

# 纳米硅酸锂杂化聚合物的制备及防碳化性能研究

薛鹏<sup>1</sup>, 吴士云<sup>2</sup>, 姚增祥<sup>1</sup>, 李晓炜<sup>3</sup>, 秦风<sup>2</sup>, 张猛<sup>3</sup>

(1.上海奇想青晨新材料科技股份有限公司, 上海 201505; 2.中国石化上海石油化工股份有限公司, 上海 200540;

3.中石化炼化工程集团洛阳技术研发中心, 河南 洛阳 471003)

**摘要:** 合成一种纳米硅酸锂杂化聚合物, 并以该纳米硅酸锂杂化聚合物为原料制成防碳化材料 A 组分, 以硅酸盐水泥为 B 组分, 得到了一种双组分防碳化材料。研究了改性纳米硅酸锂在杂化聚合物中的含量对防碳化材料的凝胶时间、固化速度、粘接强度、抗折强度和碳化深度的影响。结果表明: 当纳米硅酸锂含量为 0.8% 时, 防碳化材料的综合性能最优。

**关键词:** 纳米硅酸锂; 杂化聚合物; 混凝土防碳化; 混凝土碳化

**中图分类号:** TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)01-0004-04

## Preparation of Nano-lithium Silicate Hybrid Polymer and Research of Its Anti-carbonization Performance

XUE Peng<sup>1</sup>, WU Shi-yun<sup>2</sup>, YAO Zeng-xiang<sup>1</sup>, LI Xiao-wei<sup>3</sup>, QIN Feng<sup>2</sup>, ZHANG Meng<sup>3</sup>

(1.Shanghai QXQC New Material Technology Co., Ltd., Shanghai 201505, China; 2.SINOPEC Shanghai Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200540, China; 3.SINOPEC Engineering Group Luoyang R&D Center of Technology, Luoyang 471003, Henan, China)

**Abstract:** A nano-lithium silicate hybrid polymer was synthesized and used as component A of two-component anti-carbonization material, and cement was used as component B. The effects of the content of modified nano-lithium silicate in hybrid polymer on the gel time and curing speed, bonding strength, bending strength and carbonization depth of the anti-carbonization materials were studied. The results show that when the content of nano-lithium silicate is 0.8%, the comprehensive performance of the anti-carbonization material is optimal.

**Key words:** nano-lithium silicate; hybrid polymer; concrete anti-carbonization; concrete carbonization

## 0 引言

钢筋混凝土是现代建筑业中应用最为广泛的材料, 自浇筑之日起便开始受到空气中的酸性物质(CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 及酸雨、酸雾)的侵蚀, 导致混凝土的碱度降低, 从而失去对钢筋的保护, 使混凝土产生顺筋开裂而破坏, 我们可以称这种现象为钢筋混凝土的碳化<sup>[1]</sup>。碳化后的混凝土强度需要及时修复, 否则会影响其强度, 引起安全事故。

常见的混凝土防碳化技术是在其表面涂覆一层有

机聚合物涂层, 例如环氧涂层<sup>[2-3]</sup>、聚氨酯涂层或聚脲涂层<sup>[4-5]</sup>。混凝土由于表面具有空隙结构, 且较为疏松, 有机物在其表面的附着往往是一个较大的挑战。其次, 混凝土呈强碱性, 有机聚合物在强碱性条件下容易产生附着力下降, 导致脱壳、脱落等现象。有机聚合物乳液-水泥砂浆混合体系也是混凝土防碳化的一种常用手段<sup>[6-7]</sup>, 通常将聚丙烯酸酯乳胶和硅酸盐水泥混合涂覆在混凝土表面, 但是普通聚丙烯酸乳液和水泥之间的相容性差、界面粘接力较低, 固化后容易产生界面缝隙, 导致防碳化效果不理想。本文通过无皂乳液聚合方法制备了一种纳米硅酸锂杂化聚合物, 并加入助剂形成防碳化材料 A 组分, 复配硅酸盐水泥制成防碳化材料, 应用于混凝土防碳化中, 并研究了纳米硅酸锂含量对防碳化性能的影响。

收稿日期: 2024-04-25

作者简介: 薛鹏(1989—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事水性工业涂料用树脂的合成及应用研究工作。E-mail: xuepengzhu@163.com。

## 1 试验部分

### 1.1 原材料

本研究使用的大部分原料为外部采购的常用工业品,少部分为自制,具体规格见表1。

表1 原材料规格

原料	规格
改性纳米硅酸锂	自制,亲水-亲油的有机改性纳米材料
去离子水	自制
苯乙烯	工业品,利华益
甲基丙烯酸甲酯	工业品,华谊
丙烯酸丁酯	工业品,华谊
丙烯酰胺	工业品,金昊化工
丙烯酸	工业品,华谊
甲基丙烯酸缩水甘油酯	工业品,三菱化学
甲基丙烯酸丁酯	工业品,创盈
过硫酸铵	工业品,爱比西化工
N,N-二甲基乙醇胺	工业品,伊士曼
二丙二醇丁醚	工业品,陶氏化学
消泡剂 BYK-024	工业品,毕克化学
润湿剂 BYK-346	工业品,毕克化学
硅酸盐水泥	工业品,海螺牌 P·C42.5

### 1.2 试验仪器

搅拌机:JB100型,南汇科学仪器厂;数显恒温水浴锅:HH-1型,上海梅香仪器有限公司;蠕动泵:BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司;电子天平:LQ-C5001,上海瑶新电子科技有限公司;搅拌多用机:BDG 750-1,标格达精密仪器(广州)有限公司;四口烧瓶,四氟乙烯搅拌桨,水银温度计,烧杯。

### 1.3 测试基材

C100混凝土块,规格为150 mm×70 mm×20 mm。

### 1.4 防碳化材料的制备

#### 1.4.1 纳米硅酸锂杂化聚合物的合成

在烧杯1中加入苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸丁酯,混合搅拌均匀,备用。在烧杯2中加入过硫酸铵和去离子水混合搅拌均匀,备用。

在四口烧瓶中加入去离子水和改性纳米硅酸锂,水浴加热升温至80℃,开动搅拌,搅拌速度为100 r/min。将烧杯1和烧杯2中的单体和引发剂分别通过蠕动泵,同时滴加到四口烧瓶中,滴加时间为180 min,滴加结束后保温60 min。保温结束后,补加过硫酸铵和去离子水,继续保温60 min,使单体充分反应,降低残余单体的含量。降温至45℃,加入N,N-二甲基乙醇胺调节pH为9~10,搅拌均匀后过滤出料。

制备4种不同改性纳米硅酸锂含量的杂化聚合物,其配方见表2。

表2 不同改性纳米硅酸锂含量的杂化聚合物配方

原料	g			
	杂化 聚合物 1 <sup>#</sup>	杂化 聚合物 2 <sup>#</sup>	杂化 聚合物 3 <sup>#</sup>	杂化 聚合物 4 <sup>#</sup>
去离子水	491	489	487	485
改性纳米硅酸锂	4	6	8	10
苯乙烯	190	190	190	190
丙烯酸丁酯	140	140	140	140
甲基丙烯酸甲酯	45	45	45	45
丙烯酰胺	10	10	10	10
丙烯酸	12	12	12	12
甲基丙烯酸缩水甘油酯	20	20	20	20
甲基丙烯酸丁酯	35	35	35	35
过硫酸铵	2.5	2.5	2.5	2.5
去离子水	40	40	40	40
过硫酸铵	0.5	0.5	0.5	0.5
去离子水	5	5	5	5
氨水	5	5	5	5
合计	1 000	1 000	1 000	1 000

#### 1.4.2 防碳化材料A组分的制备

防碳化材料A组分的制备配方见表3。

表3 防碳化材料A组分的制备配方

原料名称	理论配方量/g
纳米硅酸锂杂化聚合物	820
二丙二醇丁醚	40
BYK-024	2
Tego 4100	3
去离子水	135
合计	1 000

在调漆罐中加入配方量的纳米硅酸锂杂化聚合物,开动搅拌,转速为400 r/min。依次加入助溶剂二丙二醇丁醚、消泡剂BYK-024、润湿剂BYK-346和去离子水,搅拌30 min充分分散均匀,即得到防碳化材料A组分。将杂化聚合物1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>分别制备的防碳化材料A组分编号为防碳化材料A组分1~4。

#### 1.4.3 防碳化材料的制备

将制备的防碳化材料A组分和B组分硅酸盐水泥,按照A组分:B组分质量为2:1混合,搅拌分散均匀,得到纳米硅酸锂杂化聚合物防碳化材料,即可施工。将防碳化材料A组分制备的纳米硅酸锂杂化聚合物防碳化材料编号为防碳化材料1~4。

### 1.5 测试与表征

凝胶时间、粘接强度、抗压强度:测试方法参照 JC/T 984—2011《聚合物水泥防水砂浆》;抗折强度:测试方法参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度试验》;碳化试验:测试方法参照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶时间和固化速度

表 4 中给出了不同防碳化材料的凝胶时间测试结果。可以看出,随着纳米硅酸锂含量的增加,凝胶时间迅速下降,当硅酸锂含量为 1% 时,凝胶时间只有 45 min,这种状态下的可操作时间非常短,不利于施工。纳米硅酸锂含量的增加会降低防碳化材料的凝胶时间,这是由于纳米硅酸锂中的硅酸根离子可以与硅酸盐水泥中的游离钙离子反应生成硅酸钙水合物<sup>[8]</sup>,同时由于锂离子的离子半径较小,活性高,可以催化生成硅酸钙的反应速度,所以纳米硅酸锂含量的增加可以降低防碳化材料的凝胶时间。其反应原理可以用以下方程式表示:  $CaO+H_2O=Ca(OH)_2$ ,  $Li_2SiO_3+Ca(OH)_2=CaSiO_3+2LiOH$ 。

表 4 防碳化材料的凝胶时间(初凝)

项目	防碳化材料			
	1	2	3	4
凝胶时间/min	280	210	135	45

同样的,我们也研究了纳米硅酸锂含量对固化速度的影响。将防碳化材料涂覆在 C100 混凝土块上面,厚度为 3 mm,固化 1 d、7 d 和 28 d,然后测试抗压强度来表征其固化速度,结果见表 5。

表 5 防碳化材料的抗压强度

项目	防碳化材料			
	1	2	3	4
1 d 抗压强度/MPa	1.9	3.4	6.8	8.5
7 d 抗压强度/MPa	24.6	24.9	25.9	27.6
28 d 抗压强度/MPa	31.4	31.6	31.5	31.5

从表 5 可以看出,防碳化材料抗压强度的建立速度与纳米硅酸锂的用量密切相关,尤其对 1 d 固化后抗压强度的影响更为明显。当纳米硅酸锂的含量从 0.4% 增加到 1.0% 时,1 d 抗压强度也迅速从 1.9 MPa 增加至 8.5 MPa,这表明纳米硅酸锂含量对早期的固化速度影响非常大。但 7 d 抗压强度测试表明,纳米硅酸锂含量对固化速度的影响变小,抗压强度从 24.6

MPa 增加至 27.6 MPa,增加幅度减小很多。从 28 d 抗压强度测试可以发现,纳米硅酸锂对完全固化后抗压强度的影响较小,分别为 31.4 MPa、31.6 MPa、31.5 MPa 和 31.5 MPa。

由此表明,纳米硅酸锂含量对防碳化材料的早期固化速度影响较大,尤其对 1 d 抗压强度的建立影响非常明显,但不影响最终固化后的抗压强度。

### 2.2 粘接强度

防碳化材料的粘接强度见表 6。可以看出,纳米硅酸锂含量对粘接强度也有较大的影响,粘接强度随着纳米硅酸锂含量的增加而增加。这是由于纳米硅酸锂具有纳米级的粒径,且锂离子的离子半径小,渗透能力强,可以渗透到基材内部的毛细孔,与基材中未固化的  $Ca(OH)_2$  发生化学反应形成  $CaSiO_3$ ,在基材表面形成密封而坚固的粘接层。

表 6 防碳化材料的粘接强度

项目	防碳化材料			
	1	2	3	4
粘接强度 1/MPa	1.20	1.27	1.62	1.56
粘接强度 2/MPa	1.15	1.21	1.54	1.51
粘接强度 3/MPa	1.12	1.24	1.19	1.65
平均值/MPa	1.16	1.24	1.45	1.57

### 2.3 抗折强度

纳米硅酸锂含量对防碳化材料抗折强度的影响见表 7。可以看出,抗折强度也随着纳米硅酸锂含量的增加而提高。抗折强度与防碳化材料的交联密度有直接关系,交联密度越高,抗折强度越高。在硅酸盐水泥固化过程中,纳米硅酸锂与未反应成硅酸钙的游离钙离子反应生成硅酸钙水合物,使混凝土中的钙离子进一步参与反应,更大幅度地提高混凝土的交联密度,表现为抗折强度的提高。

表 7 防碳化材料的抗折强度(28 d)

项目	防碳化材料			
	1	2	3	4
抗折强度/MPa	7.8	8.2	8.3	8.9

### 2.4 碳化试验

用碳化试验测试防碳化材料的碳化深度是评价防碳化效果的最有效方法。纳米硅酸锂含量对防碳化材料碳化深度的影响见表 8。可以看出,碳化深度随着纳米硅酸锂含量的增加而降低。碳化深度与防碳化材料的交联密度之间也有相关性,交联密度越高,碳化深度越小。

表 8 防碳化材料的防碳化性能

项目	防碳化材料			
	1	2	3	4
碳化深度/mm	1.3	0.6	0.4	0.3

关于防碳化的机理我们认为：制备的纳米硅酸锂杂化聚合物与硅酸盐水泥复合固化后，聚合物可以形成有机的连续相膜，与无机的硅酸盐水泥形成互传网络的结构，大幅度提高了混凝土的致密性，并可以有效地防止酸性介质对混凝土的侵蚀；纳米硅酸锂于硅酸盐水泥中与游离钙离子进一步参与反应生成硅酸钙水合物，提高混凝土的交联密度，产生的结果就是碳化深度的减小。

### 2.5 在混凝土防碳化中的应用

在综合凝胶时间和固化速度、粘接强度、抗折强度和碳化深度的参数，选取纳米硅酸锂含量为 0.8% 的防碳化材料应用在某石化公司硫磺沉淀池的防碳化修复中，效果见图 1。



图 1 混凝土防碳化修复效果

混凝土碳化情况：某石化项目的硫磺沉淀池，混凝土经过硫磺及空气中酸性物质的长期高温侵蚀，破坏较为严重。

基材处理：对已经损坏的混凝土、钢筋用贴刷清扫干净，刷涂一道水性转锈底漆，产品牌号为 S-308。干燥 24 h 后刷涂一道改性丙烯酸界面剂，产品牌号为 S-7518。

防碳化修复：将防碳化材料 A、B 组分混合均匀，用批刀批涂修复，并养护 24 h。

以上配套方案经过 4 年的使用后，没有产生脱落、开裂和碳化，防碳化效果优异。

### 3 结语

本文合成了一种纳米硅酸锂杂化聚合物，并以该纳米硅酸锂杂化聚合物为原料制成防碳化材料 A 组

分；以硅酸盐水泥为 B 组分，得到了一种双组分防碳化材料。研究了纳米硅酸锂含量对凝胶时间和固化速度、粘接强度、抗折强度和碳化深度的影响。研究表明：当纳米硅酸锂含量为 0.8% 时，凝胶时间为 135 min 且早期的抗压强度较高，粘接强度为 1.45 MPa，抗折强度为 8.3 MPa，碳化深度为 0.3 mm，具有最佳的综合性能。

### 参考文献：

- [1] 李建清,王秘学,杨光.水工混凝土防碳化处理方法及施工工艺[J].人民长江,2011(12):50-52.
- [2] 张文渊.用 H52-S4 环氧厚浆涂料进行桥梁混凝土防碳化处理[J].腐蚀与防护,2023(3):126-127.
- [3] 何贤锋.HZ902 环氧厚浆涂料在梁垛河闸混凝土防碳化中的应用[J].水利建设与管理,2008(4):63-64.
- [4] 徐铭,陈昌仁,陈妍.三河闸闸墩防护中的聚脲材料研究与应用[J].中国水利,2020(16):30-33.
- [5] 中华人民共和国住房和城乡建设部.JC/T 2435—2018 单组分聚脲防水涂料[S].
- [6] 李大亮,王珊,徐雪峰,等.NKY 改性树脂乳液合成及其在水工结构防碳化中的应用[J].新型建筑材料,2013(60):70-71.
- [7] 熊爱华.丙乳砂浆防碳化修复技术在坝体廊道除险加固中的应用[J].中国水能及电气化,2021(6):20-22.
- [8] 段峰涛,王雪敏.渗透-阻隔复合型混凝土防护材料的研发与应用[J].科技与创新,2023(8):58-61.

(上接第 3 页)

- [3] 周杰,成亚君.薄膜前处理技术在汽车涂装中的应用[J].涂料工业,2021,51(12):5-8.
- [4] 龙庆,郑福斌,李业红,等.汽车涂装铬盐前处理的关键工艺参数优化[J].电镀与涂饰,2021,40(22):6-13.
- [5] 曹军,杨海毅,叶紫平.新一代超高泳透力电泳涂料的应用性能研究[J].涂料工业,2020,50(10):5-13.
- [6] 曹治,贾帅锋,李琦.浅谈涂装前处理车身印痕的管理方法[J].上海涂料,2022,60(2):4-8.
- [7] 张健,叶超,李佳兴,等.硅烷薄膜前处理在汽车涂装线应用中的问题分析[J].现代涂料与涂装,2020,23(3):3-7.
- [8] 李广强,周传华,周圆,等.前处理无磷化的发展趋势[J].现代涂料与涂装,2021,36(3):31-32.
- [9] 董如何,肖必华,方永水.正交试验设计的理论分析方法及应用[J].安徽建筑工业学院学报(自然科学版),2004,12(6):4-13.
- [10] 关荣森.薄膜前处理条件下不同基材电泳膜厚的差异性表现研究[J].中国设备工程,2020(S02):3-7.