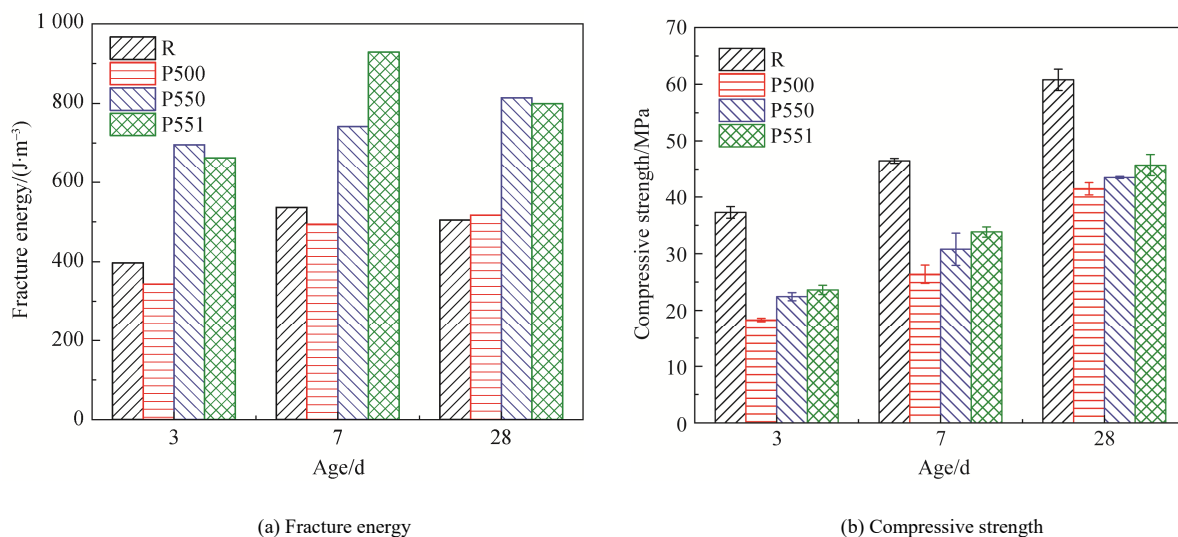


图 7 丙烯酰胺原位聚合改性混凝土的断裂能和抗压强度

Fig. 7 Fracture energy and compressive strength of acrylamide *in-situ* polymerization modified concrete

2.1.2 丙烯酰胺原位聚合复合硅灰石晶须对混凝土力学性能的影响 图 8 为丙烯酰胺原位聚合复合硅灰石晶须改性混凝土在不同龄期的抗弯应

力-应变曲线。可以发现, 与 CS 和 AM 聚合的单一作用相比, CS 复合 AM 单体聚合对提升混凝土的韧性具有协同效应。图 9 为丙烯酰胺原位聚合

协同硅灰石晶须改性混凝土的断裂能和抗压强度。由图 9a 可见, 相较于基准组 R, 复合改性混凝土 3、7 d 和 28 d 抗弯应力峰值分别增加 60.9%、41.4% 和 31.5%, 对应的断裂能计算结果分别增加 453.8%、126.7% 和 91.4%, 提升效果呈逐渐下降的趋势。这可能是由于 AM 单体聚合过程主要发生在水泥水化早期, 生成的聚合物对混凝土的各种孔隙与裂缝进行了填充与粘结, 结构缺陷减少, 保证了抗弯性能的改善, 但随着水化的进行, 在 APS 的引发作用下, AM 聚合度达到

峰值, 使得后期没有足够的聚合物来强化新生成的水化产物之间的胶结, 导致其对韧性的提高效率接近饱和。而空白样在水化早期存在更多的缺陷, 准脆性特征明显, 后期随着水化进程的不断推进, 生成的水化产物增加并发挥填充作用, 因此抗弯性能依然有一定的提高空间。由图 9b 所见, CS 的掺入可以有效补偿 AM 单体聚合导致的混凝土抗压强度的损失, 且随着龄期的延长, 该补偿作用表现得更为显著, 结果表明, 混凝土 C2P551 的 28 d 抗压强度仅降低了 5.4%。

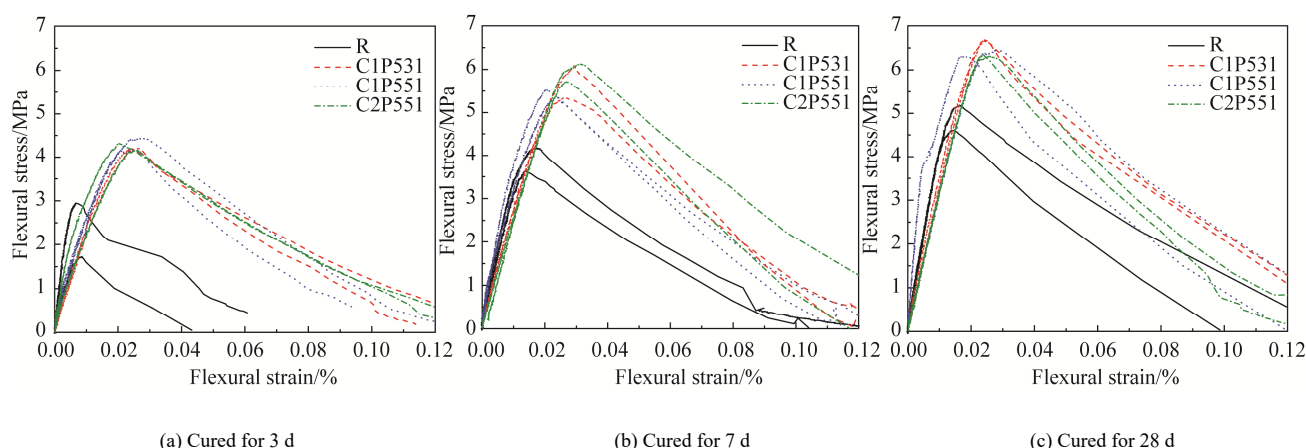


图 8 丙烯酰胺原位聚合协同硅灰石晶须改性混凝土的抗弯应力-应变曲线

Fig. 8 Flexural stress-strain curves of concrete modified by acrylamide *in situ* polymerization and wollastonite whisker

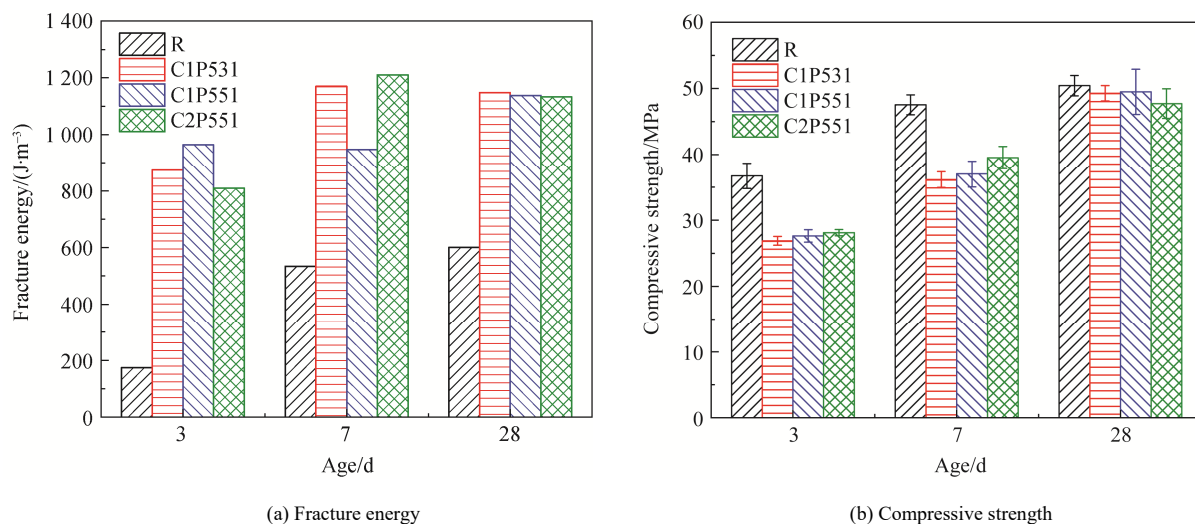


图 9 丙烯酰胺原位聚合协同硅灰石晶须改性混凝土的断裂能和抗压强度

Fig. 9 Fracture energy and compressive strength of concrete modified by acrylamide *in situ* polymerization and wollastonite whisker

2.2 水化放热特性

图 10 和图 11 分别是掺有 AM 原位聚合以及 CS 晶须的水泥浆体放热速率和累积放热量。与基准组相比, CS 的掺入对水泥水化放热速率和累积放热量基本没有影响。而值得注意的是, 当 APS 与 AM 质量比为 3% 时, 在 APS 的引发作用下, AM 的掺入

在早期 (1.5~4.5 h) 出现了单体聚合放热峰 (见图 10b), 且当 AM 掺量由 3% 增加到 5% 时, 该峰值由 4.42 mW/g 增加到 10.19 mW/g, 这说明增加 AM 的掺量使得聚合反应更剧烈。与这一阶段相对应的累积放热量如图 11b 所示, AM 聚合使得体系总放热量高于基准组。随着水化的进行 (见图 10c), 基准组

R 出现主放热峰, 峰值为 3.06 mW/g , AM 的掺入则会显著降低水泥水化放热速率, 其中 P531 的放热速率最低, 为 1.38 mW/g 。由图 11a 可见, 等比例引发剂条件下, 尽管 AM 单体原位聚合会释放大量的热, 且聚合度随着水化的进行而持续增加, 但与此同时会阻碍水泥水化, 导致水泥浆体水化 3 d 累积放热量从 285.14 J/g 降低到 239.18 J/g 。

因此, 可以看出 AM 单体聚合反应和水泥水化

主要放热过程的协同性不一致。AM 会通过吸收水泥初始溶解阶段放出的热量首先发生聚合, 进而表现为抑制水泥水化反应, 延长诱导期, 随后水泥水化释放的离子浓度达到饱和, 水化产物大量形成, 出现第二放热峰。而 AM 聚合形成的高分子聚合物会影响水泥水化使得放热速率和总放热量均有所降低, 且增加 AM 掺量对于降低水泥整体放热的作用更加显著。

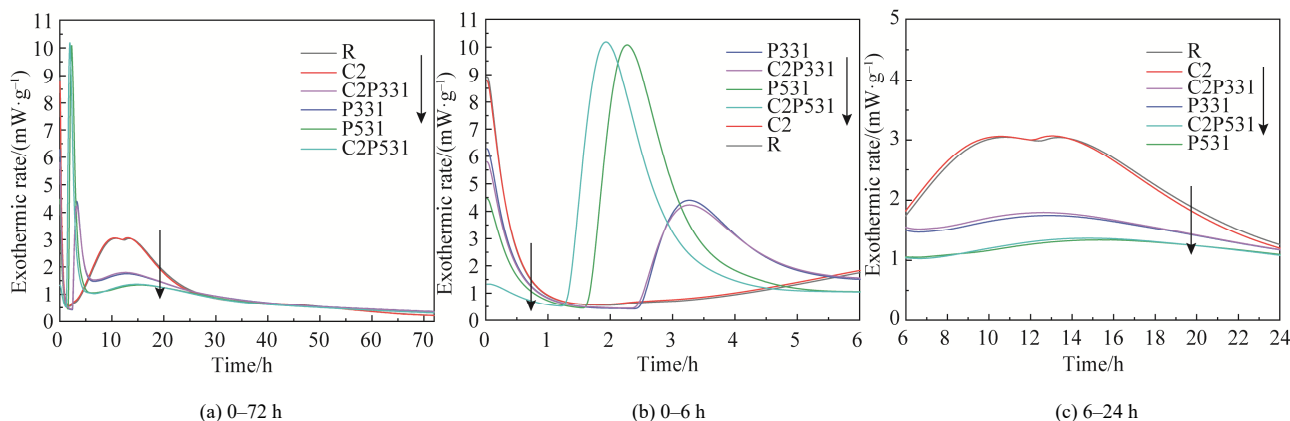


图 10 AM 原位聚合协同 CS 复合水泥浆体 72 h 内的放热速率

Fig. 10 Exothermic rate of cement pastes over 72 h modified by AM *in-situ* polymerization and CS

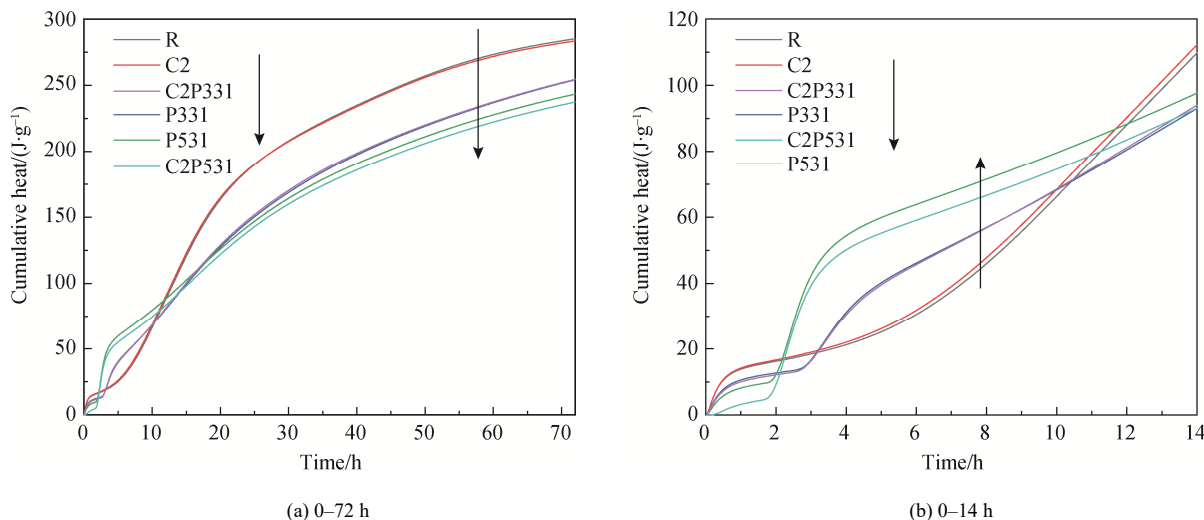


图 11 AM 原位聚合协同 CS 复合水泥浆体的累积放热量

Fig. 11 Cumulative heat of cement pastes modified by AM *in-situ* polymerization and CS

2.3 水化产物分析

图 12 为 AM 原位聚合协同 CS 复合水泥浆体在不同龄期的 XRD 谱。图 13 为通过外标法拟合处理得到的水泥浆体中不同组分的含量。结果表明, 各配比的试样中均含有未水化完全的硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铁铝酸四钙(C_4AF)以及主要的水化产物钙矾石(Aft)、氢氧化钙(CH)等, 表明 CS 和 AM 的掺入不影响水泥水化产物的种类。由图 12a 可见, 与基准组相比, 水化 3 d 时掺有 AM 单体的样品中

出现 Aft 衍射峰, 与此同时, CH 衍射峰的强度则显著降低。由图 13 可见, 在引发剂 APS 作用下, AM 聚合在一定程度上可以促进早期 Aft 的生成, 但是会抑制水泥的水化反应。

图 14 为复合水泥浆体在不同龄期的 TG 曲线。由图 14 可见, TG 曲线主要可以分为 3 个质量损失温度区间: 1) $40\sim 210^\circ\text{C}$ 为浆体内部的物理结合水和部分化学结合水分解过程, 而 P331 和 P531 的质量损失约为基准组 R 的 2 倍, 达到 8.9%, 可能是由于生成

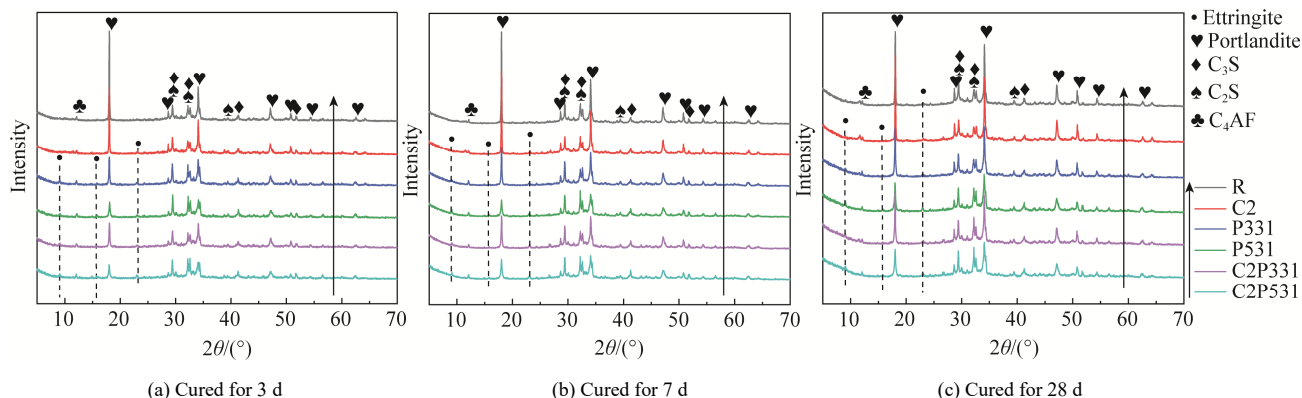


图 12 复合水泥浆体的 XRD 谱
Fig. 12 XRD patterns of composite cement pastes

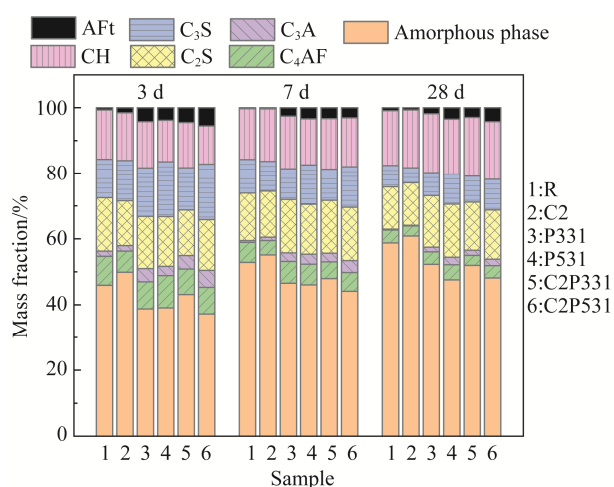


图 13 复合水泥浆体中不同组分的 XRD 定量分析结果
Fig. 13 XRD quantitative analysis results of different components in composite cement pastes

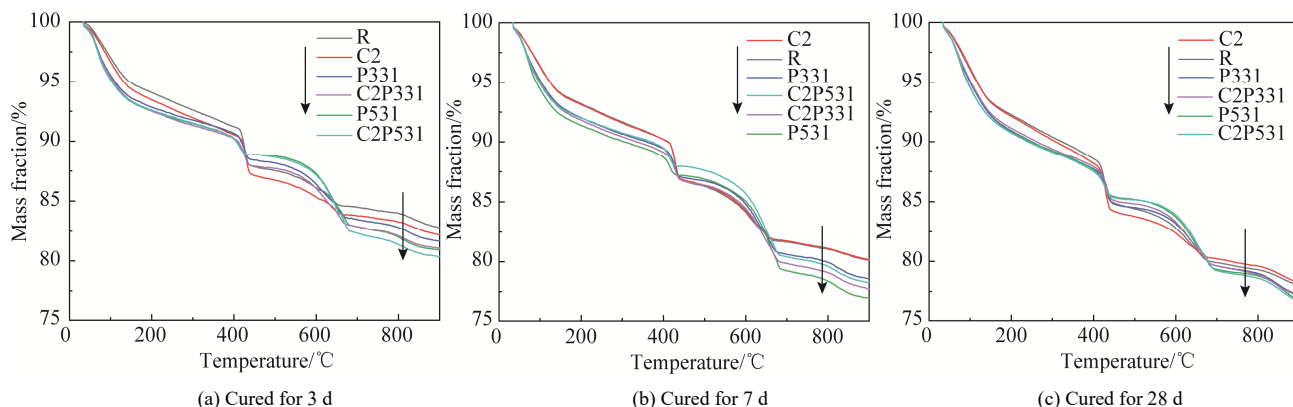


图 14 复合水泥浆体的 TG 曲线
Fig. 14 TG curves of composite cement pastes

图 15 为 AM 原位聚合协同 CS 复合水泥浆体 28 d 的 FT-IR 光谱, 由此可以看出: 在 3645 cm^{-1} 出现了 -OH 的吸收峰, 为水化生成的 Ca(OH)_2 。与基准组 R 相比, P531 和 C2P531 的红外光谱均出现

的聚合物在该温度区间发生分解; 2) $400\sim 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 CH 分解, 聚合反应延缓水泥的水化过程, C2P531 在该温度区间的质量损失最小, 表明生成的水化产物 CH 含量最少; 3) $625\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为碳酸盐的分解。

表 4 为水泥水化结合水和 CH 含量的变化。结果表明: 与基准组 R 相比, CS 的掺入使得 28 d 结合水和 CH 含量均增加, 而 C2P531 的 28 d 结合水含量由 14.1% 降低至 11.1%, CH 含量由 17.9% 降低至 10.6%, 且该降低程度随 AM 掺量的增加而更为显著, 这与 XRD 定量分析的结果一致。

结合 XRD 和 TG 结果, 可以得出: AM 原位聚合协同 CS 不会改变水泥水化产物的种类, 但会影响水泥的水化进程。CS 晶须的掺入能够在一定程度上促进水泥水化反应并增加 CH 的含量, 而在引发剂作用下, AM 单体聚合会显著影响 CH 和 AFt 的形成。

2 个特有的吸收峰, 分别是处于 1665 cm^{-1} 的 C=O 振动的吸收峰和 1560 cm^{-1} 的 AM 的 C=C 振动的吸收峰, 前者表明 APS 的掺入使得 AM 单体发生聚合, 后者则说明体系中仍存在未发生聚合的 AM 单体。

表 4 水泥浆体中结合水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量Table 4 Content of bound water and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement paste

Sample No.	Bound water(105–550 °C)			$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (400–470 °C)		
	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
R	11.2	12.3	14.1	16.6	16.9	17.9
C2	11.8	12.2	15.1	16.3	16.4	19.6
P331	8.8	10.1	12.5	10.6	11.7	14.2
P531	7.4	9.2	11.1	6.4	7.2	10.9
C2P331	9.0	10.4	12.3	11.1	11.5	13.6
C2P531	7.7	8.8	11.1	6.2	7.3	10.6

2.4 微观结构

图 16 为基准组 R 和复合水泥 C2P531 水化 3 d 浆体的微观形貌。由图 16 可见, 基准组 R 中形成了大量的板状水化产物 CH, 但是在 CH 之间并未观察到胶结物; 而与 R 不同, 胶结物在水泥浆体 C2P531 的 CH 片层中清晰可见, 表明掺入有机单体 AM, 并经过 APS 引发聚合, 使得 CH 之间存在丝

状聚合物, 一方面强化了水化产物 CH 间的胶结力, 另一方面能够在受力情况下耗散应力^[26], 从而提高混凝土基体韧性。

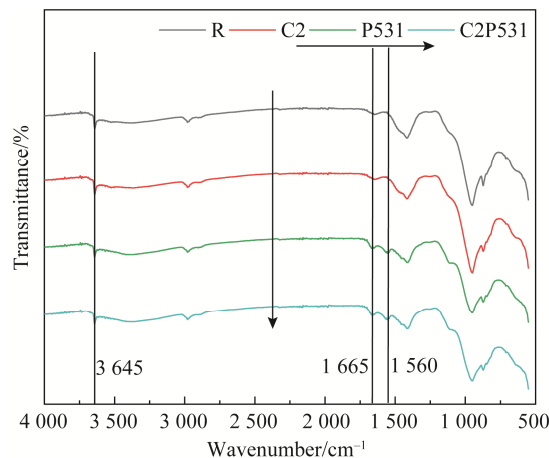


图 15 复合水泥浆体 28 d 的 FT-IR 谱

Fig. 15 FT-IR spectra of composite cement pastes at 28 d

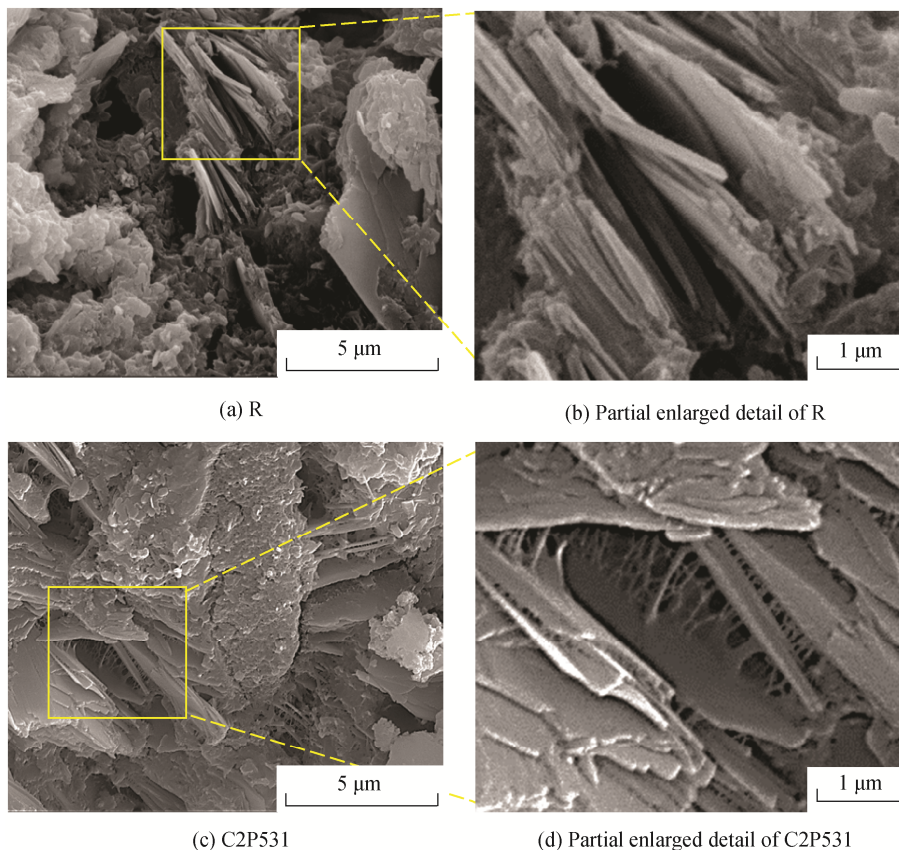


图 16 复合水泥净浆 3 d 的 SEM 照片

Fig. 16 SEM images of composite cement pastes at 3 d

图 17 为水泥浆体水化 28 d 的 SEM 照片。由图 17 可见, 与早期水泥浆体相比, 随着水化进行, 整体的水化微观结构更加致密。相较于基准组, AM 原位聚合和 CS 的引入在水泥浆体中构筑塑化区,

生成的聚合物能够与 C-S-H 凝胶、针棒状的水化产物钙矾石发生嵌合, 从而增强各水化产物之间的胶结力, 形成有机-无机互穿的网络结构, 优化水泥基材料的微观结构, 从而提高整体密实度。

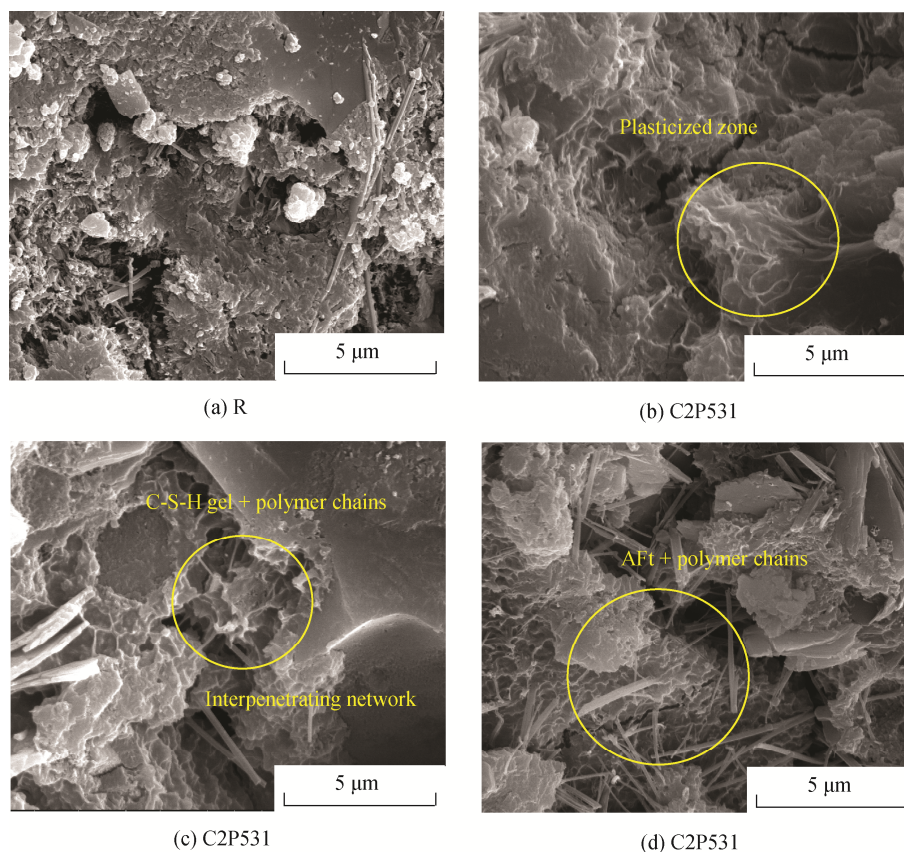


图 17 复合水泥净浆 28 d 的 SEM 照片

Fig. 17 SEM images of composite cement pastes at 28 d

2.5 混凝土增韧机制

综上所述, AM 单体聚合协同 CS 增韧混凝土的作用机制可以分为以下 3 点: 1) CS 晶须的引入不仅能够在水泥基体中发挥填充效应, 还可以促进水泥水化进程, 使得混凝土孔隙率降低, 抗压强度提高; 2) AM 单体在 APS 引发聚合后, 会在水泥水化浆体中构筑塑化区, 并胶结水泥水化产物, 形成局部的有机-无机互穿网络结构; 3) 二者的协同作用使得混凝土整体密实度提高, 优化界面过渡区, 显著减少宏观缺陷, 并且增大初始开裂点对应的应力峰值, 混凝土结构发生跨尺度优化, 从而有效提升韧性。

3 结论

1) 单掺 CS 对混凝土抗弯能力的提升效果不显著, 但可以在一定程度上提高水化早期 3 d 和 7 d 的抗压强度; 单掺 AM 对混凝土各个龄期的抗弯能力均存在负面影响, 而 APS 和 MBA 的加入可以使 AM 在水泥水化浆体中交联聚合, 能够显著提升抗弯应力峰值和断裂能, 但是 AM 聚合成膜特性会导致其与水泥浆体的相容性不良, 直接影响水泥水化进程, 使抗压强度降低。

2) 在 CS 和 APS 引发 AM 聚合的协同作用下,

与基准组相比, 混凝土 28 d 的最大抗弯应力提高了 31.5%, 断裂能则提高了 91.4%, 并且值得注意的是, 混凝土 28 d 的抗压强度则基本保持不变。

3) 水化热结果表明, CS 的掺入对水泥水化过程无显著影响, 而 AM 聚合会瞬间放出大量热, 延缓水泥水化反应。CS 和 AM 聚合均不会改变水泥水化产物的种类, 但 CS 能够参与水泥水化反应并增加 CH 含量, 在引发剂作用下, AM 单体聚合会促进 AFt 的形成, 并显著减少 CH 含量。

4) CS 的掺入既能填充水化浆体中的空隙, 又能促进水泥水化反应, 使得混凝土孔隙率大幅降低; AM 单体聚合能够形成有机塑化区, 弱化混凝土内部应力集中, 并且能够增强 CH 等水化产物之间的胶结力, 与针棒状 AFt 发生嵌合, 有效形成有机-无机互穿的网络结构。两者的协同作用可以有效提高混凝土的韧性, 且保证抗压强度基本不损失。

5) 本实验证实了 AM 原位聚合协同 CS 对混凝土的增韧效果, 为现代混凝土基体增韧提供新的思路。但是, 有关 AM 原位聚合协同 CS 对混凝土增韧机制的相关研究尚不深入。未来可把重点放在纳米尺度上, 研究 CS、AM 聚合和水泥水化产物之间的相互作用, 进一步探索 CS 和 AM 聚合对 C-S-H 结构的影响。

参考文献:

- [1] HANSSON C M. Concrete: The advanced industrial material of the 21st century[J]. Metall Mater Trans A, 1995, 26(6): 1321–1341.
- [2] 刘加平, 汤金辉, 韩方玉. 现代混凝土增韧防裂原理及应用[J]. 土木工程学报, 2021, 54(10): 47–54, 63.
LIU Jiaping, TANG Jinhui, HAN Fangyu. Chin Civi Eng J, 2021, 54(10): 47–54, 63.
- [3] 汤金辉. 增韧材料对水泥水化机制及力学性能影响[D]. 南京: 东南大学, 2018.
TANG Jinhui. Influence of toughening materials on hydration mechanism and mechanical properties of cement based materials[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [4] HILSDORF H K, BRAMESHUBER W. Code-type formulation of fracture mechanics concepts for concrete[J]. Int J Fracture, 1991, 51: 61–72.
- [5] 陈肇元. 高强与高性能混凝土的发展及应用[J]. 土木工程学报, 1997, 30(5): 3–11.
CHEN Zhaoyuan. Chin Civ Eng J, 1997, 30(5): 3–11.
- [6] GOPALARATNAM V S, SHAH S P. Softening response of plain concrete in direct tension[J]. J Am Concr Inst, 1985, 82(3): 310–323.
- [7] BENTUR A, MINDESS S. Fibre reinforced cementitious composites[M]. London: Tylor & Francis, 2007.
- [8] BERTELSEN I M G, OTTOSEN L M, FISCHER G. Influence of fibre characteristics on plastic shrinkage cracking in cement-based materials: A review[J]. Constr Build Mater, 2020, 230: 116769.
- [9] QIU J S, YANG E H. Healing of interface between polyvinyl alcohol (PVA) fiber and cement matrix[C] //4th International RILEM Conference on Strain-Hardening Cement-Based Composites, Dresden, Germany, 2018: 63–69.
- [10] VAN GEMERT D, BEELDENS A. Evolution in modeling microstructure formation in polymer–cement concrete[J]. Restor Build Monum, 2013, 9(2/3): 97–108.
- [11] OHAMA Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortars [M]. Park Ridge: William Andrew Publishing, 1995.
- [12] LIU Q, LIU W J, LI Z J, 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.
- [13] SONG X M, SONG X F, LIU H, et al. Cement-based repair materials and the interface with concrete substrates: Characterization, evaluation and improvement[J]. Polymers, 2022, 14(7): 1485.
- [14] SHI C, WANG P, MA C Y, et al. Effects of SAE and SBR on properties of rapid hardening repair mortar[J]. J Bulid Eng, 2021, 35: 102000.
- [15] LIU B Q, HUANG C Z, GU M L, et al. Preparation and mechanical properties of *in situ* growth TiC whiskers toughening Al₂O₃ ceramic matrix composite [J]. Mat Sci Eng A-Struct, 2007, 460–461: 146–148.
- [16] KIM Y W, LEE S G, LEE Y I. Pressureless sintering of SiC-TiC composites with improved fracture toughness[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 5569–5574.
- [17] WANG W, LIAN J B, RU H Q. Pressureless sintered SiC matrix toughened by *in situ* synthesized TiB₂: Process conditions and fracture toughness[J]. Ceram Int, 2012, 38(3): 2079–2085.
- [18] WANG X F, HE Z Z, YANG J H, et al. Super toughened immiscible poly(L-lactide)/poly(ethylene vinyl acetate) (PLLA/EVA) blend achieved by *in situ* cross-linking reaction and carbon nanotubes [J]. Compos Part A-Appl S, 2016, 91: 105–116.
- [19] LI X, KANG H L, SHEN J X, et al. Highly toughened polylactide with novel sliding graft copolymer by *in situ* reactive compatibilization, crosslinking and chain extension[J]. Polymer, 2014: 55(16): 4313–4323.
- [20] XU C J, DAI Y Q, PENG Y, et al. Multi-scale structure of in-situ polymerized cementitious composites with improved flowability, strength, deformability and anti-permeability[J]. Compos Part B-Eng, 2022, 245: 110222.
- [21] LIU Q, LU Z Y, LIANG X X, et al. High flexural strength and durability of concrete reinforced by *in situ* polymerization of acrylic acid and 1-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid[J]. Constr Build Mater, 2021, 292: 123428.
- [22] WANG J R, ZHANG H B, ZHU Y, et al. Acrylamide in-situ polymerization of toughened sulphoaluminate cement-based grouting materials[J]. Constr Build Mater, 2022, 319: 126105.
- [23] YIN B, HUA X L, QI D M, 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.
- [24] CHEN B M, QIAO G, HOU D S, et al. Cement-based material modified by in-situ polymerization: From experiments to molecular dynamics investigation[J]. Compos Part B-Eng, 2020, 194: 108036.
- [25] YIN B, HUA X L, QI D M, et al. Multi-scale synergistic modification and mechanical properties of cement-based composites based on *in-situ* polymerization[J]. Cem Concr Compos, 2023, 137: 104945.
- [26] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50081—2019 混凝土物理力学性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [27] RITCHIE R O. The conflicts between strength and toughness, Nat Mater, 2011, 10: 817–822.
- [28] TRAN N P, NGUYEN T N, NGO T D, The role of organic polymer modifiers in cementitious systems towards durable and resilient infrastructures: A systematic review[J]. Constr Build Mater, 2022, 360: 129562.

Synergistic Toughening Mechanism of Concrete Based on Polymerization of Acrylamide Monomer and Wollastonite Whisker

XU Jie¹, TANG Jinhui¹, GAO Chang¹, WANG Rui², WANG Wenbin², MENG Zhenya², LIU Jiaping¹

(1. School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211103, China)

Extended Abstract

Introduction Conventional concrete is a porous heterogeneous quasi-brittle material, which has some problems such as poor

toughness, low flexural tensile strength and poor durability, and cannot meet the needs of modern construction for high strength, high crack resistance and high durability of concrete materials. The existing methods used to toughen concrete are fiber reinforcement and matrix toughening. Among them, fiber is an extrinsic toughening. The toughness of cement matrix can be improved with polymers and nanomaterials. In addition, compared with mixing polymers directly, the modified method of *in-situ* polymerization of organic monomers can improve the flexural strength of cement pastes. However, the effect and mechanism of this method on toughening concrete are still unclear. Therefore, the effect of *in-situ* polymerization of acrylamide (AM) monomer and wollastonite (CS) whisker on the mechanical properties, hydration heat release, phase composition and microstructure of concrete were investigated to provide an idea for toughening concrete matrix.

Methods Raw materials were P·II 52.5 Portland cement, quartz sand with the fineness modulus of 2.6–2.9 and basalt with the particle sizes of 5–16 mm. The composite modified materials used were all adscititious, in which an organic monomer was acrylamide (AM), an initiator was ammonium persulphate (APS), and a crosslinking agent was N,N'-methylenebisacrylamide (MBA). The inorganic modified material was wollastonite (CS) whisker, and its micromorphology was dense and short rod fibrous. The water-cement ratios (W/C) of concrete and cement paste were 0.47 and 0.40, respectively. The dosages of CS were 1% (in mass fraction), 2% and 4% by the mass of cement. The dosages of AM were 3% and 5% by the mass of cement, the dosages of APS were 3% and 5% by the mass of AM, and the dosage of MBA was 0.1% by the mass of AM.

The compressive strength, flexural stress-strain curve and fracture energy of concrete specimens (100 mm×100 mm×100 mm and 100 mm×100 mm×400 mm) were tested after curing under standard curing condition (20 °C, 95% RH) for 3, 7 d and 28 d. The hydration exothermic curve of the cement paste in the early 72 h was recorded at 20 °C by a model TAM-Air micro-calorimeter (TA Instruments Co., USA). After the cement paste was cured for 3, 7 d and 28 d, the phase composition was qualitatively and quantitatively analyzed by a model D8 ADVANCE X-ray diffractometer (Bruker Co., Germany). The hydration degree of cement was determined by a model TG-209F3 thermal gravimetric analyzer (Netzsch Co., Germany), and the functional groups were characterized by a model Nicolet IS10 Fourier infrared spectrometer (Thermo Scientific Co., USA). The microstructure was observed by a model Quanta 3D FEG scanning electron microscope (Fei Co., USA).

Results and discussion The effect of single-doped CS on the flexural strength of concrete is not significant, but it can improve the compressive strength to a certain extent at 3 d and 7 d in the early hydration stage. Adding AM has a negative effect on the bending resistance of concrete at each stage. The addition of APS and MBA can make AM crosslinked and polymerized in cement hydrated matrix, which can significantly improve the peak flexural stress and fracture energy. However, the film forming characteristics of AM polymerization lead to a poor compatibility with cement matrix, directly affecting the hydration process of cement and reducing the compressive strength. Under the synergistic effect of CS and AM polymerization induced by APS, the maximum flexural stress and fracture energy of concrete at 28 d are increased by 31.5% and 91.4%, respectively, compared with control group. Note that the compressive strength of concrete at 28 d remains unchanged.

Hydration heat results show that the main exothermic processes of AM monomer polymerization and cement hydration are not synchronized. AM polymerization can immediately release a lot of heat and delay the hydration reaction of cement, while the addition of CS has little effect on the hydration process of cement. Neither CS nor AM polymerization can change the types of cement hydration products, but CS can participate in cement hydration reaction and increase calcium hydroxide (CH) content. Under the action of initiator, AM monomer polymerization can promote ettringite (Aft) formation and reduce CH content. The addition of CS can fill the void in the hydrated paste, and promote the hydration reaction of cement, thus reducing the porosity of concrete. However, AM monomer polymerization can form an organic plasticizing zone, strengthen the bonding force between hydration products such as CH, and interact with needle-shaped Aft, effectively forming an organic-inorganic interpenetration network structure.

Conclusions AM *in-situ* polymerization and CS could improve the toughness of concrete. The 28-d flexural stress peak and fracture energy were increased by 31.5% and 91.4%, respectively, and the compressive strength remained unchanged. CS whiskers could promote cement hydration, exert filling effect and reduce the porosity. AM polymerization could build a plasticized zone in cement pastes and weaken stress concentration in concrete. The synergistic effect enhanced the bonding force between the hydration products, formed an organic-inorganic interpenetrating network structure, optimized the structure of concrete across scales, and provided an effective technology for toughening concrete matrix.

Keywords acrylamide monomer polymerization; wollastonite whisker; concrete; mechanical properties; hydration; microstructure