

学校编码: 10384
学号:20620141151466

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型建筑材料防水剂的制备及工艺优化

Preparation and Optimization of Novel Water Repellent for
Building Materials

熊仕琼

指导教师姓名: 车黎明 助理教授
企业导师姓名: 陈国钦 博士后
企业导师单位: 福建中烟技术中心
专业名称: 化 学 工 程
论文提交日期: 2017 年 月
论文答辩时间: 2017 年 月
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2017 年 06 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此声明内容的，可以不作特别说明。）

声明人（签字）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇报出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签字）：

年 月 日

摘要

花岗石、混凝土、砂砖和木材等建筑基材都是多孔性介质，它们内部有丰富的毛细管系。当基材接触水时，水会从其表面渗透到内部，并造成一系列危害，例如花岗石泛黄、钢筋混凝土锈蚀、砖石盐晕和木材开裂等，严重影响建筑物美观，并缩短其使用寿命。为了解决这些问题，必须用防水剂对建筑基材进行防水处理。

以甲基硅酸钠为主要成分的传统水性防水剂价格低廉，但防水性和耐碱性较差。溶剂型防水剂以有机溶剂为分散介质，虽然防水性和耐候性优良，但是成本较高，且对施工人员的健康和环境都有一定危害。为了结合水性和溶剂型防水剂的优点，并克服它们的缺点，本研究提出利用一步水解法，将正辛基三乙氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷在酸性条件下复合制备出新型的水性防水剂。主要研究内容和结果如下：

(1) 通过设计正交试验，改变一步水解法中水解时间、水解液酸碱性（pH 值）和硅烷比例 r 三个工艺参数，制备了 9 种复合有机硅醇水性防水剂。用所制备的防水剂对花岗石、木材和砂砖等三种建筑基材进行了防水处理，测量了防护后三种建筑基材的接触角、吸水率和耐碱性，并通过这三个指标得出了新型水性防水剂的最优制备工艺。结果表明水解液 pH 为 4.3，硅烷比例 $r = 1:1$ ，水解 10 h 为最优的制备工艺。

(2) 傅里叶变换红外光谱分析和扫描电镜观察表明本研究制备的新型防水剂成功键合到基材表面，并形成微纳米尺度的特殊结构，提高了建筑基材的防水性能。

(3) 在通过最优制备工艺得到新型水性防水剂之后，对其在基材上的施工工艺进行了优化，得出最佳施工工艺：基材浸泡防水剂时间 40 min，基材加热温度 150 °C，基材加热时间 40 min。

(4) 与商品化的防水剂相比，本研究所制备的复合有机硅醇水性防水剂优于市售的水性防水剂，并与溶剂型防水剂的性能相当，具有较好的工业应用前景。

关键词：有机硅，防水剂，水解

Abstract

Building materials, such as granite, concrete, sand brick and wood are porous medium, which have abundant capillary within them. Moisture will penetrate into the substrate from the surface while exposed to moisture, resulting in several problems, such as yellowing of granite, corrosion of reinforced concrete, saline halos of brick and crack of wood etc., which have adverse effect on the appearance and service life of buildings. In order to solve these problems, building materials must be treated with water repellents.

Traditional waterborne repellents using methyl sodium silicate as the active ingredient are cheap. However, their water and alkali resistances are poor. Oil-based water repellents use organic solvent as dispersion medium and are thus much expensive. Their performance are excellent, but the organic solvent employed is harmful to the health of workers and not friendly to the environment. In order to combine the advantages of waterborne and oil-based water repellants, and overcome their disadvantages, a one-step hydrolysis approach in acid medium is proposed to prepare novel water repellent for building materials, in which *n*-octyltriethoxysilane and methyltriethoxysilane are used as active ingredients. The content and results of this work are as follows:

(1) By designing orthogonal tests, nine waterborne repellents with siloxane as active ingredient were prepared by varying the ratio of *n*-octyltriethoxysilane to methyltriethoxysilane, the pH value of system and hydrolysis duration. Three kinds of building material, i.e. granite, wood and sand brick were treated with the water repellents prepared. Then the contact angle with water droplet, moisture absorption and alkali resistance of the substrates were measured. And the optimal preparation process of the novel water-based waterproofing agent was obtained through these three indexes. The results show that the best water repellent was prepared with the mass ratio of *n*-octyltriethoxysilane to methyltriethoxysilane = 1:1, pH = 4.3, and hydrolysis duration = 10 h;

(2) The results of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) show that siloxane of the novel water-based waterproofing agent are bonded to the surface of the substrate, forming micro-nano scale microstructure, which imparts the substrate excellent water resistance.

(3) After obtaining the new water-based water repellent by the optimum preparation process, the construction technology is optimized. The best way to apply the water repellent is to soak substrate for 40 min, and then heat the substrate at 150 °C for 40 min.

(4) When compared with commercial water repellents, it was found that the water repellent prepared in this work is superior to the traditional waterborne repellents and similar to the oil-base water repellents.

Key words: Silicone, Water repellent, Hydrolysis

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 建筑防水研究的意义	1
1.2.1 建筑防水的重要性.....	1
1.2.2 有机硅材料简介.....	3
1.3 建筑用有机硅防水剂的研究进展	5
1.3.1 水溶性防水剂.....	5
1.3.2 溶剂型防水剂.....	8
1.4 本课题的立题依据、意义及研究内容	10
1.4.1 立题依据、意义.....	10
1.4.2 研究内容.....	12
第二章 复合有机硅水性防水剂的制备及工艺优化	13
2.1 引言	13
2.2 实验材料与方法	13
2.2.1 实验材料.....	13
2.2.2 实验仪器及设备.....	14
2.3 实验方法	14
2.3.1 复合有机硅水性防水剂的制备.....	14
2.3.2 复合有机硅水性防水剂水解工艺优化.....	15
2.3.3 建筑基材防水处理.....	16
2.3.4 建筑基材的表面润湿性测试.....	16
2.3.5 建筑基材的吸水率测试.....	16
2.3.6 建筑基材的耐碱性测试.....	17
2.3.7 建筑基材表面的红外光谱分析.....	17
2.3.8 建筑基材表面的扫描电镜（SEM）观察.....	17
2.3.9 木材表面的 EDS 分析.....	18
2.4 结果与讨论	18

2.4.1 建筑基材接触角的正交实验结果分析.....	18
2.4.2 建筑基材吸水率的正交实验结果分析.....	25
2.4.3 建筑基材耐碱性的正交实验结果分析.....	29
2.5 复合有机硅防水剂最优水解工艺分析.....	33
2.6 建筑基材的傅里叶变换红外光谱分析.....	34
2.7 建筑基材的 SEM 分析.....	34
2.8 木材的 EDS 分析.....	36
2.9 复合有机硅水性防水剂的防水机理.....	36
2.10 小结.....	38
第三章 复合有机硅水性防水剂施工工艺优化.....	39
3.1 引言.....	39
3.2 实验材料和方法.....	39
3.2.1 实验材料和仪器.....	39
3.2.2 实验方法.....	39
3.3 结果与讨论.....	40
3.3.1 浸泡时间对建筑基材吸水率的影响.....	40
3.3.2 加热时间对建筑基材吸水率的影响.....	41
3.3.3 加热温度对建筑基材吸水率的影响.....	42
3.4 小结.....	44
第四章 复合有机硅水性防水剂的性能评价.....	45
4.1 引言.....	45
4.2 实验材料和方法.....	45
4.2.1 实验材料和仪器.....	45
4.2.2 试验方法.....	45
4.3 实验结果与讨论.....	46
4.3.1 凝珠效果评价.....	46
4.3.2 防水效果评价.....	48
4.4 小结.....	51
第五章 结论与展望.....	52
5.1 结论.....	52

5.2 展望	52
参 考 文 献	54
硕士期间发表的论文及专利	61
致谢	62

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Significance of building waterproofing	1
1.2.1 Importance of building waterproofing	1
1.2.2 Introduction to Silicone.....	3
1.3 Development of Silicone-based Water repellents	5
1.3.1 Water-based water repellents.....	5
1.3.2 Solvent-based water repellents.....	8
1.4 Aims and Contents of this work	10
1.4.1 The background and aims of this work.....	10
1.4.2 Research contents.....	11
1.4.3 Technical scheme of study	12
Chapter 2 Preparation and optimization of silicon-based water repellents	13
2.1 Introduction	13
2.2 Materials and methods	13
2.2.1 Materials	13
2.2.2 Instruments and equipment.....	14
2.3 Experimental methods	14
2.3.1 Preparation of silicone-based water repellents	14
2.3.2 Optimization of the preparation of silicone-based water repellents	15
2.3.3 Waterproofing treatment of building materials	16
2.3.4 Test of surface wettability of building materials.....	16
2.3.5 Determination of water absorption of building materials	16
2.3.6 Evaluation of alkali resistance of treated building materials	17
2.3.7 Fourier transform infrared spectroscopy of building materials	17
2.3.8 Scanning electron microscopy of building materials.....	17

2.3.9 EDS analysis of wood surface	18
2.4 Results and discussion	18
2.4.1 Contact angle of water droplet on treated building materials	18
2.4.2 Water absorption of treated building materials	25
2.4.3 Alkali resistance of treated building materials	29
2.5 Optimized hydrolysis conditions of the silicone-base water repellents	33
2.6 Fourier transform infrared spectroscopy of building materials	33
2.7 SEM of building materials	34
2.8 EDS analysis of wood	36
2.9 Mechanism of the silicone-based water repellents prepared	36
2.10 Summary	37
Chapter 3 Optimization of the application of silicone- used water repellent prepared	39
3.1 Introduction	39
3.2 Materials and methods	39
3.2.1 Materials and instruments	39
3.2.2 Experimental methods	39
3.3 Results and discussion	40
3.3.1 Effect of soaking time on water absorption of building materials	40
3.3.2 Effect of heating time on water absorption of building materials	41
3.3.3 Effect of heating temperature on water absorption of building materials	42
3.4 Summary	44
Chapter 4 Performance of silicone-based water repellent prepared	45
4.1 Introduction	45
4.2 Materials and methods	45
4.2.1 Materials and instruments	45
4.2.2 Experiment methods	45
4.3 Results and discussion	46
4.3.1 Beading performance	46
4.3.2 Waterproofing ability	48

4.4 Summary	51
Chapter 5 Conclusion and Prospect.....	52
5.1 Conclusions	52
5.2 Recommendations	52
Reference.....	54
List of publications and patents.....	61
Acknowledgements	62

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

建筑物向高层高档化发展的趋势,使人们对建筑物外墙的基材和装饰材料的综合性能要求越来越高。这就要求建筑物外墙材料在满足功能需求的同时,还应具有优异的耐久性和耐候性,以便延长使用时间和维修周期,降低维修费用。

建筑外墙渗漏严重降低建筑物的质量,并缩短其使用寿命。据报道,建筑物墙体不同程度的渗水占总建筑渗水率的40%以上^[1-3]。建设部对一百多个大、中城市的公用建筑、工业厂房以及民用住宅建筑进行了抽样检查,抽检建筑物2072栋,总面积797.7万m²,其中渗漏的建筑达750栋以上,该数据比欧、美、法、日等发达国家高出数倍,甚至数十倍^[4-6]。因此,提高建筑基材的防水性能至关重要。

建筑防水工程是保证建筑物结构免受水侵蚀的工程之一,在建筑工程中有非常重要的地位。多年来,我国建材/建筑行业为解决建筑外墙渗漏这一问题做了大量研究和工程,如改善建筑结构与外墙装饰设计、改变施工方式以及使用功能防水材料等。

改革开放后,我国的建筑防水材料行业的发展速度明显加快,形成了品种比较齐全,功能比较完善的防水材料体系^[7-9]。其中,基于有机硅技术的防水剂应用是保护砌体外墙和建筑物表面免受湿气侵蚀和风化的首选材料,可有效提高基材的耐久耐候性,延长建筑基材的使用寿命^[10]。

1.2 建筑防水研究的意义

1.2.1 建筑防水的重要性

大部分建筑材料,如石材、砂砖、混凝土、水泥、砖瓦、陶瓷、玻璃,都是由硅酸盐等构成的多孔性材料,水会沿着其中的微孔道渗入内部并存储在这些孔道中。水的渗透会严重降低建筑基材结构的耐久性和安全性,因为气温降至零度以下时,水结冰引发的体积膨胀直接挤压建筑材料和结构,造成材料表面风化和

剥落；同时材料被内部剩余的水产生的压应力挤压，产生更多的裂缝，或使裂缝进一步扩大。材料的孔隙率越大、裂缝越多、则含水量越高。如果环境湿度越大，则情况越严重。建筑基材使用越久，这种冻蚀情况也会越来越严重，造成材料的有效粘结截面不断减小，裂缝一直增多，且加宽加长，最终导致基材的承载能力越来越弱。对于混凝土类建筑材料，水的渗入不仅导致混凝土保护层被破坏，还会因锈蚀造成钢筋的有效截面逐渐减小。此外，一些建筑物含有少量的铁，在潮湿或者长期接触雨水的环境中，铁、水和氧气三者的电化学反应，造成基材吐锈或反锈，严重影响基材的外观和使用寿命。

盐晕是最常见的湿气造成的建筑基材损坏。溶解在水中的矿物质和盐可以渗透建筑材料中。且随着水的蒸发，溶解在水中的盐会重结晶，并蔓延至基材表面。砖石建筑中的可溶性盐是亲水的，它会通过吸收水气造成基材局部潮湿。之后，湿气将更容易进入基材，损毁面积也会进一步增大；建筑基材水增加还为微生物，如藻类和真菌的生长繁殖提供了条件。此外，水还会降低建筑材料的隔热性能，导致更高的能耗^[10]。常见的因水侵蚀造成的建筑基材损毁如图 1.1 所示：

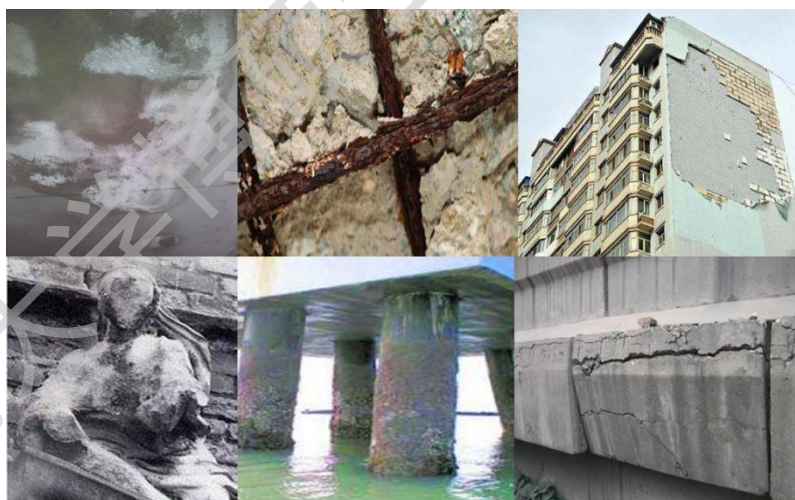


图 1.1 常见的因水侵蚀造成的基材损毁

Fig. 1.1 Common substrate damage caused by water erosion

因此，对建筑基材进行防水处理，阻止水的侵入能有效防止和延缓其结构和性能劣化，其耐久性和安全性也能有很大提升。常用的建筑防水措施主要包含以下三种：（1）密封防水，在混凝土或浆砂制备过程中，通过对物料进行合理的分配，再加入一些添加剂如膨胀剂、防水剂、聚合物乳液等制作成防水混凝土和砂浆。混凝土和砂浆的密实性的提高不仅能减少其裂缝和毛细管数量，而且能提

高其防渗性能；此外，也可以在混凝土、砂浆中添加一些能够提升抗拉强度的钢筋、玻璃纤维、高分子纤维等加筋骨料来减少干缩裂纹的产生，继而达到防渗效果。（2）薄膜防水，在建筑物表面涂覆一层密闭的物理防水屏障，隔断水与建筑物的接触，防止水的侵入。这类防水材料包括高聚物改性沥青防水卷材、高分子类防水卷（片）材以及经过高聚物改性的高分子类防水涂料。（3）有机硅防水，在基材制备过程中或成形后，对其表面喷涂具有疏水效果的有机硅防水剂、防水液，防水剂的有效成分渗入基材表面和内部，与基材发生化学反应，使基材表面、内部孔隙及毛细管内壁形成一层有机憎水薄膜，减弱毛细现象的发生，材料的吸水量降低，从而阻止水渗入建筑基材^[11-13]。

在以上方法中，密封防水法想要达到的 100 % 密实，孔隙率为零只是一种理想状态，实际施工中无法做到，且残留在基材中的水无法渗出，仍会造成基材一定程度的损毁。而薄膜防水是一种物理防护，需要根据基材的形状量体裁衣，若基材外形复杂，则需多块拼接，相互拼接处的粘结也有较大难度；绝对的密封也给施工后的保护和渗漏维修带来较大难度，任意部位的贯穿性破损、脱胶、脱落，将会导致与其相连的防护层的防水功能受到影响。

而目前广泛使用的有机硅防水剂既能抵抗雨水和霜冻的侵蚀，也可防潮、防腐、耐冻并使基材保持光洁，是一种理想的建筑防水剂。它的性质与目前使用较多的涂料、油膏、沥青不同，有机硅类防水剂不仅可有效阻止和降低水对基材的侵蚀，而且形成的保护膜不影响其内部水气向外扩散，保持了基材正常的呼吸性能^[14-17]；其表面张力很低，可有效降低基材的表面能，具有良好的憎水性和抗沾污性；有机硅的功能键---硅羟基易与自身或基材表面的硅羟基形成具有很高结合强度的化学键，能有效抵抗紫外线辐射、热辐射、化学物质及微生物腐蚀，同时兼具施用方便，性价比高的优良特性，在工业上被广泛应用。

1.2.2 有机硅材料简介

有机硅材料主要包括硅烷、硅氧烷和硅树脂三种。

硅烷是仅含有一个硅原子的低分子量单体分子，其结构如图 1.2 所示。在建筑工业中，烷基三烷氧基硅烷，如异丁基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和异辛基三乙氧基硅烷都具有良好的防水效果。长链烷基为 Si-O 键提供了立体保护，这使得这些产品在作为混凝土防水剂时具有独特的性能。由于硅烷具有良好

的稳定性,且分子量相对较小,所以即使在碱性基材中也能实现很大的浸渍深度。被喷涂到基材上之后,硅烷和水反应,在释放醇的同时发生缩合和交联反应。在中性基材表面,上述反应则需要催化剂进行催化,如有机锡催化剂。

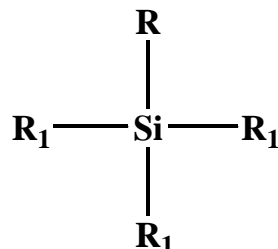


图 1.2 硅烷单体的分子结构; **R**: 氢、烷基、芳基、链烯基、芳烷基等, **R₁**: 卤素、烷氧基和酰氧基

Fig. 1.2 Structure of silane; **R**- is hydrogen, alkyl, aryl, alkenyl, aralkyl, **R₁**- is halogen, alkoxy and acyloxy

硅氧烷和硅油是基于 Si-O-Si 链的低聚或高聚分子,由于它们分子间作用力弱,使得它们在很大的分子量和很宽的温度范围内仍然能够保持液体状态,其结构如图 1.3 所示。硅油是良好的绝缘体,同时具有表面能低、热稳定性好的特点。在建筑工业中,有机改性的硅氧烷主要用于中性和天然基材的防水,同时也适用于处理由于碳酸化而老化的混凝土基材。由于它们比单体硅烷具有更高的反应性,在使用的过程中,硅氧烷通常不需要添加固化的催化剂。

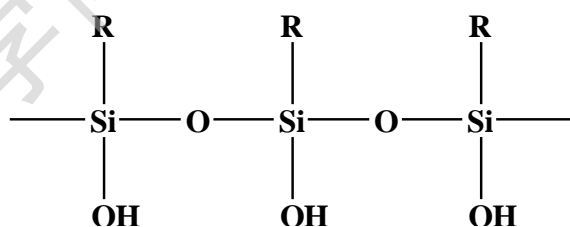


图 1.3 硅氧烷的分子结构; **R**-为烷基、烷氧基、链烯基和氢等

Fig. 1.3 Structural of silicone; **R**- is alkyl, alkoxy, alkenyl and hydrogen

有机硅树脂是一种具有网状结构的高度支化聚有机硅氧烷。图 1.4 是有机硅树脂的结构示意图。它通常是由在有机溶剂存在下,甲基氯硅烷、苯基氯硅烷或甲基苯基二氯硅烷等的混合物水解得到各种环状的、线型的和低聚合度的初始预聚体。在空气中加热氧化或催化剂的作用下,中性的预缩聚体进一步缩聚成高度交联的立体网状结构。硅树脂是一种具有优异热氧化稳定性的热固性材料。此外,硅树脂最突出的性能还有防潮、耐水、防锈、耐冻、耐紫外和耐候性能等。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库