

氧化石墨烯对水泥基渗透结晶型防水材料抗渗性能的影响

齐孟 蒲云东 杨森 盛况 袁小亚

Effect of graphene oxide on the impermeability of cementitious capillary crystalline waterproofing

QI Meng, PU Yundong, YANG Sen, SHENG Kuang, YUAN Xiaoya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220509.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯增强水泥基复合材料的力学性能及微观结构

Mechanical properties and microstructure of graphene oxide reinforced cement-based composites

复合材料学报. 2018, 35(8): 2132–2139 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170919.001>

石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展

Research progress of cement-based materials blended with graphene and its derivatives

复合材料学报. 2021, 38(2): 339–360 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001>

原位氨基化氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备及性能

Preparation and properties of in-situ aminated graphene oxide/polyimide composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1377–1385 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170725.002>

马来酸酐接枝氧化石墨烯并改性双马树脂复合材料的微观结构及力学性能

Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composite modified by graphene oxide grafting with maleic anhydride

复合材料学报. 2021, 38(1): 137–144 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200605.001>

拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能

Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2862–2868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.005>

氧化石墨烯/呋喃树脂复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of graphene oxide/furan resin composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 278–283 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.010>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

氧化石墨烯对水泥基渗透结晶型防水材料抗渗性能的影响



分享本文

齐孟¹, 蒲云东², 杨森², 盛况², 袁小亚^{*2}

(1. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 材料科学与土木学院, 重庆 400074)

摘要: 研究了木质素磺酸钠(MN)对氧化石墨烯(GO)在模拟水泥水化孔隙液中的分散能力的影响,并研究了MN分散的GO对水泥基渗透结晶型防水材料(CCCW)对水泥砂浆抗渗性能的影响。通过吸光度试验、Zeta 电位及原子力显微镜(AFM)研究表明,当MN与GO的质量比为3:1时,GO在饱和氢氧化钙溶液中的分散性最佳;砂浆力学强度测试表明,当GO掺量为水泥质量的0.03%时,3天、28天的抗折抗压强度相较于不掺入MN的GO砂浆分别提高了39.13%和39.37%、33.84%和33.48%;砂浆抗渗压力和氯离子扩散系数比标准砂浆试件分别提高了160.0%和下降了50.6%;抗渗性能测试表明,当GO掺量为水泥质量的0.03%时,GO改性CCCW涂层抗渗压力比含CCCW的涂层提高了116.7%;微观测试表明,GO促进了水化反应,并在砂浆基质中发挥了填充作用和模板作用,增强了水化产物的密实度,使得砂浆和CCCW抗渗性能增加了。本文提供了一种GO改性CCCW来提升水泥砂浆的抗渗性能,在涂层防水效果和降低CCCW材料成本等应用价值得到提升。

关键词: 氧化石墨烯; 分散; 抗渗性能; 水泥基渗透结晶型防水材料; 力学性能

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)03-1598-13

Effect of graphene oxide on the impermeability of cementitious capillary crystalline waterproofing

QI Meng¹, PU Yundong², YANG Sen², SHENG Kuang², YUAN Xiaoya^{*2}

(1. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The effect of sodium lignosulfonate (MN) on the dispersion ability of graphene oxide (GO) in simulated cement hydration pore solution was studied, and the effect of MN-dispersed GO on the impermeability of cementitious capillary crystalline waterproofing (CCCW) was studied. The results of absorbance test, Zeta potential and atomic force microscope (AFM) show that GO has the best dispersion in saturated calcium hydroxide solution when the mass ratio of MN and GO is 3:1. The mechanical strength test of mortar shows that when the GO content is 0.03% of the cement mass, the flexural and compressive strength of 3 days and 28 days are increased by 39.13% and 39.37%, 33.84% and 33.48%, respectively, compared with the GO mortar without MN. The impermeability pressure and chloride ion diffusion coefficient of mortar are 160.0% and 50.6% higher than those of standard mortar specimens, respectively. The impermeability test shows that when the GO content is 0.03% of the cement mass, the impermeability pressure of the GO modified CCCW coating is 116.7% higher than that of the CCCW coating. Micro-test shows that GO promotes the hydration reaction, plays a filling role and template role in the mortar matrix, en-

收稿日期: 2022-03-02; 修回日期: 2022-04-05; 录用日期: 2022-04-23; 网络首发时间: 2022-05-10 15:01:21

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220509.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51402030); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项基金(cstc2017jcyjBX0028); 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJZD-K201800703)

National Natural Science Foundation of China (51402030); Chongqing Special Fund for Basic Science and Advanced Technology Research (cstc2017jcyjBX0028); Chongqing Education Commission Science and Technology Research Project (KJZD-K201800703)

通信作者: 袁小亚, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米复合材料、建筑功能材料、高性能水泥混凝土等领域 E-mail: yuanxy@cqjtu.edu.cn

引用格式: 齐孟, 蒲云东, 杨森, 等. 氧化石墨烯对水泥基渗透结晶型防水材料抗渗性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(3): 1598-1610.

QI Meng, PU Yundong, YANG Sen, et al. Effect of graphene oxide on the impermeability of cementitious capillary crystalline waterproofing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(3): 1598-1610(in Chinese).

hances the density of hydration products, and increases the impermeability of mortar and CCCW. This study provides a GO modified CCCW to improve the impermeability of cement mortar, and its application value in coating waterproof effect and reducing CCCW material cost is improved.

Keywords: graphene oxide; dispersion; impermeability; cementitious capillary crystalline waterproofing; mechanical properties

水泥基材料是一种应用广泛的土木工程材料,其内部存在诸多错综复杂、形状各异、尺寸不一的孔隙和微裂缝,这种多孔结构极大的影响了水泥基材料的抗渗能力^[1]。目前,如何提升水泥基材料的抗渗性能是土木工程研究中的重点问题。以往研究表明,采用防水材料^[2]如防水卷材^[3-5]、防水涂料^[6-7]、密封材料^[8-9]、刚性防水材料^[10-12]等,或者是掺入纳米粒子/聚合物^[13]及添加纤维^[14]能够增强建筑物的防水性能。但在工程应用中逐渐发现一些弊端,防水卷材、涂料与基体的相容性差、耐久性差、施工复杂、环保差等;聚合物可导致水泥水化延缓,引起水泥基材料早期强度下降;纤维对密实性和耐久性改善较少。随着进一步的大量研究表明^[15-18],人们发现掺加氧化石墨烯(GO)是一种显著提高水泥基材料性能的有效途径,GO能起到提供模板与调控水泥水化产物形成规整微观结构^[19],减少水泥基体的孔隙率、平均孔径及裂缝的作用^[20-22]。由于GO能够良好的增强水泥基材料的密实性^[22-24],关于其在抗渗性能方面的研究也随之增多^[25-29]。Zeng等^[30]使用两种不同组成GO,当GO-1和GO-2的用量均为0.06wt%时,水渗透深度分别显著降低了55.5%和23.2%,相对渗透系数分别降低了80.2%和41.0%。Liu等^[31]发现当GO的剂量为0.03%时,砂浆的不渗透性增加了80%。此外,该砂浆在受到硫酸盐攻击时也具有较高的强度保留率。张友来等^[32]利用硅烷渗透型防水材料的渗透性好、防水效果优良等优点,制备出GO/硅烷复合乳液,该复合乳液可有效阻止有害离子通过水溶液进入水泥中,进而提高混凝土的耐久性。说明GO可作为水泥基材料理想的防水剂和耐腐蚀剂。这些研究结果为解决某些结构的漏水问题和提高重盐碱区结构的耐久性提供了新的方法发现。

随着防水材料研究的逐渐深入,一种具备优异

防水性能的新型刚性防水材料——水泥基渗透结晶型防水材料(CCCW)^[33-35],进入人们的视野。这类材料不同于传统防水材料是其能工作于背水面潮湿基面,并且其1cm厚的涂层能达到10~20cm厚的聚合物水泥砂浆防水涂料的抗渗防水效果,且对基体还有修复功能。CCCW在潮湿环境下能够加速混凝土的水泥水化反应,生成不溶于水的结晶体,填补裂缝和孔隙,修补混凝土内部损伤和降低混凝土的渗透性,从而提高混凝土的密实性和抗氯离子侵蚀性能^[36-37]。丁向群等^[38]发现内掺渗透结晶防水材料混凝土的28天强度可达基准试块的123.06%,28天抗渗压力为基准试块的275%。其结构致密,结构中水化硅酸钙明显增多,抗渗性能明显提高。孙学志^[39]发现经涂刷渗透结晶型涂层后试件的渗透深度相对于基准试件均有大小不等的减小且随水灰比的增大,无论是基准件还是涂有涂层的试件其渗透深度都有不同程度的增加。

通过查阅文献,目前有关CCCW的研究中多采用纳米二氧化硅^[37]和掺入活性物质^[40-41]来提升对其抗渗性能的影响,尚未有研究提出GO对CCCW抗渗性能的影响。基于GO对水泥基材料综合性能的提升作用及CCCW良好的抗渗性能,故本文研究了GO对CCCW抗渗性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

GO原浆由常州第六元素材料科技股份有限公司提供,质量分数为3.18wt%,固含量为43.17%;CCCW由重庆中防德邦防水技术有限公司提供;木质素磺酸钠(MN),纯度为工业级,天津市光复精细化工研究所提供;水泥(C)为重庆永固新型建材有限公司生产,为PO42.5R的普通硅酸盐水泥,主要化学成分列于表1;标准砂(S)由厦门艾思欧标准砂有限公司生产,为ISO标准砂;聚羧

表 1 水泥化学成分
Table 1 Chemical composition of cement

Mineral	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	NaO	f-CaO
Content/wt%	4.47	21.50	3.37	65.84	3.18	0.30	0.49	0.78

Note: f-CaO—Free calcium oxide.

酸减水剂 (PC) 由重庆建研科之杰新材料有限公司生产, 固含量为 50wt%, 减水率为 26.7%。

1.2 GO 悬浮液的制备

取定量氧化石墨与去离子水置于超声波细胞破碎仪 (JY99-II DN, 宁波新芝生物科技股份有限公司) 中超声分散 2 h 后静置, 配制浓度为 5.0 mg/mL 的 GO 悬浮液作为储备液; 取少量溶液加入去离子水稀释, 再次超声 2 h 得到浓度为 3.666 mg/mL 的 GO 悬浮液, 保存备用。

1.3 GO 在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的分散性测试

分别配制浓度为 10 mg/L 的 MN、GO, 采用 UV-3200 S 型紫外可见分光光度计 (UV-3200S, 上海美谱达仪器有限公司) 测试如表 2 所示溶液在

200~900 nm 波长范围内的光吸收情况, 并测定其在波长 230 nm 的吸光度。溶液吸光度测试方法: 向一定的去离子水中依次加入 PC、MN、GO 配制混合溶液, 搅拌 10 min 后超声 30 min, 再将上述溶液加入澄清的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中磁力搅拌 10 min、超声 30 min, 静置 10 min 后在不同时间段测试吸光度。

1.4 Zeta 电位测试

按表 2 所示配制含不同 MN 和 GO 含量的饱和 Ca(OH)₂ 溶液。搅拌 10 min 后超声 30 min, 再静置 10 min 后取一定量的溶液在马尔文 ZEN-3700 电位仪 (ZEN-3700, 马尔文帕纳科公司) 中测定表面电位。

表 2 用于吸光度和 Zeta 电位测试的氧化石墨烯 (GO) 溶液组成

Table 2 Composition of graphene oxide (GO) solution for absorbance and Zeta potential test

Sample	Water/g	Ca(OH) ₂ /g	PC/mL	GO ^① /mL	MN ^②
Y0	99.3	0.16	0	0.7	0
Y1	99.3	0.16	0.05	0.7	0
Y2	99.3	0.16	0.05	0.7	1 : 1
Y3	99.3	0.16	0.05	0.7	2 : 1
Y4	99.3	0.16	0.05	0.7	3 : 1
Y5	99.3	0.16	0.05	0.7	4 : 1
Y6	99.3	0.16	0.05	0.7	5 : 1

Notes: PC—Polycarboxylic acid water reducer; MN—sodium ligninsulfonate; ①—GO concentration is 3.666 mg/mL; ②—Content of MN is its ratio to GO.

1.5 原子力显微镜 (AFM) 测试

AFM 测定 MN 分散 GO 的分散情况具体方法为: 配制 MN 含量为 0.3%、GO 含量为 0.1% 的水溶液, 分别磁力搅拌 2 min 和超声 10 min 混合均匀, 再将配好溶液稀释 1 000 倍, 取上层清液滴在贴有云母片的载玻片上, 取出晾干并保鲜膜密封后放置玻璃皿中待用。

1.6 砂浆力学性能、抗渗压力和抗氯离子渗透测试

将定量 PC、MN、GO 分散液按比例混合, 超声 30 min 后将分散液与拌合水混合进行砂浆成型, 砂浆配合比如表 3 所示。水泥砂浆拌和、成型、养护及力学性能测试参照《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》(GB/T17671—1999)^[42] 执行。其中水泥砂浆的力学性能测试采用抗折抗压一体试验机 (YW-

表 3 用于力学性能和抗渗压力测试的 GO 改性水泥砂浆配合比

Table 3 Mix ratio of GO modified cement mortar for mechanical properties and impermeability pressure test

Sample	Sand/g	Cement/g	PC/g	Water/g	GO ^① /%	MN/%
A1	1 350	450	2.7	166	0	0
A2	1 350	450	2.7	166	0	0.03
A3	1 350	450	2.7	166	0.005	0.015
A4	1 350	450	2.7	166	0.005	0
A5	1 350	450	2.7	166	0.01	0.03
A6	1 350	450	2.7	166	0.01	0
A7	1 350	450	2.7	166	0.03	0.09
A8	1 350	450	2.7	166	0.03	0
A9	1 350	450	2.7	166	0.05	0.15
A10	1 350	450	2.7	166	0.05	0

Note: ①—Mass ratio to cement.

300 D, 济南天辰试验机制造有限公司) 如图 1 所示。

砂浆制备及抗渗压力测试按《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)^[43]《砂浆、混凝土防水剂》(JC 474—2008)^[44]执行。采用 RCM 法测试砂浆的抗氯离子渗透性能, 试验按照《混凝土氯离子扩散系数测定仪》(JG/T 262—2009)^[45]执行。



图 1 水泥抗折抗压一体试验机

Fig. 1 Cement bending and compression testing machine

1.7 GO 改性 CCCW 防水涂层的抗渗压力测试

用于涂层测试的基准砂浆配合比如表 4 所示, 掺加 CCCW 的涂层配合比如表 5 所示, 采用 SS-15 砂浆渗透仪(思拓锐(天津)测控技术有限公司)如图 2 所示, 对涂敷防水涂层的砂浆试件进行抗渗压力试验。其中基准砂浆试件的成型制作和养护及涂层抗渗压力测试按照《砂浆、混凝土防水剂》(JC 474—2008)^[44]标准执行, 带涂层砂浆抗渗试件按照《水泥基渗透型防水材料》(GB/T 18445—2012)^[46]进行养护。

表 4 基准砂浆配合比

Table 4 Mix ratio of reference mortar

Cement/g	Water/g	Sand/g	Cellulose ether/g
320	260	1 350	0.5

表 5 涂层配合比

Table 5 Mix ratio of coating

Sample	CCCW/g	Water/g	PC ^① /%	GO ^② /%	MN/%
C1	20	6	0	0	0
C2	20	6	0.3	0.01	0
C3	20	6	0.3	0.01	0.03
C4	20	6	0.3	0.03	0
C5	20	6	0.3	0.03	0.09
C6	20	6	0.3	0.05	0
C7	20	6	0.3	0.05	0.15

Notes: CCCW—Cementitious capillary crystalline waterproofing material; ①—Mass ratio to CCCW; ②—Mass ratio to CCCW.

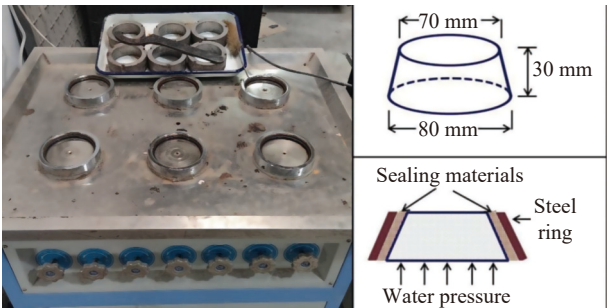


图 2 SS-15 抗渗仪装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SS-15 anti-permeability apparatus

1.8 含 CCCW 的硬化浆体微观测试

取 28 天龄期 CCCW 涂层净浆样品浸泡在无水乙醇中终止水化后在 65℃ 的烘箱中干燥 24 h 后用 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 德国卡尔·蔡司股份公司) 观察水泥石的微观形貌。将试件样品制成长 1 cm×高 1.5 cm, 然后用压汞法 (MIP) 对涂层净浆进行孔隙率测试, 样品粉碎后所得粉末采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试。

2 结果与分析

2.1 MN 对 GO 在饱和 Ca(OH)₂ 溶液中分散性能的影响

在波长 180~700 nm 范围下 GO 与 MN 水溶液的紫外可见吸收光谱如图 3 所示。可以看出, 在 230 nm 处 GO 溶液有明显的吸收峰, 而 MN 在该波长下几乎没有吸收, 故可推测, 当二者共存于同一溶液时, MN 不会影响 GO 在波长 230 nm 处的光吸收。由比尔-朗伯定律可知, GO 吸光度与其溶液浓度成正比。大量研究表明, GO 在水泥

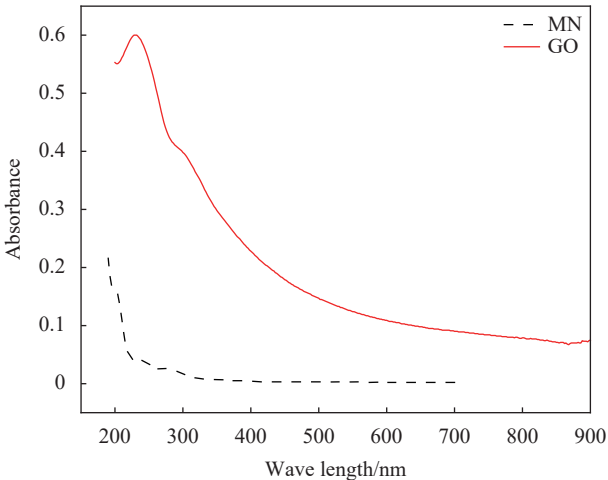


图 3 GO 和 MN 溶液的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 UV-visible absorption spectra of GO and MN solution

水化介质中的分散性与其吸光度有直接的线性关联度^[47]。故使用在波长 230 nm 处的溶液吸光度来考察 MN 对 GO 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中分散程度的影响。

以往研究表明 PC 能促进 GO 在水泥水化介质中的分散性^[48]，本实验研究了在 PC 存在时，MN 对 GO 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中分散性的影响。不同含量 MN 对 GO 溶液吸光度的影响如图 4 所示，其中 Y1 为对照溶液，Y2~Y6 为额外加入了不同含量 MN 的 GO 溶液。可以看出，相比对照溶液 (Y1)，当 MN 与 GO 质量比依次为 1 : 1、2 : 1 和 3 : 1 时，Y2~Y4 溶液的吸光度不断增大，表明加入少量 MN 能改变 GO 在溶液的聚集状态，防止 GO 的团聚。这可能是由于 MN 在溶液中能与 Ca^{2+} 迅速配位络合，使能与 GO 配位并诱导 GO 聚沉的 Ca^{2+} 有效浓度减少，导致更多的 GO 均匀分散在整个溶液中。对溶液 Y5 和 Y6，随着 MN 掺量的增加，其吸光度发生了下降，这是由于 MN 掺量过多导致 GO 发生了聚沉。当 MN 与 GO 质量比为 3 : 1 时，溶液的吸光度达到最大值，即此时 MN 对 GO 的分散效果最佳。此外，MN 对 GO 的分散效果也会受时间的影响，相同条件下，随着时间的延长，溶液的吸光度呈现下降的趋势。根据吸光度的数据，后续研究中选择 MN 与 GO 的质量比为 3 : 1 进行试验研究。

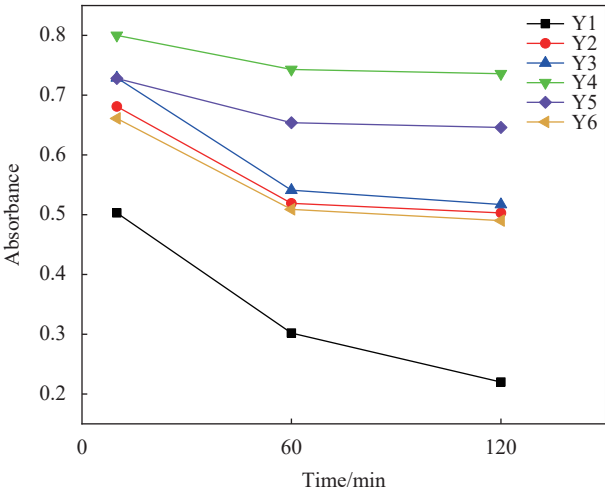


图 4 不同含量 MN 对 GO 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中吸光度的影响
Fig. 4 Effect of different contents of MN on absorbance of GO in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

图 5 为不同 GO 溶液体系的 Zeta 电位图。Y0 为基准溶液，GO 在 Y0 溶液体系中的 Zeta 表面电位为 -7.16 mV ，表明 GO 在模拟水泥水化孔隙液

的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中表面带负电荷，电荷绝对值越小，表明分散液状态不稳定、易聚沉。在减水剂 PC 作用下 GO 在 Y1 溶液中电位值为 -9.78 mV ，相对 Y0 溶液，GO 电位绝对值有所增长，说明 PC 能在一定程度上改善 GO 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中稳定分散的程度但其效果相当有限。当 GO 与 MN 的质量比从 1 : 1 变化到 1 : 3 时，表面电位从 -9.66 mV 逐渐减小到 -10.4 mV 。但进一步增大 MN 含量，溶液 Zeta 电位逐渐上升了。图 6 为不同 GO 溶液体系的 60 min 静置图。可以看出在不同体系中 GO 的分散情况，其中，当 GO 与 MN 质

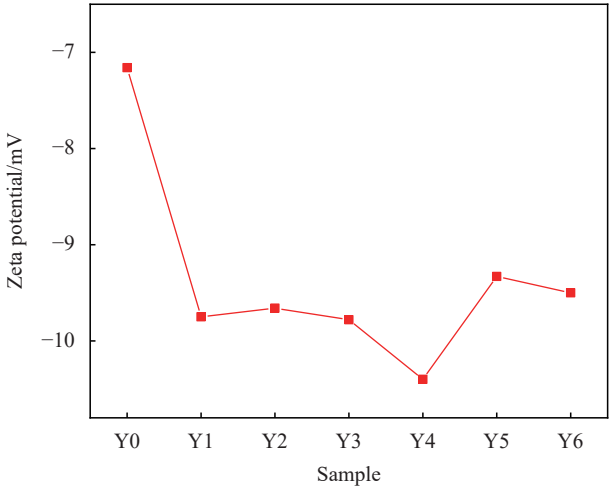


图 5 不同含量 MN 对 GO 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 Zeta 电位的影响
Fig. 5 Effect of different contents of MN on Zeta potential of GO in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution

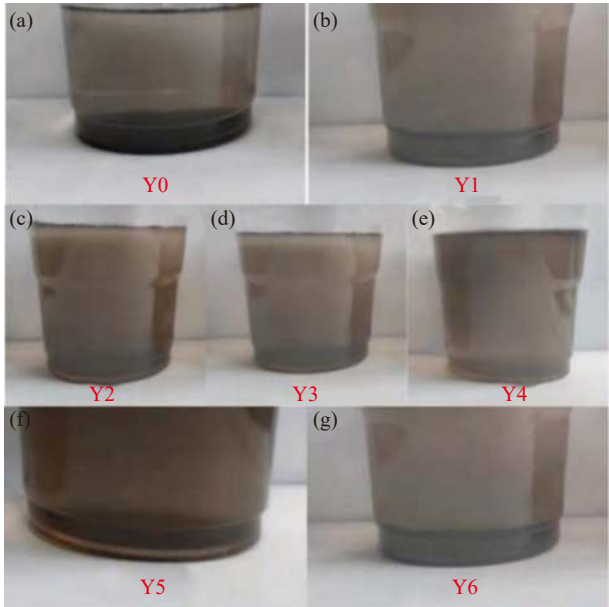


图 6 不同 GO 溶液体系的 60 min 静置图
Fig. 6 60 min static diagrams of different GO solution systems

量比为 1 : 3 时, 溶液分散状态最佳, 且与吸光度实验数据得出的结果一致, 这不仅表明了 MN 能进一步促进 GO 在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中均匀分散, 还展示出了该比例来分散 GO 的可靠性。

2.2 MN 分散的 GO 对片层厚度的影响

图 7 为参加 MN 分散的上层清液中 GO 的 AFM 图像。所得的 GO 片层厚度在 2~3 nm 之间, 由于单层 GO 厚度一般在 0.6~1.2 nm^[49-50], 因此在 MN 做分散剂时分 GO 层数约为 2~5 层。说明了 MN 的存在分散有助于 GO 片层的稳定分散。

2.3 MN 分散的 GO 对砂浆力学强度的影响

MN 分散的 GO 对水泥砂浆的力学性能影响如表 6 所示, 可知, 单独掺加 MN 的试件 A2 相较于基准试件强度 A1 的 3 天和 28 天抗折强度分别减小了 13.04% 和 9.23%, 其原因是 MN 有部分缓凝作用^[51-52], 使水泥水化时间延迟, 导致早期强度有所降低; 3 天和 28 天抗压强度相较于基准试件 A1 强度分别减小了 20.05% 和 5.38%, 与抗折强度现象类似, 表明 MN 对水泥砂浆强度有劣化作用, 这主要是由于掺加的 MN 对水泥水化具有缓凝作用, 因此导致强度降低。单独掺加 0.005%、0.01%、0.03%、0.05% 的 GO 样品 (A4、A6、A8、A10), 3 天抗折强度和抗压强度相较于基准试件分别提高了 19.56% 和 5.23%、21.73% 和 16.8%、34.78% 和 28.94%、34.78% 和 26%, 28 天抗折强度和抗压强度相较于基准试件分别提高了 7.69% 和 13.04%、9.23% 和 17.57%、32.30% 和 28.88%、24.61% 和 20.11% 说明一定掺量的 GO 能改善水泥砂浆的力学性能这是由于 GO 纳米填充效应及模板效应等使水泥砂浆内部结构变得紧密, 从而提升了水泥砂浆的抗折强度和抗压强度; 当 MN 与 GO 质量比为 3 : 1 时 (A3、A5、A7、A9), 水泥砂浆 3 天、28 天抗折强

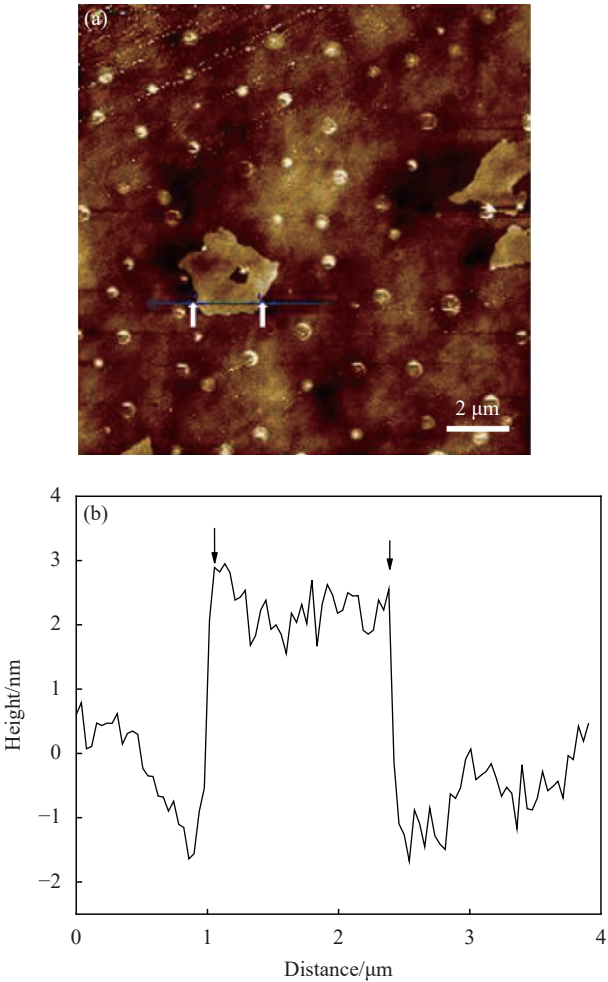


图 7 MN 分散的 GO 的原子力显微镜 (AFM) 图像

Fig. 7 Atomic force microscopy (AFM) image of MN dispersed GO

度和抗压强度随着 GO 的掺量增加先增后减的趋势。其中 A7 试件 3 天、28 天抗折、抗压强度相较于基准试件分别可以最高提升 39.13% 和 39.37%、33.84% 和 33.48%, 在 MN 的助分散作用下, GO 提升水泥砂浆强度的效果更加显著, 其原因是

表 6 MN 分散的 GO 对水泥砂浆抗折强度和抗压强度的影响

Table 6 Effect of MN dispersed GO on the flexural and compressive strength of cement mortar

Sample	Flexural strength (MPa)/Changing rate (%)		Compressive strength (MPa)/Changing rate (%)	
	3 days	28 days	3 days	28 days
A1	4.6±0.25/0	6.5±0.71/0	35.0±0.15/0	45.7±0.83/0
A2	4.0±0.34/13.04	5.9±0.85/9.23	27.98±0.35/20.05	43.24±0.85/5.38
A3	5.6±0.35/21.73	7.9±0.75/21.53	38.56±0.25/10.17	52.45±0.93/14.77
A4	5.5±0.55/19.56	7±0.95/7.69	36.83±0.44/5.23	51.66±1.15/13.04
A5	5.7±0.05/23.91	7.9±0.35/21.53	42.67±1.35/21.91	54.12±1.55/18.42
A6	5.6±0.35/21.73	7.1±0.45/9.23	40.88±0.84/16.80	53.73±0.75/17.57
A7	6.4±0.05/39.13	8.7±1.05/33.84	48.78±1.02/39.37	61.00±1.25/33.48
A8	6.2±0.65/34.78	8.6±0.84/32.30	45.13±0.05/28.94	58.90±0.55/28.88
A9	6.3±0.15/36.95	8.2±0.94/26.15	46.35±1.25/32.43	56.75±0.74/24.18
A10	6.2±0.45/34.78	8.1±0.35/24.61	44.10±0.85/26	54.89±0.65/20.11

MN 是一种水溶性很好的物质，且分子结构式中具有大量的苯环，可与 GO 二维片层之间有很强的分子间作用力，极大提升在水化介质中 GO 的分散能力。本文和部分已发表 GO 提升砂浆抗压

抗折强度的最佳结果进行对比如表 7 所示，可以表明，当 GO 掺量相同时水泥砂浆的抗折抗压强度增长幅度更大，进一步说明本文 MN 可以更有效地分散 GO，发挥 GO 作用。

表 7 GO 提升水泥砂浆抗压抗折强度研究对比
Table 7 Comparison of compressive and flexural strength of cement mortar improved by GO

GO ^①	Change rate of flexural strength/%		Change rate of compressive strength/%		Ref.
	3 days	28 days	3 days	28 days	
0.05	17.32	19.22	19.23	21.42	[18]
0.03	37.20	32.05	50.14	33.27	[54]
0.03	11.54	14.78	23.20	33.29	[55]
0.07	-94.65	25.42	-88.66	20.16	[56]
0.03	39.13	33.84	39.37	33.48	This paper

Note:①—mass ratio to cement.

综上所述，在 MN 的存在下 GO 在水泥浆体中有更好的分散性，从而进一步利用模板效应^[53]调控水泥水化产物的生长，从而使硬化水泥石结构更加密实。而这一结果与吸光度测试和 Zeta 电位测试正好吻合，也正由于这个结果可以利用 MN 和 GO 一起去改善 CCCW 的抗渗性能。

2.4 MN 分散的 GO 对水泥砂浆抗氯离子渗透试验的影响

试件选用表 3 中 A1、A2、A3、A4、A7、A8。保持 MN 与 GO 质量比为 3 : 1，不同 GO 掺量对砂浆的抗氯离子渗透影响如图 8 所示。从 A1 和 A2 可以看出，在水泥砂浆中加入了 MN 之后，水泥砂浆中的非稳态氯离子迁移系数降低，说明 MN 在一定程度上能改善水泥砂浆的抗渗性能，这是由于在 MN 能够有效填充水泥砂浆的孔隙，使水泥基体更加密实，从而改善了砂浆的抗渗性能；从 A1、A4 和 A8 中也可以看出，在水泥砂浆中加入 GO 后，迁移系数同样发生了降低，并且迁移系数随着 GO 掺量的增加而下降，说明 GO 改善水泥砂浆抗渗性能的效果与 GO 的掺量有关，随着 GO 掺量的增加，这种提升作用也愈加显著，在 GO 的掺量达 0.03% 时效果最佳，这是由于 GO 的掺入能够水泥水化产物的生长进程与晶体形貌，改善了水泥基体的孔隙结构；A3 与 A4 相比，A7 与 A8 相比，其迁移系数分别下降了 3.7% 和 8.0%，且 A7 相比于 A1 其迁移系数下降了 50.6%，说明在 MN 的助分散作用下，砂浆试件的抗渗性能得到了进一步的改善。这一方面是由于 MN 本身也对砂浆的抗渗性能有提升作用，另一方面是由于

MN 有利于 GO 在水泥基体中的稳定分散，从而使 GO 砂浆抗渗性能有更加显著的增强效果，这与 MN 分散的 GO 对砂浆力学强度的影响一样，更加说明 MN 分散的 GO 能更好地调控水化产物来改善砂浆试件的抗渗性能。

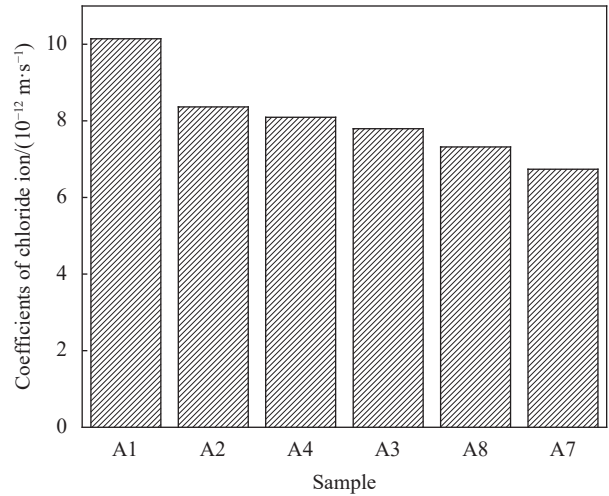


图 8 MN 分散的 GO 对砂浆抗氯离子渗透的影响
Fig. 8 Effect of MN dispersed GO on chloride penetration resistance of mortar

2.5 GO 改性水泥砂浆及改性 CCCW 涂层的抗渗压力试验

MN 分散的 GO 对水泥砂浆抗渗压力的影响如图 9 所示。空白对照组 A1 的抗渗压力为 0.5 MPa，从保持 MN 与 GO 质量比为 3 : 1，GO 掺量分别为 0.005%、0.01%(A3、A5) 和分别单独掺加 GO(A4、A6) 可以看到，当 GO 掺量小的时候额外加入 MN 对抗渗压力的影响不是很明显，当 GO 掺量为

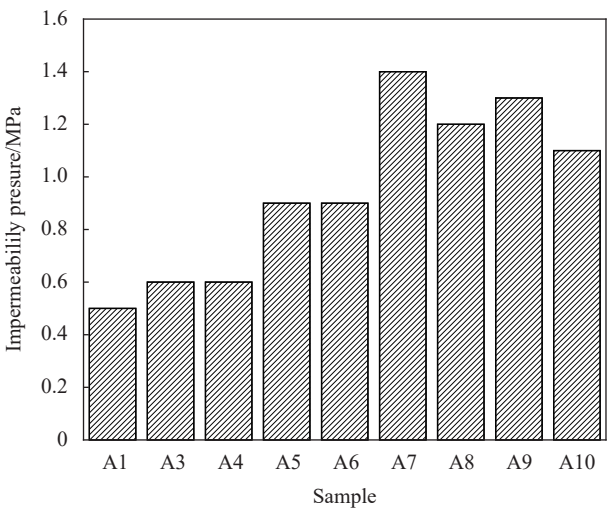


图 9 MN 改性 GO 对水泥砂浆抗渗压力的影响

Fig. 9 Effect of MN modified GO on impermeability pressure of cement mortar

0.03%、0.05% 的时候 (A7、A8) 和 (A9、A10) 两组抗渗压力随着 MN 的掺入抗渗压力有所增加, 而抗渗压力最高值在 A7, 此时的 GO 被 MN 分散得最好, 即 MN 能提升 GO 对砂浆抗渗性能的改善作用, 并且这个改善效果与 GO 的掺量有着密切的关系, 当 GO 的掺量为 0.03%, 砂浆抗渗性能最好, 抗渗压力为 1.4 MPa, 与 A1 的相比提高了 160.0%。

目前对 GO 提升水泥砂浆抗渗性能的研究还很少。Zeng 等^[57]采用两种 GO 纳米片作为添加剂, 以降低水泥砂浆的渗透性。试验结果表明, 0.06wt% GO-1(纵横比 50000) 和 GO-2(纵横比 5000) 的相对渗透率系数分别降低了 80.2% 和 41.0%。Liu 等^[58]研究了把硅灰(SF)和粉煤灰(FA)加入到不同掺量的 GO 中研究抗渗性能, 结果表明: 当 GO 掺量为 0.03% 时抗渗性最好, 渗透压与对照试件的比值达到 180%。通过对比可以发现本文利用 MN 良好分散后的 GO 可以大幅度的提升水泥砂浆的抗渗性能。通过对 GO 改性水泥砂浆的抗渗性能研究结果, 故提出对 GO 改性 CCCW 涂层的抗渗性能进行研究。

按照表 4 的配合比成型基准砂浆试件, 按照表 5 的配合比成型 GO 改性 CCCW 涂层试件, 图 10 为 GO 对 CCCW 抗渗性能的影响。从抗渗压力可以看出单独掺加 CCCW(C1) 的抗渗压力 0.6 MPa 比基准砂浆(B) 的抗渗压力 0.4 MPa 高, 由此说明, CCCW 防水材料可有效增强水泥砂浆表面抗渗性能; 从 GO 掺量为 0.01%、0.03%、0.05% 的 CCCW

涂层 (C2、C4、C6) 的抗渗压力可以看出, 随着 GO 的掺量增加, 涂层抗渗压力都比单独掺加 CCCW 试件的抗渗压力大, 说明 GO 的掺入对 CCCW 涂层的抗渗性能有改善作用, 且改善效果与 GO 的掺量有关; 同时对比保持 MN 与 GO 质量比为 3 : 1 (C2 和 C3、C4 和 C5、C6 和 C7), 可以看到在加入 MN 后, 涂层的抗渗压力均得到了提高, 且在 GO 掺量为 0.03% 时, 其涂层 C5 的抗渗压力比单独掺 CCCW 的涂层 C1 提高了 116.7%, 说明在 MN 的存在下, GO 能够更好地改善 CCCW 涂层的抗渗性能。这个结果和本文研究 MN 对 GO 掺配水泥砂浆的性能提升相符合, 为改善 CCCW 抗渗性能提供了一种新颖的研究思路。

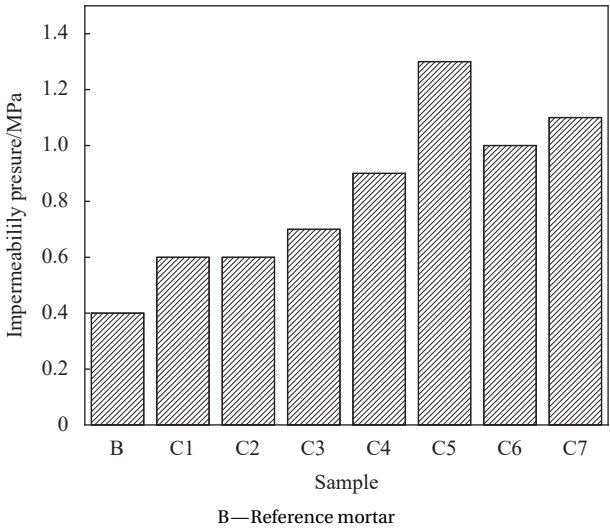


图 10 GO 改性水泥基渗透结晶型防水材料 (CCCW) 对涂层抗渗压力的影响

Fig. 10 Effect of GO modified cementitious capillary crystalline waterproofing material (CCCW) on coating impermeability pressure

2.6 水泥石微观形貌及结构

图 11 为 28 天不同 CCCW 涂层净浆的 SEM 图像。从图 11(a) 基准净浆看出水泥石结构不密实, 存在大量的孔洞; 图 11(b) 为 C1 试件的 SEM 图像。与图 11(a) 相比, 变得较密实, 但仍存在较多的孔洞, 可能是由于加入了 CCCW, 能在水泥石之间形成晶体, 能填充其细小的孔洞, 从而密实水泥石的结构。因此 CCCW 涂层的防水效果较空白试件有一定程度的改善, 但水泥石仍然存在较大孔洞, 导致其提升效果有限; 图 11(c) 为单独掺加 0.03%GO 的试件, 可见水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) 明显比图 11(b)多, 而孔洞结构却变少了, 这是由于 GO 在水泥净浆中的模板作用, 使水化产物 C-S-H 凝胶生长密集, 能填充并堵塞毛细孔道,

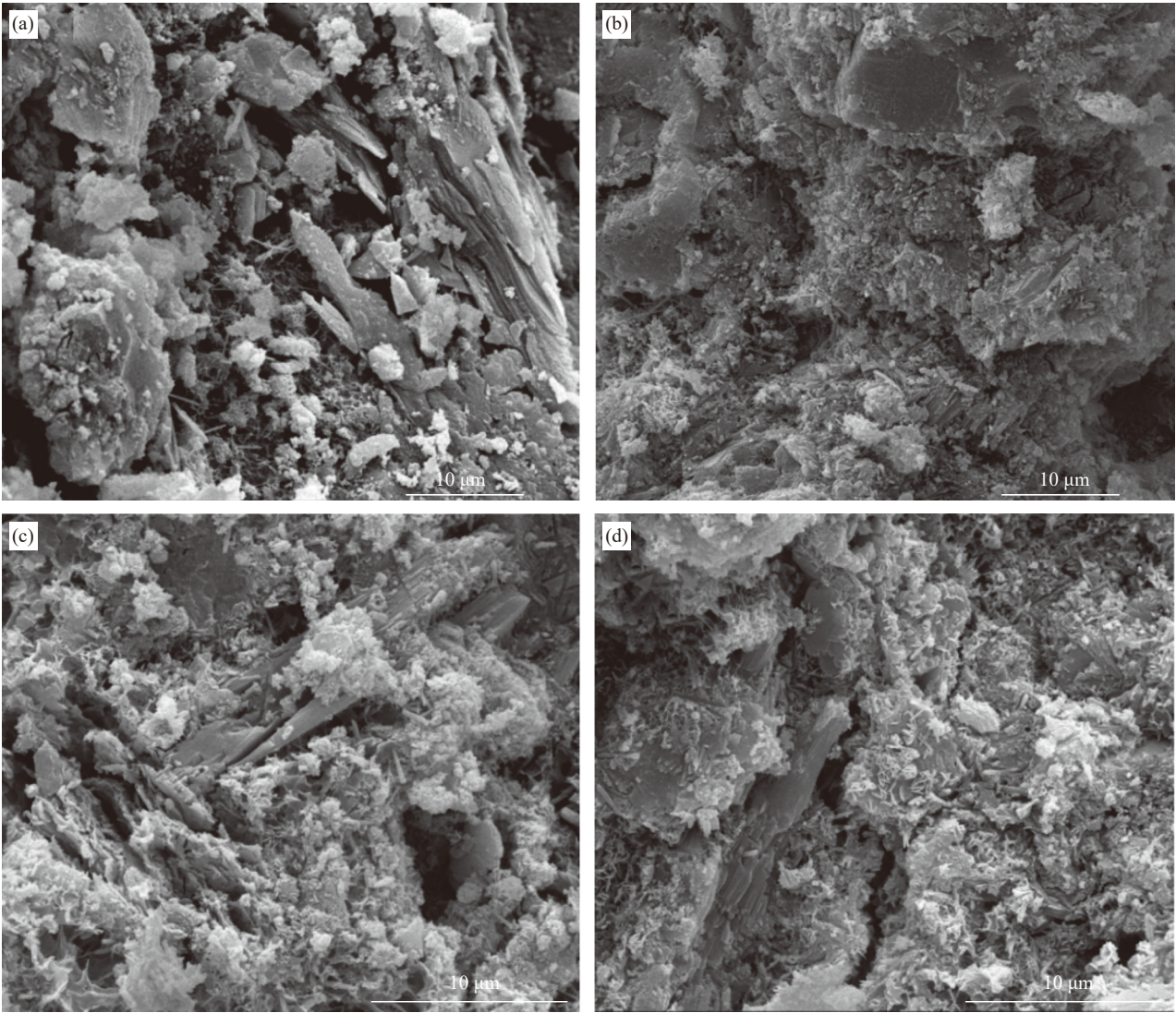


图 11 不同 CCCW 涂层的 28 天净浆 SEM 图像: (a) 基准净浆; (b) C1; (c) C4; (d) C5

Fig. 11 SEM images of 28 days paste with different CCCW coatings: (a) Control slurry; (b) C1; (c) C4; (d) C5

使大孔洞变为小孔洞、小孔洞变裂缝、裂缝变得更加密实; 图 11(d) 为 C5 试件的 SEM 图像。可以明显看出, 水泥石中的 C-S-H 凝胶分散得更加均匀和密实, 孔洞结构也变得更加少且小, 这是由于加入了 MN 之后, GO 分散的更加均匀, 填充于孔洞中的 GO 借助其模板效应使 C-S-H 凝胶在孔洞中生长, 使水泥石变得更加密实, 之间的孔隙变得更小、更少, 由此从微观上解释了 C5 涂层的抗渗、抵抗外界侵蚀的能力为何是所有样品中最好的。

图 12 为 28 天不同 CCCW 涂层净浆的孔径分布图。能够看出 3 组试件 MIP 测试得到最可几孔径在 60~70 nm, 说明不管是加入 MN 还是 GO 对硬化后涂层净浆的最可几孔径并无明显影响。C5

试件的最可几孔径体积与 C1 和 C4 试件相比, 明显有减小。这主要是由于加入 MN 后, GO 分散得更加均匀、能更好地调整孔结构, 提高密实性, 从而使涂层的抗渗性能提高。同样地, 也可以看到, 在 10~1 000 nm 孔径范围内, C5 曲线的各点纵坐标, 均在 C1 和 C4 曲线之下, 这同样说明了经过 MN 助分散的 GO 能改善水泥净浆的孔隙结构, 同时也验证了前文加入 MN 分散 GO 能改善涂层抗渗性能的这一推断。

图 13 为 28 天不同 CCCW 涂层净浆的 XRD 图谱。可以看出, 水泥水化产物主要是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 、钙矾石 (AFt) 和单硫型水化硫铝酸钙 (AFm) 等。7 个试件的吸收峰形状相似, 无单独的吸收峰出现, 这说明加入的 GO 和 MN 均不会

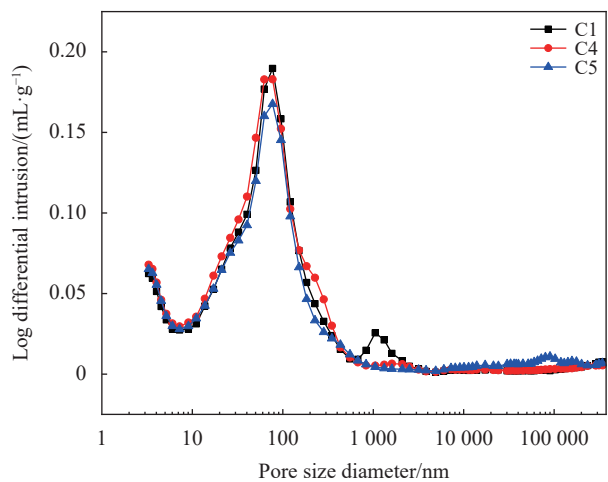


图 12 不同 CCCW 净浆涂层的孔径分布图

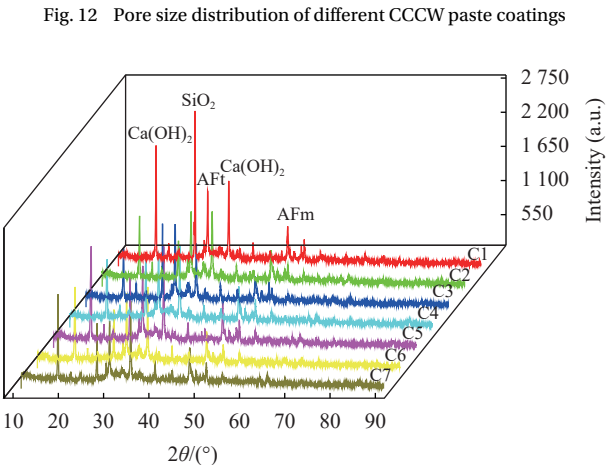


图 13 不同 CCCW 涂层净浆 28 天的 XRD 图谱

改变水泥水化产物的种类。根据吸收峰的强弱变化可知水泥的水化程度，从图 13 中可以看到，质量比为 3 : 1、GO 掺量分别为 0.01%、0.03%、0.05% 的试件 (C3、C5、C7) 的吸收峰在逐渐增高，这说明了 GO 促进了水泥水化产物的形成；试件 C3 比试件 C2 的吸收峰高、试件 C5 比试件 C4 的吸收峰高、试件 C7 比试件 C6 的吸收峰高，均说明了在含有 GO 的水泥砂浆试件中加入 MN，能促进 GO 在水泥砂浆中的分散，更多均匀分散的 GO 调节了水泥水化产物的形成，最终使加入 MN 后的峰值比同掺量下没有加 MN 的高。

3 结论

(1) 木质素磺酸钠 (MN) 能促进氧化石墨烯 (GO) 在水泥水化孔隙液的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的分散，当 MN 与 GO 的质量比为 3 : 1，GO 掺量

为 0.03% 时，GO 的在水泥水化孔隙液的饱和 Ca(OH)₂ 溶液中的分散最好，其抗折抗压强度相比于未掺 GO 的基准试件，3 天和 28 天分别提高了 39.13%，39.37% 和 33.84%，33.48%。

(2) 采用 MN 分散 GO 与水泥基渗透结晶型防水材料 (CCCW) 一起加入到涂层后，能改善涂层的抗渗压力，当 GO 掺量为 0.03% 时，涂层抗渗压力比纯粹 CCCW 涂层提高了 116.7%，并且将 MN 分散的 GO 直接加入到由砂浆做成的抗渗试件中，也能改善它的抗渗压力和抗氯离子渗透性能，在掺量为 0.03% 时，砂浆抗渗压力和氯离子扩散系数比标准砂浆试件分别提高了 160.0% 和下降了 50.6%。

(3) 微观测试结构表明，经 MN 改善均匀分散能力的 GO 能更好促进水泥水化的进程并能调控水化产物形貌和进一步密实水泥石的结构和优化水泥石的孔隙率，GO 不仅能改善砂浆的抗渗性能，而且能提升 CCCW 的防水抗渗能力，因作为分散剂的 MN 改善 GO 分散能力，故掺入 MN 后，可进一步增强 GO 掺配的砂浆和 CCCW 的抗渗性能，从而改善水泥砂浆的抗渗能力和 CCCW 防水材料的防水性能。

本文采用廉价的 MN 改善 GO 在水泥浆的分散性，不仅能进一步发挥 GO 对水泥基材料的增强效果，最大限度提升石墨烯类材料对水泥基材料的抗渗透能力，还能增强在复杂环境中 CCCW 防水材料的防水效率，并为降低 CCCW 的成本提供了新的途径。

参考文献：

[1] SILVESTRE J, SILVESTRE N, BRITO J. Review on concrete nanotechnology[J]. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2016, 20(4): 455-485.

[2] 熊琳强. 防水材料的发展及应用情况综述[J]. *建材发展导向*, 2021, 19(12): 2-3.

XIONG Linqiang. Overview of development and application of waterproof materials[J]. *Development Guide to Building Materials*, 2021, 19(12): 2-3(in Chinese).

[3] 徐建华. 屋面卷材防水施工技术在建筑工程中的应用[J]. *中国建筑装饰装修*, 2021(6): 42-43.

XU Jianhua. Application of roofing coil waterproofing construction technology in construction engineering[J]. *Chinese Architectural Decoration*, 2021(6): 42-43(in Chinese).

[4] 李立, 霍胜旭, 罗林刚, 等. 聚氨酯防水涂料与自粘聚合物改性沥青防水卷材复合防水层剥离强度研究[J]. *新型建筑材料*,

- 2021, 48(5): 137-139, 142.
- LI Li, HUO Shengxu, LUO Lin'gang, et al. Study on peel strength of polyurethane waterproofing coating and self-adhesive polymer modified asphalt waterproofing membrane composite waterproofing layer[J]. *New Building Materials*, 2021, 48(5): 137-139, 142(in Chinese).
- [5] 龚建国, 聂芹, 柯昌银. 弹性体改性沥青防水卷材的性能及应用技术[J]. *江西化工*, 2021, 37(1): 17-19.
- GONG Jianguo, NIE Qin, KE Changyin. The performance and application technology of elastomer modified asphalt waterproofing membrane[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2021, 37(1): 17-19(in Chinese).
- [6] 彭方灵. 防水涂料复合使用时粘接性能研究[J]. *江西建材*, 2020(12): 183-184.
- PENG Fangling. Study on bonding properties of waterproof coatings in composite use[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2020(12): 183-184(in Chinese).
- [7] 程赞, 罗健林, 滕飞, 等. 改性防水聚氨酯涂料的性能评价[J]. *聚氨酯工业*, 2021, 36(3): 41-43.
- CHENG Yun, LUO Jianlin, TENG Fei, et al. Performance evaluation of modified waterproof polyurethane coatings[J]. *Polyurethane Industry*, 2021, 36(3): 41-43(in Chinese).
- [8] 余奕帆. 防水与密封材料绿色产品评价国家标准修订方向探讨[J]. *中国建筑防水*, 2021(S01): 46-50.
- YU Yifan. Discussion on the revision direction of national standard for green product evaluation of waterproofing and sealing materials[J]. *Waterproofing of Buildings in China*, 2021(S01): 46-50(in Chinese).
- [9] 李华, 姜勇. 沥青基防水涂料及密封粘结材料探讨[J]. *建材发展导向*, 2021, 19(20): 82-83.
- LI Hua, JIANG Yong. Discussion on asphalt base waterproof coating and sealing adhesive material[J]. *Development Guide to Building Materials*, 2021, 19(20): 82-83(in Chinese).
- [10] 纪宪坤, 徐可. 防水混凝土, 结构自防水, 刚性防水及工程应用[J]. *中国建筑防水*, 2020(10): 49-57.
- JI Xiankun, XU Ke. Waterproof concrete, structural self-waterproofing, rigid waterproofing and engineering application[J]. *Waterproofing of Chinese Buildings*, 2020(10): 49-57(in Chinese).
- [11] 胡骏. 论刚性防水[J]. *中国建筑防水*, 2020(7): 1-7, 13.
- HU Jun. On rigid waterproofing[J]. *Waterproof Building*, 2020(7): 1-7, 13(in Chinese).
- [12] 程福星, 邓小旭, 向飞, 等. 新型刚性结构自防水材料对混凝土抗渗抗裂性能的影响研究[J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(4): 119-122, 126.
- CHENG Fuxing, DENG Xiaoxu, XIANG Fei, et al. Study on the influence of new rigid structure self-waterproof materials on the impermeability and crack resistance of concrete[J]. *New Building Materials*, 2021, 48(4): 119-122, 126(in Chinese).
- [13] 张鹏, 赵士坤, 陈继周, 等. 纳米粒子和PVA纤维增强水泥基复合材料抗渗性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017(S1): 153-157.
- ZHANG Peng, ZHAO Shikun, CHEN Jizhou, et al. Study on the impermeability of nano-particles and PVA fiber reinforced cement matrix composites[J]. *Silica Notification*, 2017(S1): 153-157(in Chinese).
- [14] 刘金秀, 戴涛, 徐子芳. 不同纤维改性水泥基复合材料的试验研究[J]. *非金属矿*, 2021, 44(6): 42-44.
- LIU Jinxiu, DAI Tao, XU Zifang. Experimental study on different fiber modified cement-based composites[J]. *Nonmetallic Ore*, 2021, 44(6): 42-44(in Chinese).
- [15] 程志海, 杨森, 袁小亚. 石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 339-360.
- CHENG Zhihai, YANG Sen, YUAN Xiaoya. Research progress on cement-based materials doped with graphene and its derivatives[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 339-360(in Chinese).
- [16] 李建仙. 氧化石墨烯对水泥基复合材料性能影响研究[J]. *人民黄河*, 2020, 42(2): 54-57, 62.
- LI Jianxian. Study on the effect of graphene oxide on the properties of cement-based composites[J]. *Renmin Yellow River*, 2020, 42(2): 54-57, 62(in Chinese).
- [17] XU G, DU S, HE J, et al. The role of admixed graphene oxide in a cement hydration system[J]. *Carbon*, 2019, 148: 141-150.
- [18] 魏致强, 王远贵, 齐孟, 等. 没食子酸协同聚羧酸减水剂分散氧化石墨烯及其对水泥砂浆性能的影响[J]. *材料导报*, 2021, 35(10): 10042-10047.
- WEI Zhiqiang, WANG Yuangui, QI Meng, et al. gallic acid and polycarboxylate superplasticizer dispersed graphene oxide and its influence on the performance of cement mortar[J]. *Material Report*, 2021, 35(10): 10042-10047(in Chinese).
- [19] 袁小亚, 曾俊杰, 高军, 等. 氧化石墨烯与石墨烯复掺对水泥砂浆性能影响研究[J]. *重庆交通大学学报: 自然科学版*, 2019, 38(9): 45-50.
- YUAN Xiaoya, ZENG Junjie, GAO Jun, et al. Study on the effect of graphene oxide and graphene on the properties of cement mortar[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University: Natural Science Edition*, 2019, 38(9): 45-50(in Chinese).
- [20] 杜涛. 氧化石墨烯水泥基复合材料性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- DU Tao. Graphene oxide cement-based composites performance research[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014(in Chinese).
- [21] 王明刚. 氧化石墨烯改善水泥基复合材料性能的影响研究[J]. *公路交通技术*, 2020, 36(3): 37-41.
- WANG Minggang. Study on the effect of graphene oxide on the properties of cement-based composites[J]. *Highway Transportation Technology*, 2020, 36(3): 37-41(in Chinese).

[22] CHINTALAPUDI K, PANNEM R M R. An intense review on the performance of graphene oxide and reduced graphene oxide in an admixed cement system[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259: 120598-120617.

[23] ZHAO L, GUO X, SONG L, et al. An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 241: 117939-117956.

[24] LIN Y, DU H. Graphene reinforced cement composites: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120312-120328.

[25] GAO Y, JING H, ZHOU Z, et al. Reinforced impermeability of cementitious composites using graphene oxide-carbon nanotube hybrid under different water-to-cement ratios[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 222: 610-621.

[26] ZHANG Q, QIAN X, THEBO K H, et al. Controlling reduction degree of graphene oxide membranes for improved water permeance[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(12): 788-794.

[27] ZHANG Y T, ZUO L, YANG J C, et al. Influence of cementitious capillary crystalline waterproofing material on the water impermeability and microstructure of concrete[J]. *Materials Science Forum*, 2019, 953: 209-214.

[28] ZHENG W, CHEN W G, FENG T, et al. Enhancing chloride ion penetration resistance into concrete by using graphene oxide reinforced waterborne epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105389-105398.

[29] ZHU Q, HUANG Y, LI Y, et al. Aluminum dihydric tripolyphosphate/polypyrrole-functionalized graphene oxide waterborne epoxy composite coatings for impermeability and corrosion protection performance of metals[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(3): 780-792.

[30] ZENG H Y, LAI Y, QU S, et al. Effect of graphene oxide on permeability of cement materials: An experimental and theoretical perspective[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 41: 102326-102339.

[31] LIU C J, HUANG X, WU Y Y, et al. The effect of graphene oxide on the mechanical properties, impermeability and corrosion resistance of cement mortar containing mineral admixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 288: 123059-123070.

[32] 张友来. 氧化石墨烯/硅烷复合乳液的制备及其对混凝土耐久性能的影响研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.

ZHANG Youlai. Preparation of graphene oxide/silane composite emulsion and its effect on durability of concrete[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018(in Chinese).

[33] 高飞, 刘清, 姚国友, 等. 水泥基渗透结晶型防水材料的试验研究[J]. 低温建筑技术, 2021, 43(6): 7-10, 15.

GAO Fei, LIU Qing, YAO Guoyou, et al. Experimental study on cement-based permeable crystalline waterproofing materials[J]. *Low Temperature Building Technology*, 2021, 43(6): 7-10, 15(in Chinese).

[34] 傅杰, 孙振平. 水泥基渗透结晶型防水材料的种类及作用机理[J]. 江西建材, 2020(S1): 4-5, 9.

FU Jie, SUN Zhenping. Types and mechanism of cement-based permeable crystalline waterproofing materials[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2020(S1): 4-5, 9(in Chinese).

[35] 刘月雷, 杨洋, 李福海, 等. 水泥基渗透结晶型防水材料作用机理及性能评价[J]. 市政技术, 2021, 39(11): 146-151, 156.

LIU Yuelei, YANG Yang, LI Fuhai, et al. Mechanism and performance evaluation of cement-based permeable crystalline waterproofing materials[J]. *Municipal Technology*, 2021, 39(11): 146-151, 156(in Chinese).

[36] ALMUSALLAM A A, KHAN F M, DULAIJAN S U, et al. Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25(4-5): 473-481.

[37] 姚嘉诚, 延永东, 徐鹏飞, 等. 水泥基渗透结晶型防水材料和纳米二氧化硅改性混凝土自修复性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(6): 1772-1777.

YAO Jiacheng, YAN Yongdong, XU Pengfei, et al. Study on self-healing properties of cement-based permeable crystalline waterproofing materials and nano-silica modified concrete[J]. *Silicate Notification*, 2020, 39(6): 1772-1777(in Chinese).

[38] 丁向群, 邢进, 刘东涛. 内参渗透结晶防水材料混凝土的渗透性能研究[J]. 混凝土, 2016(9): 120-123.

DING Xiangqun, XING Jin, LIU Dongtao. Study on the permeability of concrete with permeable crystalline waterproofing materials[J]. *Concrete*, 2016(9): 120-123(in Chinese).

[39] 孙学志. 渗透结晶型涂料对普通混凝土抗渗性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2011(4): 53-55.

SUN Xuezhi. Effect of penetration crystalline coating on impermeability of ordinary concrete[J]. *New Building Materials*, 2011(4): 53-55(in Chinese).

[40] 郭璞. 高粘结高抗渗水泥基渗透结晶型防水材料的研究[J]. 山西建筑, 2016, 42(12): 95-96.

GUO Pu. Research on high bond and high impermeability cement-based permeable crystalline waterproofing materials[J]. *Shanxi Building*, 2016, 42(12): 95-96(in Chinese).

[41] 鲁宗平, 李海斌. 水泥基渗透结晶型防水材料的正交优化及抗渗性能研究[J]. 安徽建筑大学学报, 2019, 27(1): 5-49, 89.

LU Zongping, LI Haibin. Orthogonal optimization and impermeability of cement-based permeable crystalline waterproofing materials[J]. *Journal of Anhui Jianzhu University*, 2019, 27(1): 5-49, 89(in Chinese).

[42] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

China National Standardization Management Committee. Strength test method of cement mortar (ISO method):

- GB/T 17671—2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021(in Chinese).
- [43] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑砂浆基本性能试验方法标准: JGJ/T 70—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard test method for basic performance of building mortar: JGJ/T 70—2009[S]. Beijing: China Building Industry Press, 2009(in Chinese).
- [44] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 砂浆、混凝土防水剂: JC 474—2008[S]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2008.
- National Development and Reform Commission. Mortar, concrete waterproofing agent: JC 474—2008[S]. Beijing: China Academy of Building Materials Science Research, 2008(in Chinese).
- [45] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土氯离子扩散系数测定仪: JG/T 262—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Concrete chloride diffusion coefficient tester: JG/T 262—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [46] 中国国家标准化管理委员会. 水泥基渗透结晶型防水材料: GB/T 18445—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- China National Standardization Management Committee. Cementitious capillary crystalline waterproof material: GB/T 18445—2012[S]. Beijing: China Standards Press, 2012(in Chinese).
- [47] YUAN X Y, NIU J W, ZENG J J, et al. Cement-induced coagulation of aqueous graphene oxide with ultrahigh capacity and high rate behavior[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(8): 574-588.
- [48] 袁小亚, 曾俊杰, 牛佳伟, 等. 不同减水剂对氧化石墨烯掺配水泥胶砂力学性能及微观结构的影响[J]. *功能材料*, 2018, 49(10): 10184-10189.
- YUAN Xiaoya, ZENG Junjie, NIU Jiawei, et al. Effect of different water reducing agents on mechanical properties and microstructure of graphene oxide doped cement mortar[J]. *Functional Materials*, 2018, 49(10): 10184-10189(in Chinese).
- [49] 郭畅. 氧化石墨烯及其两种功能化材料的制备与表征[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- GUO Chang. Preparation and characterization of graphene oxide and its two functional materials[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2019(in Chinese).
- [50] 苏恒. 石墨烯制备中氧化及非水介质中还原方法的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- SU Heng. Study on oxidation and reduction methods in non-aqueous medium in the preparation of graphene[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019(in Chinese).
- [51] 程连勇, 龚建贵, 曾艳, 等. 不同缓凝剂对水泥凝结时间的影响[J]. *混凝土世界*, 2017(7): 86-93.
- CHENG Lianyong, GONG Jiangui, ZENG Yan, et al. Effects of different retarders on setting time of cement[J]. *Concrete World*, 2017(7): 86-93(in Chinese).
- [52] 马聪, 韩伟, 周桂政. 改性磷酸盐水泥缓凝剂优选试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2014(5): 7-10.
- MA Cong, HAN Wei, ZHOU Guizheng. Modified phosphoaluminate cement retarder optimization experimental research[J]. *New Building Materials*, 2014(5): 7-10(in Chinese).
- [53] LV S, HU H, HOU Y, et al. Investigation of the effects of polymer dispersants on dispersion of GO nanosheets in cement composites and relative microstructures/performances[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(12): 964-982.
- [54] 袁小亚, 杨雅玲, 周超, 等. 氧化石墨烯改性水泥砂浆力学性能及微观机理研究[J]. 重庆交通大学学报: 自然科学版, 2017, 36(12): 36-42.
- YUAN Xiaoya, YANG Yaling, ZHOU Chao, et al. Research on mechanical properties and microscopic mechanism of graphene oxide modified cement mortar[J]. *Journal of Chongqing Jiaotong University: Natural Science Edition*, 2017, 36(12): 36-42(in Chinese).
- [55] 盛况, 杨森, 毕俊峰, 等. 有机染料辅助分散氧化石墨烯及其对水泥砂浆强度和耐久性的影响[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(11): 5486-5498.
- SHENG Kuang, YANG Sen, BI Junfeng, et al. Organic dye-assisted dispersion of graphene oxide and its influence on the strength and durability of cement mortar[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(11): 5486-5498(in Chinese).
- [56] 王远贵, 袁小亚, 高军, 等. 蔗糖对氧化石墨烯掺配砂浆流动性与力学性能影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(11): 3453-3462.
- WANG Yuangui, YUAN Xiaoya, GAO Jun, et al. Research on the influence of sucrose on the fluidity and mechanical properties of graphene oxide doped mortar[J]. *Silica Notification*, 2020, 39(11): 3453-3462(in Chinese).
- [57] ZENG H, LAI Y, QU S, et al. Effect of graphene oxide on permeability of cement materials: An experimental and theoretical perspective[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 41(4): 102326-102339.
- [58] LIU C J, HUANG X, WU Y Y, et al. The effect of graphene oxide on the mechanical properties, impermeability and corrosion resistance of cement mortar containing mineral admixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 12(288): 123059-123070.