

聚羧酸减水剂改性金属油罐全寿命防腐材料抗老化及微观结构研究

费逸伟,徐文迪,孙世安,墙奕吉

(空军勤务学院,江苏 徐州 221000)

摘 要:通过添加比例不同的聚羧酸减水剂用于改性金属油罐全寿命防腐材料,然后对涂覆样板分别进行常温养护和紫外老化实验并测试其物理性能,最后采用扫描电镜分析了材料试样内部结构的微观形貌,发现样板表面气泡减少,物理性能得到不同程度的改善,而且添加量为 1.0% 的聚羧酸减水剂对金属油罐全寿命防腐材料的减水效果最优且对防腐材料内部结构的改善也比较明显。

关键词:金属油罐;全寿命防腐材料;聚羧酸减水剂;紫外老化;微观结构

中图分类号:TU525;TQ177.6

文献标志码:A

我国储油罐 90% 以上为金属油罐,其设计使用寿命约为 30 年,而目前用于金属油罐腐蚀防护最有效的措施是涂覆防腐漆,然而其防腐周期与金属油罐设计寿命有很大差距,在油罐整个寿命周期内,一般要进行数十次涂料防腐施工,需消耗大量人力与财力^[1]。为此,作者所在的课题组开发研制了金属油罐全寿命防腐材料,其组成主要由无机胶凝材料、有机聚合材料、助剂、颜填料等组成^[2],兼具了无机材料强度高、耐久性和耐水性好与有机材料耐冲击、柔韧性和抗渗性好等优点,具有“一次涂覆,全程防腐”的优异特性。

聚羧酸减水剂添加剂是由带羧酸盐基、磺酸基等侧链基团的烯类单体,按一定比例混合共聚而成的高效减水剂^[3-4],分子结构的主链上连接有多个活性基团,支链上连接有聚醚链,独特的梳状结构赋予了其良好的分散作用,能改善无机复合材料在原材料制备时的流动性和抗开裂性,还能大幅度降低实验用水量^[5-6]。我们将聚羧酸减水剂添加到金属油罐全寿命防腐材料中,探究该材料的抗紫外老化性能以及内部结构改善效果,为其在防腐领域的应用提供实验依据。

1 实验准备

1.1 实验材料

NE-1 型无机胶凝材料(一种硅酸盐水泥),徐州中联水泥有限公司,其性能指标如表 1 所示。

表 1 NE-1 型无机胶凝材料性能指标

品 种	细度/ ($m^2 \cdot kg^{-1}$)	凝结时间		抗压强度			抗折强度			安定性沸煮法
		初凝	终凝	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d	
NE-1 型无机胶凝材料	340	45 min	390 min	—	27	52.5	—	5	7	合格

聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液,南昌华特化工有限公司,固含量 54.0%~56.0%,粒径 0.2~0.4 μm ,最低成膜温度 0 $^{\circ}C$,玻璃化温度 -12 $^{\circ}C$,粒度 500~4 000 $mPa \cdot s$;聚羧酸减水剂,南京卓雨建材有限公司。其性能指标如表 1 所示。

收稿日期:2015-01-05;修回日期:2015-06-12.

基金项目:空军后勤部项目(CKJ10J041)

第 1 作者简介:费逸伟(1961—),男,江苏无锡人,空军勤务学院教授,博士生导师,主要研究方向为航空油料工程与军用功能新材料技术,E-mail:yiweifei50@163.com.

通信作者:徐文迪(1990—),男,硕士研究生,主要研究方向为军用功能新材料技术,E-mail:244415622@qq.com.

表2 聚羧酸减水剂的性能指标

产品名称	密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	减水率/%	坍落度保留值 mm/h
聚羧酸减水剂	1.05 ± 0.01	30~45	≥ 160

消泡剂,磷酸三丁酯($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_3$)₃PO,分子量 266.32,无色液体,微溶于水,能与多种有机试剂混合,密度(20℃)0.974~0.980 g/cm³.

1.2 实验器材

D25-F 型电动搅拌机,杭州仪表电机厂;MD800-1 型电子天平,杭州仪表电机厂;HBY-30 型 CA 砂浆养护箱,上海乐远实验仪器公司;LUV-1 型紫外光老化试验箱,上海现代环境工程技术有限公司;扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;马口铁板(150×70 mm,120×50 mm),自制.

1.3 实验方法

1.3.1 常温养护实验

将制得的样品浆体涂覆至打磨光滑的马口铁板上编号为(A1-1~A7-1),在 HBY-30 型 CA 砂浆养护箱内养护,温度 20℃,湿度为 50%,养护时间为 7 d.

1.3.2 紫外老化实验

按照 GB/T 16422.3-1997 标准,将待老化样板编号为(A1-2~A7-2)放置在紫外线老化试验箱的实验架上进行加速老化.实验条件:光源 3×36 W 荧光紫外灯,发射峰特征波长 275 nm;老化箱内温度(45±5)℃;光源-样板距离 40 cm;在紫外老化条件下放置 28 d.

1.3.3 微观机理实验方法

1.3.3.1 试样的制备

切取不同配比实验样板的试件中心部分,将其制成 1 mm 小块,依次编号放在 100 ml 干净的广口瓶内,用丙酮浸泡终止水化.实验前将样品移至培养皿内,放在真空干燥箱内干燥.

1.3.3.2 扫描电镜(SEM)观察

将待测样板上喷镀导电层铂 Pt,然后在扫描电子显微镜上观察试样断面的内部结构微观形貌.

1.3.4 附着力试验

参照 GB/T1720-79(89)《漆膜附着力测定法》,将成型并养护一定龄期的试件在附着力测定仪上进行附着力测试,并按规定进行评级.

1.3.5 抗冲击性试验

参照 GB/T1732-93《漆膜耐冲击性测定法》,将成型并养护一定龄期的试件在漆膜冲击器上进行抗冲击性测试,并按规定评级.

1.3.6 抗弯折性试验

参照 GB/T1731-93《漆膜柔韧性测定法》,将成型并养护一定龄期的试件在漆膜弹性试验器上进行抗弯折性测试,并按规定评级.

2 实验步骤与结果

实验选取 NE-1 型无机胶凝材料为主要粉料组分,聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液为主要液料组分,加入不同比例的聚羧酸减水剂和适量水分与助剂,按照不同的质量比混合,用搅拌机搅拌 3~5 min,根据 JGJ/T70-2009 制成稠度为 50 mm 的浆体,按比例编号为 A1~A7,其主要组成如表 3 所示.

由表 3 可以看出:随着聚羧酸减水剂含量的增加,金属油罐全寿命防腐材料制备时的用水量明显减少,用水量从 A1 样品的 4.3 g 到 A6 样品的 2.3 g 成线性递减趋势,说明聚羧酸减水剂的减水效果非常明显.还可以看出从 A6 样品到 A7 样品防腐材料的用水量保持 2.3 g 不变,说明聚羧酸减水剂对金属油罐全寿命防腐材料有一个减水限度且 A6 样品聚羧酸减水剂添加含量 1.0% 为减水拐点.

表3 金属油罐全寿命防腐材料性能实验配方构成

编号	比例(灰:乳液:减水剂)	$m_{\text{NE-1型无机胶凝材料}}/\text{g}$	$m_{\text{聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液}}/\text{g}$	消泡剂/份	$m_{\text{聚羧酸减水剂}}/\text{g}$	$m_{\text{水}}/\text{g}$
A1	100:30:0.0	20.0	6.0	0.5	0.00	4.3
A2	100:30:0.2	20.0	6.0	0.5	0.04	3.7
A3	100:30:0.4	20.0	6.0	0.5	0.08	3.2
A4	100:30:0.6	20.0	6.0	0.5	0.12	2.8
A5	100:30:0.8	20.0	6.0	0.5	0.16	2.5
A6	100:30:1.0	20.0	6.0	0.5	0.20	2.3
A7	100:30:1.2	20.0	6.0	0.5	0.24	2.3

3 材料抗紫外老化物理性能检测分析

经过对上述样板近一个月的抗紫外光老化对比实验,得到不同配方的全寿命防腐材料紫外老化后的实体样板,其所得结果如下图1所示。

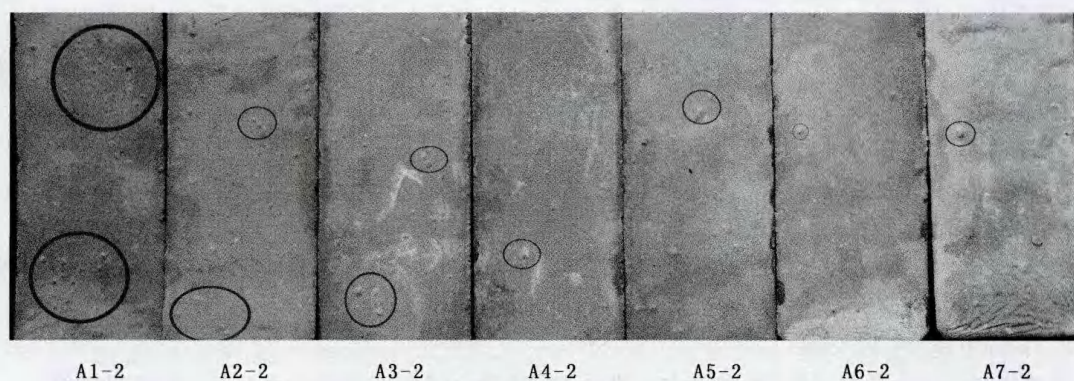


图1 样板紫外老化实验结果

图1反映了全寿命防腐材料样板涂层的变化情况,从A1-2至A7-2可以看到样板表面的小气泡逐渐减少,由红圈标注所示随着聚羧酸减水剂含量的增加小鼓包的聚堆现象也明显减少,到A4-2开始基本上不出现聚堆现象,只有极少的小鼓包存在。为了进一步确定全寿命防腐材料在受到紫外老化后的物理性能,我们对实验所得样板进行物理性能(附着力、耐冲击性、抗弯折性)对比检测实验,所得结果如表4所示。

表4 样板紫外老化实验物理性能检测结果

编号	A1-2	A2-2	A3-2	A4-2	A5-2	A6-2	A7-2
附着力/级	7	5	4	4	3	4	5
耐冲击性/cm	3	5	30	40	40	40	30
抗弯折性/mm	12	12	10	10	9	9	12

由表4可知:随着聚羧酸系减水剂含量的增多,样板经过紫外老化后的各项物理性能均比没有添加减水剂时得到不同程度的提高,且各项物理性能的改善均为先增强再变弱,其中附着力改善为A1-2的7级到A5-2的3级之后到A6-2时降为4级;耐冲击性能的改善最为明显,从A1-2的3cm到A6-2的40cm之后到A7-2时降为30cm;抗弯折性能改善较弱,从A1-2的12mm到A6-2的9mm之后到A7-2时又降为12mm,也可以看出聚羧酸减水剂改性全寿命防腐材料经过紫外老化后的物理性能成线性回归趋势,回归点基本为A6-2点,此时减水剂含量为1.0%,也说明了减水剂作为助剂,对防腐材料的物理性能改善有限。

4 材料微观结构扫描电镜分析

我们使用扫描电镜分析金属油罐全寿命防腐材料的内部微观结构,实验选取较为典型的样板进行处理,切取具有代表性的小块试样,将待测试样进行喷金处理后,用扫描电镜观察试样内部微观形貌,并将扫描结

果进行分析,具体结果如下.

4.1 常温养护实验配方样品扫描电镜分析

选取常温养护 A1-1 作为实验样板,同时,为了给实验结果提供对照,本实验还选择了减水剂添加量为 1.0% 的样板 A6-1 作为对照组.二者扫描电镜观察结果如图 2 所示.

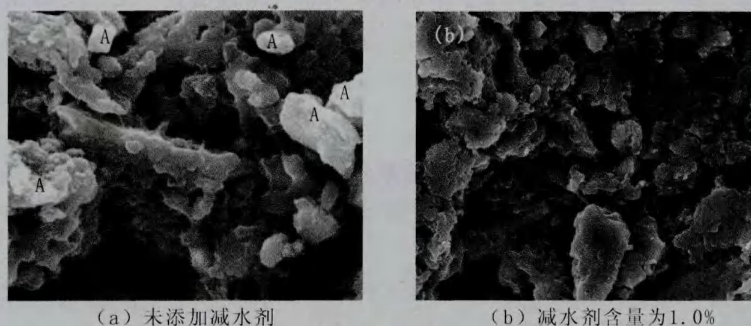


图2 常温养护实验样品电镜扫描图

由图 2(a)中可以看出:未添加减水剂时,材料中聚合物所形成的胶膜很好的包裹了 NE-1 型无机胶凝材料的水化产物,并通过胶膜的连接作用,使得 NE-1 型无机胶凝材料的水化产物和聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液聚合物颗粒所形成的胶膜相交联,形成了较好的空间网状结构,但是,如图中红 A 标注亮白处表示聚合物团聚现象,说明在没有添加减水剂的情况下有机聚合物与 NE-1 型无机胶凝材料结合并不充分,而且从图中还可以看到材料中存在大量毛细孔隙,因此,空气中水分、氧气和酸性气体等腐蚀物质仍能透过涂层发生腐蚀.

由图 2(b)中可以看出:当在材料中添加了 1.0% 的减水剂后,NE-1 型无机胶凝材料水化产物表面有光环状的聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液聚合物包裹层,且没有亮白的聚合物团聚现象.图中还可以看出材料中的孔隙大量减少,材料内部各产物之间的间隙明显减小,空间结构也更为致密,说明在聚羧酸减水剂改进下,聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液与 NE-1 型无机胶凝材料能够充分的贯穿结合,形成与油罐外界隔离的涂覆膜层,起到良好的防腐作用.

4.2 紫外老化实验配方样品扫描电镜分析

选取常温养护 A2-1 作为实验样板,同时,为了给实验结果提供对照,本实验还选择了减水剂添加量为 1.0% 的样板 A6-2 作为对照组.二者扫描电镜观察结果如图 3 所示.

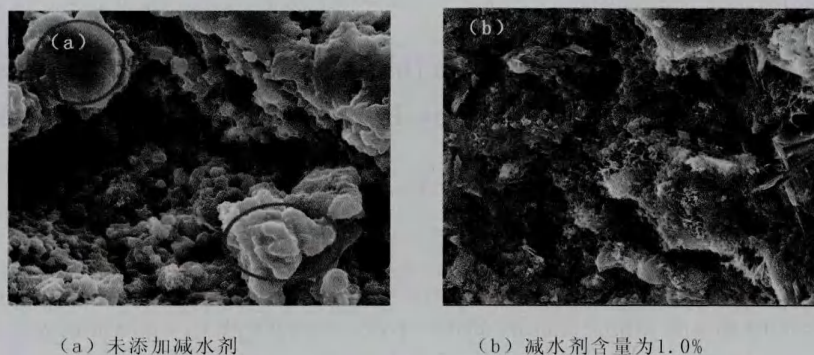


图3 紫外老化实验样品电镜扫描图

由图 3(a)中可以清楚地看到红圈标出的被紫外老化的大块状脱落的聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液聚合物,也可以看见大块状聚合物脱落后留下的一些较大孔洞,还可以看到大片暗白色被紫外老化脱落的颗粒状聚合物,说明没有添加减水剂的金属油罐全寿命防腐材料的致密网状结构受紫外老化破坏十分严重,基本上失去了防腐材料的特殊使用功能.

由图 3(b)中也可以清晰地看到被紫外老化而脱落的聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液聚合物,但是其体积

非常小几乎成粉粒状,也可以看到许多膜状物越过孔隙,起到架桥和填充作用,没有大孔洞的出现,其网状结构仍然比较密集.因为添加聚羧酸减水剂后,首先,减水剂分子所带羧酸根等依靠静电排斥作用减少水泥团聚絮凝使之相互分散;其次,减水剂分子吸附在水泥颗粒表面产生一定厚度吸附层,水泥颗粒之间的吸附层会产生空间排斥作用,阻止水泥颗粒靠近,从而就使 NE-1 型无机胶凝材料与聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液聚合物交融得比较紧密,使得在紫外老化作用下无机胶凝材料对聚合物有一定程度的保护作用,仍能保持防腐材料的使用功能.

5 结 论

综上所述,通过对紫外老化条件下不同添加量的聚羧酸减水剂改性金属油罐全寿命防腐材料的样板外观改变和物理性能测试以及扫描电镜对在常温养护和紫外老化实验条件下的防腐材料的内部微观结构分析,所得具体结论如下:

(1)聚羧酸减水剂对金属油罐全寿命防腐材料的减水效果非常明显,且添加量在 1.0%时减水效果最优.

(2)随着聚羧酸减水剂含量的增多,样板经过紫外老化后,表面的小鼓包逐渐减少,到减水剂添加量为 1.0%时几乎已经看不到小气泡存在.

(3)不同含量的聚羧酸系减水剂改性金属油罐全寿命防腐材料的物理性能都有不同幅度的增强,减水剂添加量在 1.0%时,材料的物理性能改善基本都最为明显.

(4)聚羧酸减水剂对金属油罐全寿命防腐材料的内部结构有大幅度的改善,在常温养护实验下,由于聚羧酸减水剂的加入使得 NE-1 型无机胶凝材料与聚四氟乙烯-聚丙烯酸酯乳液充分贯穿结合形成致密的网状结构,没有出现聚合物和无机胶凝材料的团聚现象,也没有大孔洞大孔隙产生;在紫外老化实验下,加有聚羧酸减水剂的金属油罐全寿命防腐材料内部网状结构受破坏比较轻微,能继续保持其特殊使用功能.

参 考 文 献

- [1] 校云鹏,费逸伟. 机场油库金属油罐重防腐涂料综述[J]. 徐州空军学院学报,2011(2):52-55.
- [2] 孙世安,校云鹏,费逸伟,等. 聚合物水泥基复合材料的防腐性能研究[J]. 表面技术,2012,41(5):60-63.
- [3] 罗亮江. 聚羧酸高性能减水剂在南宁枢纽工程中应用[J]. 铁道建筑技术,2012(9):100-104.
- [4] OHAMA Y,DEMURA K,KOBAYASHI K, et al. Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer-modified mortar[J]. Cement and Concrete Research,1991,21(2/3):309-315.
- [5] 何 燕,张 雄,张永娟. 复合材料对水泥与聚羧酸减水剂相容性的影响[J]. 建筑材料,2012(4):24-27.
- [6] Misname T, Izumi T, Kinaki S, et al. Properties of high range Water-reducing concrete with new high range water-reducing agent[J]. Pro Japan Concur Inst,1992,(14):337-342.

Aging-resistant and Microstructure of Life-time Anti-corrosion of Metal Oil Tanks Improved by Polycarboxylate Water Reducer

FEI Yiwei, XU Wendi, SUN Shian, Qiang Yiji

(Air Force Logistics College, Xuzhou 221000, China)

Abstract: In this paper, different ratios of the polycarboxylate water-reducer were added to improve the life-time anti-corrosion material of metal oil tank. Then, painted samples were carried out with the experiments of normal temperature conservation and ultraviolet ray aging. Next, physical properties of samples under experiments were tested. Finally, microcosmic morphologies of samples' inter structure were analyzed by the SEM. It seemed that bubbles in samples' surface were decreased and physical properties were improved in different degrees. Moreover, when 1.0% additional amount of polycarboxylate water-reducer was added into the life-time anti-corrosion material of metal oil tank, it showed the best affect of decreasing water and an obviously improvement with microstructure.

Keywords: metal oil tank; life-time anti-corrosion material; polycarboxylate water-reducer; ultraviolet ray aging Micro-structure