



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110627470 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201911061521.7 *C08K 7/06(2006.01)*

(22)申请日 2019.11.01 *C08K 3/34(2006.01)*

(71)申请人 新化县天马建筑新材料科技有限公司 *C08K 3/30(2006.01)*

地址 417600 湖南省娄底市新化县西河镇  
西河村

(72)发明人 陈克坚

(74)专利代理机构 长沙大珂知识产权代理事务  
所(普通合伙) 43236

代理人 伍志祥

(51)Int.Cl.

*C04B 28/18(2006.01)*

*C08L 33/26(2006.01)*

*C08L 67/04(2006.01)*

*C08L 33/02(2006.01)*

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料及其制备方法,按重量组分计包括以下成分:聚甲基丙烯酸羟乙基酯30份~40份;碳纤维-有机-无机双网络聚合物35份~48份;植物纤维15份~20份;膨润土纳米颗粒10份~20份;表面活性剂10份~20份;石墨烯10份~20份;六方氮化硼10份~20份;硼酸2份~5份;磷酸三钙10份~15份;氧化还原体系引发剂5份~10份;交联剂4份~8份;聚羧酸系高效减水剂3份~5份。采用利用工业生产废弃物生产的碳纤维-有机-无机双网络聚合物接枝植物纤维与聚甲基丙烯酸羟乙基酯达到良好的接枝共聚效果,增强了合成的水泥材料的抗弯曲强度和延展性;添加石墨烯可以使水泥系统形成监测混凝土各个参数的自监测系统。

1. 一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,按重量组分计包括以下成分:  
聚甲基丙烯酸羟乙基酯30份~40份;  
碳纤维-有机-无机双网络聚合物35份~48份;  
植物纤维15份~20份;  
膨润土纳米颗粒10份~20份;  
表面活性剂10份~20份;  
石墨烯10份~20份;  
六方氮化硼10份~20份;  
硼酸2份~5份;  
磷酸三钙10份~15份;  
氧化还原体系引发剂5份~10份;  
交联剂4份~8份;  
聚羧酸系高效减水剂3份~5份。

2. 根据权利要求1所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述碳纤维-有机-无机双网络聚合物的制作方法包括以下步骤:

S1:将富含矿物成分的工业废弃物在100℃~110℃的烘箱中干燥至恒重,然后研磨并过200目筛进行筛分,得到工业废弃物研磨料;将30份~40份所述工业废弃物研磨料在炉中煅烧,炉中温度以30℃/min的速率逐步升温至1150℃~1300℃,以最终温度煅烧6h~6.5h,形成无机盐前体物,然后将所述无机盐前体物在25℃~27℃/min下降温30min后,加入蒸馏水和5份~8份碳纤维进行搅拌,无机盐通过水合作用,形成微小颗粒,逐步形成网格栅状碳纤维-聚电解质基质胶体;

S2:在蒸馏水中溶解NaOH形成浓度为1M~1.5M的NaOH溶液,将有机聚合物原料缓慢加入所述NaOH溶液,将步骤S1所形成的网格栅状-碳纤维聚电解质基质胶体加入,形成有机聚合物质量分数为30%~35%的有机物填充网格栅状碳纤维-聚电解质双网络胶体,加入5ml~10ml四甲基乙二胺进行交联,形成所述碳纤维-有机-无机双网络聚合物。

3. 根据权利要求2所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述工业废弃物为粉煤灰、高炉渣、底灰或钢渣中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述碳纤维-有机-无机双网络聚合物为通过无机物的水合作用合成的聚水合无机盐沿碳纤维生长的第一网络结构和有机物的聚合作用合成的有机第二网络结构构成的。

5. 根据权利要求4所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述水合无机盐为水合硅酸钙盐、水合硫酸盐、水合硫铝酸盐或水合铝硅酸盐中的一种或几种;所述有机物为聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙二醇或聚乳酸中的一种或几种。

6. 根据权利要求1-5任一所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述引发剂中的氧化剂为亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或连二亚硫酸钠中的一种或几种,所述引发剂中的还原剂为过硫酸钾或过硫酸铵中的一种或几种。

7. 根据权利要求6所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述引发剂中的氧化剂与还原剂的摩尔比为1:5~3:5。

8. 根据权利要求1-5任一所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述

交联剂为山梨醇、D-甘露醇或半乳糖醇中的一种或几种。

9. 根据权利要求1-5任一所述的双网络增强复合快干凝胶水泥材料,其特征在于,所述植物纤维为稻草、小麦秸秆、玉米秸秆、棕榈纤维、剑麻纤维或甘蔗纤维中的一种或几种。

10. 根据权利要求1所述的一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1: 将所述重量份的碳纤维-有机-无机双网络聚合物溶于乙醇中,将所述重量份的引发剂和植物纤维加入到双网络聚合物乙醇溶液中,在 $18^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌 $3\text{min}\sim 5\text{min}$ ;

S2: 向所述步骤S1的混合溶液中添加所述重量份的石墨烯、六方氮化硼,并且在 $150\text{rpm}\sim 200\text{rpm}$ 的转速下均匀搅拌的同时逐滴加入所述重量份的表面活性剂;

S3: 将所述重量份的三磷酸钙溶于质量分数为3.0%的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液中,搅拌均匀后,加入所述重量份的聚甲基丙烯酸羟乙基酯、膨润土纳米颗粒、碳纤维、硼酸、交联剂和聚羧酸系高效减水剂,搅拌后与所述步骤S2所得到的混合物在 $200\text{rpm}\sim 300\text{rpm}$ 的转速下搅拌混匀 $15\text{min}\sim 20\text{min}$ ,得到所述双网络增强复合快干凝胶水泥材料。

## 一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水泥,属于建筑材料技术领域,具体涉及一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 水泥混凝土是当今世界广泛使用的建筑材料之一,然而水泥混凝土结构在未达到设计使用年限时就经常发生一些非力学性破坏。硫酸盐侵蚀破坏便是混凝土常见的非力学性破坏形式之一。我国拥有广阔的海洋面积,漫长的海岸线,海水中的硫酸根离子浓度在2.54~3.06g/L左右,而沿海盐渍土中盐含量一般高于5%,所以海洋环境中的水泥混凝土结构在服役过程中会不可避免要受到海水中的硫酸盐侵蚀[。例如,我国的一些海洋工程、跨海大桥、海上采油平台、海港、海底隧道都存在不同程度的硫酸盐的侵蚀破坏。

[0003] 在我国西部的新疆、西藏、青海、甘肃、宁夏以及内蒙古等地区拥有大量的盐碱地带,大量硫酸根离子存在于这些盐渍土中。使西部地区的一些公路、桥梁隧道、地面和地下建筑物、地下管道及电线杆塔等混凝土结构建筑仅使用几年就因硫酸盐侵蚀而产生严重破坏,不得不进行大规模的修复工作,消耗了巨额的维修费用从而产生了巨大的经济损失。可以看出,混凝土硫酸盐侵蚀问题在我国是一个十分突出问题,不仅在于破坏的混凝土结构需要高昂的维修费用,更在于缺少从源头解决抗腐蚀、高抗弯不易碎裂的水泥材料。

[0004] 中国专利2017110897493.7公开了一种环保型装饰水泥,其技术方案采用:硅酸盐水泥、膨胀剂、偏高岭土、硅粉、晶须、可再分散性乳胶粉、减水剂、消泡剂、纤维素醚、重钙、环保材料等材料制备水泥,虽然其采用了环保材料,并且具有和易性、耐腐蚀性但是其所采用的材料中使用了大量的减水剂、消泡剂、纤维素醚等辅助添加剂,这导致了装饰水泥的孔隙率较大,耐腐蚀效果并不是特别好,且所使用的环保材料与硅酸盐水泥熟料不能很好的融合,降低了水泥材料成品的抗压强度和延展性,容易断裂。

### 发明内容

[0005] 本发明针对上述缺陷,提供一种高抗弯强度与良好延展性、不易断裂且不易被腐蚀,循环利用工业和农业生产废弃物,且能够形成自监测系统的一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料。

[0006] 本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料,按重量组分计包括以下成分:

[0008] 聚甲基丙烯酸羟乙基酯30份~40份;

[0009] 碳纤维-有机-无机双网络聚合物35份~48份;

[0010] 植物纤维15份~20份;

[0011] 膨润土纳米颗粒10份~20份;

[0012] 表面活性剂10份~20份;

[0013] 石墨烯10份~20份;

[0014] 六方氮化硼10份~20份;

[0015] 硼酸2份~5份;

[0016] 磷酸三钙10份~15份;

[0017] 氧化还原体系引发剂5份~10份;

[0018] 交联剂4份~8份;

[0019] 聚羧酸系高效减水剂3份~5份。

[0020] 进一步地,所述有机-无机双网络聚合物的制作方法包括以下步骤:

[0021] S1:将富含矿物成分的工业废弃物在100℃~110℃的烘箱中干燥至恒重,然后研磨并过200目筛进行筛分,得到工业废弃物研磨料;将30份~40份所述工业废弃物研磨料在炉中煅烧,炉中温度以30℃/min的速率逐步升温至1150℃~1300℃,以最终温度煅烧6h~6.5h,形成无机盐前体物,然后将所述无机盐前体物在25℃~27℃/min下降温30min后,加入蒸馏水和5份~8份碳纤维进行搅拌,无机盐通过水合作用,形成微小颗粒,逐步形成网格状碳纤维-聚电解质基质胶体;

[0022] S2:在蒸馏水中溶解NaOH形成浓度为1M~1.5M的NaOH溶液,将有机聚合物原料缓慢加入所述NaOH溶液,将步骤S1所形成的网格状-碳纤维聚电解质基质胶体加入,形成有机聚合物质量分数为30%~35%的有机物填充网格状碳纤维-聚电解质双网络胶体,加入5ml~10ml四甲基乙二胺进行交联,形成所述碳纤维-有机-无机双网络聚合物。

[0023] 进一步地,所述工业废弃物为粉煤灰、高炉渣、底灰或钢渣中的一种或几种。

[0024] 进一步地,所述碳纤维-有机-无机双网络聚合物为通过无机物的水合作用合成的聚水合无机盐沿碳纤维生长的第一网络结构和有机物的聚合作用合成的有机第二网络结构构成的。

[0025] 进一步地,所述水合无机盐为水合硅酸钙盐、水合硫酸盐、水合硫铝酸盐或水合铝硅酸盐中的一种或几种;所述有机物为聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙二醇或聚乳酸中的一种或几种。

[0026] 进一步地,所述引发剂中的氧化剂为亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或连二亚硫酸钠中的一种或几种,所述引发剂中的还原剂为过硫酸钾或过硫酸铵中的一种或几种。

[0027] 进一步地,所述引发剂中的氧化剂与还原剂的摩尔比为1:5~3:5。

[0028] 进一步地,所述交联剂为山梨醇、D-甘露醇或半乳糖醇中的一种或几种。

[0029] 进一步地,所述植物纤维为稻草、小麦秸秆、玉米秸秆、棕榈纤维、剑麻纤维或甘蔗纤维中的一种或几种。

[0030] 本发明还提供了一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] S1:将所述重量份的碳纤维-有机-无机双网络聚合物溶于乙醇中,将所述重量份的引发剂和植物纤维加入到双网络聚合物乙醇溶液中,在18℃~20℃条件下搅拌3min~5min;

[0032] S2:向所述步骤S1的混合溶液中添加所述重量份的石墨烯、六方氮化硼,并且在150rpm~200rpm的转速下均匀搅拌的同时逐滴加入所述重量份的表面活性剂;

[0033] S3:将所述重量份的三磷酸钙溶于质量分数为3.0%的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>溶液中,搅拌均匀后,加入所述重量份的聚甲基丙烯酸羟乙基酯、膨润土纳米颗粒、碳纤维、硼酸、交联剂和聚

羧酸系高效减水剂,搅拌后与所述步骤S2所得到的混合物在200rpm~300rpm的转速下搅拌混匀15min~20min,得到所述双网络增强复合快干凝胶水泥材料。

[0034] 本发明的有益效果为:

[0035] 1) 加入聚甲基丙烯酸羟乙基酯,可以与碳纤维-有机-无机双网络聚合物协同,容纳膨润土纳米颗粒与植物纤维,可以在不影响该水泥体系工作性和加工性的前提下,改善其力学性能,提高抗弯强度和延展性。

[0036] 2) 采用碳纤维-有机-无机双网络聚合物制作水泥材料,在制作双网络聚合物过程中,首先无机物通过水化反应后,形成无机胶凝组分,无机胶凝组分被用作第一个相对坚硬的骨架结构网络,随后有机单体被共聚形成第二个相对柔软、韧性好的聚合物网络,并附着于第一骨架结构网络上,无机第一网络结构为复合凝胶水泥材料提供刚性支架,通过柔软的有机第二网络结构附着并填充于在无机第一网络结构内部,能够保证水泥材料的凝胶状态,吸收外部应力,有效防止第一网络结构大面积范围的破裂,进而达到了防止合成的复合凝胶水泥材料易碎破裂的情况发生。

[0037] 3) 在制作成分中添加石墨烯,可以在增加制作完成的水泥材料的机械能的同时,可以使水泥材料本身成为一种传感器基材,实现使用此种水泥制作的混凝土结构的自监测,形成一种能够通过测量位移、应变、温度等参数的传感装置网络,对混凝土出现损伤提供结构状态的实时数据,及时触发预警信号,并大致判断损伤位置。通过添加表面活性剂,能够使石墨烯均匀地分散在水泥材料中,进而形成具有稳定的机械性能和压敏电学性能的自监测系统。

[0038] 4) 在制作成分中添加六方氮化硼,六方氮化硼与石墨烯具有相似的特性,进一步加强水泥材料的机械能,同时,六方氮化硼具有良好的电绝缘性、导热性和耐化学腐蚀性;较强的热稳定性和耐磨性,不被无机酸和水侵蚀,对盐碱有较强的适应性;对几乎所有的熔融金属都呈化学惰性。在本发明实际使用过程中,六方氮化硼在水泥固化时,与磷酸三钙吸附聚集在其网络孔隙中,由于六方氮化硼呈六方晶型,具有致密性,六方氮化硼和石墨将与生成的基磷灰石— $\text{Ca}_5(\text{P}_04)_3\text{OH}$ 和磷钙— $\text{CaHP}_04 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,填补剩余孔隙,形成更为致密的结构,减少盐碱的渗透,降低了盐碱的渗透,增加了抗压强度,降低了膨胀率,提升了水泥的使用寿命。

[0039] 5) 碳纤维的轴向强度和模量高、密度低、无蠕变,非氧化环境下耐超高温,耐疲劳性好,比热及导电性介于非金属和金属之间,热膨胀系数小且具有各向异性,在有机溶剂、酸、碱中不溶不胀,耐蚀性突出。碳纤维-有机-无机双网络聚合物中的有机网络和无机网络沿碳纤维生长,将碳纤维复合,提升了碳纤维-有机-无机双网络聚合物的强度,并构成立体的结构。六方氮化硼和石墨将与生成的基磷灰石— $\text{Ca}_5(\text{P}_04)_3\text{OH}$ 和磷钙— $\text{CaHP}_04 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 呈立体多方向的生长,构成凝胶水泥的内部结构网络,显著提升了凝胶水泥的结构强度和抗压、抗拉强度。碳纤维对植物纤维进一步加强,植物纤维将碳纤维连接接枝,碳纤维表面孔隙的强附着力,为水泥材料提供碳纤维-有机-无机双网络聚合物附着基础。

[0040] 6) 添加硼酸,抑制六方氮化硼在磷酸三钙的作用下可逆反应,增加了六方氮化硼的稳定性。同时硼酸起到水泥材料的早期减水剂作用,使水泥颗粒分散,改善和易性,降低用水量,从而提高水泥基材料的致密性和硬度,增大其流动性。

[0041] 7) 采用氧化还原体系引发剂,引发剂中的氧化剂与还原剂发生氧化还原反应,生

成的自由基 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{SO}_3\cdot^-$ 可引发所添加的植物纤维表面活性基团生成初级自由基,引发织物纤维表面生成接枝反应的自由基,随着氧化还原体系中的还原剂增加,接枝率增大,改变了引发机制,使合成的复合凝胶水泥材料具有更加致密不易断裂且柔韧性强的二维网络接枝结构,保证了水泥材料的良好性能的同时,才用了废弃植物纤维进行加工合成水泥材料,起到了废旧物品重复利用的环保效果,减少了对环境的污染排放。

[0042] 8) 采用工业废气物进行碳纤维-有机-无机双网络聚合物中的无机盐前体物的合成,由于工业废弃物中含有丰富的富钙化合物、非晶态玻璃和硅酸盐、石灰石和铝土矿,是良好的水泥熟料无机物前体物的合成原料,利用工业废弃物来进行无机盐前体物的合成对工业生产的废弃物进行循环利用,减少了生产成本。

[0043] 9) 在聚合物本体聚甲基丙烯酸羟乙基酯中添加磷酸三钙,通过机-无机双网络聚合物所形成的双网络结构将聚甲基丙烯酸羟乙基酯与磷酸三钙吸附聚集在其网络孔隙中进行反应,生成羟基磷灰石— $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 和磷钙— $\text{CaHP}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,这两种成分能够有效提高水泥复合材料的坚硬程度,避免了水泥材料易被空气中的腐蚀酸性气体、水蒸气或雨水腐蚀。

[0044] 10) 采用聚羧酸系高效减水剂能够有助于在早期阶段阻止交联剂暴露的未水化表面过早扩散水化过程,进而增加水泥材料的早期机械强度,硼酸也在早期阶段起到减水剂作用,提高水泥材料的机械性能。

### 具体实施方式

[0045] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

#### [0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料,按重量组分计包括以下成分:

[0048] 聚甲基丙烯酸羟乙基酯30份;

[0049] 聚碳纤维-丙烯酰胺-水合硅酸钙盐双网络聚合物35份;

[0050] 小麦秸秆10份、剑麻纤维5份;

[0051] 膨润土纳米颗粒10份;

[0052] 表面活性剂10份;

[0053] 石墨烯10份;

[0054] 六方氮化硼10份;

[0055] 硼酸2份;

[0056] 磷酸三钙10份;

[0057] 过硫酸钾/亚硫酸钠氧化还原体系引发剂5份;

[0058] 山梨醇4份;

[0059] 聚羧酸系高效减水剂3份。

[0060] 其中过硫酸钾与亚硫酸钠的摩尔比为1:5。

[0061] 其中,碳纤维-聚丙烯酰胺-聚水合硅酸钙盐双网络聚合物为通过工业废弃物合成的无机物的水合作用合成的碳纤维-聚水合硅酸钙盐第一网络结构和聚丙烯酰胺的聚合作用合成的聚丙烯酰胺第二网络结构与碳纤维构成的,其制作方法包括以下步骤:

[0062] S1:将富含矿物成分的粉煤灰和高炉渣在100℃的烘箱中干燥至恒重,然后研磨并过200目筛进行筛分,得到粉煤灰和高炉渣研磨料;将30份粉煤灰和高炉渣研磨料在炉中煅烧,炉中温度以30℃/min的速率逐步升温至1200℃,以最终温度煅烧6h,形成水合硅酸钙盐前体物,然后将水合硅酸钙盐前体物在25℃下降温30min后,加入蒸馏水和5份的碳纤维进行搅拌,通过水合作用,形成微小颗粒,逐步形成网格栅状碳纤维-聚水合硅酸钙盐基质胶体;

[0063] S2:在蒸馏水中溶解NaOH形成浓度为1M的NaOH溶液,将有机聚合物原料缓慢加入所述NaOH溶液,将步骤S1所形成的网格栅状碳纤维-聚水合硅酸钙盐基质胶体加入,形成有机聚合物质量分数为30%的有机物填充网格栅状聚电解质双网络胶体,加入5ml四甲基乙二胺进行交联,形成碳纤维-聚丙烯酰胺-聚水合硅酸钙盐双网络聚合物。

[0064] 本实施例还提供上述双网络增强复合快干凝胶水泥材料的制备方法,包括以下步骤:

[0065] S1:将35份的碳纤维-聚丙烯酰胺-聚水合硅酸钙盐双网络聚合物溶于乙醇中,将5份的引发剂和植物纤维加入到双网络聚合物乙醇胶体中,在18℃~20℃条件下搅拌3min~5min;

[0066] S2:向步骤S1的混合溶液中添加10份的石墨烯,并且在150rpm的转速下均匀搅拌的同时逐滴加入10份的表面活性剂;

[0067] S3:将10份的三磷酸钙溶于质量分数为3.0%的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>溶液中,搅拌均匀后,加入30份的聚甲基丙烯酸羟乙基酯、10份的膨润土纳米颗粒、10份的六方氮化硼、2份的硼酸、4份的山梨醇和3份的聚羧酸系高效减水剂,搅拌后与步骤S2所得到的混合物在200rpm的转速下搅拌混匀15min,得到双网络增强复合快干凝胶水泥材料。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例提供的一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料,按重量组分计包括以下成分:

[0070] 聚甲基丙烯酸羟乙基酯35份;

[0071] 聚乳酸-水合硫铝酸盐双网络聚合物42份;

[0072] 玉米秸秆18份;

[0073] 膨润土纳米颗粒15份;

[0074] 表面活性剂15份;

[0075] 石墨烯15份;

[0076] 六方氮化硼15份;

[0077] 硼酸3份;

[0078] 碳纤维7份;

[0079] 磷酸三钙12份;

[0080] 过硫酸铵/连二亚硫酸钠氧化还原体系引发剂7份;

[0081] 半乳糖醇6份;



[0082] 聚羧酸系高效减水剂4份。

[0083] 其中,连二亚硫酸钠与过硫酸铵的摩尔比为1:2。

[0084] 碳纤维-聚乳酸-聚水合硫铝酸盐双网络聚合物为通过工业废弃物合成的无机物的水合作用合成的碳纤维-聚水合硫铝酸盐第一网络结构和聚乳酸的聚合作用合成的聚乳酸第二网络结构与碳纤维构成的,碳纤维-聚乳酸-聚水合硫铝酸盐双网络聚合物的制作方法包括以下步骤:

[0085] S1:将富含矿物成分的高炉渣和底灰在105℃的烘箱中干燥至恒重,然后研磨并过200目筛进行筛分,得到高炉渣和底灰研磨料;将35份的高炉渣和底灰研磨料在炉中煅烧,炉中温度以30℃/min的速率逐步升温至1230℃,以最终温度煅烧6.2h,形成水合硫铝酸盐前体物,然后将水合硫铝酸盐前体物在26℃下降温30min后,加入蒸馏水和7份碳纤维进行搅拌,无机盐通过水合作用,形成微小颗粒,逐步形成网格状碳纤维-聚水合硫铝酸盐基质胶体;

[0086] S2:在蒸馏水中溶解NaOH形成浓度为1.2M的NaOH溶液,将步骤S1形成的网格状碳纤维-聚水合硫铝酸盐基质胶体加入,将聚乳酸缓慢加入NaOH溶液,形成聚乳酸质量分数为33%的聚乳酸填充碳纤维网格状聚水合硫铝酸盐双网络胶体,加入8ml四甲基乙二胺进行交联,形成碳纤维-聚乳酸-聚水合硫铝酸盐双网络聚合物。

[0087] 本实施例还提供上述双网络增强复合快干凝胶水泥材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0088] S1:将35份的碳纤维-聚乳酸-聚水合硫铝酸盐双网络聚合物溶于乙醇中,将7份的引发剂和植物纤维加入到双网络聚合物乙醇溶液中,在19℃条件下搅拌4min;

[0089] S2:向步骤S1的混合溶液中添加15份的石墨烯,并且在175rpm的转速下均匀搅拌的同时逐滴加入15份的表面活性剂;

[0090] S3:将12份的三磷酸钙溶于质量分数为3.0%的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>溶液中,搅拌均匀后,加入35份的聚甲基丙烯酸羟乙基酯、15份的膨润土纳米颗粒、15份的六方氮化硼、3份的硼酸、6份的半乳糖醇和4份的聚羧酸系高效减水剂,搅拌后与步骤S2所得到的混合物在250rpm的转速下搅拌混匀17min,得到双网络增强复合快干凝胶水泥材料。

[0091] 实施例3

[0092] 本实施例提供的一种双网络增强复合快干凝胶水泥材料,按重量组分计包括以下成分:

[0093] 聚甲基丙烯酸羟乙基酯40份;

[0094] 碳纤维-聚丙烯酸-聚水合铝硅酸盐双网络聚合物48份;

[0095] 棕榈纤维10份、甘蔗纤维10份;

[0096] 膨润土纳米颗粒20份;

[0097] 表面活性剂20份;

[0098] 石墨烯20份;

[0099] 六方氮化硼20份;

[0100] 硼酸5份;

[0101] 磷酸三钙15份;

[0102] 过硫酸钾/亚硫酸氢钠氧化还原体系引发剂10份;

[0103] D-甘露醇8份；

[0104] 聚羧酸系高效减水剂5份。

[0105] 其中,亚硫酸氢钠与过硫酸钾的摩尔比为3:5。

[0106] 碳纤维-聚丙烯酸-聚水合铝硅酸盐双网络聚合物为通过无机物的水合作用和碳纤维合成的碳纤维-聚水合铝硅酸盐第一网络结构和聚丙烯酸的聚合作用合成的有机第二网络结构构成的。碳纤维-聚丙烯酸-聚水合铝硅酸盐双网络聚合物的制作方法包括以下步骤:

[0107] S1:将富含矿物成分的底灰和钢渣在110℃的烘箱中干燥至恒重,然后研磨并过200目筛进行筛分,得到底灰和钢渣研磨料;将40份的底灰和钢渣研磨料在炉中煅烧,炉中温度以30℃/min的速率逐步升温至1300℃,以最终温度煅烧6.5h,形成水合铝硅酸盐前体物,然后将水合铝硅酸盐前体物在27℃下降温30min后,加入蒸馏水和8份的碳纤维进行搅拌,通过水合作用,形成微小颗粒,逐步形成网格状碳纤维-聚水合铝硅酸盐基质胶体;

[0108] S2:在蒸馏水中溶解NaOH形成浓度为1.5M的NaOH溶液,将聚丙烯酸缓慢加入NaOH溶液,将S1形成的网格状碳纤维-聚水合铝硅酸盐基质胶体加入形成聚丙烯酸质量分数为35%的聚丙烯酸填充网格状碳纤维-聚水合铝硅酸盐双网络溶液,加入10ml四甲基乙二胺进行交联,形成聚碳纤维-丙烯酸-聚水合铝硅酸盐双网络聚合物。

[0109] 本实施例还提供上述双网络增强复合快干凝胶水泥材料的制备方法,包括以下步骤:

[0110] S1:将48份的聚丙烯酸-聚水合铝硅酸盐双网络聚合物胶体溶于乙醇中,将10份的引发剂和植物纤维加入到双网络聚合物乙醇溶液中,在20℃条件下搅拌5min;

[0111] S2:向步骤S1的混合溶液中添加20份的石墨烯,并且在200rpm的转速下均匀搅拌的同时逐滴加入20份的表面活性剂;

[0112] S3:将15份的三磷酸钙溶于质量分数为3.0%的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>溶液中,搅拌均匀后,加入40份的聚甲基丙烯酸羟乙基酯、20份的膨润土纳米颗粒、20份的六方氮化硼、5份的硼酸2份、8份的D-甘露醇和5份的聚羧酸系高效减水剂,搅拌后与步骤S2所得到的混合物在300rpm的转速下搅拌混匀20min,得到双网络增强复合快干凝胶水泥材料。

[0113] 测试例1

[0114] 采用本实施例1-3支撑的水泥材料与中国专利2017110897493.7实施例3制成的水泥材料,经标养后分别放入5%质量分数的NaCl溶液中侵蚀,至30d、60d、90d后对其质量损失率、膨胀率、超声波脉冲速率、抗压强度进行测试分析。结果见表1。

[0115] 表1

[0116] 指标 实施例1 实施例2 实施例3 对比例

[0117] 质量损失率 30d 2.72% 2.26% 1.93% 7.84%

[0118] 60d 4.21% 3.86% 3.15% 10.87%

[0119] 90d 7.23% 6.84% 6.26% 15.97%

[0120] 膨胀率30d 0.051% 0.045% 0.037% 0.26%

[0121] 60d 0.081% 0.074% 0.062% 0.38%

[0122] 90d 0.152% 0.134% 0.118% 0.59%

[0123] 超声波脉冲速率 30d 6312m/s6385m/s6402m/s5719m/s

[0124] 60d 6256m/s6302m/s6376m/s5549m/s

[0125] 90d 6134m/s6205m/s6289m/s5160m/s

[0126] 抗压强度 30d 54MPa 65MPa 72MPa 31MPa

[0127] 60d 49MPa 59MPa 65MPa 23MPa

[0128] 90d 43MPa 51MPa 59MPa 19MPa

[0129] 测试例2

[0130] 采用本实施例1-3支撑的水泥材料,测试各个实施例所得到的水泥材料的初始电阻值、电阻值的变化率。结果见表2.

[0131] 表2

[0132] 指标 实施例1 实施例2 实施例3

[0133] 初始电阻值 81k $\Omega \cdot \text{cm}$  72k $\Omega \cdot \text{cm}$  68k $\Omega \cdot \text{cm}$

[0134] 电阻值变化率 21.34% 27.55% 32.13%

[0135] 虽然已经参考优选实施例对本发明进行了描述,但在不脱离本发明的范围的情况下,可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是,只要不存在结构冲突,各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本发明并不局限于文中公开的特定实施例,而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。