

改性聚丙烯酸酯乳液的制备及聚合物水泥基涂层耐久性评价

卢 烁^{1,2}, 姜东兵^{1,2}, 李琦琦^{1,2}, 侯鹏坤^{1,2}, 荣 辉³, 赵丕琪^{1,2}

(1. 济南大学, 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022; 2. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022; 3. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300192)

摘 要: 水泥基涂层疏水化改性处理是提高其防护效果的有效途径, 然而有机硅烷类疏水性材料存在分散性差、弱化涂层物理性能及耐久性的问题。以含羟基聚二甲基硅氧烷为第二油相(PDMS), 采用一步法高速剪切乳化工艺实现了高稳定/疏水型改性聚丙烯酸酯乳液的制备, 并进一步构建了高耐久聚合物水泥基防护涂层。研究结果表明: 相匹配的 PDMS 分子量、掺量、剪切速率可获得兼具良好稳定性和疏水性的改性乳液, 乳液 30 d 未见分层现象、乳胶膜接触角提高 24.9%、吸水率降低 28.94%; 制备的聚合物水泥基涂层展现了优异的力学性能、疏水性、耐紫外老化、耐海水和碱溶液浸泡性能, 氯离子渗透系数仅为 $0.193 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$; 分析了乳液的改性机理与涂层耐久性增强机制。

关键词: 聚丙烯酸酯; 聚二甲基硅氧烷; 水泥基涂层; 耐久性; 海工混凝土防护

中图分类号: TU525 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2857-11

网络出版时间: 2023-10-11



Preparation of Modified Polyacrylate Emulsion and Durability Evaluation of Polymer Cement-Based Coating

LU Shuo^{1,2}, JIANG Dongbing^{1,2}, LI Qiqi^{1,2}, HOU Pengkun^{1,2}, RONG Hui³, ZHAO Piqi^{1,2}

(1. Shandong Provincial Key Lab of Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300192, China)

Abstract: Hydrophobic modification of cement-based coating is beneficial to improving its protective effect, but it leads to poor dispersion of coating, weakening of physical properties and durability of coating. In this paper, a highly stable/hydrophobic modified polyacrylate emulsion was prepared by using hydroxy-containing polydimethylsiloxane (PDMS) as a second oil phase, and a high durability polymer cement-based protective coating was further constructed. The modified emulsions with good stability and hydrophobicity can be obtained by matching the molecular weight and dosage of PDMS and emulsifying the shear rate. Little stratification occurs after 30 d, the contact angle of latex film is increased by 24.9%, and the water absorption is decreased by 28.94%. The prepared polymer cement-based coating has superior mechanical properties, hydrophobicity, UV aging resistance, seawater and alkali immersion resistance, and the chloride ion permeability coefficient is only $0.193 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$. In addition, the modification mechanism of emulsion and the durability enhancement mechanism of coating were also analyzed.

Keywords: polyacrylate; polydimethylsiloxane; cement-based coating; durability; marine concrete protection

无机或有机涂层在混凝土防护领域的应用已有一定的历史, 但无论是有机还是无机涂层都存在其

固有的缺陷。有机涂层具有优异的韧性, 但强度不足; 无机涂层强度高, 但柔韧性极差^[1-2]。聚合物水

收稿日期: 2023-07-30。 修订日期: 2023-09-13。

基金项目: 国家自然科学基金(52172021); 国家重点研发计划(2021YFB3802002); 山东省优秀青年科学基金(ZR2023YQ041); 山东省自然科学基金(ZR2021ME123); 泰山学者计划; 山东省高校青年科研人员科技创新支持计划(2019KJA017)。

第一作者: 卢 烁(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵丕琪(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-30. Revised date: 2023-09-13.

First author: LU Shuo (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 20201100302@stu.ujn.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Piqi (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mse_zhaopq@ujn.edu.cn

泥基防水涂层是一种有机–无机复合涂料^[3], 是一种兼具了两者优点的绿色环保涂料^[4], 在近几十年来逐渐受到市场的欢迎。

目前, 聚合物水泥基涂层(PCC)在我国快速发展^[5–6], 相关提高 PCC 物理性能的研究数量呈上升趋势。Zhao 等^[7]将 HMDS 改性的超细 SiO₂ 粉末加入到 PCC 中, 提高了 PCC 涂层的致密性、耐久性和抗拉强度。当改性 SiO₂ 超细粉添加量为 4% 时, 涂层的吸水率降低 62.5%, 氯离子渗透系数最低。李等^[8]通过改善优化 PCC 的养护条件与聚灰比制备出高致密的 PCC, 其在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 28 d 后腐蚀电流密度保持在 0.15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 涂层耐腐蚀性能良好。卢等^[9]针对 PCC 韧性不足的问题, 通过复配聚丙烯酸酯–氯丁橡胶乳液, 制备出的 PCC 断裂伸长率提高了 86%, 耐久性得到有效的改善。尽管研究者对聚合物水泥基涂层的缺点进行了一定的强化, 但是并没有从源头上解决由于其水基填料和水基乳液的原因导致的吸水膨胀和抗离子腐蚀能力差的问题, 使得 PCC 在海洋等恶劣条件下, 面临开裂、脱落等严重问题, 限制这种新材料的使用^[10–11]。从防止水盐传输的角度来看, 提高聚合物水泥基涂层的疏水性和柔韧性是提高该材料在恶劣环境下服役寿命的有效手段^[12]。疏水材料多为油性颗粒, 其在水泥基材料中的分散较差, 成为制约水泥基涂层疏水改性的难题^[13]。如何提高疏水材料在水泥基涂层中分布均匀性, 对包括 PCC 在内的水泥基涂层疏水改性具有很大帮助。含羟基的 PDMS^[14] (化学式为 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$) 作为常用的有机疏水改性剂, 在水泥基材料中的研究已经较为广泛。含羟基的 PDMS 是一种富硅甲基的长链有机硅聚合物, 由羟基封端, 提供与水泥水化产物的接枝位点, 使其在催化剂的催化作用下以一定的反应速率接枝在水泥水化产物表面, 形成低表面能的乳胶膜结构, 赋予水泥基材料疏水的特征。但由于 PDMS 油性的特征, 在水性水泥基材料中往往面临着分散性差, 接枝率低等问

题, 限制着这种材料在水泥基材料中的广泛应用^[15]。

本研究针对 PCC 自身韧性与耐久性不足以支撑其在海洋环境下作为防护涂层长久服役的问题, 利用 PDMS 的相容性和疏水性, 制备了一种高稳定性的 PDMS 改性聚丙烯酸酯乳液。通过粒径分布、红外光谱分析等手段分析了涂层的稳定机制与两油相的存在形式, 结合 PCC 在 SEM 分析中 PDMS 的存在形式, 分析了这种改性乳液提高 PCC 疏水均匀性、耐久性与柔韧性的关键。

1 实验

1.1 改性乳液的制备

将含羟基的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、正硅酸乙酯(TEOS)和二丁基二月桂酸锡(DBTDL)的混合物按照 100:5:1(质量比)的比例在磁力搅拌下混合均匀。然后将一定量的聚丙烯酸酯(PA)乳液置于圆柱形钢制乳化筒, 将混合后的油相按不同比例加入到 PA 乳液中, 用高速剪切乳化机(上海易勒机电有限公司生产的 ESB-500X 型号高速剪切乳化机)以一定的乳化速率分散再乳化 10 min, 制得疏水改性聚丙烯酸酯(P-PA)乳液。

1.2 聚合物水泥基涂层的制备

基于既有研究^[16]将硫酸铝盐(CSA)水泥、SiO₂、六偏磷酸钠(SHMP)在混料机中预混 30 min, 混合均匀备用。取适量 P-PA (或其他市售对比用聚合物乳液, 名称与不同配合比见表 1)用磁力搅拌器搅拌。缓慢加入可再分散乳胶粉(REP), 搅拌 10 min 后, 加入成膜助剂, 继续搅拌 5 min, 得到混合均匀的液体。将粉料与液料倒入水泥净浆搅拌机(无锡建仪机械有限公司生产的 NJ-160A 型号标准净浆搅拌机)中并快速搅拌 3 min, 然后加入消泡剂, 缓慢搅拌 1 min, 得到聚合物水泥防水涂层。浆料两次倒模, 使涂层厚度约为 1.5 mm (350.0 mm×320.0 mm×1.5 mm), 按中国国家标准 GB/T 23445—2009《聚合物水泥防水涂料》进行养护, 其中标准养护条件为温度(23±2) °C, 湿度(50±10)%, 养护时间为 24 h。

表 1 不同水泥基涂层的配合比参数

Table 1 Basic ratio of polymer cement concrete and emulsion type

Sample No.	Emulsion type	Emulsion	CSA cement	SiO ₂	SHMP	REP	Water
PCC	PA	100	50	4	1	0.5	1
PSCC	P-PA	100	50	4	1	0.5	1
PCC-Mix	PA+PDMS	100	50	4	1	0.5	1
PCC1	JP-2	100	50	4	1	0.5	1
PCC2	JS-1	100	50	4	1	0.5	1
PCC3	K11	100	50	4	1	0.5	1

PCC is polymer cement concrete, CSA is snlphate alnminate, REP is redispersible polymet powder, PA is polyacrylate, PDMS is polydimethyl siloxane, SHMP is sodinn henamphosphate.

1.3 表征

1.3.1 乳液乳胶膜吸水率 将固化后的乳胶膜在 (40±5) ℃ 的烘箱中干燥 12 h，然后切成 1 cm×1 cm 的薄片并称重。将样品浸入去离子水中，并确保浸入高度一致。24 h 后，擦干表面水分并称重。乳胶膜的吸水率根据式(1)计算：

$$W = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：W 为样品吸水率，%；m₀ 为干燥后样品的初始质量，g；m_i 为样品浸泡一段时间后的质量，g。

1.3.2 乳液的粒径与 Zeta 电位 采用微纳粒子科技有限公司生产的 Winner 2000 系列台式激光粒度分析仪对改性乳液的粒度分布进行表征。在测试过程中，使用超纯水，在样品池中加入约 3 滴乳液。当溶液浓度达到 20 mg/L 左右并稳定后，进行测量。

将疏水改性乳液用去离子水稀释至 1 000 倍，用上海中辰数码科技设备有限公司生产的 JS94 型微电离仪分析 Zeta 电位。测试温度为室温，平衡时间为 5 min，每个样品测量 5 次，结果取平均值。

1.3.3 涂层粘结强度 依据 GB/T 23445—2009 确定涂层的粘结强度，首先将涂层浆料涂于水泥砂浆基材(按照 GB/T 17671—1999 制备 70 mm×70 mm×20 mm 普通硅酸盐水泥砂浆，标准养护 24 h 后使用 60 号碳化硅砂轮湿磨基板成型时的下表面，以去除浮浆)的磨面，使涂层厚度为 1.5 mm。然后使用高性能树脂胶将涂层-水泥基砂浆基底与粘结强度测试夹具粘结，经过固化 24 h 后，使用 MTS 生产的 CMT5504 万能试验机进行粘接强度试验。

1.3.4 涂层耐久性试验 参考 GB/T 23445—2009 和 GB/T 16777—2008 测定涂层在不同龄期碱溶液中浸泡后的粘结强度。碱溶液采用 0.1% 的 NaOH 溶液，加入 Ca(OH)₂ 试剂达到饱和状态。测定涂层在不同龄养护期海水溶液中浸泡后的粘结强度。参考 GB/T 50082—2009，采用快速氯离子迁移系数法 (RCM) 表征涂层的抗氯离子渗透性能。采用 Q-Lab

生产的 UV 老化试验机 QUV-SE 进行涂层加速老化试验。将涂层切割成 120 mm×50 mm 的小片，经过一定年龄的紫外线照射后，再切割成哑铃型样品。对涂层经过紫外老化后的拉伸性能进行了测试。

电极化测试采用三电极系统，涂层-钢板为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。钢板在测试前进行打磨，测试面积为 10 mm×10 mm。除试验表面外将钢板密封，涂敷在钢板上，固化 7 d (涂层厚度为 1.5 mm)。所用溶液为 3.5% NaCl 溶液。

采用美国 CH 仪器 V3F 电化学复合试验机对 PSCC 电极在模拟海水溶液中的电化学行为进行了测试。结果用 Z Simp Win 3.60 软件进行拟合，PDP 曲线的扫描速率为 0.5 mV/S。

1.3.5 SEM 和 FTIR 采用 FEI 公司的 FEI QUANTA FEG 250 场发射扫描电子显微镜对其微观形貌进行分析。采用美国热电公司 Nicolet 380 红外光谱分析仪对疏水改性乳液进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PDMS 改性 PA 乳液的工艺优化

由于 2 种极性不同的材料混合后极易分层，高速剪切是实现稳定乳化的简便有效方法^[17-19]，本节首先研究了乳化速率对乳液稳定性的影响(包括静置稳性、离心稳定性、钙离子稳定性和 Zeta 电位，见表 2)。当乳化剪切速率为 3 000 r/min 时，PDMS 会粘附在乳化剂桨片上，在 P-PA 中难以均匀分散，静态条件下会快速发生团聚。随着剪切速率的增加，Zeta 电位绝对值变大，改性乳状液的静置稳定性和离心稳定性呈增大趋势。当乳化剪切速率为 5 000 r/min 时，PDMS 即可较好的分散，Ca²⁺ 引入并未见显著的分层、絮凝和沉淀现象，但改性乳液静置 3 d 后出现了明显的分层现象。当乳化剪切速率高于 7 000 r/min 时，乳液静置稳定性得到明显改善，1 个月仍未见明显的分层现象。

表 2 不同乳化剪切速率下乳状液的静态稳定性、离心稳定性、钙离子稳定性和 Zeta 电位

Table 2 Basic properties of the coating under different modification methods are tensile strength and elongation at break, water absorption, water permeability, and polarization curve

Speed/(r·min ⁻¹)	3 000	5 000	7 000	10 000
Stability at rest	Can't be completely dispersed	Stratification occurs after three days of standing	After standing for a month, no stratification, no crust, no hard lump and no flocculation	
Stability by centrifugation (/r·min ⁻¹)		2 200	2 500	3 000
Stability of Ca ²⁺	Stratification, precipitation, and flocculation did not occur after 48 h			
Zeta potential	-32.15	-37.08	-40.29	-43.77

目标实现疏水改性, PDMS 的分子量和掺量是改性乳液另一的关键影响因素。从表面接触角(CA)和吸水性两方面评价了 PDMS 疏水改性的效果^[20]。如图 1a 所示, CA 同 PDMS 掺量、PDMS 分子量呈正相关, 这是因为疏水基团(Si-CH_3)的相对质量比随着分子量、掺量的增加而增加。当 PDMS 分子超过 38 000 时, 改

性膜的 CA 趋于稳定, 这是因为分子量越高的 PDMS 黏度越高, 在 P-PA 体系中分散越难均匀, 疏水基团的增益效应减弱。这点从剪切速率影响 CA 的规律中也可获得验证, 当较低的剪切速率无法有效分散 PDMS, Si-CH_3 引入以改善接触角的作用变差, 进一步地说明了本体系的乳化剪切速率宜高于 5 000 r/min。

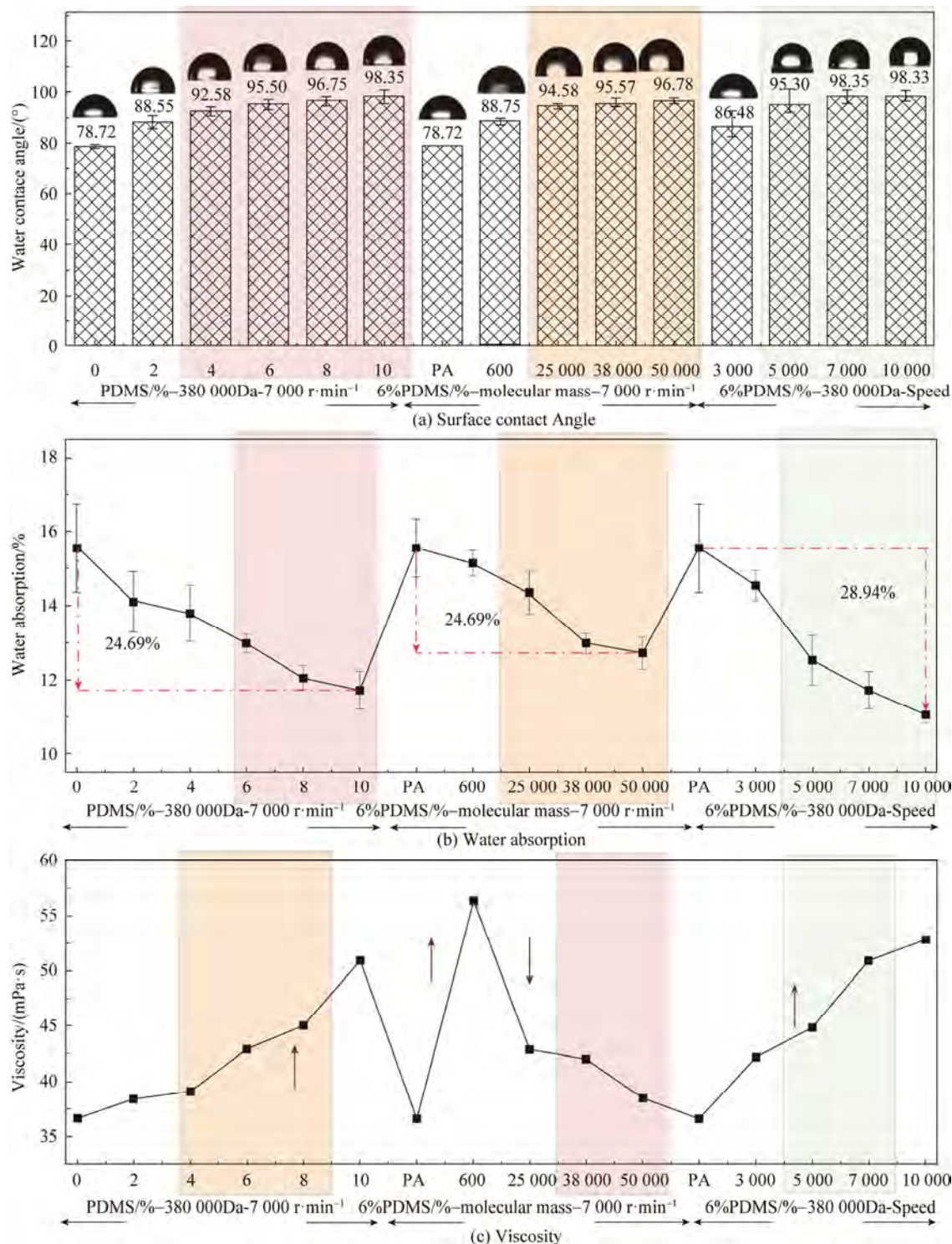


图 1 不同分子量、不同乳化量和不同乳化剪切速率下乳胶膜

Fig. 1 Latex film with different molecular mass, emulsification amount and emulsification shear rate

在高湿环境下, 乳胶膜表面存在大量的两亲性表面活性剂, 使乳胶膜容易吸水膨胀, 具有较高的吸水率^[21-22]。当乳液含有疏水油相, 乳状膜形成过程中, 乳胶颗粒的油相可覆盖亲水基团($-\text{OH}$), 延缓水分子的渗透。吸水率的影响规律如图 1b 所示, 随着 PDMS 掺量、分子量以及剪切速率的增大均呈现降低趋势, 影响的本质原因同 CA 一样, 即 Si-CH_3 的相对有效引入量不同。当 PDMS 的分子量超过 38 000、PDMS 掺量超过 8%、剪切速率低于 5 000, PDMS 易结块、难以分散, 乳胶膜的吸水改善程度变缓。

PDMS 用量、分子量和乳化剪切速率对改性乳液粘度的影响如图 1c 所示。随着 PDMS 含量的增加, 乳液的黏度不断升高。当 PDMS 含量为 10% 时, 改性乳液的黏度为 50.05 mPa·s, 提高了 36.79%。这是由于乳液的相对固含量随着 PDMS 含量的增加而增加。随着同体积乳液中乳胶颗粒的增加, 颗粒之间的碰撞概率增大, 因此黏度逐渐增大。而随着

PDMS 分子量的增加, 改性乳液的黏度逐渐降低, 这主要是由于分子量越大, 粒径越大。随着乳化剪切速率的增加, 由于更频繁的颗粒相互作用, 黏度逐渐上升^[23]。

2.2 PSCC 的基本性能

根据上述改性工艺优化结果选取 PDMS 分子量为 38 000、用量为 6%、剪切速率为 7 000 制备了 PDMS 改性 PA 乳液, 并以此为基础研究改性乳液对聚合物水泥基涂层性能的影响。基于空白 PA 和改性 PA, 其他参数保持不变分别制备了 PCC 和 PSCC 涂层, 同时为了阐明 PDMS 乳液改性机制, 设计了同掺量条件下 PDMS 简易混入 PCC 作为另一对比样 PCC-Mix。结合之前的研究^[24], 3 种不同涂层的拉伸性能如图 2a 所示, PSCC 和 PCC-Mix 的抗拉强度相似, 但 PSCC 的断裂伸长率为 62.1%, 分别比 PCC-Mix 和 PCC 相对提高了 58.7%和 44.1%。图 2b 为 3 种涂层的吸水率对比。120 h 时,

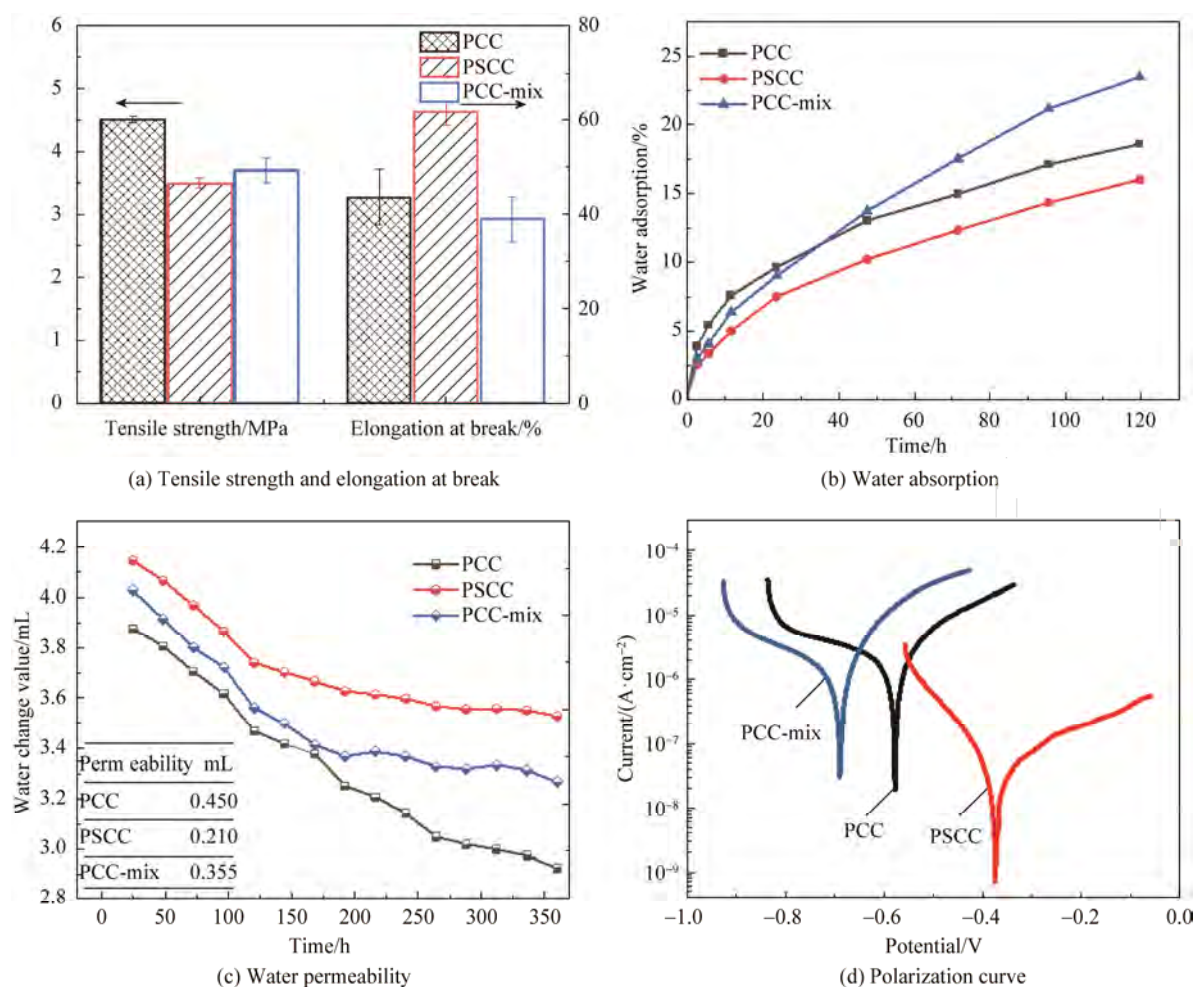


图 2 不同改性方式下涂层的基本性能

Fig. 2 Basic properties of the coating under different modification methods

PSCC 的吸水率为 16.1%，比 PCC-Mix 低约 31.67%，比 PCC 低 18.27%。透水性试验表明，360 h 后，PSCC 的透水量为 0.21 mL，比 PCC-Mix 低近 41%，比 PCC 低约 53%（见图 2c）。3 种不同涂层的极化曲线测试结果如图 2d 所示。腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度(i_{corr})、防腐效率(η)由 C-View 计算(表 3)，防腐效率由式 4 计算。PSCC 的 i_{corr} 最低，为 $0.034 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由式 2 计算的 PSSC 的防腐效率为 99.3%，比 PCC 的防

腐效率高 49.02%，比 PCC-Mix 的防腐效率高 164.8%。综上所述，改性乳液因 PDMS 的引入，虽一定程度降低了涂层的拉伸强度约 1 MPa，但显著降低了涂层的吸水率、透水性和抗蚀性。

$$\eta = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (2)$$

式中： i_{corr}^0 和 i_{corr} 分别为无涂层碳钢电极和有涂层碳钢电极的腐蚀电流密度。

表 3 不同涂层极化曲线相关数据

Table 3 Related data of polarization curves of different coatings

Sample No.	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
Bare	-0.67	5.007	234	177	
PCC	-0.58	1.987	109	161	60.3
PSCC	-0.37	0.034	187	114	99.3
PCC-Mix	-0.61	2.121	241	174	55.2

E_{corr} is corrosion potential, i_{corr} is corrosion current density β is Tafel slope, η is preservative efficiency.

2.3 PSSC 的耐久性

为了评价 PSSC 的耐久性，在上述对比样基础上增加了 3 种同类市售水泥基涂层(见表 1)，对比分析了其耐氯离子渗透、耐紫外线老化、耐碱性水浸泡和耐海水浸泡的能力。不同涂层的氯离子渗透率系数如表 4 和图 3a 所示。PSSC 的氯离子渗透率系数最低，仅为 $0.193 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{s}$ ，渗透深度为 1.7 mm。图 3c 和图 3d 为涂层断裂伸长率的变化情况。可以看出，UV 老化后涂层的断裂伸长率下降，PSSC、PCC-1 和 PCC-2 的断裂伸长率损失率分别为 12.5%、19.66%和 49.37%。由此可以得出，PSSC 涂层经过紫外线老化后的拉伸性能较好。

涂层与基材之间的有效结合是涂层发挥保护作用的关键。5 种不同涂层在碱碱溶液和海水浸泡处理不同龄期下的粘结强度如图 3e、图 3f 所见。由图 3e 可知，随着碱溶液浸泡时间的延长，PSSC、PCC-1 和 PCC-2 的粘结强度不断提高，其中 PSSC 的粘结强度最高由图 3f 可见。随着海水浸泡时间的延长，PSSC、PCC-1 和 PCC-2 的结合强度持续增加，PCC-3 的粘结强度先增加后降低。海水浸泡 28 d 后，PSSC 的粘结强度最高。上述结果表明，PSSC 具有更优的耐碱、耐海水侵蚀能力。

5 种涂层紫外老化前后的表面 SEM 如图 4 所见。紫外光老化前 PSSC 表面平整，具有连续完整的膜结构，而 PCC-1、PCC-2 和 PCC-3 表面存在不同程度的孔隙和裂纹，为水渗透和离子侵蚀提供了通道，因此抗氯离子渗透能力较差。经过 1 000 h 的 UV 老化后，PSSC 表面仍保持光滑、连续、致密的膜层结构，具

有优异的抗紫外老化性能。相比之下，PCC-1、PCC-2 和 PCC-3 的表面在老化后出现了不同程度的损伤。

3 机理分析

3.1 PDMS 改性 PA 乳液的机制讨论

粒径分布可以直观地反映 PDMS 改性对 PA 乳液的影响。如图 5a、表 5、表 6 和表 7 所示，PA 乳液的平均粒径约为 $0.390 \mu\text{m}$ 。乳液的平均粒径与乳化剪切速率呈负相关，当乳化剪切速率增大时，乳液体系被赋予更多的能量，使 PDMS 在乳液中分散更加均匀，乳化剂包覆后乳胶颗粒越小^[25]。当剪切速率较小时，PDMS 分散不均匀，甚至不能打破原有的乳胶颗粒结构，导致粒径分布不规则。不同 PDMS 掺量在乳液体系中的粒径分布如图 5b 所见。加入 PDMS 后，乳液的粒径分布出现双峰现象。随着 PDMS 含量的增加，双峰现象逐渐消失，乳液粒径分布呈现正态分布趋势。这是 PDMS 掺入后，在高速剪切作用下进入重构乳胶颗粒内部，形成改性乳液体系的第二油相，使乳液粒径增大，由于 PDMS 的数量相对较少，乳液的粒径与未改性的乳液不同，因此形成双峰现象^[26]。当 PDMS 含量增加时，乳胶颗粒改性程度增加，涂覆为乳状油相的 PDMS 颗粒比例增加，粒径逐渐趋于稳定，直至双峰消失，呈现正态分布。我们采用聚乙烯醇作为乳化剂，通过乳化 PDMS 和测试粒径分布来进行对照试验，其粒径分布与 P-PA 乳状液相似。这证实了改进的方法将 PDMS 封装在水相中，从而产生水包两油相的状态(见图 6)。

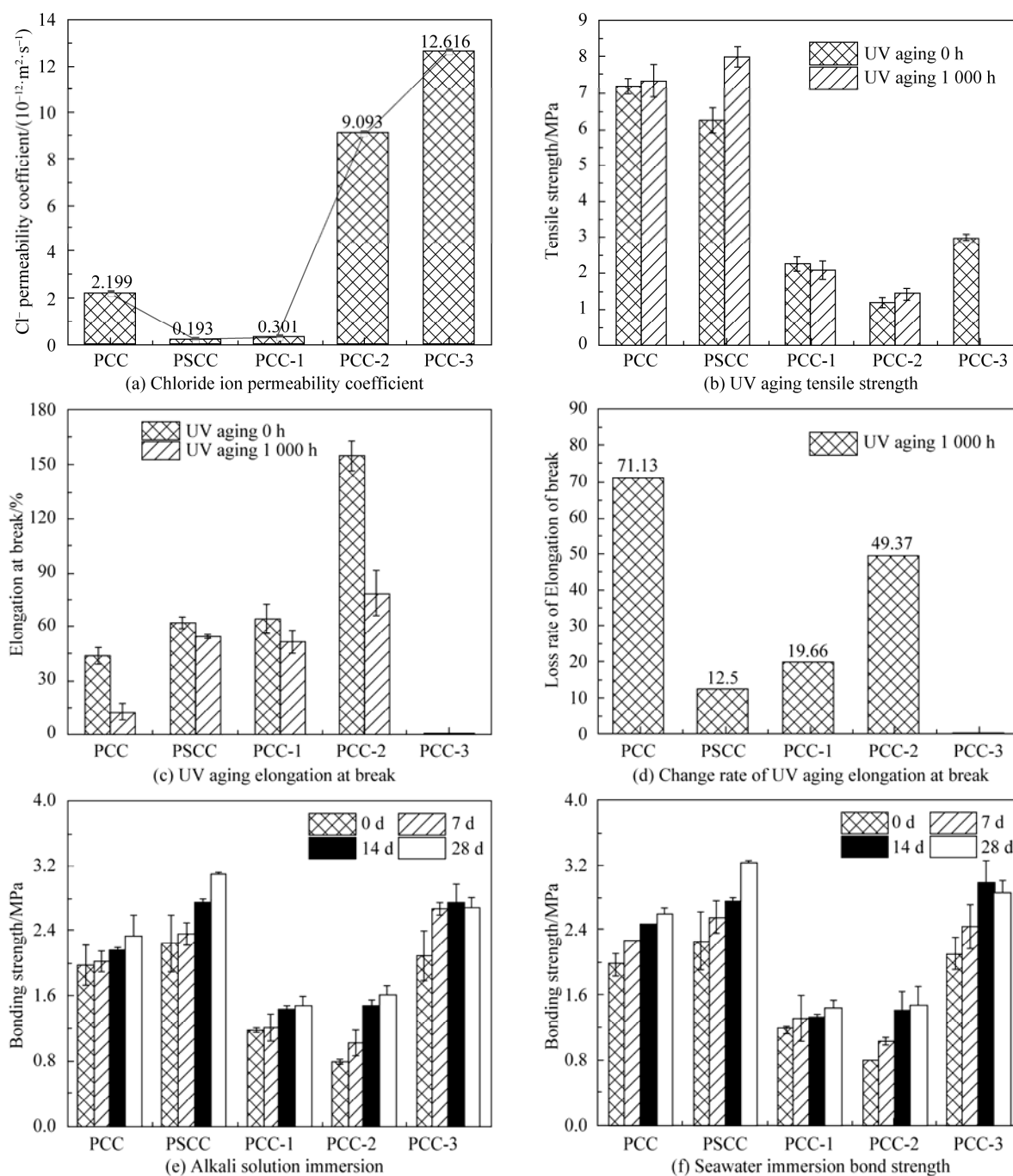


图 3 不同涂层不同侵蚀试验下的性能

Fig. 3 Performance of different coatings under different erosion tests

表 4 不同涂层的氯离子渗透系数

Table 4 Chloride ion permeability coefficient of different coatings

Type	Osmotic voltage/V	Osmotic current/mA	Penetration time/h	Mean penetration depth/(mm)	Chloride ion permeability coefficient $\times 10^{-6}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
PCC	35	43.86	24	6.01	2.199 1
PSSC	60	14.87	48	1.70	0.193 0
PCC-1	40	38.81	24	1.49	0.301 2
PCC-2	20	58.59	24	13.73	9.092 8
PCC-3	20	59.29	24	20.04	12.616 3

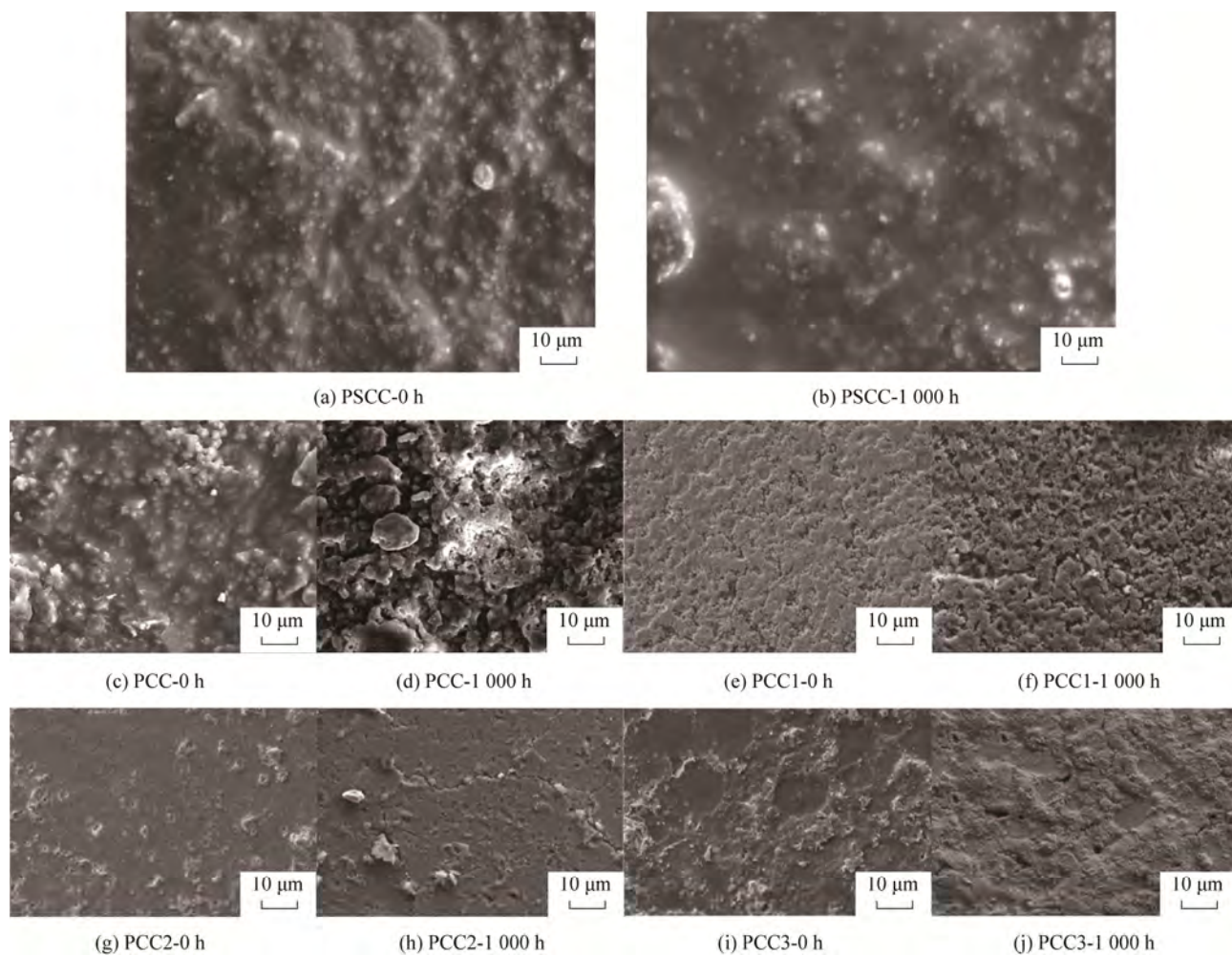


图4 不同涂层 UV 老化前后的 SEM

Fig. 4 SEM images of different coatings before and after UV aging

P-PA 的 FTIR 谱如图 5c 所见。与 PA 和 PDMS 相比, P-PA 乳胶膜中各官能团的吸收峰未发生明显变化,说明 P-PA 中 PDMS 和 PA 之间是通过物理包

裹的形式存在^[27]。由上述结果可知, P-PA 能够稳定地分散在水泥浆中,破乳后完全释放在水泥浆体中,形成均匀的聚合物水泥基层层。

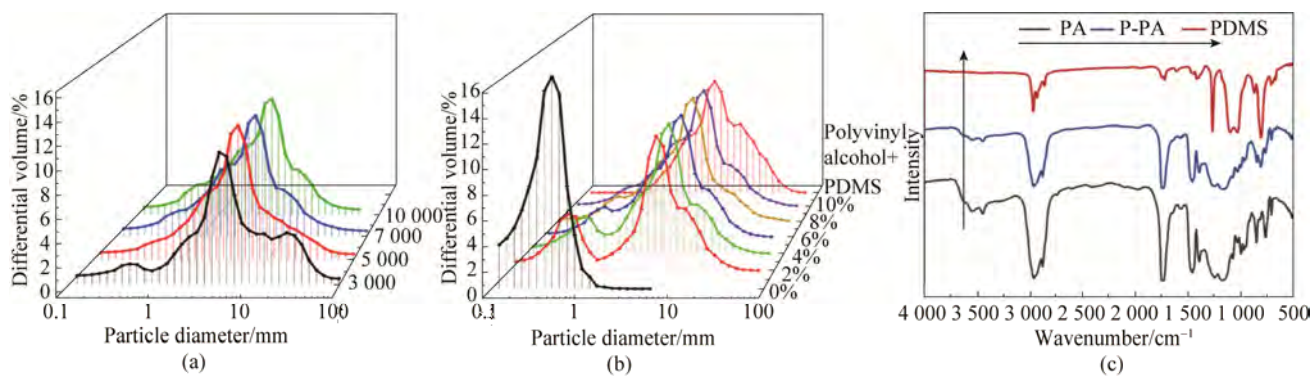


图5 (a)不同乳化剪切速率下乳液粒径分布; (b)不同 PDMS 改性掺量下乳液的粒径分布; (c)PA 乳液、PDMS 与 P-PA 的红

Fig. 5 (a) Particle size distribution of emulsion under different emulsification shear rates; (b) Particle size distribution of emulsion with different PDMS modified dosage; (c) Infrared spectra of PA emulsion, PDMS and P-PA

表 5 不同乳化剪切速率的粒径分布

Table 5 Particle size distribution at different emulsification shear rates

Distribution	Diameter/ μm			
	3 000 r/min	5 000 r/min	7 000 r/min	10 000 r/min
D_{10}	1.203	0.920	0.723	0.626
D_{50}	5.021	3.625	3.309	3.119
D_{90}	24.27	12.72	10.33	8.949
D_{av}	9.198	5.528	4.724	4.065

表 6 不同 PDMS 掺量下的粒径分布

Table 6 Particle size distribution under different PDMS dosage

Distribution	Diameter/ μm					
	0	2%	4%	6%	8%	10%
D_{10}	0.168	0.327	0.409	0.526	0.642	0.723
D_{50}	0.371	3.327	3.371	3.190	3.264	3.309
D_{90}	0.621	9.534	10.07	9.191	9.861	10.33
D_{av}	0.390	4.094	4.462	4.157	4.586	4.724

表 7 不同 PDMS 分子量下的粒径分布

Table 7 Particle size distribution under different molecular mass of PDMS

Distribution	Diameter/ μm				
	Control group	600	25 000	38 000	50 000
D_{10}	0.168	0.348	0.545	0.526	0.627
D_{50}	0.371	1.397	2.901	3.190	3.683
D_{90}	0.621	5.115	8.165	9.191	13.625
D_{av}	0.390	2.197	3.750	4.157	5.879

3.2 改性乳液优化涂层性能的机制讨论

如图 7a~图 7b 所见, 制备的 P-PA 乳液能够显著改善 PDMS 在水泥浆体中的分散效果, 既避免了 PDMS 简单混入造成的结构缺陷(由图 7c 可见, PCC-Mix 内部出现了宽度几乎超过 200 μm 的大颗粒, 依据硅钙比例, 通过 EDS 分析为结块 PDMS), 又因 Si-CH₃ 引入赋予了涂层整体疏水性能。改性乳液对涂层性能的优化机制可通过图 8 阐释: 首先, 制备的 PDMS 改性 PA 乳液形成了均匀的 O/W 乳液, 由于乳液优异的亲水性和稳定性, 它可以均匀地分散在水泥浆中的水泥颗粒中。随着水泥的水化, 改性乳液开始破乳形成了改性乳胶膜, 包裹水泥水化产物。在 DBTDL 的催化作用下, PDMS 与水泥碱性环境下 TEOS 生成的硅醇发生反应, 与水泥水化产物表面的羟基形成 Si—O 键^[28]。最后, 大量的 Si-CH₃ 富集在水泥水化产物表面, 覆盖羟基, 在水泥基涂层中形成疏水网络结构^[28]。而直接掺入 PDMS 在 PCC 中则导致 PDMS 颗粒分散的不均匀性, 发生较为明显的团聚现象, 对涂层的疏水改性效果较差。同时, PDMS 颗粒与涂层之间存在明显的间隙, 这是拉伸过程中容易失效的薄弱环节, 最终导致拉伸强度和断裂伸长率的降低, 耐久性反而下降。

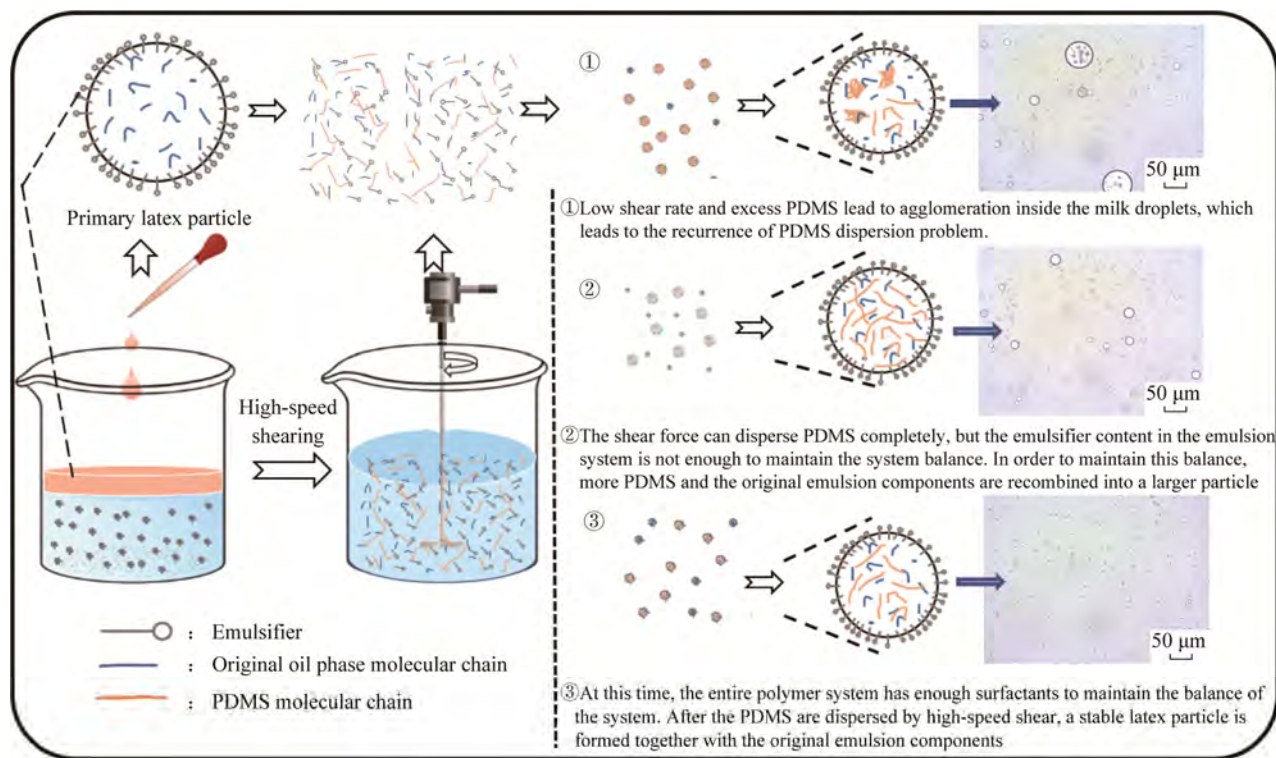


图 6 PDMS 改性 PA 乳液的机理示意图

Fig. 6 Mechanism diagram of PA emulsion modified by PDMS

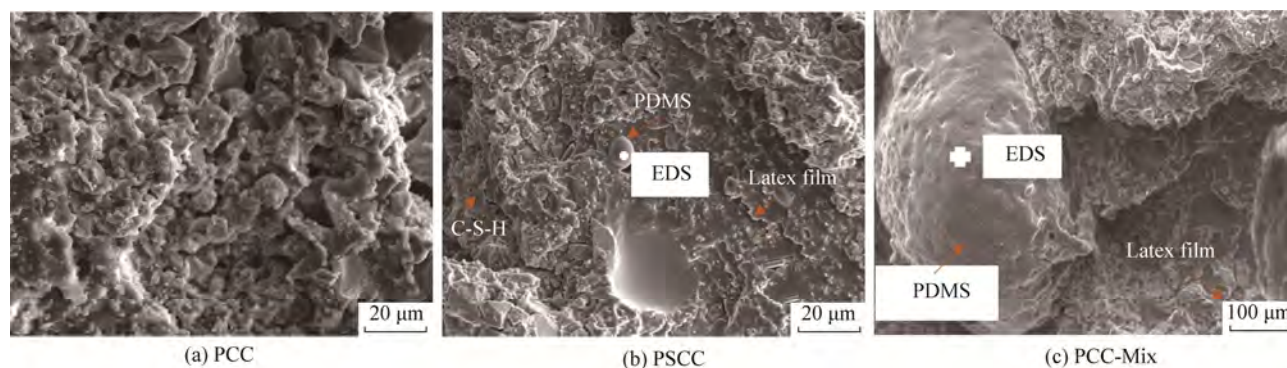


图 7 PCC, PSSC 和 PCC-Mix 的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of PCC, PSSC and PCC-Mix

综上所述, 含羟基 PDMS 的引入, 使其通过与水泥水化产物表面的—OH 发生接枝反应接枝在水泥水化产物表面, 形成硅橡胶膜。由于硅橡胶膜具有低表面能的特性, 赋予了水泥基涂层憎水性, 大大降低了水盐传输能力。使得侵蚀离子难以通过水盐传输渗透到水泥基涂层的内部, 对涂层的耐久性造成破坏。同时, 硅橡胶膜交织分布在水泥基涂层内部, 形成复杂的有机硅网络, 提

高了涂层的柔韧性, 赋予了水泥基涂层更强的拉伸强度。

表 8 PCC-Mix 和 PSSC 的 EDS
Table 8 EDS of PSSC and PCC-MIX

Sample No.	C	O	Si	S	Ca	Gross
PSSC	42.72	22.78	33.70	0.45	0.34	100.00
PCC-Mix	48.14	18.19	31.85	1.27	0.55	100.00

x is mole fraction.

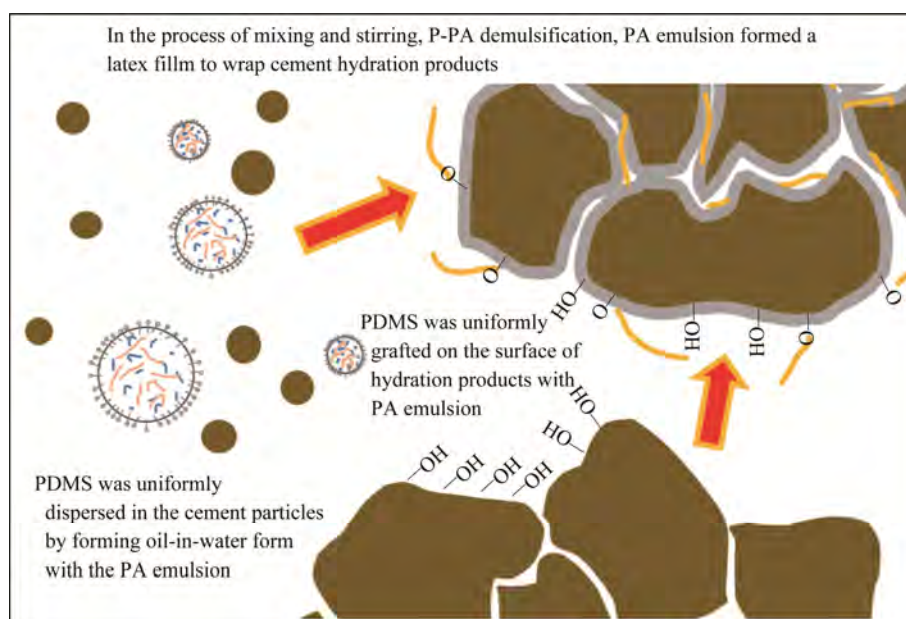


图 8 P-PA 乳液改性聚合物水泥基涂层机理图
Fig. 8 Mechanism of P-PA emulsion modified polymer cement-based coating

4 结论

1) 通过一步乳化法制备的 P-PA 乳液具有较高的稳定性, 其 Zeta 电位绝对值提高 34.37%, 钙离子稳定性和离心稳定性提高, 乳液 30 d 未见分层现象; 乳胶膜接触角提高 24.91%、吸水率降低 28.94%。

2) 通过 P-PA 制备的 PSSC 氯离子渗透系数仅为 $0.193 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$, 在碱溶液和模拟海水中浸

泡, PSSC 表现出优异的粘结强度维持率, 有效的缓解了海洋环境下脱落导致的防护失效。通过扫描电镜和紫外老化实验验证了其优异的耐紫外老化性能。

3) 改性乳液具有良好稳定性和疏水性的机制是相匹配的 PDMS 分子量、掺量和剪切速率实现了高含量 Si-CH₃ 基团在 PA 乳胶颗粒中的均匀分散, 外在表现为粒径趋于稳定减小并呈现正态分布。

4) 改性乳液构建的疏水涂层攻克了常规 PDMS 的混入所致物理性能受损、疏水性能不佳的难题, 硬化成膜阶段有机-无机物中—OH 缩合反应, 强化了产物间的交互作用并形成均匀的疏水网络结构。

参考文献:

- [1] MOON H Y, SHIN D G, CHOI D S. Evaluation of the durability of mortar and concrete applied with inorganic coating material and surface treatment system[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(2): 362–369.
- [2] WANG L X, ZHANG J W, WANG F J, et al. Investigation on the effects of polyaniline/lignin composites on the performance of waterborne polyurethane coating for protecting cement-based materials[J]. *J Build Eng*, 2023, 64: 105665.
- [3] LIU L, ZHAO P Q, LIANG C, et al. Assessment and mechanism of inorganic hydrophobic flake incorporated into a polymer-modified cement-based coating[J]. *J Build Eng*, 2022, 60: 105185.
- [4] WANG F J, XIE T, OU J F, et al. Cement based superhydrophobic coating with excellent robustness and solar reflective ability[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153702.
- [5] LI P, YANG T, MA P F, et al. Luminous and bonding performance of self-luminescent cementitious coatings based on white cement and geopolymer[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 362: 129814.
- [6] WANG F J, LEI S, OU J F, et al. Effect of PDMS on the waterproofing performance and corrosion resistance of cement mortar[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145016.
- [7] ZHAO Z G, QU X L, LI J H. Application of polymer modified cementitious coatings (PCCs) for impermeability enhancement of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 249: 118769.
- [8] 李世宇, 王玉龙, 刘志勇, 等. 养护条件与聚灰比对增初水性环氧水泥基涂层性能的影响及其机理[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1621–1628.
- LI Shiyu, WANG Yulong, LIU Zhiyong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1621–1628.
- [9] 卢雨婷. 复配乳液聚合物水泥防水涂料的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2022.
- LU Yuting. Preparation and properties of compound emulsion polymer cement waterproof coating (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2022.
- [10] WANG H H, GUO R Y, SHEN Y D, et al. Waterborne polyaniline-graft-alkyd for anticorrosion coating and comparison study with physical blend[J]. *Prog Org Coat*, 2019, 126: 187–195.
- [11] ZHAO J H, GAO X, CHEN S Y, et al. Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: a systematic review[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 243: 110104.
- [12] DUAN Y Q, XU P W, LIU T X, et al. Design of PDMS/SiO₂@MXene composites with “Floatable Interlayer” structure for the electromagnetic shielding behavior improvement[J]. *Chem Eng J*, 2023, 461: 141853.
- [13] 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.
- BAO Jiwen, HU Wenwen, ZHANG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(10): 1644–1652.
- [14] ZHAO Y M, ZHANG X L, ZHANG P Y, et al. A non-fluorinated superhydrophobic PDMS/STA/TiO₂ coating with photocatalysis and environmental stability properties by one-step cold spraying[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, 676: 132285.
- [15] 赵毅, 王佳, 周娇, 等. 水泥基超疏水材料自清洁技术研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(6): 91–107.
- ZHAO Yi, WANG Jia, ZHOU Jiao, et al. *Mater Rep (in Chinese)*, 2023, 37(6): 91–107.
- [16] LI Q Q, ZHANG Z C, LI Q W, et al. Insights on the role of particulate filler on the polymer-modified cement-based coating and its application[J]. *J Build Eng*, 2023, 76: 107395.
- [17] YOUNESS D, YAHIA A, TAGNIT-HAMOU A. Coupled rheo-physical effects of blended cementitious materials on wet packing and flow properties of inert suspensions[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 271: 121588.
- [18] PATRÍCIO T, BÁRTOLO P. Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process[J]. *Proced Eng*, 2013, 59: 292–297.
- [19] ZHAO J, GAO X, CHEN S, LIN H, LI Z, LIN X. Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: A systematic review[J]. *Compos Part B-Eng*, 2022, 243: 110104.
- [20] WU Y, WEI K L, ZHANG Y L, et al. Fabrication of self-replenishing hydrophobic surfaces and self-cleaning coating based on self-crosslinkable PDMS-g-WPU emulsion[J]. *Prog Org Coat*, 2023, 175: 107375.
- [21] MENDOZA A I, LARROCHE P, NILSSON F, et al. Image analysis of PDMS/ZnO nanocomposite surfaces for optimized superhydrophobic and self-cleaning surface design[J]. *Surf Interfaces*, 2023, 37: 102733.
- [22] JUMRUS N, SUTTANON N, SROILA W, et al. Durability and photocatalytic activity of superhydrophobic gypsum boards coated with PDMS/MTCS-modified SiO₂-TiO₂ NPs[J]. *Mater Lett*, 2023, 330: 133342.
- [23] KONOVALOVA V, KOLESNYK I, SAVCHENKO M, et al. Preparation of chitosan water-in-oil emulsions by stirred cell membrane emulsification[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, 661: 130929.
- [24] LU S, ZHAO P Q, LIANG C, et al. Utilization of Polydimethylsiloxane (PDMS) in polymer cement-based coating to improve marine environment service performance[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 367: 130359.
- [25] CHAI C P, MA Y F, LI G P, et al. The preparation of high solid content waterborne polyurethane by special physical blending[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 115: 79–85.
- [26] RIBEIRO A, MANRIQUE Y A, LOPES J C B, et al. Development of water-in-oil Pickering emulsions from sodium oleate surface-modified nano-hydroxyapatite[J]. *Surf Interfaces*, 2022, 29: 101759.
- [27] SU J Q, CAI M Y, ZHU H X, et al. Self-initiated UV-curable polyacrylate using soybean isolate as hydrogen donor[J]. *Prog Org Coat*, 2023, 174: 107238.
- [28] WANG F J, XIE T, OU J F, et al. Cement based superhydrophobic coating with excellent robustness and solar reflective ability[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153702.