

微生物菌体对砂浆疏水性能的提升及机理分析

王剑云¹, 柯懿耘¹, 温建峰², 崔 凯³, 元 强⁴

(1. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049; 2. 安徽中铁工程材料科技有限公司, 合肥 230041;
3. 西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049; 4. 中南大学土木工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 水泥基材料具有高度的亲水性, 服役环境中的侵蚀性物质往往通过水的传输渗透到水泥基材料中, 从而导致钢筋腐蚀、混凝土碳化等耐久性问题。本工作利用具有疏水性的微生物菌体提高水泥基材料的疏水性能。研究发现熊蜂生假丝酵母和球形芽孢杆菌掺入砂浆后均可提高砂浆的疏水性能, 接触角可分别提升至 122.7° 和 112.1°, 水滴在砂浆断裂面的扩散速率和吸收速率显著减缓, 毛细吸水最高下降 39% 左右。通过对内部微结构的分析初步得出菌体通过粗糙结构的构造及自身疏水性的共同作用提升了砂浆基体的疏水性能。虽然加入菌体后砂浆的流动性能和疏水性能得到提升, 然而力学性能显著下降, 这也为后续使用微生物菌体作为水泥基材料疏水剂提出新的挑战。

关键词: 菌体; 接触角; 毛细吸水率; 流动度; 孔结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1165-09

网络出版时间: 2023-04-03



Application of Microorganisms to Improve Hydrophobic Properties of Mortar and Its Mechanisms

WANG Jianyun¹, KE Yiyun¹, WEN Jianfeng², CUI Kai³, YUAN Qiang⁴

(1. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Anhui China Railway Engineering Materials Technology Co.Ltd, Hefei 230041, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 4. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cement-based materials are highly hydrophilic, and aggressive substances in service environment often penetrate into the cement-based materials through the transmission of water, resulting in corrosion of steel bars, carbonization of concrete, and other hazards. In this paper, two types of microbe cells were applied to improve the hydrophobic properties of the mortar specimens. The results show that the contact angle of the mortar specimens increases to 122.7° and 112.1° after the addition of *Starmerella bombicola* CCRC22302 and *Bacillus sphaericus* LMG22257, respectively. The diffusion rate and absorption rate of water on the fracture surface are obviously slowed down. The capillary water absorption is decreased by 39% in the groups added with 2.5% (in mass) *Starmerella bombicola* by mass of cement. The bacterial cell improves the hydrophobicity through the combined action of the rough structure and its hydrophobicity. However, it is indicated that the flexural and compressive strengths of the mortar specimens are significantly decreased, thus becoming a challenge for the practical application.

Keywords: microorganisms pellets; contact angle; capillary water absorption; flowability; pore properties

水泥水化过程产生的大量羟基且水泥基材料体内的孔隙和其他缺陷, 导致水泥基材料表现出较强的亲水性^[1-2], 而环境中的侵蚀性介质易通过水的

迁移而渗入, 造成碳化、冻融破坏、钢筋腐蚀等耐久性问题, 严重影响结构的使用寿命。因此, 有效减少外部水的渗透对提高水泥基材料的耐久性至关

收稿日期: 2022-11-29。 修订日期: 2023-01-02。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51908459); 陕西省自然科学基金面上基金(2020JM-040)。

第一作者: 王剑云(1983—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 元 强(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-29. Revised date: 2023-01-02.

First author: WANG Jianyun (1983—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: jianyun.wang@xjtu.edu.cn

Correspondent author: YUAN Qiang (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanqiang@csu.edu.cn

重要。

基于水分对水泥基材料的劣化机制,可通过对材料进行疏水改性来减少水的入渗,提高其耐久性。疏水改性主要以荷叶等自然生物体表面所具有的特殊疏水现象作为参考,从表面自由能和润湿模型出发,制备具有疏水特性的水泥基材料,主要包括表面疏水改性和基体疏水改性2种。表面改性是利用低表面能物质降低材料表面自由能,减小水的吸附面积,从而使材料不易被浸湿。如使用含有 Si-CH_x (如硅烷、硅氧烷)或 -CF_x (碳氟化合物)等官能团的低表面能材料,通过表面涂覆或浸渍的方式使其附着于水泥基材料表面或进一步渗入表面层,实现材料的疏水改性^[3-4]。水泥基材料的基体疏水改性是指在制备成型过程中将疏水性物质加入并使其在基体中分散均匀,使整个基体结构都具有疏水性能。She等^[5]将异丁基三乙氧基硅烷的极性基团接枝到纳米二氧化硅颗粒表面,加入到泡沫混凝土中,通过改变孔壁的界面形态,形成多尺度的粗糙度,最终使混凝土接触角提高至 159° ,且具有优良的耐磨性能。

疏水剂根据成分分为化学类疏水剂和生物类疏水剂。常见的化学类疏水改性剂主要包括硅烷-硅氧烷^[6]、有机含氟材料、硬脂酸等。其中氟材料的表面能最低,疏水效果优异^[7],但氟的用量过高对环境和健康产生潜在危害,而硅烷-硅氧烷和硬脂酸相对更加环保,成本更低,因此使用更广泛。除此以外,微生物制剂由于来源广泛,成本低廉,且由于其细胞壁具有独特的化学组成特性(肽聚糖、脂蛋白等两性大分子)及带电特性,研究人员近年来开展了微生物体及代谢产物对于水泥基材料疏水性影响的研究^[8-11]。Grumbein等^[8]基于一株枯草芽孢杆菌3610制备出疏水的生物膜后,加入到砂浆中(水泥质量的2%),发现砂浆的接触角达到约 90° ,表现出一定的疏水性。Ertelt等^[9-10]利用同一种菌株制备出生物膜后,将其以新鲜湿润的状态和干粉状态加入到砂浆中,发现两者对砂浆疏水性的提升效果相当,当直接加入细菌混合液时,疏水性有一定的提升,但不如生物膜效果显著。对基体强度的影响方面,加入生物膜和细菌混合液后均导致强度显著下降,28 d强度下降分别超过50%和35%,疏水性生物膜对砂浆疏水性能的提升确有显著效果,但同时强度的负面影响不容忽视。细菌混合液与基体的相容性更好,但疏水性有进一步提升的空间。Qu等^[11]对比了相同掺量下2种菌株以不同形式加

入砂浆后对疏水性的影响,发现以菌体形式掺入与水泥质量比为5%的枯草芽孢杆菌3610和大肠杆菌[BL21(DE3)]分别得到 96° 和 89° 的接触角,高于以2种菌的生物膜形式得到的接触角,由此说明该细菌菌体本身比制得的生物膜具有更好的疏水改性效果。

利用微生物菌剂及其代谢产物对水泥基材料进行疏水改性的研究已经获得初步进展,具有疏水性的生物膜对砂浆具有很好的疏水改性功能,但对水泥基材料强度负面影响显著。菌体本身也具有一定的疏水效果,对基体强度影响较小,相较于生物膜制备更加方便,具有很好的应用前景。目前利用微生物菌体对水泥基材料疏水性的研究较少,尤其是菌体的疏水机制方面的探讨不多。基于此,本工作研究了2类绿色、无毒、低成本的疏水性微生物菌体对水泥基材料进行疏水改性,将它们作为功能添加剂加入水泥基材料中,研究其对砂浆疏水性能的影响,并通过Fourier红外光谱、扫描电子显微镜等测试技术探究了疏水改性机制,同时研究了微生物菌剂对砂浆试件工作性能和力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 原材料

1.1.1 菌体制备 选用熊蜂生假丝酵母菌CCRC22302(JM)和球形芽孢杆菌LMG22257(BS)。JM的生长培养基组分为:蛋白胨5 g/L、葡萄糖10 g/L、酵母浸粉3 g/L、麦芽提取物3 g/L, pH值为6.2,配制完毕后需高温蒸汽灭菌(121°C , 20 min);然后将JM以5% (体积分数)接种至灭菌后的生长培养基中,在温度为 30°C ,转速为150 r/min的条件下培养24 h。再将培养好的菌液离心(Eppendorf 5910R, 7 000 r/min, 10 min),去除上清液后得JM菌体,置于 4°C 冰箱备用。BS的生长培养基组分为:酵母浸粉20 g/L、尿素20 g/L, pH值为7.0。按上述同样的方式进行高温灭菌后,以5%接种至BS生长培养基中以150 r/min的转速在 28°C 环境中培养24 h,离心后得BS菌体储存于 4°C 冰箱备用。

1.1.2 砂浆制备 成型砂浆试块的水泥为中国建筑材料科学研究总院提供的P.I 42.5硅酸盐基准水泥;砂子为中国ISO标准砂(厦门艾思欧标准砂有限公司提供);拌合水为普通自来水。

1.1.3 菌体对砂浆改性 将离心后的JM菌体和BS菌体分别按水泥质量的1.5%、2%和2.5%掺入砂

浆中。砂浆中水泥与砂的质量比为 1:3, 水灰比为 0.5。成型时先将菌体重悬于拌合水中, 将水泥和含有菌体的拌合水倒入搅拌锅内, 利用胶砂搅拌机(无锡建仪 JJ-5)进行自动机械搅拌, 并利用振实台振实(无锡建仪 ZS-15), 成型后放入水泥混凝土恒温恒湿标准养护箱(20 °C, 相对湿度≥95%), 24 h 后拆模, 拆模后仍放入养护箱至规定龄期。分别成型 40 mm×40 mm×160 mm 长方体试块和 20 mm×20 mm×20 mm 的立方体试块(用于接触角测试)。对照组为不掺任何微生物菌体的砂浆试块。

1.2 样品表征

1.2.1 红外光谱表征 使用型号为 Nicolet iS50 的 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)进行菌体细胞壁的官能团测定, FT-IR 测试光谱范围为 650 cm⁻¹ 到 4 000 cm⁻¹。通过 FT-IR 测试 2 种菌体 JM、BS 表面的官能团。

1.2.2 水泥胶砂流动度 按 GB/T 2419—2005 《水泥胶砂流动度测定方法》进行水泥胶砂流动度测试。按 1.1.2 节制备砂浆试块, 将拌好的砂浆分 2 层迅速装入试模, 第 1 层装至试模高度的 2/3, 从外向内捣压 15 次, 装第 2 层胶砂至高出试模 20 mm, 从外向内捣压 10 次。后取下模套, 抹去多余胶砂, 垂直向上提起锥形圆模, 完成 25 次跳桌跳动, 测量两垂直方向的平均扩展宽度。

1.2.3 强度测试 试样养护到 3、7、28 d 龄期后, 参照 GB/T 17671—1999 《水泥胶砂强度检验方法》, 使用压折一体试验机(ETM305F-2)测试水泥胶砂规定龄期的抗折、抗压强度。

1.2.4 接触角 利用光学接触角测量仪(德国 KRÜSS-DSA100)进行静态水接触角测量。用于测定的试样胶砂配合比与用于强度等测试的试块相同, 尺寸是 20 mm×20 mm×20 mm。

1.2.5 毛细吸水试验 标准条件下养护 28 d 后的试块在 60 °C 的干燥箱内烘干至质量不变, 冷却至室温后将测试面外的其余 5 个面封上石蜡, 在试验箱内加入水, 把试块水平放置在 2 根玻璃棒上, 水位要保持高于测试面(10±1) mm 左右。称量 0、1、5、10、20、30、60、120、180、240、300、360、720 min 和 1 440 min 时的试件质量, 毛细吸水率以下式(1)计算:

$$I = \frac{M_t - M_0}{A} \quad (1)$$

式中: I 为毛细吸水率(g/cm²); M_0 和 M_t 分别为初始试件质量和 t 时刻吸水后的试件质量(g); A 为测试

面的面积(cm²)。

1.2.6 孔结构表征 试样取砂浆试块内部, 砸成径长小于 1 cm 的小块, 在 40 °C 干燥箱内烘干至质量不变后用于测定。采用压汞法(MIP)在 0.001 28 至 414 MPa 的压力范围内测定改性后砂浆试样的孔隙率和孔径分布, 接触角为 130°, 使用仪器为美国麦克 AutoPore V 9600。

压汞法原理可用式(2)Washburn 方程表述:

$$r = -\frac{2\sigma \cos \theta}{p} \quad (2)$$

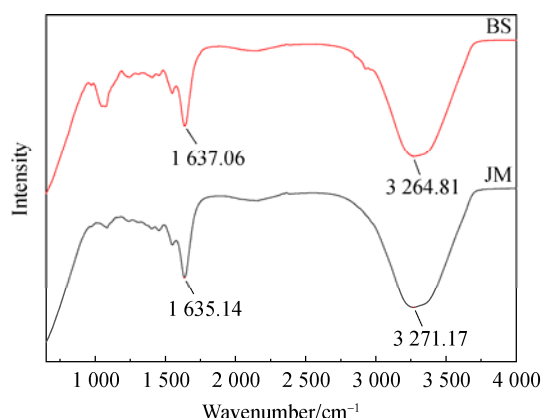
式中: r 为毛细孔孔径(m); σ 为汞表面张力(mN/m); θ 为汞和毛细管表面的接触角(°); p 为外界施加压力(mN/m²)。

1.2.7 形貌分析 利用发射扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司 GeminiSEM 500)观察砂浆试样内外表面的形貌。试样在 40 °C 干燥箱内烘干至质量不变, 取试块最表面和最内部的试样, 表面试样取自试块成型面约 1 cm 的范围, 内部试样通过从试块中间砸取一部分, 将这部分的四周全部去除获得, 从砸碎的小块中随机取若干小块进一步砸碎成粉末状, SEM 观察前先进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 微生物菌体表面官能团分析

本工作所用 2 种微生物属于不同的菌属, 但主要的官能团并无明显差异, 如图 1 所示。在 3 264 cm⁻¹ 和 3 271 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 O—H 的伸缩振动, 波数在 1 635 cm⁻¹ 附近的吸收峰接近于蛋白质和肽的酰胺 I 带^[12], 是菌体具有疏水性的直接原因。



Note: BS is *Bacillus sphaericus* LMG22257; JM is *Starmerella bombicola* CCRC22302)

图 1 2 种菌体的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of two microorganisms

2.2 微生物菌体对砂浆流动性的影响

如图 2 所示, 2 种菌体对水泥胶砂流动度的影响程度不同。JM 在掺量为 1.5% (体积分数) 时, 砂浆流动度最大, 与对照组相比提高了 8.27%; 掺量增加到 2.0% 时流动度下降, 此时流动度与对照组相差不大; 当掺量从 2.0% 增加到 2.5% 时, 流动度也随之增加, 整体上流动度的变化是非线性的。BS 作为功能添加剂时同样在掺量为 1.5% (体积分数) 时获得最大的流动度, 相较对照组增加了 10.74%; 掺量增长至 2.0% 和 2.5% 时其流动度变化不大, BS 的 3 种掺量下对流动度的提高都大于 9.94%。

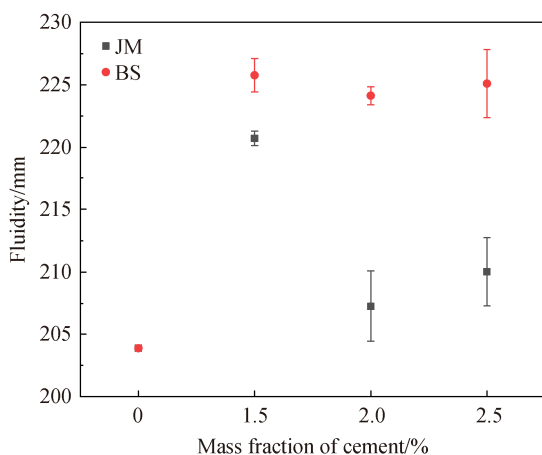


图 2 不同掺量的 JM 和 BS 对水泥胶砂流动性的影响

Fig. 2 Influence of JM and BS cells on flowability of mortar

与对照组相比掺入菌体后水泥胶砂流动度均有所提升, 在掺量从 1.5% 增加到 2.5% 时都呈现出流动度先下降再上升的趋势。2 种菌相比可得, 加入 BS 对流动度的改善整体上优于 JM。流动度测试时在加入菌体的水泥胶砂中观察到了许多小气泡, 这是由于菌体的疏水表面使得搅拌过程中裹挟了许多空气, 从而降低了胶砂的流动阻力^[13]; 另外菌体表面带有负电荷, 在拌合过程中吸附大量钙离子, 并在水化早期存在于扩散层中, 增加了颗粒间的静电排斥作用^[14], 从而改善了新拌水泥胶砂的流动性。然而, 随着浓度的增加, 细胞结构中多糖链和肽聚糖链等相互缠绕, 较好的保水能力增加了混合物的需水量, 降低了体系的游离水, 增加了混合料中固体的絮凝团聚, 从而降低水泥胶砂的流动性^[15]。流动度变化的非线性表明捕获空气效应和细胞结构中糖链的保水性是竞争关系。而 2 种菌体对流动性影响效果不同可能归因于 2 种菌体带电量不同, 使得菌体在水泥体系中的吸附情况不同, 静电排斥能力强的流动性更好, 但目前没有确切关于 2 种菌

体带电量相关研究, 所以后续研究需关注不同类型菌体对流动性的影响机制。

2.3 微生物菌体对砂浆疏水性能的影响

菌体掺入砂浆后接触角测试结果如图 3 所示。水滴滴落在对照组后迅速被吸收, 接触角最大为 56.1°, 与对照组相比加入 JM 的试块疏水效果显著提升, 接触角随浓度增加而增大, JM 的掺量为 1.5% 时接触角为 87.2°、掺量为 2.0% 时接触角为 106.3°, 掺量为 2.5% 时接触角最大可达到 122.7°, 为过疏水性表面。掺入 BS 同样可以提高试块的疏水性能, 且随掺量增大其接触角增加, 在 BS 掺量为 1.5% 时接触角为 80.3°, 2.0% 时为 106.9°, 2.5% 最大可达到 112.1°。对比 2 种菌体, 二者对砂浆的疏水改性效果相当, JM 在最高掺量 2.5% 时的接触角更大, 但目前还没有达到超疏水的效果。在目前已有的微生物改性研究中接触角目前都未达到 150°, Grumbein 等^[8]掺入 10% 的冻干生物膜获得了 110° 的接触角, 与 BS 2.5% 的接触角相似, 但冻干生物膜的培养和提取相较直接使用菌体更加复杂, 且添加量是 BS 的 4 倍, 因此直接使用菌体的操作性更强。

在砂浆试块经过抗折试验后的断裂面进行滴水试验, 结果如图 4 所示。观察到对照组的断裂面大部分区域已经被润湿, 水滴在断裂面与在成型面一样被基体快速吸收。对于 BS 2.5% 试块, 水滴仍然保持最初的形状, 没有发生扩散和大量吸收的现象, BS 在 3 种掺量下的试样对水滴都具有较好的保持效果。JM 基体改性试块的断裂面也具有同样的性能改变, 相对于对照组, 加入 JM 的试块断裂面上的水滴都未被完全吸收, 在低掺量 1.5% 下的水滴稍有扩散, 但基本处于断裂面中心位置。说明菌体的掺入提高了砂浆基体内部的疏水性能。接触角和滴水试验表明掺入 2 种菌体后的砂浆试块由表及里的疏水性能均得到显著提升。

2.4 微生物菌体对砂浆毛细吸水的影响

菌体改性砂浆试块的毛细吸水率结果如图 5 所示。在砂浆的拌和过程中掺入菌体有效地降低了砂浆的毛细吸水率, 随着试验时间的增加, 所有试块的吸水速率都有所下降。在整个吸水过程中, JM 改性砂浆相比对照组的毛细吸水率有明显降低; 当 JM 掺入量从 1.5% 增加到 2.5% 时, 毛细吸水率随之下降; 5 h 后, 含 2.5% JM 样品的毛细吸水率相比对照组降低最多, 降低了 41.02%; 12 h 后, 含 JM 1.5%、2.0%、2.5% 样品的毛细吸水率分别降低了 32.13%、32.80% 和 40.44%。BS 掺入砂浆也提高了抗渗性,

且随着 BS 掺入量的增加, 毛细吸水率下降越多; 24 h 后, 含 BS 1.5%、2.0%、2.5%样品的毛细吸水率分别降低了 17.11%、27.84%和 32.19%。对比 2 种菌的作用效果, JM 的疏水能力优于 BS, JM 在 3 种用量下的改性砂浆最终吸水率都比同一用量下的 BS 更低, 120 min 到 360 min 吸水率从小到大的

顺序为: JM 2.5%、BS 2.5%、JM 2.0%、JM 1.5%、BS 2.0%、BS 1.5%、对照组, 这是由于 JM 改性砂浆的接触角比 BS 改性砂浆的接触角更大, 其抵抗水侵入的能力也优于 BS (图 3)。吸水试验结束后 (24 h), 对照组试块被水完全渗透, 试块颜色整体变深, 但菌体改性试块(JM 和 BS)均未被完全渗透。

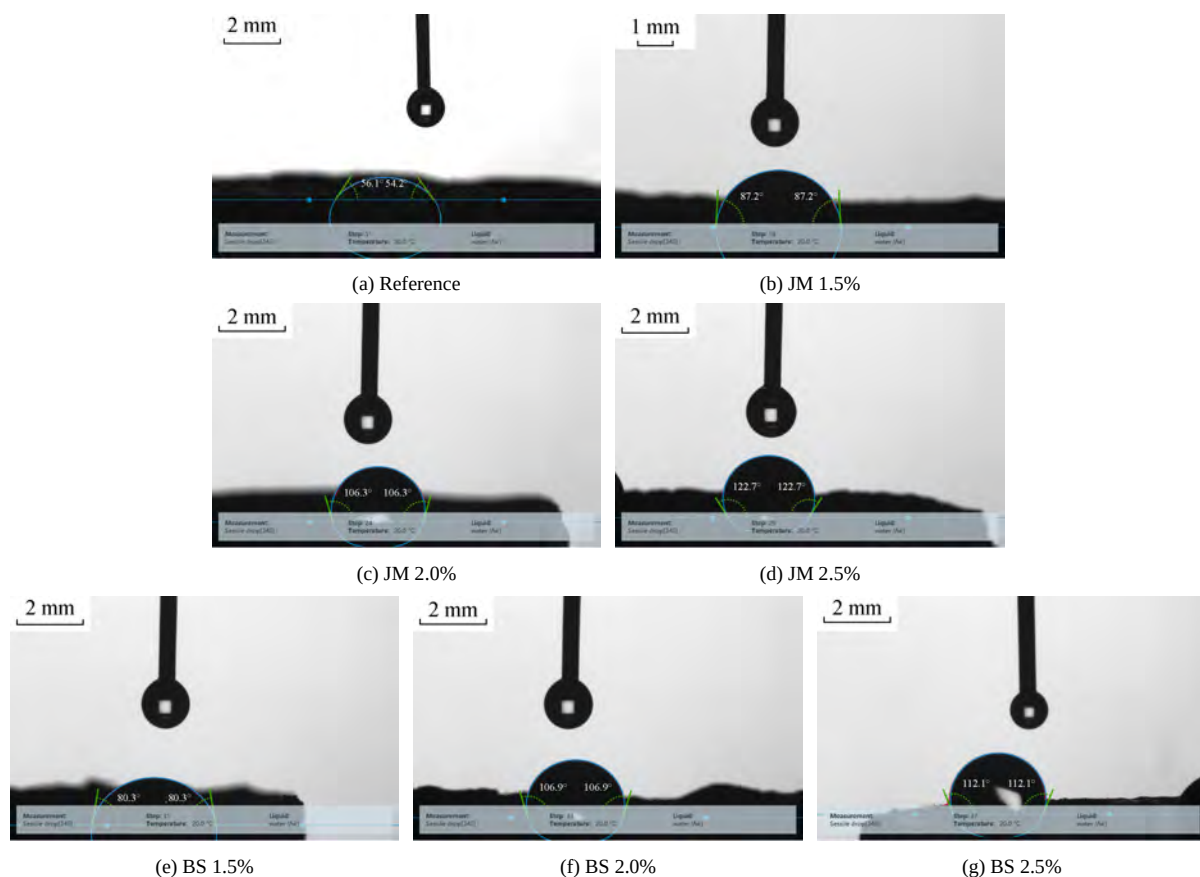


图 3 JM 和 BS 作为功能外加剂加入砂浆的接触角

Fig. 3 Contact angle of JM and BS added to mortar as functional additives

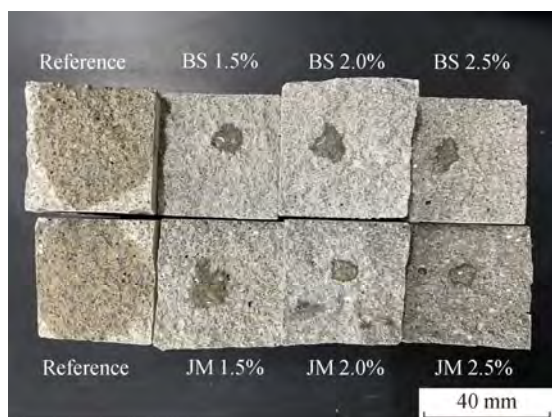


图 4 菌体基体改性砂浆试块经过抗折试验后的断裂面滴水试验

Fig. 4 Water dripping test on the fracture surface of the microorganisms matrix modified mortar test blocks after the bending test

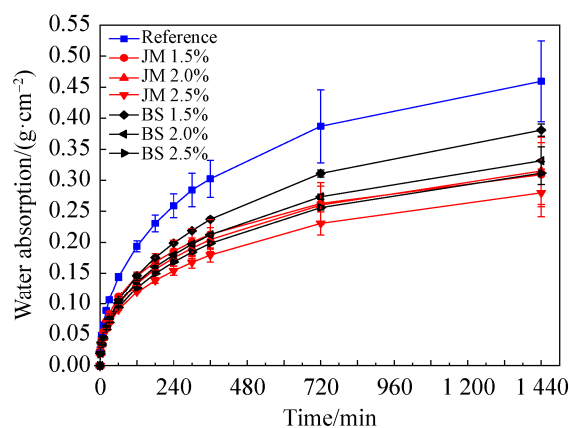


图 5 不同掺量菌体基体改性试块的毛细吸水率(图中数据点及误差线为每组数据的平均值和标准方差)

Fig. 5 Capillary water absorption of matrix modified mortar with different microorganisms dosages (Average value and standard deviation were shown)

因此, JM 和 BS 作为功能添加剂提升了砂浆基体的疏水效果, 在试块成型面能有效地防止水的快速扩散与侵入, 从而减少了侵蚀性物质随之进入砂浆内部造成酸化等危害。同时在结构发生破坏暴露断裂面时, 依然能够减缓水的渗透速率, 降低基于水的劣化影响, 有效改善了砂浆的耐久性能。

2.5 微生物菌体疏水改性机制

为了观察菌体对水泥基材料内外表面结构的影响, 使用 SEM 在纳米和微米尺度上分析了试块形态, 试样分别取自对照组、JM 2.5%、BS 2.5%的表

面和核心内部, 发现改性试样与对照组试样形态上具有显著差异, 如图 6 所示。在 JM 改性砂浆的表面有大量细长的针尖状形貌, 也有许多短簇状的结构, BS 改性砂浆表面具有比 JM 改性砂浆更长的针状结构同时也含有微突起结构, 而对照组表面并未出现这种大片的微突起。对照组内部截面的样貌与表面差别不大, 没有连片的细长尖峰, 而是尖峰状结构黏在一起形成的丝缕状纹理。JM 砂浆内部的细长状结构更少, 但存在许多从中间向四周发散的密集短尖峰, BS 同样具有偏长的尖峰结构, 并出现了许多小于 $1\ \mu\text{m}$ 的小粗糙结构。

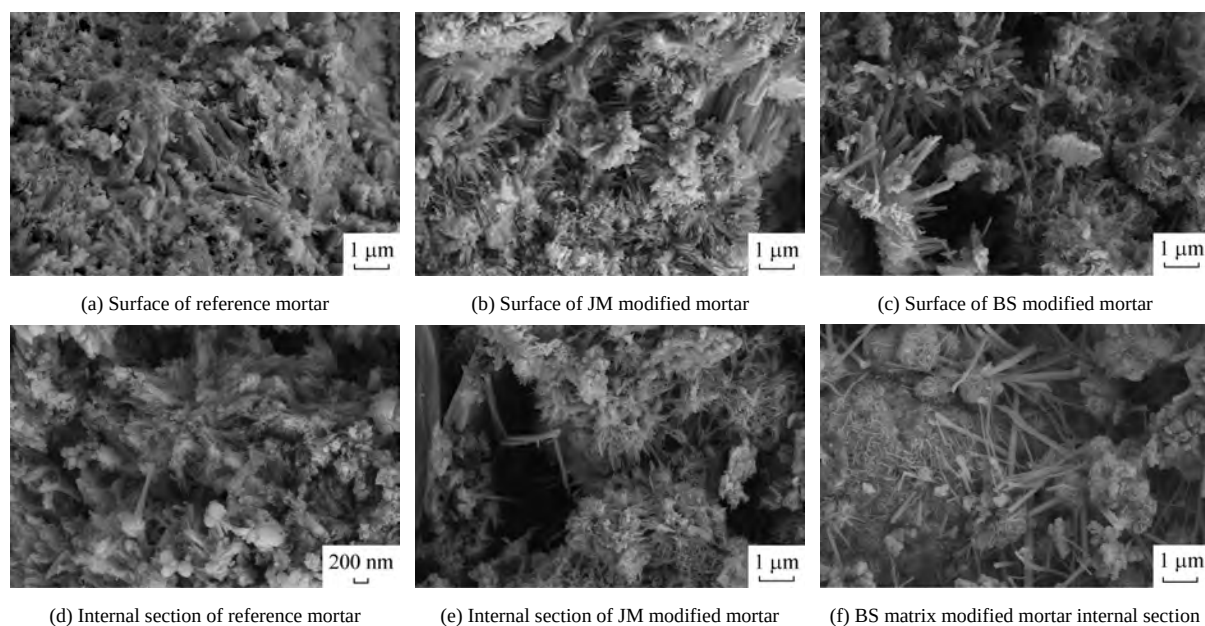


图 6 对照组和菌体基体改性砂浆的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the control group and microorganism modified mortars

接触角试验的结果表明, JM 和 BS 都具有超过 100° 的接触角, 根据 Cassie–Baxter 模型^[16]可知, 菌体掺入后产生的尖峰和微突起增加了结构的粗糙度, 使得水滴落在表面时能够被撑起, 空气被截留在液滴和固体表面之间, 因此增大了接触角, 疏水性提升。毛细吸水率的降低与接触角的增大相关, 接触角增大表示液滴被毛细孔排斥, 无法快速进入基体内部, 因此毛细吸水率降低。

菌体改性砂浆的孔径分布和孔隙率分别如图 7 和图 8 所示。2 种菌体的掺入使砂浆总的孔隙率增加, 而且孔径分布也发生改变。由图 7 可以看出, 菌体的掺入后砂浆试样中孔径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右的孔隙增多, 孔径小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 和大于 $100\ \mu\text{m}$ 的孔隙减少, 菌体导致基体孔隙率的增加主要是因为形成了直径在 $1\ \mu\text{m}$ 及以上的大孔, 这种孔结构的改变与之前的

研究相似^[17–18]。在使用枯草芽孢杆菌 NCIB 3610 生物膜获得疏水砂浆的研究中, 发现未改性砂浆(UM)吸水量最大, 掺有生物膜的改性砂浆(HM)的吸水率最低, 而含有辅助性胶凝材料的生物膜改性混合砂浆(SCM-HM)的吸水率略高于 HM 的吸水率, 从其孔径分布可以看到 SCM-HM 介于 HM 和未改性砂浆(UM)之间^[17]。Feng 等^[18]发现使用硬脂酸乳液进行改性的砂浆相比对照组 $1\ \mu\text{m}$ 及以上大孔数量增加, 但毛细吸水率显著降低, 因此孔径尺寸需在一定范围内才能减少毛细管吸水量, 提升基体疏水性。如图 8 所示, 2 种菌在分别与对照组进行比较时基本遵循上述规律, JM 1.5%试样直径 $1\ \mu\text{m}$ 及以上大孔少于 JM 2.5%, 表现出了更高的毛细吸水率。对比 BS 2.5%和 BS 1.5%, 两者孔径分布类似, 孔隙率相当, 但 BS 2.5%的疏水效果更优, 这说明材料

的疏水性不仅与孔结构特征相关, 还受其他因素影响, 比如粗糙度。SEM 分析发现大量的粗糙结构都是从孔隙位置向外延伸, 如图 9 所示, 这些孔隙与菌体作用有关, 菌体增加了孔隙, 同时提供微粗糙结构, 从而改善了砂浆性能。Grumbein 等^[8]用疏水

和亲水 2 种生物膜对砂浆进行改性时发现, 试样内部粗糙度都发生了变化, 砂浆疏水性都得到提高, Grumbein 等认为粗糙度的增加是疏水效果提升的主要原因。但疏水效果不是随着粗糙度的增加而线性增加的, Ertelt 等^[10]研究了几种细菌芽孢对砂浆

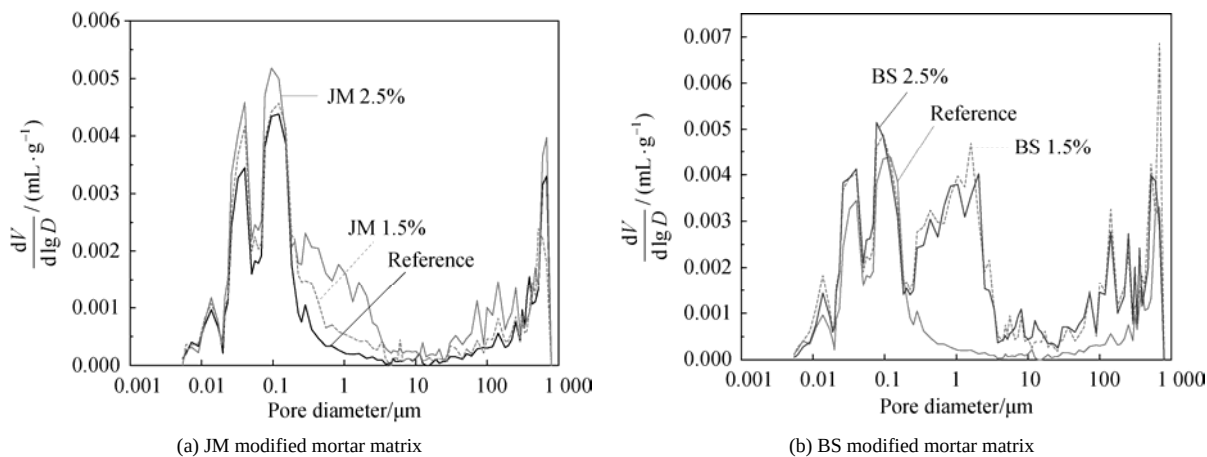


图 7 菌体基体改性砂浆的孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution of JM and BS modified mortar matrix

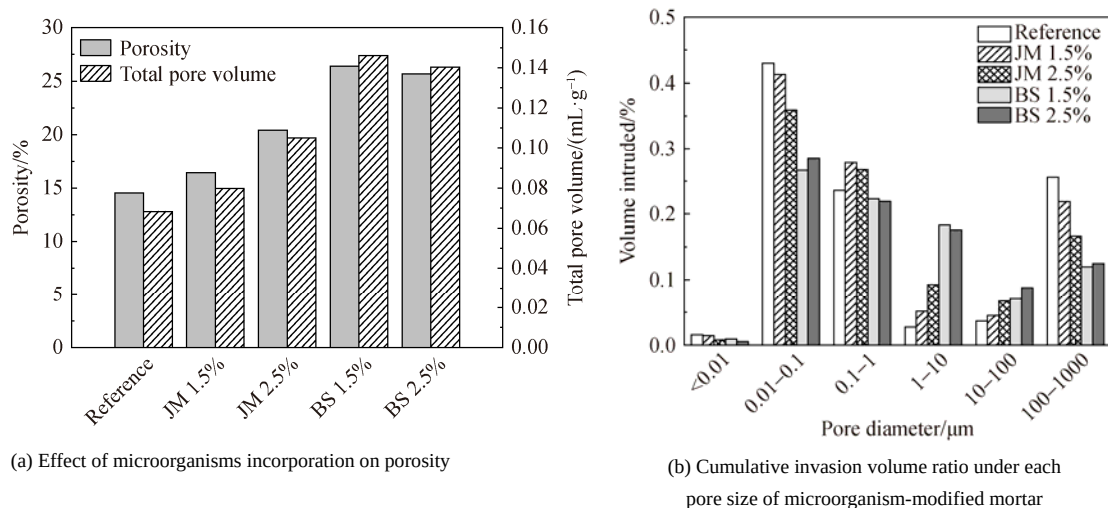


图 8 菌体基体改性砂浆的孔隙率

Fig. 8 Porosity of microorganism modified mortar

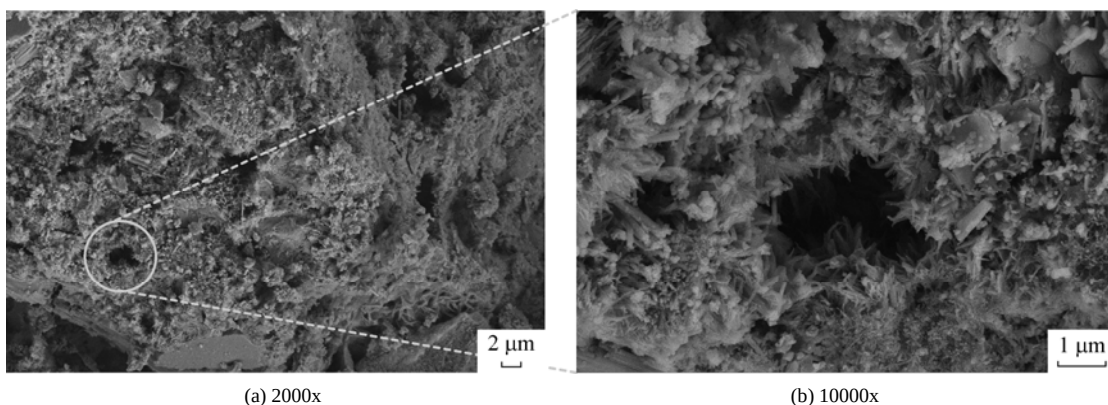


图 9 BS 改性砂浆的孔隙

Fig. 9 Pores of BS modified matrix

疏水性的影响,发现枯草杆菌 ABi26 掺量为 5.0 mg/g 的改性砂浆试样粗糙度大于掺量为 7.5 mg/g 的试样,但枯草杆菌 ABi26 掺量 7.5 mg/g 时的接触角更大,疏水性更好。对于不同的菌株,掺量均为 5.0 mg/g 时,枯草杆菌 ABi26 改性砂浆粗糙度大于芽孢杆菌 FZB45 改性砂浆,但两者改性砂浆的接触角相当,说明粗糙度大的不一定接触角大,这种疏水效果的提升应该同时与细菌表面性质和基体粗糙度变化有关。由此可见,试块的疏水效果主要是由菌体构造微米级粗糙度和菌体自身的疏水性 2 部分共同实现疏水改性,但哪一种作用占主导尚无定论。目前认为单独依靠粗糙度提升疏水性的结构需符合 Cassie-Baxter 模型^[16],要使液体与固体表面的接触面积减小,空气能被截留在液滴和固体表面之间,不符合这一模型特点的结构可能反而增加了水滴的接触面,无法提高疏水性;而对于疏水物质改性后的砂

浆,增加符合模型的结构粗糙度是可以进一步增强基体的疏水效果,而功能添加剂本身的疏水特性会直接影响材料的疏水性,同时通过影响微结构的形成而间接影响粗糙度。

2.6 微生物菌体对砂浆力学性能的影响

JM、BS 掺入后对试样强度的影响分别如图 10 和图 11 所示。JM 以 1.5%、2.0% 掺入的试样 3 个龄期的抗折强度与对照组相差不大,在 7 d 和 28 d 时 JM 1.5% 试样的抗折强度略高于对照组,超过 7.18 MPa; JM 2.5% 试样早期抗折强度较低,3 d 强度相比对照组降低了 26.92%,经过快速发展在 7 d 达到平均水平,但 28 d 的强度仍小于对照组;3 个龄期下的抗压强度受 JM 菌体影响都有所降低,菌体用量越多强度下降越明显,且随着养护时间增加,改性砂浆的抗压强度与对照组的差距扩大,28 d 时 JM 2.5% 的试样抗压强度降低了 30.61%。BS 试样的

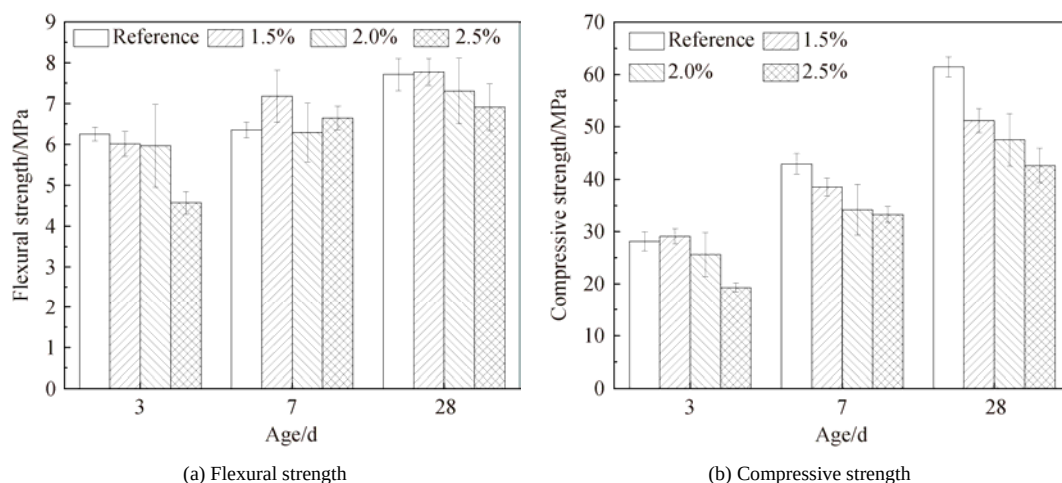


图 10 JM 菌体对砂浆强度的影响

Fig. 10 Influence of JM cells on the strength of mortar specimens

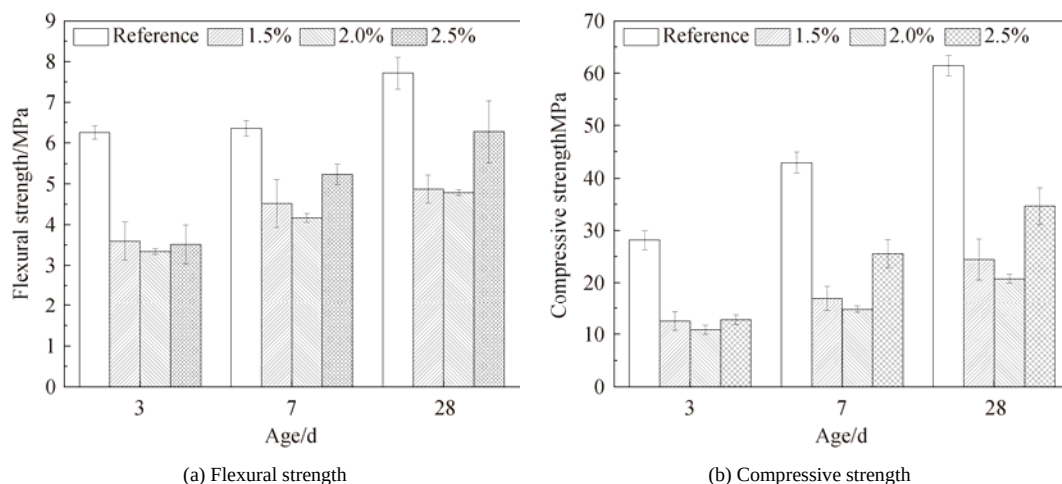


图 11 BS 菌体对砂浆强度的影响

Fig. 11 Influence of BS cells on the strength of mortar specimens

抗折抗压强度相较于对照组大幅度降低, 对于抗折强度, BS 在 2.0% 的掺量下影响最大(46.67%), BS 2.5% 试样的强度下降最小, 28 d 抗折强度达 6.27 MPa; 抗压强度的变化也遵循类似规律, 虽然 BS 2.5% 试样的强度最高, 但与对照组相比强度都下降非常明显, 3、7 d 和 28 d 强度下降都超过了 43.58%。相同掺量下, 含有 BS 的砂浆试块的孔隙率均高于含有 JM 的试块的孔隙率, 所以其强度下降幅度更加显著, 这是由于 BS 与 JM 菌体的形状、尺寸和表面性能不同, 导致水泥基体中的孔隙微结构不同, 从而强度不同。内掺菌体虽有利于疏水性的提高, 但由于增加了孔隙率, 对力学性能影响非常显著, 下一步需研究如何减少对强度的损伤, 或可通过适当降低水灰比^[10]、使用辅助性胶凝材料替代部分水泥等方法, 调控基体微结构的形成, 优化孔结构(孔隙率和孔径尺寸)来实现。

3 结论

将微生物菌体作为功能添加剂加入水泥基材料中, 试样的接触角明显增大, 水的扩散速度和吸水速率减慢, 毛细吸水率降低, 且随着掺量的增加, 疏水效果增强。使用 JM、BS 作为功能添加剂在 2.5% 用量下分别将接触角最高提升到了 122.7° 和 112.1°, 24 h 毛细吸水率相比对照组分别降低了 39.09% 和 32.19%。通过分析改性水泥基材料的结构特点, 分析了疏水改性机制, JM 和 BS 改性砂浆获得疏水性主要来源于结构内外部粗糙度的变化, 可以在扫描电子显微镜下观察到针尖状的结构, 且掺入菌体后结构的孔径分布也发生了变化, 直径为 1 μm 及以上大孔的存在减小了试样的毛细吸水率, 同时菌体本身的疏水性也有利于砂浆疏水性的提升。总的来说, 微生物菌体可有效改善水泥基材料的疏水性能, 能够降低因水分入渗而造成的危害, 提高材料的耐久性。但不可忽视的是其对力学强度的负面影响, 这是下一步研究中需要解决的问题。

参考文献:

[1] LI Q, YANG Y, YANG K, et al. The role of calcium stearate on regulating activation to form stable, uniform and flawless reaction products in alkali-activated slag cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2019,

103: 242–251.

- [2] MA Z M, ZHU F Z, ZHAO T J. Effects of surface modification of silane coupling agent on the properties of concrete with freeze-thaw damage[J]. *KSCE J Civ Eng*, 2018, 22(2): 657–669.
- [3] BAO J W, LI S G, ZHANG P, et al. Influence of exposure environments and moisture content on water repellency of surface impregnation of cement-based materials[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(6): 12115–12125.
- [4] HE B, GAO Y L, QU L C, et al. Characteristics analysis of self-luminescent cement-based composite materials with self-cleaning effect[J]. *J Clean Prod*, 2019, 225: 1169–1183.
- [5] SHE W, ZHENG Z H, ZHANG Q C, et al. Predesigning matrix-directed super-hydrophobization and hierarchical strengthening of cement foam[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 131: 106029.
- [6] ZHANG B, LI Q B, NIU X J, et al. Influence of a novel hydrophobic agent on freeze-thaw resistance and microstructure of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121294.
- [7] SONG J L, ZHAO D Y, HAN Z J, et al. Super-robust superhydrophobic concrete[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(28): 14542–14550.
- [8] GRUMBEIN S, MINEV D, TALLAWI M, et al. Hydrophobic properties of biofilm-enriched hybrid mortar[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(37): 8138–8143.
- [9] ERTELT M J, RAITH M, EISINGER J, et al. Bacterial additives improve the water resistance of mortar[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(14): 5704–5715.
- [10] ERTELT M J, BUBENDORFER L, GROSSE C U, et al. Bacterial spores as hydrophobizing agents in mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 120: 104002.
- [11] QU Z Y, GUO S Q, ZHENG Y F, et al. A simple method to create hydrophobic mortar using bacteria grown in liquid cultures[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 297: 123744.
- [12] FENG B, SHI H M, XU F X, et al. FTIR-assisted MALDI-TOF MS for the identification and typing of bacteria[J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1111: 75–82.
- [13] MAO J H, WANG Q, LEI L L, et al. Effects of wettability on the film-forming property of modified cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 300: 124068.
- [14] SU Y L, FENG J H, JIN P, et al. Influence of bacterial self-healing agent on early age performance of cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 218: 224–234.
- [15] AZIMA M, BUNDUR Z B. Influence of *Sporasarcina pasteurii* cells on rheological properties of cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 225: 1086–1097.
- [16] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551.
- [17] ERTELT M J, HILBIG H, GROSSE C U, et al. Small pores, big impact—controlling the porosity allows for developing more sustainable construction materials[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(39): 13188–13195.
- [18] FENG Z J, WANG F J, XIE T, et al. Integral hydrophobic concrete without using silane[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 227: 116678.