

内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土性能的影响

喻建伟, 张朝阳, 孔祥明, 庞晓凡, 蒋凌飞

(清华大学土木工程系建筑材料所, 北京 100084)

摘 要: 通过强度测试、水化热实验、热重分析、毛细吸水实验以及压汞实验研究了内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土强度以及毛细吸水性能的影响规律及其机理。结果表明: 高掺量硅烷乳液一定程度上抑制水泥水化, 从而导致混凝土早期抗压强度和劈裂抗拉强度下降以及 28 d 养护后水泥净浆试块中毛细孔的体积增大。毛细吸水实验表明: 28 d 龄期混凝土毛细吸水过程的初始吸水速率、二次吸水速率以及总吸水量因硅烷乳液的引入而显著降低; 硅烷乳液通过与水泥水化产物反应在毛细孔孔壁形成一层烷基疏水层, 使混凝土毛细孔壁性质由亲水性转变为憎水性, 进而显著降低混凝土的吸水速率和总吸水率; 高水灰比混凝土的毛细孔体积较大, 因此硅烷乳液对其影响更为明显。

关键词: 硅烷乳液; 憎水剂; 混凝土; 强度; 毛细吸水

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2021)02-0372-09

网络出版时间: 2021-01-06



混凝土劣化机理主要有碳化、冻融、氯离子侵入、硫酸盐侵蚀等^[1], 这些劣化机制都与外界水分的侵入及在混凝土中的迁移有关。如果外界水分侵入混凝土的过程无法完成, 这些混凝土的耐久性问题将不复存在。混凝土是一种典型的多孔材料, 总孔隙率高达 20%~40%, 孔径分布于纳米至毫米级^[2]。水在多孔材料中传输主要有压力驱动的扩散、浓差驱动的渗透和毛细作用下的吸水 3 种主要途径^[3]。周围环境中的 CO₂ 及有待解决的技术难题。

由于水泥混凝土材料极强的亲水特性, 在服役年限为 50 a 甚至更长时间内, 传统水泥混凝土对水来说是不致密、可侵入、可渗透的^[5]。如将混凝土中毛细孔的性质改变为憎水性, 那么毛细作用下水的侵入将被阻止。表面涂覆和内掺防护是混凝土工程中进行防水处理的两类主要技术措施。表面涂覆防水材料是提高混凝土耐久性最简便有效的技术方法。硅烷防护材料涂于混凝土表面, 使表层混凝土具有疏水性质, 可大幅提高混凝土的耐久性^[6]。然而, 实际工程应用表明, 硅离子、硫酸根离子等, 则可随着水分在毛细孔中的

迁移而进入混凝土内部。当这些侵蚀性离子到烷涂覆层的浸渍深度约为 5~10 mm, 害离子如氯达钢筋表面, 诱发钢筋加速锈蚀, 进而影响到整个混凝土结构的耐久性能^[4]。混凝土耐久性问题已成为现代混凝土领域的研究热点和亟

作用仅限于表层混凝土^[7], 硅烷涂层常出现易挥发、浸渍深度低、易老化、表层脱落后失效等问题, 且处理效果受施工质量影响较大, 往往难以满足对混凝土在整个服役期间内的耐久性防护的要求。

内掺防护, 即将憎水性有机物、聚合物乳液等材料作为外加剂拌合加入混凝土中, 硬化后通过对混凝土毛细孔的憎水改性或封堵作用来实现降低水分侵入和传输的功能, 可有效弥补表面涂覆技术的各种缺陷。国内外针对内掺硅烷乳液已进行了大量研究。Jean-Paul LECOMTE 等^[8]发现粉中, 通过强度测试、毛细吸水实验研究了硅烷乳液对混凝土强度以及毛细吸水性能的影响规律, 并分析其作用机理状有机硅憎水剂能提高砂浆的疏水特性; Jiesheng L^[9]、Feng H 等^[10]发现掺

收稿日期: 2020-04-28。 修订日期: 2020-08-30。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978380)。

第一作者: 喻建伟(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 孔祥明(1974—), 男, 副教授

Received date: 2020-04-28. Revised date: 2020-08-30.

E-mail: 498503906@qq.com

First author: YU Jianwei (1997—), male, Master candidate.

Correspondent author: KONG Xiangming (1974—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: kxm@mail.tsinghua.edu.cn

入硅烷乳液可改善砂浆的力学性能, 张鹏等^[11]发现硅烷乳液的掺入却显著降低混凝土的强度, 硅烷乳液掺量不超过水泥质量的 3% 时, 强度降低 10% 左右; 马志鸣^[12]、王建生^[13]、王晓飞^[14]等发现掺入少量硅烷乳液即可显著降低混凝土的吸水率、渗透性等性能, 0.9% 掺量的硅烷乳液可使混凝土的吸水率降低超过 50%。综上所述表明, 硅烷乳液对混凝土性能的影响规律还存在互相矛盾之处, 同时对硅烷乳液降低混凝土毛细吸水率的作用机理仍有待进一步明确。为此, 将硅烷乳液掺入 2 种水灰比不同的混凝土。

1 实验

1.1 原材料

使用符合 GB8076—2008 标准的 P.I. 42.5 基准水泥(曲阜中联水泥有限公司), 化学组成见表 1。制备混凝土所用粗骨料选用粒径为 16~24 mm 的碎石, 细骨料选用细度模数为 2.33 的石英砂。

硅烷乳液由北京马普新材料有限公司提供, 有效成分含量为 47%。通过激光粒度分析仪测得硅烷乳液平均粒径为 1.05 μm , 乳液粒子 zeta 电位为 -51.4 mV。减水剂为实验室自制的聚羧酸高效减水剂(PCE), 有效成分含量为 44.1%。消泡剂为上海巴斯夫新材料有限公司生产的 2111 型消泡剂。增稠剂为实验室自行合成的阴离子型增稠剂。所有实验均采用去离子水。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement

Chemical composition	Mass fraction w/%
SiO ₂	22.52
Al ₂ O ₃	4.61
Fe ₂ O ₃	3.42
CaO	65.88
MgO	2.28
Na ₂ O _{eq}	0.49
SO ₃	0.35
Loss	2.04
f-CaO	0.78
Cl ⁻	0.01

1.2 配合比

两组混凝土的水灰比分别为 0.4 (LC) 和 0.52 (HC), 每组混凝土中硅烷乳液掺量按有效成分

与水泥的质量比分别为 0, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 配合比见表 2。水泥净浆的水灰比及硅烷乳液掺量与混凝土相同, 并根据流动度实验确定减水剂及消泡剂的掺量, 以净浆流动度达到 240 mm 且搅拌过程无明显气泡产生为满足要求。HC 系列净浆由于水灰比较大, 需掺入微量增稠剂来抑制泌水现象。净浆配合比如表 3 所示。

1.3 方法

1.3.1 混凝土制备按照表 2 配合比拌和混凝土后, 浇筑入尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试模中, 并在成型表面覆盖塑料膜密封养护。1 d 后拆模, 置入混凝土标准养护室进行养护。

1.3.2 强度实验根据《普通混凝土力学性能实验方法标准》, 混凝土试块分别养护至 3、7、28 d 后, 使用电液伺服压力实验机进行立方抗压强度测试和劈裂抗拉强度测试。每组实验重复 3 次, 结果取 3 个实验值的平均值, 误差控制在 15% 以内。

1.3.3 毛细吸水实验混凝土试块养护至 28 d, 取出切割为 100 mm×100 mm×50 mm 的试件, 真空饱水 24 h 后在(60±5) °C 烘干 2 周, 取出待测。毛细吸水实验参考 ASTM C1585-13 进行^[15]。实验前, 将试件 4 个侧面涂刷环氧树脂密封, 上表面覆盖塑料薄膜, 将试件下表面浸没水中 1~3 mm。从底面接触水开始计, 测试浸水时间为 60 s、5 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、1 d、2 d、3 d、5 d、6 d、7 d、8 d 时混凝土试件的质量变化。每次质量测定时, 将试件从吸水实验箱中迅速取出, 用吸水布擦干试块表面水分, 然后将试件潮湿面朝上放置于天平盘上, 在 15 s 内测定质量, 完成后立即将试件放回到实验箱中的支撑装置上继续吸水实验。取每组 3 个试件吸水量的平均值作为实验结果。

1.3.4 水化热测试采用 TAM-AIR 八通道微量热仪进行实验, 按照表 3 配合比折算各原料所需质量, 液相混合均匀后注入水泥中, 振动 30 s 后装入绝热通道。实验温度 25 °C, 测试持续 72 h。

1.3.5 孔结构测试按照表 3 拌合的净浆制成 100 mm×100 mm×100 mm 的试块, 1 d 后拆模并密封后放入混凝土标准养护室进行养护。达到 28 d 龄期的硬化水泥石, 用小锤敲碎为大小 4 mm 左右小块, 在异丙醇中浸泡 24 h 以终止水化充分, 最后真空干燥 24 h。干燥后的样品, 采用麦克 Autopore IV 9510 型压汞仪进行硬化水泥浆孔结构测试。

1.3.6 热重分析试样制备过程同 1.3.5 节,用玛瑙研钵将干燥后的硬化水泥浆样品磨成粉,取适量样品放入耐驰 STA 449 F3 同步热分析仪进行测试。取 105~1 000 ℃ 间的样品质量损失率为结合水含量;

400~500 ℃ 间的样品质量损失为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中水的含量, 600~700 ℃ 间的质量损失为极少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化后生成 CaCO_3 的分解质量损失, 两者折算出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量。

表 2 混凝土配合比
Table 2 Mix proportions of concrete

Sample No.	Mass fraction of silane/%	Mix proportion/(kg·m ⁻³)						
		Water	Cement	Coarse aggregate	Sand	Silane emulsion	PCE	Defoamer
HC0	0.0	180.0	346.2	1 086.7	786.9	0.0	0.2	0.1
HC1	0.5	178.0	346.2	1 085.6	786.1	3.7	0.2	0.3
HC2	1.0	176.0	346.2	1 084.5	785.3	7.4	0.2	0.5
HC3	2.0	172.1	346.2	1 082.3	783.7	14.7	0.2	0.9
LC0	0.0	180.0	450.0	990.7	778.4	0.0	0.4	0.5
LC1	0.5	177.2	450.0	989.4	777.4	4.8	0.4	0.8
LC2	1.0	174.7	450.0	987.4	776.2	9.6	0.4	1.1
LC3	2.0	169.6	450.0	985.3	774.2	19.1	0.4	1.3

PCE is polycarboxylate superplasticizer.

表 3 净浆配合比
Table 3 Mix proportions of the cement pastes

Sample No.	Mass fraction of silane/%	Mass/g					
		Water	Cement	Thickener	Silane emulsion	PCE	Defoamer
HC0	0.0	208.0	400.0	0.3	0.0	0.2	0.1
HC1	0.5	205.7	400.0	0.3	4.3	0.2	0.3
HC2	1.0	203.5	400.0	0.3	8.5	0.2	0.6
HC3	2.0	199.0	400.0	0.3	17.0	0.2	1.0
LC0	0.0	160.0	400.0	0.0	0.0	0.4	0.4
LC1	0.5	157.7	400.0	0.0	4.3	0.4	0.8
LC2	1.0	155.5	400.0	0.0	8.5	0.4	1.0
LC3	2.0	151.0	400.0	0.0	17.0	0.4	1.2

2 结果与讨论

2.1 硅烷乳液对混凝土强度及水泥水化过程的影响

混凝土的抗压强度及劈裂抗拉强度测试结果如图 1。由图 1 可见,对于空白混凝土而言,高水灰比混凝土 HC0 的抗压强度和劈裂抗拉强度在各个龄期均低于低水灰比混凝土 LC0。掺入硅烷乳液后,混凝土在各个龄期的强度均有所降低。硅烷乳液掺量为 0.5% 时,28 d 抗压强度降低在 20% 以内;但掺量为 2% 时,高水灰比混凝土的 28 d 抗压强度损失高达 49.6%,显著高于低水灰比混凝土的强度损失率 35.0%。

众所周知,混凝土的强度发展与水泥的水化程度密切相关^[6],通常水泥水化程度越高则混凝土强度越高。由图 2 可以看出,硅烷乳液的掺入显著降

低了水泥水化最大放热峰时的放热速率,进而导致相同水化时间内的总放热量减少。该结果表明,硅烷乳液对水泥早期水化具有明显的抑制作用,且硅烷乳液掺量越高,抑制水化作用越强。

长龄期的水泥水化程度可以通过硬化水泥浆的化学结合水含量及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量来表征^[17]。如图 3 所示,随着硅烷乳液掺量的增加,28 d 龄期的硬化水泥浆的化学结合水含量和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量逐渐减少。表明掺入的硅烷乳液,在较长龄期时仍表现出抑制水泥水化的作用。此外,硅烷乳液在高水灰比净浆中抑制水化的作用更为明显。与空白水泥净浆相比,掺量为 2% 时,高水灰比净浆结合水含量降低 31.1%,远高于低水灰比净浆结合水含量降低率 12.9%。已有大量研究讨论了乳液对

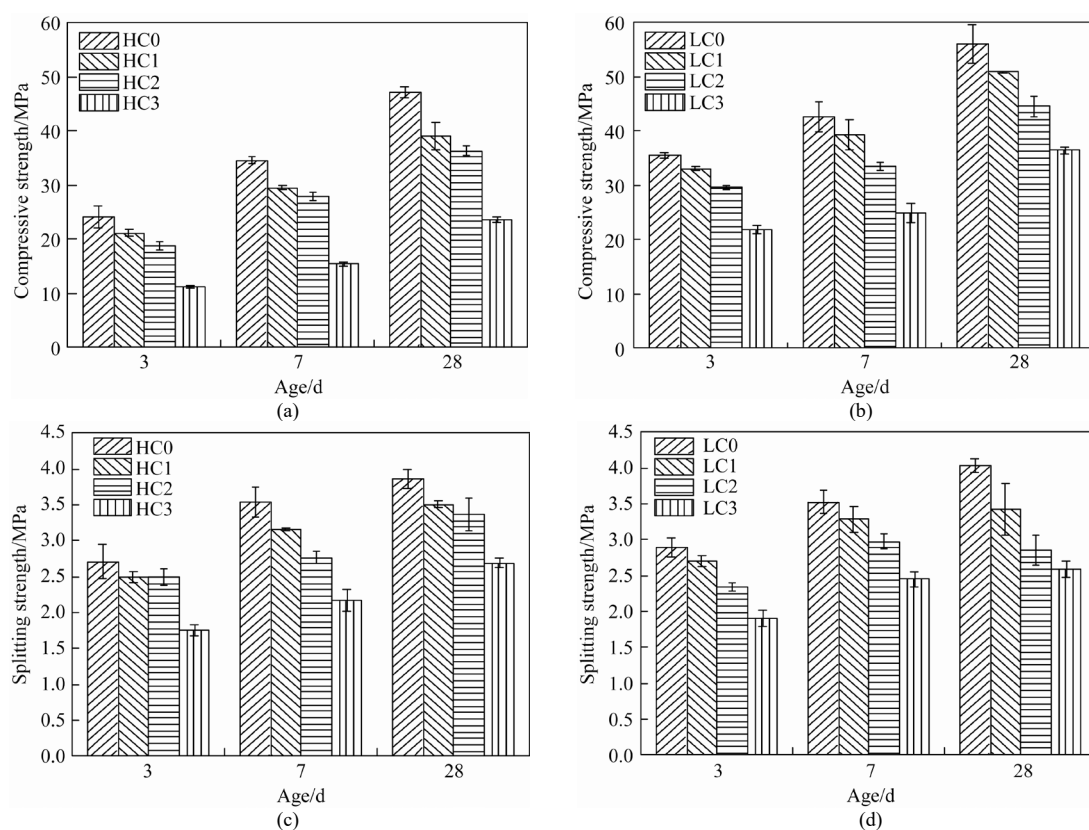


图 1 硅烷乳液对混凝土强度的影响

Fig. 1 Effect of silane emulsion on concrete strength

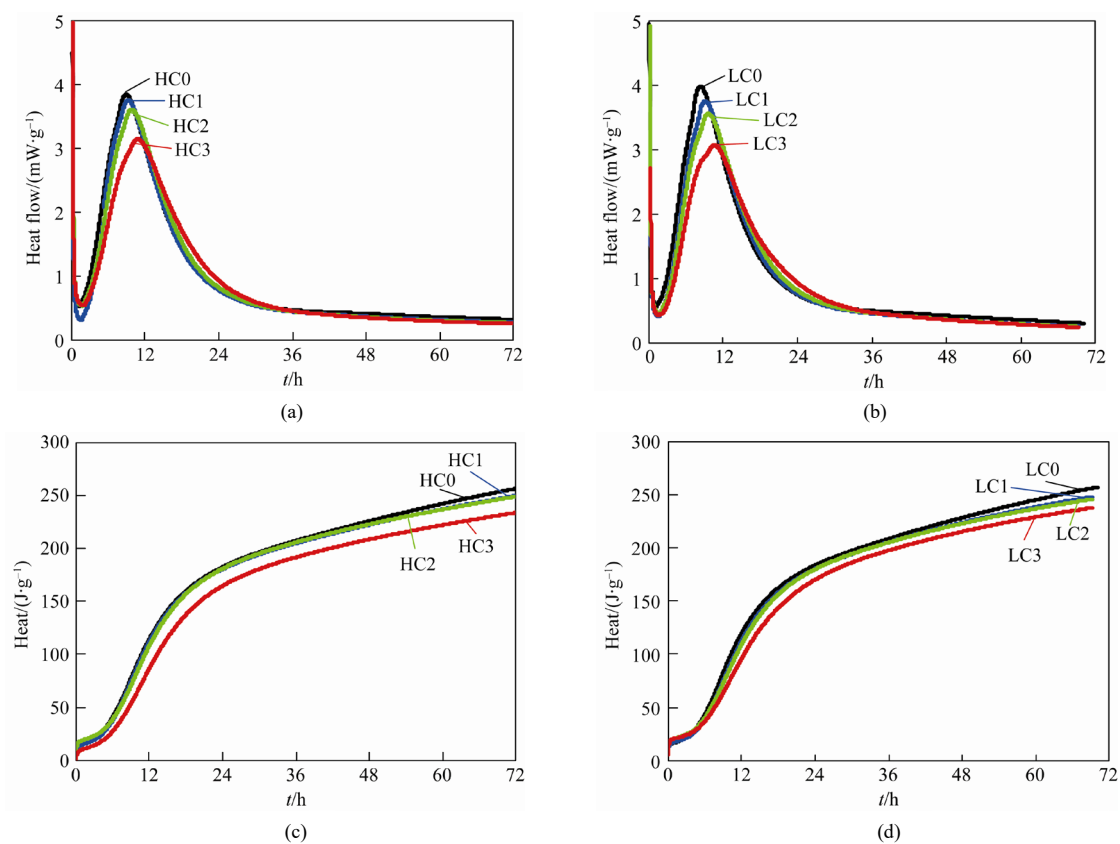


图 2 水泥净浆的水化热曲线

Fig. 2 Heat flow curves of cement pastes containing the silane emulsion

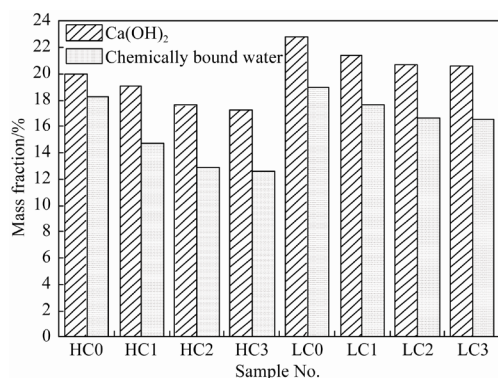


图 3 28 d 龄期硬化水泥浆的化学结合水量和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量
Fig. 3 Mass fraction of chemical bound water and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hardened cement paste at 28 d

水泥水化影响的内在机理^[18-20]。通常认为,乳液抑制水化的作用主要与乳液粒子在水泥颗粒表面大量吸附有关,形成的乳液粒子包裹层抑制了水泥颗粒界面处水分的传输交换以及水化产物的成

核沉积。

如图 4 所示,带有大量负电荷的硅烷乳液粒子在静电作用下吸附在水泥颗粒表面。随着水泥水化逐渐消耗水分,硅烷乳液粒子经历破乳、包覆铺展的物理过程^[21],同时有机硅烷分子经历水解、缩聚的化学过程^[11]。最终在水泥水化产物表面形成一层以硅羟基连接的碳链疏水层,使得硬化水泥浆毛细孔壁由典型的亲水特性转变为憎水性质。这一有机包覆层因其影响了水化界面的水分传输及水化产物的沉积成核,而明显抑制了水泥的持续水化,这是有机硅烷明显降低混凝土强度的主要原因。此外,由于硅烷分子可能与 C-S-H 水化产物表面的硅羟基发生缩聚反应,具有层状结构的 C-S-H 颗粒表面的有机包覆层可能削弱 C-S-H 层间相互作用力,进而降低 C-S-H 水化产物的强度,这也是硅烷降低混凝土强度的另一个可能原因。

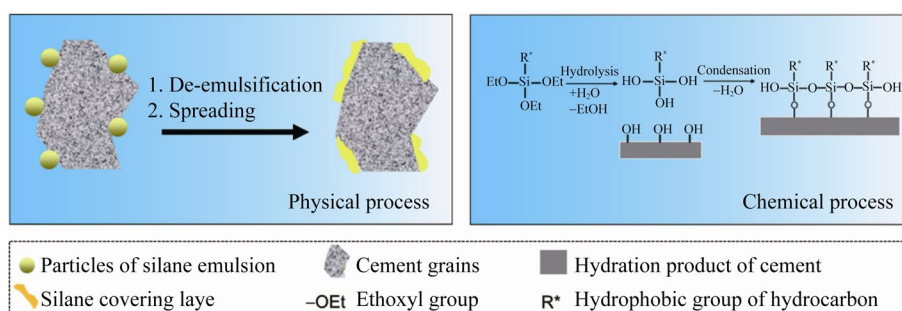


图 4 硅烷与水泥表面反应示意图

Fig. 4 Schematic diagram of reaction between silane and cement surface

2.2 硅烷乳液对混凝土毛细吸水的影响

根据毛细渗透理论^[22],混凝土毛细作用吸水量随时间满足下式:

$$A_v = 40\pi \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta t}{2\mu}} \quad (1)$$

其中: A_v 为混凝土体积吸水率(m); r 为毛细孔特征孔径(m); γ 为水表面张力(N/m); θ 为水与毛细孔壁接触角(°); t 为毛细孔开始接触水的时间(s); μ 为水的黏滞系数[$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$]. 毛细吸水实验记录为质量变化,因此采用混凝土质量吸水率 A_m 来表示混凝土的毛细吸水过程,因试块体积相同,故单位可简化取%,与混凝土体积吸水率 A_v 相比,二者之间存在线性关系,换算系数仅与混凝土和水的密度有关。由此,式(1)可简化为:

$$A_m = S\sqrt{t} \quad (2)$$

其中, S 为吸水速率系数,单位为 $\text{s}^{-1/2}$ 。由式(1)可见,吸水速率系数 S 与混凝土中毛细孔孔径分布、水表面张力、毛细孔壁与水的接触角以及水的黏度有关。

图 5 为测得 HC0 混凝土的毛细吸水曲线。大量研究表明,混凝土的表面毛细吸水表现为 2 阶段特征,即表面连通孔的初期快速吸水及后期的慢速吸水 2 个过程。ASTM C1585-13 将混凝土毛细吸水曲线分 2 阶段,按照式(2)进行拟合,并保证每阶段的拟合相关系数 $R^2 > 0.95$ 。第 1 阶段对应试块与水接触表面毛细孔的迅速饱和填充,拟合的直线斜率为第 1 阶段吸水速率系数 S_1 ; 第 2 阶段对应长期毛细作用下非贯通孔隙的缓慢吸水过程^[23],拟合直线斜率称为试块二次吸水速率系数 S_2 。第 1 阶段吸水结束时 2 阶段转折点的吸水率称为转折吸水率,用 A_{mt} 表示。

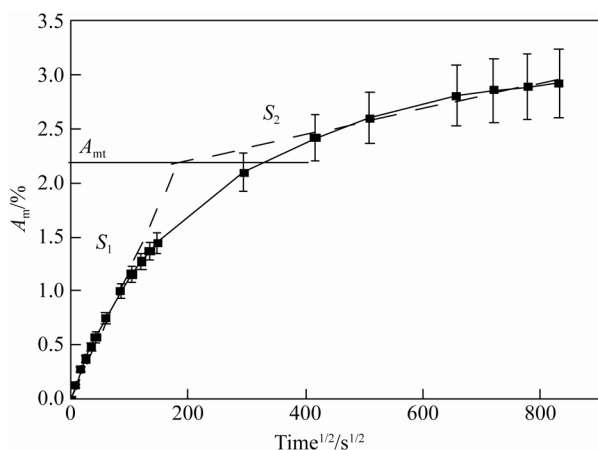


图5 HC0 混凝土毛细吸水曲线及拟合

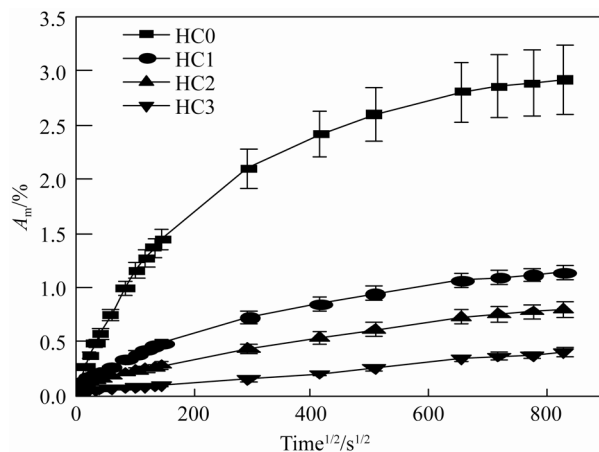
Fig. 5 Capillary water absorption A_m curve of HC0 specimen and schematic diagram of fitting

内掺硅烷的各组混凝土毛细吸水曲线如图 6 所示,与空白混凝土相比,可见 2 个明显的变化趋势。首先,混凝土的毛细吸水率随着硅烷掺量的增加而显著降低。其次,混凝土的 2 阶段吸水过程中,第 1 阶段的快速吸水过程持续时间缩短,使得第 2 阶段的缓慢吸水过程提前出现。按照图 5 所示的拟合方法得出各组混凝土的吸水速率系数 S_1 、 S_2 和转折吸水率 A_{mt} ,如表 4 所示。可见,随着硅烷乳液掺量的增加,混凝土的吸水速率系数 S_1 、 S_2 和转折吸水率 A_{mt} 迅速降低; S_1 降低幅度明显大于 S_2 的降低幅度。表明内掺硅烷乳液,对第 1 阶段混凝土表面连通孔的快速吸水过程具有明显的抑制作用。总体而言,与低水灰比混凝土相比,高水灰比的混凝土表现出更快的毛细吸水过程;而硅烷抑制毛细吸水的作用在高水灰比混凝土中表现更为明显,掺量仅为 0.5% 时,总吸水量降低约 84%。

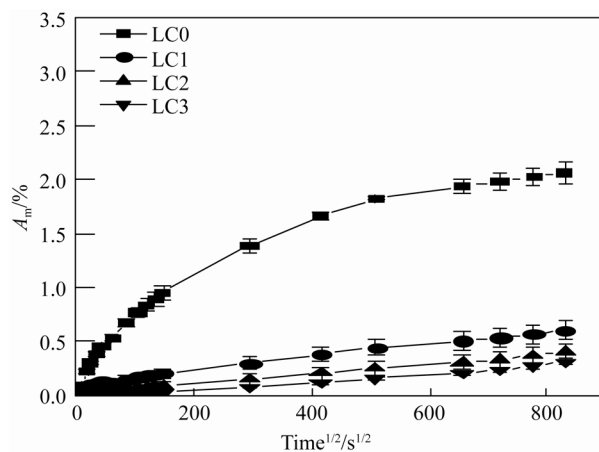
2.3 硅烷乳液对硬化浆体孔结构的影响

由式(1)可见,混凝土的毛细吸水过程主要受到混凝土中毛细孔结构特征,如孔隙率、孔径分布、以及毛细孔壁与水的界面张力等因素的影响。图 7 给出了内掺硅烷的 2 组硬化水泥浆养护至 28 d 的累积压汞曲线。通常,硬化水泥浆中的孔隙包括凝胶孔(3~30 nm)、毛细孔(30~200 nm)和气孔(>200 nm)^[24]。对于一个硬化水泥浆试样而言,其总孔隙率、毛细孔体积和凝胶孔体积与水泥水化程度相关,水化程度越高,则毛细孔体积越低,而凝胶孔体积越高。由图 7 统计得到硬化水泥浆的总孔体积和毛细孔体积,列于表 5 所示。可见,无论是总孔体积还是毛细孔体积,高水灰比的硬化水泥净浆均高于低水灰比的硬化水泥净浆。对于同一水灰比的硬化水泥浆而

言,随着硅烷乳液掺量的增加,硬化水泥净浆中的总孔体积和毛细孔体积均逐渐增加。由 2.1 节可知,硅烷乳液具有明显的抑制水泥水化的作用,这一抑制作用在 28 d 养护龄期仍然明显。因此,硅烷乳液增加硬化水泥浆总孔体积及毛细孔体积主要源自其对水化的抑制作用。同时,水化程度越低,则



(a)



(b)

图6 28 d 龄期混凝土的毛细吸水曲线

Fig. 6 Capillary absorption curves of the concrete cured for 28 d

表4 混凝土吸水率相关数据

Table 4 Relevant data of concrete water absorption					
Sample No.	$S_1 \times 10^6 / s^{-1/2}$	R^2 of S_1	$S_2 \times 10^6 / s^{-1/2}$	R^2 of S_2	$A_{mt} / \%$
HC0	97	0.986	12	0.958	2.21
HC1	71	0.978	8	0.976	0.62
HC2	52	0.958	7	0.984	0.30
HC3	14	0.982	5	0.989	0.13
LC0	41	0.991	10	0.950	1.70
LC1	10	0.993	5	0.992	0.26
LC2	4	0.998	5	0.991	0.15
LC3	3	0.976	4	0.983	0.10

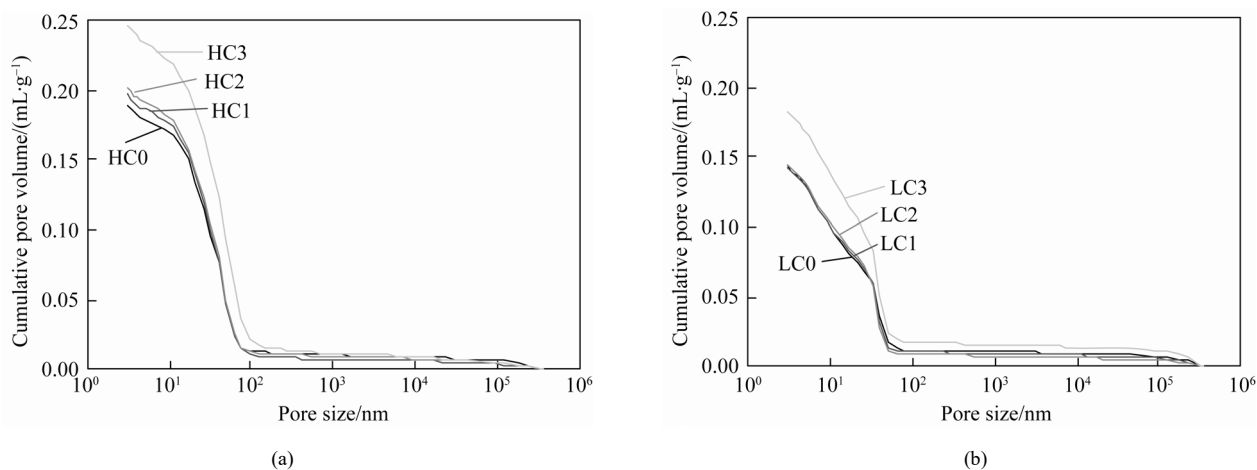


图 7 28 d 硬化水泥浆的累计孔径分布

Fig. 7 Cumulative pore size distribution curves of the hardened cement pastes cured for 28 d

表 5 28 d 硬化水泥浆孔体积

Table 5 Pore volume of the hardened cement pastes at 28 d

Sample No.	Total pore volume/ (mL·g ⁻¹)	Capillary pore volume/(mL·g ⁻¹)
HC0	0.189	0.148
HC1	0.196	0.156
HC2	0.201	0.158
HC3	0.247	0.194
LC0	0.144	0.076
LC1	0.142	0.079
LC2	0.144	0.083
LC3	0.182	0.106

毛细孔的连通性越好, 因此硅烷掺量 2% 时, 硬化水泥浆 HC3 的临界毛细孔径明显大于其它几组 HC 净浆样品。

通常, 硬化水泥浆的总孔隙率越高、毛细孔径越大、连通性越好, 则其吸水速率越快[见式(1)]。内掺硅烷乳液, 由于其抑制水化的作用导致硬化水泥浆(28 d 龄期)的总孔隙率及毛细孔隙率有所增大, 却极大地降低了混凝土的毛细吸水速率, 这说明硅烷乳液的掺入明显地改变了混凝土中毛细孔孔壁的亲疏水性。据此, 内掺硅烷乳液降低混凝土毛细吸水作用的机理总结如图 8 所示。图 8 描述了混凝土毛细吸水的 2 个阶段。第 1 阶段为与水接触的混凝土表层联通毛细孔的快速吸水。第 2 阶段为非联通毛细孔穿透水化产物凝胶孔的缓慢吸水过程。内掺硅烷乳液通过缩聚反应在毛细孔孔壁覆盖形成一层憎水表面, 降低了混凝土毛细孔吸水的驱动力; 随着硅烷乳液掺量越高, 憎水孔壁面积越大, 毛细孔的整体吸水能力越低。

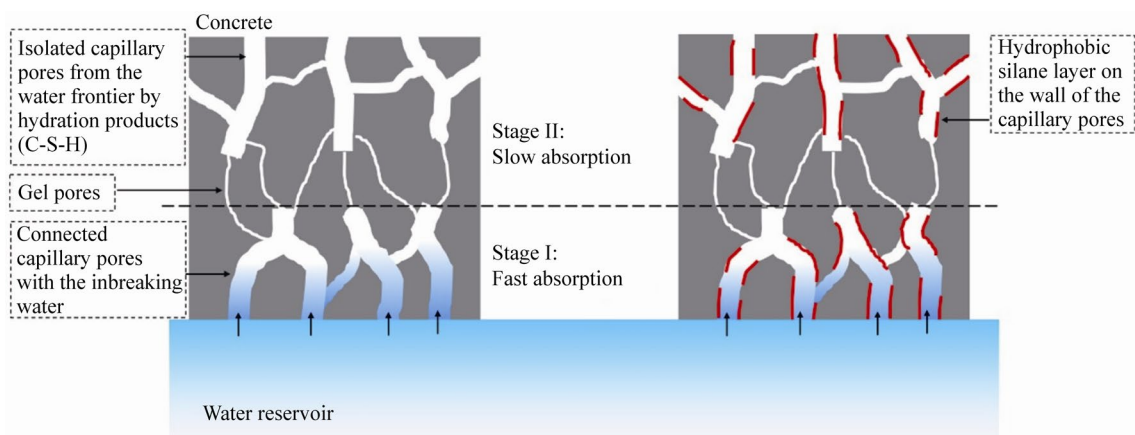


图 8 硅烷乳液对混凝土毛细吸水影响示意图

Fig. 8 Schematic diagram illustrating the working mechanism of silane on capillary water absorption process of concrete

3 结论

1) 硅烷乳液的掺入降低混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度, 在高水灰比混凝土中这种降低作用更为显著, 硅烷乳液掺量为 2% 时, 高水灰比混凝土的 28 d 抗压强度损失高达 49.6%。水化热测试及热重分析结果表明, 硅烷乳液对水泥水化有明显的抑制作用, 这种抑制水化的作用在 28 d 养护后仍然明显。这可能是硅烷乳液降低混凝土强度的主要原因。

2) 内掺硅烷乳液虽增加了硬化水泥浆的毛细孔总孔体积, 却显著降低了混凝土的毛细吸水速率及总吸水量, 掺量仅为 0.5% 即可降低总吸水量约 84%。这说明硅烷乳液主要是通过改变毛细孔孔壁亲疏水性质来改变混凝土的毛细吸水性能。在水泥浆水化硬化过程中, 硅烷乳液通过破乳、铺展的物理作用, 及水解、缩聚的化学反应在毛细孔壁水化产物表面覆盖形成有机憎水膜, 降低了水泥石毛细孔整体的吸水能力; 随着硅烷乳液掺量越高, 憎水孔壁面积越大, 毛细孔的整体吸水能力越低。

参考文献:

- [1] 冯乃谦, 邢峰. 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] MONTEIRO M. Concrete, Microstructure, Properties, and Materials[M]. London, McGraw-Hill, 2006.
- [3] ROSE D A. Water movement in unsaturated porous materials[J]. RILEM Bull, 1965: 119–124.
- [4] 孙红尧, 杨争, 孙高霞, 等. 硅烷憎水剂在钢筋混凝土防腐应用中的探讨[J]. 水利水运工程学报, 2013(4): 1–5.
SUN Hongyao, YANG Zheng, SUN Gaoxia, et al. Hydro-Sci Eng (in Chinese), 2013(4): 1–5.
- [5] 李凯. 内掺硅烷对混凝土性能影响的实验研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2011.
LI Kai. Experimental Study on Effect of Silane on Concrete Performance (in Chinese, dissertation). Beijing, Beijing University of Technology, 2011.
- [6] 张国铮, 施德安, 蒋涛, 等. 混凝土用硅氧烷防护与修复材料的研究进展[J]. 混凝土与水泥制品, 2018(10): 18–23.
ZHANG Guozheng, SHI De'an, JIANG Tao, et al. Concr Cem Prod (in Chinese), 2018(10): 18–23.
- [7] 王原原. 硅烷浸渍混凝土性能研究及寿命预测模拟分析[D]. 济南: 山东大学, 2016.
WANG Yuan Yuan. Study on the Performance of Silane Impregnated Concrete and Simulation Analysis on Life Prediction (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong University, 2016.
- [8] JEAN-PAUL L, MARC T. 粉末型硅烷/有机硅添加剂在水泥基材中的应用[J]. 化学建材, 2009, 25(4): 25–27.
JEAN-PAUL L, MARCT. Chem Build Mater (in Chinese), 2009, 25(4): 25–27.
- [9] LIU Jiesheng, LIU Ke, ZHANG Juan, et al. Properties of polymer-modified mortar using silane as an integral additive[J]. J Test Eval, 2016, 44(1): 175–182.
- [10] FENGH, LE H T N, WANG S, et al. Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars[J]. Constr Build Mater, 2016, 129: 48–60.
- [11] 张鹏, 赵铁军, 金祖权, 等. 内掺烷基烷氧基硅烷乳液制备整体防水混凝土[J]. 新型建筑材料, 2009, 36(3): 62–65.
ZHANG Peng, ZHAO Tiejun, JIN Zuquan, et al. New Build Mater (in Chinese), 2009, 36(3): 62–65.
- [12] 马志鸣, 赵铁军, 王鹏刚, 等. 硅烷乳液对水泥基整体防水材料渗透性的影响[J]. 有机硅材料, 2014, 28(1): 39–43.
MA Zhiming, ZHAO Tiejun, WANG Penggang, et al. Silicone Mater (in Chinese), 2014, 28(1): 39–43.
- [13] 王健生, 赵尚传. 内掺硅烷乳液制备防腐混凝土[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2014, 10(4): 245–247.
WANG Jiansheng, ZHAO Shangchuan. J Highw Transp Res Dev (Applied Technology Edition, in Chinese), 2014, 10(4): 245–247.
- [14] 王晓飞, 罗健林, 李秋义, 等. 硅烷防水剂内掺改性 CNT/水泥基材料的防水性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 222–225.
WANG Xiaofei, LUO Jianlin, LI Qiuyi, et al. New Chem Mater (in Chinese), 2016, 44(2): 222–225.
- [15] ASTM C1585-2013. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concrete[S].
- [16] 段运, 王起才, 张戎令, 等. 低温(3 ℃)下高强混凝土强度增长及其水化程度研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(1): 12–18.
DUAN Yun, WANG Qicai, ZHANG Rongling, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2016, 35(1): 12–18.
- [17] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials/Ternary phase diagrams applied to hydrated cement[M]. 2015.
- [18] KONG X, LIU Hui, WANG Dongmin. The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems[J]. Cem Concr Res, 2015, 67: 168–178.
- [19] KONG X, SEBASTIA E, JOACHIMP, et al. Retardation effect of styrene-acrylate copolymer latexes on cement hydration[J]. Cem Concr Res, 2015, 75: 23–41.
- [20] KONG X, PAKUSCH J, JANSEN D, et al. Effect of polymer latexes with cleaned serum on the phase development of hydrating cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 30–40.
- [21] ZHANG Y, KONG X, HOU S, et al. Study on the rheological properties of fresh cement asphalt paste[J]. Constr Build Mater, 2012, 27(1): 534–544.
- [22] MARTYS N S, FERRARIS C F. Capillary transport in mortars and concrete[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(5): 747–760.
- [23] YANG Z F, JASON W W, JAN O. Water transport in concrete damaged by tensile loading and freeze-thaw cycling[J]. J Mater Civ Eng, 2006, 18(3): 424–433.
- [24] ZHANG C, KONG X, LU Z, et al. Pore structure of hardened cement paste containing colloidal polymers with varied glass transition temperature and surface charges[J]. Cem Concr Compos, 2018, 95: 154–168.

Influences of Silane Emulsion as Hydrophobic Admixture on Concrete Properties

YU Jianwei, ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming, PANG Xiaofan, JIANG Lingfei

(Institute of Building Materials, Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 10084, China)

Extended Abstract

Introduction Durability is one of the essential properties of modern concrete structures and hence attracts increasing research attentions. The deterioration mechanisms of concrete mainly include carbonation, freeze-thaw, chloride ion invasion, sulfate erosion, *etc.*, during service life and these deterioration mechanisms are related either directly to migration of external water or invasion of external attacking species such as chloride or sulfate ions which need water as transportation medium. Therefore, one of the effective measures to increase durability of concrete is to block the external moisture invasion such as by an additional protective coating on concrete surface, which however usually has much shorter service life and needs to be renewed several times in the whole service life of concrete structures. Because of the intrinsic porous and hydrophilic feature of concrete, capillary absorption is one of the major paths for water to migrate into concrete body. Therefore, hydrophobic modification of capillary pore wall could be an effective way to reduce water invasion into concrete and thus to improve durability of concrete. In this paper, a hydrophobic silane emulsion was admixed into concrete with the aim to hydrophobically modify capillary pores of concrete. The impacts of the silane emulsion on cement hydration, pore structure of hardened cement pastes, compressive strength and capillary water absorption of concrete were studied.

Methods Ordinary Portland cement 42.5 R complying GB 8076–2008, quartz sand with fineness modulus of 2.33 and crushed stone with size of 16–24 mm were used to prepare two groups of concrete with water to cement ratios (W/Cs) of 0.40 and 0.52, respectively. Isooctyl triethoxy silane emulsion with an effective content of 47% provided by Beijing MAPU New Material Co., Ltd, was used as a hydrophobic admixture for concrete. The average particle size of the silane emulsion is ca. 1.0 μm measured by dynamic laser scattering method. For each group of concrete, the dosages of the silane are 0, 0.5%, 1.0% and 2.0% by the mass of cement. Self-synthesized superplasticizer with effective content of 44.1% and the defoamer were used in the preparation of fresh concrete to control the workability and air content.

Cement paste was prepared by removing aggregate from the mix proportion of the concrete. Hydration exothermic curve of the cement paste in the early 72 h was recorded at 25 °C with a micro-calorimeter. After the cement paste was cured for 28 d, the hydration degree of cement was analyzed by a thermal gravimetric analyzer, and the pore structure was tested by a mercury porosimeter. The compressive strength and splitting tensile strength of cubic concrete specimens (100 mm×100 mm×100 mm) were tested after curing for 3, 7 d and 28 d in standard curing condition (20 °C, 95%RH). The capillary water absorption was conducted according to ASTM C1585-13 after the cylindrical concrete specimens ($\phi=100$ mm, $h=50$ mm) was cured for 28 d.

Results and discussion For two groups of concrete with W/Cs of 0.40 and 0.52, the addition of silane emulsion reduces their compressive strength and splitting tensile strength, particularly at high dosage. The calorimetry curves and thermogravimetric results show that the incorporation of silane emulsion retards cement hydration, even at age of 28 d. This is generally believed to originate from the adsorption and coating of silane particles on cement grains, which inhibits the transfer and exchange of water at the interface of cement grains and the nucleation of cement hydrates. The delayed cement hydration may be the main reason for the reduced concrete strength. In addition, the condensation reaction between silane molecules and the hydroxyl groups on the surface

of C-S-H particles leads to formation of an organic coating layer that weakens the interaction between C-S-H particles, which might be another reason for the reduced concrete strength. The retarded cement hydration also leads to higher porosity of hardened cement pastes and increases the connectivity of pore structure at the selected ages, especially in the pore size range of 50–200 nm, when the silane emulsion is added.

Despite the slightly increased porosity and pore structure connectivity of hardened cement paste, the silane modification greatly reduces capillary the water absorption rate and the total water absorption amount of concrete. For instance, at silane dosage of 0.5%, 1.0% and 2.0%, the 8-day water absorption amount by the mass of concretes with W/C of 0.40 decreases from 2.10% to 0.54%, 0.40% and 0.34%, respectively. This could be explained by the fact of the silane forms a hydrophobic layer on the capillary pore walls through physical processes of de-emulsification, spreading and subsequential chemical reactions of hydrolysis and condensation during hardening of cement pastes, which substantially reduces the driving force of capillary water absorption. Higher dosage of the silane emulsion produces larger wall area of the hydrophobically modified capillary pores, and consequently results in lower water absorption rate of concrete.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. The addition of the silane emulsion reduces the compressive strength and splitting tensile strength of concrete at the selected ages of 3, 7 d and 28 d, which could originate from the retardation effect of the silane emulsion on cement hydration and the lowered interaction between C-S-H particles caused by the silane coating layer. Capillary water absorption of mature concrete is significantly inhibited by the silane modification. The total water absorption amount of concrete specimen after 8-day water absorption test can be reduced by 84% at silane dosage of only 0.5%. This study demonstrates that hydrophobic modification using silane emulsion admixture is a highly effective measure to substantially reduce water adsorption of concrete and thus is a potential technique to improve durability of concrete structures.

Keywords concrete; durability; silane emulsion; hydrophobic modification; capillary water absorption