

水泥及地聚物疏水复合材料的研究现状及分析

鲁滇滇 齐晓曼 张应轩 李钰馨

Research status and analysis of cement and geopolymer hydrophobic composites

LU Zhenzhen, QI Xiaoman, ZHANG Yingxuan, LI Yuxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

偏高岭土-矿渣地聚物宏观性能试验及Lasso回归模型

Experiment and Lasso regression model of the macroscopic performance of metakaolin-slag geopolymer paste

复合材料学报. 2022, 39(11): 5474–5485 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211230.001>

十四酸改性SiO₂/超支化PDMS自修复涂层的制备及其超疏水性能

Preparation of myristic acid modified SiO₂/hyperbranched-PDMS self-healing coating and its superhydrophobic performance

复合材料学报. 2024, 41(1): 227–239 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.001>

配筋聚乙烯醇纤维增强水泥复合材料梁的曲率延性

Flexural ductility of steel-polyvinyl alcohol fiber reinforced cement composite beam

复合材料学报. 2020, 37(2): 451–460 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190717.002>

苯丙乳液-矿渣地聚物泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and performance of styrene acrylic emulsion-slag geopolymer foam composite

复合材料学报. 2022, 39(7): 3232–3241 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210827.001>

表面改性对纳米蒙脱土/聚酰胺6-66复合材料性能的影响

Effects of surface modification on properties of nano montmorillonite/polyamide 6-66 composites

复合材料学报. 2020, 37(1): 57–66 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.005>

纳米二氧化钛的制备、改性及其在聚合物基复合材料中的应用研究进展

Preparation and modification of nano-TiO₂ and its application in polymer matrix composites research progress

复合材料学报. 2022, 39(5): 2089–2105 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211106.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

水泥及地聚物疏水复合材料的研究现状及分析



分享本文

鲁湊湊*, 齐晓曼, 张应轩, 李钰馨

(重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074)

摘要: 混凝土的长期耐久性问题是其面临的主要问题之一, 造成耐久性破坏的主要原因是水在混凝土多孔结构中的迁移, 使有害离子更容易进入基材内部。采用超疏水材料对水泥及地聚物进行改性复合处理, 赋予其超疏水特性, 避免水分在其孔隙中的传输, 从而防止有害离子的迁移及侵蚀, 增强混凝土的耐久性。本文总结了目前研究当中对于水泥及地聚物胶凝材料超疏水改性方法, 包括整体改性和表面改性两种; 归纳了整体改性方式中超疏水改性剂加入到水泥及地聚物混凝土中的改性机制及与无机物基体中的连接键合方式; 概括了目前研究当中表面改性常用的改性方法, 包括喷涂法、浸渍法、模板法等, 并分析了表面改性机制。与表面改性所得到的超疏水复合涂层相比, 整体改性的水泥及地聚物基复合材料在实际应用场景当中具有更大的优势。此外, 分析了疏水改性后对复合材料润湿性、防水性、抗压性能及防腐性能的影响规律, 发现其抗压强度降低了约 20%~60%。最后, 阐述了水泥及地聚物复合材料疏水改性研究中存在的一些问题并对未来的研究方向进行了展望, 建议从体积型超疏水、提高抗压强度、成本控制及疏水外加剂在材料内部实现均匀化分散等方面进行研究。

关键词: 疏水改性机制; 超疏水复合材料; 整体改性; 表面改性; 水泥; 地聚物

中图分类号: U414; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)05-2470-18

Research status and analysis of cement and geopolymer hydrophobic composites

LU Zhenzhen*, QI Xiaoman, ZHANG Yingxuan, LI Yuxin

(School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The long-term durability of concrete is one of the main problems it faces, and the main cause of durability damage is the migration of water in the porous structure of concrete, which makes it easier for harmful ions to enter the interior of the substrate. Modifying the cement and geopolymer with superhydrophobic materials is a valid method to avoid the transmission of water, thereby preventing the migration of harmful ions and increased its durability of concrete. This review summarizes the superhydrophobic modification methods of cement and geopolymer cementitious materials and categorized into superhydrophobic surface and bulk modification. The modification mechanism of superhydrophobic modifier added to cement and geopolymer and their bonding mode with inorganic matrix in the internal modification method. Besides, the modification methods commonly used for surface modification in the present research are summarized, divided into external coating, maceration, template method, etc., and the surface modification mechanism is analyzed. Compared with the superhydrophobic composite coatings, the monolithically modified cement and geopolymer matrix composites have greater advantages in practical application scenarios. In addition, the effects of hydrophobic modification on the wettability,

收稿日期: 2024-06-05; 修回日期: 2024-07-19; 录用日期: 2024-08-04; 网络首发时间: 2024-08-22 14:32:38

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.007>

基金项目: 重庆市自然科学基金创新发展联合基金 (CSTB2024NSCQ-LZX0066); 磷石膏基低碳固废路面开发及应用研究 (2024QLK17)

Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2024NSCQ-LZX0066); Guizhou Provincial Highway Bureau Science and Technology Project (2024QLK17)

通信作者: 鲁湊湊, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为超疏水自清洁材料 E-mail: luzz@foxmail.com

引用格式: 鲁湊湊, 齐晓曼, 张应轩, 等. 水泥及地聚物疏水复合材料的研究现状及分析 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2470-2487.

LU Zhenzhen, QI Xiaoman, ZHANG Yingxuan, et al. Research status and analysis of cement and geopolymer hydrophobic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2470-2487(in Chinese).

waterproofing, compressive properties and anti-corrosion properties of composites are concluded, and their compressive strength was reduced by about 20%-60%. Finally, some problems in the research of hydrophobic modification of cement and geopolymer composites are described and the future research direction is prospected, and it is suggested to carry out research on volumetric super-hydrophobicity, improvement of compressive strength, cost control, and homogeneous dispersion of hydrophobic admixture inside the material.

Keywords: hydrophobic modification mechanism; superhydrophobic composites; integral modification; surface modification; concrete; geopolymer

传统的水泥混凝土是以水泥、砂、骨料等为主要材料通过掺水拌合而成；地聚物作为新型胶凝材料，是一种绿色的铝硅酸盐建筑材料，常应用于建筑、土木工程、交通运输等领域。水泥基混凝土由于其天然的亲水性，会产生由酸雨侵蚀、冻融损伤、钢筋腐蚀、收缩开裂等与水侵入有关的问题^[1-2]，同时水泥基材料中多余水分的蒸发会产生孔隙，导致外部水和侵蚀离子在静水压力下通过毛细吸收或流经毛细孔穿透材料^[3]，并且在生产的过程中也会释放大量的CO₂^[4]，对环境造成极大的负担；地聚物表面同样存在未缩合的羟基易于吸附水分^[5]，有害离子通过水的运输侵入建筑材料内部，导致钢铁腐蚀和碱金属离子溶解^[6-7]，从而破坏其应用耐久性。

为了提高混凝土的应用耐久性，受“荷叶效应”的启发^[8]，研究者们通过在水泥及地聚物复合材料的内外表面构建微纳结构或覆盖低表面自由能物质的方式对复合材料进行疏水改性^[9]。研究表明，通过添加疏水外加剂如硅烷^[10-12]、脂肪酸^[13]等可以大大降低吸水率，疏水添加剂可以在材料表面形成疏水膜，从而阻止水的渗透^[14]，并且表面超疏水或整体超疏水特性可以赋予混凝土自清洁^[15-16]、防腐^[17]、防结冰^[18]等特性。

受到超疏水材料微观结构的启发，许多研究者试图通过在水泥及地聚物材料内外表面构建微纳结构或覆盖低表面自由能物质的方式对复合材料进行疏水改性。疏水改性后的水泥及地聚物材料的内表面或外表面由亲水性转变为疏水性或超疏水性。本文根据目前研究当中的两种主要超疏水改性方式，表面改性和整体改性两个方面入手，对比了水泥和地聚物复合材料疏水改性机制的区别，归纳了改性后复合材料的性能变化规律，总结了超疏水水泥及地聚物复合材料目前研究中存在的问题，并对未来的研究方向进行了展望。

1 表面改性方法及机制

通常将水接触角(WCA)大于150°、滚动角(SA)

小于10°的表面定义为超疏水表面，水或其他液体投射或滴落在基材表面能够迅速滚落或弹起。其表面形态通常具有多层次的凹凸结构或者具有纳米级的特殊纹理，减小与水的接触面积，降低二者粘附力，并且具有低表面能，通常小于水的表面能，使表面具有较低的表面能和较高的接触角。常见的超疏水改性剂包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚甲基氢硅氧烷(PMHS)等有机硅改性剂和氟碳聚合物、氟烷基硅氧烷等氟碳改性剂及纳米SiO₂颗粒、纳米Al₂O₃颗粒等纳米材料改性剂。材料是否超疏水是由材料表面的粗糙度和材料的化学组分共同决定的^[19]。以下从水泥基复合材料和地聚物复合材料表面改性中分别归纳了两种复合材料表面改性的方法及超疏水改性机制。

1.1 水泥基表面超疏水改性方法及机制

超疏水涂层是通过构建微纳多层次结构复合低表面自由能改性获得的^[20]。通常制备超疏水涂层的方法有模板法^[21]、喷涂法^[22-23]、浸渍法、蚀刻法^[24]、电沉积法^[25]等，以下对表面超疏水涂层制备方法及改性机制进行总结。

喷涂法是采用表面喷涂制备微纳米的粗糙结构以获得超疏水性。Xu等^[26]选用DC-30(主要含有辛烷-硅烷和硅氧烷)作为改性剂，将彩色超疏水粉末通过孔径小于100 μm的筛网进行筛分，按一定比例混合制成彩色超疏水涂层，采用喷涂法开发了一种彩色超疏水混凝土涂料，改性剂中有3个以上的硅羟基，阻碍了C—O基团的形成，加入水泥和沙子的混合物中形成Si—O基团，使C—O基团的比例更低，表面能更低，赋予其水泥混凝土表面超疏水性，基本原理为硅烷可以与大气中的水分或混凝土表面孔隙中的水发生反应，通过3个烷氧基的水解形成硅烷中含硅烷醇的基团，然后缩聚成低聚物，通过硅烷和混凝土之间的羟基键合，与材料表面形成共价连接^[27]，其疏水机制如图1(a)所示^[28]。Kong等^[29]以一种新型的无机胶凝材料作为粘结剂，即采用矿渣和碱激发剂混合制备的地聚合物涂层作为粘结层，将微硅

藻土与纳米 Al_2O_3 及无水乙醇按质量比为 2 : 1.1 : 100 构建微纳结构, 将其加入到质量比为 1 : 50 的硬脂酸与乙醇溶液中制备出超疏水溶液, 从而创造出一种持久耐用的 S-混凝土涂层。S-混凝土水化产物之间的 $\text{Si}-\text{O}$ 结合进一步增强了硅藻土与

基体的结合, 增强了其表面粗糙度; 微硅藻土和纳米 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在混凝土中发生反应, 形成了大量的水化硅酸钙 (C-A-S-H) 凝胶, 硬脂酸上的疏水基团 $-\text{CH}_3$ 与 C-A-S-H 凝胶交联, 降低了混凝土的表面能, 使其具有良好的疏水性能。

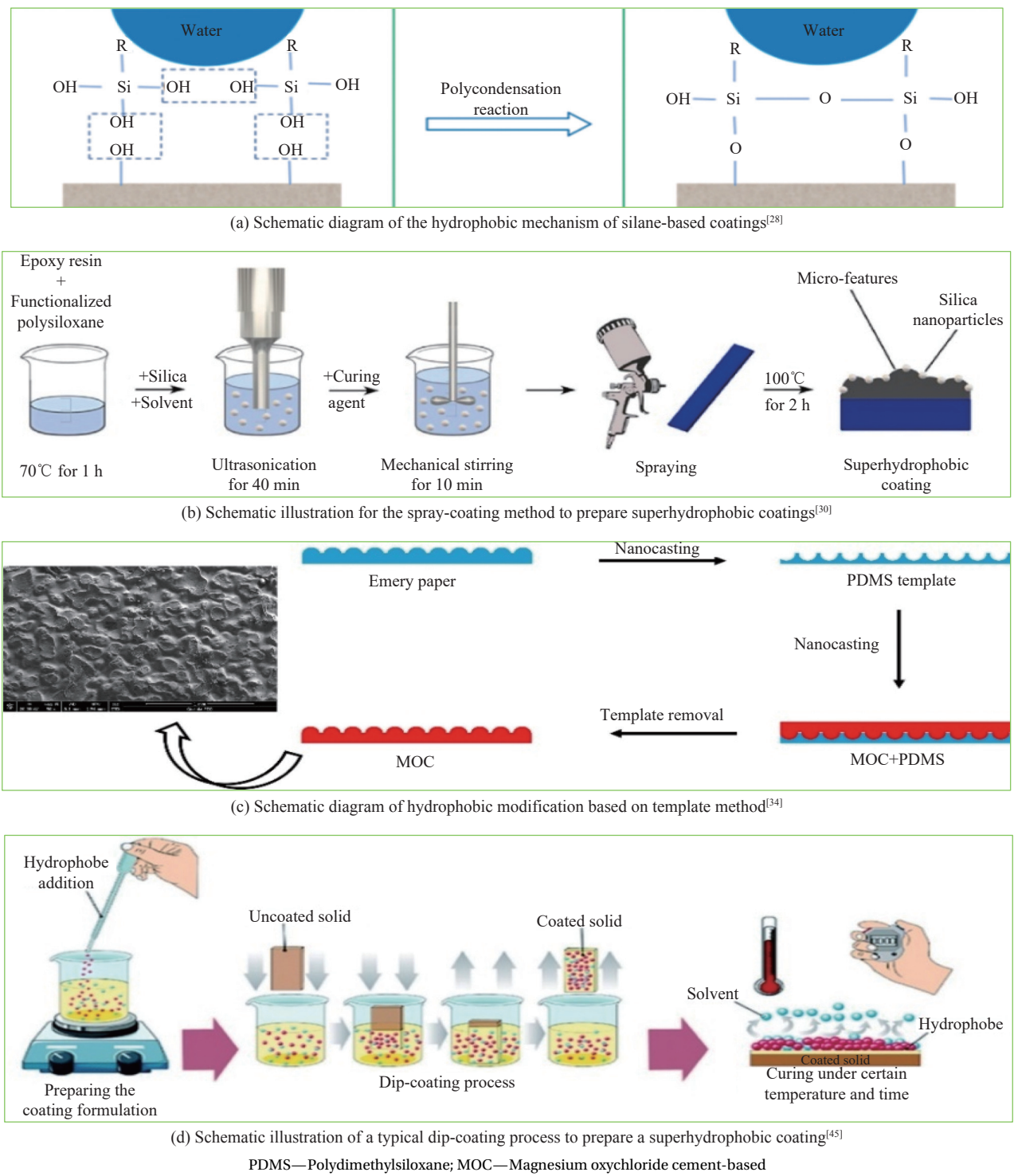


图 1 水泥或地聚物材料的改性机制

Fig. 1 Mechanisms for modification of cement or geopolymer materials

She 等^[30] 通过将有机粘结剂复合纳米 SiO₂ 颗粒直接喷涂或涂刷在混凝土表面来建造坚固的超疏水混凝土。通过正丙基三乙氧基硅烷的水解缩聚制备的疏水溶液与纳米 SiO₂ 运用水热法制备的 5wt% 的胶态 SiO₂ 纳米颗粒溶液混合，其形成的超疏水溶液直接喷涂于混凝土表面，硅官能团在水中水解生成硅醇，与纳米 SiO₂ 颗粒和混凝土的—OH 基团反应，形成自组装膜，在混凝土表面形成稳定的超疏水网络结构。Wang 等^[31] 以白色硅酸盐水泥为基体，硫化硅橡胶为疏水剂，TiO₂ 为太阳反射填料，采用简单的一步涂刷法制备了水泥基涂料，在催化剂的作用下，四乙氧基硅烷水解成硅醇，将 107 胶与硅醇缩聚得到交联结构的三维聚合物网络，端羟基缩聚的中间产物可以与 TiO₂ 表面的羟基发生反应，并通过 Si—O 键与颗粒表面化学键合，使表面表现出超疏水性。Zhu 等^[32] 通过在水泥砂浆中加入比例为 1：2 的纳米 TiO₂ 和黑色“cool cold”红外热反射颜料(黑色“冷冷”红外反射颜料，主要成分为 CrO₃ 和 Fe₃O₄)，干燥后用低表面能的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTS)溶胶修饰，制备了热反射和超疏水水泥混凝土表面。

浸渍法是使用特殊的试剂通过浸渍渗透到材料的内部结构并填充孔隙，疏水浸渍不影响孔隙，只起到防水剂的作用^[33]。Wang 等^[34] 以月桂酸钠作为改性剂，普通硅酸盐水泥浆体表面在室温月

桂酸钠水溶液中浸泡 5 s 后，其反应产物月桂酸钙的长链烷基有十二个碳，使月桂酸钙具有较低的表面能。月桂酸钙形成不规则的层状结构，覆盖硬化的水泥浆体表面，获得表面超疏水性。

模板法是通过化学或物理方法将相关材料沉积到具有特定结构的模板上，之后去除模板制备超疏水涂层的方法^[35]。Gao 等^[36] 以不同粒度砂纸为正模板，采用纳米铸造法制备 PDMS 负极模板，将砂纸的粗糙表面分别复制到硅酸盐水泥和氯氧镁水泥上，最终获得 WCA>140°的疏水性表面，其疏水改性机制如图 1(c) 所示。表 1 为不同的方法对水泥及地聚物材料表面改性的优劣对比^[26, 34, 36-40]。其水接触角为涂层磨耗前的接触角，表中对其耐久性的测试方法主要为砂纸磨耗和附着力测试两种，砂纸磨损是测试其涂层在一定压力下所能承受的磨损次数或磨损总长度，可以直接观察到涂层的水接触角的变化，而表 1 中的附着力测试是 ASTM D3359-17^[41] 中的压敏胶带剥离附着力测试，相较对砂纸磨损来说能够更加直观地观察到涂层与基材之前的粘附力。同时通过表 1 看到用甲基三乙氧基硅烷和二乙氧基二甲基硅烷对纳米 Al₂O₃ 颗粒进行改性^[40]，通过简单热压处理的方法具有较好的耐久性，同时固体树脂表面还有大量的活性基团(羟基甲基)，在热压过程中可与碱性交联剂形成三维结构，并且在 5 000 磨粒的砂纸磨损后，材料仍具有良好的疏水性。

表 1 不同改性方法对水泥及地聚物材料表面改性的优劣对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of different modification methods for surface modification of cement and geopolymer materials				
Cementitious type	Coating preparation	Method	Test method	WCA/(°)
Surface coating of cementitious materials	DC-30 (contains mainly octane-silane and siloxane) ^[26]	External coating	Abrasion of 200 grit sandpaper for 20 m under a load of 2.5 kPa	158
	Aqueous solution of sodium laurate ^[34]	Maceration	-	150
	Sandpaper and polydimethylsiloxane ^[36]	Template	-	142
	Triethoxyoctylsilane and diatomaceous earth low surface materials ^[37]	External coating	Sandpaper for 18.00 m under 24.50 kPa load	158
	Organosilicon functionalized Al ₂ O ₃ + solid resins materials ^[38]	External coating	400 cm abrasion of sandpaper under 200 g load	165
Surface coating of geopolymer materials	Polymethylhydrosiloxane ^[39]	External coating	-	161
	Polydimethylsiloxane solution containing polytetrafluoroethylene/stearic acid and fly ash ^[40]	Maceration	Polydimethylsiloxane-only coatings have higher adhesion than polydimethylsiloxane coatings containing fly ash	159

Note: WCA—Water contact angle.

1.2 超疏水基的地聚物表面超疏水改性方法及机制

地聚物因其表面存在的活性羟基基团使其具

有亲水性，致使有害离子随水分渗透到基材中，导致破坏其耐久性。通常对地聚物表面进行超疏

水处理的方法有喷涂法^[42]和浸渍法^[40]。

Liu等^[39]以偏高岭土前驱体、石英砂和液化水玻璃为原料,在玻璃基材上制备了地聚物涂层,通过涂覆含氢硅油,成功制备了表面具有密实纤维束的地聚物基超疏水复合涂层。在制备过程中,高碱浓度作为活化剂打破Si—O键和Al—O键,释放单体,少数金属阳离子(Na⁺)负责构造地聚物结构,少量的PMHS与尖端孔道中的水发生水解反应生成硅醇,随着水解产物的增加,硅醇将与活性羟基(—OH)重新聚合和沉淀,获得表面原位生长的硅纳米丝构建了表面多层次结构。Liu等^[43]利用废粉煤灰颗粒和商用胶粘剂成功地制备了一种坚固的多功能超疏水表面,即对粉煤灰进行球磨处理,提高粉煤灰颗粒的微米/纳米级分级粗糙度,接着用全氟癸基三乙氧基硅烷包覆粉煤灰颗粒,采用商用粘合剂通过喷雾沉积或筛沉积的方法粘接在各种基材上。

浸渍法与水泥基材料的浸渍法相同,不影响其孔隙,只起到防水剂的作用。Chindaprasirt等^[40]采用浸渍法在地聚合物表面制备了含有聚四氟乙烯或硬脂酸钙微粒与粉煤灰混合的PDMS复合涂层,获得超疏水表面。

水泥或地聚物复合材料的超疏水表面改性的基本原理是提高材料表面粗糙度及降低表面自由能。提高表面粗糙度可以通过覆盖铜网、砂纸或是加入纳米颗粒来获得,本文所阐述的降低材料表面的自由能主要是通过加入有机硅化合物来实现的。硅烷基防水涂料与传统涂料的不同之处在于,大多数硅烷都具有小分子结构,更容易进入毛细孔,从而在表面覆盖一层疏水层,减少水进入材料基体的可能性^[44]。图1分别为材料表面硅烷的疏水改性机制^[28]、喷涂法^[45]、模板法^[36]和浸渍法^[46]的示意图。

喷涂法由于其简易性和可扩展性在3种制备方法中最具优势,同时结合表1可以看出,制备出超疏水溶液直接喷涂在材料表面,其具有较好的机械强度,并且水接触角(WCA)均超过150°,相较于模板法和浸渍法来说,喷涂法的重复利用率更高,成本更低,更适合现代工程中的应用。

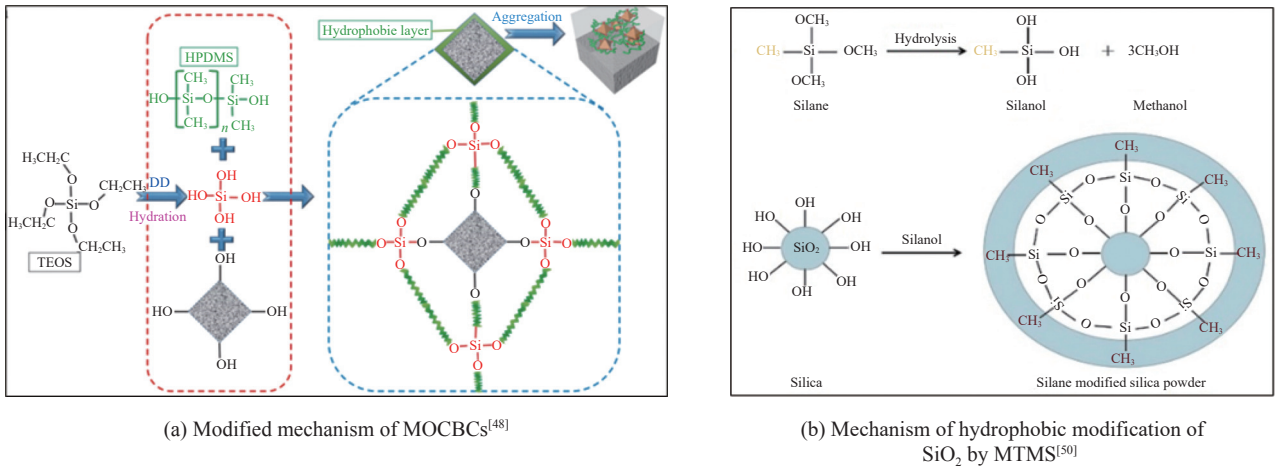
2 水泥及地聚物整体改性方法及机制

2.1 水泥整体超疏水改性方法及机制

与表面改性不同的是,整体超疏水混凝土的制备是在混凝土搅拌中加入疏水剂,与水泥共混,

并粘附在水泥水化产物上。

Wang等^[47]选用了PDMS作为疏水外加剂对水泥砂浆进行疏水改性,PDMS分子与硅酸盐水泥水化产物水化硅酸钙(C-S-H)和Ca(OH)₂表面化学键和,固化剂四乙氧基硅烷(TEOS)在碱性条件下水解成硅醇,PDMS的两个羟基和硅醇与水化产物表面的羟基发生反应,通过Si—O键在水泥表面形成稳定的Si—O—Si化学键。Li等^[48]通过覆盖金属网,加入疏水端羟基聚二甲基硅氧烷(HPDMS),制备了具有良好机械稳定性和可回收性的超疏水性氯氧镁水泥基复合材料。HPDMS的固化剂(四乙氧基硅烷)在二月桂酸二丁基的催化作用下水解成硅醇,HPDMS和硅醇都能与氯氧镁水泥颗粒表面的羟基发生反应,通过稳定的Si—O—Si键键合在氯氧镁水泥颗粒表面,同时表面具有亚毫米级网格结构和纳米级针状相形成的双层分形结构使表面变得更加粗糙,—CH₃和—CH₂基团可以有效降低表面能,反应机制如图2(a)所示。Mao等^[49]利用硬脂酸对水泥浆体进行改性,制备出了疏水性水泥浆体(MCP)。水泥颗粒表面富含羟基,硬脂酸与羟基的酯化反应将硬脂酸的疏水长尾链接枝到水泥浆体上,疏水基团—CH₃和—CH₂提供了低表面能,同时花状硬脂酸钙晶体大大增加了水泥浆体的表面粗糙度。除了直接加入有机硅烷改性剂对其整体进行改性外,同时还可以通过对集料表面进行改性处理后加入水泥砂浆中,形成多层次的超疏水微纳结构,使其获得整体的超疏水特性。Cui等^[50]以SiO₂为集料,以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为疏水改性剂,设计开发了自制固体超疏水粉体,可直接与水泥、砂混合制成整体超疏水混凝土(SC)。MTMS首先进行水解和缩合反应生成硅醇和甲醇,SiO₂表面上的—OH与硅醇反应通过氢键结合,使硅醇附着在SiO₂表面,而MTMS的另一端在SiO₂颗粒之间形成空间位阻防止其团聚,改性的SiO₂制备而成的S-粉与水泥、砂混合制成整体超疏水混凝土,其反应机制如图2(b)所示。Mora等^[51]也通过添加大脂肪族分子基团(正十二硅烷)(DTES)共价连接SiO₂,通过SiO₂表面的硅烷醇基团与硅烷的乙氧基基团的偶联反应对SiO₂进行改性,添加到水泥混凝土中,制备出了具有整体疏水性的水泥混凝土。此外,除了上述直接添加外加剂或是对疏水颗粒进行改性来制备整体超疏水性混凝土之外,



MTMS—Methyltrimethoxysilane; MOCBCs—Magnesium oxychloride based composites; TEOS—Tetraethoxysilane; DD—Dibutyltin dilaurate; HPDMS—Hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane

图2 水泥基材料中不同改性剂的改性机制图

Fig. 2 Modification mechanism diagram of different modifiers in cementitious materials

Dai 等^[52]提出了一种采用牺牲模板的方法，制备出了具有力学坚固性的超疏水混凝土。将溶解在酒精中的硬脂酸均匀包裹在碎石表面，与水泥和水混合，形成砂浆混凝土，将制备好的混凝土块浸入表面处理过的纳米 SiO₂ 颗粒和 PDMS 均匀分散的环己烷混合溶液中，溶解硬脂酸模板，PDMS 作为粘合剂，使超疏水 SiO₂ 紧密地粘结在混凝土的内基体和外表面，在硬脂酸的帮助下，SiO₂ 渗透到基体内部进行疏水改性，最大限度地保留了抗压强度，并且具有优异坚固性和自清洁性能，为制备整体超疏水性混凝土提供了新的思路。

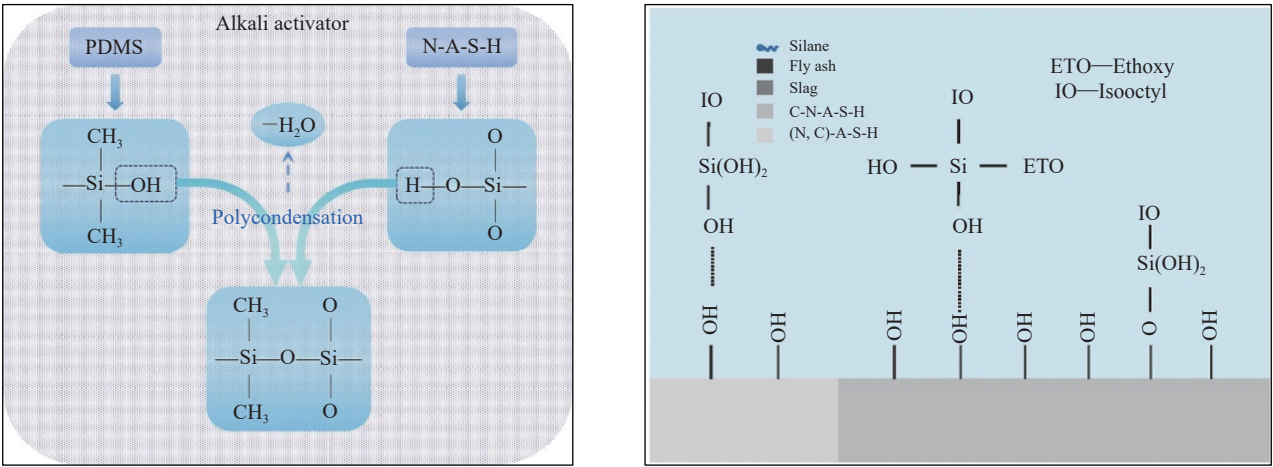
2.2 超疏水基的地聚物整体改性机制

地聚物进行整体疏水改性时通常是引入疏水性填料或是加入有机改性剂，同时还可以通过调整混凝土的配合比如水灰比、砂石粒径分布等，改变混凝土的孔隙结构，以提高疏水性能。

通常用到的有机硅改性剂有 PDMS、PMHS 和异辛基三乙氧基硅烷等。Dong 等^[53]开发了一种新型的“二合一”策略，通过引入 PMHS 作为双功能剂同时实现了粉煤灰基地聚合物发泡和疏水。样品 PMHS 分解成硅醇和 H₂ 引起发泡。硅醇将进一步与活性羟基（—OH）重新聚合，疏水基团在水合铝硅酸钠（N-A-S-H）接枝在凝胶表面，赋予地聚物材料优异的疏水性能。Zhang 等^[54]以端羟基聚二甲基硅氧烷（HPDMS）为添加剂，改善粉煤灰-矿渣地质聚合物的疏水性。羟基 PDMS 和 N-A-S-H 凝胶在碱性环境下发生脱水缩合反应，PDMS 可与水合铝硅酸钠（N-A-S-H）凝胶形成 Si—O—Si

键连接，由于—CH₃ 是疏水基团，PDMS 与 N-A-S-H 凝胶交联后，N-A-S-H 凝胶被疏水基团包围，在样品表面形成疏水膜，反应机制如图 3(a) 所示。Ruan 等^[55]研究了 PDMS 和疏水颗粒双掺入对偏高岭土地聚物的影响，在地聚合过程中，聚合体 PDMS 分子会吸附和沉积在凝胶中，通过 Si—O—T（T 代表 Si/Al）链接枝到凝胶上改变了地聚物表面的化学成分，导致疏水性增强。She 等^[56]对硅烷（异辛基三乙氧基硅烷）改性粉煤灰/矿渣（FSBG）浆料的疏水性和反应产物进行了研究。硅烷在高碱性环境下迅速水解，羟基取代烷氧基，当硅烷水解完成后，由于偶联效应，聚合形成的硅醇单体和多聚体倾向于接近前驱体颗粒并被吸附在硅烷表面，随着水化产物的大量形成，水解后的硅烷首先被氢键吸附在其表面，形成 Si—O—T 稳定键合，反应机制如图 3(b) 所示。Tang 等^[57]以 PDMS 为外加剂对矿渣砂浆（AAS）进行整体改性，含有大量 Si—O 和 Si—CH₃ 的 PDMS 分子与 AAS 的水化产物形成了化学键合，PDMS 通过共价键与 C—S—H 结合起桥接作用，内部具有多级的微观结构，赋予矿渣砂浆疏水性能。

此外，除了上述硅烷有机物作为外添加剂对地聚物进行改性以外，Pang 等^[58]采用一种新颖的方法构建了脱氮粉煤灰的拓扑结构。将粉煤灰中所含颗粒的 Si—O/Al—O 键在高碱环境中发生断裂并重新排列，形成无定形硅酸/铝酸凝胶，碳酸化反应形成连续的 N-A-S-H 在液桥的影响下相互粘附形成桥接凝胶，并形成其多级粗糙度，PMHS



(a) Modification mechanism of PDMS^[54]
(b) The bonding of silane to the silanol groups of the gel products^[56]
C-A-S-H is the hydration product of alkali cementitious materials in the case of high-calcium systems (e.g. slag); N-A-S-H is the hydration product of the alkali cementitious material in low-calcium systems (e.g. low-calcium fly ash, metakaolin, etc.); C-N-A-S-H gels have a higher aluminum content and sodium ions are involved in structure formation, forming a three-dimensional network structure of [SiO₄]⁻ and [AlO₄]⁻ tetrahedral copolymerization

图3 地聚物材料中不同改性剂的改性机制图

Fig. 3 Modification mechanism diagram of different modifiers in geopolymer material

又覆盖于多级粗糙结构表面得到疏水内表面。但该方法需要严格控制蚀刻介质的温度和碱度，同时也为批量利用废粉煤灰提供了新的思路。

综上所述，水泥材料的疏水改性主要是水泥与水接触后发生水化反应，超疏水有机改性剂当中的硅烷有机物可以与水泥中的硅酸盐矿物发生反应通过 Si—O—Si 键合形成连续的有机膜，将水化产物结合成一个整体网络。而地聚物复合材料是 Si—O 和 Al—O 在碱性环境中下断裂后再重组缩聚，在碱性激发剂的作用下，原料中的硅酸根和铝酸根发生解聚释放出硅酸根离子和铝酸根离子，随着反应的进行，水化硅酸根和铝酸根离子开始相互聚合，形成 N-A-S-H 凝胶，有机硅化合物与 N-A-S-H 通过 Si—O—Si 或 Si—O—Al 键合，N-A-S-H 被疏水基团包围，使复合材料具有整体疏水性。

表 2 罗列了整体改性对超疏水水泥及地聚物材料的水化/聚合作用的影响^[48, 50, 53, 56-61]。疏水改性后对水泥及地聚物的水化和聚合反应都产生了一定的滞后作用，地聚物复合材料大都使用硅烷对其进行疏水改性。其中将 PMHS 作为发泡剂和防水剂^[53] 制备的地聚物材料具有较好的疏水性能，但 PMHS 的剂量多少会改变材料的孔隙结构，进而影响抗压强度；而 Pang 等^[58] 利用 PMHS 制备出的地聚物材料也表现出优异的超疏水特性，但需要严格控制蚀刻介质的温度和碱度。

3 超疏水基的水泥及地聚物的性能

3.1 润湿性

材料表面的润湿性用接触角来表示，接触角是在固、液、气相处于平衡状态时，液滴与液-气界面和固-液界面的夹角^[62]。具体来说，超疏水表面具有两个关键的润湿特性：高接触角 (WCA) 和低滚动角 (SA)。其高接触角是指水滴在涂层表面静止时与表面形成的角度，超疏水涂层的接触角通常大于 150°；低滚动角是指水滴在涂层表面滚动时需要克服的最大角度，通常滑动角小于 10°，这就意味着水滴可以轻易地在涂层表面滚动，而不会由于表面与水滴之间的黏附而受到阻碍。

材料的润湿性主要由表面形貌和化学成分两个因素决定^[63]。根据 Cassie-Baxter 模型：

$$\cos\theta_r = f_1(\cos\theta_1 + 1) - 1 \tag{1}$$

其中： θ_r 和 θ_1 分别为粗糙表面和平坦表面上的 WCA； f_1 为固体界面上水的面积比。

超疏水涂层是由于有空气层的存在增加了空气-水界面的接触面积，从而使涂层具有较高的接触角，表现出良好的疏水性。表 3 罗列了超疏水基的水泥混凝土的接触角和滑动角^[48, 59, 64-67]，表 4 罗列了超疏水基的地聚物混凝土的接触角和滑动角^[39, 68-71]，包括表面改性和整体改性，部分含有所使用的改性剂的用量，为将来超疏水复合材料改性剂的选择和剂量提供了可靠的依据。

表 2 整体改性对超疏水泥及地聚物材料的水化/聚合作用的影响

Table 2 Effect of integral modification on the hydration/polymerization of superhydrophobic cementitious and geopolymer materials				
Cementitious type	Coating preparation	Test method	Effects on hydration/polymerization	WCA/(°)
Ordinary silicate cement ^[59]	Non-toxic lauric acid and covering metal mesh	XRD	Integral superhydrophobic concrete has fewer hydration products than ordinary silicate concrete.	153
Magnesium oxychloride based cement ^[48]	Hydroxyl-terminated polydimethylsil-oxane	XRD, SEM	Nanoscale needle-like phases are covered by hydrophobic silicone rubber.	>150
Ordinary silicate cement ^[50]	Functionalization of SiO ₂ with fluorine-free silanes	XRD, FTIR	Silanes in superhydrophobic powders react with cement hydration products to slow down the cement hydration rate.	153.8
Ordinary silicate cement ^[60]	Stearic acid modified fly ash	TGA	Fly ash can increase the water-cement ratio and facilitate cement hydration, providing more nucleation sites for cement hydration.	93.2
Ordinary silicate cement ^[61]	Nano-silica and isobutyl-triethoxysilane	Isothermal calorimeter	Silane can mitigate the loss of flowability caused by nano-silica to some extent, while nano-silica can completely compensate for the delay of silane in the early hydration process.	153.5
Fly ash based polymer materials ^[53]	Polymethylhydrosiloxane	Hot plate method	Thermal conductivity decreases with increasing amount of polymethylhydrosiloxane, and the higher the porosity, the lower the bulk density.	161
Fly ash based polymer materials ^[58]	Polymethylhydrosiloxane	TEM	Grafting of poly(methylhydrosiloxane) is not exactly proportional to the amount of geopolymer produced.	152
Fly ash-slag base polymer materials ^[56]	Isooctyltriethoxysilane	SEM, EDX	Silanes slow down the hydration kinetics, while the increase in the modulus of the alkali activator inhibits the formation of hydration products.	118.1
Slag mortar ^[57]	Polydimethylsiloxane	MIP, SEM, EDS	Polydimethylsiloxane increases internal defects in the body.	128

Notes: TGA—Thermogravimetric analysis; MIP—Mercury intrusion porosimetry measurement.

表 3 不同改性剂的超疏水泥基材料的接触角 (WCA) 和滑动角 (SA)

Table 3 WCA and sliding angle (SA) of superhydrophobic cementitious materials with different modifiers					
Cementitious type	Hydrophobic modifier	Modification type	WCA/(°)	SA/(°)	
Ordinary silicate cement ^[59]	0.8wt% non-toxic lauric acid	Integral	153	10	
Magnesium oxychloride based cement ^[48]	6wt% hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane	Integral	>150	<10	
High belite sulphoaluminate cement ^[64]	Lauric acid	Integral	153.2	-	
Ordinary silicate cement ^[65]	1H, 1H, 1H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilane	Surface	163.3	-	
Ordinary silicate cement ^[66]	Contains mainly octane-silane and siloxane	Surface	160±1	6.5±0.5	
Ordinary silicate cement ^[67]	Hydrophobic silica nanoparticles	Surface	160	1.7	

表 4 不同改性剂的超疏水地聚物材料的接触角和滑动角

Table 4 WCA and SA of superhydrophobic geopolymer materials with different modifiers				
Geopolymer type	Hydrophobic modifier	Modification type	WCA/(°)	SA/(°)
Calcined clay and slag ^[68]	5wt% polydimethylsiloxane	Integral	120	-
Fly ash ^[69]	5wt% stearic acid	Integral	96.67	-
Metakaolin ^[70]	5wt% polydimethylsiloxane	Integral	127.5	-
Metakaolin ^[39]	Polymethylhydrosiloxane	Surface	161	2
Dust/silicate cement ^[71]	Polydimethylsiloxane	Surface	154.1	6.1

通过分析表 3 和表 4 看出对水泥基复合材料进行超疏水改性后，不管是表面改性还是整体改性，其水接触角均大于 150°，滑动角均小于 10°，说明改性后的水泥基复合材料具备超疏水性，此外，Lyu 等^[72]利用 PMHS 通过原位发泡和低表面能特性，制备出三维超疏水泡沫混凝土，发现当

水灰比为 0.5，PMHS 为 3wt% 时，水接触角高达 164°；表面改性后的地聚物复合材料水接触角大于 150°，滑动角小于 10°，而表中整体改性后的地聚物复合材料的水接触角仅大于 120°，虽未达到超疏水，但其在一定程度上提高了材料的耐蚀性，可以获得良好的抗污染、抗磨损和抗腐蚀性能，

从而延长复合材料的使用寿命。通过控制和改变接触角和润湿面积,以此影响水流轨迹和液体流动状态,这在工业应用中具有重要意义。

3.2 防水性能

孔隙率和吸水率是决定复合材料耐久性和使用寿命的重要参数。吸水率和吸湿率是量化和评估材料湿敏感性和耐久性的另一个关键因素^[73]。

3.2.1 孔隙率

参考水泥基材料的孔隙分类,也可以分析地聚合物的孔隙结构,一般可分为4类:凝胶孔(直径 $<0.01\ \mu\text{m}$)、过渡孔(直径 $0.01\sim0.1\ \mu\text{m}$)、毛细管孔(直径 $0.1\sim1\ \mu\text{m}$)和大孔(直径大于 $1\ \mu\text{m}$)^[54]。Dai等^[52]利用硬脂酸、纳米 SiO_2 颗粒和PDMS采用模板法制备出的整体超疏水混凝土(SH),其孔隙率为15.03%,与普通混凝土孔隙率14.71%相比,略微增大。Karthick等^[65]利用PFDTS制备出的超疏水混凝土的孔隙率略高于普通混凝土,并经过200次冻融循环后发现普通混凝土孔隙率高于改性后混凝土孔隙率,说明改性后的混凝土能有效阻断水分子的运输。Mora等^[51]利用正十二烷基三乙氧基硅烷(DTES)对纳米 SiO_2 颗粒功能化后,加入到水泥砂浆中制备的超疏水混凝土比普通混凝土的总孔隙率低11.52%,由于官能化 SiO_2 颗粒的平均尺寸约为178 nm,因此这些颗粒的孔隙填充主要发生在大孔隙中。Feng等^[74]使用一种低成本的水性硬脂酸乳液制备出了超疏水水泥混凝土,发现改性剂的加入使其阈值孔径304 mm明显大于原始阈值孔径59 mm,并增加了其孔隙连通率;同时其吸水性仅为 $0.0392\ \text{g}/\text{cm}^3$,下降了大约86%。

疏水改性后的地聚物材料的孔隙率变化与改性后水泥基材料相似,大都呈现出一种增长的趋势。Zhang等^[54]用以HPDMS改性的粉煤灰-矿渣地聚物(GPFS),其孔隙率相较于未改性的地聚物复合材料略微增大,仅增加了0.18%。Ruan等^[75]通过在偏高岭土基中加入甲基硅酸钠制备出的疏水性地聚物混凝土(GS),其总孔隙率增加了1%。Ruan等^[76]通过在偏高岭土地聚物中加入PDMS发现,随PDMS的加入,其阈值直径和峰值增大,总体上凝胶孔的孔隙度降低,其他类型孔隙(直径 $>100\ \text{nm}$)的孔隙度增加。Ruan等^[77]同时将PDMS和聚丙烯纤维加入到偏高岭土地聚物中(P-PPF),发现与无任何外加剂的地聚物相比,其孔隙率从0.22%增加到5.236%。图4为水泥/地聚物改性后孔隙率变化图。

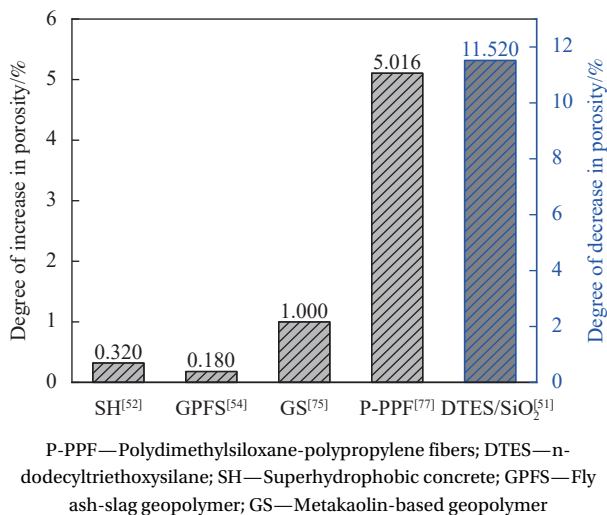


图4 水泥/地聚物改性后孔隙率变化

Fig. 4 Changes in porosity after cement/geopolymer modifications

改性后的水泥及地聚物的孔隙率都有不同程度的增加,但对纳米 SiO_2 颗粒功能化后加入到水泥基材料中^[51],其孔隙率得到了下降,Cui等^[50]用无氟硅烷对纳米 SiO_2 颗粒进行改性后加入到水泥基材料中也制备出超疏水混凝土,但并未对孔隙率进行详细的介绍。

3.2.2 吸水率

Yin等^[78]通过仿生矿化和低表面能硅烷改性在混凝土表面制备超疏水表面,发现比普通混凝土砂浆的吸水率下降了86%。She等^[30]通过将有机粘结剂复合纳米 SiO_2 直接喷涂或涂刷在混凝土表面制得了超疏水涂层,使其表面孔隙率下降,并且累积吸水率下降了90%。Sun等^[79]通过PDMS改性降低表面能,用硬脂酸钙和羟丙基甲基纤维素优化孔隙结构,同时制造表面粗糙度,制备出超疏水泡沫混凝土,其吸水率降低了约86%。Xu等^[80]加入PDMS、硬脂酸钙、纳米 SiO_2 ,并用200 μm 金属丝网覆盖试件表面制备出的整体超疏水泡沫混凝土,其吸水率下降率高达90%。这也为普通混凝土和泡沫混凝土如何降低其吸水率和提高其使用寿命提供了思路。

疏水改性后,水泥基复合材料的吸水率明显降低,疏水改性后的地聚物也表现出了相似的现象。Wang等^[81]以超疏水铁矿尾矿(S-IOT)为原料,以硬脂酸为改性剂,制备了具有良好憎水耐腐蚀性的疏水砂浆,当 $\text{S-IOT}\leq 30\%$ 时,其吸水率下降了43%。Ruan等^[55]将疏水改性偏高岭土与石英颗粒及PDMS助剂混合,制备了具有优异防水性能的地聚物复合材料,发现其大孔和毛细孔的孔隙

率增大，并且当疏水颗粒和 PDMS 双掺入时，低吸湿阶段会长达 150 h。Ruan 等^[77]通过添加疏水丙烯纤维 (PPF) 和 PDMS 制备出了疏水地聚合物复合材料，发现 PPF 和 PDMS 可以增加微米级孔

隙的体积分数和尺寸，初级吸水率降低了约 70% 且延长吸附性低的诱导时间可以达到 60 h。表 5 罗列了超疏水水泥复合材料和地聚物复合材料吸水率降低的程度和原因^[30, 55, 74, 77-78, 81]。

表 5 超疏水水泥及地聚物复合材料的吸水率降低程度和原因

Category	Material and dosage	Modification type	Water absorption/%	Reason
Ordinary silicate cement	1wt% stearic acid ^[74]	Integral	-86	Surface water is rejected by the surface.
	1.4wt% cetyltrimethoxysilane ^[78]	Integral	-86	The internal inorganic mineralized layer further prevents water intrusion through a relatively dense micro/nano-scale two-layer structure.
	5wt% SiO ₂ silica solution ^[30]	Surface	-90	Hydration products and some unhydrated nanoparticles can clog capillaries, thus blocking water transfer paths.
Geopolymer materials	60wt% iron ore tailings + 1.5wt% stearic acid ^[81]	Integral	-43	The particle size of superhydrophobic iron ore tailing is much smaller than that of sand, and the fine superhydrophobic iron ore tailing can easily fill up the pores of the mortar, making the mortar more dense and leading to a decrease in water absorption.
	10wt% hydrophobic metakaolin + polydimethylsiloxane ^[55]	Integral	-26--27.6	Weakening of the capillary's ability to absorb and hold water.
	Polydimethylsiloxane + polypropylene fiber ^[77]	Integral	-70	Polypropylene fiber easily adsorbs polydimethylsiloxane but does not easily trap water vapor, blocking the water vapor diffusion channel.

通过表 5 分析可知，不管是水泥或是地聚物胶凝材料进行超疏水改性后，其吸水率都有不同程度的降低，水泥基材料的吸水率大多降低了 80%~90%，可以达到良好的疏水效果；地聚物复合材料疏水改性后，其吸水率也有所降低，但吸水率下降程度不如水泥基混凝土。

3.3 抗压强度

3.3.1 超疏水水泥基复合材料的抗压强度

疏水改性方法不同对复合材料的强度影响也有明显的差异。通常来说，对混凝土表面进行疏水改性通常不会影响基体材料的强度，疏水改性剂以外加剂的方式掺入到混凝土中会对复合材料的强度造成不同程度的下降。而硅烷改性通常会对水泥基材料的强度造成负面影响。Xiang 等^[82]通过添加防水剂 (WA，含硅烷和硅氧烷) 和铜网覆盖层，制备了超疏水混凝土 (SC)，其抗压强度虽随维护天数增加而增加，养护 28 d 的抗压强度比普通混凝土降低了 20%。Cui 等^[50]以 SiO₂ 为基材，以无氟硅烷 (MTMS) 为疏水改性剂制备成的整体超疏水混凝土 (SC)，由于制成的固体超疏水粉体 (s-粉) 中的硅烷与水泥水化产物发生反应，减缓水泥的水化速率，抑制混凝土强度的发展，

相比之下其 28 d 的抗压强度降低了 18.06%。王波等^[83]将有机异辛基三乙氧基硅烷与无机纳米 SiO₂ 复合，通过“二元协同”仿生方法，制备了整体超疏水水工混凝土，发现其抗压强度在标准养护条件下比在自然养护条件下高。Karthick 等^[65]在浇筑过程中添加 PFDTS 和合成的纳米 TiO₂ 和 SiO₂ 制备了混合水泥砂浆 (ACM)，由于疏水材料阻碍了水泥与水之间的火山灰水化反应，其抗压强度为 12.1 MPa，比普通砂浆降低了约 60%。Wang 等^[47]用 PDMS 作为一种水泥外加剂疏水改性水泥砂浆 (M-HCM)，28 d 抗压强度为 22.43 MPa，降低了约 48%。

除了上述硅烷改性剂外，Dai 等^[52]采用模板法制备出的超疏水混凝土 (SH) 抗压强度为 37.2 MPa，仅下降了 7.9%。Li 等^[48]通过在氯化镁水泥基材料中，加入疏水 HPDMS 并覆盖金属网，制备了具有良好机械稳定性和可回收性的超疏水性氯化镁水泥基复合材料，随着 HPDMS 含量的增加，抗压强度从 105.48 MPa 下降到 71.25 MPa。Jeong 等^[84]考察了疏水 SiO₂ 和硅灰作为补充胶凝材料，对普通硅酸盐水泥 (OPC) 力学性能和水化行为的影响，发现含 5wt% 和 10wt% 硅灰的砂浆强度分别提高

了 21.5% 和 36.9%，而含 5wt% 和 10wt% 疏水 SiO₂ 的砂浆强度在 28 d 内分别提高了 32.4% 和 46.8%，得出纳米 SiO₂ 的水泥浆体比硅灰的水泥浆体表现出更好的抗压强度。此外，图 5 为不同超疏水水泥基复合材料的 28 d 抗压强度降低程度对比，得出利用纳米 SiO₂ 和 PDMS 运用模板法制备的水泥基混凝土其强度下降最少。

在提高水泥基混凝土强度方面，Xu 等^[85] 通过添加适宜量磷石膏和磨碎的高炉矿渣对再生水泥改性后，发现不仅可以延长其凝固时间，且其 28 d 和 90 d 的抗压强度分别提高了 21.1% 和 39.9%。此外，Wang 等^[86] 还发现在水泥砂浆中添加 C-S-H 纳米颗粒，其 7 d 的抗压强度提高了 11%，通过观察含有 C-S-H 纳米颗粒水泥样品，可以明显发现纤维状 C-S-H，如图 6(a) 所示；而加入硅烷疏水改性后的水泥样品^[82] 抑制了水泥水化，同时水化过程中产生的气泡也阻止了针状生长和孔隙的形成，导致了抗压强度的降低，如图 6(b) 所示。Yang 等^[61] 发现将异丁基三乙氧基硅烷 (IBTEO) 和纳米 SiO₂ 一起添加到水泥中，纳米 SiO₂ 可以补偿 IBTEO 造成的大部分抗压强度损失，尤其是早期抗压强度 (前 3 d)，而 IBTEO 可以部分补偿抗弯

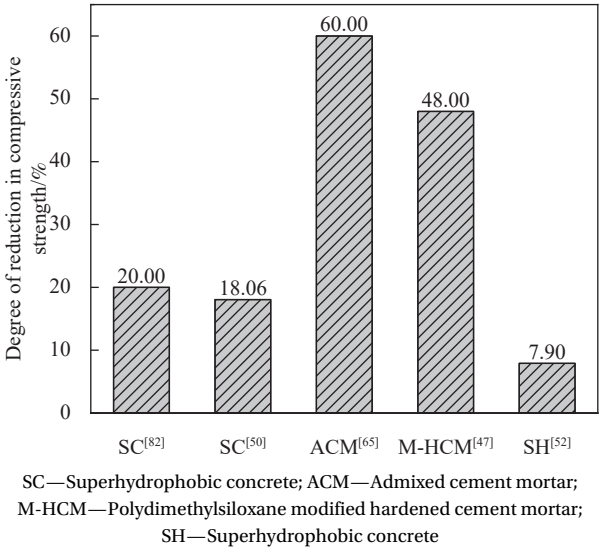
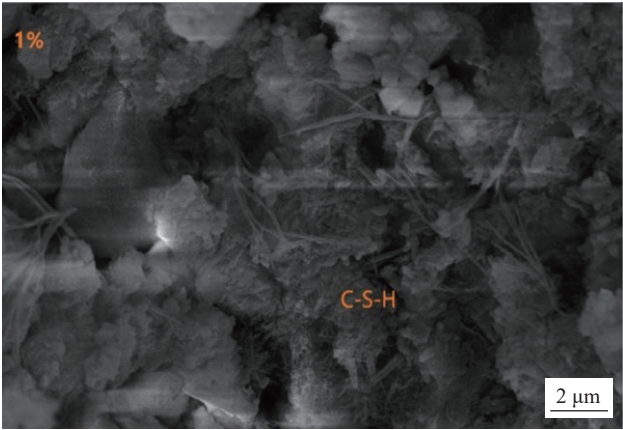


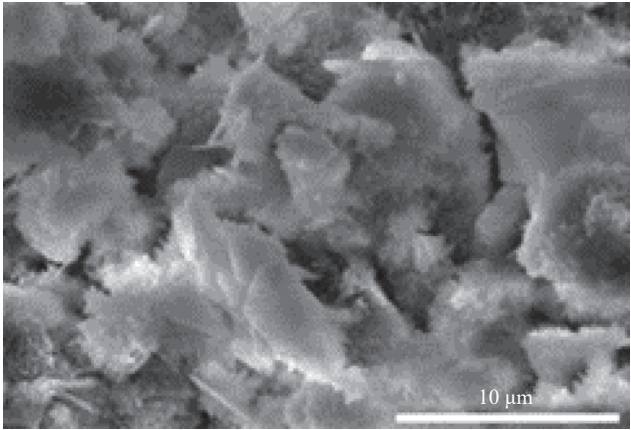
图 5 超疏水水泥基材料 28 d 抗压强度降低程度

Fig. 5 Degree of reduction in 28 d compressive strength of superhydrophobic cementitious materials

强度损失。同时对水泥浆体预碳化处理后可以使其在高温下的结构更加稳定^[87]，这也为水泥基混凝土进行疏水改性后如何提高其抗压强度提供了新的思路。图 6 为未疏水改性和疏水改性的水泥样品的 SEM 图像对比。



(a) Cement samples containing 1% C-S-H nanoparticles^[86]



(b) Cement samples containing 30% silane^[82]

C-S-H—Calcium silicate hydrate; AFt—Needle-shaped hydration products

图 6 未疏水改性和疏水改性水泥基混凝土的 SEM 图像对比

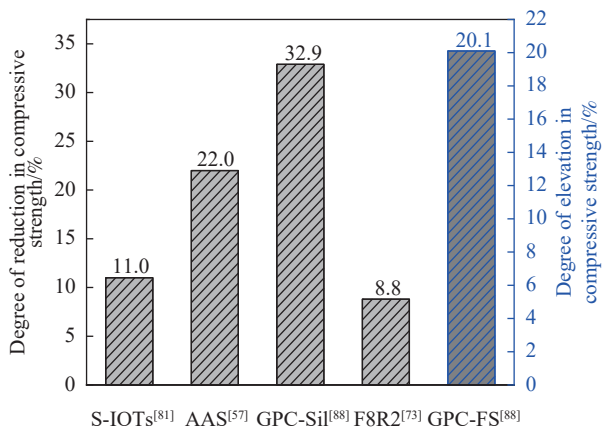
Fig. 6 SEM images comparison of unhydrophobically modified and hydrophobically modified cementitious concrete

3.3.2 疏水地聚物复合材料的抗压强度

砂浆的抗压强度关系到其能否用于建筑施工的一项重要力学指标。Wang 等^[81] 用无污染的硬脂酸对超疏水铁尾矿进行改性，制备了超疏水铁尾矿 (S-IOTs)，发现当质量分数为 1.5wt% 硬脂酸

复合 30wt% 的铁尾矿时，28 d 的抗压强度比普通砂浆提高了 12%；而硬脂酸不变的情况下，铁尾矿含量增加到 60wt% 时，28 d 抗压强度比普通砂浆降低了 11%。Tang 等^[57] 研究了 PDMS 改性碱活化矿渣 (AAS) 砂浆的吸水特性和力学性能，当

PDMS 体积分数为 8vol% 时, 复合材料具备超疏水性能, 但其在 28 d 的抗压强度为 42.2 MPa, 降低了 22% 左右, 分析是由于 PDMS 增加了基体内部缺陷。Pasupathy 等^[88] 疏水气相 SiO₂ 和硅烷乳液 (一种含有硅烷和硅氧烷混合物的奶油状浸渍剂) 两种疏水剂对不同用量的砂粒进行包覆制备了疏水复合材料 GPC-Sil 和 GPC-FS, 发现当硅烷乳液含量为 20wt% 的地聚物复合材料 (GPC-Sil), 28 d 的抗压强度下降了 32.9%; 而疏水气相 SiO₂ 剂量为 2wt% 时得到的复合材料 (GPC-FS), 28 d 的抗压强度反而提高了 20.1%。Wang 等^[89] 介绍了一类具有可调体积超疏水性能的新型杂化有机地聚物, 可以调节三官能团和四官能团硅氧烷单元的比值 (即 T/Q), 发现当 T/Q 为 0.0625 时, 复合材料具有超疏水性, 但其抗压强度从 9.8 MPa 降低至 0.5 MPa。Zhu 等^[73] 研究了稻壳灰对粉煤灰基地质聚合物 (F8R2) 防水性能和微观结构性能的影响, 发现稻壳灰剂量为 20wt% 时, 其 28 d 抗压强度下降了约 8.8%, 虽其憎水性能有所增加, 但并未达到疏水性。图 7 为不同超疏水地聚物复合材料 28 d 抗压强度降低值。



S-IOTs—Superhydrophobic iron ore tailings; AAS—Alkali-activated slag; GPC-Sil—Geopolymer concrete-silane crème; GPC-FS—Geopolymer concrete-fumed silica; F8R2—Ultrafine fly ash (80%)-Rice husk ash (20%)

图 7 超疏水地聚物材料 28 d 抗压强度的升降程度

Fig. 7 Degree of elevation and reduction of 28 d compressive strength of superhydrophobic geopolymer materials

Sekkal 等^[5] 运用分子动力学和密度泛函理论对石墨烯纳米涂层地聚合物表面进行了研究, 发现其耐久性提高, 但接触角并未超过 90°。此外, 在未疏水改性的前提下, Zhao 等^[90] 以粉煤灰和矿渣为胶凝材料, 以橡胶粉为细骨料制备了橡胶化地聚物混凝土, 发现当橡胶粉含量为 10% 时, 其

抗压强度提高了 19.1%; 且研究了矿渣和粉煤灰对再生粗骨料制备的地聚物混凝土的硬化性能的影响^[91], 发现相较于水胶比, 矿渣掺量对其抗压强度的影响更显著, 当矿渣掺量为 50wt% 和 75wt% 的地聚物混凝土的抗压强度分别比普通硅酸盐混凝土提高 50% 和 180%。地质聚合物粘结剂和再生粗骨料的结合可以表现出优异的抗压性^[92]。在目前研究的基础上, 疏水外加剂的加入会使复合材料的抗压强度降低, 如何在保留复合材料抗压强度的基础上, 保证其疏水性能是将来探索和需要解决的问题之一。

3.4 防腐性能

水泥及地聚物混凝土作为一种碱性材料, 具有天然的亲水性, 容易受到高温膨胀、酸性环境、盐水侵蚀及微生物的侵蚀, 从而使混凝土的内部结构被破坏, 缩短其使用寿命。对腐蚀损坏后的混凝土进行维护或重修往往需要消耗更多的水泥, 且其在建造过程中会加剧 CO₂ 的排放, 进而对环境造成影响^[93]。故在混凝土表面上制备超疏水涂层及对混凝土进行整体疏水改性, 可以有效减缓腐蚀离子的渗透, 且由于疏水改性赋予了低表面能, 抑制了水分在其表面及内部的扩散。因此, 提高混凝土表面防腐对提升工程建设基础设施的服役寿命及环境保护也具有重要意义^[94]。

腐蚀实验是在 3.5wt%NaCl 电解液中使用电化学工作站进行的。得到不同方法制备的超疏水复合材料的腐蚀电位 (E_{cor}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr})。腐蚀电位越高, 腐蚀电流密度越小, 超疏水复合材料的耐腐蚀性能越好。Wang 等^[47] 利用 PDMS 改性制备的超疏水复合材料测得的 E_{cor} 和 I_{corr} 分别为 -72.04 mV 和 $4.10 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且测试了不同循环次数对水泥基复合材料腐蚀电位的影响, 腐蚀电位在不同测试周期都保持较高的值。Woo 等^[27] 制备出的超疏水混凝土 (S-混凝土), 测得的腐蚀电位为 -0.28225 V, 由于涂层中的三维硅酸铝网络的形成, 构成了一层均匀分布的防渗硅酸铝凝胶, 有效防止氯离子渗透。Xiang 等^[82] 利用制备的超疏水混凝土 (SC), 在 16 V 电压下电化学腐蚀 20 min 得到的 I_{corr} 为 $7.702 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, I_{corr} 值远低于普通水泥混凝土, 具有良好的防腐性能。Xu 等^[59] 用无毒月桂酸改性的超疏水混凝土, 得出 E_{cor} 和 I_{corr} 分别为 -0.477 V 和 $1.26 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, S-混凝土中的分层结构能有效防止腐蚀离子的进

入。Dai 等^[52] 制备的超疏水混凝土 (SH), 测得的腐蚀电位为-0.15 V, 且 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡一个月后, SH 中包裹的钉子仍没有生锈, 表现出良好的腐蚀性能。Wang 等^[95] 利用硬脂酸改性的 S-混凝土, 测得 E_{cor} 和 I_{cor} 分别为-0.173 V 和 $5.921 \times$

$10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Wang 等^[81] 通过 1.5wt% 硬脂酸改性得到的超疏水地聚物复合材料 S-IOTs, E_{cor} 和 I_{cor} 分别为-0.321 V 和 $1.451 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 当含有 60% 的铁尾矿时具有良好的防腐性能。表 6^[29, 47, 52, 81-82, 95] 为几种超疏水复合材料的腐蚀电位和腐蚀电流密度。

表 6 超疏水水泥及地聚物材料的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 6 Corrosion potential and corrosion current density of superhydrophobic cement and geopolymer materials

Concrete material name	Hydrophobic modifier	E_{cor}/V	$I_{\text{cor}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Hardened cement mortar ^[47]	Polydimethylsiloxane	-0.07204	4.10×10^{-8}
Superhydrophobic surface for concrete ^[29]	Stearic acid	-0.28225	-
Superhydrophobic concrete ^[82]	Containing silane and siloxane	-	7.702×10^{-6}
Superhydrophobic concrete ^[52]	Lauric acid	-0.477	1.26×10^{-5}
Superhydrophobic concrete ^[95]	Stearic acid	-0.173	5.921×10^{-7}
Superhydrophobic iron ore tailings ^[81]	Stearic acid	-0.321	1.451×10^{-6}

Notes: E_{cor} is a mixed electrode potential determined by the cathode and anode reactions on the corroded surface; I_{cor} is the amount of electricity per unit area per unit time of cathodic protection on a metal electrode.

分析表 6 可以看出利用 PDMS 改性制备的 M-HCM 复合材料的 I_{cor} 最小, 因此其能有效防止氯离子的侵蚀。来晓鹏等^[96] 基于贻贝仿生原理, 开发了一种由 γ -氨丙基三乙氧基硅烷表面处理层、单宁酸 (TA)/ SiO_2 微纳米层和十六烷基三甲氧基硅烷低表面能修饰层构成的新型单宁酸 (TA)/ SiO_2 疏水涂层, 能够至少减少 75.31% 的离子渗透进入混凝土。超疏水表面对于混凝土的防腐也有着显著的效果。Zhang 等^[97] 分别以水性环氧树脂 (WR)、3 种硅烷偶联剂 (SCA) 为 1%, 合成了有机改性偏高岭土地质聚合物 (MG) 复合材料涂层, 通过线性极化电极 (LPR) 测试测定了环氧树脂和硅烷偶联剂改性的地聚物复合材料, 发现环氧树脂改性的复合材料极化电阻 (R_p) 越高, 氯离子渗透能力越低, 但文中并未提及两种复合材料的润湿性。此外, Xie 等^[98] 制备了含有矿渣和粉煤灰地质聚合物的再生骨料混凝土, 发现其在未疏水改性条件下, 抗硫酸盐性会随着矿渣含量的增加而增加。这也为地聚物复合材料在海洋中的应用打开了新的思路, 但还需要进一步研究复合材料更实际的应用性能。

4 结论

本文通过对水泥和地聚物复合材料疏水改性的研究现状进行总结, 归纳了目前超疏水改性水泥及地聚物胶凝材料的改性方法及机制, 并对改性后复合材料的性能包括润湿性、防水性、抗压性能和防腐性能进行了分析评价。经对比发现, 不同方法制备的超疏水复合材料可以使防水性得

到较大提升, 但也会导致其他性能的下降, 目前发现研究当中存在的不足如下:

(1) 表面改性不会影响到基体的力学性能, 但无法渗透到基体内部, 一旦涂层被破坏其疏水性能丧失;

(2) 整体改性的水泥基复合材料由于掺入的疏水物质的疏水性会抑制水泥的水化反应, 从而导致约 20%~60% 抗压强度的降低。相较于整体疏水改性的水泥基复合材料, 地聚物复合材料的降低相对较小, 但抗压强度仍会降低;

(3) 常用的疏水改性剂大多为有机硅化合物, 如聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚甲基氢硅氧烷 (PMHS), 此类材料不仅价格昂贵而且不环保;

(4) 纳米材料如疏水 SiO_2 颗粒等通常通过内掺的方式对复合材料进行整体改性, 但纳米材料的团聚使其难以均匀分散到基体内部, 从而使整体改性的复合材料各个部位的疏水性能出现参差。

综上所述, 将水泥及地聚物复合材料的疏水改性今后研究方向总结为以下几点:

(1) 探究超疏水材料与玻璃纤维或碳纤维等材料的结合, 提高复合材料的力学性能, 并探究复合材料在实际环境中的应用;

(2) 提高疏水集料在水泥和地聚物复合材料中的均匀化分散, 使其具有整体性超疏水;

(3) 可以结合纳米材料的尺寸效应和硅烷的偶联效应, 进一步提高水泥及地聚物材料的疏水性能;

(4) 应该进一步探讨有机硅化合物与地聚物之间的键合方式 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}/\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$) 是哪种优先

或是更加趋于哪种键合及其键和方式对材料改性后的性能影响规律,这对于理解有机硅化合物对地聚物材料的疏水改性有着重要意义;

(5) 当前超疏水材料的合成方法存在成本高、产量低、操作复杂等问题,开发新的合成策略,寻求降低成本、操作简便、环境友好的方法。

参考文献:

[1] ZHANG P, CONG Y, VOGEL M, et al. Steel reinforcement corrosion in concrete under combined actions: The role of freeze-thaw cycles, chloride ingress, and surface impregnation[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 148: 113-121.

[2] WANG X B, XU K N, LI Y H, et al. Dissolution and leaching mechanisms of calcium ions in cement based materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 180: 103-108.

[3] MATAR P, BARHOUN J. Effects of waterproofing admixture on the compressive strength and permeability of recycled aggregate concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 32: 101521.

[4] MONTEIRO P J M, MILLER S A, HORVATH A. Towards sustainable concrete[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(7): 698-699.

[5] SEKKAL W, IZADIFAR M, ZAOUI A, et al. Theoretical investigation of protective graphene-coated metakaolin geopolymer interface under moisture and chemical composition effects[J]. *Powder Technology*, 2023, 430: 119007.

[6] NOUSHINI A, CASTEL A, ALDRED J, et al. Chloride diffusion resistance and chloride binding capacity of fly ash-based geopolymer concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 105: 103290.

[7] CHEN S K, ZHANG Y J, YAN D M, et al. The influence of Si/Al ratio on sulfate durability of metakaolin-based geopolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120735.

[8] FLORES-VIVIANL I, HEJAZI V, KOZHUKHOVA M I, et al. Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13284-13294.

[9] LIU Y Y, CHEN X Q, XIN J H. Super-hydrophobic surfaces from a simple coating method: A bionic nanoengineering approach[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(13): 3259.

[10] ZHANG H, HOU C P, SONG L X, et al. A stable 3D sol-gel network with dangling fluoroalkyl chains and rapid self-healing ability as a long-lived superhydrophobic-fabric coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 598-610.

[11] WANG X W, MU B, XU J, et al. Reversible thermochromic superhydrophobic BiVO₄ hybrid pigments coatings with self-cleaning performance and environmental stability based on kaolinite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 3228-3236.

[12] SELIM M S, EL-SAFY S A, FATTHALLAH N A, et al. Silicone/graphene oxide sheet-alumina nanorod ternary composite for superhydrophobic antifouling coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 160-172.

[13] ALBAYRAK A T, YASAR M, GURKAYNAK M A, et al. Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(2): 400-404.

[14] XUE X, LIU Y L, DAI J G, et al. Inhibiting efflorescence formation on fly ash-based geopolymer via silane surface modification[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 94: 43-52.

[15] DARMANIN T, GUITTARD F. Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16319-16359.

[16] LATTHE S S, SUTAR R S, KODAG V S, et al. Self-cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 128: 52-58.

[17] XIANG T F, HAN Y, GUO Z Q, et al. Fabrication of inherent anticorrosion superhydrophobic surfaces on metals[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 5598-5606.

[18] KREDER M J, ALVARENGA J, KIM P, et al. Design of anti-icing surfaces: Smooth, textured or slippery?[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(1): 1-15.

[19] 崔琳晶, 陈德鹏, 吕忠, 等. 超疏水混凝土的制备及应用于防腐防冰领域的研究进展 [J]. *功能材料*, 2023, 54(6): 6066-6079.

CUI Linjing, CHEN Depeng, LYU Zhong, et al. Research progress on the preparation of superhydrophobic concrete and its application in the field of anticorrosion and anti-icing[J]. *Functional Materials*, 2023, 54(6): 6066-6079(in Chinese).

[20] FAN P X, PAN R, ZHONG M L. Ultrafast laser enabling hierarchical structures for versatile superhydrophobicity with enhanced Cassie-Baxter stability and durability[J]. *Langmuir*, 2019, 35(51): 16693-16711.

[21] ZHAO F, ZHAN F, WANG L. Hybrid topography of lotus leaf under hydrostatic/hydrodynamic pressure[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(4): 2202044.

[22] XIN L, LI H, GAO J, et al. Large-scale fabrication of decoupled

- ling coatings with promising robustness and superhydrophobicity for antifouling, drag reduction, and organic photodegradation[J]. *Friction*, 2023, 11(5): 716-736.
- [23] DONG W K, LI W G, SUN Z H, et al. Intrinsic graphene/cement-based sensors with piezoresistivity and superhydrophobicity capacities for smart concrete infrastructure[J]. *Automation in Construction*, 2022, 133: 103983.
- [24] SAMAMTA A, HUANG W J, BELL M, et al. Large-area surface wettability patterning of metal alloys via a maskless laser-assisted functionalization method[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150788.
- [25] JIANG J W, SHEN Y Z, WANG Z, et al. Design and fabrication superhydrophobic surface with enhanced mechanical durability: Interface bonding effects regulated by an introduced transition oxide layer[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153199.
- [26] XU K, REN S Z, SONG J L, et al. Colorful superhydrophobic concrete coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126348.
- [27] WOO R S C, ZHU H, CHOW M M K, et al. Barrier performance of silane-clay nanocomposite coatings on concrete structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2828-2836.
- [28] ZHAO J H, GAO X, CHEN S Y, et al. Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: A systematic review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 243: 110104.
- [29] KONG X Q, SHEN Y D, SHI J R, et al. Superhydrophobic concrete coating with excellent mechanical robustness and anti-corrosion performances[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 684: 133157.
- [30] SHE W, YANG J X, HONG J X, et al. Superhydrophobic concrete with enhanced mechanical robustness: Nanohybrid composites, strengthen mechanism and durability evaluation[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 247: 118563.
- [31] WANG F J, XIE T, OU J F, et al. Cement based superhydrophobic coating with excellent robustness and solar reflective ability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823: 153702.
- [32] ZHU C X, LYU J, CHEN L D, et al. Dark, heat-reflective, anti-ice rain and superhydrophobic cement concrete surfaces[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 21-28.
- [33] MASEK Z, DIBLIKOYA L. Hydrophobic impregnation of geopolymer composite by ethoxysilanes[J]. *Acta Polytechnica*, 2018, 58(3): 184-188.
- [34] WANG F J, LIU H J, OU J, et al. Fast fabrication of superhydrophobic surfaces on hardened cement paste using sodium laurate aqueous solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 278: 122385.
- [35] ZENG Q H, ZHOU H, HUANG J X, et al. Review on the recent development of durable superhydrophobic materials for practical applications[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11734-11764.
- [36] GAO Y N, WANG F Z, LIU P, et al. Superhydrophobic behavior of magnesium oxychloride cement surface with a dual-level fractal structure[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 210: 132-139.
- [37] WANG P, YANG Y, WANG H B, et al. Fabrication of superrobust and nonfluorinated superhydrophobic coating based on diatomaceous earth[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 362: 90-96.
- [38] YU M D, CUI Z Y, GE F, et al. Fabrication of durable and roughness-regeneration superhydrophobic composite materials by hot pressing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 179: 107431.
- [39] LIU Z H, PANG X Q, WANG K T, et al. Superhydrophobic coatings prepared by the in situ growth of silicone nanofilaments on alkali-activated geopolymers surface[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(25): 22809-22816.
- [40] CHINDAPRASIRT P, JITSANGIAM P, PACHANA P K, et al. Self-cleaning superhydrophobic fly ash geopolymer[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 44.
- [41] ASTM. Standard test method for rating adhesion by tape test: ASTM D3359-17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [42] SONG H P, TANG M X, LEI X, et al. Preparation of environment-friendly ultrafine fly ash based superhydrophobic demoulding coating[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566: 150688.
- [43] LIU L X, HOU Y B, PAN Y, et al. Substrate-versatile approach to fabricate mechanochemically robust and superhydrophobic surfaces from waste fly ash[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 353-361.
- [44] 冉蕾, 李霞, 蒋丽. 沿海水工混凝土结构表面防水技术[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(23): 222-227.
- RAN Lei, LI Xia, JIANG Li. Surface waterproofing technology of coastal hydraulic concrete structures[J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(23): 222-227(in Chinese).
- [45] ELZAABALAWY A, MEGUID S A. Development of novel

- superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125403.
- [46] GHASEMLOU M, DAVER F, IVANOVA E P, et al. Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: From nature to market[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16643-16670.
- [47] WANG F J, LEI S, OU J F, et al. Effect of PDMS on the waterproofing performance and corrosion resistance of cement mortar[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145016.
- [48] LI K, WANG Y S, WANG X, et al. Superhydrophobic magnesium oxychloride cement based composites with integral stability and recyclability[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 118: 103973.
- [49] MAO J H, WANG Q, LEI L L, et al. Effects of wettability on the film-forming property of modified cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 300: 124068.
- [50] CUI L J, XIANG T F, HU B J, et al. Design of monolithic superhydrophobic concrete with excellent anti-corrosion and self-cleaning properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 685: 133345.
- [51] MORA E, GONZALEZ G, ROMERO P, et al. Control of water absorption in concrete materials by modification with hybrid hydrophobic silica particles[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 221: 210-218.
- [52] DAI Z Y, GUO H D, HUANG Q X, et al. Mechanically robust and superhydrophobic concrete based on sacrificial template approach[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 134: 104796.
- [53] DONG C L, SHAO N N, YAN F, et al. A novel integration strategy for the foaming and hydrophobization of geopolymer foams[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 160: 106919.
- [54] ZHANG D R, ZHU H J, WU Q S, et al. Investigation of the hydrophobicity and microstructure of fly ash-slag geopolymer modified by polydimethylsiloxane[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 369: 130540.
- [55] RUAN S Q, CHEN S K, LU J Y, et al. Waterproof geopolymer composites modified by hydrophobic particles and polydimethylsiloxane[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 237: 109865.
- [56] SHE Y S, CHEN Y X, LI L J, et al. Understanding the generation and evolution of hydrophobicity of silane modified fly ash/slag based geopolymers[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 142: 105206.
- [57] TANG D S, YANG C H, SHEN C, et al. Preparing hydrophobic alkali-activated slag mortar with lotus-leaf-like microstructure by adding polydimethylsiloxane (PDMS)[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 409: 134148.
- [58] PANG B, ZHENG H P, JIN Z Q, et al. Inner superhydrophobic materials based on waste fly ash: Microstructural morphology of microetching effects[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 268: 111089.
- [59] XU S S, WANG Q, WANG N, et al. Study of corrosion property and mechanical strength of eco-friendly fabricated superhydrophobic concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 323: 129267.
- [60] QU L, SONG W H, WANG Q, et al. Effects of hydrophobic modified fly ash on resistance of chloride corrosion and water penetration of cement mortar in the early hydration stage[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 64: 105573.
- [61] YANG J X, SHE W, ZUO W Q, et al. Rational application of nano-SiO₂ in cement paste incorporated with silane: Counterbalancing and synergistic effects[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 118: 103959.
- [62] YAO H, XIE Z L, HUANG C H, et al. Recent progress of hydrophobic cement-based materials: Preparation, characterization and properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 299: 124255.
- [63] LIU P, GAO Y N, WANG F Z, et al. Superhydrophobic and self-cleaning behavior of Portland cement with lotus-leaf-like microstructure[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156: 775-785.
- [64] ZHANG S F, WANG Q, ZHOU W, et al. A fast-setting and eco-friendly superhydrophobic high belite sulphoaluminate cement mortar[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 2690-2702.
- [65] KARTHICK S, PARK D J, LEE Y S, et al. Development of water-repellent cement mortar using silane enriched with nanomaterials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125: 48-60.
- [66] SONG J L, LI Y X, XU W, et al. Inexpensive and non-fluorinated superhydrophobic concrete coating for anti-icing and anti-corrosion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541: 86-92.
- [67] LU Z Z, CHEN J, ZHANG X Q. Superhydrophobic coating deposited on foamed concrete with super-robust mechanical and self-repairing properties[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2022, 219(24): 2200417.
- [68] ZHONG W L, ZHANG Y H, FAN L F, et al. Effect of PDMS content on waterproofing and mechanical properties of geopolymer composites[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 26248-26257.

- [69] CHINDAPRASIRT P, JITSANGIAM P, RATTANA-SAK U. Hydrophobicity and efflorescence of light-weight fly ash geopolymer incorporated with calcium stearate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 364: 132449.
- [70] RUAN S Q, YAN D M, CHEN S K, et al. Process and mechanisms of multi-stage water sorptivity in hydrophobic geopolymers incorporating polydimethylsiloxane[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128: 104460.
- [71] WANG F J, XIE T, LEI S, et al. Preparation and properties of foundry dust/Portland cement based composites and superhydrophobic coatings[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 246: 118466.
- [72] LYU X S, CAO W X, YIO M H N, et al. 3D superhydrophobic lightweight foam concrete designed via in-situ foaming and self-assembled silicone micro-films[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147390.
- [73] ZHU H J, LIANG G W, XU J, et al. Influence of rice husk ash on the waterproof properties of ultrafine fly ash based geopolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 208: 394-401.
- [74] FENG Z J, WANG F J, XIE T, et al. Integral hydrophobic concrete without using silane[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227: 116678.
- [75] RUAN S Q, CHEN S K, LIU Y, et al. Early-age deformation of hydrophobized metakaolin-based geopolymers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 169: 107168.
- [76] RUAN S Q, CHEN S K, ZHU X Y, et al. Matrix wettability and mechanical properties of geopolymer cement-polydimethylsiloxane (PDMS) hybrids[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 124: 104268.
- [77] RUAN S Q, CHEN S K, LIU Y, et al. Investigation on the effect of fiber wettability on water absorption kinetics of geopolymer composites[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(24): 36678-36689.
- [78] YIN B, XU T Y, HOU D S, et al. Superhydrophobic anti-corrosive coating for concrete through in-situ bionic induction and gradient mineralization[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119510.
- [79] SUN L, XU Y D, WANG J L, et al. Designing a superhydrophobic quality and strengthening mechanism for foam concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 365: 130073.
- [80] XU Y, MAO J T, JIANG J, et al. Research on the performance of foamed concrete based on superhydrophobic bulk modification[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 438: 137231.
- [81] WANG M L, WANG Q, MAO J H, et al. Study on water-repellent and corrosion-resistant properties of cement mortar using superhydrophobic iron ore tailings[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62: 105360.
- [82] XIANG T F, LIU J, LYU Z, et al. The effect of silicon-based waterproof agent on the wettability of superhydrophobic concrete and enhanced corrosion resistance[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 313: 125482.
- [83] 王波, 钱军, 罗杰, 等. 水工混凝土的超疏水仿生构建及微观机理[J]. *硅酸盐通报*, 2024, 43(6): 2031-2038.
WANG Bo, QIAN Jun, LUO Jie, et al. Superhydrophobic biomimetic construction and microscopic mechanism of hydraulic concrete[J]. *Silicate Bulletin*, 2024, 43(6): 2031-2038(in Chinese).
- [84] JEONG Y, KANG S H, KIM M O, et al. Acceleration of cement hydration from supplementary cementitious materials: Performance comparison between silica fume and hydrophobic silica[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 112: 103688.
- [85] XU L, WANG J J, HU X C, et al. Modification of recycled cement with phosphogypsum and ground granulated blast furnace slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 426: 136241.
- [86] WANG Y L, LU H J, WANG J J, et al. Effects of highly crystallized nano C-S-H particles on performances of Portland cement paste and its mechanism[J]. *Crystals*, 2020, 10(9): 816.
- [87] WANG J J, XU L, LI M L, et al. Effect of pre-carbonation on the properties of cement paste subjected to high temperatures[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 51: 104337.
- [88] PASUPATHY K, RAMAKRISHNAN S, SANJAYAN J. Effect of hydrophobic surface-modified fine aggregates on efflorescence control in geopolymer[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 126: 104337.
- [89] WANG D F, HE L, WU Y K, et al. Alkali-activated organo-geopolymers with volumetric superhydrophobicity[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 145: 105336.
- [90] ZHAO J B, XIE J H, WU J W, et al. Workability, compressive strength, and microstructures of one-part rubberized geopolymer mortar[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 68: 106088.
- [91] XIE J H, WANG J J, RAO R, et al. Effects of combined usage of GGBS and fly ash on workability and mechanical properties of alkali activated geopolymer concrete with recycled aggregate[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164: 179-190.
- [92] XIE J H, WANG J J, ZHANG B X, et al. Physicochemical properties of alkali activated GGBS and fly ash geopoly-

meric recycled concrete[J]. [Construction and Building Materials](#), 2019, 204: 384-398.

[93] 杨潇, 钱如胜, 洪锦祥, 等. 混凝土表面防腐涂料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6337-6355.

YANG Xiao, QIAN Rusheng, HONG Jinxiang, et al. Research progress of anticorrosion coatings on concrete surface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(12): 6337-6355(in Chinese).

[94] 方圣雁. 氧化石墨烯/丙烯酸树脂涂层的制备及其对混凝土防护效果的研究 [D]. 广东: 华南理工大学, 2019.

FANG Shengyan. The preparation of graphene oxide/acrylic resin coating and its protective effect on concrete[D]. Guangdong: South China University of Technology, 2019(in Chinese).

[95] WANG N, WANG Q, XU S S, et al. Green fabrication of mechanically stable superhydrophobic concrete with anti-corrosion property[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2021, 312: 127836.

[96] 来晓鹏, 王元战, 王禹迟, 等. TA/SiO₂ 疏水涂层及其对混凝土抗侵蚀性能的影响 [J]. [建筑材料学报](#), 2024, 27(1): 30-36.

LAI Xiaopeng, WANG Yuanzhan, WANG Yuchi, et al. TA/SiO₂ hydrophobic coating and its effect on erosion resistance of concrete[J]. [Journal of Building Materials](#), 2024, 27(1): 30-36(in Chinese).

[97] ZHANG M, XU H Y, ZEZE A L P, et al. Coating performance, durability and anti-corrosion mechanism of organic modified geopolymer composite for marine concrete protection[J]. [Cement and Concrete Composites](#), 2022, 129: 104495.

[98] XIE J H, ZHAO J B, WANG J J, et al. Sulfate resistance of recycled aggregate concrete with GGBS and fly ash-based geopolymer[J]. [Materials](#), 2019, 12(8): 1247.