

硅烷浸渍水泥基材料表面憎水性劣化

张 鑫, 李 乐, 林思宇, 李克非

(清华大学土木工程系, 教育部土木工程安全与耐久重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 硅烷作为混凝土常用的耐久性防护材料, 其憎水性劣化机理对评估防护效果至关重要。对硬化水泥浆体粉末进行硅烷浸渍, 使用加速试验研究硅烷浸渍水泥基材料表面憎水性的劣化机理, 加速试验方法包括纯水干湿循环和紫外辐照, 采用红外光谱、裂解气相色谱质谱、热分析联用系统和动态水蒸气脱吸附等方法表征劣化后水泥浆体粉末表面硅烷状态以及憎水特性。结果表明: 纯水干湿循环和紫外辐照之后硅烷浸渍水泥浆体粉末中硅烷占比有一定的下降, 浸渍粉末的水蒸气吸附和浸渍砂浆试件质量吸水率均有增加的趋势; 干湿循环极有可能是通过硅烷的水解与溢出导致憎水性的劣化, 紫外辐照则是通过改变硅烷单体的结构而导致对憎水性的劣化作用。

关键词: 硅烷浸渍; 水泥基材料; 干湿循环; 紫外辐照

中图分类号: TU501 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3239-11

网络出版时间: 2025-10-17



结构水泥基材料在服役期间可能会在环境作用下发生性能的劣化, 进而影响结构的耐久性、适用性乃至安全性^[1-2]。混凝土常见的耐久性过程包括碳化、氯离子侵入、冻融损伤和硫酸盐侵蚀等。这些过程大多需要环境水分参与, 也就是说, 水是影响混凝土耐久性的关键因素。解决了环境水分侵入的问题, 也就解决了水泥基材料的大多数耐久性问题^[3-4]。

硅烷是工程中广泛应用的混凝土防护材料, 硅烷单体的分子量小, 水解之后可渗透至混凝土的毛细孔壁, 与孔隙表面发生化学反应, 通过吸附、缩合等多种方式使得硅烷憎水基团与水泥基材料固相表面连接, 使其表面由亲水性变为憎水性^[5-7], 从而有效阻止水分和有害离子等的侵入, 提高水泥基材料的耐久性, 延长结构的使用寿命^[8]。然而, 在服役过程中, 水泥基材料表面的憎水性会在外部环境条件的作用下逐步丧失^[9-10], 工程调查表明其有效保护年限可以达到 20 年^[10-11], 相关规范标准也将混凝土表面使用的硅烷浸渍的保护年限规定为 15 年^[12]。但是, 硅烷浸渍水泥基材料憎水性的劣化机理仍然缺乏系统深入的研究, 导致对硅烷浸渍水泥基材料保护年限的科学测算一直没有解决。

对于硅烷浸渍水泥基材料憎水性能劣化, 目前普遍认同的机理包括: 水分作用、紫外线老化、物理磨损和碱性孔隙溶液作用^[10]。硅烷浸渍处理后, 硅烷通常不以单分子薄膜形式覆盖矿物表面, 而是通常形成多层三维网状吸附结构。在外部水分作用下, 硅烷与基材表面形成的 Si—O—Si 化学键会发生水解反应, 当外部水分去除后, 水解产物可发生重新缩合, 属于可逆的水解反应^[13]。Ishida 等^[14]用乙烯基三乙氧基硅烷处理 E-玻璃纤维, 在 38 ℃, 100%相对湿度中暴露 4 个月, 然后在 110 ℃重新加热 3 d; 玻璃纤维表面的 Si—O—Si 键的特征位置在 788 cm⁻¹处; 湿度处理后该线移到 783 cm⁻¹, 湿度处理样品重新加热后该线再次回到 788 cm⁻¹; 表明硅烷偶联剂界面在水分的作用下存在可逆结构。紫外线(波长小于 300 nm)可直接破坏硅烷的 C—C 或 C—H 键, 王学川等^[15]对硅烷浸渍砂浆进行紫外老化试验(UVA340, 0.68 W/m², 2600 h), 发现烷基在材料表面发生了裂解, 导致材料表面吸水率增加、接触角减小; 但经打磨后材料的憎水性恢复, 表明紫外线的作用深度有限。李克非等^[8]使用氙灯照射硅烷浸渍样品(0.35 W/(m²·nm⁻¹))@340 nm, 10 周),

收稿日期: 2025-06-03。 修订日期: 2025-06-17。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52038004)。

第一作者: 张 鑫(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李克非(1972—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-03. Revised date: 2025-06-17.

First author: ZHANG Xin (1998—), female, Master candidate.

E-mail: x-zhang20@tsinghua.org.cn

Correspondent author: LI Kefei (1972—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: likefei@tsinghua.edu.cn

并未发现硅烷发生明显的变化。本工作在前序研究的基础上,开展水分和紫外线作用下硅烷浸渍水泥基材料憎水性劣化机理的定量研究,为量化工程用硅烷浸渍的保护年限提供研究基础。

1 实验

1.1 样品制备

水泥基材料采用了 4 种胶凝体系,分别为基准水泥(OPC)体系、基准水泥-粉煤灰(OPC-FA, 缩写 OFA)体系、基准水泥-矿渣(OPC-SG, 缩写 OSG)体系、基准水泥-粉煤灰-矿渣(OPC-FA-SG, 缩写 OFS)体系。水胶比均为 0.5。为减少杂质对硅烷老化表征的影响,制作试件所用的水全部为纯水,且制作试

件时不使用任何化学外加剂,水泥基材料配合比如表 1 所示。浸渍所用硅烷是异丁基三乙氧基硅烷(纯度>98%),其单体结构如图 1 所示。

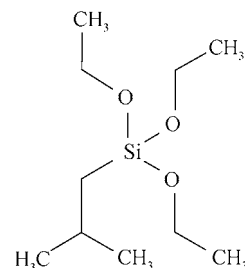


图 1 异丁基三乙氧基单体结构示意图

Fig. 1 Structure of isobutyltriethoxy monomer

表 1 水泥基材料配合比(1 L)

Table 1 Mix proportions of cementitious materials (1 L)

m/kg

Group	Sample No.	Water	OPC	FA	SG	Standard sand
Neat paste	OPC	0.61	1.22			
	OFA (OPC70%+FA30%)	0.61	0.85	0.37		
	OSG (OPC50%+SG50%)	0.61	0.61		0.61	
	OFS (OPC50%+FA30%+SG20%)	0.61	0.61	0.37	0.24	
Mortar	OPC	0.32	0.64			1.28

m is in mass; OPC is P.I 42.5 cement; FA is fly ash; SG is slag; OFA is 70%OPC+30%FA; OSG is 50%OPC+50%SG; OFS is 50%OPC+30%FA+20%SG.

水泥基材料的净浆试件和砂浆试件分别成型在 40 mm×40 mm×160 mm 和 ϕ 50 mm×100 mm 的试模中,1 d 拆模后养护至 90 d。达到养护龄期后,净浆试件磨粉过筛得到粒径 100 ~200 μ m 粉末样品;砂浆试件沿高度方向对半切开,得到 ϕ 50 mm×50 mm 试件。然后,将粉末放置于 25 $^{\circ}$ C、60%相对湿度(RH)的恒温恒湿箱中平衡 5 d,然后进行硅烷浸渍 55 d,浸渍固液比为 500 g 粉末浸泡于 1 L 硅烷,浸渍结束之后用无水乙醇充分清洗后烘干;对砂浆试件浸渍,硅烷用量为 1 mL+1 mL:用量筒量出 1 mL 的硅烷,使硅烷平均分布于新鲜切面上,30 min 之后再重复 1 次浸渍操作;将浸渍后的砂浆试件静置 12 d。

1.2 老化处理

对粉末样品进行纯水干湿循环和紫外辐照的老化处理。干湿循环实验的循环制度是纯水浸泡(4 h)+60 $^{\circ}$ C 烘干(8 h),循环周期为 12 h,每 10 个循环取样分析 1 次;紫外辐照所用灯管为 UVB-313EL+,辐照度为 0.71 W/m²,每 30 d 取样分析 1 次。浸渍砂浆试件除了干湿循环过程中的取样频次为 20 个循环每次,其老化条件与浸渍粉末一致。

1.3 表征方法

粉末样品的表征方法包括红外光谱、裂解气相

色谱质谱、热分析联用系统和动态水蒸气脱吸附。红外光谱分析采用赛默飞世尔公司的傅里叶变换红外光谱仪进行测试,实验扫描次数 32 次、扫描波数范围 4000~500 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹;裂解气相色谱质谱的裂解温度为 600 $^{\circ}$ C,实验设定裂解时间为 30 s、氦气气氛,质谱离子源是 EI,质量数 33~600,电压 70 eV,实验检测器温度为 250 $^{\circ}$ C;热分析联用系统为氦气气氛,升温范围 50~1100 $^{\circ}$ C,升温速率 20 $^{\circ}$ C/min,进样量为 110 mg,红外光谱仪是真空型,波长范围 4000~500 cm⁻¹,热重和质谱、红外的接口、传输管及气体池温度为 200 $^{\circ}$ C;水蒸气吸附采用动态水蒸气吸附仪(DVS, SMS 公司),测试温度为 25 $^{\circ}$ C,吸附平衡条件为质量变化小于 0.002%/min,等温脱吸附湿度范围为 0~95%,步长为 10%。

砂浆试件的表征方法为接触角和吸水试验。接触角试验中控制液滴单次用量为 0.04~0.05 mL,并采用光学接触角测量仪(OCA15Pro, Dataphysics 公司),CCD 分辨率 768 pixel × 576 pixel,测量范围 0 $^{\circ}$ ~180 $^{\circ}$,精度 $\pm$ 0.1 $^{\circ}$ 测量接触角。吸水试验符合规范要求^[16],将试件在 50 $^{\circ}$ C 烘至恒重状态(连续 3 d 质量变化小于 0.1%),试验用水为纯净水,水平面超出试件底部 5 mm,吸水时长为 10 d。

2 干湿循环作用

2.1 红外光谱分析

为了表征浸渍前后和老化过程中水泥浆粉末体系中物质结构的变化, 对不同水泥浆粉末体系进行了红外光谱分析^[17]。

图 2 给出了浸渍与未浸渍基准水泥(OPC)浆粉末的红外光谱。本工作重点关注硅烷在 3000 cm^{-1} 左右出现的与烷基相关的峰。烷基异丁基由 2 个甲基、1 个亚甲基和 1 个次甲基组成, 甲基的不对称伸缩振动峰位于 2960 cm^{-1} 波数附近, 甲基的对称伸缩振动峰位于 2870 cm^{-1} 波数附近。亚甲基的不对称伸缩振动峰位于 2930 cm^{-1} 波数附近, 次甲基的不对称伸缩振动峰位于 2900 cm^{-1} 波数附近。

使用高斯峰拟合方法得到图 1 中烷基中甲基、次甲基和亚甲基的占比。具体处理条件为: 基线锚点查找方式为二阶导数(0), 连接方式为差值, 插值方式为直线, 峰筛选方法为按高度%, 峰型为高斯。使用该方法对 4 种胶凝体系的浸渍水泥浆粉末经历干湿循环进程中烷基的相对含量进行了定量分析, 结果如图 3 所示。

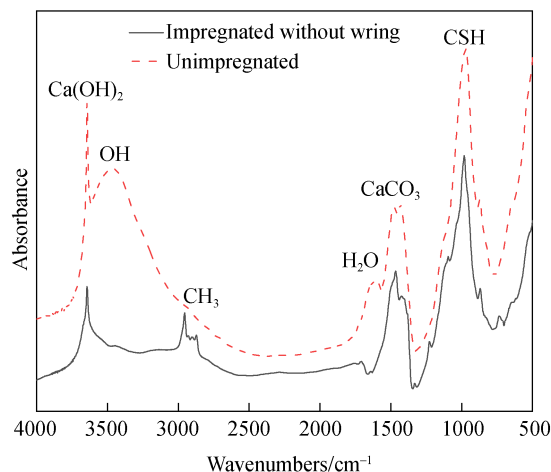


图 2 浸渍与未浸渍基准水泥(OPC)浆粉末的红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectra of impregnated and unimpregnated OPC cement paste

图 3 显示, 浸渍硬化水泥浆体样品在经历干湿循环前后, 各类烷基的相对含量并无明显变化, 尤其是 OPC 显示了较好的一致性。这些结果表明, 干湿循环并未对硅烷单体结构产生破坏作用。图 4 给出了未浸渍、浸渍处理干湿循环 60 次前后的 OPC 水泥浆粉末的红外光谱比较, 发现浸渍样品干湿循环

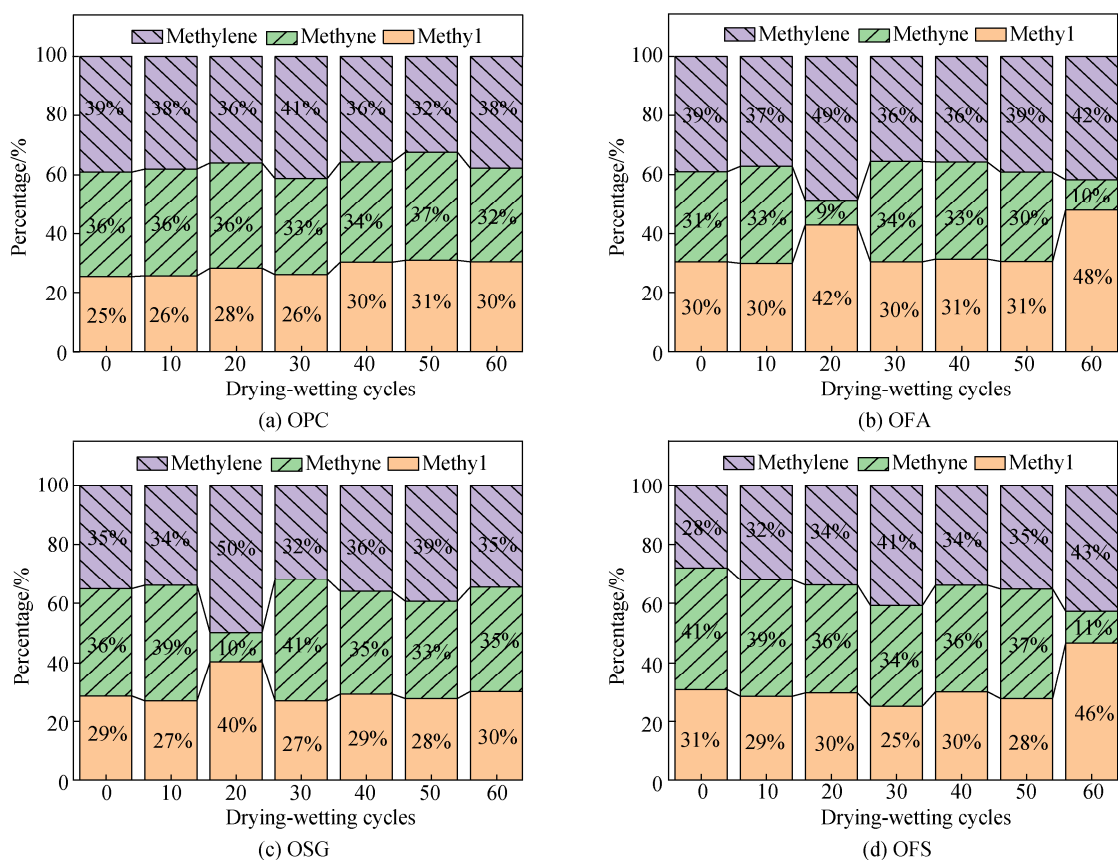


图 3 浸渍粉末烷基相对含量随干湿循环变化

Fig. 3 Relative alkyl content of impregnated cement paste powders during drying-wetting cycles

前的羟基($3250\sim 3500\text{ cm}^{-1}$)少于未浸渍样品, 而 60 个循环之后, 浸渍样品的羟基峰占比明显增加, 表明硅烷可能发生了水解, 因此释放了羟基。

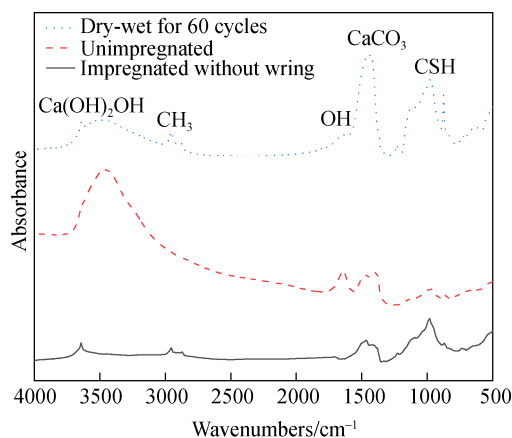


图 4 未浸渍和浸渍处理干湿循环前后 OPC 水泥粉末红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of impregnated and unimpregnated OPC cement paste after drying-wetting cycles

2.2 裂解气相色谱质谱分析

为了表征浸渍水泥浆粉末体系的硅烷相对含量, 对不同老化阶段的浸渍粉末进行了裂解气相色谱质谱分析: 浸渍粉末体系经过高温过程, 含有的挥发性物质会产生碎片, 其中包括硅烷分子的碎片, 不同物质的碎片在色谱柱中得以分离, 从而得到不同物质的相对含量^[18]。

图 5 表示了 OPC 浸渍粉末经历干湿循环后的裂解色谱。由堆叠图可进行定性判断, 随着干湿循环的进行, 水分和污染物的峰($1.2\sim 1.6\text{ min}$ 处)高度和面积变化不大, 但硅烷碎片的峰($2.0\sim 2.2\text{ min}$ 处)变化较显著。在 60 个循环之后, 硅烷碎片峰几乎不可见。

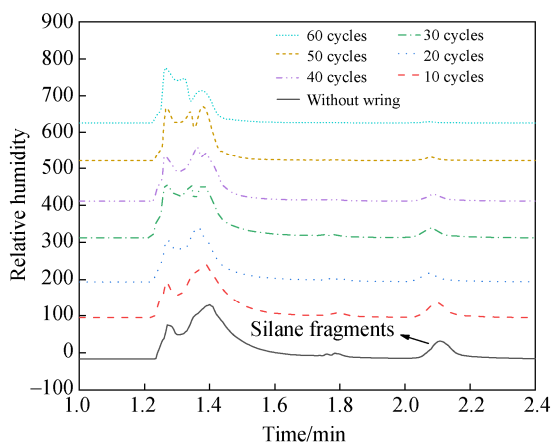


图 5 浸渍 OPC 粉末干湿循环过程色谱

Fig. 5 Chromatogram of impregnated OPC cement paste during drying-wetting cycles

将硅烷色谱进一步定量化处理, 实验中控制每组样品的质量, 统计每组样品的烷基碎片的峰面积占比。4 种胶凝体系的烷基碎片峰面积占比如图 6 所示。峰面积占比结果显示出了明显的下降趋势, 硅烷碎片溢出量不断减少, 表明浸渍颗粒表面的硅烷占比不断减少。同时, 也证实了干湿循环的确起到了老化作用。考虑到在图 5 烷基峰附近并无新的特征峰出现, 可推断硅烷单体保持了稳定性, 这与红外光谱分析一致。色谱结果说明硅烷在体系中的占比不断减少, 且硅烷单体保持稳定, 支持硅烷在干湿循环中发生水解的推论。

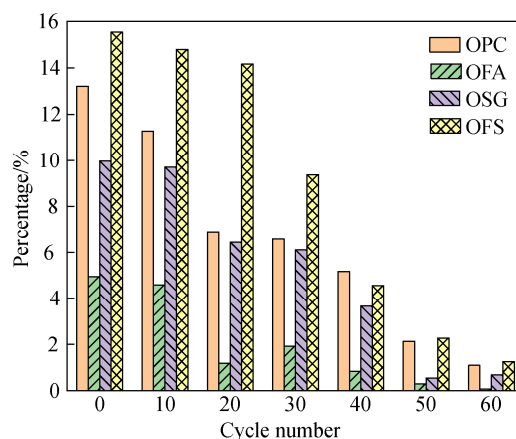


图 6 浸渍粉末纯水干湿循环裂解气相色谱质谱硅烷碎片峰面积占比

Fig. 6 Silane peak area percentage of chromatogram for impregnated cement pastes during drying-wetting cycles

2.3 热分析联用系统分析

热分析联用系统通过热重和质谱、红外光谱联用, 可识别不同温度下溢出物质的化学结构, 从而定量表征浸渍水泥浆粉末体系中不同物质的质量含量。热分析联用系统密集取点, 每个温度的溢出物质都有对应的红外光谱, 通过提取特征温度的红外光谱, 可以得到硅烷相应的溢出温度区间。在图 7 的红外光谱中, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右在 3000 cm^{-1} 处出现烷基峰, 表明硅烷开始溢出, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右溢出量最大, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右溢出基本结束。

图 8 截取了硅烷溢出温度区间的失重数值, 计算失重数值与水泥浆颗粒质量的比值。图中结果表明, 随着干湿循环的进行, 硅烷溢出温度区间失重数值/水泥基体质量发生明显变化, 其中质量减少对应硅烷溢出、氢氧化钙分解以及其他物相的分解; OPC 胶凝体系的样品质量损失比例随干湿循环进行呈现出明显的下降趋势, 与图 6 表示的硅烷含量减

小的规律相一致;而其他胶凝体系的样品失重比例变化规律不明显,具体原因见后文分析。

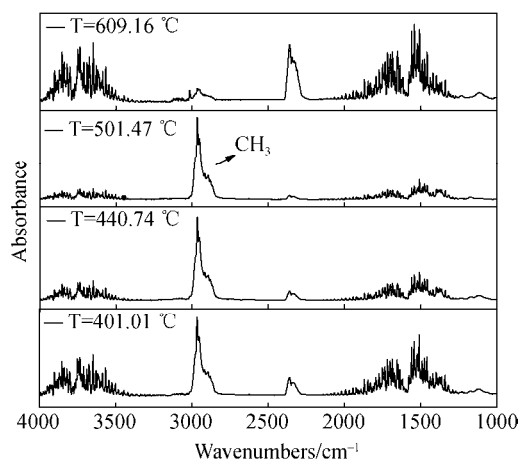


图 7 400~600℃范围浸渍 OPC 浆粉末溢出气体红外光谱
Fig. 7 Infrared spectra of spillage gas from impregnated OPC powder in the range of 400–600℃

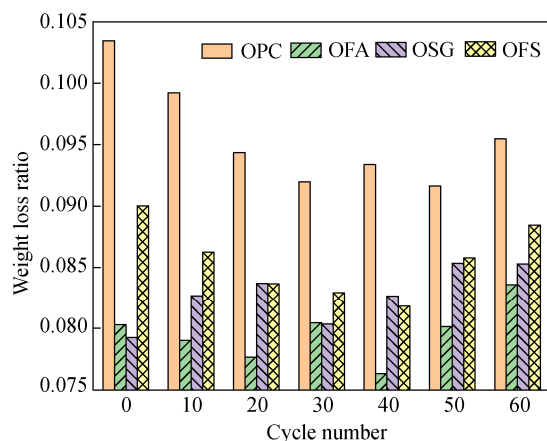


图 8 水泥浆粉末干湿循环烷基溢出温度区间样品失重比例
Fig. 8 Weight loss ratio within alkyl spillage temperature range of cement paste powders during drying-wetting cycles

2.4 水蒸气脱吸附

将未浸渍水泥浆粉末和经历不同干湿循环次数的浸渍水泥浆粉末进行水蒸气吸附试验,通过与 0%RH 和 90%RH 的吸附平衡确定水泥基材料的水蒸气吸附量,结果如图 9 所示。

图 9 中同时给出了未浸渍 OPC 浆粉末(OPC-F)经历干湿循环后的水蒸气吸附量,相对湿度平衡点为 0%RH 和 90%RH,可以看出,吸附量随干湿循环呈明显的下降趋势。这和未浸渍粉末在本工作的干湿循环中发生了 Ca^{2+} 的浸出(浸泡)和碳化反应(干燥)有关,2 种作用导致了 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比不断降低,导致对水蒸气的吸附能力大大降低^[19-20]。

对于浸渍水泥浆体粉末,随着干湿循环进行,水蒸气吸附量在保持稳定的基础上均有小幅增加的趋势。一方面,浸渍水泥浆体粉末在干湿循环过程中同样会发生碳化反应,使水泥浆粉末吸水率下降,另一方面,干湿循环过程浸渍水泥浆体粉末的硅烷含量减少,导致浸渍体系质量吸水率升高,两种作用的效果相互抵消,呈现出最终图 9 所示的结果。

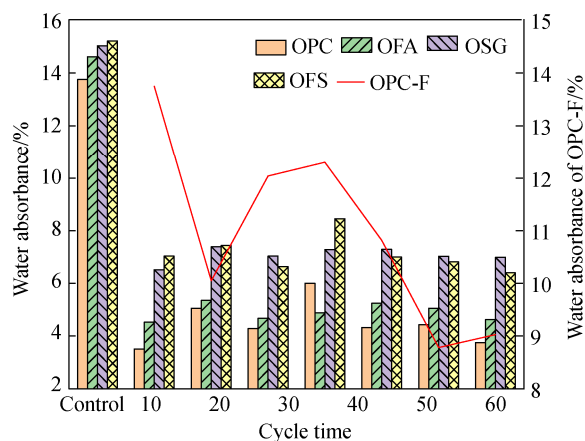


图 9 浸渍水泥浆粉末干湿循环后水蒸气吸附
Fig. 9 Water vapor adsorption capacity of impregnated cement pastes during drying-wetting cycles

此外,图 9 的结果还可以比较不同胶凝体系水泥浆粉末的硅烷浸渍效果,对比未浸渍和浸渍后未老化的水泥浆粉末质量吸水率,OPC、基准水泥-粉煤灰(OFA)、基准水泥-矿渣(OSG)和基准水泥-粉煤灰-矿渣(OFS)胶凝体系水泥浆粉末浸渍前后的质量吸水率分别下降了 74%、69%、57%和 54%,其中 OPC 胶凝体系水泥浆粉末在硅烷浸渍后质量吸水率下降最多,表明 OPC 胶凝体系的硅烷浸渍效果最好。结合硅烷浸渍的化学反应机理,碱性越强硅烷浸渍反应越快且越彻底^[8, 13],而 4 种胶凝体系中,掺入了粉煤灰或矿渣的 3 种胶凝体系中发生的火山灰反应消耗了孔隙溶液的碱储备,而 OPC 胶凝体系的孔隙溶液 pH 值最高,因此浸渍效果最好。

2.5 吸水率与接触角

使用砂浆试件进行吸水率和接触角试验,吸水率和接触角结果如表 2 所示。吸水率是指砂浆试件第一阶段的吸水速率,表 2 中,随着干湿循环的进行,砂浆表面的吸水率在逐步升高,表明砂浆表面的硅烷浸渍的憎水性有所降低。平行的未浸渍砂浆试件的吸水率随干湿循环有数量级的提高,表明干湿循环对材料的孔隙结构产生了明显的影响^[21-22]。未浸

渍试件表面的接触角小于 $90^\circ (77.6^\circ)$, 表明了砂浆材料的亲水性, 浸渍后表面接触角达到 121.2° , 具有明显的憎水性, 随着干湿循环的进行, 接触角逐渐降低, 表明表面的硅烷浸渍效果在降低。

表 2 干湿循环砂浆试件吸水率与接触角

Table 2 Water sorptivity and contact angle of mortar specimens during drying-wetting cycles

Drying-wetting cycle(times)	Water sorptivity/ ($10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}}$)		Contact angle/ $(^\circ)$	
	Unimpregnated specimen	Impregnated specimen	Unimpregnated specimen	Impregnated specimen
0	2.96	1.95	77.6	121.2
20	31.0	2.06		118.5
40	34.0	2.18		109.4

3 紫外辐照作用

3.1 红外光谱分析

将浸渍处理的水泥浆粉末进行紫外辐照老化, 辐照时长为 180 d, 每 30 d 进行 1 次取样分析。红外光谱分析结果采用与章节 2.1 相同的处理方式得到烷

基中甲基、亚甲基以及次甲基的相对组成, 如图 10 所示。观察图中甲基的相对含量可以看出, 与干湿循环的结果(图 3)不同, 紫外老化过程中, 甲基的相对含量有系统性增大的趋势(排除局部离散性), 尤其是 OPC 和 OFS 胶凝体系, 这说明紫外老化对浸渍在水泥浆颗粒表面的硅烷结构有一定的影响。烷基中甲基最稳定, 亚甲基次之, 次甲基在三者中最不稳定。这说明紫外老化($0.71 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1} @ 313 \text{ nm}$, 180 d)已经使烷基中的次甲基和亚甲基发生了变化。现有研究^[23–24]已证实支化链比直链更易被紫外线影响, 次甲基中的叔碳原子最不稳定, 其连接的 H 原子极易被拉出、氧化, 成为烷基老化的起点。

3.2 裂解色谱质谱分析

图 11 给出了浸渍硬化水泥浆体粉末经历不同紫外辐照时长的裂解气相色谱质谱实验结果, 纵坐标采用硅烷碎片的峰面积占比。总体上, 浸渍粉末硅烷的色谱的峰面积占比有减小的趋势, 可能是紫外老化的高温和光裂解导致。被裂解的硅烷碎片(亚甲基、次甲基)脱离浸渍硅烷, 导致硅烷的含量下降。

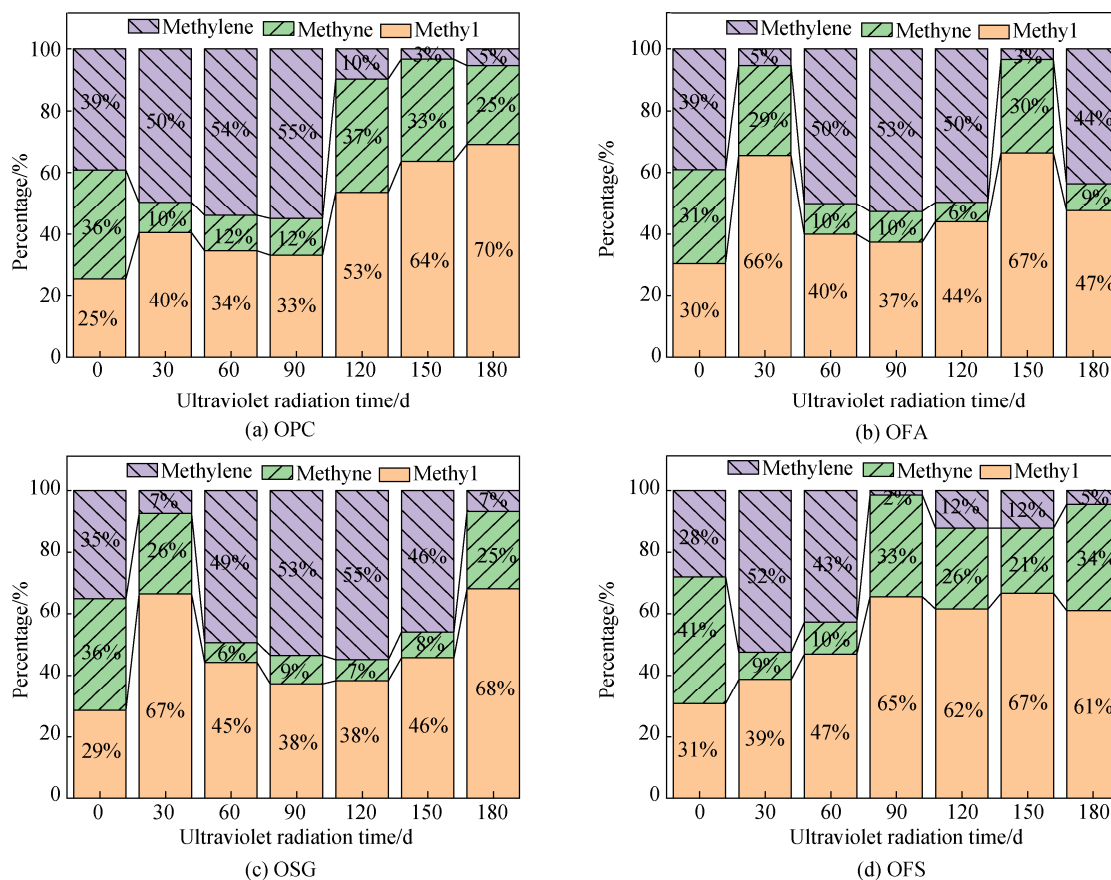


图 10 浸渍粉末烷基相对含量随紫外辐照变化

Fig. 10 Relative alkyl content of impregnated cement paste powders during ultraviolet radiation

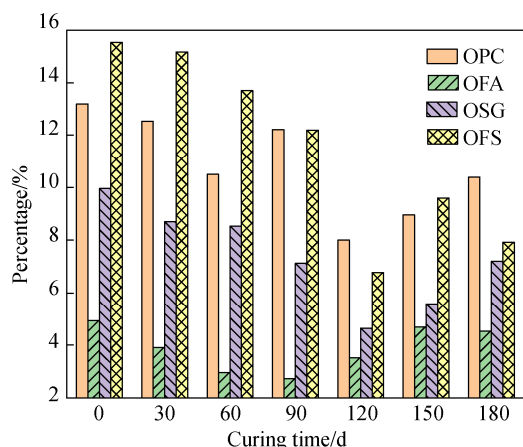


图 11 浸渍粉末紫外辐照裂解气相色谱质谱硅烷碎片峰面积占比

Fig. 11 Silane peak area percentage of chromatogram for impregnated cement pastes during ultraviolet radiation

3.3 热分析联用系统分析

采用与章节 2.3 相同的处理方法, 将硅烷在对应溢出温度区间的差值与水泥基材料质量相比, 如图 12 所示。随着紫外辐照的延长, 溢出温度区间的质量减少(烷基质量)明显下降。清楚表明其硅烷质量比例在逐步降低, 确认了紫外辐照对水泥基材料表面硅烷浸渍的老化作用。与干湿循环不同, 紫外辐照的老化对象是烷基。

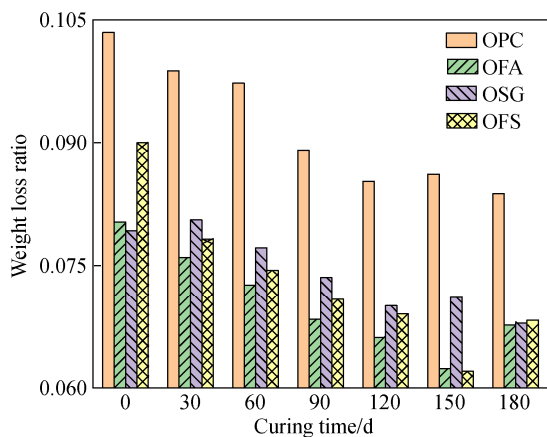


图 12 水泥浆粉末紫外辐照烷基溢出温度区间硅烷失重比例
Fig. 12 Weight loss ratio within alkyl spillage temperature range of cement paste powders during ultraviolet radiation

3.4 水蒸气脱吸附

图 13 给出了经历不同紫外辐照时长的浸渍粉末水蒸气吸附量(0%RH、90%RH), 也给出了未浸渍粉末的水蒸气吸附量作为对比。硅烷浸渍后, 水泥基材料粉末的水蒸气吸附能力明显下降; 浸渍粉

末随着紫外老化的不断进行, 水蒸气吸附量不断增加, 与紫外辐照对憎水烷基的裂解的判断相一致。紫外老化会使硅烷局部氧化, 引入了亲水的含氧基团^[25], 水蒸气吸附量的增加也可能是硅烷断键, 越来越多的憎水基团脱离体系, 导致整个体系的憎水性不断降低^[26]。此外, 对比未浸渍和浸渍未老化的质量吸水率, 不同的水泥浆粉末基体中 OPC 胶凝体系的硅烷浸渍效果最好, 这与纯水干湿循环的结果一致。

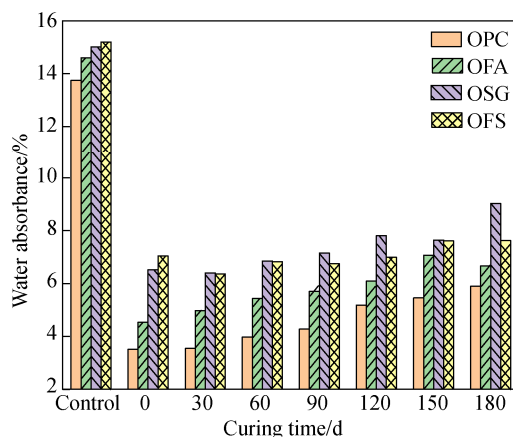


图 13 浸渍水泥浆粉末紫外辐照后水蒸气吸附
Fig. 13 Water vapor adsorption capacity of impregnated cement pastes during ultraviolet radiation

3.5 吸水率与接触角

使用砂浆试件进行吸水率和接触角试验, 吸水率和接触角结果如表 3 所示。表 3 中, 随着紫外辐照时间的延长, 砂浆表面的吸水率在逐步升高, 表明砂浆表面的硅烷浸渍的憎水性有所降低, 与紫外辐照对材料表面硅烷老化作用直接相关。接触角测试结果则更加明确地表明, 材料表面的硅烷发生了老化, 导致表面接触角从憎水的 121.2°变为 33.6°(180 d)。

表 3 紫外辐照砂浆试件吸水率与接触角
Table 3 Water sorptivity and contact angle of mortar specimens during ultraviolet radiation

Ultraviolet radiation time(d)	Water sorptivity		Contact angle/(°)	
	(10 ⁻⁴ kg·m ⁻² ·s ^{-1/2})			
	Unimpregnated specimen	Impregnated specimen	Unimpregnated specimen	Impregnated specimen
0	2.96	1.95	77.6	121.2
30		2.14		90.7
60		1.92		93.5
90		2.21		81.3
120		2.90		64.6
150		3.60		51.5
180		4.03		33.6

4 硅烷浸渍憎老化机理

使用水化稳定的硬化水泥浆粉末颗粒(100~200 μm)作为浸渍对象,使用异丁基三乙氧基硅烷进行充分浸渍,并使用索式提取器将浸渍粉末表面的游离硅烷清洗去除;浸渍硬化水泥浆颗粒本身也含有孔隙,由于尺寸较小、有理由相信经过本文处理颗粒内部也完全实现了充分的硅烷浸渍。砂浆试件在预干燥进行表面硅烷浸渍,充分浸渍(12 d)后,进行湿度平衡后(60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱至恒重)开展干湿循环或紫外老化试验。本工作得到的研究结果对应以上的样品制备和试验过程。

4.1 干湿循环下浸渍硅烷的水解

使用纯水进行干湿循环作用下,浸渍硬化水泥浆颗粒表面和内部均有可能发生与水的相互作用;从裂解气相色谱质谱分析和热分析联用系统分析结果来看,随着干湿循环的进行,浸渍在颗粒表面的烷基总量在减少;同时,从红外光谱定量分析来看,烷基的各部分的相对含量(甲基、亚甲基、次甲基)比较稳定;这些结果表明,干湿循环中水的往复作用确实减少了硅烷的含量,而且是以烷基整体被移除的方式减少;这个观测结果,和硅烷的水解反应高度契合:完成缩合的硅烷分子网络中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键发生的水解反应,而后水解后的(羟基)硅烷分子整体脱离浸渍颗粒。但是这一过程也会受到硬化水泥浆颗粒几何形状的影响:颗粒尽管很小,但浸渍的硅烷仍然有在颗粒表面和颗粒孔隙内部之分;表面硅烷受到水解过程作用比较直接,而内部的硅烷水解后还有一个向表面迁移以及再次在表面缩合的可能(水解和缩合是可逆过程)^[27–28];同时应该注意到,随着硬化水泥浆表面和内部浸渍硅烷水解的进行,干湿循环中液态水和硬化水泥浆颗粒表面的直接接触的概率加大,会引发颗粒内部固相物质(氢氧化钙等)的溶解和溶出,以及与空气中 CO_2 接触的碳化反应^[29–30]。硅烷水解降低颗粒表面的憎水性、可导致水蒸气吸附量增加;但是上述的伴随过程都可能起到降低颗粒水蒸气吸附能力的作用,因此对浸渍体系吸水率的试验结果进行了校准。这些过程的共同作用也能解释干湿循环过程中随着循环测试结果偶尔局部有不一致数据。浸渍砂浆试件的吸水率和接触角的结果相对稳定,确认了硅烷水解对憎水性降低的整体效果。总体上看,本工作的浸渍颗粒经历 60 次干湿循环后,硅烷的水解流失仍然处于开始阶段。

4.2 紫外辐照下浸渍硅烷的老化

使用的紫外辐射采用 UVB-313 紫外灯管,其紫外波长范围是 280~315 nm,辐照强度为 $0.71 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ @313 nm。相比前序研究^[25, 31]使用的 UVA-340(辐照强度 $0.35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ @340 nm)的辐照波长范围(315~400 nm)进一步缩短,辐照强度提高了一倍。理论上,硅烷浸渍中的 C—C、C—H 键均不能吸收波长大于 300 nm 的紫外线^[32],根据聚合物老化机理,紫外辐照下硅烷发生的(光氧)老化和硅烷所含杂质更有关系^[33]。同时应该注意, UVA-340 和 UVB-313 的紫外波长范围都和自然光有明显区别,自然光到达地面、波长在 300 nm 以下的比例很低,因此和前序研究获得的浸渍硅烷老化的相关结果不能直接应用于自然环境中浸渍硅烷的老化。

使用 UVB-313 紫外光源,浸渍水泥基材料颗粒的硅烷老化呈现出与干湿循环作用不同的特征。首先,红外光谱分析结果就明确显示了烷基各部分比例(甲基、亚甲基、次甲基)发生了明显变化,表明烷基在紫外辐照下发生断键;同时裂解色谱质谱分析和热分析联用分析表明了烷基整体的含量在经历不同辐照时长后在浸渍颗粒中的质量比在降低;水蒸气吸附试验给出了明确一致的结果,随辐照时间长度水蒸气吸附量在不停增长(图 13);浸渍砂浆试件在表面吸水率和接触角随着紫外辐照时间,发生的变化非常明显。这和紫外辐照直接作用于硅烷浸渍水泥基材料颗粒的表面有关:在紫外辐照的作用下,浸渍硅烷的断键老化的发生由表及里、随着辐照时间的延长不断深入;相应地,浸渍颗粒在热分析中的质量减少以及水蒸气吸附量的增加和硅烷碎片的脱离高度同步。同样是由于紫外辐照的表面作用显著,浸渍砂浆表面的硅烷老化作用明显,导致表面吸水率和接触角大幅度的变化。需要指出的是,这些实验室观测结果大大高于自然光下硅烷浸渍老化程度,原因是自然光 300 nm 以下紫外线的辐射强度远远不及 UVB-313 的辐射强度,同时由于水泥基材料本身的阻隔,自然光条件下硅烷光氧老化的发生应该仅仅限于材料的外表面。

5 结论

通过研究和浸渍硅烷老化机理的讨论,可以得到以下结论:

1) 在纯水干湿循环作用下,浸渍水泥基材料颗粒的红外光谱分析表明烷基不同部分相对比例稳

定, 裂解色谱质谱分析和热分析联用系统分析均表明硅烷在浸渍颗粒中的质量比例在下降, 表明干湿循环作用下硅烷发生了水解反应, 硅烷在水解作用下不断脱离浸渍颗粒; 在宏观性质方面, 水蒸气吸附量, 砂浆试件表面吸水率、接触角均有增大。

2) 在 UVB-313 紫外辐射作用下, 浸渍水泥基材料颗粒表面的硅烷发生了光氧化, 从紫外线波长判断, 可能造成了叔碳的成键发生断裂和重组。红外光谱、气相色谱质谱分析、热分析联用系统分析以及水蒸气吸附量均表明了这一老化过程; 同时由于紫外辐照直接影响材料表面的硅烷浸渍, 因此浸渍砂浆试件表面的吸水率和接触角均发生了显著的改变。但应该注意到, 这个显著的老化效果和 UVB-313 的紫外波长范围和辐照能量有关, 在自然光中波长短于 300 nm 的紫外线到达地面的比例极低, 因此紫外辐照的试验结果仅可用于机理研究, 与真实环境中硅烷浸渍的老化并无直接对应关系。

3) 通过干湿循环和紫外辐照对硅烷浸渍水泥基材料研究, 佐证了使用高纯度硅烷(异丁基三乙氧基硅烷)浸渍后的稳定性, 其稳定性源于硅烷单体之间的缩合网络以及与水泥基材料表面的缩合作用($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键); 从自然光的波长分布以及水泥基材料的阻隔作用判断, 自然环境中的硅烷浸渍憎水性的劣化应该和环境水的作用更加相关。结合干湿循环机理研究, 可以合理推断在自然环境中采用硅烷浸渍水泥基材料表面(层)的憎水性劣化和硅烷水解以及被水解(羟基)硅烷的迁移有关。

4) 对于所用到的 4 种不同的水泥浆基体, OPC 胶凝体系在硅烷浸渍后质量吸水率下降最多, 表明 OPC 胶凝体系的硅烷浸渍效果比 OFA、OSG 和 OFS 更好, 结合硅烷浸渍的化学反应机理, 碱性条件能催化硅烷的浸渍反应, 而 3 种掺入了粉煤灰或矿渣的胶凝体系中发生了火山灰反应, 消耗了水泥浆孔隙溶液的碱储备, 因此 OPC 胶凝体系的孔隙溶液碱度最高, 硅烷浸渍效果最好。

参考文献:

- [1] 冯乃谦, 邢锋. 混凝土与混凝土结构的耐久性[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [2] 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [3] ROSE D A. Water movement in unsaturated porous materials[J]. RILEM Bull, 1965: 119–124.
- [4] Li K. Durability design of concrete structures: Phenomena, modeling, and practice[M]. John Wiley & Sons, 2017.
- [5] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 184–206.
- [6] ACI 548.1R-09, Guide for the Use of Polymers in Concrete[M].

American Concrete Institute, 2009: 34.

- [7] HERB H, GERDES A, BRENNER-WEIB G. Characterization of silane-based hydrophobic admixtures in concrete using TOF-MS[J]. Cem Concr Res, 2015, 70: 77–82.
- [8] 李克非, 景炜, 杨睿. 混凝土表面硅烷浸渍及其长期防护效果研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1181–1190.
LI Kefei, JING Wei, YANG Rui. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1181–1190.
- [9] TOSUN K, FELEKOGLU B, BARADAN B. Effectiveness of alkyl alkoxy silane treatment in mitigating alkali-silica reaction[J]. ACI Mater J, 2008, 105(1): 20–27.
- [10] KHANZADEH MORADLO M, SUDBRINK B, LEY M T. Determining the effective service life of silane treatments in concrete bridge decks[J]. Constr Build Mater, 2016, 116: 121–127.
- [11] Christodoulou C, Goodier C I, Austin S A, et al. Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane[J]. Construct Build Mater, 2013, 48: 708–716.
- [12] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50476-2019 混凝土结构耐久性设计标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [13] PLUEDDEMANN E P. Adhesion through silane coupling agents[J]. J Adhes, 1970, 2(3): 184–201.
- [14] ISHIDA H, KOENIG J L. Effect of hydrolysis and drying on the siloxane bonds of a silane coupling agent deposited on E-glass fibers[J]. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1980, 18(2): 233–237.
- [15] 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, 2016(5): 96–102.
- [16] PAPADAKIS V G, VAYENAS C G, FARDIS M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation[J]. ACI Mater J, 1991, 88(4): 363–373.
- [17] 钟海庆. 红外光谱法入门[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [18] 齐美玲. 气相色谱分析及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [19] ZENG Q, ZHANG D D, LI K F. Kinetics and equilibrium isotherms of water vapor adsorption/desorption in cement-based porous materials[J]. Transp Porous Med, 2015, 109(2): 469–493.
- [20] NGALA V T, PAGE C L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(7): 995–1007.
- [21] JI T, MA C, BRISBIN L, et al. Organosilane grafted silica: Quantitative correlation of microscopic surface characters and macroscopic surface properties[J]. Appl Surf Sci, 2017, 399: 565–572.
- [22] 周春圣. 水泥基材料水分敏感性理论: 低频磁共振技术创新应用[M]. 北京: 科学出版社, 2024.
- [23] 张东东. 一般环境钢筋混凝土耐久性设计性能化指标研究[D]. 北京: 清华大学, 2019.
ZHANG Dongdong. Study on performance index of durability design of reinforced concrete in general environment[D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [24] 栗原福次, 吴三硕. 塑料的老化[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [25] 景炜. 水泥基材料硅烷浸渍老化机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2019.
JING Wei. Study on aging mechanism of silane-impregnated cement-based materials[D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [26] COMMEREUC S, VAILLANT D, PHILIPPART J L, et al. Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides[J]. Polym Degrad Stab, 1997, 57(2): 175–182.
- [27] KARBHARI V M, ENGINEER M. Effect of environmental exposure

- on the external strengthening of concrete with composites-short term bond durability[J]. *J Reinf Plast Compos*, 1996, 15(12): 1194–1216.
- [28] ISHIDA H, KOENIG J L. The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review[J]. *Polym Eng Sci*, 1978, 18(2): 128–145.
- [29] MAINGUY M, COUSSY O. Propagation fronts during calcium leaching and chloride penetration[J]. *J Eng Mech*, 2000, 126(3): 250–257.
- [30] PAPADAKIS V G, VAYENAS C G, FARDIS M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation[J]. *ACI Mater J*, 1991, 88(4): 363–373.
- [31] 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.
- [32] 李申生. 太阳常数与太阳辐射的光谱分布[J]. *太阳能*, 2003(04): 5–6.
- Li Shensheng. *Solar Energy*, 2003 (04): 5–6
- [33] 钟世云等. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:40–43.

Hydrophobicity Degradation of Silane-Impregnated Cement-Based Materials

ZHANG Xin, LI Le, LIN Siyu, LI Kefei

(Key Laboratory of Civil Engineering Safety and Durability of China Education Ministry, Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Silane-impregnation is one of the most used surface waterproofing treatments for concrete structures to improve the durability, but long-term engineering observations find that silane-impregnation will deteriorate during the service life of concrete structures. The deterioration of silane treatment undermines its effectiveness in protecting the concrete structures and improving their durability. However, the deterioration mechanism of silane-impregnated treatment has rarely been studied. To fill this gap, This paper studied the deterioration mechanism of surface hydrophobicity of silane-impregnated cement-based materials through laboratory accelerated tests. The accelerated tests include drying-wetting cycles by pure water and ultraviolet (UV) irradiation. Then, the silane-impregnated materials are characterized by infrared spectroscopy, pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, thermal analysis system, and dynamic water vapor desorption. The aim of this study is to provide a research basis for quantifying the usage life of surface silane impregnation treatment used in engineering.

Methods Laboratory accelerated deterioration tests were conducted to study the deterioration mechanism of surface hydrophobicity of silane-impregnated cement-based materials. The accelerated tests include drying-wetting cycles by pure water and ultraviolet (UV) irradiation. For drying-wetting cycle tests, an experimental design of 4 h wetting time and 8 h drying time was adopted. The irradiance of ultraviolet (UV) irradiation tests is irradiance, and the irradiation cycle is 30 d. After accelerated deterioration tests, the silane-impregnated cementitious materials are characterized by infrared spectroscopy, pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, thermal analysis system, and dynamic water vapor desorption.

Infrared spectroscopy was conducted to study the silane molecular structural changes during accelerated deterioration tests; pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry and thermal analysis system was conducted to characterize the silane content in cementitious materials; and dynamic water vapor desorption was conducted to characterize the hydrophobic performance of impregnated cementitious materials.

Results and discussion Under the action of drying-wetting cycles: 1) infrared spectroscopy results of impregnated cementitious materials showed that the relative content of different alkyl groups had not changed, indicating that the molecular structure of silane was stable; 2) Both pyrolysis chromatography-mass spectrometry and thermal analysis system results showed that the silane content in impregnated cementitious materials was decreasing, combining with the analysis of infrared spectroscopy results, silane in impregnated cementitious materials was most likely underwent hydrolysis reaction, and the hydrolyzed silane continuously detached from impregnated particles under the action of drying-wetting cycles; 3) In addition, the water vapor adsorption capacity of cement paste powders, the water sorptivity and contact angle of mortar specimens had all increased.

Under the action of UVB-313 ultraviolet radiation: 1) the silane impregnated on the surface of cement-based material particles underwent chemical bond breakage. Based on the wavelength of the ultraviolet radiation, it is inferred that this likely caused the breaking and recombination of tertiary carbon bonds. Infrared spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, thermal analysis system, and water vapor adsorption capacity results all indicate this aging process; 2) Due to the direct impact of ultraviolet irradiation on the surface of impregnated materials, the water sorptivity and contact angle of the impregnated mortar specimens had changed significantly. However, it should be noted that this significant aging effect depends on the UV wavelength and irradiation energy of UVB-313 lamps using in the laboratory. In the natural environment, the irradiance of sunlight is much lower than that of UVB-313. Therefore, the accelerated UV testing results are primarily suitable for mechanistic research and cannot not be directly applied to the aging behavior of silane impregnations in natural environment.

Conclusion The stability of cement-based materials impregnated with high-purity silane (isobutyl triethoxysilane) was confirmed

through drying-wetting cycles and ultraviolet irradiation. The stability is attributed to the condensation network between silane monomers and the condensation reaction with the surface of cement-based materials (Si—O—Si bonds); The wavelength distribution of natural light and the barrier effect of cement-based materials make the deterioration caused by ultraviolet irradiation less likely to occur in natural environment. The deterioration caused by hydrolysis of silane should be more related to the effect of environmental water. Based on the study of the drying-wetting cycles results and the mechanism of silane hydrolysis, it can be reasonably inferred that the hydrophobicity degradation of cement-based materials surface (layer) impregnated with silane in natural environments is related to the hydrolysis of silane and the migration of hydrolyzed silane.

For the four different cement pastes used in this study, OPC showed the greatest decrease in water vapor adsorption capacity after silane impregnation, indicating that the silane impregnation effect of OPC is better than that of OFA, OSG, and OFS. Combined with the chemical reaction mechanism of silane impregnation, alkaline conditions can catalyze the impregnation reaction of silane. However, pozzolanic reaction, occurred in the three cementitious materials mixed with fly ash or slag, consumes the alkali reserve of the pore solution. Therefore, the alkalinity of the pore solution of OPC is the highest, resulting in the best silane impregnation effect.

Key words silane impregnation; cement-based materials; drying-wetting cycle; ultraviolet irradiation