

聚硫辛酸微晶纤维杂化材料的设计合成及其对水泥基材料协同增强增韧机制

李慧娜^{1,2}, 郑淑珍¹, 田庆斌¹, 周春花¹, 李因文¹, 徐守芳¹, 马建峰^{1,2}

(1. 临沂大学化学化工学院, 山东 临沂 276000; 2. 临沂大学材料科学与工程学院, 临沂市环保水性功能高分子材料重点实验室, 山东 临沂 276000)

摘要:单一的有机聚合物或无机纳米材料作为提升水泥基材料力学性能的外加剂已被广泛应用,但材料抗折强度与抗压强度之间的负相关性仍是亟待解决的关键问题。本工作采用有机无机杂化的策略,设计并合成了一种基于动态化学键的聚硫辛酸(PTA)微晶纤维杂化功能材料,该材料能够显著改善水泥基材料的综合力学性能。在制备过程中,利用微晶纤维素(MCC)表面丰富的羟基与线性PTA中的羧酸基团发生酯化反应,实现材料的改性,从而构建起包含可逆共价键(S—S键)以及非共价键(氢键、配位键)等多种相互协同作用的动态聚合物杂化网络。将聚硫辛酸纤维杂化材料(MCPTS)掺入水泥净浆中后,可有效优化其微观结构,显著提高其抗折和抗压性能。具体而言,在较低掺量1.0%(质量分数)的条件下,加入MCPTS-1的水泥净浆在第3、7、28 d的抗折强度分别较基准微晶纤维素(MCC)提高8.56%、25.91%和22.68%,而其抗压强度在7 d和28 d时分别较基准提高11.80%和6.45%。该研究表明,利用PTA纤维杂化材料调控水泥基材料的微观结构,能够在微纳米尺度上实现物相优化,实现水泥基材料抗折强度和抗压强度的协同提升。

关键词:水泥基材料;聚硫辛酸纤维;微观结构调控;力学性能增强

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1740-09

网络出版时间: 2026-04-20



传统水泥基材料虽然具备较高的抗压强度,但其脆性强,同时抗拉和抗折性能较差^[1],且应变能力有限,易致结构失效。目前,通过掺入有机聚合物或无机纳米材料已被证明是提高水泥材料力学性能的有效策略之一^[2-5]。有机聚合物因其优异的可塑性和韧性被广泛引入水泥基材料中,其通过静电或氢键作用吸附在水泥颗粒表面^[6-7],不仅能够延缓早期水化过程,还能优化水化产物的分布及微观结构^[8]。此外,无机纳米材料,如纳米二氧化硅^[9-11]、碳纳米管^[12-13]和氧化石墨烯^[14-16],凭借其高比表面积和强化效应,可显著改善水泥基材料的力学性能。纳米颗粒通过物理填充效应可以显著提升水泥基体密实度,优化孔隙结构分布;同时,作为水化反应活性位点,其可以加快水泥水化进程、调控水化产

物,从而实现水泥基材料强度的提升^[17]。然而,这些改性方法也存在一定局限。首先,单一聚合物在改性水泥基材料时,聚合物中的官能团易与Ca²⁺发生络合反应,这会干扰水泥水化产物的正常形成^[18],延缓水泥的凝结过程,进而导致材料早期抗压强度下降。然而,大部分聚合物对水泥基材料的抗折强度和抗压强度的影响往往呈现负相关性,即提高抗折强度的同时可能导致抗压强度显著降低^[19]。其次,无机纳米材料在水泥基体中的分散性较差,容易发生团聚现象,造成分布不均匀,且无机纳米材料主要提高水泥基材料早期的抗压性能,对抗折强度的改善则较为有限。因此,通过选择具有特定功能基团的聚合物(如羧基、羟基等)与无机微纳米材料杂化合成,优化水泥基材料界面的微结

收稿日期: 2025-07-20。 修订日期: 2025-08-14。

基金项目: 国家自然科学基金(52208250); 山东省自然科学基金(ZR2023MB055, ZR2022QE006)。

第一作者: 李慧娜(1999—),女,硕士研究生。

通信作者: 马建峰(1989—),男,博士,副教授;

郑淑珍(1987—),女,博士,副教授。

Received date: 2025-07-20. Revised date: 2025-08-14.

First author: LI Huina (1999—), female, Master candidate.

E-mail: l1070812197@163.com

Correspondent author: MA Jianfeng (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

ZHENG Shuzhen (1987—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: m63952289@163.com; zhenshuzheng@163.com

构和水化产物,对协同提升水泥基材料的综合力学性能至关重要。

微晶纤维素(MCC)作为天然纤维素经酸水解制备的功能材料,凭借其高比表面积、优异的力学性能及表面丰富的羟基,在复合材料领域展现出巨大潜力^[20]。然而,MCC 的强极性羟基易引发颗粒团聚,严重影响其在水泥基体中的分散性^[21]。本工作创新性地引入含五元环二硫键的天然活性分子 α -硫辛酸(TA),首先通过高温自聚生成聚硫辛酸(PTA)动态网络结构,该结构同时具备动态共价二硫键和多羧酸结构等多重特性。通过 PTA 选择性修饰微晶纤维素分子链上的活性羟基进行酯化反应,不仅可以有效改善 MCC 的分散性,还能在保留无机纤维素固有特性的基础上赋予其新的有机聚合物优势。

本工作所构建的聚硫辛酸微晶纤维杂化材料在水泥基体中表现出优异的应用稳定性,在低掺量条件下不仅能够显著提升水泥基材料的抗折强度,而且不会对抗压强度产生负面影响,有效突破了水泥基材料强度和韧性协同提升难题。

1 实验

1.1 原材料

TA、MCC(25 μm)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠(NaOH)采购自上海麦克林生化科技有限公司,无水乙醇(99.7%)采购自国药集团化学试剂有限公司。所用水泥为沂州水泥,化学成分见表 1。合成实验用水为去离子水,净浆实验用水为自来水。

表 1 沂州水泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of Yizhou cement

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	SiO ₂	CaSO ₄ ·H ₂ O	CaCO ₃	Amorphous	Others
32.1	9.6	2.6	6.9	1.4	2.7	3.9	5.7	26.2	8.9

w is mass fraction. C₃S is tricalcium silicate. C₂S is dicalcium silicate. C₃A is tricalcium aluminate. C₄AF is tetracalcium aluminoferrite.

1.2 样品的制备

实验以 25 μm MCC 为原料,首先,将 10 g MCC 分散于含 9%(质量分数)氢氧化钠的乙醇溶液中,在 300 r/min 转速下搅拌 1 h 实现均匀混合。混合溶液经离心洗涤去除残留的碱后获得活化 MCC。其次,按表 2 所示 3 种配比将 TA 粉末在 150 $^{\circ}\text{C}$ 油浴条件下分别加热 1 h,制备得到 3 种线性 PTA。然后将活化 MCC 与 PTA 溶于 DMF 溶剂,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中反应 6 h。最后,通过 3000 r/min 的转速离心 10 min、旋转蒸发制得 MCPTS 系列纤维杂化材料(MCPTS-1、MCPTS-2 和 MCPTS-3)。

表 2 MCPTS 聚合物纤维杂化材料合成配比

Table 2 Synthesis ratio of MCPTS polymer fiber hybrid materials

Type	MCC/g	TA/g	Time/h	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$
MCPTS-1	10	1.03	6	120
MCPTS-2	10	3.09	6	120
MCPTS-3	10	5.12	6	120

MCC is microcrystalline cellulose. TA is α -lipoic acid.

1.3 水泥净浆的制备

采用固定水灰质量比 0.45 制备水泥浆体样品,具体制备过程如下:将 1500 g 沂州水泥与 1.0%(质量分数)的 MCC、MCPTS-1、MCPTS-2 和 MCPTS-3 聚合物纤维杂化材料在砂浆搅拌机中低速干混

3 min 至均匀分散,随后加入 675 g 水继续搅拌 5 min 形成均匀浆体。将制备好的浆体注入 40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 160 mm 三联模具中,在标准水养护条件下分别养护 3、7 d 和 28 d。实验设置对照组为掺入 1.0% MCC 的水泥浆体,所有组别均保持相同的水灰比和制备工艺。

1.4 测试与表征

水泥试件在经过 3、7 d 和 28 d 的标准养护后,按照 GB/T 17671—2021《水泥胶浆强度检验方法(ISO 法)》进行试验,无需额外切割。采用沧州建仪中科路桥实验仪器有限公司的 DKZ-5000 电动抗折试验机对其抗折强度进行三点弯曲测试,最终抗折强度值取 3 个试件的平均值。采用河北大宏实验仪器有限公司生产的 TYE-2000B 混凝土压力试验机测定 4 个试件的抗压强度,最终抗压强度值取 4 个试件的平均值。

采用美国赛默飞世尔科技公司生产的 Nicolet iS 10 傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪分析样品的化学键和官能团特征。样品经溴化钾(KBr)压片后,在 400~4000 cm^{-1} 的扫描波数范围内进行检测。采用美国 TA 仪器公司生产的 SDT—Q600 同步热分析仪测定材料的热稳定性和分解行为。首先将 MCPTS 材料的成分进行干燥并均匀研磨,然后在 N_2 环境中以 0~1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行热重分析(TGA)测试。采用美国原 FEI 公司生

产的 Tecnai G2 F30 高分辨透射电子显微镜(TEM), 以研究样品 MCPTS-1、MCPTS-2 和 MCPTS-3 的微观形貌。使用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD, 扫描范围 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 步长 0.02° , 步时 0.3 s)表征水泥水化产物的物相组成。使用美国原 FEI 公司生产的 QUANTA 250 型扫描电子显微镜(SEM, 工作电压 15 kV, 工作距离 $8.0\sim 11.0$ mm)对不同含量的 MCPTS 材料的水泥浆样本的微观结构进行详细分析。首先, 将硬化后的水泥试件完全浸泡在乙醇中, 以确保水化反应终止, 然后在 40°C 的烘箱中干燥。随后, 将水泥试件精细粉碎成薄片样本, 并收集内部表面样本用于扫描电子显微镜分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 测试分析

如图 1 所示, 采用 FTIR 光谱对 MCPTS 聚合物纤维杂化材料中的特征官能团进行分析。在 1730 cm^{-1} 处出现的强吸收峰归属于酯羰基($\text{C}=\text{O}$)的特征振动, 代表杂化材料中酯键的形成。 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的特征峰对应 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动。 1150 cm^{-1} 附近 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 酯键的吸收增强以及 3400 cm^{-1} 处羟基峰的减弱进一步验证了酯化反应的进行。其中 MCPTS-1 样品表现出最显著的羟基峰减弱和酯基特征峰增强。特征光谱峰的变化趋势($\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)显示, 从 MCPTS-1 到 MCPTS-3 样品的 PTA 含量呈梯度增加。FTIR 光谱结果表明, 线性 PTA 与 MCC 成功进行酯化反应。

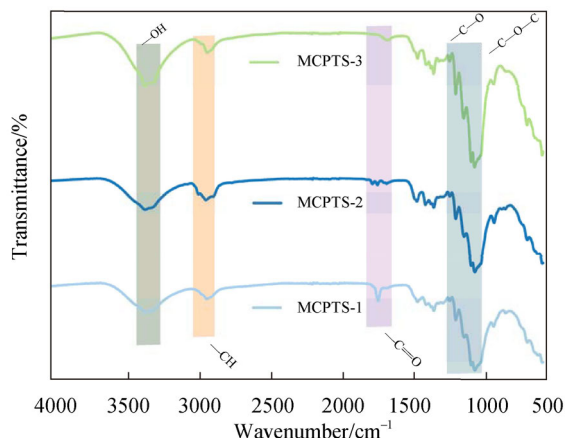


图 1 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of MCPTS polymer fiber hybrid materials

2.2 热重分析

如图 2 所示, 通过 TGA 曲线对 MCPTS 纳米复

合材料的热稳定性及化学组分进行评估。在 TGA 曲线中, 不同比例纤维复合材料表现出不同的质量损失速率, 但均在 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内存在显著质量损失, 主要归因于 MCC 中物理吸附水及层间水的脱附^[22–23]。MCPTS-1 样品的初始降解温度较低, 并在 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 区间内呈现明显的质量损失阶段, 该阶段对应 MCC 的热分解以及聚硫链段的热裂解。MCPTS-2 样品的热失重起始温度为 230°C , 在失重过程中出现 2 个明显阶段, 第 1 阶段主要由未反应游离 PTA 的挥发或降解引起, 而第 2 阶段则归因于主链断裂及纤维素的热分解。相较之下, MCPTS-3 样品展示出更为平缓的质量损失曲线, 表明其热分解过程分散且峰值分解速率较低。MCPTS-1、MCPTS-2 和 MCPTS-3 的残重百分比分别为 24.92%、25.80% 和 30.48%, MCPTS 纤维杂化材料的质量损失随着 PTA 的增加而减少, 结果表明 MCC 与 PTA 已成功杂化且酯化率依次升高。

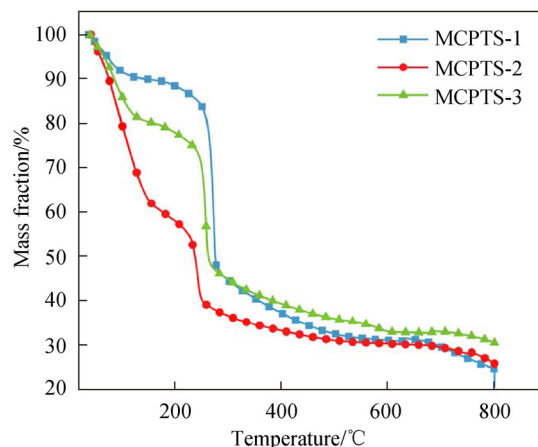


图 2 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA curves of MCPTS polymer fiber hybrid materials

2.3 TEM 形貌分析

如图 3 所示, TEM 分析表明, MCPTS 聚合物纤维杂化材料呈现均匀的聚集态结构, 且未观察到明显的相分离界面。由于 PTA 本身分子间具有线性或纤维网状结构^[24], 当其与 MCC 复合后, TEM 照

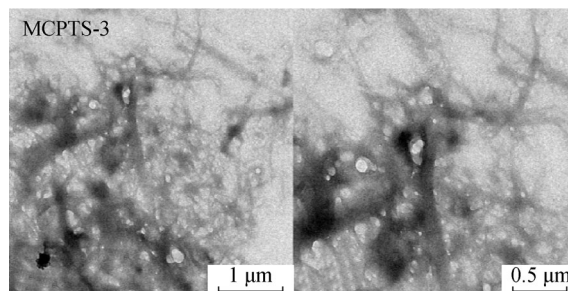


图 3 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of MCPTS polymer fiber hybrid materials

片显示二者形成了相互贯穿的杂化网络。其中, MCC 的刚性纤维骨架与 PTA 的柔性聚合物链形成显著对比, 证实了二者的有效复合。此外, S—S 动态共价键的存在促进了局部交联结构的形成^[25]。结合 FTIR、TGA 及 TEM 的表征结果, 证实了聚硫辛酸纤维杂化材料(MCPTS-1、MCPTS-2 和 MCPTS-3)成功进行了合成。

2.4 MCPTS 聚合物纤维杂化材料水泥浆体力学强度分析

2.4.1 MCPTS 聚合物纤维杂化材料水泥浆体抗折强度分析

图 4 为水泥浆体在 3、7 d 和 28 d 养护龄期后的抗折性能, 其中对照样品 MCC 和聚合物纤维杂化材料 MCPTS 的掺量均为 1.0%。实验结果表明, 掺入 MCPTS 杂化材料的水泥浆体在各龄期的抗折强度均明显高于 MCC 组。其中, MCPTS-1 组抗折性能提升表现最优, 在 3、7 d 和 28 d 龄期的抗折强度较 MCC 组分别提高了 8.56%、25.91% 和 22.68%。此外, MCPTS-2 组和 MCPTS-3 组在 7 d 和 28 d 龄期的抗折强度也表现出一定程度的提升, 分别较 MCC 组提高了 18.65%, 8.27% 和 21.76%, 9.15%。

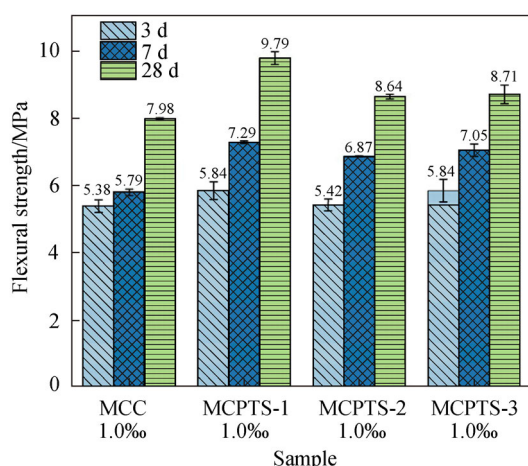


图 4 MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥浆体在 3、7 d 和 28 d 的抗折强度的影响

Fig. 4 Effect of MCC and MCPTS polymer fiber hybrid materials on the flexural strength of cement pastes at 3, 7 d and 28 d

2.4.2 MCPTS 聚合物纤维杂化材料水泥浆体抗压强度分析

从图 5 中可以看出, 掺入 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的水泥浆体在 3、7 d 和 28 d 养护龄期的抗压强度均明显高于对照组 MCC。具体而言, MCPTS-1 组水泥浆体在 7 d 和 28 d 龄期的抗压强度分别较 MCC 组提高了 11.80% 和 6.45%;

MCPTS-3 组的抗压强度增幅分别为 7.70% 和 5.02%。这种增强效应主要源于 MCPTS 在水泥水化初期的晶核作用: 一方面为水化产物提供了更多的成核位点, 另一方面降低了水化产物的成核能垒, 从而加速了水泥的水化进程^[26]。

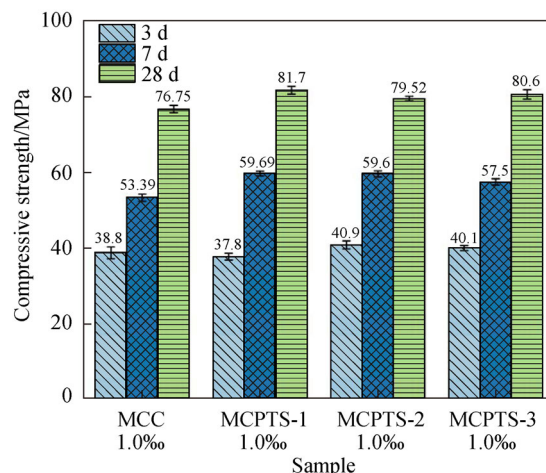


图 5 MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥浆体在 3、7 d 和 28 d 的抗压强度的影响

Fig. 5 Effect of MCC and MCPTS polymer fiber hybrid materials on the compressive strength of cement pastes at 3, 7 d and 28 d

2.5 MCPTS 聚合物纤维杂化材料水泥浆体 XRD 分析

图 6 为掺入 1.0% MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的水泥浆体在 3 d 和 28 d 龄期的 XRD 谱, 揭示了水泥水化过程的物相演变规律。图 6 中可清晰识别未水化水泥矿物硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)和水化产物氢氧化钙(CH)的特征衍射峰。对比分析发现, 不同龄期的特征衍射峰位置完全对应, 且未出现新的衍射峰。MCPTS 组表现出一定的水泥水化促进作用, 随着龄期增长, C_3S 和 C_2S 的特征峰强度明显降低, 进而形成了新的水泥水化产物 CH 和水化硅酸钙(C-S-H)。尤其是聚硫辛酸纤维杂化材料中的多羧酸结构, 通过与孔溶液中的钙离子和 CH 结合, 有利于新的水泥水化产物 C-S-H 的形成, 从而加速了水化进程^[27]。

2.6 MCPTS 聚合物纤维杂化材料水泥浆体 SEM 分析

加入 MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的水泥浆体在养护 3 d 和 28 d 后的微观结构如图 7 所示。添加 MCC 的水泥浆体相对疏松, 且存在大量的针棒状的早期水化产物钙矾石(Aft)。而在水泥净浆中加入 MCPTS 聚合物纤维杂化材料后, 相比 MCC 组,

其表现出更加致密的水泥浆体结构, SEM 中出现了大量团簇状的水化产物 C-S-H 凝胶, 这种凝胶的形成有助于提高水泥浆体的强度^[28]。具有多羧酸结构的 PTA 的引入可能会影响 C-S-H 凝胶的微观结构,

促进形成更致密的 C-S-H 凝胶结构。这些变化表明, 加入 MCPTS 聚合物纤维杂化材料有助于提高水泥基材料的力学性能, 这与 2.4 节中讨论的力学性能结果相一致。

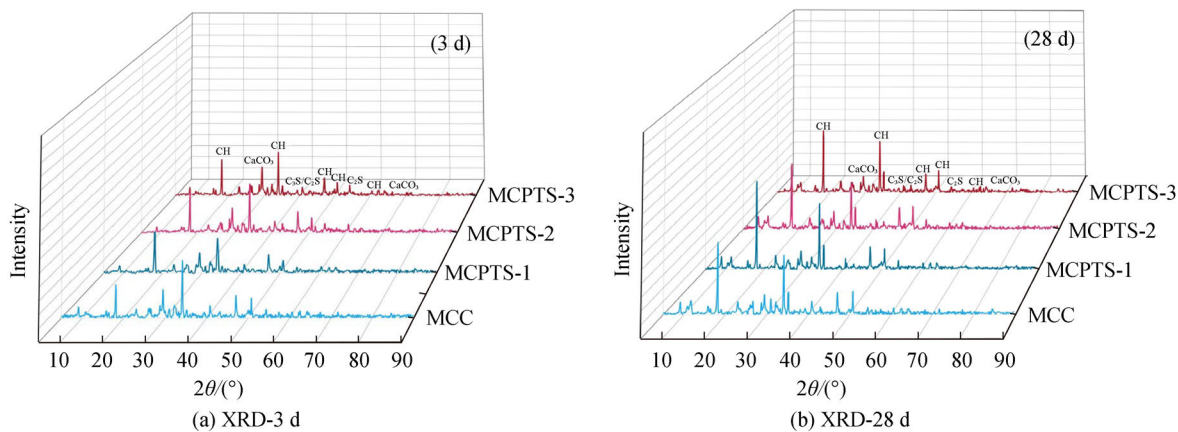


图 6 MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥浆体在 3 d 和 28 d 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of MCC and MCPTS polymer fiber hybrid materials on cement pastes at 3 d and 28 d

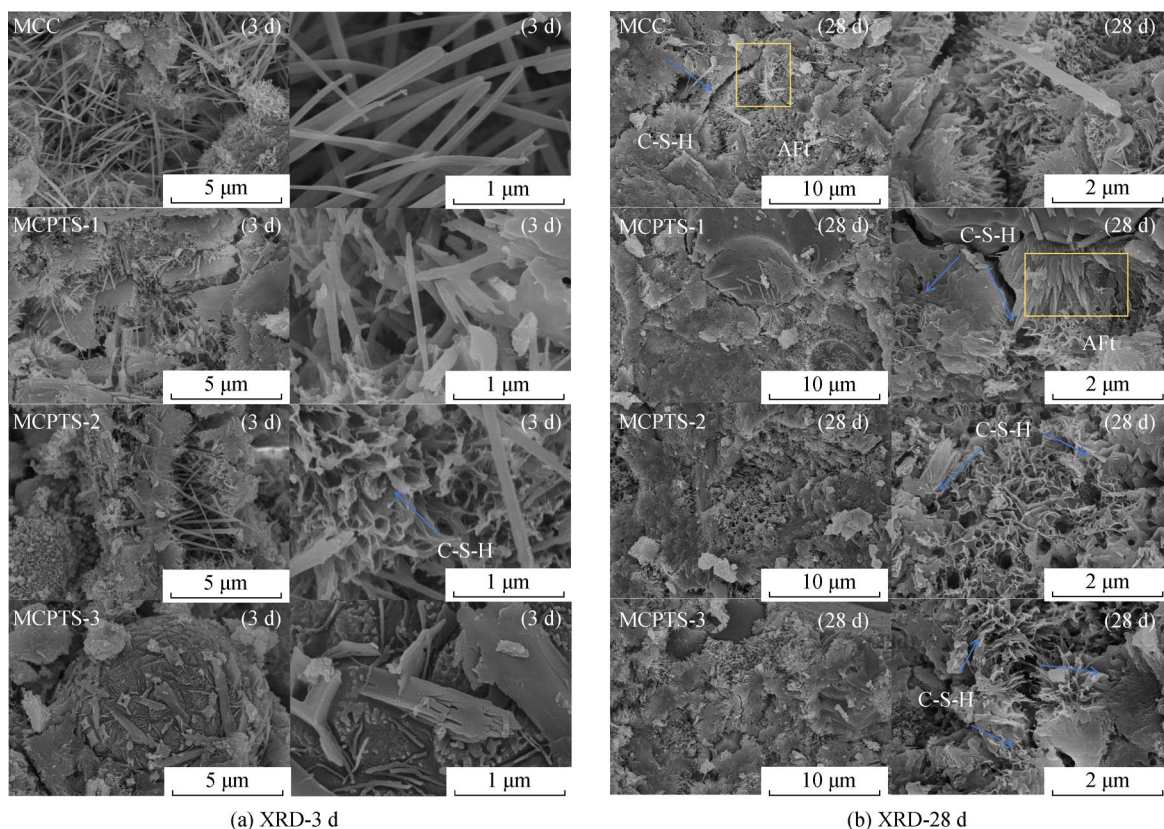


图 7 MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥浆体在 3 d 和 28 d 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of MCC and MCPTS polymer fiber hybrid materials on cement pastes at 3 d and 28 d

2.7 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥水化放热分析

图 8 为不同掺量 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥净浆 180 h 内水化放热行为和水化速率的影响规律, 对照组包括空白水泥净浆及掺入纯 MCC (1.0‰和 2.0‰) 的净浆。实验结果表明, 相较于空白水泥浆体, 掺加 MCC 和 MCPTS 的水泥浆体均表现出明显的水化加速效应, 主水化峰出现时间会有一

明显的水化加速效应, 主水化峰出现时间会有一

定程度的提前, 且峰值水化速率显著提高。值得注意的是, MCPTS-1 水泥浆体表现出最优的促凝效果, 其水化放热总量在测试周期内保持最高, 总放热量达到 275.89 J/g。但随着 MCPTS 中有机 PTA 掺量的增加(从 MCPTS-1 到 MCPTS-3), 水化放热速

率呈现出一定程度的下降趋势。这些现象表明, 适量的 MCPTS 的引入能够有效促进水泥水化进程, 缩短水化诱导期, 提高水化反应速率, 这与力学性能测试所观察到的强度发展规律具有良好的一致性。

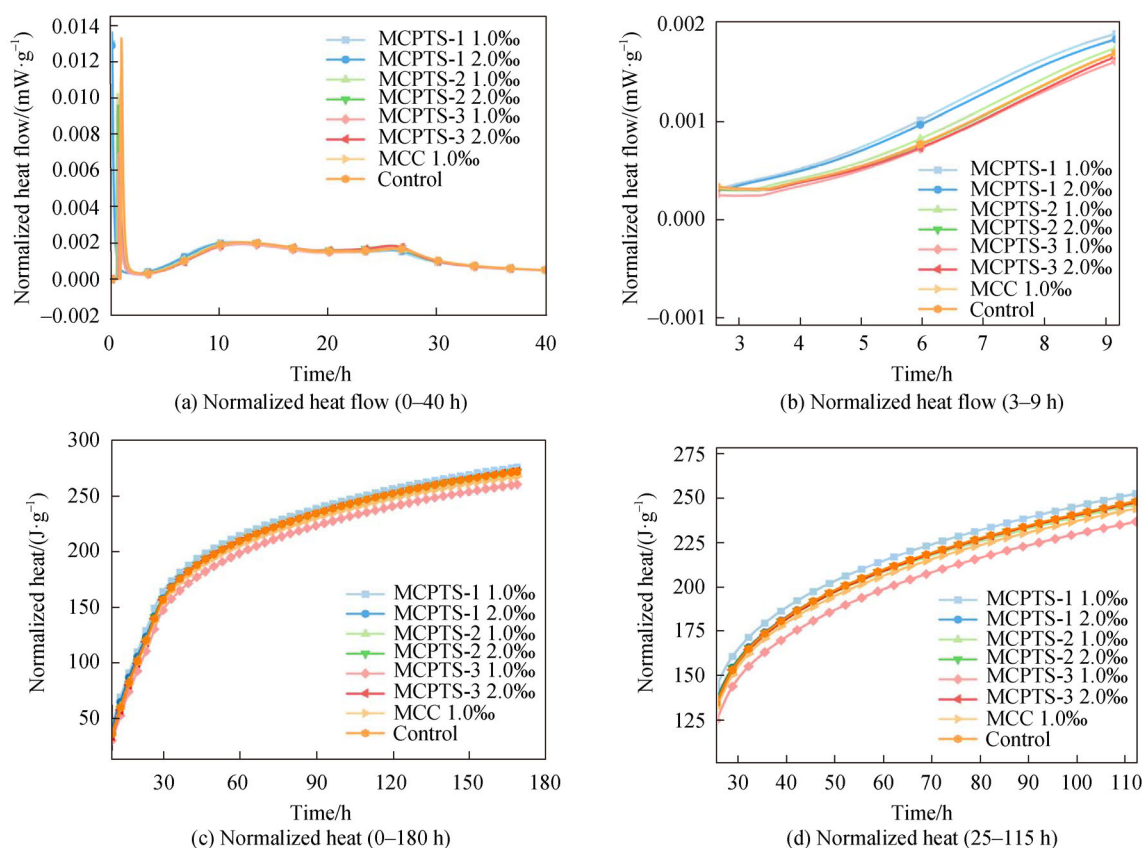


图 8 MCC 和 MCPTS 聚合物纤维杂化材料掺量为 1.0‰~2.0‰ 的水泥浆体在 180 h 内的水化热结果

Fig. 8 Hydration heat results of cement pastes with 1.0‰–2.0‰ MCC and MCPTS polymer fiber hybrid materials within 180 h

2.8 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥水化产物作用机理分析

基于 XRD、SEM、水化热及力学性能测试结果的综合分析, 可以推断 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥材料力学性能提升的作用机理。在 MCPTS 聚合物纤维杂化材料中, 无机组分 MCC 主要作用是提升水泥净浆的力学性能, 尤其是提升抗压强度。而有机聚合物组分 PTA 有双重作用。首先, 在前期 PTA 通过侧链的多羧酸结构与活化过的 MCC 进行充分的酯化, 从而有效的分散 MCC, 避免了 MCC 自身在水泥净浆中的团聚。其次, PTA 的引入对水泥净浆抗折强度也会有一定程度的提高, 且其后期在强碱环境下 S—S 键缓慢水解成活性硫辛酸小分子, 也会直接影响 C-S-H 等水泥水化产物, 进一步促进水泥净浆力学性能

的长效发展。在水化初期(3 d 龄期), 此时液相中 Ca^{2+} 浓度较低, 导致其与 MCPTS 聚合物纤维杂化材料的相互作用较弱。随着水化进程的推进, 水泥持续水解释放的 Ca^{2+} 通过静电吸附作用^[29]逐渐富集在纳米杂化材料表面及 C-S-H 凝胶相界面区域。其中, PTA 作为 MCPTS 的主要聚合物网络骨架, 在碱性介质中发生水解反应后形成具有 Ca^{2+} 螯合功能的硫辛酸单体^[30], 显著增强了水化产物在孔隙结构中的界面结合强度, 促使 CH 晶体发育为更为致密的 C-S-H, 从而实现对水泥浆体微观结构的优化重组^[31]。此外, MCC 组分通过纳米桥接效应^[32]在水泥基体中建立三维网络结构, 这种应力传递机制不仅能够有效分散局部应力集中, 还能通过增强相界面的机械互锁作用显著提升了复合材料的宏观力学性能。

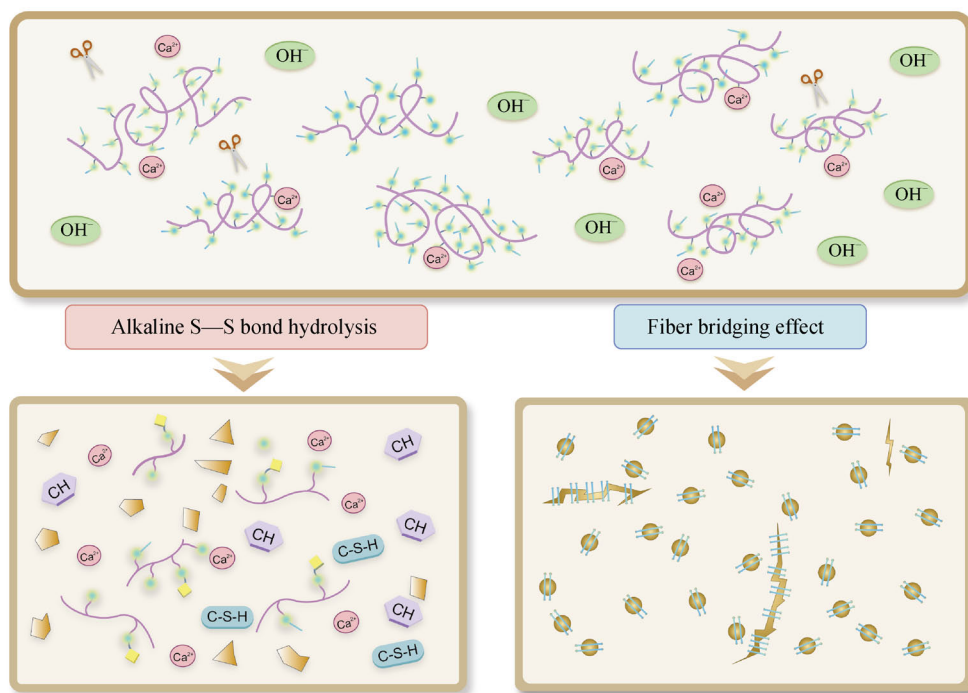


图9 MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥水化产物作用机理

Fig. 9 Mechanism of MCPTS polymer fiber hybrid material on cement hydration products

3 结论

1) 基于有机无机杂化协同提升的目标, 成功设计并制备了一种基于 PTA 与 MCC 动态杂化的新型聚硫辛酸微晶纤维杂化材料 MCPTS。该杂化材料中包含可逆共价键(S—S 键)、非共价键(氢键、配位键)等协同作用的一系列动态聚合物杂化网络。通过 FTIR、TGA 及 TEM 等表征手段对聚硫辛酸微晶纤维杂化材料进行了结构鉴定。

2) 当 MCPTS-1 的掺量为 1.0‰ 时, 其在水泥基材料表现出最优的综合性能。与 MCC 组相比, MCPTS-1 在 3、7 d 和 28 d 的抗折强度分别提高了 8.56%、25.91% 和 22.68%, 同时抗压强度也呈现一定程度提升, 在 7 d 和 28 d 龄期的抗压强度分别较 MCC 组提高了 11.80% 和 6.45%。

3) 通过对水泥浆体 XRD、SEM 以及水泥水化放热分析, 加入 MCPTS 的水泥浆体表现出明显的水化加速效应, 主水化峰出现时间会有一定程度的提前, 水泥水化放热量会有所提高。相对对照样品, 加入 MCPTS 的水泥浆体中会出现更多更致密的水化产物结构。这些因素均有利于水泥浆体力学性能的提升。

4) MCPTS 聚合物纤维杂化材料对水泥水化产物的可能作用机理分析: PTA 作为 MCPTS 的主要聚合物网络骨架, 在碱性介质中发生水解反应后形

成具有 Ca^{2+} 螯合功能的羧酸离子网络硫辛酸单体, 有利于促使 CH 晶体发育为更为致密的 C-S-H 层状结构, 从而实现对水泥浆体微观结构的优化重组。此外, MCC 组分通过纳米桥接效应在水泥基体中建立三维网络结构, 能够有效分散局部应力集中, 一定程度上也提升了复合材料的宏观力学性能。

参考文献:

- [1] ZHENG S Z, ZHOU H, XU S F, et al. Synergistic enhancement of the mechanical properties of cement-based materials by using microcrystalline cellulose and nano-silica composites[J]. Constr Build Mater, 2024, 411: 134458.
- [2] YANG Y B, CHEN B X, CHEN Y, et al. Effect of admixtures and PVA fiber on the mechanical properties of high strength cementitious grout[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e01884.
- [3] 冉千平, 孔祥明. 化学外加剂: 现代混凝土的维生素[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 495–496.
RAN Qianping, KONG Xiangming. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 495–496.
- [4] AKBAR A, LIEW K M, FAROOQ F, et al. Exploring mechanical performance of hybrid MWCNT and GNMP reinforced cementitious composites[J]. Constr Build Mater, 2021, 267: 120721.
- [5] REN C R, HOU L, LI J, et al. Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer[J]. Constr Build Mater, 2020, 252: 119037.
- [6] MACHOTOVÁ J, POKORNÝ J, ZÁRYBNICKÁ L, et al. Effect of polymerizable ionic surfactant in the acrylic latex additive on advanced properties of Portland cement-based mortars[J]. Constr Build Mater, 2025, 487: 142079.
- [7] FAN L D, XU F, WANG S R, et al. A review on the modification

- mechanism of polymer on cement-based materials[J]. J Mater Res Technol, 2023, 26: 5816–5837.
- [8] HE Y, LIU S H, LUO Q, et al. Influence of PCE-type GA on cement hydration performances[J]. Constr Build Mater, 2021, 302: 124432.
- [9] FENG S, XIAO H G, GUAN S. Influence of Nano-SiO₂ and Nano-TiO₂ on properties and microstructure of cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2025, 459: 139805.
- [10] NIU X H, FENG G R, HAN Y N, et al. Synergistic effect of surfactant and chlorine salt on dispersion of nano-SiO₂ and performance of cement-based grout containing a large amount of bentonite[J]. Cem Concr Compos, 2022, 131: 104587.
- [11] FU C S, GUO R X, LIN Z W, et al. Effect of nanosilica and silica fume on the mechanical properties and microstructure of lightweight engineered cementitious composites[J]. Constr Build Mater, 2021, 298: 123788.
- [12] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(7): 1052–1059.
- [13] ALSHAGHEL A, PARVEEN S, RANA S, et al. Effect of multiscale reinforcement on the mechanical properties and microstructure of microcrystalline cellulose-carbon nanotube reinforced cementitious composites[J]. Compos Part B Eng, 2018, 149: 122–134.
- [14] 冯甘霖, 罗盛禹, 罗启灵, 等. 氧化石墨烯涂覆砂增强水泥基材料抗氯离子侵蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 505–518.
- FENG G L, LUO S Y, LUO Q L, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 505–518.
- [15] KANG R, KONG X Q, LIU M, et al. Influence of graphene oxide on mechanical behavior of polypropylene fibers reinforced cement-based composites from a macro-to-micro perspective[J]. Constr Build Mater, 2025, 472: 140902.
- [16] YANG H B, HOU D S, ZHENG D P, et al. Mechanical properties and mechanisms of alkali-activated slag paste reinforced by graphene oxide-SiO₂ composite[J]. J Clean Prod, 2022, 378: 134502.
- [17] WANG M, WANG R M, YAO H, et al. Research on the mechanism of polymer latex modified cement[J]. Constr Build Mater, 2016, 111: 710–718.
- [18] 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.
- [19] ZHANG H C, YU C N, LI X Z, et al. Recent developments of nanocellulose and its applications in polymeric composites[J]. ES Food Agrofor, 2022, 9: 1–14.
- [20] SRI BHANUPRATAP RATHOD R, SAHOO P, GUPTA S. Application of micro-crystalline cellulose as additive in Portland cement-based and alkali activated slag-fly ash mortar: Comparison of compressive strength, hydration and shrinkage[J]. Constr Build Mater, 2023, 385: 131531.
- [21] ZHANG Q, SHI C Y, QU D H, et al. Exploring a naturally tailored small molecule for stretchable, self-healing, and adhesive supramolecular polymers[J]. Sci Adv, 2018, 4(7): eaat8192.
- [22] FEIZI Z H, FATEHI P. Changes in the molecular structure of cellulose nanocrystals upon treatment with solvents[J]. Cellulose, 2021, 28(11): 7007–7020.
- [23] ZHU X P, QIAN C, HE B, et al. Experimental study on the stability of C-S-H nanostructures with varying bulk CaO/SiO₂ ratios under cryogenic attack[J]. Cem Concr Res, 2020, 135: 106114.
- [24] ZHANG H T, HOU L K, CHU G W, et al. Cationic ring-opening polymerization of natural thioctic acid to chemically recyclable and self-healable poly(thioctic acid) supramolecular material[J]. Chem Eng J, 2024, 482: 148816.
- [25] LIU J, JIANG B W, JI J W, et al. Unmatched resilience and fatigue resistance in a novel cellulose-derived ionic gel with hierarchical superstructured synergy for advanced human-computer interaction[J]. Chem Eng J, 2024, 497: 154672.
- [26] ZHENG S Z, QIAO W X, MA J F, et al. Synthesis of a novel poly-TA-Si nanohybrid with dynamic covalent SS bonds and its effect on the mechanical strength of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2022, 356: 129293.
- [27] ZHOU H, ZHENG S Z, LI H N, et al. Hydrothermal synthesis of C-S-H/cellulose nanocomposites and its enhancement effect on the mechanical performance of cement-based materials[J]. J Build Eng, 2025, 102: 112014.
- [28] WANG J W, GAO C, TANG J H, et al. The multi-scale mechanical properties of calcium-silicate-hydrate[J]. Cem Concr Compos, 2023, 140: 105097.
- [29] WANG X B, XU K N, LI Y X, et al. Dissolution and leaching mechanisms of calcium ions in cement based materials[J]. Constr Build Mater, 2018, 180: 103–108.
- [30] ZHANG Q, DENG Y, SHI C Y, et al. Dual closed-loop chemical recycling of synthetic polymers by intrinsically reconfigurable poly(disulfides) [J]. Matter, 2021, 4(4): 1352–1364.
- [31] LI Q, HE C, HOU H, et al. Effects of polycarboxylate superplasticizer-modified graphene oxide on hydration characteristics and mechanical behavior of cement[J]. Constr Build Mater, 2021, 272: 121904.
- [32] YU R, LIU K, YIN T, et al. Comparative study on the effect of steel and polyoxymethylene fibers on the characteristics of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. Cem Concr Compos, 2022, 127: 104418.

作者贡献声明:

李慧娜: 实验测试、绘制图表、数据分析与论文初稿撰写
郑淑珍: 完善论文框架, 参与数据分析与论文撰写
田庆斌: 实验测试
周春花: 实验测试
李因文: 参与数据分析
徐守芳: 参与数据分析
马建峰: 提出研究方向、设计论文框架、修订论文

Synergistic Strengthening and Toughening Mechanism for Cement-Based Materials with Polyipoic Acid Microcrystalline Hybrid Fibers

LI Huina^{1,2}, ZHENG Shuzhen¹, TIAN Qingbin¹, ZHOU Chunhua¹, LI Yinwen¹, XU Shoufang¹, MA Jianfeng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, Shandong, China; 2. Material Science and Engineering College of Linyi University, Linyi Environmental Water Functional Polymer Laboratory, Linyi 276000, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Conventional cement-based materials exhibit excellent compressive performance, but are inherently brittle, with inadequate tensile, flexural and deformation capacities, which readily induce cracking and impair the durability and long-term service performance of structures. At present, incorporating organic polymers or inorganic nanomaterials is proven as one of the effective strategies to enhance the mechanical properties of cement-based materials. Organic polymers are widely adopted in cement-based materials for their superior plasticity and toughness. They can adsorb onto the surface of cement particles *via* electrostatic interaction or hydrogen bonding, changing the hydration process of cement and optimizing the distribution and microstructure of hydration products. In addition, inorganic nanomaterials (*e.g.*, nano-silica, carbon nanotubes and graphene oxide) can also improve the mechanical properties of cement-based materials due to their high specific surface area and reinforcement effect. However, these modification methods have some limitations. For most polymers, their effect on the flexural and compressive strengths of cement-based materials has a negative correlation, and improving the flexural strength can result in a significant reduction in the compressive strength. Furthermore, inorganic nanomaterials suffer from a poor dispersion in cement matrix, which easily causes agglomeration and uneven distribution. In addition, inorganic nanomaterials mainly improve the early compressive performance of cement-based materials, while their enhancement effect on flexural strength is relatively limited. Using organic/inorganic nanocomposites to optimize the microstructures of cement hydration products at the micro/nanometre scale is thus a promising method for improving the mechanical properties of cement-based materials. In this work, α -lipoic acid (TA), a natural bioactive molecule with a five-membered ring disulfide bond, was innovatively introduced and self-polymerized at a high temperature to prepare a dynamic poly(lipoic acid) (PTA) network. Selective esterification modification of reactive hydroxyl groups on microcrystalline cellulose (MCC) molecular chains with PTA could improve MCC dispersibility and endow it with organic polymer characteristics. The prepared PTA-MCC hybrid material exhibited excellent mechanical enhancement in the cement matrix, which can significantly improve the flexural strength of cement-based materials at a low dosage without compromising compressive strength, thus effectively breaking through the technical bottleneck of synergistically enhancing strength and toughness of cement-based materials.

Methods For the synthesis of poly(lipoic acid) fiber hybrid material (MCPTS), TA powder was weighed according to a selected ratio, reacted in an oil bath at 150 °C for 1 h and cooled naturally to obtain linear PTA. The activated MCC and linear PTA were added to DMF solvent in a proportion, fully stirred to form a uniform system, and reacted in an oil bath at 120 °C for 6 h. After the reaction, the product was centrifuged and dried by rotary evaporation to obtain the final product of MCPTS. The products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM), confirming that the activated MCC and linear PTA could be fully combined, and the target hybrid material was prepared.

Results and discussion The results of mechanical properties of cement paste show that the MCPTS synthesized can effectively improve the comprehensive mechanical properties of cement-based materials, especially a small increase in its compressive strength, which greatly improves the flexural strength of cement-based materials. Under the premise of ensuring that its compressive strength does not decrease, the flexural strength of cement-based materials is synergistically improved. The XRD patterns of cement-based materials at 3-d and 28-d curing ages reveal that the MCPTS-added group promotes cement hydration to a certain extent. Some cement hydration products like calcium hydroxide (CH) and calcium silicate hydrate (C-S-H) gel are formed in the system as the hydration age increases. The SEM images demonstrate that the cement paste has a much denser microstructure with a large number of clustered C-S-H hydration products after the incorporation of MCPTS. The results of cement hydration exothermic tests indicate that cement pastes with MCPTS show a significant hydration acceleration effect, with the occurrence time of their main hydration exothermic peaks advanced to varying degrees and the peak hydration rate increases remarkably.

Conclusions In this paper, a type of MCPTS hybrid material with dynamic hybrid of PTA and MCC was prepared for a synergistic enhancement of organic-inorganic hybrid. It has reversible covalent bond and non-covalent bond dynamic network structure. The optimal performance was achieved at a dosage of 1.0% MCPTS-1. The flexural strength at 3, 7 d and 28 d was increased by 8.56%, 25.91% and 22.68%, respectively, and the compressive strength at 7 d and 28 d was enhanced by 11.80% and 6.45%, respectively. The XRD patterns, SEM images and hydration exothermic analysis indicated that MCPTS could accelerate cement hydration, increase heat release, and promote the formation of a denser hydration product structure, thereby improving mechanical properties. The underlying mechanism was mainly as follows, *i.e.*, the carboxylic acid ion network formed by PTA hydrolysis could chelate Ca^{2+} and optimize the structures of CH crystals and C-S-H gels. MCC dispersed stress concentration through the fiber bridging effect. The synergistic effect of the two components realized the performance enhancement of cement-based materials.

Keywords cement-based materials; thiolactone fiber; microstructure control; enhanced mechanical properties