

DOI:10.19479/j.2095-719x.2403186

微胶囊型钢筋阻锈剂的热稳定性与阻锈性研究

董德宇,徐 晴,王睿智,余海燕
(天津城建大学 材料科学与工程学院,天津 300384)

摘要:采用阻锈剂是钢筋混凝土结构阻止钢筋锈蚀的有效方式,而阻锈剂微胶囊化克服了传统阻锈剂易流失、毒性大、阻锈效能较低等缺点,提高其在混凝土中的稳定性并延缓释放,可以显著改善钢筋混凝土的耐久性.采用溶剂蒸发法和喷雾干燥法制备出一种具有氯离子和氢氧根离子共同响应效果的双层壁结构微胶囊,利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、热重分析仪(TGA)和电化学测试对微胶囊的形貌、物相、热稳定性和阻锈性能进行了分析.研究表明:制备的单、双层壁微胶囊形貌良好,具有理想的核-壳结构和良好的热稳定性,芯材含量分别为53.2%、38.6%.通过模拟混凝土孔隙溶液的电化学测试,单层壁微胶囊在24 h内将芯材全部释放,双层壁微胶囊将时间延长到了80 d,具有更好的阻锈效果.

关键词:微胶囊;钢筋阻锈;双壁结构;动态电位

中图分类号:TU528.042

文献标志码:A

文章编号:2095-719X(2024)03-0186-07

Study on Thermal Stability and Corrosion Resistance of Microencapsulated Corrosion Inhibitors for Reinforcement Steel

DONG Deyu, XU Qing, WANG Ruizhi, YU Haiyan

(School of Materials Science and Engineering, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: The use of corrosion inhibitors is an effective way to stop the corrosion of reinforced concrete structures. The microencapsulation of corrosion inhibitors overcomes the shortcomings of the traditional corrosion inhibitors, such as easy loss, high toxicity and low corrosion-inhibiting efficiency, improves the stability of corrosion inhibitors in concrete, and delays their release. It also significantly improves the durability of reinforced concrete. In this paper, double-layered microcapsules with the co-responsive effect of chloride and hydroxide ions were prepared by solvent evaporation and spray drying method. The morphology, physical phase, thermal stability, and corrosion-inhibiting properties of the microcapsules were analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and electrochemical tests. The results show that the prepared single-layered microcapsules and double-layered microcapsules have good morphology, ideal core-shell structure, and good thermal stability, with 53.2% and 38.6% of core material content respectively. Through the electrochemical test of simulated concrete pore solution, the single-layered microcapsules released all the core material within 24 hours, and the double-layered microcapsules extended the time to 80 days with a better corrosion-inhibiting effect.

Key words: microcapsule; corrosion inhibitors for reinforcement steel; double-layer structure; dynamic potential

随着我国沿海地区经济的高速发展,各种海底隧道、沿海大桥等处于建设和运营中,由于海水中的氯离子可以通过离子扩散和毛细引力渗透到钢筋表面,混凝土结构长期受到氯盐的侵蚀作用^[1],当氯离子的浓度达到阈值时,钢筋钝化膜被破坏,钢筋发生锈蚀,引起钢筋混凝土结构的破坏,其降低了其耐久性^[2-3].这些饱受氯盐环境侵蚀危害着重大基础设施结构的耐久性问题一直是我国政府及科研人员高度关注的热点.

目前,钢筋阻锈剂是应用最广泛且十分经济有效的阻锈外加剂^[4-5].但是钢筋阻锈剂自身的缺点比较明显,主要是本身毒性较大,对周围环境的危害较为严重,并且容易流失,存在过早失效的问题.例如,大量的实验证明单氟磷酸钠极易溶于水,在混凝土结构中通过溶解-沉淀,生成磷酸盐,大量的磷酸盐离子可以作为钢筋腐蚀的抑制剂,将钢筋表面的阳极活化区变为钝化区,抑制钢筋的腐蚀进程^[6-7].单氟磷酸钠作为

收稿日期:2022-11-30;修订日期:2023-03-10

作者简介:董德宇(1992—),男,河北沧州人,天津城建大学硕士生.

内掺型阻锈剂使用时有着非常显著的阻锈效果^[8],但是单氟磷酸钠会和新拌水泥浆体中的 Ca^{2+} 反应生成氟化钙和磷酸钙,使大量的单氟磷酸钠被提前消耗,导致阻锈能效比较低。

微胶囊是一种具有核-壳结构的以聚合物为壁材包覆所需芯材的小颗粒,可以保护芯材的完整性并实现智能释放,降低芯材有毒有害的负面影响^[9-10]。目前,有关应用于自修复混凝土的氯离子响应型微胶囊,其响应机制是壁材遇到 Cl^- 生成更难溶的沉淀或可溶性络合物,这一化学反应过程使得壁材发生破坏。邢峰等^[11]以聚羧酸银为壁材制备氯离子响应微胶囊,当遇到 Cl^- 时,生成 AgCl 沉淀,羧基变成电离态,溶在水中,进而微胶囊破裂。将阻锈剂微胶囊化既为钢筋锈蚀提供了应对措施,又解决了传统阻锈剂存在的问题。

针对氯盐侵蚀这一问题,大多研究表明,氯离子触发微胶囊遇到 Cl^- 即刻触发,存在钢筋未达到锈蚀条件时芯材损失的问题。本文结合触发型微胶囊的优缺点,针对芯材的释放速度问题做出改进,通过溶剂蒸发法和喷雾干燥法来制备 PVA-PMMA-单氟磷酸钠的双壁结构微胶囊,着重考察了微胶囊的形貌、物相结构、热稳定性和阻锈性能。

1 实验

1.1 实验原料

本实验中为减少杂质的引入,所用化学试剂均为化学分析纯,表 1 为试验过程中所使用的主要化学试剂。

表 1 试验所用化学试剂

试剂名称	规格	试剂供应商
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	AR	上海笛柏
聚乙烯醇(PVA)	AR	上海笛柏
二氯甲烷(DCM)	AR	天正
氯化亚铜(CuCl)	AR	津科
单氟磷酸钠($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)	AR	天津百奥泰有限公司
氯化钠(NaCl)	AR	天津百奥泰有限公司
氢氧化钠(NaOH)	AR	天津百奥泰有限公司
无水乙醇	AR	天津市科威有限公司
硝酸银标准滴定溶液	AR	天津市科威有限公司
酚酞指示剂	AR	天津市科威有限公司
苯乙烯马来酸酐	AR	天津三江赛瑞达商贸有限公司

1.2 微胶囊的制备

微胶囊制备方法参考文献^[12],其工艺流程如图 1 所示。

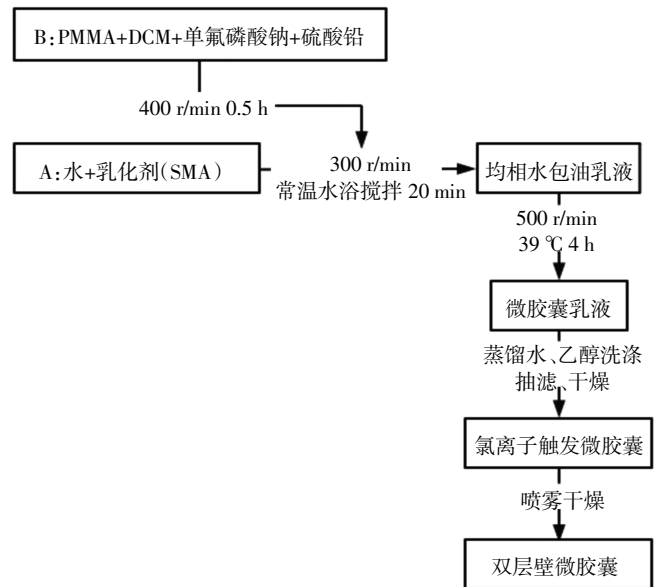


图 1 双层壁微胶囊的制备工艺流程

2 结果与分析

2.1 单层壁微胶囊的性能研究

2.1.1 单层壁微胶囊的制备

采用溶剂蒸发法制备单层壁微胶囊,其中芯材为单氟磷酸钠,壁材为 PMMA,按照表 2 的配比制备单层壁微胶囊。先观察微胶囊样品状态,再通过光学显微镜、超景深显微镜、扫描电子显微镜测试并对微胶囊的形貌进行分析,如图 2-4 所示。

表 2 单层壁微胶囊配合比

试样名称	温度/ $^{\circ}\text{C}$	乳化剂 SMA/g	单氟磷酸钠/g	聚甲基丙烯酸甲酯/g	改性材料 PbSO_4/g
单层壁微胶囊	40.0	1.5	1.5	1.0	0.1

由图 2 可见,单层壁微胶囊为颗粒均匀的白色粉末状,相互没有黏连。从图 3 可以看出,制备的单层壁微胶囊具有微球结构,且球形规则,粒径大小适中,分散性好。由图 4 可见,制备的单层壁微胶囊形状规则且表面光滑,对芯材实现了完整的包覆,囊壁没有出现破损的情况,粒径约为 $10\ \mu\text{m}$ 。

2.1.2 单层壁微胶囊的物相分析

图 5 为单层壁微胶囊样品、硫酸铅和单氟磷酸钠粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出,硫酸铅和单氟磷酸钠粉末的 XRD 图谱中的衍射峰均与其标准卡片一一对应。单层壁微胶囊的衍射峰显示中包含了硫酸铅和单氟磷酸钠两种物质,由于单氟磷酸钠本身易溶于水,没有被包裹在微胶囊内部的单氟磷酸钠粉末会在制备微胶囊的后处理过程中被全部洗涤干净。因此,



图2 单层壁微胶囊样品状态

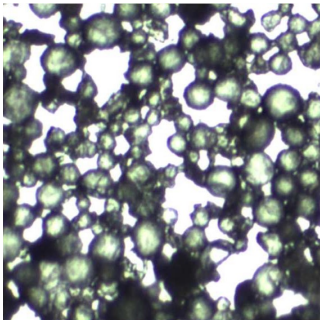


图3 单层壁微胶囊光学显微镜

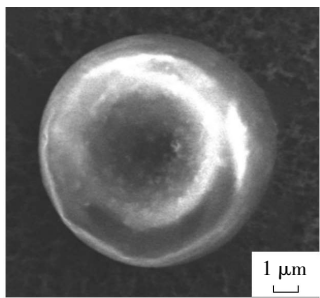


图4 单层壁微胶囊 SEM 图

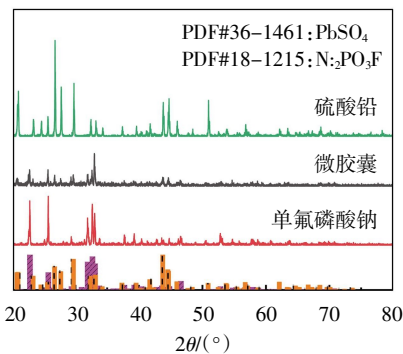


图5 单层壁微胶囊的 XRD 图

这也证明了制备的单层壁微胶囊具有完整的核-壳结构,对单氟磷酸钠粉末实现了很好的包覆效果.

2.1.3 单层壁微胶囊的热稳定性分析

本小节实验使用热重分析仪来分析单层壁微胶囊的热稳定性.图6为单层壁微胶囊样品与微胶囊囊壁材料(PMMA)的TG曲线.

从图6中TG曲线可以看出,微胶囊的初始分解温度约为280℃,但是微胶囊在之前已经出现部分质量损失,这主要是由于微胶囊内含有的少部分水分及反应残留的乳化剂的蒸发造成的.壁材在450℃后完全分解,没有残留物质.加热到500℃后,微胶囊的残余质量约为62%,残余的物质由单氟磷酸钠和硫酸铅组成,这是因为单氟磷酸钠和硫酸铅的热稳定性都非常好,两者完全分解的温度都在1200℃以上.

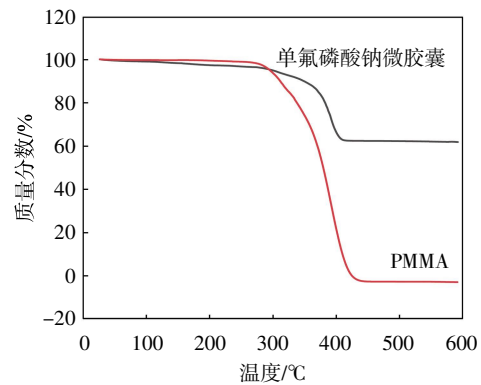


图6 壁材与单层壁微胶囊的 TG 曲线

2.1.4 单层壁微胶囊的芯材包覆量计算

考虑到单层壁微胶囊中各组分只有芯材易溶于水,其余组分均不溶于水,所以采用称重法来计算单层壁微胶囊芯材的含量.取一定量的单层壁微胶囊样品称重并磨碎,将研磨过的微胶囊倒入水溶液中静置0.5h,浸泡过后的微胶囊干燥称重,称量结果保留小数点后三位,试验进行三组取平均值来计算单氟磷酸钠的包覆量,试验所得的数据如图7所示.

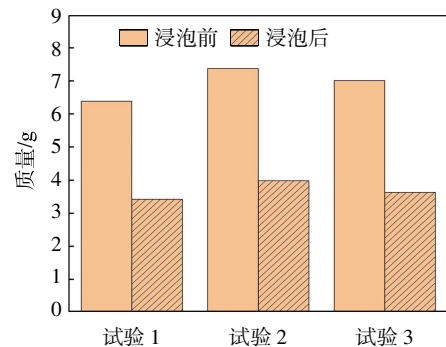


图7 单层壁微胶囊浸泡前后的质量变化

由图7可知,三组试验得出的芯材含量结果是相近的,通过计算分别为53.7%、54.1%和51.9%,取其平均值得出单层壁微胶囊囊芯质量分数约为53.2%.结合章节3.1.3热稳定性分析,芯材和硫酸铅的质量分数分别为53.2%、8.8%,满足对微胶囊型钢筋阻锈剂基本的设计要求.

2.1.5 单层壁微胶囊的作用机理

图8为单层壁微胶囊的作用机理,从图8中可知,单层壁微胶囊在遇到Cl⁻时,会迅速做出响应,壁材上的改性物质PbSO₄与Cl⁻发生配位反应,生成溶于水的PbCl₄²⁻,使得单层壁微胶囊在低浓度氯离子的环境中发生破坏,导致芯材释放过快。

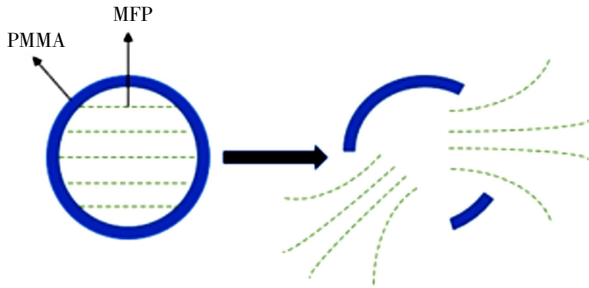


图8 单层壁微胶囊的作用机理

2.2 双层壁微胶囊的性能研究

2.2.1 双层壁微胶囊的制备

双层壁微胶囊的制备采用喷雾干燥成膜的方式将外壁材PVA溶液包覆在单层壁微胶囊外表面,其阻锈的具体效果从微胶囊的样品状态出发,并通过扫描电镜、超景深显微镜等对微胶囊的形貌进行分析。图9为双层壁微胶囊样品状态,图10为双层壁微胶囊超景深显微镜。从中可以看出,双层壁微胶囊粉末颗粒均匀,没有黏连,球形规则。图11为未损坏双层壁微胶囊SEM图像。图12为双层微胶囊碾碎后SEM图像,从中可以看出,制备的双层壁微胶囊没有呈现出光滑的圆球状,因为实验喷雾干燥工艺不足,导致包覆的厚度不够均匀,碾碎后的双层壁微胶囊明显呈双层壁材结构,其各层囊壁的厚度都在0.5 μm左右。外层囊壁PVA薄膜能够提供一定的环向力,提高微胶囊的稳定性,同时该囊壁具备较好的抗溶解性和防水性能,当微胶囊掺入混凝土中时,外层壁材能够保持稳定性和完整性,保证微胶囊在基体内部稳定存在。因此,通过对微胶囊形貌的观察,可以进一步推断其基本满足微胶囊功能设计的要求。

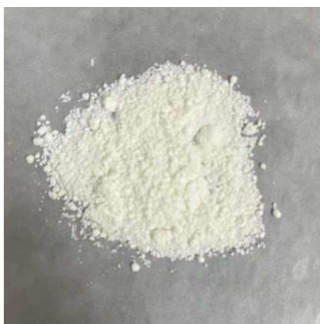


图9 双层壁微胶囊样品状态

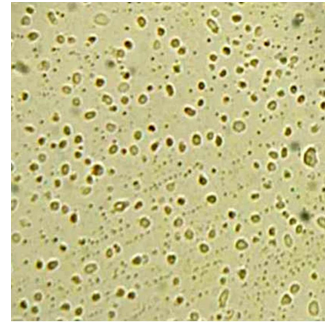


图10 双层壁微胶囊超景深显微镜像

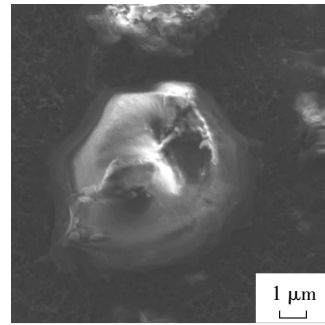


图11 双层壁微胶囊SEM图

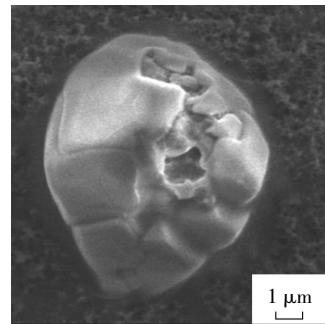


图12 双层壁微胶囊碾碎后SEM图

2.2.2 双层壁微胶囊的热稳定性分析

图13为双层壁微胶囊样品与微胶囊囊壁材料(PMMA、PVA)的TG曲线。从图中可以看出,内层壁材PMMA从280℃开始发生分解,加热到450℃后完全分解,外层壁材PVA从230℃开始发生分解,加热到520℃后完全分解。双层壁微胶囊的初始分解温度约为260℃,这主要是微胶囊外层壁含有少量的水分蒸发造成的。加热到450℃后,微胶囊的残余质量约为45%。通过热重分析得出,双层壁微胶囊有着优异的热稳定性,结合章节3.1.3热稳定性分析,单氟磷酸钠和硫酸铅质量约为45%,可以推算出双层壁微胶囊中芯材单氟磷酸钠的质量分数约为38.6%,满足对微胶囊型钢筋阻锈剂基本的设计要求。

2.2.3 双层壁微胶囊的作用机理

图14为双层壁微胶囊的作用机理。从图14可

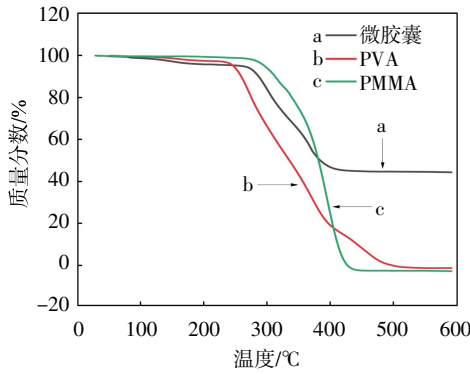


图13 壁材与双层壁微胶囊的TG曲线

知,在含有氯离子的碱性环境中,双层壁微胶囊外壁材料首先会受到碱性溶液的影响,随着时间的延长而发生破坏,内囊壁逐渐暴露在氯离子环境中,然后才开始发生化学反应,进而导致内壁破损,芯材得到缓慢释放.由此说明,双层壁微胶囊改善了其在混凝土中过早触发的情况,延长了微胶囊型钢筋阻锈剂的使用寿命.

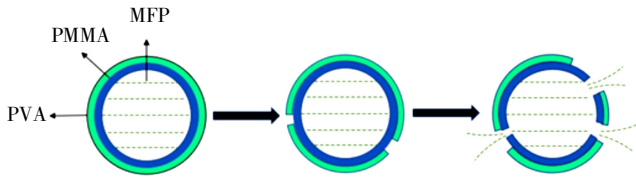


图14 双层壁微胶囊的作用机理

3 微胶囊在模拟海工混凝土孔隙溶液中的阻锈效果研究

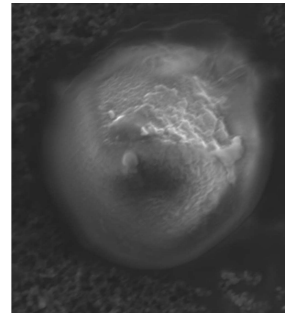
海工混凝土离不开海水的侵蚀,而海水本质上是一种复杂的电解质溶液,由于海水的组成多样性和不稳定性,为方便实验检测,本文实验用饱和的Ca(OH)₂溶液与3.5 wt%的NaCl溶液配制的混合溶液来模拟海工混凝土孔隙环境,并将溶液初始pH值控制在12~13之间,模拟溶液中微胶囊的掺入情况如表3所示.

表3 模拟溶液中微胶囊掺入情况

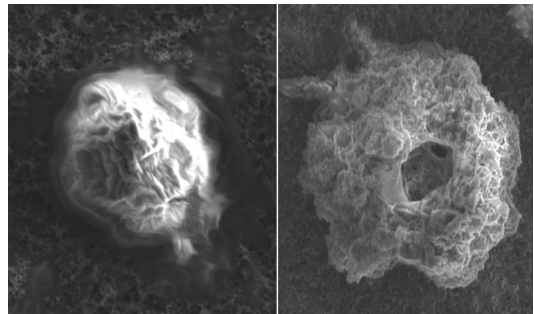
编号	微胶囊种类	掺入量/(g·L ⁻¹)
M	—	0
M1	单层壁微胶囊	20
M2	单氟磷酸钠粉末	20
M3	双层壁微胶囊	10
M4	双层壁微胶囊	20
M5	双层壁微胶囊	30

3.1 双层壁微胶囊浸泡在模拟海工混凝土孔隙溶液中不同时间的微观分析

将双层壁微胶囊浸泡在模拟海工混凝土孔隙溶液中7,28,80 d,然后利用扫描电子显微镜进行微观分析.图15为双层壁微胶囊浸泡不同时间的SEM,从图15可以看出,浸泡7 d时,外层壁开始发生溶解;浸泡28 d时,外层壁大面积发生溶解破坏;浸泡80 d时,外层壁基本完全溶解,内层壁暴露于腐蚀溶液后,发生化学反应,逐渐出现空洞,进而释放芯材.



(a) 微胶囊浸泡7 d



(b) 微胶囊浸泡28 d

(c) 微胶囊浸泡80 d

图15 双层壁微胶囊浸泡不同时间的SEM图

3.2 不同壁材微胶囊浸泡不同时间的动电位曲线分析

以微胶囊芯材质量为基准,分别将不同壁材的微胶囊与芯材等量的单氟磷酸钠粉末加入到模拟溶液中,其不同时间的动电位曲线如图16所示.

由图16可知:在整个试验周期中,空白组的钢筋腐蚀电位一直处在最低的位置,说明不同壁材微胶囊和单氟磷酸钠粉末的掺入均可以起到延缓钢筋锈蚀的作用.M1和M2的腐蚀电位几乎一致,这是因为单层壁微胶囊的改性材料硫酸铅与氯离子很快发生络合反应生成可溶性的[PbCl₄]²⁻¹³,使囊壁出现孔洞破裂以释放芯材.单层壁微胶囊对氯离子的响应过于灵敏,可以在一天内就将囊芯全部释放到溶液中.在第7天和第20天,M1和M2两个实验组的腐蚀电位要高于M4实验组,这是因为M1和M2两个实验组的单氟磷酸钠粉末未快速溶解在环境中,在模拟溶液中电离

生成的 PO_3F^{2-} 与溶液中的 Ca^{2+} 接触后,生成氟化钙和氟磷酸钙沉淀覆盖在钢筋表面^[4],使得钢筋表面的腐蚀进程受到抑制.但是在浸泡中后期,M4实验组的钢筋腐蚀电位高于M1和M2两个实验组,这可能是因为前期M1和M2两个实验组将溶液中的 Ca^{2+} 完全消耗,后面溶液中没有足够的 Ca^{2+} 来继续形成磷酸钙铁沉淀膜保护钢筋.随着浸泡时间的增长,钢筋表面的钝化膜逐渐开始发生破坏,难以保持稳定,而双层壁微胶囊可以在中后期继续慢慢缓释单氟磷酸钠粉末在溶液中生成保护膜,提高了中后期溶液中钢筋的耐腐蚀能力.整体来看,M4实验组在溶液中的阻锈效果

要好于M1和M2两个实验组.

3.3 加入不同量微胶囊浸泡不同时间的动电位曲线分析

在模拟海工混凝土孔隙溶液中加入不同量的双层壁微胶囊,其浸泡不同时间的动电位曲线如图17所示.

由图17可知:在整个试验周期中,空白组的钢筋腐蚀电位一直处在最低的位置,说明微胶囊的加入起到了对钢筋的保护作用.在模拟溶液中,微胶囊的添加量越大,相应的腐蚀电位也越高,对钢筋锈蚀的抑制效果越明显,在第20d和第40d,M4和M5两个实

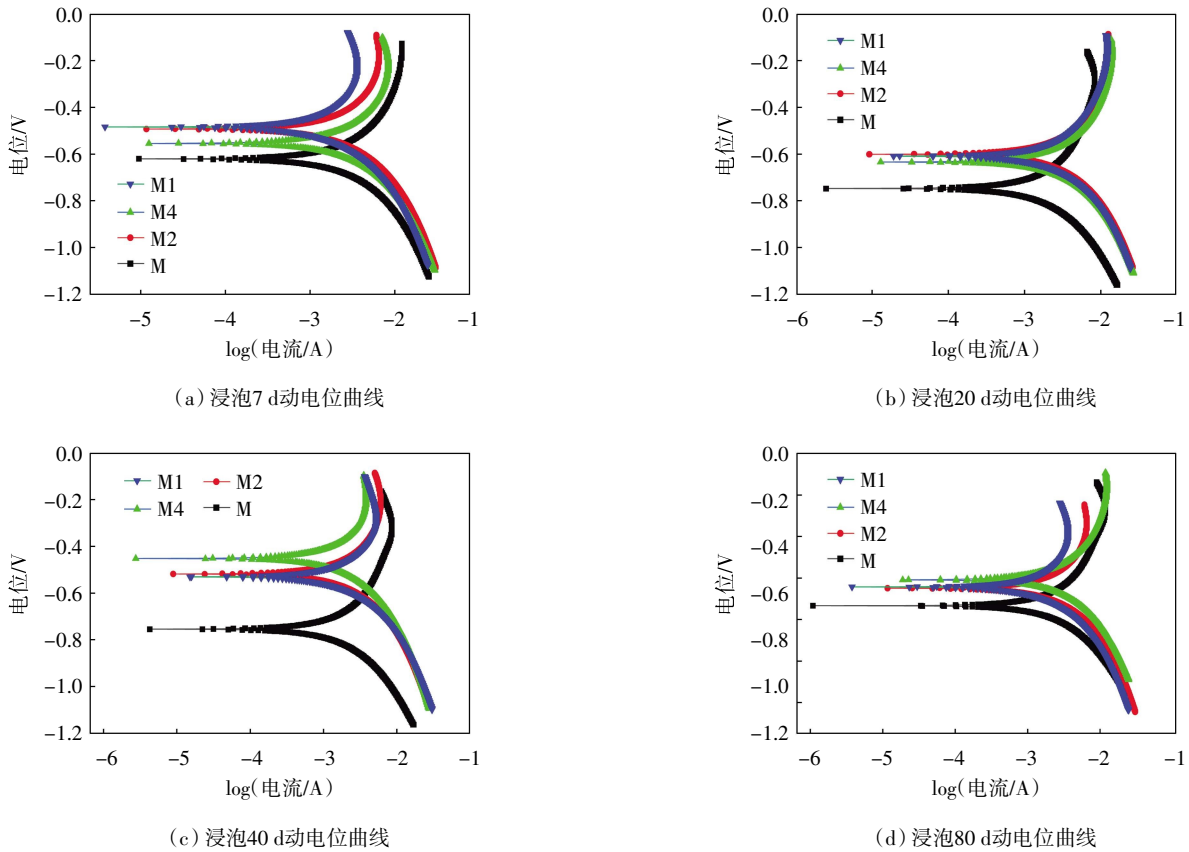
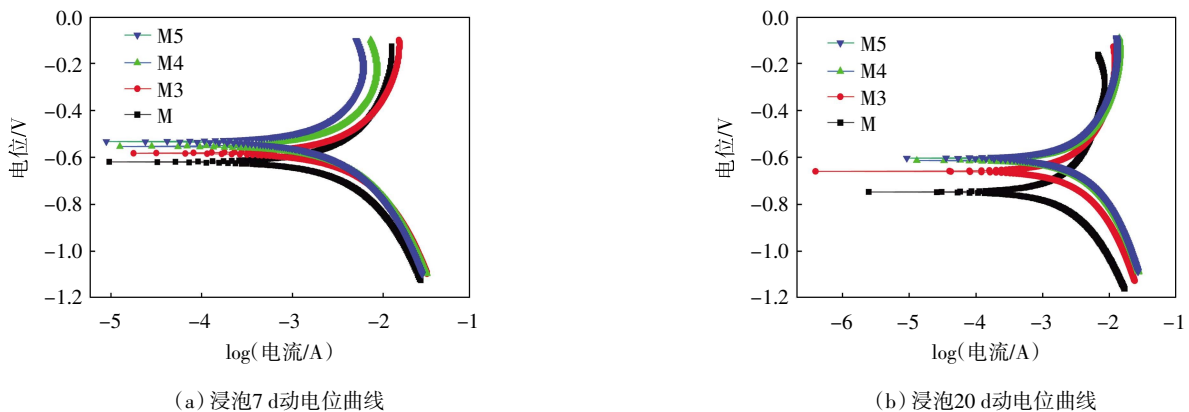


图16 不同壁材微胶囊和等量单氟磷酸钠粉末浸泡不同时间的动电位曲线



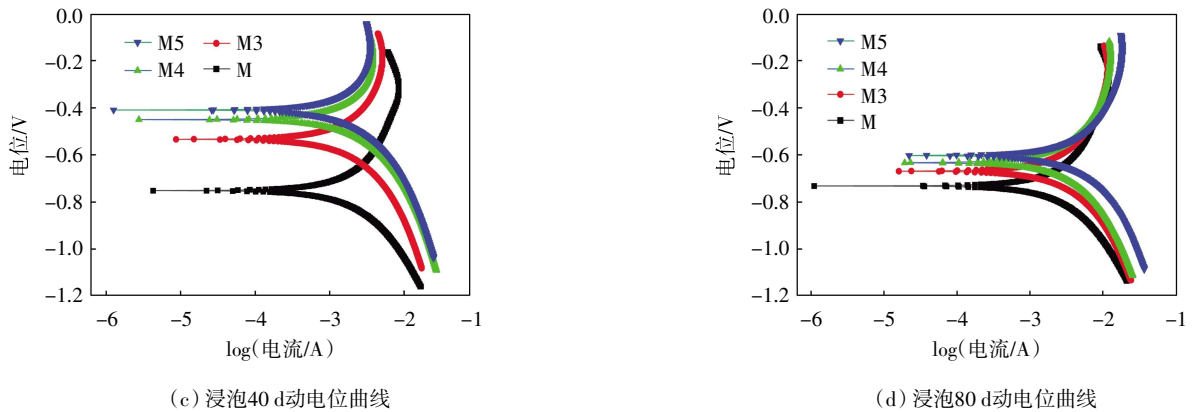


图 17 加入不同量微胶囊浸泡不同时间的动电位曲线

验组的钢筋腐蚀电位相差不大,而 M3 实验组的腐蚀电位明显低于另外两组,说明在微胶囊添加量较低时,能起到的阻锈效果较为有限。

4 结论

(1)单层壁微胶囊具有完整的核-壳结构,呈表面光滑的球状,分散性好,粒径约为 $10\ \mu\text{m}$,芯材含量为 53.2%。在低于 $280\ ^\circ\text{C}$ 时,具有良好的热稳定性。

(2)双层壁微胶囊的形貌良好,粒径均匀,PVA 壁材成功的包覆了单层壁微胶囊,芯材的含量约为 38.6%。双层壁微胶囊在低于 $260\ ^\circ\text{C}$ 时,具有良好的热稳定性,改善了其在混凝土中过早触发的情况,延长了微胶囊型钢筋阻锈剂的使用寿命。

(3)在模拟混凝土孔隙溶液的阻锈性能测试中,单层壁微胶囊在 24 h 内将芯材全部释放,其阻锈效果与直接添加单氟磷酸钠粉末差别不大;双层壁微胶囊在整个试验周期中都具有着较高的腐蚀电位,芯材全部释放的时间延长到 80 d,具有更好的阻锈效果;适量增加双层壁微胶囊的掺量可以进一步提升钢筋的腐蚀电位,增强电荷转移电阻,让钢筋的腐蚀反应更难进行。

参考文献:

- [1] 李永强,巴明芳,柳俊哲,等. 干湿循环作用下水泥基复合材料抗氯离子侵蚀性能及其微观结构变化[J]. 复合材料学报,2017,34(12): 2856-2865.
- [2] 殷梦缙,尹世平,王波. 氯盐环境下纤维编织网增强混凝土拉伸性能[J]. 复合材料学报,2018,35(2): 433-440.
- [3] LIU R,JIANG L H,HUANG G H,et al. The effect of carbonate and sulfate ions on chloride threshold level of reinforcement corrosion in mortar with/without fly ash[J]. Construction and Building Materials,2016,113: 90-95.
- [4] 宋子健,蔡焕春,刘永琦,等. 触发型微胶囊钢筋阻锈剂的制备及性能研究综述[J]. 混凝土与水泥制品,2020(2): 10-13.
- [5] WANG H,ZHANG A,ZHANG L,et al. Study on the influence of compound rust inhibitor on corrosion of steel bars in chloride concrete by electrical parameters[J]. Construction and Building Materials,2020,262:233-328.
- [6] YOHAI L,VAEQUEE M,VBLCARCE M B. Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloriderich environments[J]. Electrochimica Acta,2013,102:22-29.
- [7] BASTIDAS D M,CRIADO M,FAJARDO S,et al. Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides[J]. Cement and Concrete Composites,2015,61:365-371.
- [8] SHI J J,SUN W. Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars[J]. Cement and Concrete Composites,2014,45:166-175.
- [9] YOW H N,ROUTH A F. Formation of liquid core-polymer shell microcapsules[J]. Soft Matter,2006,2: 940-949.
- [10] 罗永平. 自修复微胶囊的合成与应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [11] 邢峰,管毓杰,朱光明,等. 一种化学触发微胶囊及其制备方法:中国,CN103962073B[P]. 2016-04-20.
- [12] 王睿智. 微胶囊型钢筋阻锈剂的制备及其应用研究[D]. 天津:天津城建大学,2022.
- [13] 何永兴,朱光明,郭治平,等. 溶剂蒸发法制备氯离子触发型微胶囊[J]. 功能材料,2015,46(2): 2144-2147.
- [14] 管毓杰. 用于自修复混凝土 $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}$ 触发微胶囊的制备与表征[D]. 深圳:深圳大学,2015.