

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.151

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



PTES-稻壳灰超疏水涂层提高生土材料耐水性的效果

王闰铠^a, 刘士雨^{a,b}, 董博文^a

(华侨大学 a. 福建省隧道与城市地下空间工程技术研究中心; b. 福建省智慧基础设施与监测重点实验室, 福建 厦门 361021)

Effect of PTES-rice hull ash superhydrophobic coating on improving the water resistance of raw soil materials

WANG Runkai^a, LIU Shiyu^{a,b}, DONG Bowen^a

(a. Fujian Research Center for Tunneling and Urban Underground Space Engineering; b. Key Laboratory for Intelligent Infrastructure and Monitoring of Fujian Province, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian, P. R. China)

生土建筑的耐水性较差,容易被风雨侵蚀破坏,可以通过疏水涂层提高生土材料表面的耐水性。目前,针对土遗址的修复材料可分为无机类(石灰、水玻璃等)、有机类(聚氨酯、有机氟等)和有机-无机复合材料。无机材料耐老化性能好、成本低,与土遗址兼容性好,但耐水性普遍较差;有机材料具有良好的耐水性,但耐老化性能差。将有机材料和无机材料复合使用可有效解决上述单一材料的缺点^[1]。有机-无机杂化材料已经广泛应用于制备超疏水涂层,并取得了较大进展,拥有成本低、工艺简单等优点。但目前研究主要集中在对混凝土、木材、玻璃、织物和金属的保护上^[2],在生土材料上的应用鲜有报道。稻壳灰为稻壳焚烧后的主要副产物,提高其利用率具有环境和经济效益。笔者通过溶胶-凝胶法,首次将 PTES(三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟代正辛基硅烷)和稻壳灰制备成用于生土材料外墙的防水涂层,并测试涂层耐水性效果,分析其机理。

土样制备过程:将风干的黏土过 2 mm 筛;按最

优含水率将适量蒸馏水与黏土在搅拌机中拌和;根据 ASTM D1557 标准在预制好的钢模中压实制样。制样完成后,放在 20 °C、62% 相对湿度的养护室内并覆盖塑料薄膜养护。制备圆饼状试样($d = 60 \text{ mm}$, $h = 25 \text{ mm}$)和立方体试样($40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$),分别用于不同的试验。

稻壳灰制备:将稻壳用蒸馏水洗涤 3 次;在 110 °C 下烘干 24 h。烘干后,将干稻壳浸入柠檬酸溶液(5%)中,50 °C 下搅拌 2 h。随后将处理过的稻壳捞出,漂洗并干燥。最后,用马弗炉将稻壳在空气下煅烧 30 min(800 °C)。

涂层溶胶制备:将相应质量的 PTES 和稻壳灰在无水乙醇(50 mL)中混合成悬浊液,在超声发生器下作用 30 min;将环氧树脂溶液(2 g 环氧树脂,5 mL 无水乙醇)与悬浊液混合,超声波作用 30 min。

开始刷涂之前,将固化剂(1 g 固化剂,5 mL 无水乙醇)与之前的涂层溶胶混合并在超声波作用下 30 min。选择涂刷工艺覆膜,控制每个土样涂刷的质量相同。在覆膜过程中,研究 PTES 含量和稻壳

收稿日期:2020-07-12

基金项目:国家自然科学基金(51978292);福建省自然科学基金(2019J01048);华侨大学研究生科研创新基金(18013086030)

作者简介:王闰铠(1995-),男,主要从事微生物岩土材料与工程研究,E-mail:runkai_king@163.com。
刘士雨(通信作者),男,博士,E-mail:scholarrain@163.com。

灰含量对超疏水涂层的影响。试验设计如表 1 所示,试验分为 3 组,每组试验重复 3 次。

表 1 不同反应物的配比

Table 1 Ratios of different reactants

编号	稻壳灰/(g·mL ⁻¹)	PTES/(g·mL ⁻¹)
A	0.005	0.005
B	0.008	0.006
C	0.010	0.008

评价土样耐水性的方法:1)测得蒸馏水珠在土样表面停留 30 s 时的静态接触角。2)根据 RILEM II. 4^[3]建议,通过卡斯滕管法测试土样的吸水系数 $C_{10\text{min}}$ 。3)根据 NZS 4298:1998 标准,通过吉隆法测试土样的耐水蚀能力。4)采用机械损伤方式对土样

进行人工加速老化试验。将碳化硅砂纸(1 000 目)以 5 kPa 的压力在土样表面移动 40 mm(2 s 左右)为一个磨损周期,总共施加 20 个磨损周期。然后,通过接触角试验和卡斯滕管试验检验试样表面覆膜后的耐久性能。

各项指标的值见表 2,其中,卡斯滕管试验证实覆膜能有效提高土样表面的防渗透能力。静态接触角试验结果表明涂层赋予了超疏水性能。吉隆法试验显示涂层提高了土样的抗水侵蚀性。经过不同组别的比较,不难发现 PTES 和稻壳灰的含量越高,土样耐水性能提高越明显。人工老化后,虽然土样的耐水性会下降,但变化范围小于一个数量级,可以认为涂层具备较好的耐久性。

表 2 各评价指标值

Table 2 Evaluation index values

编号	静态接触角 平均值/(°)	$C_{10\text{min}}$ 的平均值	可蚀性指数 D 平均值	老化后接触角 变化平均值/(°)	老化后 $C_{10\text{min}}$ 变化平均值	ΔE	透气性参数 WVP 的平均 值/(g·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
	0	10.45	15.8				7.82×10^{-8}
A	137.24	2.10	0.4	-3.3	+0.8	2.45	7.67×10^{-8}
B	150.65	1.05	0.2	-1.8	+0.5	2.89	7.54×10^{-8}
C	155.47	0.82	0.2	-0.9	+0.3	3.94	7.32×10^{-8}

评估覆膜对土样不利影响的方法:1)依照规范 EN 15803,用湿杯法对土样进行水蒸汽渗透性测试,可通过公式计算出 WVP,并用其值表征土样的透气性。2)采用小型色差仪对土样表面的色差进行测定,通过颜色参数总差异值 ΔE 评价色差大小。

由表 2 可知,覆膜会改变土样的透气性和表面颜色。其中,只有 C 组的 ΔE 超过人们对颜色感知的阈值($\Delta E=3$),不满足文物保护的要求。虽然覆膜会减弱土样的透气性,但减少的程度有限(同一个数量级),在可以接受的范围内。

超疏水涂层机理分析:在电子显微镜下,如图 1(a)、(b),观察到覆膜后土样表面变得更加粗糙,这是由稻壳灰和 PTES 结合所产生的,有效降低了土样表面的表面自由能,提高了土样表面的疏水性。

从图 2 观察到二氧化硅(稻壳灰的主要成分)的特征峰(1 082.77、825.64、458.82 cm^{-1})、 $-\text{CH}_2-$ 饱和羟基的特征峰(2 926.83 cm^{-1})和 $-\text{CH}_2-$

CFX 的特征峰(1 507.09 cm^{-1})。当稻壳灰和 PTES 含量增加时,凝胶中疏水基团 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CFX}$ 的特征峰强度随之上升,表明增加稻壳灰和 PTES 含量有助于提高涂层的疏水性。

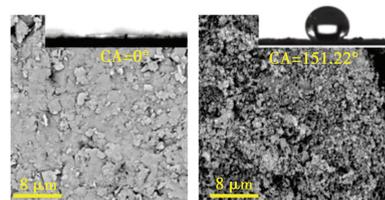


图 1 SEM 图像与对应的静态接触角图

Fig. 1 The image of SEM and static contact angle

基于上述分析,可能的反应过程如图 3 所示。PTES 的水解反应在乙醇溶液中容易发生;水解过程会产生大量 $\text{Si}-\text{OH}$ 。稻壳灰中富含的二氧化硅纳米颗粒的表面上也具有许多羟基。因此,来自二氧化硅纳米颗粒和 PTES 的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团容易进行缩合反应,在纳米颗粒上形成疏水层。

PTES-稻壳灰超疏水涂层能有效提高生土材料表面的耐水性并具有良好的耐久性,PTES 和稻壳灰含量越高,土样耐水性能越好。适量浓度的 PTES 和稻壳灰的溶胶覆膜后对生土材料的负面影响较小,可满足文物保护要求。

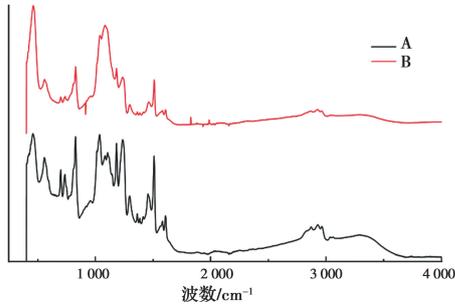


图 2 FIRT 图像

Fig. 2 The image of FIRT

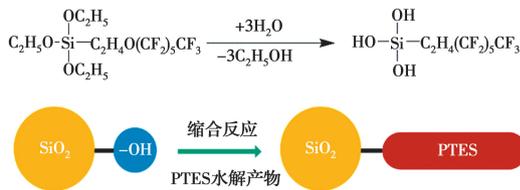


图 3 反应原理示意图

Fig. 3 Diagram of reaction principle

参考文献:

- [1] 吕晶, 刘晓萌, 杜强. 土遗址修补材料研究进展及其工程应用[J]. 文博, 2015(1): 104-107.
- LV J, LIU X M, DU Q. The research development and engineering application of mending materials for earthen remains [J]. Relics and Museology, 2015(1): 104-107. (in Chinese)
- [2] DALAWAI S P, SAAD ALY M A, LATTHE S S, et al. Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105381.
- [3] Reunion Internationale des Laboratoires D Essais et de Recherches sur les Materiaux et les Constructions (RILEM). Recommandations provisoires de lacommission 25-PEM protection et erosion des monuments essais recom-mandés pour mesurer l' altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement [C]// Matériaux de Constructions, Paris: RILEM, 1980: 255-264.

(编辑 王秀玲)