

基于低场核磁共振的聚合物改性修补砂浆抗渗性研究

王衍升 李召峰 毕玉峰 辛公锋 杨耀辉

Study on impermeability of polymer modified repair mortar based on low field nuclear magnetic resonance technology

WANG Yansheng, LI Zhaofeng, BI Yufeng, XIN Gongfeng, YANG Yaohui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240905.007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多孔壳微胶囊对硬化砂浆抗渗性的影响

Influences of silica porous shell microcapsules on the impermeability of hardened cement mortar

复合材料学报. 2019, 36(4): 982–992 <https://doi.org/>

石墨烯增强聚合物气密性的研究进展

Research progress in the enhanced polymer airtightness of graphene

复合材料学报. 2022, 39(3): 896–906 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210820.005>

正交优化纤维聚合物修补防护砂浆配比及其综合性能实现机制

Orthogonal optimization mix ratio of fiber polymer repair protect mortar and its comprehensive performance realization mechanism

复合材料学报. 2023, 40(9): 5258–5275 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221208.001>

基于核磁共振技术的硫酸盐冻融下机制骨料混凝土孔结构演变规律研究

Study on the evolution of pore structure of manufactured aggregate concrete under sulfate freeze–thaw based on nuclear magnetic resonance technology

复合材料学报. 2024, 41(10): 5345–5358 <https://doi.org/%7BsuggestArticle.doi%7D>

聚合物改性碳纤维增强混凝土的动态压缩力学性能

Dynamic compression mechanical properties of polymer modified carbon fiber reinforced concrete

复合材料学报. 2023, 40(3): 1586–1597 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220429.002>

轻质聚合物基电磁屏蔽材料的研究进展

Research progress of lightweight polymer electromagnetic shielding materials

复合材料学报. 2023, 40(7): 3785–3794 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230119.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240905.007

基于低场核磁共振的聚合物改性修补砂浆抗渗性研究



分享本文

王衍升^{1,3,4}, 李召峰^{*1,3,4}, 毕玉峰², 辛公锋², 杨耀辉²

(1. 山东大学 岩土与地下工程研究院, 济南 250061; 2. 山东高速集团有限公司创新研究院, 济南 250014; 3. 山东大学 隧道工程灾变防控与智能建养全国重点实验室, 济南 250014; 4. 山东大学 齐鲁交通学院, 济南 250002)

摘要: ^1H 低场核磁共振是通过氢原子能量变化分析水的分布和含量, 一种快速、有效、无损的测试技术。通过三轴 ^1H 低场核磁共振获得了不同应力状态下可再分散乳胶粉 (简称聚合物) 改性修补砂浆中可蒸发水的横向弛豫时间 (T_2) 和渗水量, 据此分析了砂浆的抗渗性, 并通过孔结构与微观形貌揭示了聚合物对砂浆可蒸发水横向弛豫特征的影响机制。研究表明: 渗透压是修补砂浆横向弛豫时间和渗水量的主要影响因素, 聚合物降低了不同渗透压下修补砂浆毛细孔和凝胶孔水的含量, 6 MPa 时渗水量降低 57.3%, 显著提升了修补砂浆的抗渗性能; 聚合物提高了修补砂浆的韧性, 三轴荷载作用下砂浆由交叉裂缝破坏变为压缩破坏, 避免了砂浆在轴压作用下产生的抗渗性能突破。聚合物膜的阻隔和填充作用使砂浆孔隙率降低了 3.28%, 减弱了凝胶孔和毛细孔中的传输能力, 从而降低了修补砂浆的横向弛豫强度和渗水量, 提高了其抗渗性能。相较于传统的抗渗性检测方法, ^1H 低场核磁共振可以表征水分的渗透过程, 是一种切实可行的抗渗性检测方法。

关键词: 低场核磁共振; 横向弛豫时间; 渗水量; 聚合物; 修补砂浆; 抗渗性

中图分类号: TQ172.79; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)06-3263-11

Study on impermeability of polymer modified repair mortar based on low field nuclear magnetic resonance technology

WANG Yansheng^{1,3,4}, LI Zhao Feng^{*1,3,4}, BI Yufeng², XIN Gongfeng², YANG Yaohui²

(1. Institute of Geotechnical and Underground Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Shandong Hi-Speed Group Innovation Research Institute, Jinan 250014, China; 3. State Key Laboratory for Tunnel Engineering, Shandong University, Jinan 250014, China; 4. School of Qilu Transportation, Shandong University, Jinan 250002, China)

Abstract: Low field ^1H -nuclear magnetic resonance (NMR) is a quick, effective and nondestructive measuring technique to investigate the distribution and content of water by H-atom energy changes. Transverse relaxation time (T_2) and seepage amount of redispersible polymer powder (polymer)-modified repair mortars were obtained by tri-axial low field ^1H -NMR, that was wont to analyze the permeability of the repair mortars. The mechanism of polymer influence on the transverse relaxation characteristics of repair mortars was explained by pore structure and micro-morphology analysis. It's shown that: Osmotic pressure is the main factor affecting the transverse relaxation time and seepage amount of mortar. Polymer reduces the water content in capillary and gel pores of repair mortar under different osmotic pressures, and the water seepage decreases by 57.3% at 6 MPa, which significantly improves the impermeability of repair mortar. The polymer improves the toughness of the repair mortar, which makes the cross-

收稿日期: 2024-07-05; 修回日期: 2024-08-12; 录用日期: 2024-08-29; 网络首发时间: 2024-09-06 12:08:42

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240905.007>

基金项目: 山东省重点研发计划 (重大科技创新工程)(2021CXGC010301; 2023ZLGX01); 国家自然科学基金面上项目 (52178338); 山东省竞争性创新平台项目 (2023CXPT080); 国家重点研发计划 (2022YFB2601903) Shandong Province Key R&D Program (Major Technological Innovation) (2021CXGC010301; 2023ZLGX01); National Natural Science Foundation of China (52178338); Competitive Innovation Platform Project of Shandong Province (2023CXPT080); National Key Research and Development Program (2022YFB2601903)

通信作者: 李召峰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能交通复合修补材料 E-mail: lizf@sdu.edu.cn

引用格式: 王衍升, 李召峰, 毕玉峰, 等. 基于低场核磁共振的聚合物改性修补砂浆抗渗性研究 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(6): 3263-3273.

WANG Yansheng, LI Zhao Feng, BI Yufeng, et al. Study on impermeability of polymer modified repair mortar based on low field nuclear magnetic resonance technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(6): 3263-3273(in Chinese).

cracking damage of mortar change into compression deterioration under three-axis loading conditions, thus avoiding the breakthrough of impermeability of the mortar under axial compression. The blocking and filling effect of polymer film reduces the porosity of mortar by 3.28%, and weakens the transmission ability in gel pores and capillary pores. Therefore, the transverse relaxation strength and water seepage of repair mortar are reduced, enhancing its impermeability. Compared with the traditional impermeability testing methods, low field ^1H -NMR can characterize the water infiltration process and the seepage amount at different osmotic pressures, which is a practical impermeability testing method.

Keywords: low field NMR; transverse relaxation time; seepage amount; polymer; repair mortar; impermeability

渗透性是水泥基材料耐久性能研究的关键内容, 材料的渗透性与其耐久性劣化过程密切相关, 对水泥基材料的长期性能有重要影响^[1]。目前, 水泥基材料的抗渗测试有抗水渗透试验和抗氯离子渗透试验两种标准^[2]。这两种方法仅能提供水或离子的最终渗透结果, 无法全面分析渗透介质在基体中的渗透过程, 因此缺乏对水泥基材料抗渗性能影响机制的数据支持。 ^1H 低场核磁共振技术是利用 ^1H 作为探针分析水泥基材料中水的分布和含量, 具有灵敏、快速和无侵入的独特优势, 为研究水泥基材料中水分的迁移、渗透提供新的研究方法。目前, 相关研究主要集中于水泥基材料的孔结构表征、物相表征和水分动力学。Valckenborg 等^[3] 通过低场核磁研究了水泥砂浆干燥过程中的水分布情况, 发现干燥过程中水分首先从毛细孔散失。Heijden 等^[4] 用核磁共振技术成像分析了混凝土在加热干燥过程中水分的变化情况。Bohris 等^[5] 基于梯度回波成像采集了静态水分分布数据, 并通过成像计算了毛细吸水扩散速率。Zhang 等^[6] 通过低场核磁研究发现白水泥干燥过程中自由水从大孔隙蒸发到小孔。

修补材料的服役过程中, 材料的含水率决定侵蚀介质的迁移。因此, 深入地研究修补材料中水的渗透和分布是分析修补材料耐久性能的关键。核磁共振可以通过获取正比于水含量的氢核的核磁信号来计算水分的含量, 利用横向弛豫时间分布可以得到水泥基材料中水分的分布^[7]。通过低场核磁检测不同的应力状态下水的横向弛豫时间和渗水量, 可以有效地反映水泥基材料的抗渗透性能。通过分析修补材料中水分渗透的变化, 可以有效揭示不同组分对抗渗性能的影响机制。

聚合物改性水泥基材料是一种典型的有机-无机复合材料, 具有韧性强、粘结强度高、耐久性好等优点, 在结构修补领域具有广阔的应用前景^[8]。聚合物有乳液和可再分散乳胶粉 (以下简称聚合

物) 两种形式。可再分散乳胶粉是聚合物乳液经过特殊处理、喷雾干燥后, 得到“壳-核”结构的聚合物颗粒, 性能与乳液相似, 但具有不影响水灰比、使用方便的优点。相关研究表明由于干燥失水和水泥水化消耗水, 分散在水泥浆体中的聚合物粒子经历逐渐浓缩、密实堆积、团聚变形、融合成膜等过程, 最终在水泥浆体孔隙、水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶间、氢氧化钙表面和界面过渡区形成连续的聚合物膜, 提高水泥基材料的抗渗性能^[9-10]。同时, 聚合物膜可以有效地提高水泥基材料的抗折和粘结强度^[11]。梅军鹏等^[12] 研究发现纳米二氧化钛与苯丙乳液复合改善乳液引起的早期强度降低及对水化的延迟作用, 提高水泥基材料的抗渗性。李国忠等^[13] 研究发现醋酸乙烯酯-乙烯共聚聚合物能够改善水泥基路面裂缝灌浆材料的可灌性, 有效提高了材料的黏结性能及抗渗性能。

本文通过 ^1H 低场核磁共振技术测试了渗透压力、渗透时间和轴压对聚合物修补砂浆中可蒸发水的横向弛豫时间和渗水量, 并以此表征修补砂浆的抗渗性。通过孔结构和微观形貌分析了聚合物对修补砂浆横向弛豫时间和渗水量的影响机制, 为水泥基材料的抗渗性研究提供了一种新的思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

采用抚顺水泥股份有限公司生产的 P-I 42.5 水泥, 表 1 和表 2 分别为水泥的化学成分和物理力学性能; 聚合物采用德国瓦克公司生产的 5044N 型可再分散乳胶粉 (图 1), 其主要成分是醋酸乙烯酯-乙烯聚合物; 减水剂选用瑞士西卡 530P 改性聚羧酸盐减水剂; 消泡剂选用临沂市凯奥化工有限公司的金属皂类消泡剂; 砂为 ISO 标准砂; 水为自来水。

表 1 水泥的化学组成 (wt%)
Table 1 Chemical compositions of cement (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	f-CaO	Loss
20.6	4.57	3.29	63.27	2.59	2.11	0.55	0.76	2.15

表 2 水泥物理力学性能
Table 2 Physical and mechanical properties of cement

Setting time/min		Flexural strength/MPa			Compressive strength/MPa		
Initial set	Final set	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
128	196	5.3	6.4	8.5	26	35.9	45.6



图 1 可再分散乳胶粉
Fig. 1 Redispersible polymer powder

1.2 配合比

修补砂浆的胶砂比为 1 : 2(质量比), 水灰比为 0.35, 减水剂选用聚羧酸减水剂, 掺量为 0.2wt%, 同时采用掺量为 0.5wt% 消泡剂调整砂浆含气量。水泥质量的 0、3%、6%、9%、12%、15% 的聚合物改性修补砂浆的抗渗性能, 依次标记为 K0、K3、K6、K9、K12、K15, 砂浆具体的配合比见表 3。

1.3 试验方法

1.3.1 制备工艺

按照试验配合比将水泥、聚合物、减水剂和标准砂在砂浆搅拌机中搅拌 2 min。将预先溶有减水剂的水加入到搅拌锅中, 慢搅 2 min(自转 (140±

5) r/min, 公转 (62±5) r/min) 使浆体混合均匀, 然后浇筑于模具。试样成型 1 d 后脱模, 并在温度 (20±2)℃、相对湿度 95% 环境中养护到指定龄期。

1.3.2 力学性能

参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》^[14] 测试修补材料的 3 d、7 d 和 28 d 的抗折、抗压强度。采用界面弯拉强度表征修补砂浆粘结强度, 首先制备 40 mm×40 mm×80 mm 的标准砂浆试块作为粘结基体。在标准养护条件下养护 28 d, 然后将标准水泥砂浆试块放入 40 mm×40 mm×160 mm 模中的一侧, 另一侧倒入聚合物改性修补砂浆, 在养护到指定龄期后测试三点抗折强度:

$$R = \frac{1.5FL}{b^3}$$

(1)

式中: R 为粘结强度 (MPa); F 为断裂时的荷载 (N); L 为支撑圆柱的距离 (100 mm); b 为棱柱体正方形截面边长 (40 mm)。

1.3.3 抗渗性能

修补材料抗渗性采用直径 $\varnothing$ 50 mm 高 100 mm 的圆柱形试样。实验仪器为苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的 PQ-001 三轴核磁共振检测系统, 磁体为永磁体, 恒定磁场 0.49 T, 主频率 21 MHz。在 2 英寸三轴加持探头 (图 2) 采用 CPMG 脉冲序列测试不同条件下试样内部氢核的横向弛豫, 得到横向弛豫时间 T_2 分布和含水量 (体积比)。渗水

表 3 聚合物改性修补砂浆配合比
Table 3 Mix proportion of polymer modified repair mortar

Specimen No.	Cement/g	Sand/g	Superplasticizer/g	Defoamer/g	Water/g	Polymer/g
K0	100	200	0.2	0.5	35	0
K3	100	200	0.2	0.5	35	3
K6	100	200	0.2	0.5	35	6
K9	100	200	0.2	0.5	35	9
K12	100	200	0.2	0.5	35	12
K15	100	200	0.2	0.5	35	15

过程中的含水量减去试块的初始含水量得到渗水量。测试中,等待时间 4 000 ms,回波个数 18 000,累加次数 8。砂浆抗渗性试验在试样养护到 28 d 后直接放入三轴夹具中进行测试(不真空饱水),采用热缩膜隔离围压液和试块,并依次施加围压、轴压和渗透压。研究渗透压变化时,围压和轴压分别固定为 8 MPa 和 0 MPa;研究时间变化时,围压、轴压和渗透压分别固定为 8 MPa、0 MPa 和 2 MPa;研究轴压变化时,围压、渗透压分别固定为 4 MPa 和 2 MPa。试样在 50 MPa 轴压作用后,采用组迈核磁成像系统进行成像,分析试样破坏形貌。

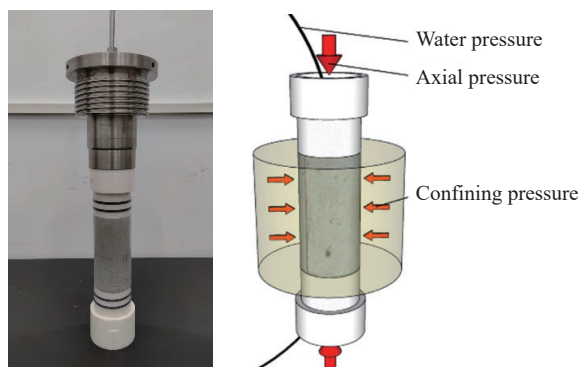


图2 修补砂浆试块三轴压缩示意图

Fig. 2 Triaxial compression diagram of repair mortar

聚合物中存在的氢质子可能会影响低场核磁共振对聚合物改性砂浆的测试结果。本文测试了纯聚合物的横向弛豫时间分布,并与测试试样 K9 进行对比(图 3)。聚合物主要成分醋酸乙烯酯-

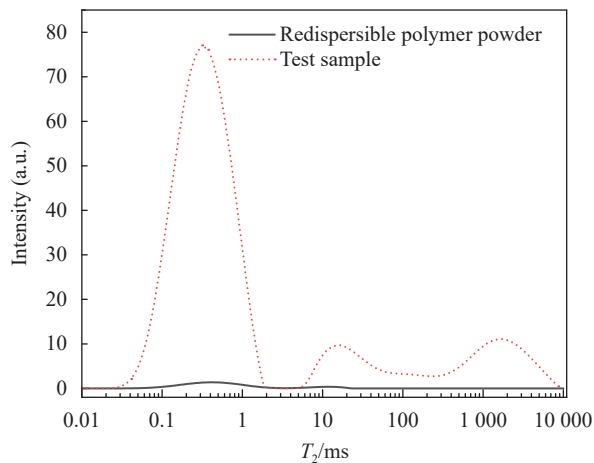


图3 聚合物和测试试样横向弛豫分布对比

Fig. 3 Comparison of transverse relaxation distribution between polymer and test sample

乙烯聚合物的氢信号存在于聚合物链条内,低场核磁信号难以捕捉。经试验在本实验测试参数下检测到聚合物的氢信号相对于测试试样极低,故本实验忽略聚合物中氢信号对试样低场核磁测试的影响。

1.3.4 微观结构分析

孔结构测试采用与抗渗性能测试相同的设备、程序和测试参数。通过真空高压充分饱水后的含水量表征孔隙率。直径 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的试样养护到 28 d 后真空饱水 12 h。放置到 50 mm 氢测试探头线圈进行孔结构测试,测试过程中不施加任何的应力。

双组分快速交换模型是低场核磁共振弛豫测试孔结构最常用的模型^[15]。对于多孔介质,水分子与孔隙表面的相互作用是影响弛豫的主要因素。对于孔体积为 V 和表面积为 S 的孔道,横向弛豫时间 T_2 可以用下式表示^[16]:

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2)$$

式中, ρ_2 为表面弛豫效率,是低场核磁表征砂浆孔结构的重要参数。根据相关文献,该研究中 ρ_2 取值 12 nm/ms^[17-18]。假设为圆柱形孔,则横向弛豫时间 T_2 与孔隙的等效半径 r 之间近似满足线性关系下式:

$$r = 2\rho_2 T_2 \quad (3)$$

采用捷克 TESCAN MIRA LMS 型场发射扫描电镜分析了修补材料的微观形貌和元素分布。将养护到指定龄期的砂浆试样使用无水乙醇终止水化。测试前,将中止水化的样品在真空干燥箱(力辰 DZF)中 60℃ 烘干 2 h。试验中观察新鲜断裂面,并喷金 120 s 增加试样的导电性。SEM 图像分辨率为 0.9 nm@15 kV,能谱 Mapping 拍摄时加速电压为 15 kV。

2 结果与分析

2.1 聚合物对修补砂浆力学性能的影响

图 4 是聚合物掺量对修补砂浆力学性能的影响。由图 4(a) 可知,随着聚合物掺量的增加,修补砂浆的抗折强度先增大后减小。当聚合物的掺量为 12wt% 时,修补材料的抗折强度最大为 9.6 MPa,比对照组提高了 16.93%。这表明聚合物提高了砂浆的弯曲韧性。聚合物在砂浆中形成交织的网状膜,这种网状膜结构是典型的柔性结构,降低了水泥砂浆的弹性模量,提高了修补砂浆的

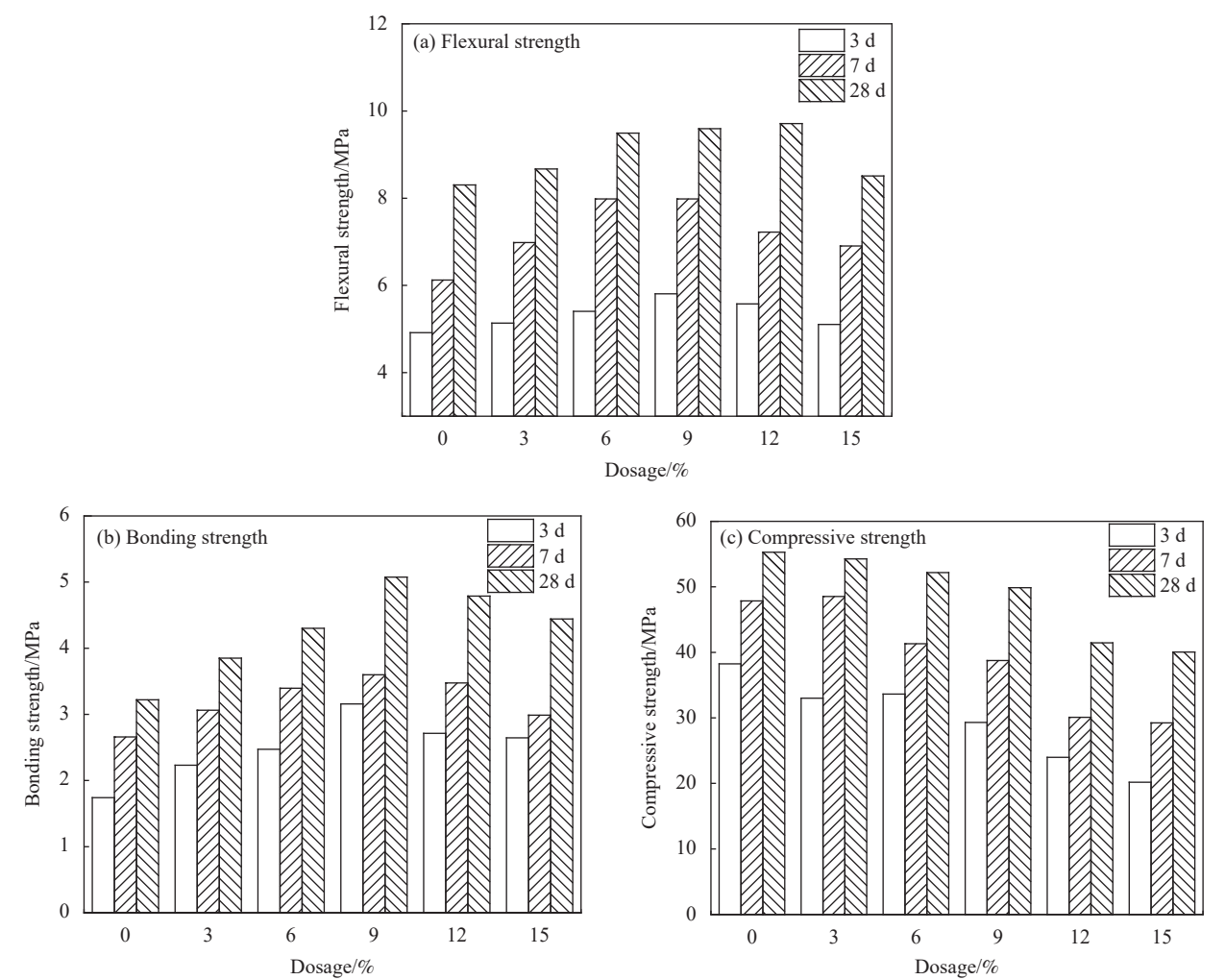


图 4 聚合物掺量对修补砂浆力学性能的影响

Fig. 4 Influence of polymer content on mechanical properties of repairing mortar

韧性^[19]。随着掺量的增加，聚合物逐渐形成连续的聚合物膜，改善了砂浆内部缺陷^[20]。因此 12wt% 掺量时抗折强度最大。但是，聚合物掺量继续增加，聚合物引气作用会在水泥基体中引入空气形成较多的闭合孔，降低了砂浆的抗折强度^[21]。

粘结强度是修补材料重要的力学指标，采用界面弯拉强度表征修补砂浆粘结强度。由图 4(b) 可知，随着聚合物掺量的增加修补砂浆的粘结强度先增减后减小，最优掺量为 9wt%，此时修补砂浆的 28 d 粘结强度可达 5.1 MPa，相对于对照组提高了 57.45%。聚合物会渗透进入修补基体中的孔隙中，失水成膜后在砂浆基体中形网状膜结构，能够与修补体形成良好的“桥接”作用。同时聚合物良好的黏结性能可显著提高修补材料与基体的黏附强度。

由图 4(c) 可知，聚合物降低了修补砂浆的抗压强度，聚合物掺量在 9wt% 以内时，抗压强度

降低不明显，修补材料的 28 d 抗压强度为 49.9 MPa，相对于对照组下降了 9.8%。聚合物会吸附在水泥颗粒表面，并最终逐渐成膜，延缓水泥水化，降低水泥的水化速率。

2.2 基于低场核磁技术的聚合物改性修补砂浆抗渗性研究

通过分析聚合物对修补砂浆力学性能的影响，选取 K0 和 K9 抗渗试验作为实验组。通过修补砂浆的渗水量表征修补砂浆的抗渗性能，试样的横向弛豫时间变化反应水的渗透过程。

2.2.1 渗透时间对聚合物改性修补砂浆抗渗性的影响

图 5 是渗透时间对试样横向弛豫时间的影响（测试条件：渗透压 2 MPa、围压 8 MPa）。由于渗透压稳定在 2 MPa 后开始采集数据，因此在渗透时间为 0 min 时渗透已经开始。从图中可以看出试样的横向弛豫时间分布呈现出三峰分布的模式，

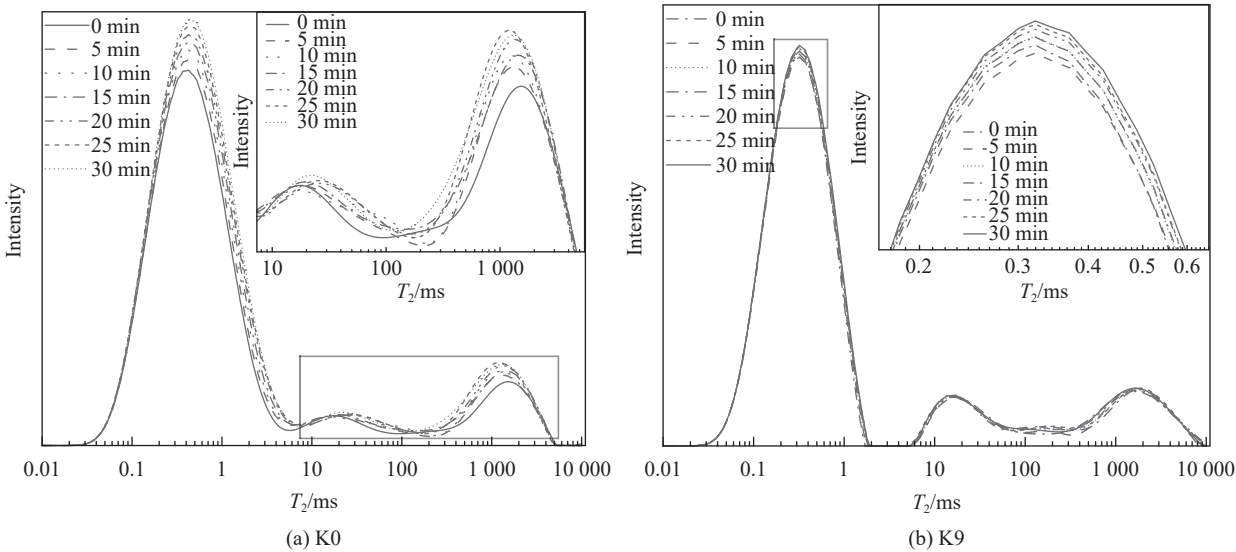


图5 不同渗透时间修补砂浆横向弛豫时间分布

Fig. 5 Transverse relaxation time distribution of repaired mortar at different penetration time

且3个峰的位置基本相同,根据相关研究表明凝胶层间水、凝胶孔隙水、水化产物间孔和毛细孔的弛豫时间 T_2 分别为0.08~0.12 ms、0.25~0.5 ms和0.8~1 ms和>10 ms^[14]。第一个峰主要是凝胶孔隙水,第二和三峰主要是大毛细孔水。随着时间的增加水不断地渗入砂浆中,K0修补砂浆横向弛豫时间分布的第一个峰和第三个峰逐渐增加。这表明水分逐渐渗透入砂浆的凝胶孔和毛细孔。由于聚合物膜填充和阻隔作用,K9试样的横向弛豫时间变化不明显。

表4是不同渗透时间修补砂浆中的渗水率。在2 MPa的渗透压下,试样中的渗水量随着时间的增加逐渐增大,因此在试验测试的过程中要留够充足的稳定时间,本实验中每次测试至少保持0.5 h。试样的渗水率与横向弛豫时间分布变化相似,因为K0试样的孔隙率较大并且不具有阻水功能的膜结构,所以随时间延长试样的含水率变化明显。相对的,K9试样的含水率随时间变化不明显。原因在于聚合物可以填充修补砂浆中的微小孔隙,阻断联通毛细孔隙,优化了修补砂浆的孔结构。伴随水泥的水化过程,聚合物颗粒吸在水化产物、孔隙和界面过渡区之间,并失水形成均匀、柔性的聚合物膜阻断水的渗透通道。因此,

在相同的渗透压下水渗入砂浆内部的能力减弱。

2.2.2 渗透压对聚合物改性修补砂浆抗渗性的影响

图6是不同渗透压下试样的横向弛豫时间分布。从图中可以看出在不同的渗透压下试样的横向弛豫时间分布呈现出三峰分布的模式,这可能是由于随着渗透压增大的过程,水逐渐地渗入修补材料的孔隙中,但是并不改变修补材料的孔结构。随着渗透压的增大,K0和K9试样的横向弛豫时间分布强度呈现出增大的趋势,并且不同渗透压下K9试样的横向弛豫时间分布差别较小,这是由于聚合物在水泥基材料中成膜有效地提高了修补材料的抗渗性。渗透压相对于时间对凝胶孔的峰值的提升明显。修补材料中小孔更难以渗透,渗透压是影响凝胶孔渗水量的主要因素。水泥浆体中,聚合物胶粉先吸水分散在水中,并吸附在水泥颗粒表面。伴随水泥水化和水分蒸发,聚合物逐渐失水、破乳,并在水化产物表面成膜,然后逐渐形成网络膜结。聚合物膜覆盖水化产物表面有效的阻碍了凝胶孔渗水通道;与此同时,较大的聚合物颗粒还可以填充水泥基体中的孔隙,增强修补砂浆致密性从而提高抗渗性能。因此,在不同的渗透压作用下阻碍作用和堵塞作用分别造成了K9试样横向弛豫分布第一个峰和第三个峰

表4 不同渗透时间修补砂浆渗水量

Table 4 Seepage amount of repaired mortar at different time

Specimen No.	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
K0	0.4%	0.71%	1.02%	1.29%	1.54%	1.72%
K9	0.05%	0.13%	0.18%	0.22%	0.24%	0.27%

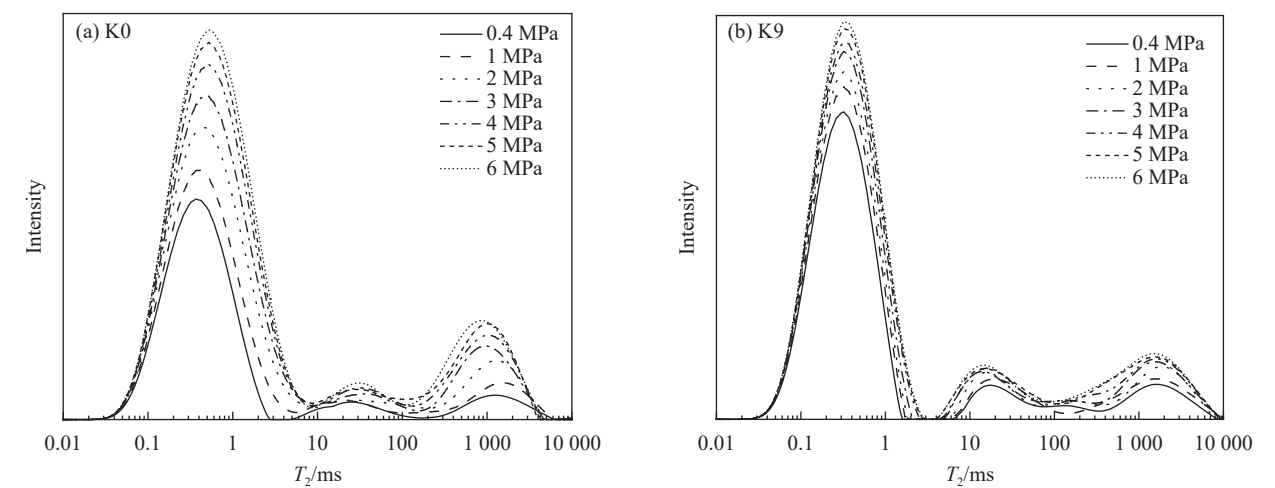


图6 不同渗透压修补砂浆横向弛豫时间分布

Fig.6 Transverse relaxation time distribution of repaired mortar at different penetration pressures

的变化幅度的降低。

从表5可以看出随着渗透压的增大，试样中的渗水量逐渐增加，而且对于没有互穿网络结构

的K0试样含水量增加明显。渗透压是影响横向弛豫时间分布和渗水量的主要因素，通过低场核磁测试砂浆的抗渗性时，渗透压是主要的控制因素。

表5 不同渗透压修补砂浆渗水量

Table 5 Seepage amount of repaired mortar at different infiltration pressures

Specimen No.	1 MPa	2 MPa	3 MPa	4 MPa	5 MPa	6 MPa
K0	1.59%	3.1%	3.9%	4.26%	4.68%	5.34%
K9	0.57%	0.97%	1.48%	1.79%	2.02%	2.28%

2.2.3 三轴加载下聚合物改性修补砂浆抗渗性性能

图7是不同轴压下的横向弛豫时间分布。在轴向压力作用下，修补砂浆中的孔隙被压缩变小，因此第一个峰的峰值略有增。K0试样在轴压50 MPa时，横向弛豫时间分布发生了较为明显的变化，K9试样未发生明显变化。图8是试验轴压作用下的破坏形貌，K0试样在轴压和渗透压的作用下产生裂纹，因此在轴压到达50 MPa时横向弛豫时间分布突变。由于K9试样中加入了聚合物，试样的韧性增强，试样产生明显的压缩变形未产生大裂纹，因此试样的 T_2 弛豫分布没有突变。通过对50 MPa轴压下的试样进行低场核磁共振成像发现，K0试样内部出现明显的交叉裂缝，聚合物改善了修补砂浆的韧性，K9试样未出现明显的优势渗透通道。聚合物改性使得骨料与水化产物、水化产物和水化产物之间黏合更加密实。聚合物的弹性模量远小于水泥和骨料，因此聚合物降低了修补砂浆的弹性模量，同时聚合物在颗粒与裂缝之间的桥接作用提高了砂浆的断裂韧性，使受力状态下砂浆试样中应力集中大大减小，聚合物改性砂浆由脆性破坏逐渐向塑性变形破坏模式转

变。当修补砂浆受到外力时，贯穿于修补砂浆内部的聚合物膜不仅可以抑制内部微裂缝的进一步扩展，避免快速形成渗透通道，而且可以吸收一部分冲击力，提高修补砂浆的韧性。

表6是不同轴压作用下修补材料的渗水量。在围压和轴压的作用下，修补砂浆被缓慢的压缩，因此试样中的渗水量有小幅减小。在修补砂浆产生明显的裂纹破坏前，轴压并不影响砂浆的抗渗性能，当产生破坏裂纹时修补砂浆的抗渗性能会产生突变。聚合物明显提高了修补材料的韧性，在复杂应力下服役时可有效地减少裂缝的产生，防止修补材料的抗渗性突变。

2.3 聚合物改性修补砂浆抗渗性微观机制

采用 ^1H 低场核磁共振测孔技术和扫描电镜分析了聚合物改性修补砂浆的微观结构。图9是聚合物掺量对修补砂浆孔结构的影响。 ^1H 低场核磁共振测试所得孔径主要呈现双峰模式，主要分为0.001~0.07 μm 、2~100 μm 两个范围，孔径尺寸跨越了5个数量级，第一个峰的峰极值和面积远大于第二个峰，占据优势地位。聚合物降低0.001~0.07 μm 范围的峰值和面积，这可能是聚合物成膜

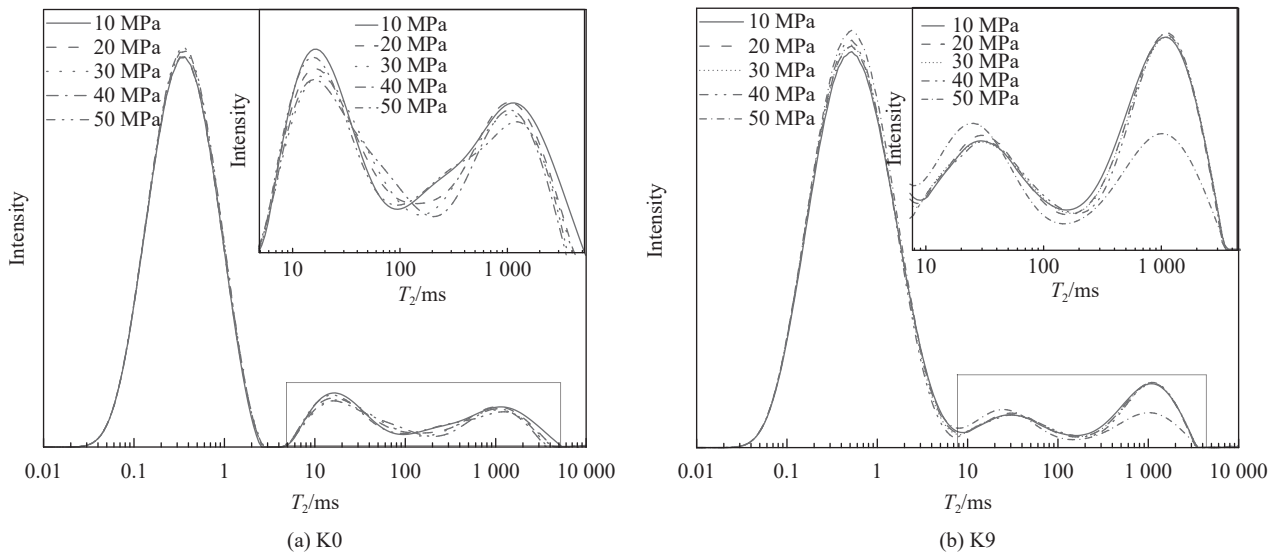


图 7 不同轴压修补砂浆横向弛豫时间分布
Fig. 7 Transverse relaxation time distribution of repaired mortar under different coaxial pressures

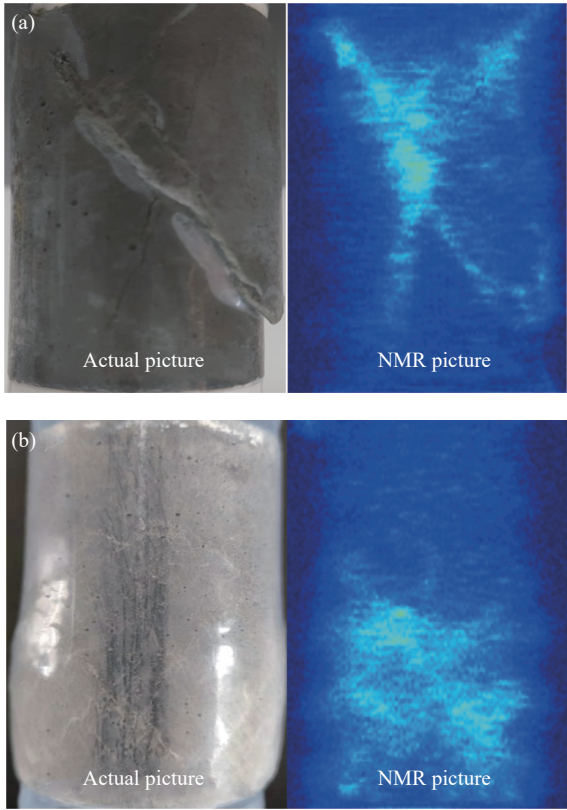


图 8 三轴试验试样的破坏形貌: (a) K0; (b) K9
Fig. 8 Failure morphology of triaxial test samples: (a) K0; (b) K9

封闭和充填了大的孔隙, 降低了孔的尺寸。当聚合物的掺量过多时, 试样中 2~100 μm 的孔会增多, 聚合物的增稠作用导致修补砂浆中毛细孔增多。Mehta 等^[22] 的研究表明毛细管孔隙 (>50 nm) 对于水泥基材料的抗渗性更具影响力, 因此聚合物的掺量应控制 9wt% 以内。从表 7 中的数据可知, 随

表 6 不同轴压修补砂浆渗水量
Table 6 Seepage amount of repairing mortar under different coaxial pressures

Specimen No.	20 MPa	30 MPa	40 MPa	50 MPa
K0	0.03%	-0.03%	-0.11%	-0.38%
K9	-0.08%	-0.13%	-0.12%	-0.03%

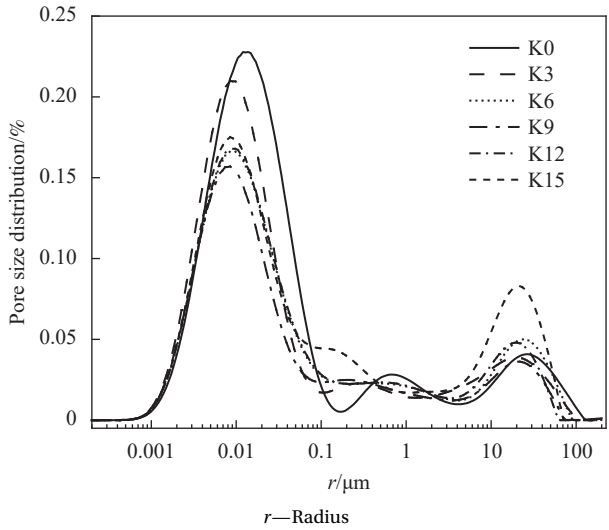


图 9 聚合物掺量对修补砂浆孔结构的影响
Fig. 9 Influence of polymer content on pore structure of repair mortar

着聚合物掺量的增加, 修补砂浆的孔隙率呈现先减小后增大的趋势, 聚合物掺量为 9wt% 时, 修补砂浆的孔隙率最小为 7.45%。

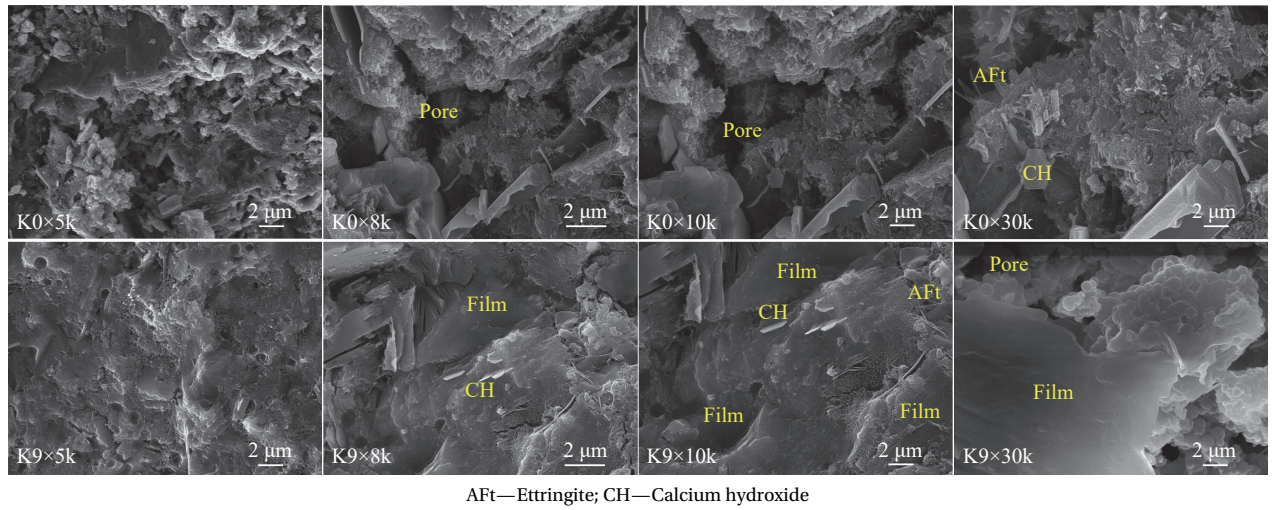
图 10 是聚合物修补砂浆 SEM 微观形貌。K0 试样中可以看到大量的孔隙, 这些孔隙极大地影响砂浆的抗渗性能, 同时砂浆中还存在针棒状钙

表 7 聚合物掺量对修补砂浆孔隙率的影响
Table 7 Influence of polymer content on porosity of repair mortar

Specimen No.	K0	K3	K6	K9	K12	K15
Porosity/%	10.73	9.25	8.53	7.45	8.49	9.84

矾石、片状氢氧化钙和凹凸不平的 C-S-H 凝胶。K9 试样相对于 K0 的孔隙明显减少，这与孔结构数据相符。致密的聚合物膜附着在水化产物表面，并逐渐形成交互的网络膜结构，封堵了砂浆孔隙，提高了修补砂浆的抗渗水能力^[23]。因此聚合物明

显降低了修补砂浆的横向弛豫时间分布强度和渗水量。图 11 是 K0 和 K9 试样在 2 000 倍下断面 EDS 面扫图谱和元素含量。K0 试样断面的孔隙处可见几微米的片状产物，元素分布图中相应的部分钙元素富集、硅元素缺失，因此可推断为氢氧化钙，其他区域主要以 C-S-H 凝胶为主。K9 试样的碳含量为 17.7at%，相对 K0 的 9.5at% 明显增加，这是由于聚合物中含有大量的碳元素。碳元素广泛地分布于试样各区域，表明聚合物在水泥基体中分布均匀，可以形成良好的阻水交互网络薄膜。



AFt—Ettringite; CH—Calcium hydroxide

图 10 不同聚合物掺量修补砂浆的断面 SEM 图像

Fig. 10 Cross-section SEM images of repair mortar with different polymer contents

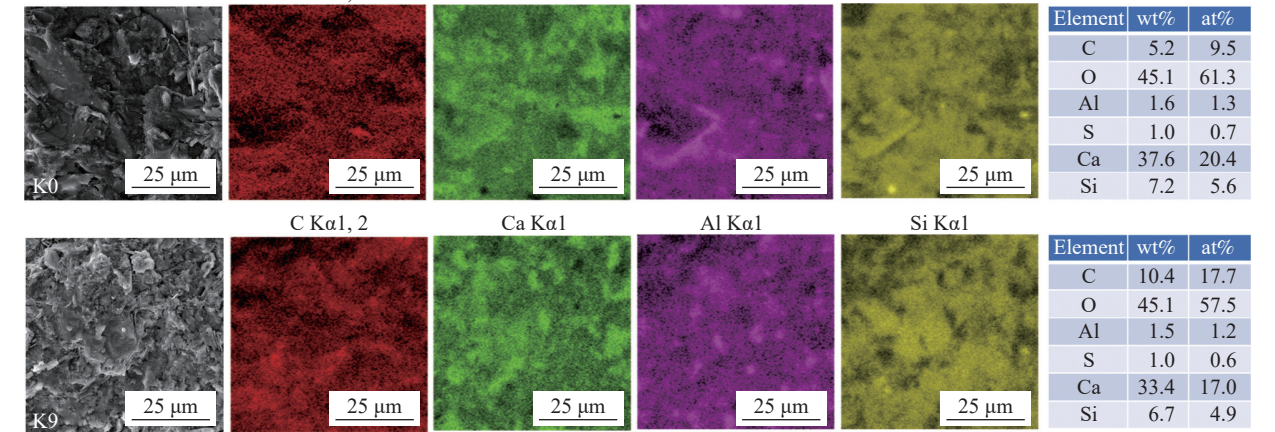


图 11 修补砂浆的断面 EDS 面扫图谱和元素分布

Fig. 11 Sectional EDS scan maps and element distributions of the repair mortar

水泥基材料的抗渗性与孔隙结构密切相关。聚合物成膜后粘附在水化产物表面并分割、填充了水泥基材料的孔隙，改善了修补砂浆的微观结构。水泥和聚合物组成的胶凝体系水化产物之间

可以相互交融、相互填充，具有更高的密实度^[24]。这使得水更难进入水泥基体内部，抗渗性能优异。另一方面，聚合物膜粘附在水化产物表面，并贯穿于水泥水化物之间，有效地阻挡了水化产物内

部凝胶孔的运移通道,像一道道“闸门”截断了毛细管道,阻断了材料内部与外界的联系,有效提高水泥基材料的抗渗性能。

3 结论

(1) 聚合物改善了修补砂浆的力学性能,掺量 9wt% 时砂浆的抗折强度和粘结强度分别提高 16.99% 和 57.45%,增加了砂浆的韧性和界面性能。

(2) 通过横向弛豫时间分布和渗水量有效地表征聚合物改性修补砂浆抗渗性能。随渗透压增高,修补砂浆凝胶孔隙和毛细孔隙水增加,聚合物明显降低两者的增长趋势。

(3) 在砂浆发生结构破坏前,轴压对修补砂浆的抗渗性能基本无影响,砂浆产生交叉裂缝破坏后抗渗性能会产生突变。聚合物改性修补砂浆产生明显的压缩变形未产生明显裂纹,试样的横向弛豫时间分布没有突变。

(4) 聚合物优化了砂浆的孔结构和微观形貌,孔隙率最大降低了 3.28%。聚合物薄膜的阻隔和填充效应降低了凝胶孔和毛细孔的通道运移能力,减少了修补砂浆的横向弛豫强度、渗水量,提高了砂浆的抗渗性能。

参考文献:

- [1] 陈立军,王永平,尹新生,等.混凝土孔径尺寸对其抗渗性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(4): 500-505.
CHEN Lijun, WANG Yongping, YIN Xinsheng, et al. Effect of aperture size on impermeability of concrete[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(4): 500-505(in Chinese).
- [2] 于琦,万小梅,赵铁军,等.碱激发矿渣混凝土抗氯离子渗透性及电测试验方法研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(5): 100-105.
YU Qi, WAN Xiaomei, ZHAO Tiejun, et al. Investigation on resistance of chloride penetration of alkali activated slag concrete and related electrical test methods[J]. *Materials Review*, 2022, 36(5): 100-105(in Chinese).
- [3] VALCKENBORG R M E, PEL L, HAZRATI K. Pore water distribution in mortar during drying as determined by NMR[J]. *Materials and Structures*, 2001, 34(244): 599-604.
- [4] HEIJDEN G, BIJNEN R, PEL L, et al. Moisture transport in heated concrete, as studied by NMR, and its consequences for fire spalling[J]. *Cement & Concrete Research*, 2007, 37(6): 894-901.
- [5] BOHRIS A J, GOERKE U, MCDONALD P J, et al. A broad line NMR and MRI study of water and water transport in Portland cement pastes[J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 1998, 16(5-6): 455-461.
- [6] ZHANG A, YANG W, GE Y, et al. Study on the hydration and moisture transport of white cement containing nanomaterials by using low field nuclear magnetic resonance[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 249: 118788.
- [7] 程福周,雷学文,孟庆山,等.基于核磁共振技术的疏浚淤泥固化土孔隙水含量及分布研究[J]. *长江科学院院报*, 2016, 33(10): 116-120.
CHENG Fuzhou, LEI Xuewen, MENG Qingshan, et al. Pore water content of solidified dredging silt and its distribution based on nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2016, 33(10): 116-120(in Chinese).
- [8] CHEN S, ZOU X W, LIU Y, et al. Influence of humidity on the mechanical properties of polymer-modified cement-based repair materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261(2): 119928.
- [9] 阎培渝,岳蕾,代丹,等.无固化剂环氧树脂乳液对油井水泥早期水化的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(5): 608-613.
YAN Peiyu, YUE Lei, DAI Dan, et al. Influence of epoxy resin emulsion without curing agent on hydration of oil well cement in early age[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(5): 608-613(in Chinese).
- [10] PENG Y, ZHAO G, QI Y, et al. In-situ assessment of the water-penetration resistance of polymer modified cement mortars by μ -XCT, SEM and EDS[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 114: 103821.
- [11] NIRUPAMA K I, GUJAR P, ASHWIN K N, et al. Interfacial adhesion mechanism between organic polymer coating and hydrating cement paste[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 115: 103856.
- [12] 梅军鹏,徐智东,李海南,等.纳米粒子/聚合物对水泥基材料强度和抗渗性的影响[J]. *功能材料*, 2021, 52(12): 12184-12189.
MEI Junpeng, XU Zhidong, LI Hainan, et al. Effects of nanoparticle/polymer composites on strength and impermeability of cement-based materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(12): 12184-12189(in Chinese).
- [13] 李国忠,张水.聚合物水泥基灌浆材料的性能研究[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(6): 744-748.
LI Guozhong, ZHANG Shui. Study on the property of polymer cement-based grouting material[J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(6): 744-748(in Chinese).
- [14] 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[J].北京:中国标准出版社, 2021.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021[J]. Beijing: Standards Press of China, 2021(in Chinese).

[15] 李文郁,尹健昊,王健,等.低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用[J].硅酸盐学报,2022,50(11):2992-3008.
LI Wenyu, YIN Jianhao, WANG Jian, et al. Principles and applications of low-field nuclear magnetic resonance in cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(11): 2992-3008(in Chinese).

[16] 杨正宏,高双双,于龙,等.养护温度对陶粒内水分向水泥浆体中迁移行为的影响[J].建筑材料学报,2020,23(1):138-144.
YANG Zhenghong, GAO Shuangshuan, YU Long, et al. Effect of curing temperature on migration of water from ceramsite to cement paste[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 138-144(in Chinese).

[17] 余安明,姚武.基于低场核磁共振技术的水泥浆体孔结构与比表面积的原位表征[J].武汉理工大学学报,2013,35(10):11-15.
SHE Anming, YAO Wu. Characterization of microstructure and specific surface area of pores in cement paste by low field nuclear magnetic resonance technique[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(10): 11-15(in Chinese).

[18] XUE S, MENG F, ZHANG P, et al. Influence of water re-curing on microstructure of heat-damaged cement mortar characterized by low-field NMR and MIP[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120532.

[19] 刘大智,沈化荣,储洪强,等.聚合物水泥砂浆的力学性能与微观机理研究[J].南京航空航天大学学报,2010,42(6):802-805.
LIU Dazhi, SHEN Huarong, CHU Hongqiang, et al. Mechanical properties and microscopic mechanism of polymer modified mortar[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010, 42(6): 802-805(in Chinese).

[20] 王茹,许运东.养护温度对丁苯乳液/硫铝酸盐水泥砂浆物理力学性能的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(2):227-234.
WANG Ru, XU Yundong. Influence of curing temperature on physical and mechanical properties of styrene-butadiene rubber latex/sulphoaluminate cement mortar[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(2): 227-234(in Chinese).

[21] 王培铭,赵国荣,张国防.可再分散乳胶粉在水泥砂浆中的作用机理[J].硅酸盐学报,2018,46(2):256-262.
WANG Peiming, ZHAO Guorong, ZHANG Guofang. Mechanism of redispersible polymer powder in cement mortar[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(2): 256-262(in Chinese).

[22] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete: Microstructure, properties, and material[M]. New York: McGraw-Hill Publishing, 2006: 121-202.

[23] PANG B, JIA Y T, PANG S D, et al. The interpenetration polymer network in a cement paste-waterborne epoxy system[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 139: 106236.

[24] 高乙博,罗健林,李治庆,等.正交优化纤维聚合物修补防护砂浆配比及其综合性能实现机制[J].复合材料学报,2023,40(9):5258-5275.
GAO Yibo, LUO Jianlin, LI Zhiqing, et al. Orthogonal optimization mix ratio of fiber polymer repair protect mortar and its comprehensive performance realization mechanism[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(9): 5258-5275(in Chinese).