

SK高耐候水泥基防护材料试验研究

孟川¹，付颖千¹，鲁恩龙²

(1. 北京中水科海利工程技术有限公司，北京 100038； 2. 黑龙江牡丹江抽水蓄能有限公司，黑龙江省牡丹江市 157005)

摘要：针对高寒地区水工混凝土建筑物表面防护要求，本文对新型SK高耐候水泥基防护材料进行了试验研究。为验证其耐候、附着、抗冻等关键性能，引入了市面常见的乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层等同类防护涂料作为对比材料，分别进行了标准环境、高温海水浸泡、热氧老化、紫外光老化、低温环境下等不同条件涂层力学性能测试、拉拔试验和冻融循环测试，并进行了结果分析。通过试验证明，SK高耐候水泥基防护材料与市面同类材料相比综合耐候性能优异，附着性能突出，抗冻性能较传统聚合物水泥基材料有明显提升，适用于寒冷地区水工混凝土建筑物表层防护。

关键词：水工混凝土表面防护；聚合物水泥基防护涂层；高耐候；加速老化试验；冻融

中图分类号：

文献标识码：A

1 研究背景

混凝土坝、厂房、水闸、渠道、渡槽、桥柱、工作桥等水工建筑物，随着运行年限的增长，水工建筑结构的耐久性因环境影响而失效的现象增多，由于气候变化造成的环境变化对水工建筑耐久性的影响问题严峻^[1]。根据水利工程结构特点及其服役环境不同，水工混凝土常见病害主要包括物理性危害，裂缝、冻胀，冲磨空蚀和化学性危害，碱骨料反应、碳化、腐蚀、溶蚀，由于水工混凝土自身因素和水工建筑物服役环境的差异，这几类病害对水工混凝土的危害程度也互不相同^[2,3]。特别是在寒冷地区修建的水工混凝土建筑物，其迎水面水位变化区工作条件极其苛刻，已有研究表明混凝土温度骤降是产生和加重温度裂缝的最主要原因^[4]。此外冻融破坏也是我国寒冷地区水工混凝土建筑物的常见病害，普遍发生在寒冷地区经常与水接触的混凝土结构物，特别是水位变化区的水工和海工混凝土结构物。在我国东北、华北、西北地区的水工混凝土建筑物，水位变化区域的混凝土几乎100%的遭受不同程度的冻融破坏^[5]，如东北地区的云峰水电站大坝、丰满水电站大坝、松月水库大坝、满台城水库大坝等均出现迎水面混凝土冻融剥蚀破坏现象。为了修复这些已建混凝土大坝的冻融剥蚀破坏，防止坝面开裂引起的高压水力劈裂和混凝土、钢筋性能劣化的隐患，提高大坝工程安全性和耐久性，在混凝土表面一定范围涂刷一层综合耐候性强，同时具备防渗和抗冻功能的涂料进行耐久性防护是非常重要的。为此，研究性能优越、造价低廉的涂层防护材料具有重要意义。

2 SK高耐候水泥基防护材料

传统聚合物水泥基防水涂料兼有聚合物和水泥的特点，即既具备聚合物乳液优异的延伸性和防水性，也有水硬性胶凝材料强度高、与潮湿基层粘结能力强等优点，在我国的多个建筑结构部位(例如，卫浴、厨房、建筑物屋面、地下室等)中得到广泛应用，目前其已成为我国建筑防水材料领域中不可或缺的重要材料^[6]，但也存在易出现耐水性变差、开裂等耐久性问题^[7]。

SK高耐候水泥防护材料是一种经过纳米填料改性的水性乳液与水泥、石英砂等粉料组成的聚合物水泥基复合材料。该材料中选用的乳液是一种采用纳米分散聚合物微乳液共聚技术制备，具有多支化骨架结构并接枝高反应活性官能团的水性环保树脂。由于该材料独有的分子结构能够形成致密漆膜，有效阻断及减缓各类不利环境因素导致的老化进程，使其拥有超强的耐浸泡、耐老化、耐腐蚀性能，同时在施工中还兼具工艺灵活(可刮、可滚、可喷)、高效安全、成本低廉等特点，是一种具有高耐

收稿日期：

作者简介：孟川(1987-)，男，北京人，硕士，工程师，主要从事水工材料研究，邮箱：E-mail: mengriver@aliyun.com

候性的新型混凝土防护材料。为验证SK高耐候水泥防护材料耐候性，同时引入两种市面常见的聚合物水泥基防水涂料，分别为乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层作为对比材料，三种涂层材料的原料和配比见表1所示。

表1 涂层材料原料种类及配比

编号	涂层名称	涂层型号	成型配比	体系组成
1	SK高耐候水泥基防护材料	SK-f1.5	A: B=1: 1.5	A组分为高耐候乳液, B组分为复配粉料(C42.5水泥: 石英砂= 2: 1, 石英砂9#砂)
2	乙烯基酯防腐涂层	QL101-II	A: B=1: 1	A组分为乙烯基酯乳液, B组分为配套粉料
3	水泥基柔性防水涂层	JS-I	A: B: C=1: 1: 0.1	A组分为巴斯夫400F乳液, B组分为C42.5水泥, C组分为水

3 涂层耐候性能试验

涂层耐候性能试验包括海水腐蚀、热氧老化、紫外老化等主要气候环境劣化因素下的加速老化试验。对不同涂层按《建筑防水涂料试验方法》(GB/T 16777-2008)中拉伸性能试验方法进行测试, 通过对比标准养护条件下和不同加速老化试验后的拉伸性能变化率评价材料的耐候性能。

3.1 标准养护条件下涂层拉伸性能

表2为涂层在标准养护条件下不同龄期的拉伸性能实验结果, 可以看出随龄期增加三种涂层的拉伸强度TS增大、拉断伸长率Eb下降, 但性能变化并不明显。这表明水泥基类涂层成膜速度相对较快, 在水泥发生水化反应并与聚合物涂膜形成互传网络结构后便基本达到最终性能。三种材料中SK高耐候水泥基防护材料力学性能与其它材料相比并无明显优势, 同时拉断伸长率随龄期快速下降, 材料整体偏向刚性。乙烯基酯防腐涂层由于乳液组分中含有环氧基团, 拉伸强度明显高于其它两种材料, 但柔性也最差。水泥基柔性防水涂层选用的巴斯夫乳液成膜后本身具有极高韧性, 且粉料中没有加入石英砂, 因此材料整体柔韧性最好。

表2 不同养护龄期下参比涂层拉伸性能实验结果

材料类型	项目	养护龄期 (d)			
		7	14	21	28
高耐候水泥基防护材料	TS (MPa)	2.46	2.85	2.90	2.92
	Eb (%)	34	25	12	9.1
乙烯基酯防腐涂层	TS (MPa)	5.26	5.91	6.24	6.38
	Eb (%)	17	15	11	8.8
水泥基柔性防水涂层	TS (MPa)	2.04	2.79	2.86	2.88
	Eb (%)	218	212	208	202

3.2 高温海水浸泡后涂层拉伸性能

海水成分复杂, 可以与水泥基材料形成难溶物质, 导致结晶膨胀性腐蚀。高温环境则可以加速老化反应速度、加重材料劣化程度。因此高温海水浸泡实验可以很好的验证材料耐浸泡、耐腐蚀性能。表3为各参比涂层在高温海水浸泡条件下不同龄期的拉伸性能实验结果, 乙烯基酯防腐涂层在浸泡7天龄期时涂层性能就大幅下降至原始强度的五分之一, 表面出现起泡、开裂现象。水泥基柔性防水涂层在浸泡后外观没有明显劣化, 拉伸强度随浸泡龄期先增加后缓慢下降, 而拉断伸长率则直接呈快速下降趋势, 到28天龄期时性能劣化率已达到70%。高耐候水泥基防护材料在浸泡后, 拉伸强度和拉断伸长率分别下降了22%和11%, 相比前两种材料性能变化很轻微, 表现出良好的耐腐蚀、耐浸泡性能。

表3 不同浸泡龄期下参比涂层拉伸性能实验结果

材料类型	项目	65℃海水浸泡龄期 (d)				性能变化率 (%)	表观变化
		0	7	14	28		
高耐候水泥基防护材料	TS (MPa)	2.92	2.76	2.34	2.28	-22	无明显
	Eb (%)	9.1	15	11	8	-11	劣化
乙烯基酯防腐涂层	TS (MPa)	6.38	1.88	/	/	/	起泡、开裂
	Eb (%)	8.8	1.3	/	/	/	
水泥基柔性防水涂层	TS (MPa)	2.88	3.75	3.43	3.19	11	无明显
	Eb (%)	202	115	81	61	-70	劣化

3.3 热氧老化后涂层拉伸性能

热氧老化主要由空气中的氧气在高温条件下与有机材料分子中的活泼基团反应产生游离基并发生分子链断裂,导致材料力学性能下降的老化现象。表4为各参比涂层在热氧老化条件下不同龄期的拉伸性能实验结果,可以看出随老化龄期增加各参比涂层拉伸性能变化趋势均表现为拉伸强度增大,拉伸伸长率下降。水泥基材料在高温环境中促进了聚合物分子链进一步交联,其中乙烯基酯防腐涂层拉伸强度达到11.6MPa,已接近油性涂层的拉伸性能。高耐候水泥基防护材料和水泥基柔性防水涂层的强度也有一定程度提高。由于水泥基材料内部存在的大量无机填料对聚合物也起到一定隔离保护作用,在热氧老化环境下材料性能劣化并不明显。

表4 不同热氧老化龄期下参比涂层拉伸性能实验结果

材料类型	项目	65℃热氧老化龄期 (d)				性能变化率 (%)	表观变化
		0	7	14	28		
高耐候水泥基防护材料	TS (MPa)	2.92	3.22	3.36	3.39	16	无明显
	Eb (%)	9.1	8.5	6.4	5.9	-35	劣化
乙烯基酯防腐涂层	TS (MPa)	6.38	9.13	11.2	11.6	82	无明显
	Eb (%)	8.8	7.9	6.5	5.8	-34	劣化
水泥基柔性防水涂层	TS (MPa)	2.88	3.34	3.77	3.80	32	无明显
	Eb (%)	202	178	160	156	-23	劣化

3.4 紫外老化后涂层拉伸性能

阳光中的紫外线是造成涂层外观发生褪色、失光、黄变、粉化等劣化的主要原因。各参比涂层在紫外老化条件下不同龄期的拉伸性能实验结果如表5所示,可以看出高耐候水泥基防护材料和乙烯基酯防腐涂层老化后外观均未出现明显劣化。力学性能方面拉伸强度随老化龄期增加,伸长率略有下降,表现出较强的耐紫外老化性能。水泥基柔性防水涂层在紫外老化28天后,样条中段出现失光和发白褪色现象,与两侧未受光照部分形成鲜明对比。在力学性能方面同样有很大波动,拉伸强度下降了61%,伸长率上升了76%,说明该材料对紫外光老化的耐受性较差。

表5 不同紫外老化龄期下参比涂层拉伸性能实验结果

材料类型	项目	紫外老化龄期 (d)				性能变化率 (%)	表观变化
		0	7	14	28		
高耐候水泥基防护材料	TS (MPa)	2.92	3.16	3.24	3.29	13	无明显
	Eb (%)	9.1	8.4	7.9	7.2	-21	劣化
乙烯基酯防腐涂层	TS (MPa)	6.38	8.76	9.62	10.25	61	无明显
	Eb (%)	8.8	8.4	7.8	7.5	-15	劣化
水泥基柔性防水涂层	TS (MPa)	2.88	2.46	2.18	1.12	-61	失光、褪色
	Eb (%)	202	233	272	356	76	

4 涂层附着性能试验

4.1 标准养护条件下涂层附着性能

表6为各参比涂层在标准条件下养护28天后附着性能实验结果,可以看出乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层经标准条件养护后拉拔强度均较低,只达到1.16MPa和1.35MPa,拉拔时界面破坏形式为界面-本体混合破坏,说明这两种材料本体强度与粘接效果均不够理想。高耐候水泥基防护材料在经标准条件养护后拉拔强度则能达到2.03MPa,拉拔时界面破坏形式为砼破坏,其附着性能明显优于其它两种材料。

表6 标准养护条件下参比涂层附着性能实验结果

材料类型	拉拔强度 (MPa)	破坏形式	表观变化
高耐候水泥基防护材料	2.03	砼破坏	/
乙烯基酯防腐涂层	1.16	界面-本体混合断	/
水泥基柔性防水涂层	1.35	界面-本体混合断	/

4.2 长期浸泡条件下涂层附着性能

表7为各参比涂层在65℃自来水中浸泡3个月后附着性能实验结果,可以看出经过长期高温浸泡后参比涂层的附着性都有不同程度的下降。其中乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层拉拔强度分别下降了36%和50%,拉拔破坏类型为本体断裂。水泥基柔性防水涂层还在浸泡50天左右时发生表面变软、大量起泡和脱层现象,拉拔时破坏类型为界面破坏,表明其耐浸泡性能相对较差。高耐候水泥基防护材料在浸泡后表观无明显劣化现象,且拉拔强度仅下降了6%,拉拔破坏类型仍为砼破坏,在参比涂层中耐浸泡性能最为突出。

表7 65℃长期浸泡后参比涂层附着性能实验结果

材料类型	浸泡后拉拔强度 (MPa)	性能变化率 (%)	破坏形式	表观变化
高耐候水泥基防护材料	1.92	-6	砼破坏	无明显劣化
乙烯基酯防腐涂层	0.74	-36	本体断	无明显劣化
水泥基柔性防水涂层	0.63	-50	界面断	起泡、破损

5 涂层抗冻性能试验

5.1 低温条件下涂层拉伸性能

我国北方高寒地区冬季平均气温在-20℃左右，材料在低温条件下分子链冻结活动受限，变硬变脆。因此低温韧性也是判断材料是否适合应用在高寒地区的关键性能。各参比涂层在不同温度下的拉伸性能实验结果如表8所示，可以看出在-10℃时各参比涂层拉断伸长率仅下降20%左右对材料力学性能影响有限。实验温度下降到-20℃时，各参比涂层脆化现象更加严重，其中高耐候水泥基防护材料和乙烯基酯防腐涂层的拉断伸长率保持在5%左右，水泥基柔性防水涂层拉断伸长率下降幅度最高达到50%，但因其伸长率初始值高仍是参比材料中低温柔性最好的材料。

表 8 不同温度下参比涂层拉伸性能实验结果

材料类型	项目	实验温度 (°C)			变化率 (%)	
		23	-10	-20	-10	-20
高耐候水泥基防护材料	TS (MPa)	2.92	3.49	4.55	20	56
	Eb (%)	9.1	7.3	4.9	-19	-46
乙烯基酯防腐涂层	TS (MPa)	6.38	12.38	20.66	94	224
	Eb (%)	8.8	6.8	5.7	-23	-35
水泥基柔性防水涂层	TS (MPa)	2.88	4.69	5.47	63	90
	Eb (%)	202	163	102	-19	-50

5.2 涂层抗冻性能试验

针对冻融循环对混凝土产生破坏的程度，采用《水工混凝土实验规程》(SL352-2006) 4.23节给出的混凝土试件相对动弹模量 P_n 进行表征。相对动弹模量 P_n 按式(1)进行计算，以3个测量点实验结果的平均值为测定值。

$$P_n = \frac{f_n^2}{f_0^2} \times 100 \quad (1)$$

式中 P_n ——n次冻融循环后试件相对动弹性模量，%；

f_0 ——试件冻融循环前的自振频率，Hz；

f_n ——试件n次冻融循环后的自振频率，Hz；

各参比涂层对抗冻试件进行防护后进行不同周期冻融循环后的自振频率 f_n 的测试，结果见下表9。按照实验规程中判定要求，当相对动弹性模量下降至原始值的60%以下时认定试件已经破坏，由图1可以看出由于实验抗冻试件为低强度混凝土，内部结构松散，很容易受到冻融循环破坏，在不进行涂层防护的情况下运行50次后循环后便达到判定极限。采用乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层防护后，混凝土试件分别可抵御冻融循环75次和100次左右，具有一定防冻融效果。采用高耐候水泥基防护材料防护的试件则最多可抵御冻融循环200次左右，与传统聚合物水涂层相比抗冻性能有了显著提升。冻融循环至300次时，乙烯基酯防腐涂层和高耐候水泥基防护材料的破坏形式主要为涂层开裂和局部破损，水泥基柔性防水涂层由于韧性较好，破坏形式以大面积脱空为主，可见涂层韧性主要影响破坏类型，涂层的附着和抗渗性能才是提高抗冻能力的关键指标。

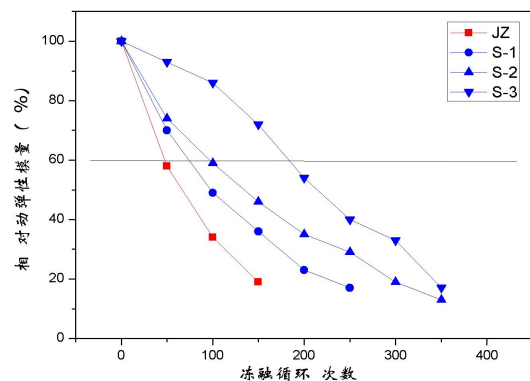


图 1 不同涂层相对动弹性模量随冻融循环次数变化趋势图

图 1 不同涂层相对动弹性模量随冻融循环次数变化趋势图

表9 各参比涂层防护试件在不同周期冻融循环后的自振频率

编号	涂层类型	自振频率	冻融循环次数							涂层破坏类型
			0	50	100	150	200	250	300	
JZ	未防护	f_n (Hz)	2106	1282	1194	881	/	/	/	/
S-1	乙烯基酯防腐涂层	f_n (Hz)	2119	1769	1482	1265	1022	864	/	开裂、破损
S-2	水泥基柔性防水涂层	f_n (Hz)	2264	1951	1733	1536	1342	1229	1094	开裂、破损
S-3	高耐候水泥基防护材料	f_n (Hz)	2223	2147	2061	1824	1633	1408	1274	脱层

5 小结

(1) 涂层耐候性能试验表明, SK高耐候水泥基防护材料的耐高温海水浸泡、耐紫外老化性能较乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层优异; 耐热氧老化性能与乙烯基酯防腐涂层和水泥基柔性防水涂层基本相当。综合耐候性能优于参比同类水泥基涂层。

(2) 涂层附着性能试验表明, 标准条件下SK高耐候水泥基防护材料粘接强度可达2.03MPa。经高温长期浸泡后粘接强度仅降低了6.47%, 表现无变化。无论标准条件还是长期浸泡后与混凝土基面的附着性能相比同类水泥基涂层都有明显优势。

(3) 涂层抗冻性能试验表明, 低温环境对SK高耐候水泥基防护材料拉伸性能影响较小。采用该新型材料进行防护后混凝土试件可有效抵御200次冻融循环, 相比传统同类材料抗冻性能有显著提升。涂层韧性主要影响破坏类型, 涂层的附着和抗渗性能才是提高抗冻能力的关键指标

(4) SK高耐候水泥防护材料耐候性能突出, 综合性能优异, 建议应用于水工混凝土建筑物外立面、河堤护岸、隧洞内壁及防渗面板的表面缺陷修补及混凝土防碳化。对于寒冷地区面板防护, 只要施工时满足基材表面温度不低于露点, 环境温度高5℃, 相对湿度<85%的施工条件, 保证材料成膜固化质量, 后期低温环境对涂层耐候性影响不大。

参 考 文 献:

- [1] 郑静. 浅议气候环境对水工建筑的耐久性的影响[J]. 建筑工程技术与设计, 2016, (29):1165-1166.
- [2] 王辉, 刘日波. 水工混凝土的常见病害及预防对策[J]. 混凝土, 2006, (8):83-84, 87.
- [3] 吴姝蓉, 南进忠, 张宇乾. 谈水工混凝土的常见病害及预防对策[J]. 农业科技与信息, 2009(10):34-35.
- [4] 龚召熊, 罗承管, 张锡祥. 气温骤降与大体积混凝土表面裂缝[J]. 人民长江, 1990:10-15.
- [5] 郭利军, 朱新民, 李征. 聚脲在寒冷地区水工混凝土冻融破坏修复中的工程运用[C]. //中国工程建设标准化协会. 中国工程建设标准化协会防水防护专业委员会换届年会暨2016工程建设新型防水防护学术技术交流论文集. 2016:580-583.
- [6] 周子鹤, 周敏. 国内建筑防水涂料的现状与发展趋势[J]. 中国涂料, 2018, 33(04):18-22.
- [7] 王宏霞, 王志新. 聚合物水泥防水涂料的耐久性研究进展[J]. 中国建材科技, 2019, 28(06):36-38.

Experimental study on SK High weather resistant Cement-based protective coating materials

MENG Chuan¹, FU Yingqian¹, LU Enlong²

(1. Beijing IWHR-KHL Co., Ltd., Beijing 100038, China; 2. Heilongjiang Mudanjiang pumped storage Co., Ltd., Mudanjiang 157005, China)

Abstract: A new type of SK high weather resistant cement-based protective coating was tested and studied in response to the protection requirements of hydraulic concrete buildings in high cold areas. In order to verify its key performances such as weather resistance, adhesion, and frost resistance, similar protective coatings like vinyl ester anticorrosive coatings and cement-based flexible waterproof coatings are introduced as comparative materials. The three reference coatings were tested for mechanical properties under different accelerated aging test conditions including standard test environment, high temperature seawater immersion, thermal oxygen aging, ultraviolet light aging and low temperature environment, also carried out pull-out test and freeze-thaw cycle test. Through analyzing the test results, we can draw the following conclusions: SK high weather resistant cement-based protective coating has excellent comprehensive weather resistance, outstanding adhesion performance, significantly improved frost resistance compared with traditional polymer cement-based materials, and is more suitable for surface protection of hydraulic concrete buildings in cold areas.

Key words: Hydraulic concrete surface protection; Polymer cement-based protective coating; high weather resistance; accelerated aging test; freeze-thaw

作者简介: 孟川 (1987-), 男, 北京人, 硕士, 工程师, 主要从事水工材料研究。通讯地址: 北京市海淀区玉渊潭南路3号。电话: 010-68981369。传真: 010-68529680。手机: 13439001785。邮箱: E-mail: mengriver@aliyun.com