

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.10.013

# 原位聚合 AMPS 吸水树脂改性 NHL 对砂岩裂隙 灌浆性能的影响

刘敏琪<sup>1a,1b,1c</sup>, 柴玉梅<sup>1a,1b,1c</sup>, 李允峰<sup>1a,1b,1c</sup>, 闫宏斌<sup>2</sup>, 罗宏杰<sup>3</sup>, 朱建锋<sup>1a,1b,1c</sup>

(1. 陕西科技大学 a. 材料科学与工程学院; b. 文物保护科学与技术学院; c. 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 西安 710021; 2. 云岗研究院, 山西大同 037007; 3. 上海大学文化遗产与信息管理学院, 上海 200444)

**摘要:**天然水硬性石灰(NHL)是在石质文物保护领域极具潜力的灌浆材料,但较低的强度和较高的脆性限制了其应用。采用一步法原位聚合制备了2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)吸水树脂,得到AMPS/NHL复合材料;通过XRD、FT-IR、SEM等手段对其进行了表征,通过等温量热仪监测AMPS吸水树脂改性前后NHL的水化放热情况;利用万能试验机测试了固化浆体的力学性能(抗压、抗弯以及黏接强度)。结果表明,AMPS在NHL浆体中产生的针网状结构能够在基体中起到穿针引线的作用,加强浆体内部联系,提高黏结效果,从而显著增强浆体的力学性能。3%的AMPS改性浆体在固化28d后,抗压强度高达5.37MPa,较改性前提高了60.7%,黏接和抗弯强度分别提高了12.8%和32.5%。

**关键词:**原位聚合;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸;超吸水树脂;天然水硬性石灰;力学性能

中图分类号:TQ325.7

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2024)10-172-09

## Effect of in situ polymerization of AMPS-water absorptive resin modified NHL on the performance of sandstone crack grouting

LIU Minqi<sup>1a,1b,1c</sup>, CHAI Yumei<sup>1a,1b,1c</sup>, LI Yunfeng<sup>1a,1b,1c</sup>, YAN Hongbin<sup>2</sup>,  
LUO Hongjie<sup>3</sup>, ZHU Jianfeng<sup>1a,1b,1c</sup>

(1a. School of Materials Science and Engineering; 1b. Institute of Heritage Conservation Science and Technology; 1c. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization of Inorganic Materials, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P. R. China; 2. Yungang Research Institute, Datong, Shanxi 037007, P. R. China; 3. School of Cultural Heritage and Information Management, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China)

**Abstract:** Natural hydraulic lime (NHL) is a promising grouting material for stone heritage conservation, but is

收稿日期:2024-01-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52272020, 52102108);中国博士后科学基金资助项目(2021M691997);陕西省教育厅重点科研计划资助项目(22JY009, 22JY010)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(52272020, 52102108), China Postdoctoral Science Foundation(2021M691997), and Key Scientific Research Program of Education Department of Shaanxi Provincial Government(22JY009, 22JY010).

作者简介:刘敏琪(1998—),女,硕士研究生,主要从事天然水硬性石灰、文物保护方向的研究,(E-mail)525437410@qq.com。

通信作者:罗宏杰,男,教授,(E-mail)hongjieluo@shu.edu.cn;

朱建锋,男,教授,(E-mail)zhujf@sust.edu.cn。

limited by low strength and high brittleness. 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) water-absorbing resin was used to modify NHL through one-step in situ polymerization, and the obtained AMPS/NHL composite material was characterized by XRD, FT-IR and SEM. Isothermal calorimeter was adopted to monitor the hydration heat releases of NHL before and after AMPS water-absorbing resin modification. The mechanical properties (flexural, compressive and bonding strength) of the cured slurry were tested using a universal testing machine. The results indicate that the acicular network structure generated by AMPS in NHL slurry can strengthen the internal connection of the slurry, improve the bonding effect, and significantly enhance the mechanical properties of the slurry. After curing for 28 days, the compressive strength of 3% AMPS modified slurry increased by 60.7 % to 5.37 MPa, with increase of 12.8 % and 32.5 % in bonding and bending strength, respectively.

**Keywords:** in situ polymerization; 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; super absorbent polymer; natural hydraulic lime; mechanical properties

众所周知,石窟寺遗产代表着中国丰富的历史文化,见证了华夏几千年来的人类文明发展,是极为重要的历史瑰宝。然而,这些伟大遗迹正面临着各种破坏和消亡,保护和维修成为每位守护者的责任和义务。在众多病害之中,裂隙是数量最多、最为明显的一种石质文物表面损伤,裂隙的灌浆保护和加固关乎石质文物的长久保存,具有重要意义<sup>[1-2]</sup>。因此,灌浆材料的改性是研究裂隙修复的重点课题。

近年来,石质文物表面的裂隙修复吸引了很多学者研究,Gao等<sup>[3]</sup>制备出巴斯德芽孢杆菌/石英砂复合材料,经过养护,裂隙砂岩的孔隙率降低了36.41%,抗渗性和抗压强度也分别提高了94.62%和30.52%。李最雄等<sup>[4]</sup>通过对PS-C物理、力学性能测试分析以及在麦积山石窟中灌浆试验研究表明,PS-C对于多孔、强度低的砂砾岩是一种较理想的灌浆材料。为避免二次伤害文物本体,需要选择一种性质稳定、物理特性等各方面贴合本体的材料作为灌浆保护剂。综合对比,天然水硬性石灰(NHL)以其优异的自我修复性和兼容性成为目前国内外研究最常用的灌浆基础材料,但存在力学性能较弱、凝结时间久等缺点<sup>[5-7]</sup>,因此,天然水硬性石灰的改性受到了广泛研究。聚合物改性水泥基复合材料(PMCC)能够结合无机硅酸盐材料和有机聚合物的优异性能,表现出优秀的可加工性、机械性能和耐久性<sup>[8-13]</sup>。Aggarwal等<sup>[14]</sup>开发了一种新型环氧乳液作为改性剂,将聚乙烯吡咯烷酮用于水泥强度的增强中,并发现改性后浆体在抗压和抗折强度等方面都有明显提高;Liu等<sup>[15]</sup>探究了再分散乳胶粉碳纤维聚合物增强混凝土(CFRPC)力学性能的影响,结果表明,随着聚合物与水泥比的增加,CFRPC的劈裂抗拉强度明显增强,抗压强度也略有增加。然而,改性剂并非多多益善,若在水泥基复合材料中过多加入聚合物改性剂很可能会引发有机物的聚集和缠绕进而演变为缺陷,导致开裂,最终使水泥基复合材料的力学性能受到损失。Chen等<sup>[16]</sup>在矿渣基土中加入聚乙二醇、聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠欲改善原基体强度,但当聚合物改性剂超过一定含量后,所有改性材料的抗压和抗折强度都显著下降。为了改善这一缺陷,原位自生理念被引入泥浆材料的改性中以克服因聚合物添加过量或分布不均导致力学性能下降等缺点。目前已取得一定成效,Liu等<sup>[17]</sup>采用原位聚合的方法,通过向混凝土中添加AA-AMPS,AA和AMPS单体在混凝土中形成共混聚合物网络,改性混凝土的抗弯强度,与其空白参考值相比增加了61.2%。Sun等<sup>[18]</sup>通过原位聚合聚丙烯酸钠(PAAS)改性水泥浆体,使其屈服应力在高聚合物浓度下显著升高。研究发现,AMPS是一种多功能性的丙烯酸类吸水树脂,表面具有丰富的 $-C=$ , $-OOH$ , $-NH$ , $-SO_2$ 亲水基团,拥有优异的吸水性<sup>[19]</sup>。Wu等<sup>[20]</sup>的研究还表明,在常温及80℃的环境下,AMP能够有效提高SiO<sub>2</sub>纳米颗粒基体的耐盐性和保水性,对石质文物的盐害修复也许能够起到积极影响。

笔者通过将AMPS单体引入天然水硬性石灰浆体中<sup>[6-7,21]</sup>,在引发剂和交联剂的作用下在浆体中原位生成AMPS型吸水树脂,其特殊的化学键和物理结构能够作为增韧剂穿梭在浆体中,从而提高浆体黏结特性、抗压抗弯强度等力学性能。通过科学手段对改性产物的物相、结构以及微观形貌进行表征和分析,对比评价了不同掺量AMPS单体对NHL力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

所用的天然水硬性石灰为 NHL2 型, 购买自上海德赛堡建筑材料有限公司, 主要矿物相为氢氧化钙 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )、硅酸二钙 ( $\text{C}_2\text{S}$ )、石英 ( $\text{SiO}_2$ )。聚羧酸减水剂 (PCE, 型号: CQJ-JSS) 由上海臣启化科有限公司提供, 符合标准 (JG/T223—2017)<sup>[22]</sup>。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS, AR)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA, AR)、硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , AR)、过硫酸铵 ( $\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , AR) 用于原位吸水树脂的制备, 由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

### 1.2 原位聚合 AMPS/NHL 复合材料的制备

采用一步法制备原位聚合 AMPS 吸水树脂改性 NHL, 具体实验流程如下:

在烧杯中加入  $m(\text{AMPS/NHL})=0, 0.01, 0.03$  的 AMPS 单体, 用去离子水稀释并搅拌, 依次加入交联剂 ( $c(\text{MBA})$  为  $0.03 \text{ mol/L}$ ) 和引发剂 ( $c(\text{过硫酸铵}-\text{硫代硫酸钠})$  为  $0.017 \text{ mol/L}$ ), 即可得到原位聚合物 AMPS 前驱液, 待制备浆体使用。

按照总水灰比为  $W/C=0.5$ ,  $\text{PCE/NHL}=0.2\%$  的配比称取减水剂分散于去离子水中配成溶液, 将称量好的 NHL、减水剂溶液进行搅拌至均匀; 最后加入备好的前驱液, 再次搅拌后得到原位聚合 AMPS 改性的 NHL 浆体。

将新鲜浆体倒入事先准备好的模具中固化成型, 24 h 后脱模并放在湿度 90%, 常温的恒温恒湿养护箱内养护至 7 d 和 28 d 龄期时, 分别取出进行相应的表征和测试。

### 1.3 表征与测试

利用 XRD (D8 Advance, 日本) 来对粉末样品进行物相成分表征及定性分析。测试靶材为铜靶,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $40 \text{ mA}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。将质量比为  $0.02:1$  的粉末样品与溴化钾混合, 采用压片法通过傅里叶变化红外光谱仪 (FT-IR, Vertex70, 扫描范围  $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) 对材料的价键结构进行表征和分析。利用扫描电子显微镜 (SEM, S4800, 加速电压  $10 \text{ kV}$ ) 观察粉末样品的微观形貌结构。通过等温量热仪 (TAM AIR, 美国) 监测 NHL 水化放热和原位聚合产生 AMPS 反应的放热情况。原料混合均匀后立即装入安培瓶在仪器中进行监测。测量精度为  $20 \mu\text{W}$ , 使用在线加水和原位搅拌以获得完整放热数据。强度测试参考国际标准 BS EN 459-2: 2010<sup>[23]</sup>, 使用万能试验机 (1036PC, 宝鼎仪器, 中国台湾) 来评估改性浆体的力学性能, 加载速率一般为  $0.01 \text{ kN/s}$ 。强度测试均以 3 个试样测试的平均值为最终结果。

使用自然滤法测试凝胶吸水性, PAMPS 的吸水倍率可以通过式 (1) 进行计算。

$$Q = \frac{m_3 - m_1 - m_2}{m_1}, \quad (1)$$

式中: 干燥的 PAMPS (记为  $m_1$ ) 放入用水浸湿的茶袋 (记为  $m_2$ ) 中, 浸泡一定时间后称量茶包总重量记为  $m_3$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

NHL 浆体硬化过程主要包括水化和碳化 2 部分。作为浆体的主要成分硅酸二钙 ( $\text{C}_2\text{S}$ ) 和水发生水化反应, 形成水化硅酸钙 (C-S-H) 和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 二氧化碳与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  接触发生碳化在后期形成  $\text{CaCO}_3$ 。即水化、碳化产物的含量能够体现反应过程和效率<sup>[7]</sup>。因此, 为了研究 AMPS 改性浆体前后的物相成分及硬化产物含量变化, 利用 X 射线衍射仪对浆体的粉末材料进行表征和分析, 图 1(a)(b) 为固化 7 d 和 28 d 后浆体粉末的 XRD 图谱, 曲线 (1)~(3) 分别表示未经改性 NHL、1%AMPS 改性 NHL 以及 3%AMPS 改性 NHL 的 XRD 图谱对比。

由图 1(a)(b) 可以看出, AMPS 的加入并没有使浆体的物相种类发生变化, 主要物相仍是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和未水化的  $\text{C}_2\text{S}$ , 改性前后的主要区别在于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  含量发生变化。由于主要水化产物 C-S-H 是无定形的性质, 在样品图谱中与本相  $\text{C}_2\text{S}$  有重叠, 很难从 XRD 结果中明显观察和分析。因此, 拟通过分析  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  这 2 个产物来研究 NHL 的水化过程。由曲线 (1)~(3) 可以看出, 改性后浆体衍射峰

的位置与空白样相比未发生偏移,说明 AMPS 改性后浆体物相并未发生相变;但在改性浆体中,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的特征峰强度有明显变化,能够初步表明产物含量的变化<sup>[24]</sup>。  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的特征峰  $2\theta$  处于  $18^\circ$  和  $34^\circ$  附近,其峰值强度相对于空白组(1)明显增加(见图 1(a)(b)),说明除浆体本体外,体系中更多的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  来自于水化反应的产物,即说明原位聚合的 AMPS 能够大幅度促进水化反应的进行。养护 7 d 时,  $\text{CaCO}_3$  主特征峰( $2\theta=29^\circ$ )随改性含量的增多而降低,表明在硬化初期纯相浆体的碳化水平高于改性剂浆体,但 28 d 龄期时(见图 1(b)),  $\text{CaCO}_3$  的特征峰强度较 7 d 时明显提高,而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的峰强稍有减小,这是由于改性剂加入促进了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的生成,其作用机理见式(2)~(5),而碳化反应过程需要  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作为反应物,进而促进了碳化反应的进行。这些结果表明,AMPS 的加入有效促进了早期水化和稳定期的碳化过程,有助于灌浆浆体的硬化和实际应用。

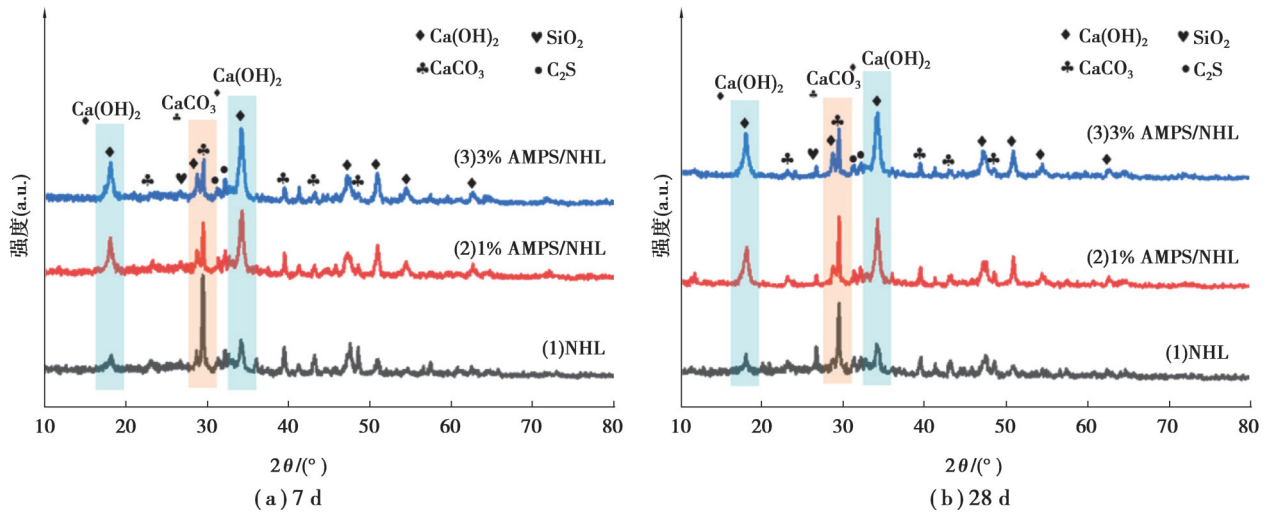
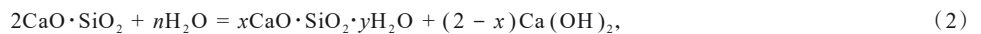


图 1 不同含量 AMPS 改性 NHL 浆体在不同固化龄期时的粉末 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of AMPS modified NHL slurry powders at different curing ages

水硬(水化)过程:



气硬(碳化)化过程:



## 2.2 结构表征与分析

上一节表征确定了改性后浆体的物相成分以及 APMS 对浆体硬化的促进作用,但对水化主要产物 C-S-H 以及这些促进反应是如何通过化学键作用却不清晰,因此,利用傅里叶红外光谱仪对浆体材料的内部结构进行表征和分析,如图 2 所示,不同含量 APMS 改性 NHL 浆体材料养护 28 d 后的 FT-IR 光谱对比,曲线(1)~(4)分别为纯相 NHL,1%AMPS 改性 NHL,3%AMPS 改性 NHL 及 AMPS 单体的红外光谱图。

由图 2 可知,曲线(4)相对于其他曲线吸收峰有明显不同,在低波数范围内吸收峰数量多而杂乱,在  $3645\text{ cm}^{-1}$  无羟基特征峰,属于典型的有机单体谱图。 $1612\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{C}$  键的伸缩振动<sup>[25]</sup>,该峰在(2)和(3)曲线中消失,说明 AMPS 单体的  $\text{C}=\text{C}$  键断裂聚合成链<sup>[19]</sup>;对比分析曲线(1)~(3)可知,所有样品都在  $3645\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 1 个尖锐的特征峰,这属于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中羟基( $-\text{OH}$ )的拉伸振动峰<sup>[26]</sup>,对比发现改性后的峰值更明显突出(曲线(2)和(3)),这表明 AMPS 的改性促进水化反应以及水化产物的形成,与物相表征中的结论一致;在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处存在一较大的宽带,代表水分子  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  键的振动<sup>[27]</sup>,可能是由于反应过程中水分子形成或在测试过程中存在少量残余水的影响;曲线(4)位于  $1666\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带是  $\text{S}-\text{O}$  键的伸缩振动,来源于 AMPS 中的磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ )<sup>[28]</sup>,加入浆体后,与 NHL 浆体及砂岩中的  $\text{Ca}^{2+}$  产生了  $\text{Ca}-\text{O}$  键,导致吸收峰发生蓝移至  $1645\text{ cm}^{-1}$  处,该键形成能够促使聚合物与浆体紧密结合。值得注意的是,随着改性剂

含量的增大(曲线(2)和(3)),该特征峰值由0.99增强至1.12;在 $1\ 506\sim 1\ 431\ \text{cm}^{-1}$ 范围出现的吸收峰表示为AMPS上羧基( $-\text{COO}-$ )的伸缩振动,该键的存在极易与NHL浆体中游离的 $\text{Ca}^{2+}$ 发生强的络合反应<sup>[29-30]</sup>。此外,在 $999\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到的吸收带随AMPS的加入由0.9增强至1.14,该峰与水化产物C-S-H相的Si-O吸收带相对应,与未改性试样对比,直观表明改性剂对水化反应的促进作用。结合XRD和FT-IR谱图分析进一步表明,AMPS的加入促使NHL的水化产物C-S-H和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及碳化产物 $\text{CaCO}_3$ 的生成,有效促进了NHL水化、碳化反应的进行,而且磺酸基团与NHL浆体中游离的 $\text{Ca}^{2+}$ 结合形成化学键<sup>[26]</sup>,有利于提高内部稳定的力学性能。

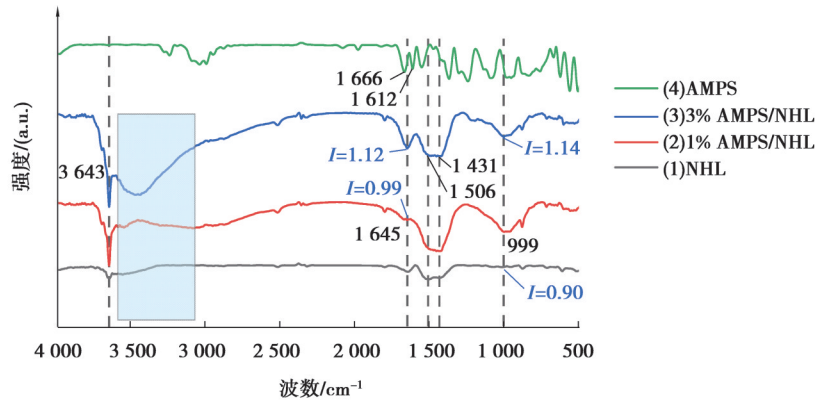


图2 不同含量AMPS改性NHL复合材料养护28 d时的FT-IR图谱

Fig. 2 FT-IR profile of NHL composites modified with different contents of AMPS at 28 days of curing

### 2.3 微观形貌分析

为了进一步表征改性后浆体的实际应用能力及与砂岩的相容性,模拟灌浆黏接实验对砂岩块进行黏接,并养护28 d,利用扫描电子显微镜对AMPS/NHL浆体与砂岩之间黏结界面以及改性浆体微观形貌进行表征,如图3所示。

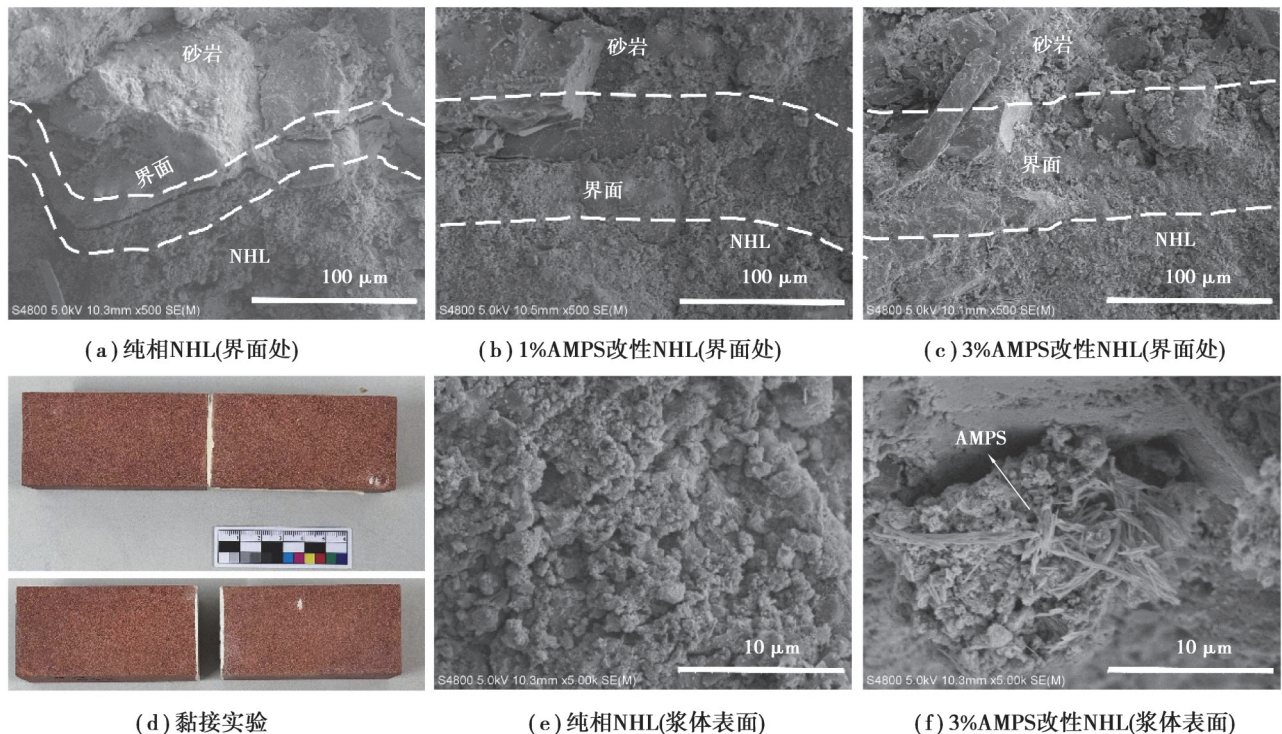


图3 不同含量AMPS改性NHL浆体黏接砂岩界面处SEM图像和浆体表面的SEM图像

Fig. 3 SEM images at the interface between NHL slurry modified with different contents of AMPS and bonded to sandstone and SEM images of the slurry surface

图 3(a)~(c)为不同添加量 AMPS 改性 NHL 复合浆体与砂岩界面的 SEM 图像,图 3(d)为黏接实验图。由图 3(a)可知,养护 28 d 后,未添加 AMPS 的浆体与砂岩块界面处有明显分界线且出现较大裂隙,表现出明显的“距离”,与砂岩本体并不相容;在图 3(b)中,添加 1% 的 AMPS 改性后的浆体使得其与砂岩界面结合变得紧密,相容性和渗透性明显提高,但仍存在轻微裂隙;由图 3(c)可以看出,添加量至 3% 后,改性浆体在砂岩块中黏接更为密实,未表现出明显界面及微裂纹,这表明当 AMPS 单体添加量为 3% 时,改性 NHL 浆体与砂岩本体产生更好的相容性,有望获得更强的黏接性能。由图 3(e)中未添加 AMPS 的 NHL 浆体表面形貌可知,纯相 NHL 浆体微观形貌表现出无规则且均匀的团状结构,颗粒之间的分散性明显;对比图 3(f)可以看出,AMPS 加入后使得浆体中原位聚合产生了针状产物,能够贯穿浆体内部,在浆体中起到了穿针引线的增韧作用,这或许能够解释上述改性后浆体与砂岩相容性变强的原因,这也为改善浆体的力学性能和黏接性能做铺垫。

## 2.4 水化热分析

前述表征中,XRD、FT-IR 均是通过半定量分析来推测改性后水化产物的含量变化,为了能够定量确定水化过程中产物的含量以及变化,利用等温量热仪对改性前后浆体的水合放热反应(水化热)进行监测。如图 4 所示为 3%AMPS 改性前后 NHL 浆体放热水合反应速率和累积放热流量曲线。

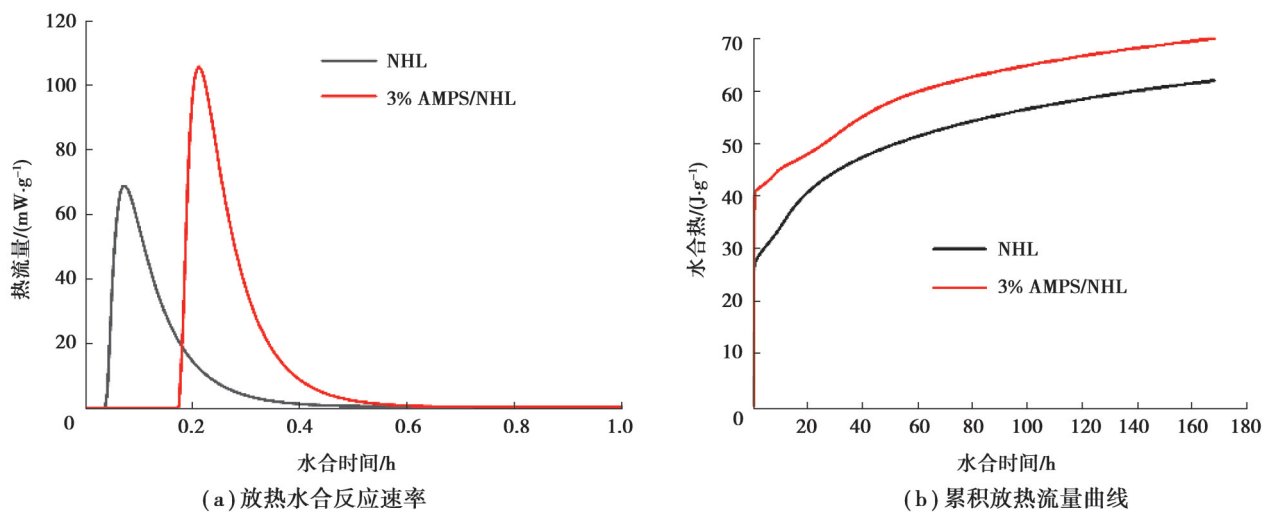


图 4 AMPS 改性前后 NHL 浆体的放热水合反应速率和累积放热流量曲线

Fig. 4 Hydration heat flow and hydration total exotherm for AMPS/NHL

从图 4(a)可以看出,改性前后的 NHL 浆料均仅存 1 个主放热峰,该峰是由浆体本体  $C_2S$  的水化反应产生<sup>[31]</sup>,放热峰对应的横、纵坐标分别代表反应放热时间和水化热值,时间跨度越短反应越快,峰值越高反应程度越强。2 条曲线对比表明,相对于纯相 NHL 浆体,添加 3%AMPS 改性后浆体放热峰位置后移,且峰强度增大。结果表明,AMPS 的加入延长了水化反应的诱导期。但是,改性后浆体的最大放热速率增加,时间跨度减小,说明 AMPS 改性使  $C_2S$  水化反应更剧烈,促使水化的发生。如图 4(b)所示,3%AMPS 改性浆体反应释放的总热量大于纯相 NHL 样品的总放热量,这表明添加 AMPS 可以显著促进 NHL 浆体的水化反应,与上述表征结论一致<sup>[32-33]</sup>。

此外,聚 AMPS 属于吸水性树脂,具备吸收、储存和释放水的能力,从而促进 NHL 固化,提高复合材料的机械性能。为了探索 PAMPS 的吸水行为,使用了自然滤法在去离子水中进行了测试。测试结果如图 5 所示,PAMPS 凝胶的吸水倍率随时间增加表现出优异的吸水特性,在大约 1 440 min 内达到有效吸收平台( $\approx 101.4$  g/g),这表明在 NHL 浆体中原位聚合 AMPS 能够有效在基体中吸水并为水化过程中提供反应水。

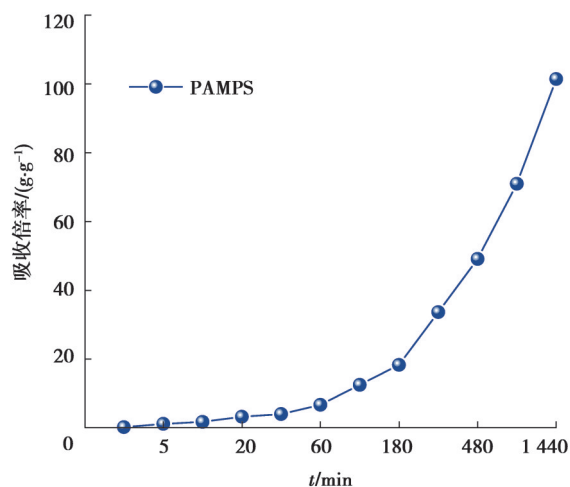


图5 PAMPS的吸水倍率随时间变化曲线

Fig.5 Variation in water absorption of PAMPS

## 2.5 力学性能分析

由前面化学结构和微观形貌表征得出,AMPS改性引入的羧基(—COO—)能够在浆体内部与本体游离的 $\text{Ca}^{2+}$ 产生化学键以及针状增韧结构,这些都是浆体力学性能提高的有利证据。为此,利用万能试验机对改性前后浆体的黏结强度、抗弯强度以及抗压强度等力学性能进行测试,以验证前文力学性能增强的推测。利用AMPS改性NHL浆料将2块红砂岩进行黏接形成标准试块(见图3(d))进行三点弯曲试验,结果如图5所示。图5(a)~(c)分别为AMPS/NHL浆体养护7 d与28 d的黏结强度、抗弯强度和抗压强度。

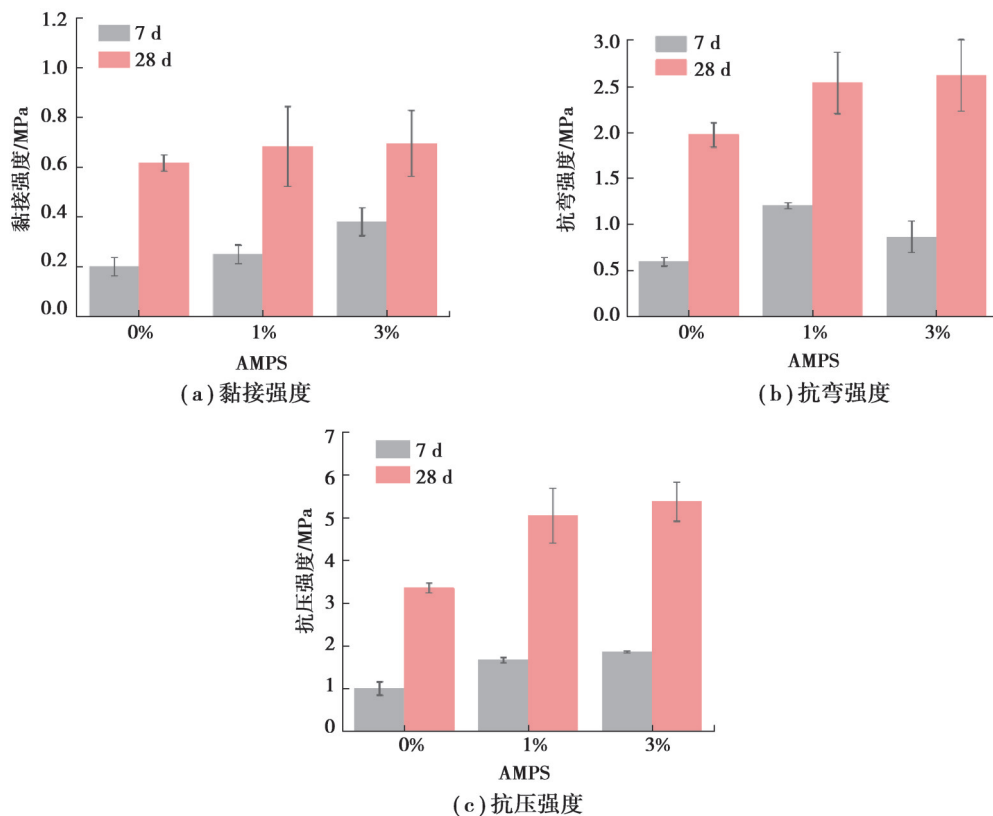


图5 AMPS改性NHL复合材料的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of AMPS modified NHL composites

由图 5(a)可以看出,与空白 NHL 试样对比,养护 7 d 和 28 d 的 AMPS/NHL 浆体材料均获得了更高的黏接强度,养护 7 d 和 28 d 的 3%AMPS/NHL 强度可达 0.38 MPa 和 0.69 MPa,相比于空白 NHL 分别提高了 90% 和 12.8%。此外,AMPS 以液体形式添加到浆料中,在固化过程中,溶液通过黏结界面向砂岩基体内部,扩散层最终会在 AMPS/NHL 和砂岩界面之间形成过渡层,以提供更好的黏接性。图 5(b)为在浆体固化 7 d 和 28 d 后,AMPS 改性 NHL 复合材料的抗弯强度对比。改性后强度明显升高,特别是当 AMPS 添加量为 3% 时,固化 28 d 后抗弯强度达到了 2.61 MPa,较纯相 NHL 增强了 32.5%。图 5(c)中,固化 7 d 的 3%AMPS/NHL 复合材料抗压强度为 1.85 MPa,几乎是纯 NHL 的 2 倍;固化 28 d 后,其抗压强度达到 5.37 MPa,较纯 NHL 提高 60.7%。改性后浆体力学性能提高的原因在于 AMPS 单体溶液的加入在浆体中原位聚合产生了针网状的聚合产物,能够与 NHL 浆体形成互穿网络,从而增强了材料的黏结性和力学强度。

### 3 结 论

采用一步法制备了一种原位聚合 AMPS 吸水树脂改性 NHL 复合灌浆材料。并通过 XRD、FT-IR 和 SEM 等热量仪以及万能试验机等手段对其物相、结构、微观形貌、水化过程以及力学性能进行表征和测试评估,主要得出以下结论:

- 1) AMPS 改性能够延长浆体水化的诱导期,通过原位聚合 AMPS 吸水树脂提供水化反应水,与浆体中的  $\text{Ca}^{2+}$  形成化学键,加速并提高浆体中  $\text{C}_2\text{S}$  的水化反应和程度,促进水化过程;
- 2) 适量的 AMPS 可以使砂-浆间通过渗透特性产生过渡层,弱化界面,提高浆体的兼容性和黏结特性,固化 28 天后黏结强度可达 0.69 MPa,较未改性提高了 12.8%;
- 3) 原位自生 AMPS 吸水树脂能够在浆体中原位聚合产生的针状产物,能够与 NHL 浆体形成互穿网络,从而增强结合特性和力学强度,其抗弯、抗压强度在养护 28 d 后可高达 2.61 MPa 和 5.37 MPa,相比于纯相 NHL 显著提高,有利于实际灌浆应用。

### 参考文献

- [ 1 ] Sha F, Jin Q, Liu P. Development of effective microfine cement-based grouts (EMCG) for porous and fissured strata[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120775.
- [ 2 ] Du X M, Fang H Y, Wang S Y, et al. Experimental and practical investigation of the sealing efficiency of cement grouting in tortuous fractures with flowing water[J]. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2021, 108: 103693.
- [ 3 ] Gao R G, Luo Y L, Deng H W. Experimental study on repair of fractured rock mass by microbial induction technology[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(11): 191318.
- [ 4 ] 李最雄, 易武志. PS-C 对砂砾岩石窟岩体裂隙灌浆的研究[J]. *文物保护与考古科学*, 1989, 1(2): 19-27.  
Li Z X, Yi W Z. Experimental study on the grouting of sand-stone split with PS-C[J]. *Science of Conservation and Archaeology*, 1989, 1(2): 19-27. (in Chinese)
- [ 5 ] 兰明章, 聂松, 王剑峰, 等. 古建筑修复用石灰基砂浆的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(9): 1512-1516.  
Lan M Z, Lan M Z, Wang J F, et al. A state-of-the-art review on lime-based mortars for restoration of ancient buildings[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(9): 1512-1516. (in Chinese)
- [ 6 ] Destefani M, Falchi L, Zendri E. Proposal of new natural hydraulic lime-based mortars for the conservation of historical buildings[J]. *Coatings*, 2023, 13(8): 1418.
- [ 7 ] 彭反三. 天然水硬性石灰[J]. *石灰*, 2009(3): 44-48.  
Peng F S. Natural hydraulic lime[J]. *Lime*, 2009(3): 44-48. (in Chinese)
- [ 8 ] Ramli M, Tabassi A A. Mechanical behaviour of polymer-modified ferrocement under different exposure conditions: an experimental study[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(2): 447-456.
- [ 9 ] Benali Y, Ghomari F. Latex influence on the mechanical behavior and durability of cementitious materials[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 31(3): 219-241.
- [ 10 ] Barluenga G, Hernández-Olivares F. SBR latex modified mortar rheology and mechanical behaviour[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(3): 527-535.
- [ 11 ] Ramli M, Akhavan Tabassi A. Effects of polymer modification on the permeability of cement mortars under different curing conditions: a correlational study that includes pore distributions, water absorption and compressive strength[J]. *Construction*



- and Building Materials, 2012, 28(1): 561-570.
- [12] Lu Z Y, Yao J, Leung C K Y. Using graphene oxide to strengthen the bond between PE fiber and matrix to improve the strain hardening behavior of SHCC[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 126: 105899.
- [13] Lu Z Y, Yin R, Yao J, et al. Surface modification of polyethylene fiber by ozonation and its influence on the mechanical properties of Strain-Hardening Cementitious Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 177: 107446.
- [14] Aggarwal L K, Thapliyal P C, Karade S R. Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(2): 379-383.
- [15] Liu G J, Bai E L, Xu J Y, et al. Mechanical properties of carbon fiber-reinforced polymer concrete with different polymer-cement ratios[J]. Materials, 2019, 12(21): 3530.
- [16] Chen X, Zhu G R, Zhou M K, et al. Effect of organic polymers on the properties of slag-based geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2018, 167: 216-224.
- [17] 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]. Construction and Building Materials, 2021, 292: 123428.
- [18] Sun Z Y, Li Y J, Ming X, et al. Yield stress of in situ polymerization modified cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2023, 174: 107346.
- [19] Awadallah-F A, Abd El-Wahab S Y, Al-Shafey H I. Controlled synthesis and characterization of nanohydrogels formed from copolymer (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid/acrylamide)[J]. e-Polymers, 2016, 16(3): 207-215.
- [20] Wu Y P, Wang Z H, Yan Z, et al. Poly(2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid)-modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles for water-based muds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(1): 168-174.
- [21] 杨瑞芳. 聚合物改性水泥砂浆力学性能[D]. 北京: 清华大学, 2017.  
Yang R F. Mechanical performance of polymer modified mortar[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017. (in Chinese)
- [22] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 聚羧酸系高性能减水剂: JG/T 223—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Polycarboxylates high performance water-reducing admixture: JG/T 223—2017[S]. Beijing: Standard Press of China, 2017. (in Chinese)
- [23] BSI. Build lime (part 2: test method): BS EN 459-2: 2010[S]. BSI, 2010.
- [24] Pöllmann H, König U. Monitoring of lithium contents in lithium ores and concentrate-assessment using X-ray diffraction (XRD)[J]. Minerals, 2021, 11(10): 1058.
- [25] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2016.  
Weng S F, Xu Y Z. Fourier transform infrared spectrum analysis[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016. (in Chinese)
- [26] 李允峰. 内养护天然水硬性石灰基灌浆材料的制备与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2023.  
Li Y F. Preparation and performance of internal curing natural hydraulic lime based grouting materials[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2023. (in Chinese)
- [27] 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]. Composites Part B: Engineering, 2020, 194: 108036.
- [28] Liu Q, Lu Z Y, Hu X S, et al. A mechanical strong polymer-cement composite fabricated by in situ polymerization within the cement matrix[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 42: 103048.
- [29] Wei X H, Li Y F, Hui J, et al. Effects of an isobutylene-maleic anhydride copolymer on the rheological behavior and early hydration of natural hydraulic lime[J]. Polymers, 2022, 14(19): 4104.
- [30] Liang R, Liu Q, Hou D S, et al. Flexural strength enhancement of cement paste through monomer incorporation and in situ bond formation[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 152: 106675.
- [31] Lu Z C, Kong X M, Jansen D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 132: 106041.
- [32] 徐树强. 文物建筑修复用天然水硬性石灰的有机/无机复合改性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.  
Xu S Q. Study on organic/inorganic compound modification of natural hydraulic lime for restoration of historic building[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020. (in Chinese)
- [33] Pustovgar E, Sangodkar R P, Andreev A S, et al. Understanding silicate hydration from quantitative analyses of hydrating tricalcium silicates[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10952.