

[补充信息]

混凝土中微波型主动控释胶囊的制备及释放行为

张琪¹, 冯攀^{1,2,✉}, 王浩川¹, 邵丽静¹, 叶少雄¹, 冉千平^{1,2}

1 东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189;

2 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 211189

[Supplementary Information]

Preparation and release behavior of microwave active controlled release capsule in concrete

ZHANG Qi¹, FENG Pan^{1,2,✉}, WANG Haochuan¹, SHAO Lijing¹, YE Shaoxiong¹, RAN Qianping^{1,2}

1 School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Nanjing 211189, China;

2 State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 211189, China

实验材料

本文所用主要材料如下: 多孔陶粒, 粒径 10mm-12mm, 24h 吸水率 12.4%; 切片石蜡, 熔点 56°C -58°C, 上海麦克林; 四氧化三铁, 粒径 20nm, 上海麦克林; 碘化钾, 分析纯, 上海麦克林; 氢氧化钙, 分析纯, 西陇化工; P·I 42.5 水泥, 密度 3110 kg/m³, 比表面积 360 m²/kg, 曲阜中联水泥; ISO 标准砂, 厦门艾思欧标准砂; 自来水。

实验仪器与测试方法

利用 FCMCR-3S/T 型微波化学反应器 (频率 2.45GHz) 测试 Fe₃O₄ 粉末和模拟溶液的微波响应性能。分别取 100g Fe₃O₄ 粉末和 100mL 模拟溶液于容器中, 放入反应器并埋入温度传感器, 测试得到微波功率为 300W、400W 和 500W 时 Fe₃O₄ 粉末和模拟溶液的温度随微波处理时间的变化曲线。

利用 FEI 3D 型扫描电镜测试多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊中涂覆的石蜡厚度, 以及对多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊附近的砂浆样品及空白砂浆样品进行能谱分析和元素扫描。制备测试石蜡厚度的样品时, 用刀片切割胶囊, 取横截面平整的样品; 制备进行能谱分析和元素扫描的样品时, 用锤子轻敲砂浆试件, 取与胶囊相连、表面平整的样品。以上样品尺寸约 1cm³, 利用溅射镀膜仪喷金处理后进行相应测试。

利用 Y.CT PRECISION S 型 X-射线断层扫描仪测试多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊的结构及其在砂浆中的形态。所测砂浆样品尺寸为 50mm×25mm×50mm, 中心预埋一颗多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊。不同物相对 X 射线的吸收程度不同, 故在 X-CT 中衬度不同 (KI 溶液: 浅白; 石蜡和孔隙: 深黑; 砂浆基体: 灰白), 通过颜色对比即可分辨与观测胶囊的结构及其在砂浆中的形态。

分别配制 50mL 饱和 Ca(OH)₂ 混凝土模拟溶液 (pH=12.5, T=20°C) 倒入烧杯, 放入一组石蜡厚

度 D、Fe₃O₄ 掺量 A 的多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊，于微波化学反应器中以一定微波功率 P 处理一定时间 T，使涂覆的石蜡熔化并释放 KI 溶液（以下称释放出 KI 的模拟溶液为释放溶液）。采用 L₉ (3⁴) 正交实验法，方案如表 S1 所示。

表 S1 L₉ (3⁴) 正交实验方案

Table S1 L₉ (3⁴) orthogonal experiment scheme

Number	D	A/%	T/s	P/W
No.1	D _{thin}	1	90	300
No.2	D _{thin}	3	120	400
No.3	D _{thin}	5	150	500
No.4	D _{middle}	1	120	500
No.5	D _{middle}	3	150	300
No.6	D _{middle}	5	90	400
No.7	D _{thick}	1	150	400
No.8	D _{thick}	3	90	500
No.9	D _{thick}	5	120	300

取出烧杯，自此时起，在给定时间（0h、0.5h、1h、2h、4h、8h、24h、48h、72h、96h）时取出 5 mL 释放溶液（占释放溶液总体积的 1/10），利用 ZDJ-4A 型电位滴定仪测试释放溶液中 KI 的浓度（以 AgNO₃ 溶液为滴定溶液，采用 0.01M 的标准 NaCl 溶液标定其浓度）。滴定时，Ag⁺和 I⁻反应不断生成 AgI 沉淀，至滴定终点即不再生成 AgI 沉淀时，I⁻浓度发生突变，导致电位突变，根据滴定仪记录的消耗 AgNO₃ 溶液的体积计算释放溶液中 KI 的浓度 C，并计算 KI 的累计释放浓度 C_t，如式(1)所示。同时向烧杯中补充 5mL 模拟溶液，确保释放溶液总体积不变。

$$C_t = C + \frac{C_{t-1}}{10} \quad (1)$$

式中：C_t ——KI 的累计释放浓度，g/mL；C ——KI 的测试释放浓度，g/mL；C_{t-1} ——上一测试时间 KI 的累计释放浓度，g/mL。

定义 t 时刻多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊的释放率为：释放到模拟溶液中的 KI 的质量占多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊装载的 KI 的质量的百分比，即：

$$\psi_t = \frac{C_t \times V}{m_{KI} \times 10\%} \times 100\% \quad (2)$$

式中：ψ_t ——t 时刻多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊的释放率，%；C_t ——KI 的累计释放浓度，g/mL；V ——释放溶液的总体积，50mL；m_{KI} ——多孔陶粒装载的 KI 溶液的质量，g。

砂浆试件的制备

制备水灰比 0.5、灰砂比 1/3、尺寸 50mm×25mm×50mm 的砂浆试件，分为不加胶囊的空白对照组和预埋胶囊的实验组。成型实验组砂浆时，先浇筑一半高度的砂浆，中心位置预埋 1 颗石蜡厚度 D_{thin}、Fe₃O₄ 掺量 5% 的多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊，再浇筑另一半高度的砂浆。振捣密实后覆盖保鲜膜，24h 拆模并在标准条件下养护 7d。

释放动力学模型

为了探究多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊在模拟溶液中的释放机制，利用以下 5 种释放动力学模型对实验数据进行拟合（t 为释放时间，ψ_t和ψ₀分别为 t 时刻和初始时刻多孔陶粒-石蜡@Fe₃O₄ 胶囊的释放

率)。

1) 0 阶模型

$$\psi_t = k_0 t + \psi_0 \quad (3)$$

式中: k_0 —— 0 阶释放常数。

0 阶模型适用于理想的(恒速释放)缓慢释放或控制释放体系。

2) 1 阶模型

$$\psi_t = k_1 e^{\alpha t} + \psi_0 \quad (4)$$

式中: k_1 、 α —— 1 阶释放常数。

1 阶模型适用于芯材从多孔载体中释放的体系, 芯材主要分布于多孔载体的孔隙中。

3) Higuchi 模型

$$\psi_t = k_H t^{0.5} + \psi_0 \quad (5)$$

式中: k_H —— Higuchi 释放常数; Higuchi 模型的拟合效果好则说明芯材为扩散释放机制。

4) Korsmeyer-Peppas 模型

$$\psi_t = k_k t^n + \psi_0 \quad (6)$$

式中: k_k —— Korsmeyer-Peppas 释放常数; n —— 释放指数, 决定体系的释放机制: 对于球形载体, 当 $n \leq 0.43$ 时, 为 Fick 扩散机制; 当 $0.43 < n \leq 0.85$ 时, 为 non-Fick 扩散机制; 当 $0.85 < n \leq 1$ 时, 为侵蚀机制, 即载体发生溶解, 芯材直接释放而不需迁移。

5) Peppas-Sahlin 模型

$$\psi_t = k_1 t^m + k_2 t^{2m} + \psi_0 \quad (7)$$

式中: k_1 —— 扩散释放常数; k_2 —— 侵蚀释放常数; m —— 纯 Fick 扩散释放指数。

当 $k_1/k_2 < 1$ 时, 以侵蚀释放机制为主; 当 $k_1/k_2 = 1$ 时, 侵蚀释放机制和扩散释放机制并存; 当 $k_1/k_2 > 1$ 时, 以扩散释放机制为主。