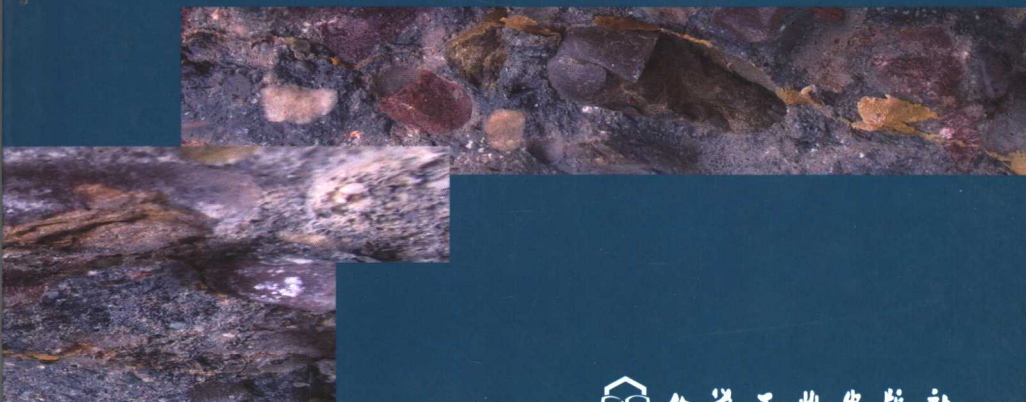


环氧树脂 在水工建筑物中 的应用

魏
涛
董建军
编著



化学工业出版社

环氧树脂 在水工建筑物中 的应用

魏 涛 董建军 编著

环氧树脂在水工建筑物中的应用

主编 魏 涛 董建军

副主编 魏 涛 董建军

参编 魏 涛 董建军

复 核 魏 涛 董建军

审 定 魏 涛 董建军

化学工业出版社出版

地址：北京市东城区东直门内大街167号

电话：(010)64786000

网址：www.cip.com.cn

邮编：100007

www.cip.com.cn

北京理工大学出版社

地址：北京市西城区车公庄大街22号

电话：(010)62220000

网址：www.bjvip.com.cn

邮编：100044

0100



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

环氧树脂在水工建筑物中的应用/魏涛, 董建军编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 9
ISBN 7-5025-9283-0

I. 环… II. ①魏…②董… III. 胶凝材料: 环氧树脂-水工材料 IV. TV46

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 117950 号

环氧树脂在水工建筑物中的应用

魏 涛 董建军 编著

责任编辑: 常 青

文字编辑: 李锦侠

责任校对: 顾淑云 宋 夏

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9½ 字数 251 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9283-0

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

我国是世界上建坝第一大国，现有各类水库大坝数万座，对保障防洪和供水安全起到了十分重要的作用。但由于各种原因，一些水库大坝处于带病工作状态，水库效益严重衰减，同时病险水库对下游也造成了严重威胁。国家对于水库的除险加固工作高度重视。目前，病险水库的除险加固工作还相当繁重。

多年来，我国开展了许多有关水工建筑物耐久性问题的调查和研究，对已建和在建的水工建筑物进行了修补加固，积累了丰富的修补加固经验，保障了水工建筑物的正常使用。

在水工建筑物修补加固所采用的化学材料中，环氧树脂是应用最多的一种高分子材料，约占水工建筑物所用化学材料的60%。为了总结我国环氧树脂用于水工建筑物修补加固的经验，推广水工建筑物防护和修补的技术与方法，促进我国各行各业建筑物质量的提高，我们编写了此书。书中汇集了环氧树脂用于水工建筑物灌浆、修补和钢结构防腐等大量的技术资料，既以实际应用为主，又配合理论分析和探讨，还列举了具体的工程实例。本书的主要内容是环氧树脂在水利工程中的应用技术，重点介绍环氧树脂灌浆材料、环氧树脂修补砂浆、环氧树脂钢结构防腐涂层材料等几种材料的特点、配方设计、施工设备、施工工艺和效果评价。本书虽然是以《环氧树脂在水工建筑物中的应用》为题目进行阐述，但也适应于交通、铁路、工业与民用建筑、桥梁等建筑物的修补和基础处理以及钢结构防腐等方面。

本书是以作者所在单位和作者从事三峡、葛洲坝等大型水工建筑物修补研究与应用的工作为基础，整理总结多年的研究成果和实践经验而编写的，希望能为读者提供一定的实际帮助和指导。

本书在编著中引用了水利部长江水利委员会、长江科学院及黄

河、淮河、海河、松花江、辽河和珠江诸流域相关省（市、自治区）等部门的信息以及有关文献，得到了长江科学院老专家蒋顾忠、谭日升、薛希亮的指导和帮助，廖波和王发权同志查阅了大量的文献与资料并提供了很多具体的帮助，在此一并表示衷心的感谢。

鉴于笔者水平有限，书中难免有不当之处，祈盼读者不吝指正。

编著者

2006 年 7 月

目 录

第 1 章 环氧树脂	1
1.1 概述	1
1.1.1 环氧树脂的定义及发展简史	1
1.1.2 环氧树脂的类型	4
1.1.3 环氧树脂的结构特点及性能	5
1.1.4 环氧树脂的几个重要质量指标	15
1.1.5 环氧树脂的质量检验	16
1.2 环氧树脂常温固化剂	17
1.2.1 胺类固化剂	17
1.2.2 胺类固化剂用量计算	23
1.2.3 固化促进剂	24
1.3 环氧树脂的辅助材料及改性	25
1.3.1 稀释剂	25
1.3.2 增韧剂	27
1.3.3 填充剂	28
1.3.4 偶联剂	28
第 2 章 粘接原理	30
2.1 粘接间的作用力	30
2.1.1 化学键力	30
2.1.2 分子间力	31
2.1.3 界面静电引力	32
2.1.4 机械作用力	32
2.2 粘接过程的界面化学	32
2.2.1 表面张力与界面张力	32
2.2.2 界面张力与浸润	33

2.2.3	影响润湿的主要因素	35
2.3	粘接现象的理论解释	36
2.3.1	吸附作用与吸附理论	36
2.3.2	静电作用与静电理论	36
2.3.3	扩散作用与扩散理论	37
2.3.4	锁合作用与机械理论	37
2.3.5	互相反应与化学键合理论	38
2.4	环氧树脂的黏附作用	38
2.5	环氧树脂的固化	40
第3章	环氧树脂灌浆材料在水工建筑物中的应用	42
3.1	环氧树脂灌浆材料的配方设计和浆液组成	42
3.1.1	配方设计	43
3.1.2	浆液的组成	43
3.2	环氧树脂类灌浆材料	46
3.2.1	糠醛-丙酮稀释体系的环氧树脂灌浆 材料的研究	46
3.2.2	CW系环氧类化学灌浆材料	53
3.2.3	含环氧活性稀释剂的环氧类化学灌浆材料	58
3.2.4	丙烯酸环氧树脂灌浆材料	60
3.2.5	丙烯酸环氧树脂与聚氨酯互穿聚合物网络 灌浆材料的研究	67
3.2.6	水性环氧树脂灌浆材料	79
3.2.7	环保型弹性环氧灌浆材料	83
3.3	环氧树脂用于水工建筑物灌浆的理论概述	86
3.3.1	渗透灌浆理论	86
3.3.2	劈裂灌浆理论	90
3.4	环氧树脂灌浆的施工设备	94
3.4.1	钻孔设备	94
3.4.2	冲洗及压水设备	94
3.4.3	灌浆泵	95

3.4.4	配浆设备	102
3.4.5	输浆设备	104
3.4.6	阻塞设备	106
3.4.7	检测设备	107
3.5	环氧树脂化学灌浆的控制技术	108
3.5.1	概述	108
3.5.2	控制因素	109
3.5.3	控制方法	111
3.6	基岩环氧树脂灌浆施工	114
3.6.1	施工准备	114
3.6.2	施工程序法则	116
3.6.3	化学浆材的配制	118
3.6.4	化学灌浆方法	120
3.6.5	化学灌浆作业	121
3.6.6	施工流程	122
3.7	混凝土裂缝环氧树脂灌浆施工	125
3.7.1	裂缝调查	125
3.7.2	施工工艺	126
3.8	环氧树脂灌浆质量效果评价	132
3.8.1	检测结果的归纳与评价	133
3.8.2	被灌物完整性检测效果及评价	133
3.8.3	被灌物连续性检测效果及评价	133
3.8.4	被灌物坚固性检测效果及评价	134
3.9	环氧树脂灌浆材料的检测方法和记录表格	135
3.9.1	检测方法	135
3.9.2	有关记录表格	141
3.10	环氧树脂灌浆施工实例	152
3.10.1	新城船闸裂缝处理工程及其效果	152
3.10.2	三峡工程永久船闸混凝土层面缝渗水 处理实验	160

3.10.3	三峡工程 F ₂₁₅ 断层破碎带水泥化学复合灌浆试验及 灌浆效果理化分析·····	165
3.10.4	高渗透性环氧树脂灌浆材料在三峡工程 f ₁₀₉₆ 断层水泥化学复合灌浆处理中的应用·····	182
3.10.5	长江南闸混凝土裂缝处理实录·····	189
3.10.6	江西某水电站水机廊道底板裂缝处理·····	193
第4章	环氧树脂砂浆在水工建筑物中的应用·····	197
4.1	环氧树脂砂浆用于水工建筑物修补概况·····	197
4.2	环氧树脂砂浆在水工建筑物中的主要用途·····	198
4.2.1	环氧树脂砂浆用作抗磨蚀材料·····	198
4.2.2	环氧树脂砂浆用作混凝土裂缝修补材料·····	200
4.2.3	环氧树脂砂浆用于损伤和松动的混凝土修补·····	201
4.2.4	环氧树脂砂浆用于混凝土防渗处理·····	201
4.3	环氧树脂砂浆的配方设计原则及配方组成·····	201
4.3.1	配方设计原则·····	201
4.3.2	配方组成·····	202
4.4	环氧树脂砂浆·····	204
4.4.1	水乳型环氧树脂水泥砂浆的研究·····	204
4.4.2	水下环氧树脂砂浆配方的实验研究·····	210
4.4.3	新型抗冲耐磨环氧树脂砂浆的研究·····	212
4.4.4	环氧树脂合金“海岛结构”抗冲耐磨防护 材料的开发研究·····	215
4.5	环氧树脂砂浆的施工·····	218
4.5.1	施工准备·····	218
4.5.2	工作面处理·····	219
4.5.3	拌制工艺·····	219
4.5.4	涂刷基液·····	220
4.5.5	涂抹环氧树脂砂浆·····	220
4.5.6	养护·····	220
4.5.7	冬夏季施工·····	221

4.6	环氧树脂砂浆的施工质量控制与检验	221
4.6.1	原材料质量检验	221
4.6.2	工作面检查	221
4.6.3	配料质量控制	221
4.6.4	拌和质量控制	221
4.6.5	压抹质量控制	221
4.6.6	外观、体形检查	222
4.6.7	现场留样检验	222
4.6.8	现场回弹检验	222
4.7	环氧树脂砂浆应用工程实例	222
4.7.1	环氧树脂砂浆在小浪底工程中的应用	222
4.7.2	环氧树脂砂浆在青铜峡水电站的应用	226
4.7.3	低温条件下环氧树脂砂浆在白山水电站 工程中的应用	231
4.7.4	环氧树脂砂浆在葛洲坝工程泄水建筑物修补 中的应用	233
4.7.5	环氧树脂砂浆在三峡工程混凝土缺陷处理 中的应用	243
第5章	环氧树脂在水工金属结构防腐蚀方面的应用	252
5.1	水工钢结构防腐蚀技术措施综述	252
5.1.1	耐腐蚀材料	253
5.1.2	涂料	253
5.1.3	电化学保护法	255
5.1.4	镀覆法	256
5.1.5	包覆法	256
5.2	环氧树脂防腐涂料	257
5.2.1	改性脂肪胺固化环氧树脂防腐蚀漆	257
5.2.2	聚酰胺固化环氧树脂防腐蚀漆	257
5.2.3	环氧树脂沥青防腐蚀漆	259
5.2.4	无溶剂环氧树脂防腐蚀漆	261

5.2.5	环氧酚醛树脂防腐蚀漆	262
5.2.6	线型环氧树脂防腐蚀漆	263
5.2.7	环氧树脂富锌防腐蚀漆	264
5.3	水工金属结构涂层系统的选择	265
5.3.1	经常处于半浸没状态的水工金属结构	265
5.3.2	经常处于浸水或潮湿状态的水工金属结构	266
5.3.3	启闭机等水上设备及结构	267
5.3.4	用于压力钢管内壁的涂料	267
5.3.5	埋件的防护	268
5.4	环氧树脂防腐蚀涂料应用工程实例	269
5.4.1	葛洲坝水利枢纽金属结构防腐蚀方法	269
5.4.2	环氧树脂涂料在三峡金属结构防腐蚀中的应用	276
5.4.3	环氧树脂厚浆涂料在临洪闸闸门防护修复 中的应用	278
第6章	环氧树脂在水工建筑物应用过程中的安全与防护	281
6.1	环氧树脂原材料的毒性	281
6.1.1	环氧树脂	281
6.1.2	固化剂	281
6.1.3	增韧剂	282
6.1.4	稀释剂	282
6.1.5	填料	283
6.1.6	环氧树脂固化物	283
6.1.7	其他	283
6.2	安全与防护措施	284
6.2.1	防毒方面	284
6.2.2	防火方面	284
6.2.3	通风问题	284
6.2.4	低毒、无毒性材料的选用	285
6.3	环氧树脂在水工建筑物应用过程中应向环保 方向发展	285
参考文献		286

第1章 环氧树脂

1.1 概述

1.1.1 环氧树脂的定义及发展简史

1.1.1.1 环氧树脂的定义

环氧树脂 (epoxy resin) 是泛指含有两个或两个以上环氧基, 以脂肪族、脂环族或芳香族等有机化合物为骨架并能通过环氧基团反应形成有用的热固性产物的高分子预聚物。当聚合度 n 为零时, 称之为环氧化合物, 简称环氧化物 (epoxide)。某些环氧化合物因具有环氧树脂的基本属性, 在称呼时也被不加区别地称为环氧树脂。

环氧树脂是热塑性树脂, 本身不会硬化, 环氧树脂是一种从液态到黏稠态、固态等多种形态的物质。它单独使用时, 没有任何价值, 只有加入固化剂以后反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物才具有很多优良性能及应用价值, 因此环氧树脂归属于热固性树脂。

1.1.1.2 环氧树脂的发展简史

环氧树脂的发展曾经历了相当长的时期。远在 1860 年, 伍兹 (Wurtz) 就已研究环氧丙烷的聚合作用, 1891 年, 德国的 Lindmann 用对苯二酚与环氧氯丙烷反应, 缩聚成树脂并用有机多元酸酐使之固化。但当时它的使用价值还没有引起人们的注意。到 1938 年, 瑞士的 Pierre Castan 和美国的 S. O. Greenlee 等先后作了进一步的研究, 用有机多元胺使上述树脂固化, 显示出很高的粘接强度, 这才引起了人们的重视。于是环氧树脂得到了进一步的发展。总体来说, 含有链烯基的母体化合物和含有活性氢原子的母体

化合物都可以用来合成环氧树脂。烯烃的环氧化在 20 世纪初就有报道，到 20 世纪 40 年代中期，Swern 和他的合作伙伴开始研究聚不饱和和天然油的环氧化，当时此项技术也仅应用于高分子量的单环氧化合物的生产，但已引起人们对工业化规模开发的兴趣，10 年之后使之应用于环氧树脂合成技术之中。

最早开始报道双酚 A 与环氧氯丙烷反应产物的时间大约在 20 世纪 20 年代中期。尽管德国的 Schlack 在 1933 年研究了现代双酚 A 环氧树脂同双酚 A 的分离技术，并在一年之后 Schlack 报道了双环氧化合物同有机酸、无机酸、胺和硫醇的反应，但确定双酚 A 环氧树脂工业化价值的还是瑞士 De Trey Freres 公司的 Castan 和美国 Devoe & Raynolds 公司的 Greenlee。Castan 于 1936 年生产了琥珀色环氧氯丙烷-双酚 A 树脂，并把生产出的环氧氯丙烷-双酚 A 树脂同邻苯二甲酸酐反应，生产出用于浇铸和模塑制品的具有工业意义的热固性制品。

1939 年初 Greenlee 也独自生产出了高分子量环氧氯丙烷-双酚 A 树脂，并用于热固性涂料。欧洲在 1937~1939 年曾尝试用环氧树脂补牙，但没有成功。二战后不久，Devoe & Raynolds 公司开始试生产涂料树脂，而 CIBA 公司得到 De Trey Freres 公司的许可，开始进一步研究和发 展涂料、层压材料和粘接剂用液体环氧树脂。1947 年由美国的 Devoe & Raynolds 公司完成了环氧树脂第一次具有工业价值的生产，它开辟了环氧氯丙烷-双酚 A 树脂的技术历史，对环氧树脂开始了工业化开发。这种树脂几乎能与大多数其他热固性塑料的性能相媲美，在一些特种应用领域其性能优于酚醛和聚酯。20 世纪 50 年代后期，美国的两个主要公司，汽巴和 Devoe & Raynolds 继续研究缩水甘油醚型环氧树脂，壳牌化学公司只提供环氧氯丙烷，联合碳化物塑料公司首先制造酚醛树脂和双酚 A，欧洲汽巴和壳牌集中开发了环氧树脂。

1955 年，Dow 化学公司和 Reichhold 化合物公司建立了环氧树脂生产线。在普通双酚 A 环氧树脂生产应用的同时，一些新型的环氧树脂如脂环族环氧树脂、酚醛环氧树脂等相继问世。如

1956年美国联合碳化物公司开始出售脂环族环氧树脂,1959年Dow化学公司开始生产酚醛环氧树脂。在1955~1965年期间,对双酚A环氧树脂已研究出所有的平均相对分子质量等级的牌号。酚醛环氧树脂确立了明显的耐高温应用的优级性能,环氧树脂质量得到了明显的提高,1957年Shell Development公司申请了环氧树脂合成工艺的专利,该专利研究了固化剂和添加剂的应用工艺方法,揭示了环氧树脂固化物的应用。

1956年,由美国联合碳化物公司首先推出了醋酸法合成的环氧树脂。在欧洲,20世纪60年代初脂环族环氧树脂开始工业化生产,1963年通过汽巴公司引入美国,1965年汽巴公司引进了联碳塑料的许多多官能团品种的环氧生产技术,大约1960年FMC CORP.开始经销环氧化的聚丁二烯。20世纪70年代中期,阿根廷、美国、比利时、加拿大、英国、墨西哥、瑞士、前联邦德国、波兰、前捷克斯洛伐克和前苏联都开始生产双酚A环氧树脂和一些新型特种环氧树脂。80年代开发了复合胺、酚醛结构的新型多官能团环氧树脂以满足复合材料工业的需要。最近又开发了水性环氧树脂和稠环耐温耐湿环氧树脂。由于环氧树脂应用技术的开发使得环氧树脂的品种不断增加,环氧树脂在电气绝缘、防腐涂料、土木工程、金属结构粘接等领域的应用不断突破,于是环氧树脂作为一个行业蓬勃地发展起来。目前它的品种、应用开发仍非常活跃,从1960年以来,已有数百种环氧树脂完成工业化开发,已有40~50种不同结构的环氧树脂可商品化制造或由中间试验厂提供,同时与之相适用的100多种工业化固化剂和许许多多的改性剂和稀释剂与之配套,正所谓方兴未艾。

我国研制环氧树脂始于1956年,在沈阳、上海两地首先获得了成功。1958年,在上海、无锡开始了工业化生产。20世纪60年代中期开始研究一些新型的脂环族环氧树脂:酚醛环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂等,到70年代末期,我国已形成了单体、树脂、辅助材料,从科研、生产到应用的完整的工业体系。目前,我国生产环氧树脂的厂家有

100 余家。生产的品种和产量日益增加，产品质量不断提高，在国民经济建设的各个方面如电气绝缘、防腐涂料、土木工程、桥梁、水利工程、交通等部门正起着越来越重要的作用。

环氧树脂具有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐药品性能和粘接性能，可以作为涂料、浇注料、模压料、胶黏剂、层压材料以直接或间接使用的形式渗透到从日常生活用品到高新技术领域的国民经济的各个方面，如飞机、航天器中的复合材料、大规模集成电路的封装材料、发电机的绝缘材料、钢铁和木材的涂料、机械土木建筑用的胶黏剂，乃至食品罐头内壁涂层和金属抗蚀电泳涂装等都大量使用环氧树脂。它已成为国民经济发展中不可缺少的材料。它的产量和应用水平也可以从一个侧面反映一个国家工业技术的发达程度。

20 世纪 80 年代，国际大坝委员会进行了一项调查，并发布了调查报告，根据对世界上 100 座大坝的调查统计表明，用于大坝上游面的树脂材料中，73% 是环氧树脂或以环氧树脂为主的材料。

1.1.2 环氧树脂的类型

环氧树脂的种类很多，并且不断有新品种出现。环氧树脂的分类方法也很多，通常按其化学结构和环氧基的结合方式大体上分为以下五大类。

- ① 缩水甘油醚型树脂 (glycidyl ether resins);
- ② 缩水甘油酯型树脂 (glycidyl ester resins);
- ③ 缩水甘油胺型树脂 (glycidyl amine resins);
- ④ 脂环族环氧化合物 (alicyclic epoxides);
- ⑤ 脂肪族环氧化合物 (aliphatic epoxides)。

还可以按室温下树脂的状态分为液态环氧树脂和固态环氧树脂。这在实际使用时很重要。液态树脂可用作浇注料、无溶剂胶黏剂和涂料等。固态树脂可用于粉末涂料和固态成型材料等。这里所说的固态环氧树脂不是已达到 B 阶段的环氧树脂固化体系，也不是达到 C 阶段的环氧树脂固化物（已固化的树脂），而是分子量较大的单纯的环氧树脂，是一种热塑性的固态低聚物。

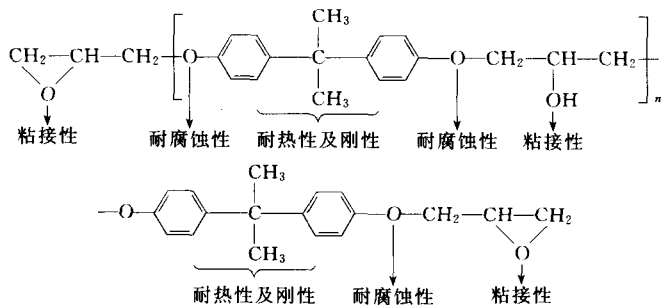
1.1.3 环氧树脂的结构特点及性能

环氧树脂是热塑性树脂，只有与固化剂反应形成三维交联结构后，才有其使用价值。环氧树脂固化物的性能取决于固化物的分子结构。而固化物的分子结构及其形成则取决于环氧树脂的结构特点及性能、固化剂的结构特点及性能、添加剂的结构特点及性能，以及环氧树脂的固化历程。本节就有代表性的环氧树脂的结构特点及性能作一些介绍。

1.1.3.1 双酚 A 型环氧树脂

双酚 A（即二酚基丙烷）型环氧树脂即二酚基丙烷缩水甘油醚，或叫做双酚 A 二缩水甘油醚。在世界范围内它的产量占环氧树脂总量的 75% 以上，它的应用已遍及国民经济的整个领域，因此被称为通用型环氧树脂。

双酚 A 二缩水甘油醚的化学结构式如下：



该环氧树脂最典型的性能如下：

- ① 固化物有很高的强度和粘接强度；
- ② 固化收缩率低，是热固性树脂中收缩率最小的一种；
- ③ 稳定性好，未加入固化剂时可放置 1 年以上不变质；
- ④ 固化物有较高的耐腐蚀性；
- ⑤ 机械强度高，可作结构材料用；
- ⑥ 电绝缘性能优良，普遍性能超过聚酯树脂；
- ⑦ 树脂的工艺性好，固化时基本上不产生小分子挥发物，可

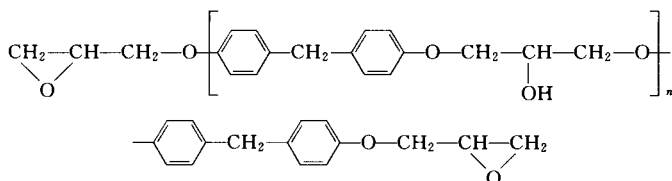
低压成型。

但它有以下缺点：一是耐候性差，在紫外线照射下会降解，不能在户外长期使用；二是韧性不高，冲击强度低；三是耐湿热性差。

1.1.3.2 双酚 F 型环氧树脂

双酚 F 型环氧树脂 (DGEBF) 又叫双酚 F 二缩水甘油醚，由双酚 F 与 ECH 反应制得，相当于是在结构上 $n=0$ 的线型酚醛树脂。化学结构与双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA) 十分相似。

双酚 F 二缩水甘油醚的化学结构式如下：



其特点是黏度非常低。低分子量的 DGEBA 树脂的黏度约为 $13\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，而 DGEBF 树脂的黏度仅为 $3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。DGEBA 树脂在冬季常常发生结晶而成为一种操作故障，但是采用 DGEBF 树脂则不会有这样的麻烦。DGEBF 树脂的固化反应活性几乎可以与 DGEBA 树脂相媲美，固化物的性能除热变形温度 (HDT) 值稍低之外，其他性能都略高于 DGEBA 树脂。由于 DGEBF 树脂具有这样优异的性能，在当今，将这种树脂配合物用在自然条件下的土木和建筑方面，有急速增加的倾向。

1.1.3.3 双酚 S 型环氧树脂

双酚 S 型环氧树脂 (DGEBS) 又叫双酚 S 二缩水甘油醚，是由双酚 S 与 ECH 反应制得的。其化学结构与 DGEBA 树脂也十分相似。

双酚 S 二缩水甘油醚的化学结构式如下：

