

## Разработка гидрофобных и супергидрофобных цементных КОМПОЗИТОВ

С.В. Музенски, И. Флорес-Вивьен, К. Соболев  
Кафедра гражданской и экологической инженерии  
Университет Висконсин-Милуоки

### АННОТАЦИЯ

Замораживание и оттаивание воды в насыщенном бетоне вызывает напряжения, трещины, сколы, и в конечном итоге позволяет хлоридам, сульфатам и прочим ионам проникать через поровое пространство бетона, что вызывает коррозию и в конечном итоге разрушение конструкции. Влияние данных факторов может быть ограничено, если бетон имеет способность отталкивать воду. Водоотталкивающий эффект был достигнут за счет покрытия внутренних и внешних поверхностей. Гидрофобность, сверх- и супер-гидрофобность демонстрируются способностью поверхности отталкивать воду и характеризуются углами контакта. В цементных композитах внутренняя гидрофобизация может быть достигнута за счет добавления супергидрофобных примесей к свежему бетону, в результате чего образуется безвоздушная система с небольшими мелкодисперсными пузырьками воздуха, что обеспечивает превосходную устойчивость к замораживанию и оттаиванию. Гидрофобные, сверх- и супергидрофобные поверхностные покрытия были смоделированы за счет конструкции иерархических поверхностей, объединяющих волоконный компонент, пропорциональные смеси и супергидрофобные эмульсии. Тесты контактного угла были использованы для характеристики разработанных покрытий. Использование внутренней гидрофобизации улучшает сопротивление замораживанию и оттаиванию армированного волокна композиционных материалов, как показано на коэффициенте прочности 100 на протяжении как минимум 700 ускоренных (от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$ ) циклов в 5% растворе NaCl.

**Ключевые слова:** Контактные углы, устойчивость при замораживании-оттаивании, иерархические поверхности, гидрофобность, супергидрофобность

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобность материала определяется как способность отталкивать воду и зависит от химического состава поверхности и геометрии поверхности (микро- и нано-структурной морфология) (Liu, 2006). Контактный угол между каплей воды и поверхностью, как правило, используется в качестве показателя гидрофобности или смачиваемости. Когда угол контакта больше, чем  $90^{\circ}$ , это указывает на гидрофобность, в то время как угол контакта меньше чем  $30^{\circ}$  обозначает гидрофильность, которая определяется как тенденция поверхности к увлажнению или поглощению воды, как показано на рисунке 1. Обычный бетон представляет собой пример гидрофильного мезопористого

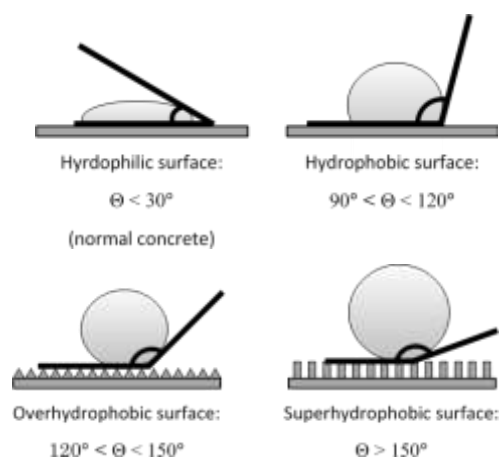
материала, который поглощает воду. Супергидрофобному материалу соответствует контактный угол свыше  $150^{\circ}$ , а поверхности с промежуточными свойствами (с углами контакта между  $120^{\circ}$  и  $150^{\circ}$ ) выше типичных значений для

гидрофобных материалов, называются «сверхгидрофобными». Угол контакта воды с твердой поверхностью может быть измерен гониометром или тензиометром (Носоновски, 2007). Супергидрофобные поверхности с иерархическими формами шероховатости, наложенные на большие формы шероховатости, интересны возможностью применения в промышленности (в основном, для самоочистки). Они имитируют поверхность листьев лотоса,

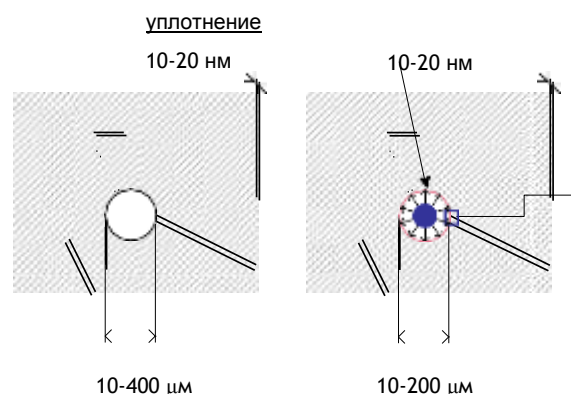
известного супергидрофобностью и способностью к самоочистке (Лотос-эффект).

Подражание живой природе в инженерии известно как «биомиметика» и биомиметические подходы могут быть использованы для синтеза гидрофобных и супергидрофобных форм бетона (Соболев и Феррада-Гутьеррес, 2005; Соболев & Батраков, 2007; Носоновский 2011; Носоновский и Бхушан; Хеджази и др. 2013). Гидроизоляция и включение гидрофобных добавок в бетонную матрицу являются двумя подходами, используемыми для улучшения физических свойств бетона. Первый подход состоит в использовании гидрофобных материалов на поверхность бетона для отталкивания воды (Moriconi & Tittarelli, 2009), что также улучшает долговечность бетона. Тип и количество используемого материала влияет на конкретный защитную эффективность бетона (Raupach & Wolff, 2005). Второй подход состоит в создании гидрофобного бетона или цементной матрицы с использованием добавок (Соболев и Батраков, 2007; Попович, 1982; Хекал и Абд-эль-Халек, 1999, 2000). Полиметил-гидросилоксан (ПМГС) на основе добавок вступает в реакцию с системами на основе цемента с выделением водорода и созданием небольших (10-100 мкм), мелкодисперсных пустот по всей цементирующей матрице. Стенки этих пустот затем покрываются суб-микро- и наночастицами с получением иерархической шероховатости поверхности для достижения супергидрофобных свойств (рисунок 2). Добавление гидрофобных компонентов в бетонную смесь представляет собой многообещающую возможность достижения хорошего качества бетона и может оказаться хорошей альтернативой традиционным воздухоизвлекающим примесям. Эти добавки могут адаптироваться к размерам образовавшихся пустот, обеспечивая превосходное сопротивление замораживанию и оттаиванию практически без снижения прочности на сжатие (Соболев

и др., 2010).



**Рисунок 1.** Гидрофильные, гидрофобные, сверхгидрофобные и супергидрофобные поверхности (Флорес-Виван и др., 2013).



**Рисунок 2.** Как работает супергидрофобная гибридикация бетона (Соболев и др., 2010).

## 2. Экспериментальное исследование

### 2.1 Материалы

Волоконно-армированные образцы, использованные для испытаний с замораживанием и оттаиванием, были получены с использованием типа I портландцемента (ПК), размолотого гранулированного доменного шлака (GGBFS) и от Lafarge и ASTM C778 стандартного кварцевого песка. В этом исследовании были использованы поливинилалкогольные (ПВА) волокна (RECS 15x12 мм Kuralon K-II) с диаметром от 15 dtex (0,04 мм) и длиной 12 мм. Эти волокна имеют модуль Юнга 40 ГПа и предел прочности на разрыв 1,6 ГПа. Водоредуцирующей примесью высокого диапазона, используемой в исследовании, был коммерчески доступный поликарбоксилат эфира суперпластификатор (PCE/ SP), с массовой концентрацией 31%. Водорастворимый поливиниловый спирт (ПВС), был выбран для стабилизации эмульсии из-за его неионных свойств

и идеальной совместимости с конкретными материалами (Kim & Robertson, 1999). Гидролизированный (98%) ПВ с молекулярной массой 16000 от Acros Organics был использован, чтобы уменьшить тенденцию к образованию пены. Деионизированная вода (ДИ) использована в качестве дисперсионной среды для эмульсий. Полиметилметакрилат-водородное силоксановое (ПМГС) масло (XIAMETER® MHX-1107) от Dow Corning с удельным весом 0,997 (при 25 ° C) и вязкостью 30 сСт был использован в качестве гидрофобного агента. Этот продукт содержит 85-100% от полиметилметакрилат силоксана в качестве активного ингредиента. Был использован Nano-SiO 2 (NS), из MKNANO с чистотой 99,5%, средний размер частиц 15 нм, и Brunauer-Emmett-Teller (BET) с площадью поверхности 112 м<sup>2</sup> / г. Микрокремнезем (СФ) от Elkem и Метаколин (МК) из Burgess Optipozz были использованы в качестве суб-микрочастиц в эмульсии. Морфология МК и SF были проанализированы с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Грубые и чешуйчатые частицы с размерами от 0,8 до 12 мкм с определенной степенью агломерации были найдены в метаколине. Сферические частицы с размерами от 0,2 до 1 мкм с определенной степенью агломерации были найдены в микрокремнеземе.

## 2.2 Методы

Для приготовления эмульсий использовали воду в качестве дисперсионной среды, растворимый в воде поливиниловый спирт в качестве поверхностно-активного вещества и PMHS в качестве дисперсной фазы. Микрочастицы микрокремнезема или метаколин были использованы для стабилизации (Binks & Lumsdon, 2000; Aveyard et al., 2003; Ngai et al., 2006) и модификации эмульсии, используя два различных подхода: «оболочки» и «ядра», как описано в CFIRE 07-03 (Соболев и др., 2013) и подробно описаны в Флорес-Вивиан и др. (2013). Для внешних применений супергидрофобных эмульсий (E1S и E1SR), концентрации поверхностно-активного вещества, силоксана, и микрокремнезема или метаколин были 3,485, 25 и 5% от массы эмульсии соответственно для E1S, эмульсия E1SR была получена путем разбавления 1 части E1S эмульсии с 4мя частями деионизированной воды (таблица 1). Для внутренней гидрофобизации (E2) концентрации поверхностно-активного вещества, силоксана, метаколина и нано-SiO<sub>2</sub> поддерживались постоянными на 3,50, 25, 0,4 и 0,1% по массе эмульсии соответственно

Таблица 1. Пропорции эмульсии

ID	СМЕСЬ	DI вода %	VA %	P %	S	PMH %	F %	S	Biocide %	K	M %	S	N %	ero	Bc %
E1SShell		66,2	5	3,		25	.0	5	0,30	.0	0		0,0	0	10
E1ShellR		93,2	7	0.		5	.0	1	0,06	.0	0		0,0	0	10
E2Core		71,0	5	3,		25	.0	0	0,00	,4	0		0,1	0	10

Растворы для нанесения внешних гидрофобных покрытий были произведены с различными W/C, S/C и снижающими уровень влажности добавками высокого диапазона (таблица 2). Объем ПВС волокна поддерживался на уровне 1% для всех смесей. Эти растворы были изготовлены в соответствии с ASTM C305 и помещены в пресс-формы 15 x 15 x 8 мм. Образцы были закалены в формах в течение 24 часов при температуре 23 ± 3°C и по меньшей мере 90% относительной влажности. Образцы были извлечены из формы через 24 часа и застывали в водопроводной воде в течение 72 часов, затем сохли в течение 36 часов при температуре 60-70 ° C.

Для исследования контактного угла воды на плитке раствора, плитки были обработаны наждачной бумагой с зернистостью 60 в течение 30 секунд для того, чтобы экспонировать свежую поверхность и скопления песка. Плитки затем помещали в ультразвук, чтобы удалить любые свободные частицы с поверхности. Затем образцы были помещены в печь при 40°C в течение 24 часов, чтобы удалить избыток влаги и затем сохли при комнатной температуре в течение 48 часов. Смачиваемость плитки была исследована путем измерения угла контакта с водой, используя «Систему анализа формы капли» гониометра Крусс DSA100, помещая 20 мкл воды на каждой поверхности плитки с помощью автоматического шприца.

**Таблица 2.** Пропорции растворов примесей плитки для наружных гидрофобных нанесений

СМЕСЬ ID	ЛЕТ	ТУА	С	S / (Твердый% от цемент)	PCE / SP	ПВС волокна (% Vol)
M1		0,25		0.0	0,14	1,0
M2		0,30		1,0	0,10	1,0
M3		0,40		2,0	0,10	1,0
M4		0,45		2.5	0,10	1,0
M5		0,50		3.0	0,10	1,0

Армированный материал для испытаний замораживания и оттаивания был приготовлен в 19-литровом смесителе следующим образом. Сначала водопроводная вода в количестве 75% при комнатной температуре добавлялась в котел вместе с PCE/SP. Затем был добавлен стандартный кварцевый песок, выполнено смешивание при низкой скорости (107 оборотов в минуту) в течение 30 секунд. Затем была добавлена половина ПВА волокон, а после смешивания в течение 30 секунд были добавлены остальные ПВА волокна в течение еще 30 секунд. Затем была добавлена половина цементирующих материалов, смешивание в течение одной минуты, после добавлены остальные цементирующие материалы в течение ещё минуты. Наконец, добавляют оставшуюся воду вместе с примесью PMHS и смешивают при низкой скорости в течение одной минуты, а затем 30 секунд смешивания на средней скорости (198 оборотов в минуту) (Соболев и др., 2010). Затем часть ECC/SECC была протестирована на предмет протекания потока с последующим перемешиванием в течение 30 секунд на средней скорости перед помещением в блоки 40 x 40 x 160 мм для оценки коэффициента прочности

Затем образцы были покрыты стеклянными пластинами и помещены в комнату отверждения при стандартной температуре ( $20 \pm 3^\circ \text{C}$ ) и относительной влажностью не менее 90%, согласно ASTM C192. Образцы были извлечены из форм через 24 ч и помещены в известковую водяную баню еще на 13 дней до момента тестирования.

Испытание замораживания-оттаивания было проведено в ускоренном порядке (который отличается от стандартных процедур ASTM C666) с температурой, колеблющейся в пределах от  $-50^\circ \text{C}$  до  $20^\circ \text{C}$  (относительной влажностью 95%). Это ускоренное тестирование может обеспечить цикл множитель 5, что означает 700 циклов замораживания и оттаивания и будет эквивалентно 3500 циклам испытания с использованием стандартных методов (Соболев & Батраков, 2007). Температура поддерживалась в крайних значениях на протяжении чуть менее 2-х часов, изменение температуры происходило быстро (примерно 15 - 25 минут от минимальной до максимальной температуры, и наоборот). Это обеспечило один цикл с общей продолжительностью 4 часа. Образцы испытывались в 5% растворе NaCl, замена которого производилась каждые 50 или 100 циклов тестирования на фактор прочности. Фактор долговечности был рассчитан на основании стандартных расчетов относительного динамического модуля упругости от ASTM C215.

Смеси были приготовлены с 2,75% объема ПВА волокон. Образцы были изготовлены с соотношением воды к цементирующему материалу 0,30 к 0,45, и песка к цементирующему материалу 0,5 к 1.0 соответственно. Каждая смесь была создана с единичной дозой эмульсии и без нее (0,25 г силикона до 1 литра всей композитной смеси). Экспериментальные смеси приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Экспериментальная программа для образцов с внутренней гидрофобизацией

ID	MIXTURE	W/CM	S/CM	(%)	GGBFS	Emulsion Dosage (g / liter)	PCE/SP Content (%)
REF30		0.30	0.5		50	0	0.125
REF45		0.45	1.0		50	0	0.050
E30		0.30	0.5		50	0.25	0.125
E45		0.45	1.0		50	0.25	0.050

### 3.РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффекты волокон, концентрация цементирующего материала, а также концентрация гидрофобного агента (типа эмульсии) были исследованы на предмет угла контакта. Эмульсии E1S и E1SR с 25 и 5% силоксаном, соответственно, были использованы для покрытия плиток (рисунок 3). Из-за высокой абсорбции воды, углы контакта для непокрытых образцов были очень маленькие (от 0 до 20 градусов). Непокрытые образцы поглощают большую часть воды, так как материалы на основе портландцемента являются гидрофильными. Сочетание волокон, субмикро- и наноразмерных частиц, микрокремнезема и гидрофобного агента, которые обеспечивают микро-, наношероховатости иерархической структуры, необходимые для эффектов супергидрофобности, увеличили углы контакта для всех образцов. Разбавленная эмульсия (E1SR) продемонстрировала уменьшенный угол смачивания при увеличении W/C и S/C. Образцы, произведенные с высоким отношением W/C и S/C имели более высокую пористость и, следовательно, гидрофобный агент мог быть поглощен пористой сетью, что может быть причиной для меньшего угла контакта виден в образцах E1SR\_M4 и E1SR\_M5. Неразбавленная эмульсия (E1S) производит более толстое покрытие, следовательно, устранения влияния на угол контакта из-за шероховатость поверхности самой плитки, когда соотношение ниже, Вт / отношение С и С / С считаются. Шероховатость поверхности более высокого W C и S / C / образцы были все еще в состоянии внесла свой вклад в угол контакта для этого не- разбавленных образцов, поэтому существует возрастающее увеличение угла контакта для E1S эмульсий.

Для образцов, покрытых E1S, угол контакта увеличивался с уменьшением цементных материалов и содержания песка. Шероховатость, создаваемая агрегатами, увеличивала гидрофобность плиток, покрытых E1S. На более толстых слоях (E1S) более высокая шероховатость, вызванная агрегатами, оказала положительное влияние на гидрофобность материала. Более высокая концентрация гидрофобного агента в E1S, по-видимому, сводила к минимуму влияние шероховатости волокон. Разведенная эмульсия E1SR создавала тонкое покрытие, что приводило к аналогичным результатам, в том числе к контактному углу, в котором некоторые абсорбенты поглощали в пористых образцах (E1SR\_M4 и E1SR\_M5).

Угол контакта, градусы

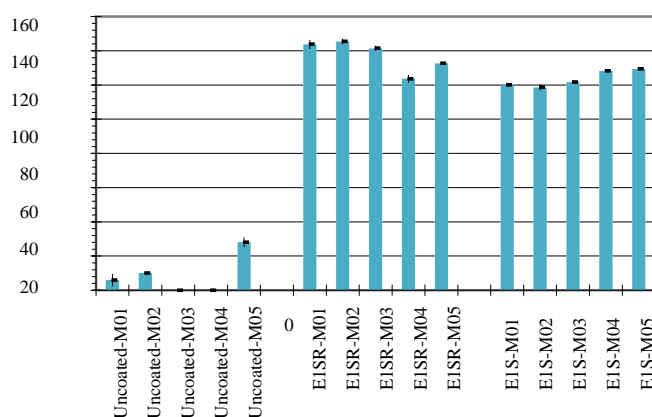
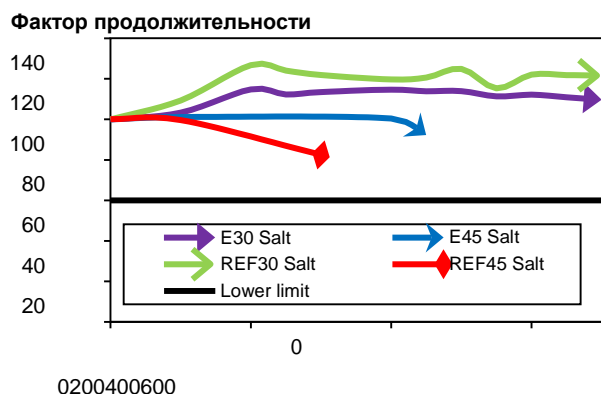


Рисунок 3. Угол контакта для плиток, покрытых E1S и E1SR.

Результаты испытаний на замораживание-оттаивание показывают, что основным фактором, влияющим на долговечность материала, является отношение W / CM (рисунок 4). Все образцы с более низким коэффициентом W / CM отображали исключительную производительность на целых 700 циклов за счет поддержания коэффициента долговечности 100 или более, что означает, что динамический модуль упругости является таким же, если не выше, чем через велоспорт по сравнению с непроверенными образцами. Для этих образцов увеличение коэффициента прочности можно увидеть в течение первых 200 циклов. Это можно объяснить постоянным усилением силы (поскольку образцы помещали в камеру через 14 дней). Это, однако, не имело места для более высоких образцов отношения W / CM, демонстрируя, что более слабая матрица с большей капиллярной пористостью подвергалась немедленному из-за серьезного воздействия. Образцы, которые включали эмульсии (E30 и E45), демонстрировали превосходную производительность по сравнению с теми же образцами без эмульсии. Увеличение производительности было значительным для образцов с более высоким W / CM, однако, показало лишь небольшое увеличение для образцов с более низким W / CM. Можно предположить, что при дальнейшем тестировании произойдет ухудшение более низких образцов

W / CM, в этом случае супергидрофобные примеси могут продемонстрировать значительное улучшение. Это можно рассматривать как ухудшенные образцы с более высоким соотношением W / CM и супергидрофобными примесями (E45 Salt), которые демонстрируют лучшую производительность по сравнению с образцами без (REF45 Salt).



Cycles

**Рисунок 4.** Коэффициент долговечности образцов во время замораживания-оттаивания в 5% -ном растворе NaCl.

#### 4. ВЫВОДЫ

Применение гидрофобных эмульсий в качестве покрытия на плитках из раствора привело к высокому контактным углам, особенно при рассмотрении разбавленных эмульсий. Образцы с более прочной цементной матрицей (низкий уровень шума и низкий уровень шума) продемонстрировали превосходную производительность. Это можно объяснить тем, что при использовании высокопористых образцов в сочетании с разбавленными эмульсиями эмульсии поглощаются в плитки и, таким образом, уменьшают эффекты гидрофобности. Противоположный эффект возникает, когда неразбавленные эмульсии используются в сочетании с более грубыми поверхностями плитки (высокая W / C и высокая S / C), поскольку избыточные гидрофобные агенты производят более толстый слой и устраняют эффекты гидрофобности от шероховатости поверхности самой плитки.

Основываясь на результатах коэффициента прочности, очевидно, что более низкий W / CM обеспечивает лучшую реакцию замораживания-оттаивания. Кроме того, использование супергидрофобных примесей еще более улучшает поведение в растворах соленой воды. Это очевидно, поскольку эти образцы имеют более низкую проницаемость и абсорбцию из-за их сверхгидрофобных воздушных пустот и, следовательно, более высокую степень замерзания и оттаивания.

Исходя из этих результатов, ясно, что низкий уровень влажности улучшает гидрофобные свойства поверхностных покрытий, а также значительно улучшает сопротивление замораживанию и оттаиванию. При добавлении супергидрофобных эмульсий внутрь к низким образцам W / C сопротивление замораживанию и оттаиванию еще более улучшается. Комбинация этих двух методов должна приводить к сверхпрочному цементному материалу. Возможно, потребуются дополнительные исследования, чтобы продемонстрировать эту гипотезу. Дальнейшие исследования также могут потребоваться для улучшения гидрофобности эмульсий для достижения контактных углов более 150 °, которые считаются супергидрофобными.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Национальному центру исследований и образования в области транспорта и инфраструктуры за финансирование этого проекта через гранты CFIRE 04-09, CFIRE 05-10, CFIRE 06-03 и CFIRE 07-03. Признательна поддержка со стороны Университета Висконсин-Милуоки по исследованию роста и Национального научного фонда. Авторы также благодарят Kuraray, Nycon, Lafarge и Handy Chemicals за пожертвование материалов, используемых в этом исследовании.

#### ИСТОЧНИКИ

Aveyard, R., Binks, B., & Clint, J. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102(28), 503–546.

Binks, B., & Lumsdon, S. (2000). Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 16(23), 8622–8631.

Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I., Nosonovsky, M., & Sobolev, K. (2013). Self-assembling particle-siloxane coatings for transferring concrete towards superhydrophobicity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(24), 13284–13294.

Hejazi, V., Sobolev, K., & Nosonovsky, M. (2013). From superhydrophobicity to icephobicity: Forces and interaction analysis. *Scientific Reports*, 3, 2194.

Hekal, E. E., & Abd-El-Khalek, M. (1999). Mechanical and physico-chemical properties of hardened portland cement pastes containing hydrophobic admixtures part 1: Compressive strength and hydration kinetics. *ZKG International*, 52(12), 697–700.

Hekal, E. E., & Abd-El-Khalek, M. (2000). Mechanical and physico-chemical properties of hardened portland cement pastes containing hydrophobic admixtures part 2: Physical properties and micro-structure. *ZKG International*, 53(3), 152–158.

Kim, J. H., & Robertson, R. E. (1999). Structure and properties of poly(vinyl alcohol)-modified mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(3), 407–415.

Liu, Y. (2006). Super hydrophobic surfaces from a simple coating method: A bionic nanoengineering approach. *Nanotechnology*, 17, 3259–3263.

Moriconi, G., & Tittarelli, F. (2009). Effectiveness of surface or bulk hydrophobic treatments in cementitious materials. *Protection of Historical Buildings, PROHITECH*, 9, 1071–1075.

Ngai, T., Auweter, H., & Behrens, S. (2006). Environmental responsiveness of microgel particles and particle-stabilized emulsions. *Macromolecules*, 39(23), 8171–8177.

Nosonovsky, M. (2007). Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces. *Langmuir*, 23(6), 3157–3161.

Nosonovsky, M. (2011). Slippery when wetted.

*Nature*, 477, 412–413.

Nosonovsky, M., & Bhushan, B. (2009). Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinions Colloid Interface Science*, Volume 14, pp. 270-280.

Poole, B., n.d. Biomimetics: Borrowing from biology. Web. Retrieved from <http://www.thenakedscientists.com/HTML/articles>

/article/biomimeticsborrowingfrombiology/ Popovics, S. (1982). *Fundamentals of portland cement concrete*. John Wiley and Sons, Inc.

Raupach, M., & Wolff, L. (2005). Investigations on long-term durability of hydrophobic treatment on concrete. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 99(2), 127–133.

Sobolev, K., & Batrakov, V. (2007). The effect of a PEHSO on the durability of concrete with supplementary cementitious materials. *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, 19(10), 809–819.

Sobolev, K., & Ferrada-Gutiérrez, M. (2005). How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. *American Ceramic Society Bulletin*, 11, 16–19.

Sobolev, K., Nosonovsky, M., Krupenkin, T., Flores-Vivian, I., Rao, S., Kozhukhova, M. . . . Rivero, R. (2013). Anti-icing and de-icing superhydrophobic concrete to improve the safety on critical elements on roadway pavements. Publication No. CFIRE 07-03.

Sobolev, K., Oliva, M., Tabatabai, H., & Zhao, J. (2010). Superhydrophobic engineered cementitious composites for highway bridge applications: Phase I. Publication No. FHWA CFIRE National Transportation Center Project 04-09.