第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.05.20190486

硅烷浸渍水泥基材料水蒸气脱吸附性能与有机物含量的表征

景 炜[1]，杨 睿[2]，李克非[1]

(1. 清华大学土木工程系，北京 100084；2. 清华大学化学工程系，北京 100084)

摘 要：硅烷浸渍处理是混凝土常用的耐久性防护措施。使用异丁基三乙氧基硅烷浸渍处理水泥基材料，通过裂解-气相色谱-质谱(PGC-MS)表征浸渍于水泥基材料表面硅烷的特征结构与含量，发现其裂解碎片主要成分为异丁基；使用水蒸气等温脱吸附研究硅烷浸渍水泥基材料与水分相互作用特性，发现硅烷浸渍水泥基材料在低湿度区间的等温脱吸附性质没有显著变化，但浸渍处理有效抑制了相对湿度 30%以上孔隙中水蒸气的凝聚和“墨水瓶效应”，同时使 60%以上相对湿度区间的脱吸附速率常数显著增大。硅烷浸渍水泥基材料经历实验室氙灯老化 10 周后硅烷含量并未明显降低，其水蒸气脱吸附特性也未明显改变。

关键词：水泥基材料；硅烷浸渍；裂解-气相色谱-质谱；水蒸气等温脱吸附
中图分类号：TU5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0675–07
网络出版时间：2020–03–06

Characterization for Water Vapor Sorption and Organic Content of Silane-impregnated Cement-Based Materials

JING Wei[1], *YANG Rui*[2], *LI Kefei*[1]
(1. Civil Engineering Department, Tsinghua University, Beijing100084, China;
2. Chemical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing100084, China)

Abstract: Silane impregnation is commonly used as a durability protection measure for concrete. Cement-based materials impregnated with triethoxyisobutylsilane were analyzed by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PGC-MS) to identify the characteristic structure and amount of impregnation. The main component of the pyrolysis fragments is isobutyl. The water vapor sorption isotherm (WVSI) was determined to investigate the interaction between moisture and the impregnated materials. There is no notable difference at a humidity of <30%, the pore condensation (adsorption) and “ink-bottle” effect (desorption) substantially decrease, and the adsorption/desorption rate increases due to the impregnation at a humidity of>60%. The Xenon lamp ageing (10 weeks) after laboratory accelerated ageing process does not change the silane content and the WVSI characteristics.

Keywords: cement-based materials; silane impregnation; pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry; water vaporsorption/desorption isotherm

表面憎水处理可用于水泥基材料的耐久性防护，其中硅烷类材料应用最广泛。硅烷涂刷在水泥基材料表面后，会渗入孔隙内部、发生水解，与孔隙表面发生缩合反应。硅烷的烷基使得水泥基材料表面及内部孔隙具有憎水性，这一过程被称为硅烷浸渍处理[1–2]。硅烷浸渍处理能够有效阻碍液态水进入孔隙，从而隔离外部水溶性侵蚀介质的侵入。目前工程主要使用异丁(辛)基三乙氧基等几种硅烷对水泥基材料进行浸渍处理[2]。与孔隙表面结合的硅烷在光氧、温度以及水分作用下可能会发生老化[3]，因此硅烷浸渍对水泥基材料的憎水保护有一定期限，一般认为在 20 a 左右[4]。硅烷浸渍保护期限的定量确定，对混凝土耐久性研究有重要意义[2]。定量表征硅烷材料与孔隙表面的结合状态以及浸渍材

收稿日期：2019–07–09。　修订日期：2019–09–29。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0309904)；浙江省交通厅交通工程建设科研计划项目(2018035)。
第一作者：景 炜(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：李克非(1972—)，男，博士，教授。

Receive d date: 2019–07–09.　**Revised date:** 2019–09–29.
First author: JING Wei (1996–), male, Master candidate.
E-mail: 787863941@qq.com
Correspondent author: LI Kefei (1972–), male, Ph.D., Professor.
Email: likefei@tsinghua.edu.cn

料在孔隙层次上的物理性质是相关研究的基础问题，也是研究孔隙表面硅烷浸渍憎水长期效果的出发点[2]。目前文献对硅烷浸渍水泥基材料表征的化学方法，主要使用红外光谱识别浸渍材料的特征化学键[5–6]以及特征成分[7]；宏观表征包括接触角、吸水率以及离子渗透性的测试[8–12]。但是，孔隙表面硅烷材料(有机物)的含量以及与外界水分的相互作用的定量表征并没有解决。

本工作中使用异丁基三乙氧基硅烷对普通硅酸盐水泥的硬化水泥浆体进行浸渍，使用裂解气相色谱-质谱联用分析(PGC-MS)识别浸渍后水泥基材料含有的有机物官能团种类、定量表征其有机物含量；使用水蒸气等温脱吸附测试来研究浸渍水泥基材料孔隙表面与水分的相互作用；进一步对浸渍水泥基材料进行光氧老化实验，使用上述方法对老化效果进行定量分析。

1 实验

1.1 硅烷浸渍水泥基材料

采用硬化水泥浆作为硅烷浸渍基体材料，胶凝材料采用金隅 PO42.5 水泥，水灰比为 0.5，采用羧甲基纤维素增稠，用量为 5.5 g/L。先将水泥在搅拌锅中干搅 2 min，然后加水、搅拌，同时加入增稠剂，搅拌时间约 10 min，之后将浆体倒入 40 mm×40 mm×160 mm 模具，将模具用保鲜膜覆盖，在 20 ℃恒温室中养护 1 d，拆模，将试样放入水中继续养护至 90 d 龄期。浸渍硅烷材料为纯度 97%以上的异丁基三乙氧基硅烷(triethoxyisobutylsilane，分子式为 $C_4H_9Si(C_2H_5O)_3$)，外观为无色透明液体，在阴凉条件下密封保存。

将净浆试件从养护室中取出后在 60 ℃烘箱中烘 5 d，取出后对表面进行打磨去除表面油渍，将试件用粉碎机磨粉，过筛后保留粒径 0.1~0.2 mm 之间的颗粒，与硅烷按质量比 2:1 混合，在 20 ℃和 60%相对湿度环境中放置 4 d，之后放入 60 ℃烘箱中放置 4 d 去除未反应硅烷。将浸渍粉末和未浸渍粉末装入滤纸筒，用索氏抽提器抽提 4 h，取出在 60 ℃烘箱中放置 12 h，获得的粉末样品用于氙灯老化、色谱分析和等温脱吸附实验。

1.2 测试

(1) 氙灯老化

使用氙灯作为光氧老化光源，氙灯的光谱分布与自然光极为接近[13]。采用 Q-SUN-XE-3 氙灯老化箱，所用光强为 0.35 W/(m^2·nm)@340 nm，黑体温度为 60 ℃，老化箱温度为 40 ℃，老化过程不喷淋，相对湿度维持在 5%以下。浸渍粉末与未浸渍粉末各取 3 g 分别在底部边长 56 mm 的加盖石英玻璃盒中铺平，厚度约为 2 mm，放入氙灯老化箱中，每两周从粉末中取一组样品进行分析。

(2) 气相色谱-质谱

使用 GCMS-QP2010SE 型气相色谱-质谱联用仪，采用 EGA/PY-3030D 型管炉裂解器，数据处理系统为 LABSOLUTIONS GCMSSOLUSTION RELEASE1.02。其中，色谱测试进样口温度为 280 ℃，采用 Ultra alloy-5×30 m×0.25 mm 毛细管柱，载气为氦气；质谱测试的离子源为 EI (electronic impact)；电压为 70 eV，扫描范围为 amu (atomic mass unit) 33~600，裂解器裂解温度为 600 ℃、裂解时间 30 s。粉样称重放入进样口，样品量为 2~3 mg，然后有机物在高温作用下裂解挥发，被氦气流送入毛细色谱柱分离，在末端按照信号强度进行物质识别和定量。

(3) 水蒸气等温脱吸附

在一定温度和相对湿度的环境中，孔隙材料会与环境进行水分交换直至孔隙中水蒸气分压与环境达到平衡，这一过程被称为材料的水蒸气等温脱吸附过程[14]。吸附的物理大致可分为 3 个阶段：单分子层吸附、多分子层吸附以及孔隙凝聚。水泥基材料在进行等温吸附与脱附循环还会发生滞回现象[15]：对应同一相对湿度的含水率吸附阶段总是小于脱附阶段。目前文献中用来描述等温脱吸附过程的模型包括 Langmuir、BET 和 GAB 模型[16–17]。水蒸气等温脱吸附也可用来表征材料的比表面积、表面性质、孔隙分布与孔隙率等性质[15,18–19]。

使用 GAB 模型描述水蒸气脱吸附过程：

$$W = W_{\mathrm{m}} \frac{CK \cdot \eta_{\mathrm{RH}}}{(1 - K \cdot \eta_{\mathrm{RH}})[1 + (C-1)K \cdot \eta_{\mathrm{RH}}]} \tag{1}$$

其中：W 为对应相对湿度下的吸附量(g/g)；W_{m} 为单分子层最大吸附量(g/g)；C，K 为多层吸附常数；η_{RH} 为环境相对湿度。研究表明，水泥基材料的等温吸附过程使用 GAB 模型描述更加合适[18]，而其吸附/脱附动力学过程符合类二阶动力学(Pseudo-second order kinetics)模型，即水蒸气吸(脱)附速率与剩余吸(脱)附量平方成正比[20]。动力学模型可表达为，

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{k_1 W_0^2} + \frac{t}{W_0} \tag{2}$$

其中：W_0 为水蒸气最大吸附量(g/g)；W 为吸附量(g/g)；t 为吸附时间(s)；k_1 为速率常数(s^{-1})。

使用 Surface Measurement Systems 动态水蒸气吸附仪进行浸渍和未浸渍样品的水蒸气等温脱吸附测试，该设备通过调整样品舱中氮气和水蒸气的分压来实现指定的相对湿度。研究采用的恒温条件为 25 ℃，脱附/吸附平衡判据为质量相对变化在 0.002%/min 以内。测试 0~90%湿度区间的等温脱吸附过程，湿度变化幅值为 10%。每个粉末样品为 100 mg，脱吸附过程的测试循环设定为 30%→90%→30%→0%→90%→0%，其中 30%→0%相对湿度无 10%的阶梯变化。从测试结果中，选取 0%-90%-0%区间的数据进行浸渍材料和未浸渍材料的等温脱吸附研究。

2　结果与表征

2.1　色谱分析

图 1 为异丁基三乙氧基硅烷浸渍水泥基材料色谱。从图 1 可以看出：1 号峰为 CO_2 的峰，可能源于样品中 $CaCO_3$ 分解，2 号峰对应小分子有机物，为硅烷烷基裂解产生的碎片，通过与质谱对比确定其主要成分为烷基在 C—Si 键处断裂所产生的异丁基碎片，其开始时间为 1.59 min，结束时间为 2.35 min，保留时间为 1.75 min。

图 1 中的峰面积可以反映硅烷的含量。定量计算任一浸渍样品的硅烷含量，需要制作已知硅烷含量(%)的标样。标样制作方法如下：取两个敞口玻璃容器称重，分别装入 2 g(精确至 1 mg)的净浆粉末(空白样品)，样品需要搅拌均匀减少相对误差；其中一个样品加入约 1 g 硅烷并称重，2 个容器放入 60 ℃烘箱至恒重，测量各自重量分别得到空白样品失水余重和浸渍样品失水和硅烷蒸发余重，两者相减得到标准浸渍样品的硅烷含量。

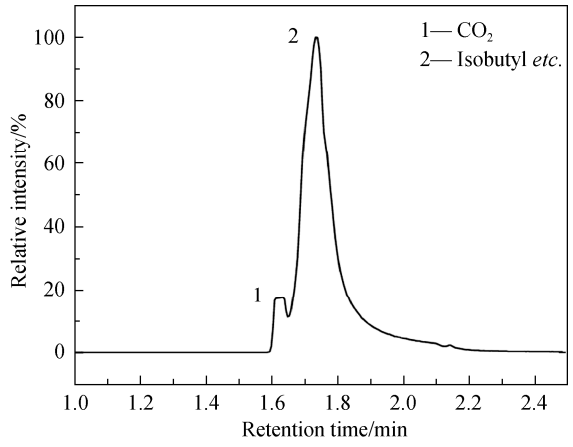


图 1　硅烷浸渍样品色谱

Fig. 1　Chromatogram of silane-impregnated sample

对标准浸渍样品进行色谱测试(3 个平行试样)，计算得到标准浸渍样品的单位质量峰面积，本研究中色谱标样的单位质量峰面积浮动误差为 20%左右。在此基础上，由峰面积计算任一浸渍样品的硅烷含量：

$$w = w_s \frac{m_s}{A_s} \cdot \frac{A}{m} \tag{3}$$

其中：w 为样品硅烷含量(%)；w_s 为标样硅烷含量(%)；A_s 为标样硅烷峰面积；m_s 为标样质量；A 为任一样品硅烷峰面积；m 为任一样品质量。

2.2　老化实验的影响

光氧老化可能导致烷基含量的减少和烷基成分的变化，前者会使得色谱谱线对应峰面积减少，后者可能在色谱谱线中产生新的峰。研究取 0 周、2 周、4 周、6 周、8 周、10 周光氧老化浸渍样品进行气相色谱-质谱分析。色谱分析表明：老化过程中的浸渍样品并未观察到有新的峰出现；老化过程中硅烷含量的变化见图 2，老化过程中硅烷含量有所上升，并未观察到硅烷含量的显著下降。可能的原因是，硅烷材料因为其结构简单对于自然光有一定的耐受性，波长较短的光线(短于 200 nm)才能使之发生光氧老化反应[21]，选取氙灯进行光氧老化实验保证了光谱与自然光在 300~400 nm 波长区间的相似性，使可能发生的反应模式与自然条件一致，然而 10 周的照射时间不足以对硅烷的结构产生显著的老化效果。

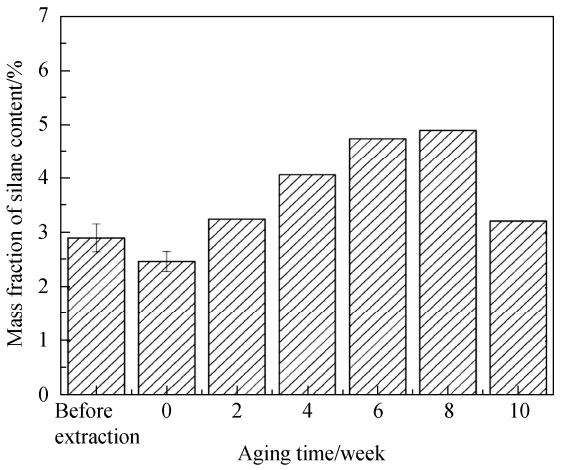


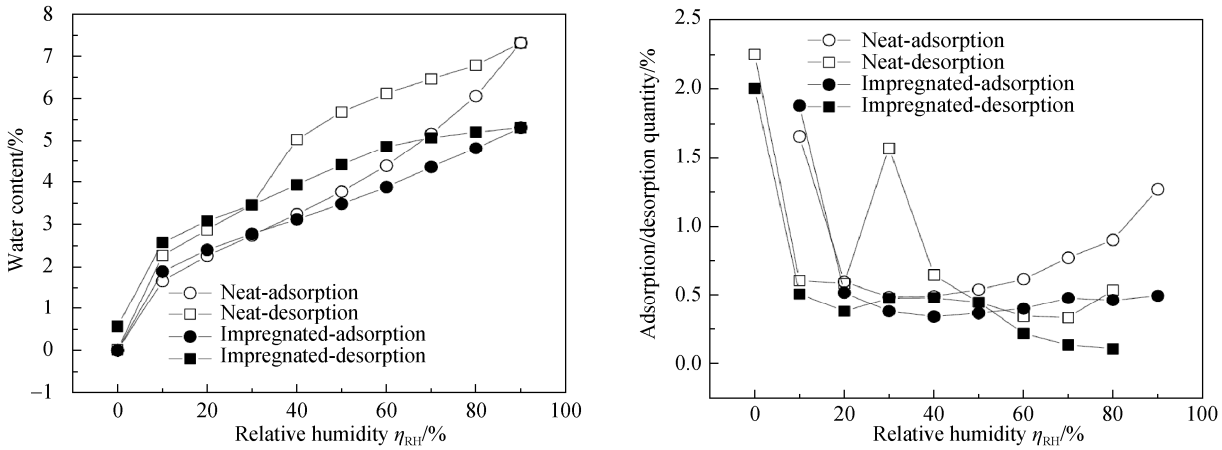
图 2　老化过程中硅烷含量的变化(色谱)

Fig. 2　Changes in silane content during aging (chromatography)

2.3　水蒸气等温脱吸附

2.3.1　脱附与吸附平衡　　图3给出了未浸渍和浸渍样品的脱吸附曲线以及各相对湿度区间的脱吸附量。从等温脱吸附曲线来看，浸渍材料的吸附能力比较未浸渍材料有明显减少，两种情况均存在明显的吸附-脱附滞回，但未浸渍材料更加显著。图3b每个

点横坐标代表平衡相对湿度，纵坐标代表平衡吸附(脱附)量：例如，吸附曲线左起第1个点代表相对湿度0%→10%样品的平衡吸附量，脱附曲线右起第1个点代表相对湿度90%→80%样品的平衡脱附量。



(a) Isothermal adsorption-desorption (b) Interval adsorption-desorption

图 3 未浸渍/浸渍样品水蒸气脱吸附

Fig. 3 Neat/impregnated sample water vapor adsorption-desorption

从图 3b 可以看出：未浸渍样品的吸附曲线第 1 个转变点发生在相对湿度 20%处，相对湿度在 10%~20%阶段吸附量相比于 0~10%阶段明显下降，表明可能发生了单层吸附向多层吸附的模式转变；第 2 个转变点发生在相对湿度 30%处，30%~40%及以后阶段的吸附量开始缓慢增加，表明水蒸气开始在孔隙中发生凝聚。脱附过程中，阶段脱附量在 80%→40%先降后升、在 30%开始急剧增加，这一脱附特征在多个文献中有报道[15, 22–25]。文献[25]将这一现象归咎于孔隙的“墨水瓶”效应。根据弯液面的热力学平衡可导出与具体相对湿度对应的平衡孔隙半径 r_{eq}。

$$r_{eq}=\frac{-2\gamma_{lv}V_l}{RT\eta_{RH}} \tag{4}$$

其中：γ_{lv} 表示水的表面张力(71.97×10^{-3} N/m，25 ℃)；V_l 为液态水的摩尔体积(18×10^{-6} m^3/mol)；R 为理想气体常数[8.314 J/(K·mol^{-1})]；T 为绝对温度(K)。由此式可知，相对湿度为 30%~40%区间对应孔(半)径为 2.4~3.1 nm。水泥基材料存在大量的 3 nm 尺寸的“瓶口”，在相对湿度降至 40%以下时，“瓶口”液态水蒸发并且导致“瓶腹”液态水的大量蒸发，造成 40%~30%脱附量的显著增加；10%→0%区间的较高脱附量对应了孔隙表面单层脱附过程。

水泥基材料在浸渍后，硅烷和材料表面发生了缩合反应，浸渍材料的烷基使孔隙表面具有了憎水特性，从而显著降低了水蒸气的孔隙凝聚程度，这在图 3b 浸渍样品的阶段脱吸附量有明显的反映：吸附曲线没有出现高湿度下吸附量的显著增加，仅在相对湿度 40%后略有所增加，并在 70%之后趋于平稳；阶段脱附曲线则更为显著，浸渍样品曲线在 30%处的没有显著上升，即没有出现“墨水瓶”效应，表明在浸渍样品的吸附过程中基本没有发生水蒸气的孔隙凝聚。在低于 20%时，由于都对应孔隙壁的单层脱吸附过程，浸渍与未浸渍样品的脱吸附没有显著差别。Selander[2]研究了未浸渍和浸渍混凝土材料的等温脱吸附过程，也发现在一定湿度以下二者没有显著差别，而在高湿度区间浸渍混凝土材料水分吸附量明显减少；文献[2]研究还表明，浸渍前样品的相对湿度越高、浸渍与未浸渍样品在吸附曲线上的分叉点对应的相对湿度就越高，原因是高相对湿度下混凝土材料更多大孔径孔隙首先被水分填充，导致硅烷分子无法进入从而浸渍的缩合反应不充分。

样品在相同湿度下脱附与吸附的含水率差值称为脱吸附的滞回量，浸渍和未浸渍材料不同湿度区间的滞回量见图 4。两种情况均存在滞回而且其最大值均位于 50%~60%相对湿度区间，但由于硅烷浸渍对孔隙水分凝聚的有效降低，浸渍材料的滞回量要明显小于未浸渍材料。

2.3.2 脱附与吸附动力学 对吸附过程和脱附过程使用(2)式的二阶动力学模型模拟[18]，得到拟合参数见图 5。图 5 中每个点的横坐标对于吸附过程为吸附平衡的相对湿度，对于脱附过程为脱附开始的相对湿度。参数回归的相关系数 R^2 均在 0.99 左右，表明二阶动力学模型能够较为准确地描述浸渍和未浸渍材料的脱吸附过程。吸附参数 W_0 表示指定湿度区间的平衡吸附量，理论上应与图 3b 的数值相

同；但由于 DVS 的 0.002%/min 质量平衡准则并不能完全保证每个湿度区间的完全平衡，得到的吸附参数 W_0 与图 3b 的吸附量略有差别，但整体规律相同。

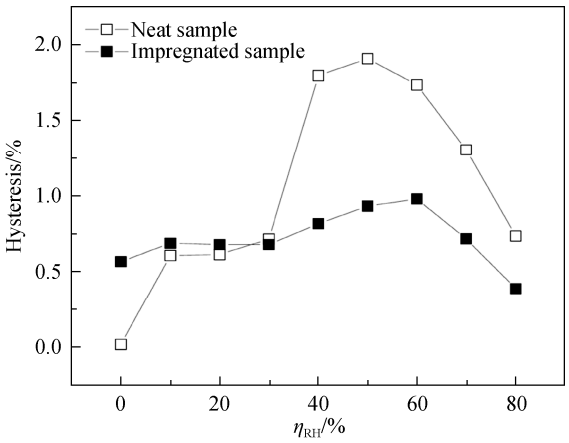
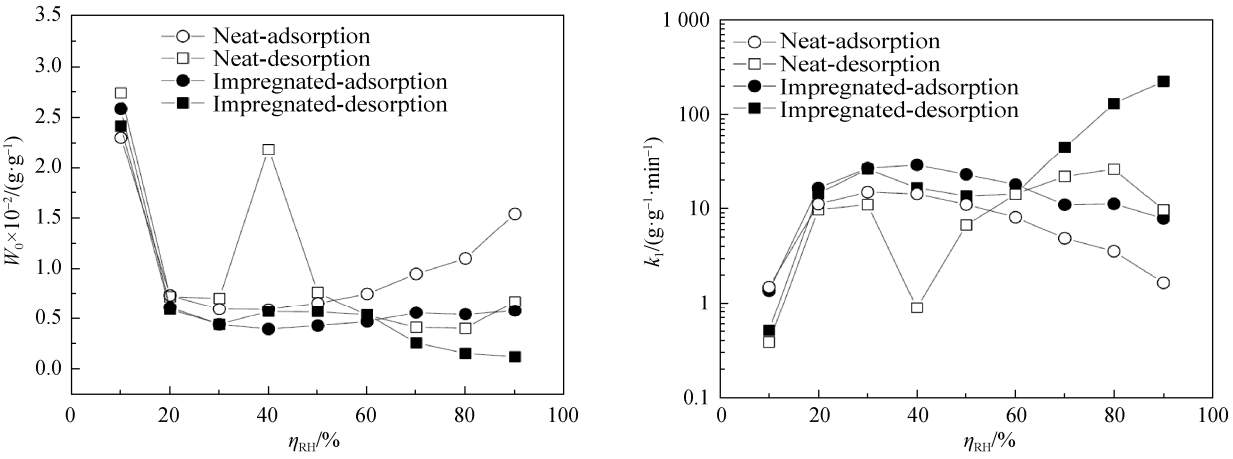


图 4　未浸渍/浸渍样品的滞回曲线

Fig. 4　Hysteresis curves of neat/impregnated samples

图 5b 中脱吸附速率常数 k_1 数值表明，湿度低于 30%时浸渍和未浸渍材料脱吸附速率基本相同，而且浸渍材料在相对湿度<30%吸附与脱附速率完全重合。吸附过程随着湿度逐渐增加(高于 30%区间)，未浸渍样品的吸附速率逐渐减小而浸渍样品基本稳定。脱附过程随着湿度逐渐降低(高于 30%区间)，未浸渍样品的脱附速率基本不变，而在 30%、10%处有突然减小，前者可能是由于“墨水瓶”效应，后者则可能是由多层脱附向单层脱附模式转变引起；浸渍样品在 90%→60%相对湿度区间，脱附速率逐渐减小，在 60%→20%区间脱附速率没有显著改变，而在相对湿度 10%处脱附速率显著减小，原因同前。另外，高湿度下(60%以上)的脱吸附过程，浸渍材料的脱吸附速率显著高于未浸渍材料，原因可能是浸渍样品中的孔隙相比未浸渍样品更少被液态水占据，使得更多表面参与脱吸附过程。



(a) W_0　　(b) k_1

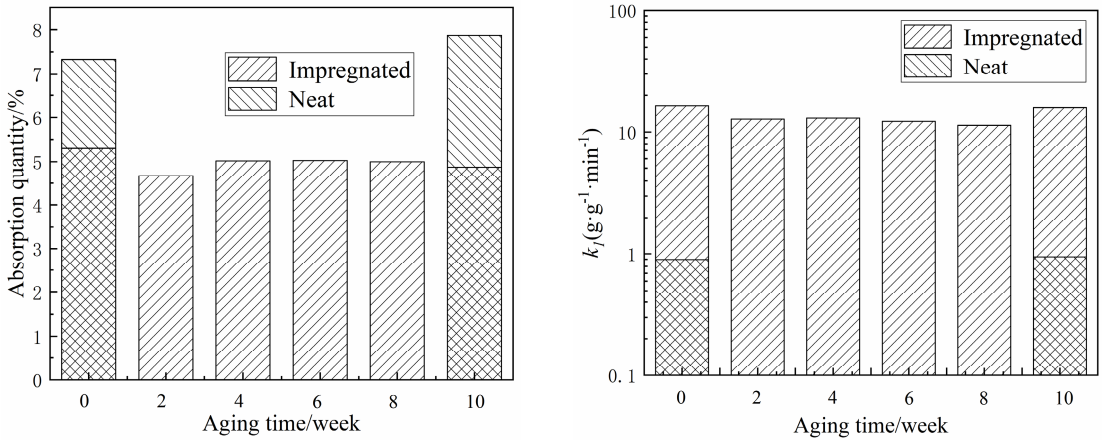
图 5　二阶动力学参数值

Fig. 5　Second-order kinetic parameters

2.4　老化实验的影响

使用 DVS 设备对浸渍材料老化各阶段(0 周~10 周)的样品进行了水蒸气等温脱吸附实验。硅烷浸渍对等温脱吸附过程的影响主要体现在其对水蒸气孔隙凝聚的阻碍上，比较直接反映这一效果的量化数据是最大吸附量(相对湿度为 90%)。如硅烷材料发生了光氧老化，则浸渍样品表面憎水性应有所下降，水蒸气会更易在孔隙中发生凝聚，导致高湿度条件下吸附量的增加。对老化过程中样品 DVS 数据分析，得到水蒸气最大吸附量，见图 6a。可以看出，未浸渍样品(空白)的最大吸附量为 7.32%，浸渍样品的水蒸气最大吸附量为 5.31%，比未浸渍样品下降了 30%左右。老化过程中水蒸气最大吸附量并未出现显著上升。40%–30%相对湿度区间的脱附动力学速率常数 k_1 可以表征硅烷浸渍的处理效果，老化过程中 40%–30%区间脱附速率 k_1 见图 6b。如硅烷材料发生老化，则吸附速率应有所变化(减小)，然而老化不同时间的速率参数 k_1 值并无显著变化。

使用 GAB 模型(式(1))拟合了水蒸气脱吸附的基本参数，所得参数列于表 1 中。数据显示，浸渍样品的 W_m、K 值略小于未浸渍样品，C 值略大于未浸渍样品；但 GAB 模型参数在样品老化过程中也未见有显著改变。以上分析表明，硅烷材料的光氧老化过程在本实验条件下并未启动。



(a) Maximum adsorption capacity (b) 30%–40% interval adsorption rate

图 6 老化样品水蒸气脱吸附

Fig. 6 Water vapor desorption of ageing samples

表 1 GAB 模型拟合参数

Table 1 GAB model fitting parameters

Material	Ageing time/week	W_m/(mg·g^{-1})	C	K	R^2
Neat	0	26.5	16.45	0.73	0.997
Impregnated	0	27.2	28.93	0.57	0.999
Impregnated	2	22.5	15.73	0.61	0.997
Impregnated	4	24.3	20.45	0.60	0.998
Impregnated	6	24.5	20.31	0.60	0.998
Impregnated	8	24.3	19.03	0.60	0.998
Impregnated	10	22.9	19.88	0.62	0.997
Neat	10	29.3	20.65	0.71	0.998

3 结论

1) 未浸渍水泥基材料的孔隙表面亲水，其水蒸气吸附过程分为 3 个阶段：单层吸附(相对湿度为 0%→10%)、多层吸附(10%→30%)和孔隙凝聚(30%→90%)。脱附过程随着湿度的逐渐降低，在 40%→30%相对湿度区间脱附量有明显增加，与纳米尺度上孔隙结构的“墨水瓶”效应有关；相比于浸渍材料，在多层吸附和孔隙凝聚区间脱吸附量大但脱吸附速率较小。

2) 硅烷和水泥基材料孔隙表面发生缩合反应，烷基使孔隙表面具有憎水特性，大幅度地抑制了水蒸气的孔隙凝聚。从脱吸附量上，浸渍水泥基材料在相对湿度 30%以上的脱吸附过程的脱吸附量明显减小；在接近单层脱吸附区间(低于 20%)时，硅烷浸渍对脱吸附量影响变得不显著；硅烷浸渍材料的脱吸附速率普遍增大，特别在高于 60%区间脱吸附速率明显增大。

3) 异丁基三乙氧基硅烷浸渍水泥基材料的色谱图特征峰为异丁基，其色谱柱流出开始时间为 1.59 min，结束时间为 2.35 min，保持时间为 1.75 min。浸渍材料在经历光氧老化实验 10 周后表面硅烷含量并未明显变化，不同老化时间的水蒸气等温脱吸附参数也无明显变化，表明硅烷对氙灯照射具有较强的耐受性、硅烷的光氧老化并未启动。

参考文献:

[1] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 184–206.

[2] SELANDER A. Hydrophobic Impregnation of Concrete Structures-Effects on Concrete Properties[D]. Sweden: Royal Institute of Technology, 2010

[3] 王学川, 孙红尧, 申明霞, 等. 混凝土用有机硅渗透剂耐紫外老化性能研究[J]. 水利水运工程学报, 2016(5): 96–102.
WANG Xuechuan, SUN Hongyao, SHEN Mingxia, et al. Hydro-Sci Eng (in Chinese), 2016(5): 96–102.

[4] MORADLLO M K, SUDBRINK B, LEY M T. Determining the effective service life of silane treatments in concrete bridge decks[J]. Constr Build Mater, 2016, 116(30): 121–127.

[5] DE CLERCQ H, DE WITTE E. Reactivity of silicon based water repellent agents at different application conditions - Part I: reactivity of model compounds[J]. Bauinstandsetzen, 2001, 7(1): 63–78.

[6] CLERCQH. Function of Silane Type on its Reactivity for Surface and In-Depth Applications to Different Substrates[C]. 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, 2008: 17–30.

[7] HERB H, GERDES A, BRENNER-WEIβ G. Characterization of silane-based hydrophobic admixtures in concrete using TOF-MS[J]. Cem Concr Res, 2015, 70: 77–82.

[8] MEDEIROS M,.HELENE P. Efficacy of Surface Hydrophobic Agents in Reducing Water and Chloride Ion Penetration in Concrete[J]. Mater Struct, 2008, 41(1): 59–71.

[9] 蒋正武, 孙振平, 王培铭. 硅烷对海工高性能混凝土防腐蚀性能的影响[J]. 中国港湾建设, 2005(1): 26–30.
JIANG Zhengwu, SUN Zhenping, WANG Peiming. Chin Harbour En (in Chinese), 2005(1): 26-30.

[10] 陈旭. TEOS/异丁基三乙氧基硅烷复合乳液的制备及其对水泥基材料耐久性能的影响[D]. 山东: 青岛理工大学, 2016
CHEN Xu. Preparation of TEOS isobutyl triethoxysilane compound emulsion and its effect on the properties of cement based material durability (in Chinese, dissertation)[D]. Shandong: Qingdao University of Technology, 2016.

[11] ZHAN H, WITTMANN F H, ZHAO T. Relation between the Silicon Resin Profiles in Water Repellent Treated Concrete and the Effectiveness as a Chloride Barrier[J]. Restor Build Monum, 2005, 11(1): 35–46.

[12] DAI J, AKIRA Y, YOKOTA H, et al. Surface Impregnation of Pre-conditioned Concrete Subjected to Seawater Immersion Test[J]. Restor Build Monum, 2007, 13(4): 229–240.

[13] BRENNAN P, EVERETT E T. Light sources used in laboratory weathering of sealants and their effect on the correlation with natural weathering[R]. RILEM Publications SARL, 1999: 155–172.

[14] HANSEN K K. Sorption Isotherms—A Catalogue[R]. Technical report 162/86, Technical University of Denmark, 1986.

[15] BAROGHEL-BOUNY V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure[J]. Cem Concr Res, 2007, 37: 414–437.

[16] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚-固体的表面与孔[M]. 北京: 科学出版社, 1986.

[17] ANDERSON R B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation[J]. J Am Chem Soc, 1948, 68(5): 1727.

[18] ZENG Q, ZHANG D, LI K. Kinetics and equilibrium isotherms of water vapor adsorption/desorption in cement-based porous materials[J]. Transport in Porous Media, 2015, 109(2): 1–25.

[19] ZENG Q, ZHANG D, HAO S, et al. Characterizing pore structure of cement blend pastes using water vapor sorption analysis[J]. Mater Charact, 2014, 95: 72–84.

[20] HO Y. Review of second-order models for adsorption systems[J]. J Hazard Mater B, 2006, 136: 681–689.

[21] 郎比, 拉贝克. 聚合物的光降解、光氧化和光稳定[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 103–109.

[22] PANESAR D K, FRANCIS J. Influence of limestone and slag on the pore structure of cement paste based on mercury intrusion porosimetry and water vapour sorption measurements[J]. Constr Build Mater, 2014, 52: 52–58.

[23] ALDERETE N, VILLAGRÁN Y, MIGNON A, et al. Pore structure description of mortars containing ground granulated blast-furnace slag by mercury intrusion porosimetry and dynamic vapour sorption[J]. Constr Build Mater, 2017, 145: 157–165.

[24] WU M, JOHANNESSON B, GEIKER M. A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms[J]. Cem Concr Res, 2014, 56: 97–105.

[25] SNOECK D, VELASCO L F, MIGNON A, et al. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2014, 64: 54–62.