

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20230305002

文章编号: 1672-9331(2024)04-0176-12

引用格式: 周剑波, 叶群山, 郭厚青. 超疏水改性水泥基材料设计及性能研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(4): 176-187.

Citation: ZHOU Jianbo, YE Qunshan, GUO Houqing. Study on design and performance of superhydrophobic modified cement-based materials [J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(4): 176-187.

超疏水改性水泥基材料设计及性能研究

周剑波, 叶群山, 郭厚青

(长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要:【目的】研究纳米二氧化硅和硅氧烷对水泥基材料的超疏水改性效果及其性能影响。【方法】以水泥材料为主体, 通过正交试验方法优选改性材料十二烷基三甲氧基硅烷(dodecyltrimethoxysilane, DTES)、纳米二氧化硅(nano-silica, NS)和聚羧酸高效减水剂(polycarboxylate superplasticizer, PCE)的最佳配比, 并采用强度试验、水化热测试、水接触角测量和毛细吸水试验评估改性材料对水泥力学性能和疏水性能的作用。【结果】DTES、NS和PCE的最佳质量分数分别为3.00%、1.80%和0.25%; 改性水泥试样表面的水接触角高达152.50°, 毛细吸水系数降低91%以上, 3 d抗折强度、28 d抗压强度分别下降19%、12%。【结论】改性材料的协同作用使水泥基材料表面达到超疏水状态, 同时具备良好的抗水渗透性能, 其中DTES影响水泥强度, NS对抗压强度和后期抗折强度起增强作用。

关键词: 超疏水; 纳米二氧化硅; 水泥基材料; 正交试验; 力学性能

中图分类号: TU528

文献标志码: A

Study on design and performance of superhydrophobic modified cement-based materials

ZHOU Jianbo, YE Qunshan, GUO Houqing

(School of Traffic & Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: [Purposes] This paper aims to study the effects of nano-silica (NS) and siloxane on the superhydrophobic modifications and properties of cement-based materials. [Methods] The best ratios of modified materials, including dodecyltrimethoxysilane (DTES), NS, and polycarboxylate superplasticizer (PCE) for cement-based materials, were selected by the orthogonal test method. The strength tests, the heat of hydration tests, the contact angle measurements, and the capillary water absorption tests were conducted to evaluate the effects of the modified materials on the mechanical and hydrophobic properties of the cement. [Findings] The best mass mixing ratios of DTES, NS, and PCE are 3.00%, 1.80%, and 0.25%, respectively. The water contact angle on the surface of the modified cement specimen is up to 152.50°. The capillary water absorption coefficient is reduced by more than 91%, and the flexural strength after 3 d and the compressive strength after 28 d are reduced by 19% and 12%, respectively.

收稿日期: 2023-03-05; 修回日期: 2023-03-21; 接受日期: 2023-03-21

基金项目: 湖南省教育厅科学研究重点项目(20A012), 长沙市科技计划项目(kq2014107), 长沙理工大学研究生科研创新项目(CX2021SS10)

通信作者: 叶群山(1978—)(ORCID: 0000-0002-8196-9109), 男, 教授, 主要从事路面新材料和新结构技术方面的研究。E-mail: yequnshan@csust.edu.cn

投稿网址: <http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

[Conclusions] The combined effect of the modified materials results on the surface of cement-based materials is superhydrophobic and of excellent resistance to water penetrations. The strength of cement is affected by DTES, while the compressive strength and the later flexural strength are enhanced by NS.

Key words: super-hydrophobic; nano-silica; cement-based materials; orthogonal test; mechanical property

Foundation items: Project (20A012) supported by Scientific Research of Hunan Education Department; Project (kq2014107) supported by Science and Technology Plan Program of Changsha; Project (CX2021SS10) supported by Postgraduate Research Innovation Program of Changsha University of Science & Technology

Corresponding author: YE Qunshan (1978—) (ORCID: 0000-0002-8196-9109), male, professor, research interest: innovative pavement materials and structural technologies. E-mail: yequnshan@csust.edu.cn

0 引言

水泥基材料具有成本低、原材料丰富和坚固耐用等优点^[1]。这类材料具有多孔性和高度亲水性,使得外界水易通过材料界面孔隙进入内部,同时水中携带的有害离子(如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)会加速破坏材料结构,进而影响水泥基材料的耐候性与长期寿命^[2-3]。近年来,受自然界荷叶表面、蝉虫翅膀等^[4]超疏水表面微观结构特性启发,研究人员对水泥基材料进行超疏水改性,将其外表面或内孔隙壁面从亲水性转变为超疏水性^[5]。与常规水泥基材料相比,超疏水改性水泥基材料具有优异的疏水性和抗水渗透性能,可以显著提高建筑结构在潮湿、氯盐和冰冻等特殊环境下的耐久性^[6],在工程方面具有良好的应用前景。

20世纪90年代,德国波恩大学的BARTHOLOTT和NEINHUIS^[7]提出“荷叶效应”。从这一发现开始,研究者将降低材料表面能与提高表面粗糙度相结合,极大地提升了材料表面疏水效果。FLORES-VIVIAN等^[8]通过构建分级粗糙度与表面化学改性方式来进行超疏水水泥基材料设计,建立液滴尺寸与涂层表面不规则尺寸之间的关系模型,从理论上研究了水泥基材料表面双尺度粗糙度对接触角的影响。HUSNI等^[9]先将稻壳灰分散在含氟硅烷的乙醇溶液中,再将溶液喷涂于水泥基材料表面使其达到超疏水状态,并通过水渗透试验证明涂层可以明显降低水分渗入,但涂层磨损脱落后的材料耐水性能有待验证。MORA等^[10]利用疏水颗粒对水泥基材料改性并赋

予其强大的拒水性,即使在小剂量添加下,疏水表面也具有极低的表面能,且抗压强度试验证实水泥基材料整体机械稳定性不受改性影响。

国内江雷^[11]提出“二元协同作用”,即将有机相与无机相结合进行超疏水改性,并将低表面能疏水剂与微纳米材料混合附着于水泥基表面,待材料凝固后在表面形成微纳粗糙结构,从而降低表面能并产生低滚动角。在此理论影响下,高英力等^[12]引入低表面能硅烷物质,并结合纳米微粒在水泥基材料表面制备出超疏水涂层,且该涂层具有良好的除冰、抗凝冰性能,在外界综合因素作用下还会逐步降低疏水疏冰效果。张娟^[13]通过比较高分子硅烷的内参与外涂对水泥基材料性能影响,证明硅氧烷乳液粒子可以渗透到毛细孔内部,并与水化产物反应产生聚合物疏水膜,同时完成对水泥基材料的整体疏水改性,可以提高基体耐久性,显著降低材料吸水速率。QU等^[14]研究了疏水磨粒高炉矿渣作为轻集料水泥基混合物抗渗外加剂的可行性,结果表明添加疏水性矿渣使亲水性轻质水泥基混合物整体呈现出良好的疏水性能,但在搅拌过程中的材料聚集为该方法增加了操作难度。韩正金^[15]以内掺含氟硅烷结合覆盖铜网诱导微纳米结构形成超疏水改性水泥基材料,并用耐摩擦试验与微观表征手段证实材料具备良好的机械强度,耐摩擦性能也得到大幅度提升。

综合国内外研究可以发现,表面超疏水涂层在一定程度上降低了水分渗透速率,从而起到提高水泥基材料耐久性的作用,但没有从根本上改变材料亲水性质。大多表面疏水涂层因材料开

裂、涂层磨损等问题容易造成黏结性与稳定性较差,很难恢复或提高水泥基材料的耐水性能。整体超疏水改性水泥基材料通过将疏水改性材料掺入水泥内部,构造微纳米级粗糙结构,同时也降低水泥基材料表面或内部孔隙壁的表面能。该方法利用了水泥本身优点,且受外界因素影响较小,使改性后的水泥基材料具备长期疏水性与耐久性潜力^[16]。目前,对整体超疏水改性中的水泥水化进程与力学性能变化鲜有研究。

综上所述,本文以水泥基材料超疏水改性为切入点,首先选取纳米二氧化硅(nano-silica, NS)、十二烷基三甲氧基硅烷(dodecyltrimethoxysilane, DTES),并用聚羧酸高效减水剂(polycarboxylate superplasticizer, PCE)为外加剂对水泥主体进行整体改性,接着通过正交试验设计方法确定综合性能最佳的材料配比,然后进一步通过试验研究掺入材料对水泥水化与力学性能的影响,以及整体改性对水泥基材料抗水渗透性能的影响。

1 材料与试验方法

1.1 原材料

1) 水泥:P·O 42.5级。其生产厂家为山东省潍坊市杨春水泥有限公司。水泥产品符合规范《通用硅酸盐水泥》(GB175—2007),其主要技术指标参数与化学成分如表1~2所示。

2) 疏水剂:DTES,分析纯。其生产厂家是润

表1 水泥技术指标

Table 1 Technical indexes of cement

检测项目	技术要求	实测结果
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	≥ 300	358
初凝时间/min	≥ 45	172
终凝时间/min	≤ 600	234
3 d 抗折强度/MPa	≥ 3.50	5.50
28 d 抗折强度/MPa	≥ 6.50	8.30
3 d 抗压强度/MPa	≥ 17.00	27.20
28 d 抗压强度/MPa	≥ 42.50	47.20

表2 水泥主要化学成分的质量分数

Table 2 Mass ratios of main chemical composition of cement %

$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$
24.99	8.26	4.03	51.42	3.71

友化学(深圳)有限公司。该疏水剂为无色至淡黄色液体,分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,含有丰富的 $-\text{CH}_2$ 与 $-\text{CH}_3$ 官能团,具有极低的表面能,可水解生成硅羟基。

3) NS材料:质量分数为99.50%,其生产厂家为上海麦克林生化科技有限公司。该高活性NS具有表面效应和量子尺寸效应,可用于填充水泥基材料微孔隙,也可通过吸附作用与水泥水化产物发生火山灰反应^[17]。NS的基本性能参数见表3。

表3 纳米二氧化硅性能参数

Table 3 Performance parameters of nano-silica

质量分数/%	平均粒径/nm	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pH	外观
99.50	30 ± 5	120	5~7	白色粉末

4) 减水剂:PCE,为淡黄色液体,固含量为50%。其生产厂家为湖南中岩建材科技有限公司。PCE在本研究中能提高水泥浆流动性,并且能使NS分散得更加均匀。

1.2 试样制备

改性水泥试样的制备须提前制作掺入材料的混合溶液,然后再将之与水泥混合搅拌。具体制备步骤如下:

1) 取适量DTES添加到去离子水中,使用磁力搅拌机在500 r/min下搅拌5 min;

2) 将NS粉末与PCE加入DTES水溶液中,在适当温度下,先用超声波振动棒搅拌均匀,再用磁力搅拌器在2 000 r/min下搅拌10 min,即可得到混合分散液;

3) 使用专用搅拌机将混合分散液与水泥一起搅拌均匀,然后将制备的水泥混合物倒入模具;

4) 固化24 h后脱模,然后用薄膜密封试样防止水分损失,并在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和 $(95 \pm 5)\%$ 的相对湿度下养护待用。

1.3 测试方法

1) 水接触角(water contact angle, CA)试验:使用德国KRUS公司生产的液滴形状分析仪(drop sharp analysis, DSA100)对水泥试样表面进行CA测量,对水接触角较大的试样测试其滚动角(sliding angle, SA),具体为随机测量测试面上的6

个点,再取平均值。

2) 流动性试验:按照《混凝土外加剂均质性试验方法》(GB/T 8077—2023)对水泥浆进行扩展度测试。

3) 强度试验:参照《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTG 3420—2020)制备 40 mm×40 mm×160 mm 的水泥试样,并测试其 3 d、28 d 抗压抗折强度。

4) 水化热试验:采用美国 TA 公司的 TAM Air 型号微量热仪进行测定,在量热通道恒温环境中测量水泥试样的热通量与总放热量。

5) 毛细吸水试验:参照美国材料和试验协会的混凝土吸水性能测试标准(ASTM C1585—13),先将 100 mm³水泥试样在烘箱烘干至恒重,然后用铝箔胶带密封四周,保持底面浸入水中 5 mm,最后测试其浸水底面 72 h 内不同节点的吸水量。

2 正交试验设计与优化

2.1 正交试验方案

在前期试验测试的基础上,本试验以 DTES、

NS、PCE 为主要因素,水灰比取 0.4,各因素水平为取代水泥的质量分数。为方便讨论,本文将质量分数与掺入材料一同进行简写,如将 NS 质量分数为 1.00% 的水泥试样简写为 1.00%NS,其他简写类似。正交试验设计因子水平如表 4 所示。

表 4 正交因子水平表

Table 4 Orthogonal factor levels				%
水平	DTES 质量 分数(A)	NS 质量 分数(B)	PCE 质量 分数(C)	
水平 1	1.00	0.60	0.20	
水平 2	3.00	1.20	0.25	
水平 3	5.00	1.80	0.30	

2.2 正交试验结果

本课题组为确定各因素对水泥基材料影响的主次,以水接触角、流动度和抗压强度为评判指标,研究分析并确定各因素最优水平。表 5 为正交试验方案的测试结果。表 5 中的试验结果经过分析整理,可以得到表 6。表 6 中的 K_1 、 K_2 、 K_3 为任一因素取同一水平所得试验结果的平均值, R 为极差。

表 5 正交试验结果

Table 5 Orthogonal test results

方案 编号	DTES 质量 分数(A)/%	NS 质量 分数(B)/%	PCE 质量 分数(C)/%	水接触 角/(°)	流动度/ mm	3 d 抗压 强度/MPa	28 d 抗压 强度/MPa
0	0.00	0.00	0.00	41.50	184	16.9	37.8
1	1.00	0.60	0.20	132.48	200	17.6	33.1
2	1.00	1.20	0.25	138.43	197	19.0	38.8
3	1.00	1.80	0.30	134.38	175	21.6	41.3
4	3.00	0.60	0.25	135.93	228	15.4	32.9
5	3.00	1.20	0.30	147.80	213	17.5	34.1
6	3.00	1.80	0.20	152.10	132	19.3	36.8
7	5.00	0.60	0.30	142.99	241	10.1	24.1
8	5.00	1.20	0.20	150.10	174	12.8	27.0
9	5.00	1.80	0.25	154.61	156	16.1	28.7

表 6 正交试验结果分析表

Table 6 Analysis of orthogonal test results

项 目	统计参数	A	B	C	按影响程度 从大到小排序	优选组合
水接触角/(°)	K_1	135.10	137.13	144.89	A、B、C	A3B3C1
	K_2	145.28	145.44	142.99		
	K_3	149.23	147.03	141.72		
	R	14.13	9.90	3.17		

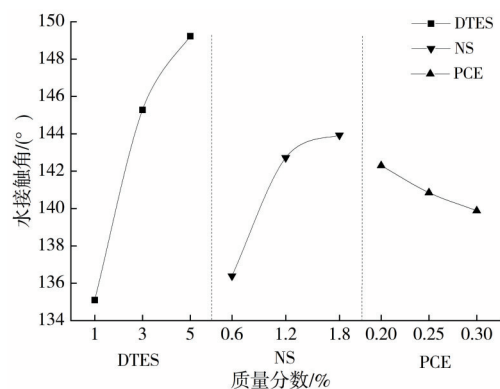
表6 (续)

Table 6 (Continued)

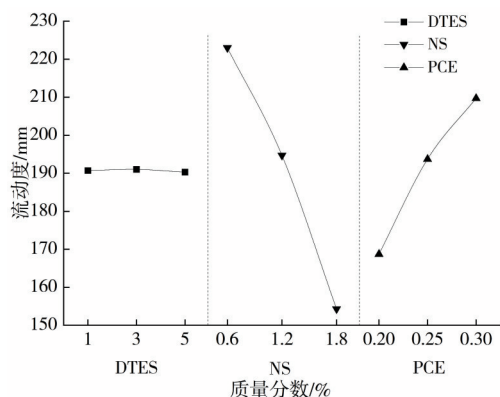
项 目	统计参数	A	B	C	按影响程度 从大到小排序	优选组合
流动度/mm	K_1	190.70	223.00	168.70	B、C、A	A2B1C3
	K_2	191.00	194.70	193.70		
	K_3	190.30	154.30	209.70		
	R	0.30	68.70	41.00		
3 d 抗压强度/MPa	K_1	19.40	14.40	16.60	A、B、C	A1B3C2
	K_2	17.40	16.40	16.80		
	K_3	13.00	19.00	16.40		
	R	6.40	4.60	0.40		
28 d 抗压强度/MPa	K_1	37.70	30.00	32.30	A、B、C	A1B3C2
	K_2	34.60	33.30	33.50		
	K_3	26.60	35.60	33.20		
	R	11.10	5.60	1.20		

2.3 改性材料配比优化

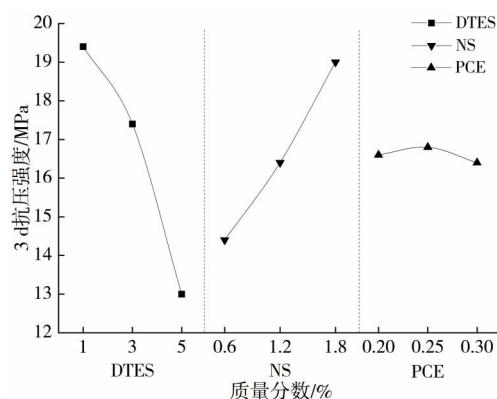
通过比较 K_1 、 K_2 、 K_3 ,并以 R 值大小对不同指标下各因素的影响程度进行排序,即可确定表6中的几组最优组合方案。为更好地反映各因素影响效果,优选各掺入材料最佳配比,可使用图形直观分析各因素水平对各指标的影响,如图1所示。



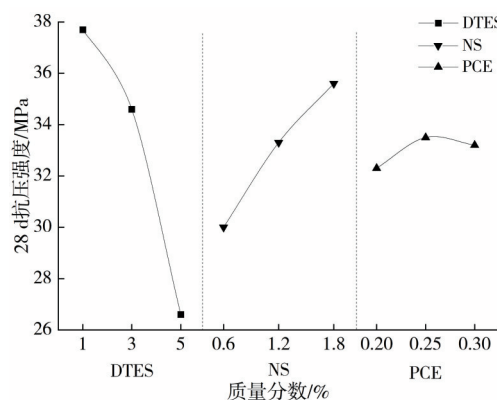
(a) 各因素对水接触角的影响



(b) 各因素对流动性的影响



(c) 各因素对3 d抗压强度的影响



(d) 各因素对28 d抗压强度的影响

图1 各因素水平变化对各指标的影响规律

Fig. 1 Impact of changes in levels of each factor on each index

1) DTES的掺量对各指标的影响

由图1可知,DTES的掺量对水接触角(CA)与抗压强度的极差均为最大,表明其对这两个指标的影响最大,而对极差最小的流动性几乎没有影

响。随着DTES质量掺量增加,DTES对CA的提高作用越明显,材料抗压强度随之降低,当DTES的质量分数取5.00%时,CA最优,抗压强度最小,这说明DTES作为疏水剂可大大降低水泥基材料表面能,但会对强度产生不利影响。水泥基材料抗压强度直接影响其结构耐久性,因此应首要保证试样强度。DTES的质量分数在取1.00%时,对抗压强度的负面影响最小,且从1.00%上升到3.00%的过程中,抗压强度变化相对较小、CA提升明显,因此综合考虑CA与抗压强度指标,DTES的质量分数取3.00%为最佳。

2) NS的掺量对各指标的影响

从图1看出,NS的掺量在各项指标的极差都比较大,表明其对各项性能的贡献率均很大。随着NS掺量增加,CA与抗压强度指标都呈现不断增大的趋势,但流动性呈现不断下降的趋势,这可能与NS填充水泥基材料微孔隙有关。孔隙密实度的增大提高了早期抗压强度和黏结强度,但引起水泥浆流动性下降。NS在质量分数为1.80%时,可以在最大程度上增大试样的CA与抗压强度。考虑到NS可以改善对流动性的负面作用,遵循CA与抗压承载能力最大原则,NS的质量分数取1.80%为最佳。

3) PCE的掺量对各指标的影响

由图1看出,PCE的掺量在流动性指标的极差比较大。水泥浆流动性随着PCE掺量增加而逐渐提高,说明掺入PCE可以明显改善NS引起的水泥浆流动性损失。随着PCE掺量增加,早期与后期抗压强度均呈现先升高后降低的趋势,CA呈下降趋势,这表明适量加入PCE可以提高NS分散性,增强水泥浆的流动性,进而增大水泥基材料的抗压强度。考虑满足流动性要求与提高抗压强度,PCE的质量分数取0.25%为最佳。

依据正交试验综合分析可得,疏水改性水泥基材料的最佳组合为A2B3C2,即DTES、NS和PCE的质量分数分别为3.00%、1.80%和0.25%。经试验检测,最佳材料配比下的改性水泥净浆流动度达168 mm,且改性水泥净浆的和易性能良好。

3 性能测试结果与分析

为研究DTES、NS对水泥的单因素、双因素作

用的不同影响,在固定PCE的质量分数为0.25%下,分别采用DTES(1.00%、3.00%)与NS(0.60%、1.80%)的单掺与复掺制备水泥试样,通过抗压、抗折强度试验与水泥水化热测试深入研究改性材料的掺入对水泥力学性能与水化过程的影响,并通过CA测试与毛细吸水试验探究改性水泥基材料的疏水效果。

3.1 力学性能

强度发展是反应水泥基材料力学性能的重要指标,对强度的负面影响往往限制了其在工程中的实际使用。本文采用河北三字试验机有限公司生产的YAW-330D型号微机控制压力试验机分别对养护龄期为3 d、28 d的水泥试样进行强度试验。各龄期不同水泥试样抗压强度与抗折强度测试结果如图2~3所示。

3.1.1 抗压强度

由图2可知,随着NS掺量逐渐增加,水泥试样3 d与28 d抗压强度均逐步增大。抗压强度越大,说明试样受压承载能力越好。1.80%NS试样的强度最大,其3 d与28 d抗压强度较普通水泥试样的分别提高34%与17%,这说明了NS对早期抗压强度的增强效果非常显著,也证明了超细NS颗粒的掺入填充了水泥颗粒之间的间隙,提高了水泥浆体密实度及水泥试样初期抗压强度。相反,单掺DTES试样的3 d与28 d抗压强度均随着掺量增加而不断降低,3.00%DTES试样的3 d与28 d抗压强度较普通试样的分别降低了27%和30%,这可能是DTES水解产生的硅羟基在水泥颗粒表面反应

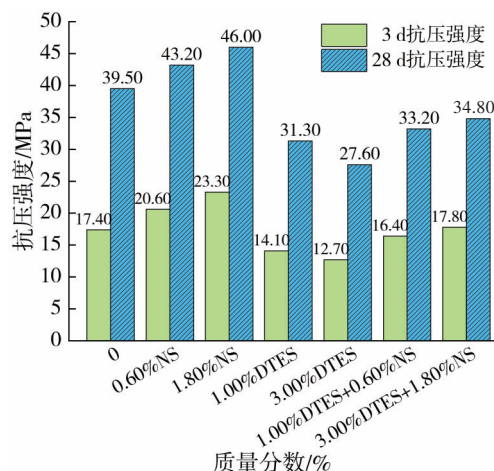


图2 各龄期抗压强度

Fig. 2 Compressive strength at different ages

后形成的疏水膜抑制了界面处水分的交换传输^[18],从而导致水泥抗压强度降低。而随着NS与DTES的共同掺入,试样早期与后期抗压强度相较于单掺DTES的均有明显提高,3.00%DTES与1.80%NS复掺试样的3 d抗压强度甚至略高于普通水泥试样2%,相应28 d抗压强度较普通试样的只下降12%,这表明DTES的掺入会较大幅度降低水泥试样抗压强度,而低掺量NS可以有效补偿DTES造成的早期抗压强度下降损失,对后期受压承载能力也有提高作用。

3.1.2 抗折强度

由图3可知,NS的掺入导致水泥试样3 d抗折强度略低于普通试样的,而28 d抗折强度随着NS掺量增加而逐渐提高。1.80%NS试样的28 d抗折强度相对最佳,比普通水泥试样的提高9%,这说明NS因部分团聚引起纳米填充效应降低^[19],会吸附部分水分覆盖在水泥颗粒表面,其中絮凝作用导致水泥颗粒间空隙增加,使早期抗折强度下降。而DTES单掺试样的3 d与28 d抗折强度均呈现递减趋势,3.00%DTES试样的抗折强度损失最大,其3 d与28 d抗折强度相较于普通试样的分别下降14%与11%,这可能是DTES在水泥颗粒表面形成的疏水膜阻止水泥颗粒与水的接触,从而影响到水泥抗折强度发展。对于3.00%DTES与1.80%NS复掺的试样,其3 d、28 d抗折强度较普通水泥试样的下降19%、3%,这表明DTES会削弱水泥的抗弯断裂能力,而NS的加入可以改善DTES对试样后期抗折强度的负面作用。

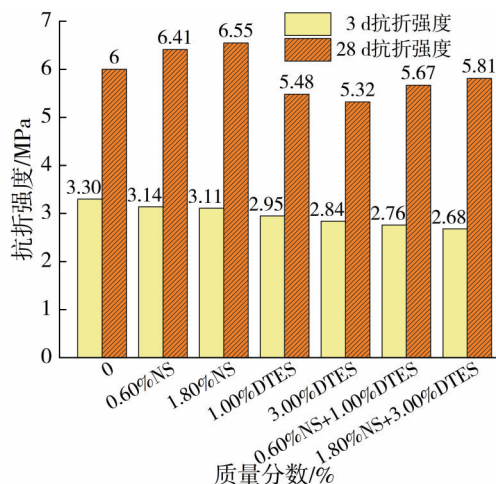


图3 各龄期抗折强度

Fig. 3 Flexural strength at different ages

3.2 水化热

水泥试样强度发展与水泥水化进程密切相关。本课题组采用微量热仪测定热通量与总放热量。本课题组采用DTES与NS两种材料对水泥进行单掺与复掺,其中水化放热过程的热通量与总放热量检测结果如图4~5所示。

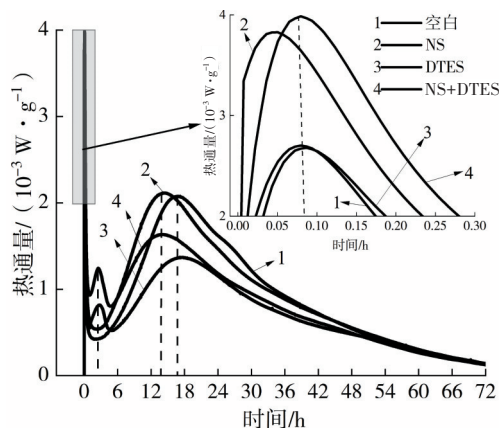


图4 热通量随时间变化曲线

Fig. 4 Variation of heat flux with time

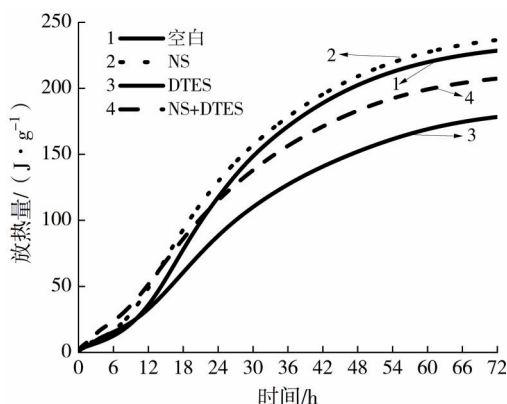


图5 累计放热量随时间变化曲线

Fig. 5 Variation of cumulative heat release with time

由图4~5可以看出,DTES的掺入使较低放热峰提前产生并推迟了诱导期,但没有延缓水化过程,只是降低热释放峰的高度和放热总量。这可能是DTES因自身缩聚而产生放热反应^[20],从而出现较低放热峰,但同时消耗了水泥颗粒表面位点,故产生延迟效应。仅加入NS时,放热峰向左移明显,放热峰高度增加,早期水化放热速率显著加快,诱导期缩短,总放热量增大,水化程度更彻底。这归因于NS增加反应位点及其在成核中的重要作用^[21],即NS颗粒增加了比表面积,快速吸附水化产生的 Ca^{2+} 与 $-\text{OH}$,并通过二次反应结合在一

起形成水化硅酸钙凝胶,减少水和离子的迁移,从而缩短了诱导期。与单掺 DTES 相比,DTES 和 NS 共同作用下的水化放热速率加快,诱导期缩短,水化放热峰峰值与总放热量的增加。这说明其水泥水化程度得到提高,但放热峰高度与程度仍低于普通水泥试样的。因此,水化过程的现象可以与抗压、抗折强度结果相互验证,水泥试样的强度发展基本取决于水泥颗粒与水混合后的水化过程,而 NS 的加入可以提高水化速率,加速水化过程,提高水化程度,有利于早期强度的提升。

3.3 疏水性能

3.3.1 表面润湿状态

润湿性是表征水泥基材料耐水性的关键特性。本研究检测了不同掺量下的 CA,其结果与液滴光学影像如图 6~7 所示。

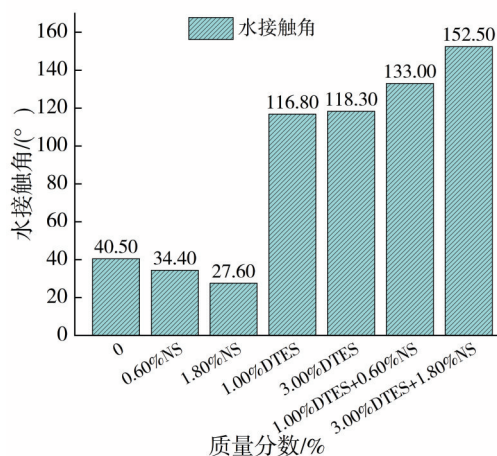
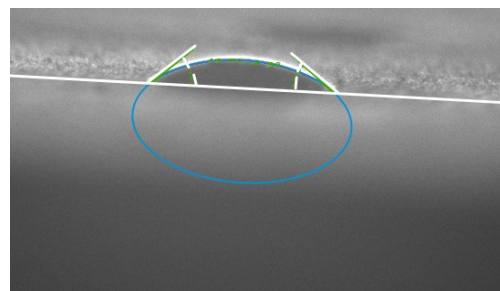


图6 水接触角测试结果

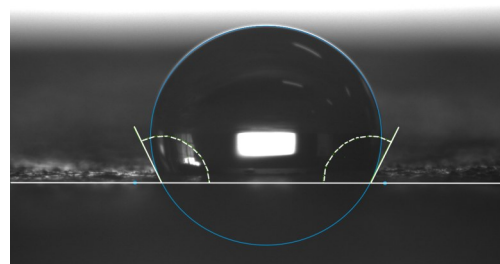
Fig. 6 Water contact angle test results

由图 6 可知,1.00%DTES 试样的 CA 从普通水泥试样的 40.50° 提高到 116.80° ,试样表面由亲水状态 ($CA < 90.00^\circ$) 转变为疏水状态 ($90.00^\circ < CA < 150.00^\circ$),但增加 DTES 掺量并不能继续增大 CA。对 NS 的掺杂影响要分开考虑,0.60%NS 试样的 CA 下降至 34.40° ,并随着掺量增加而不断下降,这说明在亲水性的水泥中,单掺 NS 会使水泥基材料更加亲水;0.60%NS 与 1.00%DTES 复掺的水泥试样,相比于单掺 1.00%DTES,其 CA 从 116.80° 提高到 133.00° ;1.80%NS 与 3.00%DTES 复掺的水泥试样的 CA 进一步增大到 152.50° ,SA 为 7.10° ,此时水滴更容易从表面滚落,达到超疏水状态 ($CA > 150.00^\circ$ 、 $SA < 10.00^\circ$)。

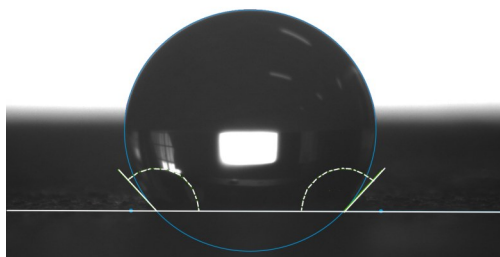
从图 7 的光学影像图可以清晰地看到不同组水泥试样的表面润湿情况。



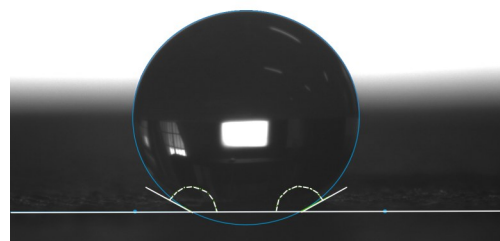
(a) 0%DTES+0%NS ($CA=40.50^\circ$)



(b) 1.00%DTES+0%NS ($CA=116.80^\circ$)



(c) 1.00%DTES+0.60%NS ($CA=133.00^\circ$)



(d) 3.00%DTES+1.80%NS ($CA=152.50^\circ$)

图7 水接触角(CA)光学影像图

Fig. 7 Optical image of water contact angle

本课题组根据“二元协同作用”理论^[11]分析改性水泥基材料超疏水表面的形成原因:一方面,DTES 水解产生硅羟基,在水泥表面和孔隙壁面发生羟基脱水缩合,实现了对水泥的疏水化处理,同时可有效降低水泥基材料表面能;另一方面,NS 与水化产物反应细化晶粒形成了更规律的微观形

态,并同DTES自缩合的大分子网状聚合物一起析出,可增加水泥基材料表面微纳米尺度的粗糙度。因此,低表面能与微观粗糙结构的协同作用改善了水泥基材料的润湿特性,并形成了超疏水表面。

3.3.2 毛细吸水系数

在吸水初期,水经毛细管孔进入水泥试样内部。通过试样质量增加量(g)与浸水接触面积(cm^2)来计算单位面积毛细吸水量,并根据时间开方定律^[22]计算前12 h内快速吸水阶段的毛细吸水系数,如式(1)所示:

$$\Delta W = K \sqrt{t} \quad (1)$$

式中: ΔW 为试样在 t 时间内的单位面积毛细吸水量, g/cm^2 ; K 为毛细吸水系数, $g/cm^2/h^{1/2}$; t 为试样毛细吸水时间, h 。

本课题组采用毛细吸水试验对水泥试样进行抗水渗透性能测试。不同掺量下的单位面积毛细吸水量随时间变化曲线与毛细吸水系数如图8~9所示。

由图8可知,单掺NS的水泥试样前12 h吸水量低于普通水泥试样的,之后的累计吸水量迅速增加,直至接近普通试样的。这可能是NS在初期将松散的水化硅酸钙凝胶改善为致密网状结构^[23],延长了毛细管控制的快速吸水期,但试样表面CA较小,依旧表现为亲水状态,导致水分不断渗入。单掺DTES水泥试样初期吸水量很低,其累计吸水量随着时间推移而缓慢增加,1.00%、3.00%DTES试样的72 h累计吸水量比普通水泥试样的分别下降43%、47%。而两种材料复掺试样的吸水量在72 h内始终保持非常低的水平,0.60%NS与1.00%DTES复掺试样、1.80%NS与

3.00%DTES复掺试样的72 h累计吸水量比普通试样的分别降低79%、88%。由此可见,毛细吸水试验结果完全符合试样表面润湿状态,且CA越大,毛细吸水量越低。

从图9看出,NS与DTES的掺入均可有效减小水泥试样前12 h快速吸水期的毛细吸水系数。单掺0.60%NS、1.80%NS、1.00%DTES与3.00%DTES的水泥试样的毛细吸水系数比普通水泥试样的分别下降23%、27%、48%与52%;在1.80%NS与3.00%DTES复掺情况下,试样毛细吸水系数进一步大幅度下降,较普通水泥试样的下降92%。试验结果表明,在NS的致密性与DTES的疏水性共同作用下,水分传输到超疏水改性水泥基材料的内部非常缓慢,此时的毛细吸水系数极小,这表明此时的抗水渗透性能良好。

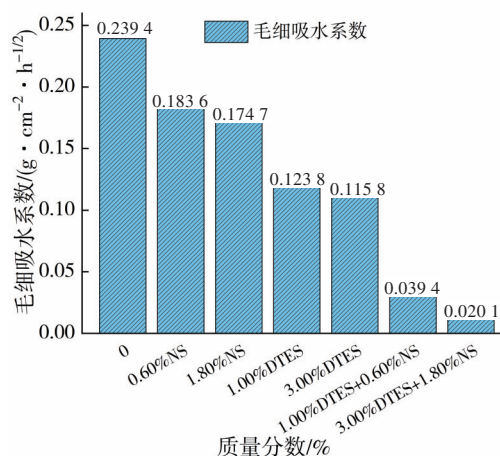


图9 毛细吸水系数

Fig. 9 Capillary water absorption coefficient

4 讨论

本文使用改性材料对水泥基材料进行整体超疏水改性,探究改性材料对相关水化过程、力学性能与疏水性能的不同作用,采用正交试验方法研究改性材料的最优配比,并对不同质量掺量的改性水泥试样进行了试验分析。

1) 考虑单因素与各因素交互作用对水泥基本性能的影响,对正交试验测试结果通过极差分析结合直观图确定改性材料的最佳质量配比。其中,DTES可以显著提高水泥基材料表面的CA;NS可以弥补DTES在改性过程中引起的抗压强度损

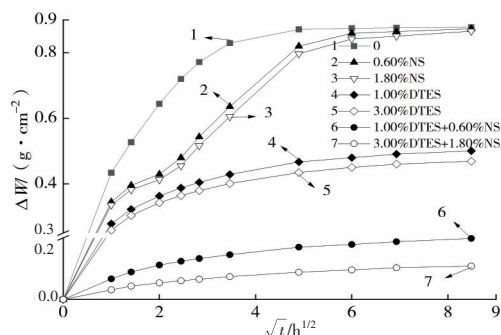


图8 单位面积毛细吸水量随时间变化曲线

Fig. 8 Variation of capillary water absorption per unit area with time

失,其微纳米特性可以增大表面粗糙度,有利于进一步增大CA;PCE可以增强NS在水泥中的分散能力,同时有效改善NS对流动性的负面影响;在最佳材料配比下,水泥浆流动性良好。

2) DTES与NS复掺的水泥试样的早期抗压强度优于普通水泥试样的,后期抗压强度略低于普通试样的。其原因在于,虽然DTES在水泥颗粒表面的吸附能抑制水化产物的成核和沉淀^[24],但是NS因其高火山灰活性与显著的晶核作用^[25-27],能在水泥水化初期提供更多成核位点,并且与水化产物反应加速形成水化硅酸钙凝胶,能够大大提高水泥初期抗压强度,完全弥补DTES前期造成的抗压强度损失。

3) DTES与NS两种改性材料的相互作用对水泥试样的早期抗折强度造成一定不利影响,但相应的后期抗折强度接近于普通水泥试样的。分析其原因,可能是DTES在水泥颗粒周围缩聚形成膜,削弱了界面作用,阻碍水和 Ca^{2+} 的扩散;同时,NS的分散提供了更多的活性位点,降低了DTES的延迟效应,且NS随着水化进程促进更多较高强度水化硅酸钙的形成,对提高水泥试样的后期抗折强度起到关键作用。

4) 在DTES与NS两种改性材料的共同作用下,试样表面具有极大的CA,形成超疏水表面,整体毛细吸水系数非常小。分析其原因,一部分是DTES在试样外表面与内孔隙形成疏水膜,有效抵挡外部水分的侵入,抑制内部水分的扩散;另一部分在于超细NS填充水泥基材料微孔隙,在水泥基材料表面和孔隙壁面与DTES一同析出并形成规律的微纳米级粗糙结构,这大大减小了表面液滴附着力而不会被水充满,使试样始终保持在极少的毛细吸水量状态。

5 结论

本文通过纳米二氧化硅(NS)与十二烷基三甲氧基硅烷(DTES)复掺的方式制备了超疏水改性水泥净浆,并研究了NS与DTES的质量掺量对水泥基材料的和易性、力学性能和疏水性能等性能的影响。主要结论如下:

1) DTES的掺入可以显著提高水泥净浆的表

面水接触角(CA),大大减小水泥基材料的整体毛细吸水率,但力学性能降低;掺入适量的NS有利于促进水泥水化,提高水泥净浆力学性能,但流动性降低;聚羧酸高效减水剂(PCE)可以增强NS在水泥中的分散能力,同时有效改善NS对流动性的负面影响。

2) 3.00%DTES、1.80%NS与0.25%PCE三者复合制备的改性材料使水泥基材料表面润湿特性从亲水性转变为超疏水状态,且水泥表面具备优异的抗水渗透性能。

3) 本研究为开展水泥基材料整体疏水性改性研究提供了参考。本课题组在后续工作中将进一步探索改性材料掺量对微观结构与耐久性的影响,探究超疏水作用机理,从而更准确地认识整体超疏水改性水泥基材料的特性。

[参考文献]

- [1] YAO H, XIE Z L, HUANG C H, et al. Recent progress of hydrophobic cement-based materials: preparation, characterization and properties [J]. Construction and Building Materials, 2021, 299: 124255. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124255.
- [2] 王冬丽, 杨策, 潘慧敏, 等. 水泥基材料孔结构与吸水性能关系研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(5): 1420-1428, 1440. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.05.002. WANG Dongli, YANG Ce, PAN Huimin, et al. Research progress on relationship between pore structure and water absorption performance of cement-based materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(5): 1420-1428, 1440. DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.05.002.
- [3] FU Q, ZHAO X, ZHANG Z R, et al. Effects of nanosilica on microstructure and durability of cement-based materials [J]. Powder Technology, 2022, 404: 117447. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117447.
- [4] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction [J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1): 1-108. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [5] 田雷, 邱流潮. (超)疏水水泥基材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(19): 19070-19080. DOI: 10.11896/cldb.20070002. TIAN Lei, QIU Liuchao. Progress of (super) hydrophobic cement-based materials [J]. Materials Reports, 2021, 35(19): 19070-19080. DOI: 10.11896/cldb.20070002.

- [6] MUZENSKI S, FLORES-VIVIAN I, SOBOLEV K. Durability of superhydrophobic engineered cementitious composites[J]. Construction and Building Materials, 2015, 81: 291-297. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.014.
- [7] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8. DOI: 10.1007/s004250050096.
- [8] FLORES-VIVIAN I, HEJAZI V, KOZHUKHOVA M I, et al. Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(24): 13284-13294. DOI: 10.1021/am404272v.
- [9] HUSNI H, NAZARI M R, YEE H M, et al. Superhydrophobic rice husk ash coating on concrete[J]. Construction and Building Materials, 2017, 144: 385-391. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.078.
- [10] MORA E, GONZÁLEZ G, ROMERO P, et al. Control of water absorption in concrete materials by modification with hybrid hydrophobic silica particles[J]. Construction and Building Materials, 2019, 221: 210-218. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.086.
- [11] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258-1264. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-6613.2003.12.002.
- JIANG Lei. Nanostructured materials with superhydrophobic surface: from nature to biomimesis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(12): 1258-1264. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-6613.2003.12.002.
- [12] 高英力, 李学坤, 代凯明, 等. 超疏水仿生水泥混凝土路面防覆冰技术及效能评价[J]. 材料导报, 2017, 31(14): 132-137. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.014.028.
- GAO Yingli, LI Xuekun, DAI Kaiming, et al. Anti-icing technology and effectiveness evaluation of superhydrophobic bionic cement concrete pavement[J]. Materials Review, 2017, 31(14): 132-137. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.014.028.
- [13] 张娟. 外涂和内掺有机硅对水泥砂浆的性能影响研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2015.
- ZHANG Juan. Study on the performance of the outer coating and incorporation organic silicone of cement mortar[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2015.
- [14] QU Z Y, YU Q L. Synthesizing super-hydrophobic ground granulated blast furnace slag to enhance the transport property of lightweight aggregate concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 191: 176-186. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.018.
- [15] 韩正金. 高强度超疏水混凝土制备及其性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- HAN Zhengjin. Preparation and properties of high strength super-hydrophobic concrete[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [16] RAMACHANDRAN R, KOZHUKHOVA M, SOBOLEV K, et al. Anti-icing superhydrophobic surfaces: controlling entropic molecular interactions to design novel icephobic concrete[J]. Entropy, 2016, 18(4): 132. DOI: 10.3390/e18040132.
- [17] 陈瑜, 彭香明. 掺普通硅粉和纳米SiO₂水泥净浆化学收缩试验[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2016, 13(3): 1-5, 24. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2016.03.001.
- CHEN Yu, PENG Xiangming. Experimental research on chemical shrinkage of cement paste with Silica Fume and Nano-SiO₂ added[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2016, 13(3): 1-5, 24. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2016.03.001.
- [18] 喻建伟, 张朝阳, 孔祥明, 等. 内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 372-380. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20200303.
- YU Jianwei, ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming, et al. Influence of silane emulsion hydrophobic agent on concrete properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(2): 372-380. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20200303.
- [19] LIU H B, LI Q Y, NI S Y, et al. Effect of nano-silica dispersed at different temperatures on the properties of cement-based materials[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 46: 103750. DOI: 10.1016/j.job.2021.103750.
- [20] CHEN B M, SHAO H Y, LI B, et al. Influence of silane on hydration characteristics and mechanical properties of cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 113: 103743. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103743.
- [21] 张秀芝, 刘明乐, 杜笑寒, 等. 纳米SiO₂与粉煤灰协同改性水泥基材料性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(24): 50-55, 62. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.011.
- ZHANG Xiuzhi, LIU Mingle, DU Xiaohan, et al. Synergistic effect of nano silica and fly ash on the cement-based materials[J]. Materials Review, 2017, 31(24): 50-55, 62. DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.011.
- [22] 鲍玖文, 胡文文, 张鹏, 等. 有机硅憎水剂对混凝土强度与毛细吸水性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1644-1652. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20200283.

- BAO Jiuwen, HU Wenwen, ZHANG Peng, et al. Effect of organic silicon hydrophobic agent on strength and capillary absorption of concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(10): 1644-1652. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20200283.
- [23] 胡红波, 罗震宇, 邱祥, 等. 不同纳米材料对水泥浆液基本性能的影响[J]. 交通科学与工程, 2020, 36(4): 36-42. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2020.04.006.
- HU Hongbo, LUO Zhenyu, QIU Xiang, et al. Effect of different nano-materials on the basic properties of cement slurry [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2020, 36(4): 36-42. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2020.04.006.
- [24] FENG H J, LE H T N, WANG S S, et al. Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars[J]. Construction and Building Materials, 2016, 129: 48-60. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.004.
- [25] HOU P K, QIAN J S, CHENG X, et al. Effects of the pozzolanic reactivity of nano SiO_2 on cement-based materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55: 250-258. DOI: 10.1016/j.cemconcomp. 2014.09.014.
- [26] 周志刚, 李振威, 陶正文, 等. 胶粉纤维改性水泥稳定碎石抗裂性能研究[J]. 交通科学与工程, 2024, 40(2): 28-37. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023040120240466.
- ZHOU Zhigang, LI Zhenwei, TAO Zhengwen, et al. Study on the crack resistance of cement stabilized macadam modified by rubber powder fiber[J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2024, 40(2): 28-37. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023040120240466.
- [27] 熊钱华. 超高韧性水泥基复合材料耐久性能研究[J]. 公路与汽运, 2021, 37(1), 54-58.
- XIONG Qianhua. Study on durability of ultra-high toughness cement-based composites [J]. Highways & Automotive Applications, 2021, 37(1), 54-58.

(责任编辑:彭三军;校对:刘平)

(上接第175页)

- Development of 10 kV 4H-SiC JBS diode with FGR termination[J]. Journal of Semiconductors, 2014, 35(7): 074005. DOI: 10.1088/1674-4926/35/7/074005.
- [19] REN N, WANG J, SHENG K. Design and experimental study of 4H-SiC trench junction barrier Schottky diodes [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2014, 61(7): 2459-2465. DOI: 10.1109/TED.2014.2320979.
- [20] DOU W T, SONG Q W, YUAN H, et al. Design and fabrication of high performance 4H-SiC TJBS diodes [J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 533: 125421. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125421.
- [21] KONSTANTINOV A O, WAHAB Q, NORDELL N, et al. Ionization rates and critical fields in 4H silicon carbide [J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(1): 90-92. DOI: 10.1063/1.119478.
- [22] 袁昊. 高性能4H-SiC SBD/JBS器件设计及实验研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2017.
- YUAN Hao. Design and experimental study of high performance 4H-SiC SBD/JBS device [D]. Xi'an: Xidian University, 2017.
- [23] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学[M]. 第8版. 北京: 电子工业出版社, 2023: 52-77.
- LIU Enke, ZHU Bingsheng, LUO Jinsheng. Semiconductor physics[M]. 8th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2023: 52-77.

(责任编辑:彭三军;校对:毛娜)