



水工混凝土建筑物有机材料防护技术

水工混凝土建筑物有机防护材料研究

张雅媛 付元茂

水利水电科学研究院

一九九四年十月

水工砼建筑物有机材料防护技术研究工作汇报

一、已作工作及取得的成果:

(一)搜集资料、现场调研和室内试验

1、调研了已建水工建筑物防护层的修建目的,使用材料性能,施工工艺,结构型式和运行情况,参照国外资料,归纳已建防护层的结构型式分析各种型式防护层的优缺点和适用范围以及运行中发生的问题。综合分析后,认为有机材料(环氧树脂、聚氨酯等)涂膜防护层运行中安全性差,灌注式、抹布式防护层运行时较安全,但它存在的关键技术问题是抗裂性和耐高温流动变形及施工工艺尚需进一步改进。故拟着重研究后两种型式防护层,这也是当前国外水工防护层的研究趋势—采用增大防护层厚度的材料韧性,减少材料的应力松弛时间,以提高防护层的运行安全性。

经材料市场的调查,我国石油沥青的货源较广阔,价格也低,结合我国化学工业的发展情况,研究聚合物石油沥青作为中小型水工建筑物的防护材料是适合的(粗估复合后材料单价约7~8元/公斤)。

2、材料用作水工建筑物防护技术,设计中存在的问题:

(1)目前采用的有机材料其技术指标,基本上是化工部门为检测材质性能要求而颁布的,没能与水工应用时,要求的工程性能相联系。

(2)一些材料的力学性能参数的测试方法和在设计中如何应用也需进一步研究。

(二)室内试验

1、今年的室内工作主要是进行探索性聚合物沥青的复合工艺条件试验:向沥青中加入不同分子结构和不同分子量的高聚物,改善聚合物沥青的材料结构、降低复合材料的玻璃化温度,延长材料的弹塑性工作范围,减少材料的应力松弛时间,以改善防护层的抗裂性,提高材料的软化温度,改善防护层的耐高温流淌现象。并进行其性能测试,根据材料性能探讨防护层的施工工艺和结构型式和设计中的一些问题。

2、通过园环抗裂试验,了解砼表面裂缝与防护层的厚度关系。

3、几种粘接剂的研制及性能测试。

二、今后工作

进一步完善有机材料防护层的复合工艺和施工工艺，结构型式，拟准备面积大一点的室外试验及现场试验。

三、存在困难

进行现场试验需进一步解决施工设备，材料投产的资金，最好能结合工程维修进行。

四、经费使用情况

(一)差旅费：出差湖南、贵州等地

进行工程调研及购买原材料 0.5 万

(二)外协费：复合材料部分性能测试 0.3 万

(三)仪器：仪表维修、机具加工等 0.3 万

(四)试验水电费： 0.12 万

(五)其他费用： 0.2 万

水工混凝土建筑物有机防护材料研究

一、前言

建国后，中小型水利工程迅速发展，修建了众多的砼水工建筑物，经长期运行后，目前已有为数不少的砼建筑物存在着不同程度的病害和老化现象，急待修补和防护。因而，水工砼建筑物的防护问题已引起人们的普遍关注。由于建筑物的数量多，运行环境恶劣，故要求其防护材料的耐久性，原料来源的广泛性和经济性以及施工技术等都要适合中小型水利工程的病害和老化的砼建筑物的处理要求。

六十年代前后，我国水利工程建设中广泛使用石油沥青作为防护用的胶结材料，如上犹江、风滩、枫树坝等坝内式厂房水电站的设计和建造中都采用石油沥青混合物作为永久性的坝面防护层，都取得良好的防渗防护效果，至今仍在正常运行中。近期在湖南镇、丰满、桓仁等大型水电站的修复工程也采用其作为防渗和防止继续老化的保护层，解决了许多工程问题。但是，由于我国面积辽阔，气候条件复杂，对石油沥青的低温抗裂和高温耐流淌变形等性能提出更高的要求，需进一步进行试验研究。八十年代，随着我国合成化工的发展，提供了较多的工程修复和防护材料，在水利工程中开始采用各种环氧树脂，聚氨酯，合成橡胶等材料用作建筑物的补强，防渗等防护材料，如新安江、以礼河等电站都取得了较好的效果，但是由于我国化工生产能力所限，目前这些材料在性能、货源和成本等方面仍待进一步研究和发展。因此，除某些工程的特殊要求外，当前石油沥青仍不失为水工砼建筑物的理想防护材料。鉴于北欧地区等国家近期开展研制各种聚合物沥青作为建筑和水利工程的防水和防护材料的经验，可用聚合物改善我国石蜡基原油生产的多腊沥青的力学性能，提高其低温下的柔韧性和高温下的耐流淌变形性能，以及改善水工石油沥青防护层的施工工艺，满足我国大量的中小型水利工程中病害和老化的砼建筑物的处理工程要求。

二、防护材料性能要求及原材料选择

根据我国国土辽阔，气温变动范围宽，要满足各地区水工防护层的功能和运行条件，以施工工艺要求，防护材料应具备下列性能：

(一)在工艺状态下，有一定的流动性、浸润性，并能吸解混凝土表面吸附的气体，遭病害的水工混凝土破损面是由骨料组成的凸凹不平的粗糙表面，暴露在大气中受到污染，与空气中的氧气作用生成氧化膜，所以破损的混凝土表面通常是由气体吸附层，尘埃污染层和氧化层等组成的表面多孔的界面，当有适宜流动性和浸润性的防护材料涂抹到破损的砼表面时，防护材料与砼面间的界面接触角较小，能使两者彼此很好接触并吸解表面的吸附气体，防护材料浸润到砼表面的孔隙中，益于发生在界面区的离子，原子或分子间作用力的发挥，增加防护层与砼破损面的粘结强度，不被水汽压力劈裂开，杜绝在两界面间形成接触渗漏的途径，防止内部砼遭受介质的侵蚀破坏。

(二)耐水性及抗渗性：防护层的用途主要是杜绝砼与外部水份的接触，在防护层运行期间防止水汽的渗透作用，同时防护在水的长期作用下不能改变其固有的性能已致溃解。因此要求防护材料具有一定的耐水性。耐水标准，目前国内尚无技术规范要求。国外有些规范以防护材料在水中的体积膨胀或吸水率进行检测，抗渗性能则要求以其防护的水工建筑物承受的外水压力进行抗渗试验。

(三)耐化学溶液的侵蚀性：化学介质对砼的浸蚀作用都是以化学溶液的方式进行的，故可用耐溶液侵蚀的方法进行试验。但是目前尚无统一规范可循，本研究拟借用国外的嵌缝止水材料化学溶液侵蚀技术条件。

(四)与砼相匹配的热胀系数：刚性防护层运行寿命的要害之一就是防护材料与砼材料两者的热胀系数差值，差值过大导致防护层开裂和脱落，因而防护工程对选用防护材料和确定防护层的结构型式时对此给予特别的关注。目前除了采用改善防护层材料配比，调整两者系数差值，就是采用粘弹性材料增大防护材料的极限剪切变形值，增大防护层的厚度防止裂缝贯穿防护层。当前化学工业的发展，生产了多种高韧性材料和热塑弹性体材料，为解决防护层的开裂问题提供了条件。

(五)具有一定的变形能力：建筑物的防护层是传力结构，本身没有承担外界荷载的能力，完全依附其基础承受外界荷载，故要求防护层的变形性能与其基础变形相匹配，尤其在基础集中变形的部位，如建筑物的变形缝和与毗邻建

筑物相连接部位的防护层承受较大的集中变形，除采取结构措施外还要求防护材料有较大的变形能力。

(六)耐冻融性：建筑物的防护层绝大多数暴露在大气中，承受气温变化引起的冻害作用，要求有一定的吸水性的防护材料，在冻融作用下不降低其力学性能，对热塑性的防护材料，要求其脆化温度低于防护层的最低运行温度。

(七)耐热稳定性：防护层承受阳光辐射和气温作用，除要求高温下材质的化学稳定性外，还要求材质的力学性能变化符合设计的要求，尤其对热塑性材料的耐高温流动应予注意。

(八)耐久性：这是有机材料用于防护技术中的要害问题，尤其非饱和分子结构的有机材料的耐久性要特别注意。选用材料的耐久性应尽可能与建筑物的运行状况相适应。影响材料耐久性的有水、臭氧、紫外光和其他化学物质。

从上述要求的防护材料性能可看出，防护材料工作环境是与水、有害气体、阳光接触且要承受气温和基础的变化，所以作为防护材料用的有机材料其分子结构最好是饱和的大分子结构，据此，基本分子结构为烷烃的石油沥青能满足饱和分子结构的要求，再通过改性掺入一定数量的聚合物，会进一步扩大分子结构，组成的具有一定数量的大分子结构的聚合物沥青，可作为水工砼建筑物防护材料的胶结剂。

分析国内外已建成的各种水工防护结构型的运行及施工情况，可认为具有一定厚度的涂抹式防护层的运行情况较好。因为它有一定的厚度，可以减少建筑物开裂对防护层的影响。然而建造这种结构型式的防护层，最好选用以改性石油沥青为基料的，以无机颗粒材料为骨料的粒子增强型的复合材料，即聚合物沥青与无机粒料的复合材料。这种复合材料既具有耐氧化抗侵蚀的有机胶结材料又有能阻止阳光中紫外线辐射的无机材料，所以有一定的耐久性和变形性能。

三、聚合物改性石油沥青的机理及生产工艺

据石油沥青的化学组份及其分子结构可认为，其化学性质是稳定的。可以满足水工防护材料的耐久性要求。此外，水工防护层常年暴露在大气和阳光下，它要承受气温变化引起的自身变形和产生内应力，同时也要承受砼建筑物

裂缝变化引起的变形。因此要求防护材料具有一定的变形性能，即低温时不开裂，高温下不流淌和有水作用下的耐冻融性，这些变形性能正是国产多腊石油沥青的不足之处，故需要对国产石油沥青进行改性。

石油沥青主要由沥青质和可溶质两部分组成。沥青质为黑褐色易碎的粉末状固体，由芳香族（具有硫和氮元素的芳香烃）组成，是沥青中分子量和极性最大部分单个沥青质的分子量大于 1000，由于沥青质分子间的缔合作用，因而沥青质不是以单个分子的形态存在，而是几个或更多的分子缔合在一起的，故沥青质属于大分子类型的物质，一般情况下它是以胶束的形态存在于介质中，用 X-射线法研究，沥青质的大分子是层状结构，一般是 5 层，每层 2~5 个芳香环。在沥青中的含量为 10~20%。

可溶质包括胶质、油和蜡。胶质的分子结构中含有相当多的稠环芳香族和杂原子的化合物，分子量在 500~1000，它使沥青有粘附性，油份由混合烃（带有环烷环和烷基侧链的芳香环）类及非烃化合物组成，含量为 40~50%，在沥青中起柔软及润滑作用。蜡是纯正构烷烃或其熔点接近纯正构烷烃的其他烃类化合物。使沥青有剪切强度和一定的塑性，国产石油沥青中蜡的含量大于 5%（最多为 20%）。

从石油沥青的胶体结构看，沥青是以分子量很大的沥青质为中心，在其周围吸附了一些极性较大的可溶质形成胶团，组成分散相，随着与沥青质中心的距离增大，被吸附的可溶质的极性减弱，距离半径继续扩大，则极性更小，甚至几乎没有极性的油类组成分散介质。实际上是以沥青质为弥散相，以油分为弥散介质的胶体弥散系，形成稳定的胶体体系。沥青的施工性质都与此胶体体系中的沥青质含量及性质有关。因此，沥青改性就是向此胶体体系中加入一些能与沥青结合的，改变沥青胶体结构性质和降低其缔合程度影响的改性用的聚合物。使得到的沥青聚合物的组成物具有较高的低温下的变形性能，内应力松弛得快和高温时流淌变形小。

当前改性用的聚合物可分为两类，为了得到好的沥青聚合物的组成物，聚合物的大分子的结合能力有决定性的作用，这类聚合物的大分子倾向于结合，大分子具有活性，大分子之间或大分子与沥青之间相互作用形成空间网格，且形成的空间网格中有化学联系。属于这一类聚合物有热塑性弹性体。

热塑弹性体的品种很多，考虑到上述石油沥青的化学组份和胶体结构情

况，选用尾-尾结合的嵌段聚合物，由硬塑性链段和软弹性链段结合在一起的聚合物，硬塑性链段趋向于缔合在一起形成网状，缔合区外形可以是球状或片状的，如图1示（1、聚合物类型；2、聚合物结构）。

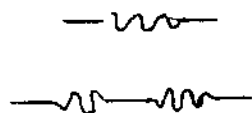


图1 聚合物类型

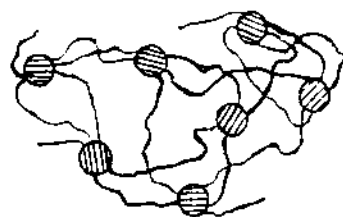


图2 聚合物结构

其解缔温度在沥青工艺温度范围内，所以当沥青加热到工艺温度时，沥青中的沥青质已解缔稀化了沥青，此时已解缔的聚合物的分子链在机械的搅动下可均布在沥青中且与其中的沥青质相遇，在温度下降的过程中，沥青质逐渐与解缔的聚合物分子链相缔合，当温度达到常温或更低时，则沥青质与聚合物形成牢固的缔合物分散在沥青中，这样就降低了沥青质的缔合程度，使沥青容易变形，同时由于聚合物是尾-尾相接，中间是软弹性链段，在沥青中则形成沥青质与聚合物缔结的空间网格，低分子量的胶质和油分吸附在网格中，且其网格中又有软弹性链段相连，改变了沥青的胶体结构体系，则增加了沥青的可变形性能。此外，作为沥青质分散介质的可溶质部分中包含的石蜡烃和烷烃又是聚合物中软弹性链段的增塑剂，更进一步改善了沥青与聚合物的组成物的变形能力，提高了聚合物沥青的极限变形和应力松弛性能。

改性用的另一类聚合物其大分子没有结合倾向，只是偶然地咬合成网，属

于这一类的聚合物是一些橡胶类材料，它在沥青中的烷烃—环烷烃成份中，膨胀逐渐形成浆体，同时由橡胶的大分子链形成的橡胶线交织成空间网格。这些网格起到加筋作用，它可以提高沥青承受变形的能力和防止高温时的流淌变形，为此，又可以向沥青加入与沥青中可溶质相塑化的线性分子结构的橡胶使沥青低温时不裂，高温下不流淌。

根据上述聚合物改性石油沥青的机理，生产工艺的主要内容就是设法使聚合物的分子与沥青中各组成物的分子相混，也就是改变聚合物和石油沥青在常温下的聚集态，就要给他们一定的能量，包括热能和机械能增加他们分子的运动。在一定条件（改变温度）下，改变了这些聚合物的聚集态，使橡胶能与沥青质有很好的相溶性。而塑料也可以软化。这样就破坏了它们在常温下形成的交联点，使其与沥青质相溶，再通过强力搅拌，使其能均匀地分散在热沥青中，形成聚合物—沥青的聚集态，再与无机碱性填料反应，则使聚合物—沥青与无机填料相结合，并包围在填料周围，当温度恢复到常温时，也就是在低于烯类化合物的玻璃态转化温度时，则橡胶、塑料、沥青质和填料形成了新的物理交联结构的止水材料，该材料中具有网络骨架的物质，而石油沥青中的可溶质和油分分布在网络骨架中，使最后复合成防渗材料，既有橡胶的弹性变形性能又有塑料的一定强度和沥青胶粘液体的粘流变形特性。

根据这一理论设法将烯类化合物加到石油沥青中，据目前聚合物改性沥青共混工艺常见有：①聚合物加入熔融态沥青中搅拌；②聚合物溶于某种溶剂再加入沥青中混溶。采用第一种方法时，聚合物不易在沥青中分散，需专门高速搅拌设备，第二种方法，工艺复杂并需进行溶剂回收，我们采用母料烯释法，这是在两阶共混历程理论指导下进行的并加入助溶剂，以促进聚合物在沥青中的分散。将聚合物软化剂等和石油沥青按程序在所要求的时间、温度和搅拌速度下共混，再与无机碱性填料拌合直到合成颜色均一的胶泥状，表面有一定的光泽，根据工程要求碾压成型。

四、防护材料性能

根据水工砼建筑物防护层工作状况的要求和沥青改性机理，考虑了防护层的施工工艺，经过优选确定了8种原材料配合比例和3个工艺参数6个工

艺方案，进行了研制试验后，生产出材料样品，进行下列主要性能测试结果如下：

表 1

配比编号	延伸度 5cm/min		软化点 ℃
	0℃ cm	25℃ cm	
茂名 60 甲	2.10	71.00	47.0
建筑沥青	0.70	2.50	88.0
931015	7.1	15.5	52.0
940409	25.10	10.0	51.0
940325	5.70	12.8	59.0

(一)胶结材料低温柔韧和耐高温流淌性能：该项试验是直接影响着防护层低温抗裂和高温耐流淌的性能，作为评定材料的低温抗裂和高温耐流淌的技术指标，可用℃时的延伸率及软化温度。

(二)防护材料在温度作用下的抗裂试验：用 940409 胶结材料掺加 200% 矿粉，拌合后碾压成厚 2cm 的片材，粘在 1.6m 长的厚 2cm 的钢筋砼园环表面，-30℃（维持 4~10 小时）⇌+60~70℃（1~1.5 小时）的温度变幅下，作循环冻融抗裂试验，已作了 60 循环尚未发现裂缝。

(三)高温和常温（一年温度）下耐流淌试验：1、将防护材料涂抹在木板上厚 2mm，70℃ 竖放在恒温箱内，维持 70℃，72 小时无流淌现象。2、测其软化点为 160℃，同时将防护材料作成 2cm 厚，10cm×15cm 试块粘在砼板上，将砼板以 70℃ 角竖立在朝阳方向，经过 15 个月的观测未发现流淌变形。

(四)抗冻融试验：因该防护材料胶结材料含量超过矿粉的孔隙体积，且胶结材料不吸水，故冻融没有变化。

(五)耐化学溶液侵蚀试验：目前尚未见到这方面的试验方法，故按国外作嵌缝止水材料的方法进行测试，结果列入表 2：

(六)耐老化性能：石油沥青受紫外线作用是会老化的，但是与矿物粒料拌合后，则矿物粒料遮住紫外线，阻止其深化作用，从 1936 年阿尔及利亚修建的格列勃沥青砼面板坝运行至今仍完好。目前沥青砼面板坝，一般单层防渗厚度仅 7cm 沥青砼，表面摊铺 1~2mm 厚的保护层，可运行 20~30 年，所以沥青耐久性应该是可靠的。向其中掺入的改性剂也是属于屋顶防水用的耐气候材

料, 据国外资料介绍, 其寿命在 30~50 年, 故可认为聚合物沥青防护层的耐久性是可靠的。

表 2 研制产品性能技术标准和实测结果

试验项目	试验条件	gas 性能技术	胶结材料	备注
		标准	实测数据	
耐化学侵蚀	水	<+1.7%	+0.59%	1.耐化学浸蚀试验一项中, 所列数据是试件在溶液中浸泡五个月后, 试件增重变化率。
	Ca(OH) ₂ 饱和溶液	<+2.1%	+1.06%	
	10% 浓度 NaCl 溶液	<+1.3%	+0.28%	
	5% 浓度 Na ₂ SO ₄ 溶液	<+0.5%	+0.23%	
	1% 浓度 NaOH 溶液	<+1.9%	+0.59%	
	海水	<+1.7%		

五、结语

1、采用玻璃化温度很低 (-80~90℃) 的聚合物作为沥青掺加剂进行改性, 明显地使聚合物沥青有较低的玻璃化温度, 故使沥青的 0℃ 延伸率增加十余倍, 也可明显地改善聚合物沥青防护层的低层抗裂性。

2、由于向沥青内掺入网状结构的大分子材料, 提高沥青的初始剪切强度, 因此, 提高其软化温度, 防止高温下流淌变形。

3、由于我国面积辽阔, 气温变化范围大, 故本试验设计了较多的配比, 可根据工程实际气候, 经试验后调整使用, 做到技术可靠、经济合理。

主要参考资料

1. [美]B.M.沃克编, 热塑料弹性体手册, 化学工业出版社, 1984。
2. 热塑性弹性体改性沥青的研究, 建筑工程材料, 1985年。
3. 水工沥青与防渗技术增刊1, 1984, 日本《土木材料Ⅲ沥青》专号。
4. 新型橡胶译文集[苏联]Б.Ф耶夫斯特拉托夫、Ф.И雅雄斯卡娅著, 中国工业出版社。
5. 石油沥青, 石油工业出版社, 柳永行等编著。