

多层复配微胶囊的制备及其在混凝土裂缝自修复中的应用

徐建妙, 周源源, 程峰, 柳志强*

浙江工业大学 生物工程学院, 浙江 杭州 310014

徐建妙, 周源源, 程峰, 柳志强. 多层复配微胶囊的制备及其在混凝土裂缝自修复中的应用[J]. 生物工程学报, 2025, 41(1): 448-460.

XU Jianmiao, ZHOU Yuanyuan, CHENG Feng, LIU Zhiqiang. Preparation of multi-layer compound microcapsules and their application in self-healing of concrete cracks[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2025, 41(1): 448-460.

摘要: 混凝土广泛应用于房屋建筑工程以及道路桥梁等, 其开裂问题一直是工程界的一大难题。为了开发有效、可行的混凝土修复技术, 本研究结合微生物技术与微胶囊技术采用锐孔法制备了一种多层复配微胶囊, 并以微胶囊的包埋率与机械性能为评价标准, 优化了微胶囊的配方和干燥方式。而后表征了微胶囊钙转结晶过程以及产物晶型, 并与游离细胞钙转过程进行对比。最后, 测试了微胶囊的掺入对试件的机械性能、抗渗性能以及自修复效果的影响。结果表明: 配方为蜡样芽孢杆菌湿菌体 1.0%、氯化钙 1.5%、海藻酸钠 3.0%、营养物质 5.0%、丙三醇 6.0%、壳聚糖 0.6%、尿素 2.0% 的风干多层复配微胶囊, 其包埋率为 95.3%, 破裂力为 59.7 N, 硬度为 150.8 N。该微胶囊能够在囊内的微生物发生钙转反应时, 由固态转变为流动的胶态。微胶囊与游离细胞钙转反应产生的碳酸钙都是较稳定的方解石晶型, 但微胶囊产的颗粒大小更加均匀, 更有利于在裂缝中累积, 从而增强修复的稳固性。将微胶囊投入混凝土试件, 当掺量为 0.45% 时, 试件的抗折强度提高了 17.3%, 试件的抗压强度提高了 12.3%。在抗渗水试验中, 添加了微胶囊的试件较掺入游离细胞的试件对水泥混凝土有更好的抗渗性补偿。裂缝自修复效果证明多层复配微胶囊能够对 0.7 mm 宽度以下的裂缝实现完全修复, 对 0.8 mm 宽度裂缝修复率为 95%。本研究开发了一种能够在混凝土中保护微生物并提供其生长所需营养的多层复配微胶囊, 为微生物诱导碳酸钙沉淀在混凝土裂缝修复提供了新的思路。

关键词: 微生物矿化; 混凝土; 多层微胶囊; 蜡样芽孢杆菌; 自修复; 钙转结晶

*Corresponding author. E-mail: microliu@zjut.edu.cn

Received: 2024-05-16; Accepted: 2024-06-17; Published online: 2024-06-18

Preparation of multi-layer compound microcapsules and their application in self-healing of concrete cracks

XU Jianmiao, ZHOU Yuanyuan, CHENG Feng, LIU Zhiqiang*

College of Biotechnology and Bioengineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

Abstract: Concrete is widely used in building construction, civil engineering, roads, bridges, etc., but concrete cracking remains a major issue in the engineering industry. To develop an effective and feasible concrete repair technology, this study combined microbial and microencapsulation technologies to prepare a multi-layer compound microcapsule using the piercing method. The formulation and drying method of microcapsules were optimized by taking their embedding rate and mechanical properties as evaluation criteria. The calcium transcrystallization process of microcapsules and the crystal form of products were characterized and compared with the calcium transcrystallization process in free cells. Finally, the effects of microcapsule incorporation on mechanical properties, impermeability, and self-healing performance of concrete specimens were then tested. The results showed that the air-dried multi-layer compound microcapsules, formulated with 1.0% wet cells of *Bacillus cereus*, 1.5% calcium chloride, 3.0% sodium alginate, 5.0% nutrients, 6.0% glycerol, 0.6% chitosan, and 2.0% urea, achieved an embedding rate of 95.3%, a rupture force of 60.0 N and a hardness of 150.8 N. These microcapsules can transform from a solid state to a flowing colloidal state when the microorganisms inside undergo a calcium formation reaction. Both the microcapsules and free cells produced stable calcite crystal forms of calcium carbonate through the calcium conversion reaction, with the microcapsules producing more uniform-sized particles, which are more conducive to accumulation in cracks, thereby enhancing the stability of repair. When microcapsules were incorporated into the concrete specimen at a content of 0.45%, the flexural strength of the specimen increased by 17.3%, and the compressive strength increased by 12.3%. In the water impermeability test, specimens with microcapsules demonstrated better impermeability compensation for the cement concrete than those with free cells. The self-healing effect of cracks proved that multi-layer compound microcapsules could completely repair cracks up to 0.7 mm wide, and a repair rate of 95% for 0.8 mm wide cracks. In this study, a multi-layer compound microcapsule was developed to protect microorganisms in concrete and provide nutrients required for their growth, which provided a new idea for microbial induced calcium carbonate precipitation in concrete crack repair.

Keywords: microbial mineralization; concrete; multi-layer microcapsules; *Bacillus cereus*; self-healing; calcium transcrystallization

混凝土广泛应用于房屋土建工程以及道路桥梁建设中,但其在使用过程中会产生开裂和损伤^[1-4]。目前主要存在2种修复方法^[5-9]:其一是被动修复,这种方法修复后可能再次出现裂缝;而主动自修复技术能在裂缝形成的初期进行干预和修补,阻止裂缝的进一步发展并防止渗水对混凝土基体的损害。

最初关于微生物诱导矿化(microbial-induced carbonate precipitation, MICP) 技术的研究主要集中于在混凝土或砂浆浇筑阶段掺入细菌,这一方法已经显示出初步的自修复能力^[10-13]。但是,该技术的主要问题是细菌在混凝土的高碱性环境中无法长时间生存^[14-16]。

微胶囊技术作为一种封装技术,因其简明的制备过程和良好的生物相容性,已在多个领域得到广泛应用^[17-18]。该技术关键在于能够保护囊芯内的活性物质,并控制物质通过囊膜的传递^[19]。有研究人员利用硅酸钠为芯材,乙基纤维素为壳层材料制备了核-壳结构的微胶囊,证明这种微胶囊能够细化砂浆的孔隙结构,并且能够展现出较好的修复效果^[20]。但该技术仍存在一些挑战,如修复物质易流失、重复愈合能力、胶液的时效性和可行性等问题,这些都需要在未来的研究中加以解决^[21-27]。

膨胀自修复技术是当水泥结构产生裂缝并有水分侵入时,吸水性材料会吸收并储存这些水分。待环境变干燥时,它们能将储存的水分缓慢释放,促进裂缝的自我修复^[28]。这些材料在吸水膨胀过程中,能够有效堵塞裂缝,阻止侵蚀性离子随水分进入结构内部,从而延缓结构耐久性的衰减。但是,该技术修复过程相对较慢,且对环境条件有较高的依赖性。

海藻酸钠微球可以封装酶、细胞和抗原等活性物质^[29]。作为一种具有电解质特性的聚合物,海藻酸钠的化学结构中含有能够赋予负电

荷的羧基团。这些带负电的羧基与古洛糖醛酸单元一起,能与二价或三价金属离子(比如 Ca^{2+}) 发生交联反应。这种交联作用使得海藻酸钠可以转化成既有一定强度又具备适度弹性的凝胶微球^[30]。然而海藻酸钙吸水率为自重的985.0%^[31],在混凝土搅拌过程中,它们会吸收大量自由水分并导致体积膨胀,这可能会对水泥基材料的和易性产生不利影响,因此对于混凝土裂缝修复而言,海藻酸钙的吸水膨胀作用有助于封堵裂缝、保护钢筋并阻止液体深入渗透至基材内部^[32]。但是由于混凝土内部为高 pH 环境,藻酸盐在高 pH 下会溶解,所以单组分的海藻酸钠材料并不足以应用于混凝土裂缝自修复中。

本研究选择具有生物相容性的壳聚糖作为微胶囊的壳层。因为这种来源于甲壳类动物的高分子多糖富含带有正电荷的氨基,而海藻酸钠含有携带负电荷的羧基,这种正负电荷的相互吸引可以促使两种物质形成聚电解质复合膜^[33]。藻酸盐在高 pH 下溶解比在低 pH 下稳定,壳聚糖材料则正好相反。基于这一特性,可以制备兼具两者优势的壳聚糖/海藻酸钙微胶囊,该微胶囊可以在自修复混凝土中展现出良好的应用潜力,能够有效地封存并释放修复剂以修补裂缝^[34-35]。

本研究利用微生物技术结合微胶囊技术与膨胀自修复技术提出一种多层微胶囊修复技术应用于混凝土裂缝自修复中,实现菌体与反应底物分离并通过微生物催化反应来响应微胶囊的形态变化(图 1)。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

菌株实验室前期筛选的蜡样芽胞杆菌,该芽胞杆菌细胞外形呈杆状,具有较强的生存能力和环境适应能力,长度通常为 1.0–5.0 μm ,在营养物质缺乏、干燥等条件下仍以芽孢的形式可继续存活,主要适宜在 20–45 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中生长。

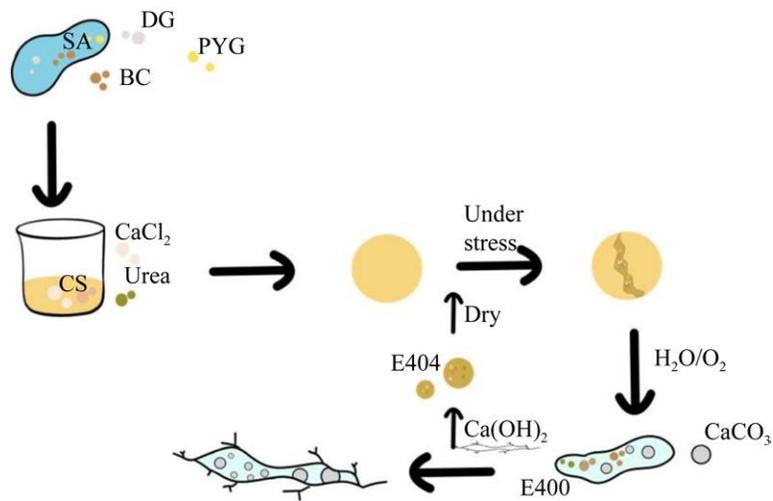


图 1 微胶囊响应修复机制示意图

Figure 1 Schematic diagram of microcapsule response repair mechanism. SA: Sodium alginate; E404: Calcium alginate; CS: Chitosan; E400: Alginic acid; BC: *Bacillus cereus*; PYG: Peptone; DG: Glycerol.

矿渣硅酸盐 52.5 水泥(型号为 PS52.5), 购自阿尔博波特兰(安庆)有限公司; 中国 IOS 标准砂(粒径范围为 0.63–2.00 mm)购自宁夏青铜峡水泥股份有限公司; 游离细胞钙转反应液由尿素 1.20 g、氯化钙 2.25 g 与蒸馏水 100 mL 混合制成; 微胶囊的钙转反应液由 1.20 g 尿素与 100 mL 蒸馏水混合制成。

1.2 微胶囊制备与表征

1.2.1 多层微胶囊的制备方法

为了满足投入水泥混凝土修复裂缝应用的需求, 需要制备多层复配微胶囊, 实验步骤如下: (1) 将一定量的海藻酸钠加入含有蒸馏水的烧杯中, 使用磁力搅拌器在 70 °C 下搅拌至完全溶解; (2) 溶液冷却后, 加入预定量的蜡样芽胞杆菌湿菌体, 并在室温下继续搅拌直至混合均匀; (3) 加入丙三醇和营养物质蛋白胍, 继续搅拌直至完全混合; (4) 将混合物静置过夜以去除气泡, 得到成囊液体; (5) 准备 2.0% 的醋酸溶液, 将 2.0 g 冰醋酸溶于 98.0 g 蒸馏水; (6) 使用 2.0% 的醋酸溶液溶解壳聚糖, 并配制成质量分数为 0.6% 的壳聚糖溶液; (7) 向壳聚糖溶液中加入 2.0% 的尿素和适量的氯化钙; (8) 使用

1.0 mL 无菌注射器(带 6 号针头), 将成囊液体滴入到含有 2.0% 尿素和 0.6% 壳聚糖的 CaCl_2 溶液中, 同时保持 180 r/min 的转速; (9) 控制滴速为 1.0 mL/min, 并保持针头与液面的距离在 6 到 8 cm 之间; (10) 滴入完成后, 静置 30 min 以使成囊液与 CaCl_2 溶液进行固化反应; (11) 交联完成后, 过滤出凝胶珠, 得到新鲜多层复配微胶囊如图 2 所示。

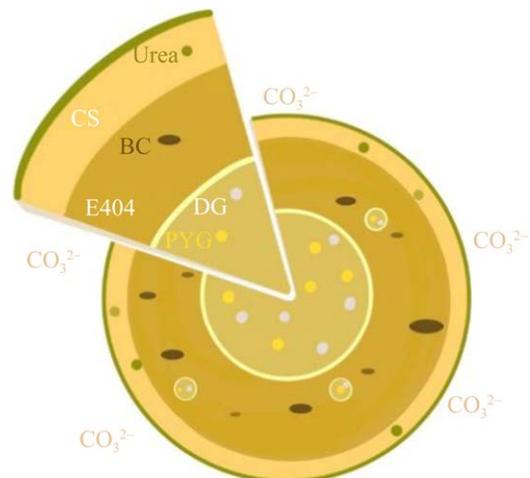


图 2 微胶囊示意图

Figure 2 Schematic diagram of microcapsule. SA: Sodium alginate; E404: Calcium alginate; CS: Chitosan; E400: Alginic acid; BC: *Bacillus cereus*; PYG: Peptone; DG: Glycerol.

1.2.2 微胶囊包埋率的测定

成倍稀释菌悬液最终制备标准菌悬液浓度为 0.005 g/mL 时, 显微镜下血球计数板上每个小格中的细菌数均可数。通过测得的芽孢杆菌标准菌悬液中的细胞数, 可以得到细菌数与菌悬液浓度的换算关系, 进而得到微胶囊包埋率。

1.2.3 微胶囊风干与冻干试验

微胶囊冻干使用真空冷冻干燥机, 风干采用放置于 28 °C 下的恒温培养箱 7 d 的方式。

1.2.4 物相形貌分析

为了观察微胶囊的形貌, 采用场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)进行样品分析。使用 PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(X-ray rirfractometer, XRD)分析矿化沉淀物的晶态结构。

1.2.5 结晶过程监测

使用结晶仪工作站——Particle Track G400 (Mettler Toledo)进行结晶过程检测。

1.3 自修复试件的制备与表征

1.3.1 混凝土标准试件制备

标准试件的制备按照《普通混凝土拌和物性能试验方法标准》GB/T50080-2016 进行。

实验过程中, 采用常温养护方式养护 24 h 后拆模, 此时需将浇筑件置于养护箱 28 d 后取出检测。养护箱温度控制在(20±2) °C, 湿度保持在 95%以上。

1.3.2 混凝土抗压抗折试验

按照 ISO 标准, 测试试件的抗折抗压性能。抗折强度以 MPa 为单位记录, 相关的比值 R_z 根据公式(1)和(2)进行计算, 抗压强度 R_c (MPa) 及比值 R_y 根据公式(3)和(4)计算得出。

$$R_f = \frac{1.5F_f L}{b^3} \quad (1)$$

$$R_z(\%) = \frac{R_{fs}}{R_{fd}} \times 100\% \quad (2)$$

其中: F_f 表示混凝土试件折断时施加于试件中

部的荷载大小(单位: N); L 表示混凝土试件表面两个支撑点间的距离(单位: mm); b 表示混凝土试件正方形截面的边长(单位: mm); R_{fs} 表示实验组的抗折强度(单位: MPa); R_{fd} 表示对照组的抗折强度(单位: MPa)。

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad (3)$$

$$R_y(\%) = \frac{R_{cs}}{R_{cd}} \times 100\% \quad (4)$$

其中: F_c 表示混凝土试件被破坏时的瞬间荷载(单位: kN); A 表示混凝土试件破坏测试中受压部分面积(单位: mm²) (40 mm×40 mm=1 600 mm²); R_{cs} 表示实验组的抗压强度(单位: MPa); R_{cd} 表示对照组的抗压强度(单位: MPa)。

以 3 个棱柱体的抗折测试数据和 6 个抗压测试结果的均值作为最终的试验结果, 误差控制在 10%以内。

1.3.3 试件毛细吸水试验

在试件养护 28 d 时, 根据规范《测定水泥混凝土吸水率的标准方法》ASTM C1585-20 对含有不同自修复组分的完整试件及在裂缝修复 28 d 时开裂试件和修复试件进行吸水率试验。

1.3.4 裂缝自修复效果表征

试件脱模完成后, 利用 G 字夹对混凝土试块固定点位施加载荷, 直至试件表面出现裂缝。随后, 将试件在室温下静置 24 h, 利用 40 倍手持显微镜观察测量裂缝后用油性马克笔标记记录选定的裂缝, 并持续监测记录。

2 结果与分析

2.1 微胶囊的制备

2.1.1 材料配比优化

为了得到包埋率和机械性能较好的微胶囊, 研究微胶囊组分对包埋率与硬度的影响, 结果如图 3 所示。当海藻酸钠的质量分数低于 1.0%时, 在滴落过程中会出现严重变形, 且在氯化钙溶液中难以形成球形颗粒, 当质量分数

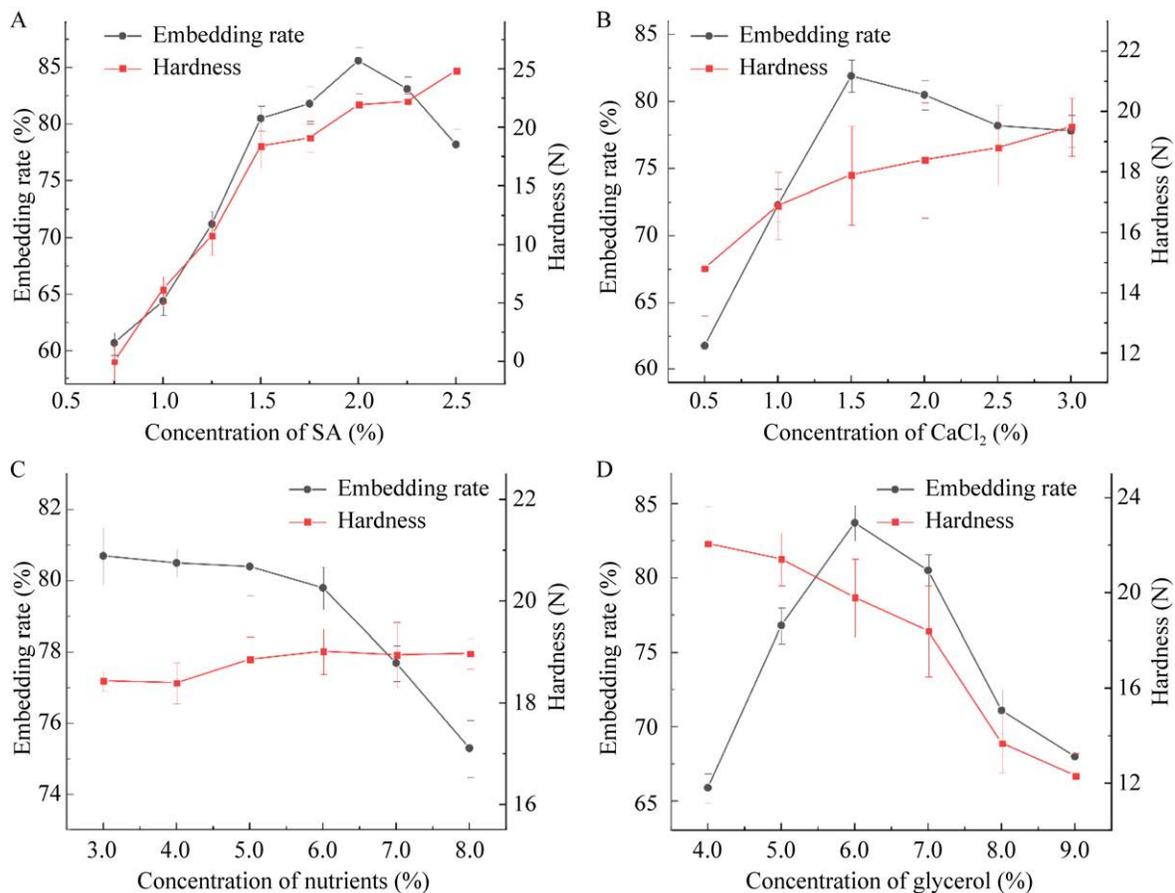


图 3 材料对比对微胶囊硬度和包埋效率的影响

Figure 3 Effect of material ratio on hardness and embedding efficiency of microcapsules. A: Sodium alginate; B: CaCl₂; C: Nutrients; D: Glycerol.

为 3.0%时达到最大包埋率 85.6%。当氯化钙浓度为 1.5%时,包埋率可达 81.9%。为了让菌体能够持续保持活性并且在条件适宜时不断生长繁殖,在微胶囊的制备中添加营养物质。通过图 3C 可以看出,随着营养物质的不断增加,微胶囊的硬度呈现一定的增长趋势,而包埋率在营养物质含量 3%–5%时有轻微下降趋势,但超过 5%后下降速度显著加快。综合考虑选择营养物质质量分数为 5%,作为微胶囊制备的配比,此时包埋率为 80.4%。最后,选择配方为 1.5%氯化钙、3.0%海藻酸钠、5.0%营养物以及 6.0%丙三醇时,可以实现复配微胶囊最高包埋率 94.2%。

2.1.2 多层结构对微胶囊包埋率与硬度的影响

从图 4 中可以直观看出多层复配微胶囊最外层壁材的成功合成。多层材料与结构对微胶囊包埋率及硬度的影响见图 5,与新鲜复配微胶囊相比,新鲜多层复配微胶囊的硬度提高了 38.5%,包埋率提高了 1.2%,包埋率能够达到 95.3%。由于在多层微胶囊制备时,将一般多层结构制备方法中多加一步的机械搅拌与微胶囊固化过程合二为一,这使得壳聚糖的阳离子补充了部分海藻酸钠阴离子骨架,形成更稳定的纳米材料,隔绝外界溶剂环境,保护菌体并增加包埋率。综上所述,这样的结构设计不

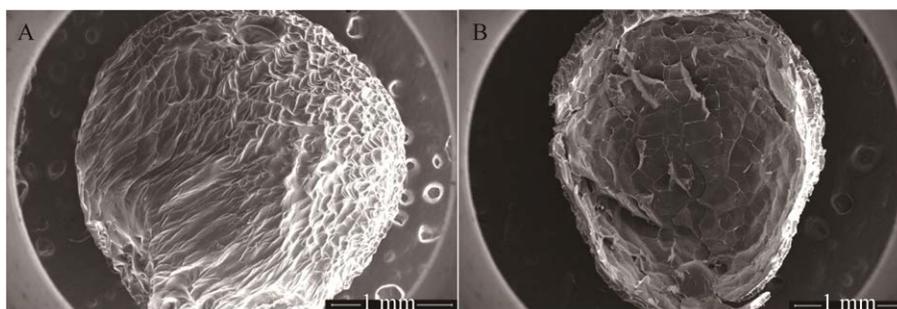


图4 微胶囊电镜图

Figure 4 Morphology of Microcapsules in SEM. A: Composite microcapsules; B: Multilayer composite microcapsules.

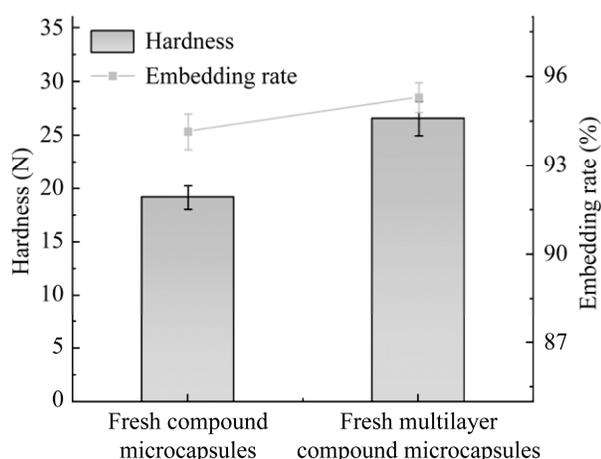


图5 多层结构对微胶囊包埋率与硬度的影响

Figure 5 Effect of multilayer structure on embedding rate and hardness of microcapsules.

仅显著降低了单一海藻酸钙凝胶微球的吸水膨胀倾向，还提供了比传统壳层结构更强的力学性能。在自修复水泥基材料等应用中，这种外层网络支架结构会对微胶囊的稳定性和耐久性产生积极的意义。

2.1.3 干燥方式对微胶囊抗压性能的影响

若直接将新鲜海藻酸钙小球加入后期应用需要制备的水泥试件中，海藻酸钠会对试件的产生较强的负面影响，因为随着试件龄期的增加，试件和海藻酸钙小球的水分会不断散失，微胶囊便会不断皱缩，最后留下较大的空隙在试件表面或者内部，这会直接导致试件机械性能的降低，所以寻找微胶囊合适的干燥方式就

显得尤为重要。

由于冻干的微胶囊较新鲜微胶囊的抗压能力虽提升了较大，但仍无法满足后续应用的需要，在此基础上，尝试利用风干的方式干燥微胶囊，考虑到菌体的活性问题，采用 28 °C 的培养箱风干微胶囊，并对干燥微胶囊进行抗压性能测试，结果如图 6 所示，风干多层复配微胶囊的破裂力为 60.0 N，较冻干多层复配微胶囊提高了 9 倍，风干微胶囊硬度为 150.8 N，较冻干多层复配微胶囊硬度提高了 2.3 倍。

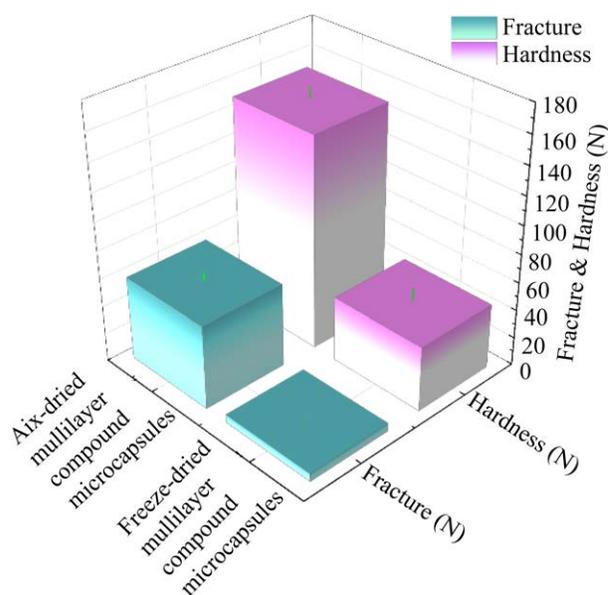


图6 风干与冻干对微胶囊机械性能的影响

Figure 6 Effect of air drying and freeze-drying on mechanical properties of microcapsules.

2.2 微胶囊钙转过程表征

2.2.1 钙转结晶过程分析

利用结晶仪工作站对微胶囊和游离细胞钙转结晶过程进行监测,得到图 7 的结晶颗粒总数变化以及图 8 的产物颗粒粒径分布。通过对比钙转结晶颗粒的总数变化(图 7),首先可以发现微胶囊钙转产物颗粒大量产出的时间较裸菌稍有滞后,游离细胞钙转产物在 3 h 左右即停止变化,但微胶囊钙转产物颗粒持续增长,在 12 h 时仍然有增长趋势。其次,微胶囊组中湿菌体的添加量仅为游离细胞组湿菌体的添加量的一半,而微胶囊产物颗粒总数却可以达到甚至超过裸菌产物颗粒总数,证明微胶囊中的营养物质促进了微生物的生长繁殖进而提高了微胶囊的钙转能力。图 8 显示细胞钙转产物颗粒在 0–10 μm、10–100 μm 和 100–1 000 μm 均有分布,并且大部分存在于 10–100 μm 之间,而微胶囊钙转产物颗粒粒径分布主要在 0–10 μm 之间,也有少部分颗粒粒径分布在 10–100 μm 之间,由此可见,负载材料影响了微生物钙转产物碳酸钙的粒径大小。综上所述,游离细胞钙转反应是在短时间内实现的,微胶囊钙转的晶体大量形成的时间有所延后,但形成的颗粒

大小更均匀,更适合在裂缝中堆积,并最后会通过沉淀溶解平衡形成大颗粒的晶体以巩固修复效果。

图 9 展示了微胶囊结晶过程的形态变化,可以推测其在水泥基材料中的自修复机制:当微裂纹形成并达到一定扩展程度时,这些裂缝觉得尖端应力会使嵌入其中的微胶囊发生破裂。这种破裂是自修复机制的关键一步,因为微胶囊的破裂,水分和氧气才得以进入微胶囊内部。水分与氧气的进入触发海藻酸钙膨胀以及微生物矿化反应,从而在裂缝中形成矿化产物。

2.2.2 钙转产物分析

由图 10 可知所得的沉淀物主要为 C、O、Ca 这 3 种元素,可以推测该物质是 CaCO_3 。方解石型碳酸钙的大量沉积在裂缝修复中是有益的,因为它能够有效地增强修复后的矿化效果。通过检索国际粉末衍射数据中心(The International Centre for Diffraction Data, ICDD)数据库,可以找到与方解石型碳酸钙相对应的卡片号,即 PDF#05-0586- CaCO_3 -calcite。对于两种沉淀物,即微胶囊和游离细胞诱导的钙转反应产生的沉淀物,它们在 X 衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)图谱中的 $2\theta=28.9\text{--}29.9^\circ$ 范围内均显示出了

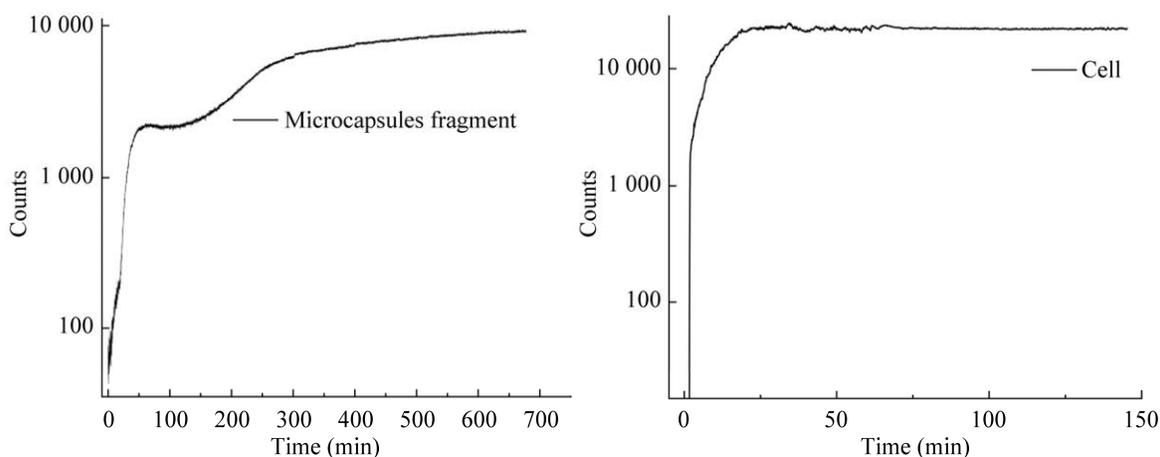


图 7 微胶囊与游离细胞钙转结晶颗粒总数变化

Figure 7 Changes in the total number of calcium-transcrystallized particles in microcapsules and free cells.

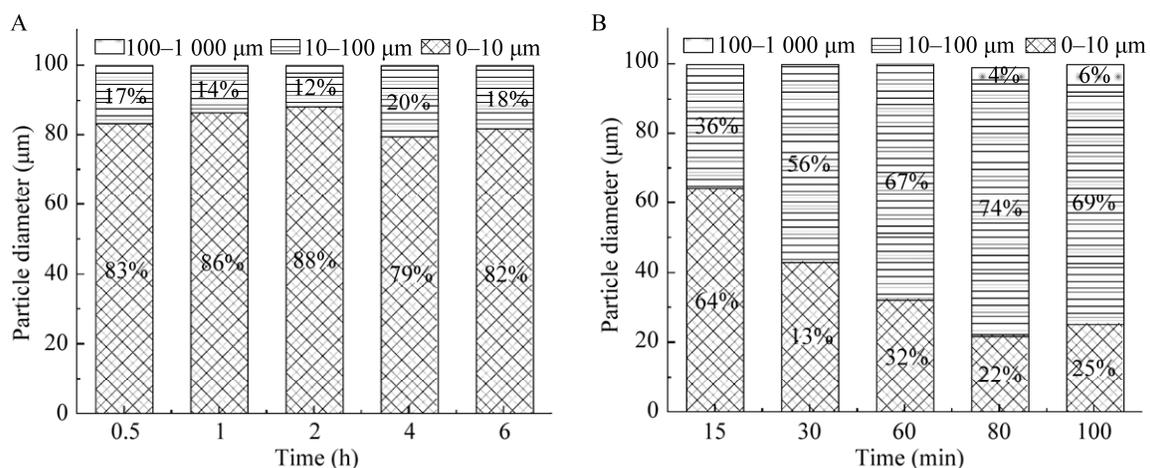


图 8 微胶囊与游离细胞钙转结晶颗粒分布

Figure 8 Distribution of calcium-transcrystallized particles in microcapsules and free cells. A: Microcapsules; B: Free cells.



图 9 微胶囊响应的形态变化

Figure 9 Morphological changes of microcapsule response. A: Intact microcapsule; B: Ruptured microcapsule; C: Calcium-to-reaction precipitate.

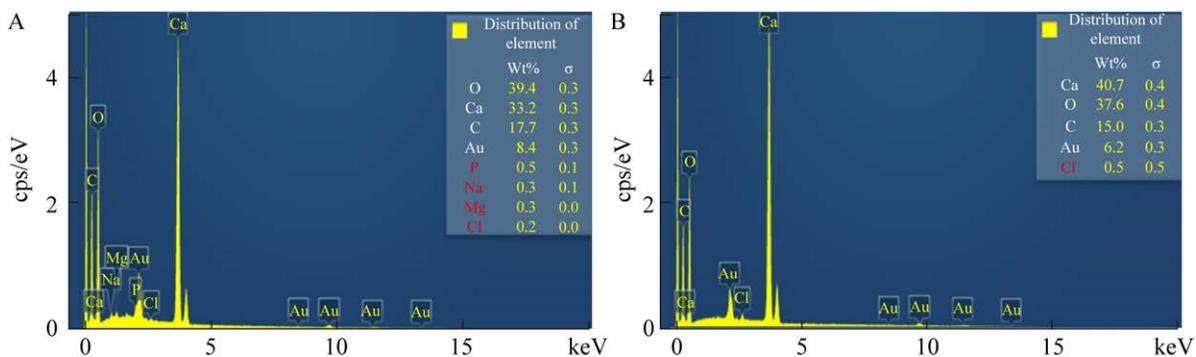


图 10 沉淀物 EDS 谱

Figure 10 EDS spectra of precipitations. A: Microcapsule calcium products; B: Free cellular calcium transfer products.

碳酸钙(104)的特征峰($d=3.03$)。由此得出微胶囊和游离细胞钙转反应产生的碳酸钙晶型一致,均为方解石。观察谱图 11 发现峰均比较尖锐,表明结晶度良好。微胶囊钙转产物的基

线有波动,主要是由于微胶囊中含有大量高分子有机物对其造成的影响。综上所述,微胶囊与游离细胞钙转的碳酸钙产物晶型均为稳定的方解石。

2.3 微胶囊自修复试件性能表征

2.3.1 微胶囊掺量对试件机械性能的影响

将微胶囊按照不同的掺量加入水泥,微胶囊的掺量对水泥试件 28 d 抗折抗压强度的影响如图 12 和图 13 所示,当掺量为 0.45% 时,抗折强度达到最高(8.1 MPa),较对照组提高了 17.3%。同时,抗压强度达到最高为 40.9 MPa,较对照组提高了 12.3%。

由此证明,在合适的掺量下海藻酸钙微胶囊不会降低试件的抗折性能甚至可以提高试件

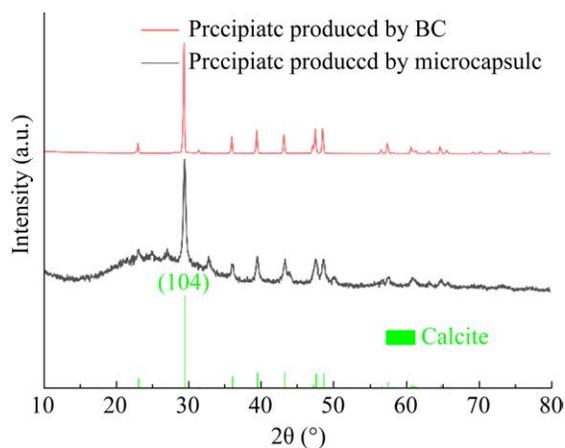


图 11 沉淀物的 XRD 谱

Figure 11 XRD patterns of precipitations.

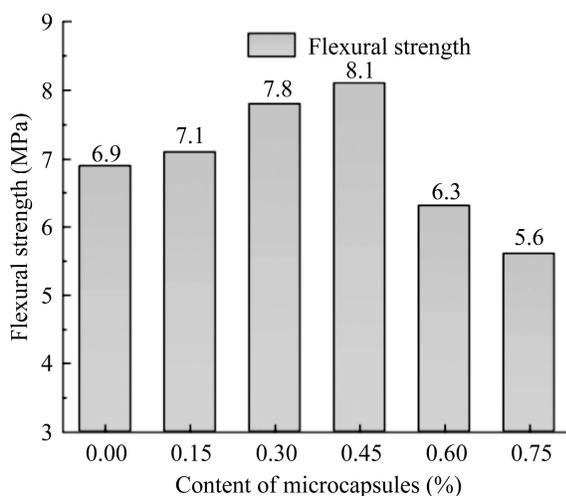


图 12 微胶囊掺量对试件抗折强度的影响

Figure 12 Effect of microcapsule dosage on flexural strength of specimens.

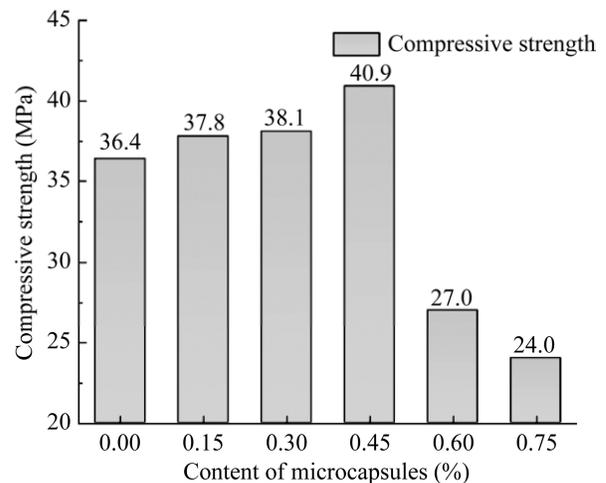


图 13 微胶囊掺量对试件抗压强度的影响

Figure 13 Effect of microcapsule dosage on compressive strength of specimens.

的抗折强度。这是因为干燥的微胶囊本身具备一定的抗压强度,其颗粒大小可以很好地填塞水泥混凝土自身由于收缩产生的孔洞,进而提高水泥试件自身的抗压抗折性能。此外,在微胶囊壁材的选择上,海藻酸钙的吸水性较强,当处于湿润环境时,它会吸收水分并发生溶胀。然而,当海藻酸钙与壳聚糖结合,形成多层复配微胶囊时,其吸水性得到了显著抑制。这一改变极大地减少了因海藻酸钙吸水而导致体积收缩对强度造成的不利影响。

2.3.2 试件毛细吸水试验

图 14 展示了 28 d 养护期后混凝土试件的吸水性能。从图 14 可以明显看出,添加了游离细胞和微胶囊的完整试件,其吸水率都有所降低。添加了微胶囊的试件表现出较大的降低。这一结果表明,微生物自修复技术有效修补了裂缝和微小孔洞,减少了试件内部水分渗透的途径。通过图 15 可以观察到经过修复的试件的吸水量显著降低,尤其是采用微胶囊技术修复的试件表现出最明显的防水效果。对比对游离细胞组与微胶囊组的吸水量,可以看出只添加游离细胞的试件其对水泥混凝土的抗渗性补

偿远低于添加微胶囊的试件。这是由于微胶囊修复机制启动后,其中微胶囊产物海藻酸吸水膨胀堵塞混凝土缝隙,并使得产物碳酸钙均匀分布在混凝土孔隙之间,进而提高试件的抗渗性能。

2.3.3 裂缝自修复效果

利用手持显微镜观察记录对照组、微胶囊组和游离细胞组试件的裂缝宽度变化,在第 28 天时,0.3–0.8 mm 裂缝的愈合率如表 1 所示。添

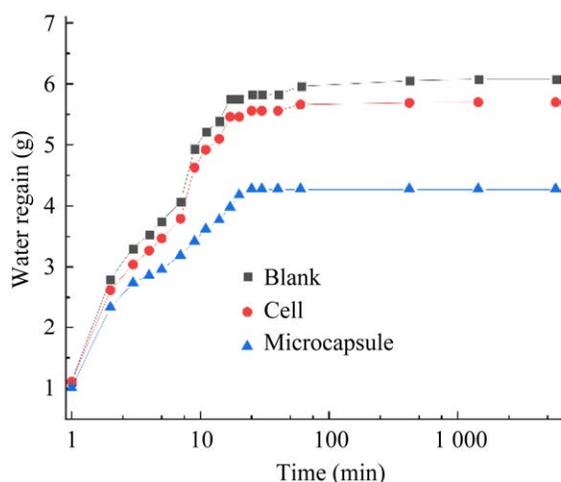


图 14 自修复机制对抗渗性能的补偿

Figure 14 Compensation of anti-seepage property by self-healing mechanism.

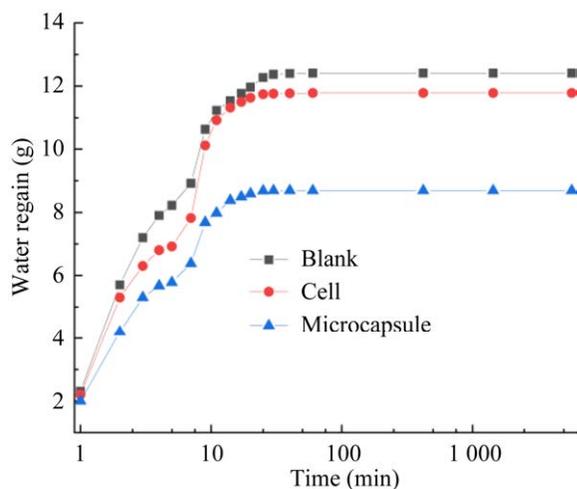


图 15 裂缝修复物质对抗渗性能的补偿

Figure 15 Compensation of anti-seepage properties of crack repair substance.

表 1 不同裂缝宽度下微胶囊与游离细胞修复效果
Table 1 Repair effect of microcapsules and free cells at different crack widths

Crack width (mm)	Repair rate (%)		
	Control group	Microcapsule group	Free cell group
0.3	0	100	80
0.4	0	100	50
0.5	0	100	35
0.6	0	100	10
0.7	0	100	5
0.8	0	95	0

加了微胶囊的自修复混凝土试件在 28 d 内可以完全修复小于 0.8 mm 的裂缝,而未经载体保护直接将微生物加入水泥混凝土,直到 28 d 只有少部分小于 0.8 mm 的裂缝得以修复。因此,没有微胶囊作为载体在水泥混凝土中保护微生物,其存活率会大大降低,虽然也具备一定的修复效果,但其在修复速率和最大修复宽度方面还相差很多。由此可知,载体微胶囊和微胶囊内的营养物质对微生物的保护提高了微生物的存活率,使微生物避免了水化热反应及高碱性环境的危害。

3 讨论与结论

混凝土以其生产工艺的简易性和相对较低的价格,成为当前各类工程中的主要建筑材料。然而,混凝土也存在一些固有的缺点,如脆性较大、抗拉强度不足,对裂缝的敏感性较高。此外,混凝土建筑物在经受持续的负荷、温度波动以及结构自身的应力反应等环境因素的长期影响下,形成裂缝就成为了常态。这些裂缝随时间延长可能会扩展,从而影响混凝土的持久性和承载力。鉴于此,探索并研发能够主动修复混凝土裂缝的技术显得格外关键,这样的技术能提高建筑结构的耐久性,确保其安全性,并有助于减少未来的维修成本,同时提升新建结构的性能和可靠性。

在现行的混凝土修补实践中,普遍采用的

做法是应用化学修复材料来处理裂缝问题。这些化学材料通常能够有效地与混凝土结构中的裂缝表面黏合,并填充其内部空间。通过这种方式,化学修复材料不仅封堵了裂缝,防止水分和污染物的侵入,而且也恢复了结构的完整性,提升了其整体的耐久性。然而,这种修复方式通常涉及大量的手工劳动,导致修复成本高昂。同时,在修补工作进行期间,必须暂停混凝土结构的使用,导致使用中断。虽然传统手工修复可以改善裂缝的表面状况,但难以彻底解决内部裂缝问题,增加了未来开裂的风险。因此,开发一种能够深入自我修复微裂缝的新技术拥有显著的市场价值。这样的技术创新不仅能够提供更持久的结构稳定性,还能有效降低维护费用和减少因维修导致的使用中断。

在混凝土结构中,利用微生物矿化生成的碳酸钙可以有效填补裂缝和孔隙,从而恢复结构的密封性和整体强度。相较于其他修复材料,这种生物沉积的碳酸钙与混凝土基材具有更好的相容性,并且可以在常温下进行自然愈合,减少了对人工干预的需求。然而,微生物在复杂的混凝土环境中生存困难,且难以在裂缝出现时迅速响应并产生矿化产物填补裂缝。为此,本研究开发了一种负载微生物的微胶囊,成功地将微生物所需的营养物质与反应底物分隔开并能够通过微胶囊形态转变快速填堵裂缝防止水分进一步地进入混凝土内部。经验证,这种微胶囊在应力作用下能够破裂,当裂缝出现且存在水分时,即可触发矿化过程并沉积碳酸钙进行裂缝修复。本研究中用于修复混凝土裂缝的微胶囊仍有完善空间,例如投入混凝土后微胶囊中微生物的存活率保障以及无水环境下裂缝修复功能的开发。

REFERENCES

[1] MILLA J, HASSAN MM, RUPNOW T, AL-ANSARI M, ARCE G. Effect of self-healing calcium nitrate

microcapsules on concrete properties[J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2016, 2577(1): 69-77.

- [2] TAN NPB, KEUNG LH, CHOI WH, LAM WC, LEUNG HN. Silica-based self-healing microcapsules for self-repair in concrete[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(12): 12.
- [3] DU W, YU JY, GU Y, LI Y, HAN XB, LIU QT. Preparation and application of microcapsules containing toluene-di-isocyanate for self-healing of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2019, 202: 762-769.
- [4] 刘鹏飞, 张尹耀. 混凝土裂缝的预防与处理[J]. 水利水电技术, 2011, 42(5): 43-45.
LIU PF, ZHANG YY. Prevention and treatment of concrete cracking[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2011, 42(5): 43-45 (in Chinese).
- [5] CHANDRA SEKHARA REDDY T, RAVITHEJA A. Macro mechanical properties of self healing concrete with crystalline admixture under different environments[J]. Ain Shams Engineering Journal, 2019, 10(1): 23-32.
- [6] DURGA C S S, RUBEN N, CHAND M S R, VENKATESH C. Performance studies on rate of self healing in bio concrete; proceedings of the 1st International Conference on Recent Advances in Materials and Manufacturing (ICRAMM), Belagavi, INDIA, F Sep 12-14, 2019[C]. Elsevier: AMSTERDAM, 2020.
- [7] ALGAIFI HA, ABU BAKAR S, ALYOUSEF R, MOHD SAM AR, WAN IBRAHIM MH, SHAHIDAN S, IBRAHIM M, SALAMI BA. Bio-inspired self-healing of concrete cracks using new *B. pseudomycoides* species[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 967-981.
- [8] 袁晓露, 李宝霞, 黄雅燕, 杨宇成, 叶静, 张娜, 张学勤, 郑秉得, 肖美添. 海藻酸钠微囊的制备及应用进展[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3103-3112.
YUAN XL, LI BX, HUANG YY, YANG YC, YE J, ZHANG N, ZHANG XQ, ZHENG BD, XIAO MT. Progress in preparation and application of sodium alginate microcapsules[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 3103-3112 (in Chinese).
- [9] GENG J, LAN Q, LIU G, ZHOU, LIU R. Research progress on surface texture measurement and repair methods of asphalt pavement[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(4): 1025-1030.
- [10] SU Q, HE X, ZENG M. Experiment research on fatigue failure and repair method of butt weld in U-shaped rib of composite bridge deck[J]. Journal of Tongji University, 2017, 45(2): 167-172.
- [11] SEIFAN M, BERENJIAN A. Microbially induced calcium carbonate precipitation: a widespread phenomenon in the biological world[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103(12): 4693-4708.
- [12] WANG H, MIAO L, SUN X, WU L. Research Advances in Microbially Induced Carbonate Precipitation[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2021, 48(1): 70-81.
- [13] ZHAO H, XU S, ZHANG Y. Crack Remediation of

- Concrete by Using Haloalkaliphilic Bacteria Acclimated from Excess Sludge[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2020, 38(6): 966-970.
- [14] ZHOU Y, WANG R, LIU B, MEN J, LI X. Experimental Study on Mechanical Properties of Concrete Cracks Repaired by Microorganism[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2022, 39(12): 134-138.
- [15] DE BELIE N, GRUYAERT E, AL-TABBAA A, ANTONACI P, BAERA C, BAJARE D, DARQUENNES A, DAVIES R, FERRARA L, JEFFERSON T, LITINA C, MILJEVIC B, OTLEWSKA A, RANOGAJEC J, ROIG-FLORES M, PAINE K, LUKOWSKI P, SERNA P, TULLIANI JM, VUCETIC S, et al. A review of self-healing concrete for damage management of structures[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(17): 1800074.
- [16] 魏玉伟, 程培峰, 刘满, 赵倩倩. 自修复混凝土修复效果影响因素的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4): 588-594.
- WEI YW, CHENG PF, LIU M, ZHAO QQ. Influencing factors of self-healing performance of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(4): 588-594 (in Chinese).
- [17] 陈歆, 韩依璇, 张国荣, 马聪, 朱小骏. 巴氏生孢八叠球菌用作混凝土裂缝愈合剂的活性研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3): 484-489.
- CHEN X, HAN YX, ZHANG GR, MA C, ZHU XJ. Activity investigation of *Sporosarcina pasteurii* as concrete crack healing agent[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(3): 484-489 (in Chinese).
- [18] ZHANG Z, ZHONG S, PENG F, ZENG Y, ZONG M, LOU W. Progress in Microcapsule Wall Materials and Preparation Techniques[J]. Food Science, 2020, 41(9): 246-253.
- [19] LIN S, WANG K, CHENG J, YANG Z. Recent progress in microencapsulation technology[J]. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering, 2012, 28(5): 179-182.
- [20] YIN KP, LUO ZT, LIU XH, PAN H, ZHI TY, FENG H, SONG YT, SU YF. Preparation and application of Na_2SiO_3 @EC microcapsules for self-healing alkali-activated slag[J]. Construction and Building Materials, 2023, 400: 132651.
- [21] 毛倩瑾, 伍文文, 梁鹏, 王子明, 崔素萍. 海藻酸钙/环氧微胶囊在水泥基材料中的自修复作用[J]. 材料导报, 2018, 32(22): 4016-4021.
- MAO QJ, WU WW, LIANG P, WANG ZM, CUI SP. Self-healing effect of calcium alginate/epoxy microcapsules in cementitious materials[J]. Materials Review, 2018, 32(22): 4016-4021 (in Chinese).
- [22] KAZEMI A, BAGHANI M, SHAHSAVARI H, ABRINIA K, BANIASSADI M. Application of elastic-damage-heal model for self-healing concrete thick-walled cylinders through thermodynamics of irreversible processes[J]. International Journal of Applied Mechanics, 2017, 9(6): 1750082.
- [23] JI XP, LI J, HUA WL, HU YL, SI BT, CHEN B. Preparation and performance of microcapsules for asphalt pavements using interfacial polymerization[J]. Construction and Building Materials, 2021, 289: 123179.
- [24] GE Q, LU Z, LIANG Y, WEI P. Research Progress of Superhydrophobic and Self-healing Coating Based on Microencapsulation Technology[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(4): 102-112.
- [25] LIN G, KONG Z. Research progress in microencapsulation technology of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(4): 74-79.
- [26] NI Z, LIN YH, GUO Z, CHEN ST, YUAN QH. Synthesis and reaction mechanism of self-healing epoxy microcapsules[J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2019, 36(3): 339-346.
- [27] NI Z, XING F, SHI KY, HUANG Z, HUANG JC, BI C. Influence of microcapsule on microcosmic structure of self-healing cementitious composite[J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2015, 32(1): 68.
- [28] 袁庆兰, 李锐扬, 宋欢, 王艳, 李琛. 海藻酸钠/壳聚糖/海藻酸钙微胶囊机械强度的研究[J]. 广州化工, 2021, 49(14): 55-58.
- YUAN QL, LI RY, SONG H, WANG Y, LI C. Study on mechanical strength of sodium alginate/chitosan/calcium alginate microcapsules[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(14): 55-58 (in Chinese).
- [29] ZHOU J, YE G, VAN BREUGEL K. Influence of moisture exchange on cement hydration, microstructure and bond strength in concrete repairs[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(9): 1665-1670.
- [30] NIE F, WU D, HUANG H. Research progress on sodium alginate composite adsorption[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(6): 307-312.
- [31] 郝晓丽, 夏延致, 王兵兵, 纪全, 孔庆山, 隋坤艳. 两种海藻酸钙膜的制备及吸水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 143-145.
- HAO XL, XIA YZ, WANG BB, JI Q, KONG QS, SUI KY. Preparation and performance of two kinds of calcium alginate membranes[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(4): 143-145 (in Chinese).
- [32] GIANNAROS P, KANELLOPOULOS A, AL-TABBAA A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate[J]. Smart Materials and Structures, 2016, 25(8): 084005.
- [33] LI C, ZHANG J, SUN Z. The function of chitosan and its application in microencapsulation[J]. Science & Technology of Food Industry, 2010, 31(10): 418-420, 425.
- [34] 刘袖洞, 于炜婷, 王为, 雄鹰, 马小军, 袁权. 海藻酸钠和壳聚糖聚电解质微胶囊及其生物医学应用[J]. 化学进展, 2008, 20(1): 126-139.
- LIU XD, YU WT, WANG W, XIONG Y, MA XJ, YUAN Q. Polyelectrolyte microcapsules prepared by alginate and chitosan for biomedical application[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(1): 126-139 (in Chinese).
- [35] 王勇, 解玉冰, 马小军. 壳聚糖/海藻酸钠生物微胶囊的研究进展[J]. 生物工程进展, 1999(2): 14-17, 21.
- WANG Y, XIE YB, MA XJ. Research Progress on Chitosan/Sodium Alginate Biocapsules[J]. China Biotechnology, 1999(2): 14-17, 21 (in Chinese).