

混凝土聚合物复合材料 及其应用

买淑芳 编著

科学技术文献出版社

混凝土聚合物复合材料 及其应用

买淑芳 编著

科学技术文献出版社

目 录

第一章 混凝土的现状与未来	(1)
第一节 绪言	(1)
第二节 混凝土的发展历史	(1)
第三节 混凝土的特点和分类	(3)
第四节 混凝土的耐久性及老化病害	(5)
第五节 混凝土及其改性方向的研究	(9)
第二章 高分子聚合物	(12)
第一节 高分子化学概述	(12)
第二节 高分子材料的分类及应用	(12)
第三节 高聚物结构与性能特点	(15)
第三章 混凝土聚合物复合材料	(21)
第一节 概况	(21)
第二节 混凝土聚合物复合材料的研究现状	(21)
第三节 混凝土聚合物复合材料的分类与特点	(23)
第四节 树脂混凝土 (PC)	(25)
第五节 聚合物浸渍混凝土 (PIC)	(117)
第六节 聚合物改性水泥混凝土 (PMC)	(141)
第四章 混凝土—聚合物试验方法	(192)
第一节 聚合物混凝土和聚合物浸渍混凝土试验方法	(193)
第二节 聚合物改性水泥砂浆试验方法	(197)
第三节 聚合物水泥砂浆配合比设计和施工指南	(203)

第一章 混凝土的现状与未来

第一节 绪 言

混凝土是一种家喻户晓的建筑材料。混凝土发展历史虽只有 100 多年,但其科学技术的发展速度极快。世界各国很多专家学者在混凝土配合比设计、性能试验研究、施工技术等方面进行了大量工作,发表了很多专著。如今混凝土已成为世界范围内应用最广、用量最大、几乎是随处可见的建筑材料。工业民用建筑、水工建筑、海洋工程、道路桥梁工程……,哪个部门都离不开混凝土,据国际大坝委员会登记的数据表明,到 1982 年全世界已建混凝土坝近 6000 座,其中低于 60m 的坝占 86.1%,高于 100m 的坝占 3.5%(210 座),高于 200m 的坝 19 座。混凝土坝在防洪、灌溉、蓄水发电方面起着重要的作用,既保护了人民的生命财产安全,又造福于人类。如果没有混凝土材料,今日的世界会是什么样子很难想象。然而经过长期应用之后,混凝土的老化、病害已越来越引起世人的关注和学者们的重视。混凝土老化、病害的评估、混凝土病害的防治及修补材料、修补技术的研究等已形成一支新的学科领域。与此同时,人们已将相当多的人力、财力和时间用于改性混凝土的研究,针对混凝土材料的缺点,采用多种材料、多种途径加以改进。新型的混凝土材料不断涌现,新的技术领域、新的研究课题不断出现。回顾混凝土材料的历史,展望其未来,可以说在今后相当长的历史阶段内,混凝土材料是不可替代的,但今后的混凝土将不再单单是过去的混凝土,它将进一步与其它类型的材料复合使用,不同性质的材料互相叠加,取长补短,而高分子聚合物将成为混凝土家族中一个重要的组成部分。

第二节 混凝土的发展历史^{[1][2]}

随着 1824 年波特兰水泥的出现,1830 年前后混凝土问世了。自 1830~1872 年为混凝土应用和发明阶段。在 1830 年前后,建筑师勒布兰·德·蒙托邦在阿尔比建造了一座混凝土的四层楼房。1847 年法朗索瓦·瓜涅建成了第一座用立模板浇筑混凝土施工的楼房。第二年约瑟夫-路易斯·兰波特(Joseph-Louis·Lambot)制做了一条钢筋水泥船,这条船在布里涅尔(Brignals)展览馆展出了很长时间。1849 年 J·莫尼尔(J·Monier)做了一只钢筋水泥大花盆用来代替凡尔赛宫中种桔子的大木花盆。1852 年科涅(Coignee)在圣得尼(Saint-Denis)浇筑了一个混凝土阳台,混凝土里面铺有型铁。1872 年莫尼在布尔瓦(Bougival)修造了第一座钢筋混凝土蓄水池,容积为 130 立方米。在这一阶段的工作中,发明者们试图第一次用混凝土制做一些小构件,并探讨用注模成型的方法施工。

自 1880 年开始为实践阶段,科涅认为一切构件都可以用混凝土制做,并在工厂里预制。第一批钢筋混凝土梁的专利是在 1878 年取得的,第一批圆钢钢筋混凝土板于 1880 年制成。而现代梁的祖先即配有箍筋的混凝土梁到 1892 年才出现。1895~1900 年,用钢筋混凝土成功地建成了第一批桥梁和行人桥。1900 年路易·恭西德尔发明配间接钢筋的混凝土并获得专利

权。同年，亨内比克（Hennebique）在巴黎丹东（Danton）大街修建了一座全混凝土的大楼，楼板、楼梯、外墙、屋顶都是混凝土的。在1900年举办的万国博览会上展示了钢筋混凝土在很多方面的应用。随着这种新材料的出现，建筑业经历了一场革命，随之产生了一门新的学科了。

建筑师奥古斯特（August）和库斯达渥·佩雷特率先正式用混凝土建造楼房、停车库、剧院、教堂，1911年修建香舍丽榭剧院，1923年建成汉西教堂。当时的混凝土在脱模之后不做装修，有时只进行轻微的凿毛，使表面露出骨料，不少建筑师都采用这种新的建筑形式。当时人们认为钢筋混凝土有如下优点：

1. 耐火性好（特别是与木材相比）；
2. 不需要维修（与钢相比）；
3. 使用灵活（与石料比较），可制成多种形状构件；
4. 施工简便；
5. 价格较便宜。

从1900年至今，由于理论工作者、研究人员和试验人员的共同努力，使混凝土科学技术取得很大进步。现将主要事实列举如下：

1893年，法国国立道桥学校首先开设了钢筋混凝土课程。

1900年，勒·阿斯帅克（L·Hätschek）发明了石棉水泥，名为“永久”。

1906年，法国颁布了第一个关于混凝土工程的部级规范性通令。

1910年第一座抛物线形的薄壳屋盖建筑落成，这就是巴黎的百尔西车站，并在1912年又建成了高12m薄壳拱水坝。

关于混凝土施工机械研究方面也逐渐取得成果：

1905年，Ransome 第一台混凝土搅拌机研制成功；

1918年，成功地制成了第一批混凝土表面振捣器；

1926年，制成混凝土内部振捣器；

1924年，修建两幢90m×300m的飞艇库，在施工中采用了机械振捣器；

1929年，出现了混凝土泵。

1930年前后，随着预应力混凝土在哈佛尔（Haver）海港工程中的应用，开始了混凝土技术的革命。首先弗列什涅（Freyssinet）发现了预应力，他获得专利权。并在1933年1月在《科学与工业》期刊上发表了题为“新的构思与方法”的文章。从此“预应力”这个词公开问世了。弗列什涅的努力促进了预应力混凝土的发展，1949年在他撰写的“预应力概念综述”一文中，充分阐述了他的有关预应力的见解。

随着混凝土技术的发展，混凝土筑坝的技术也相应发展起来，1900年以前世界上建成的混凝土坝很少，而且都是低坝，在施工中对混凝土的质量没有控制措施。1887~1890年美国在加利福尼亚州建49m高的水晶泉（Crystal-spring）坝时，第一次提出限制加水量。1900~1930年为农田灌溉、发电和供水等目的而修建的混凝土坝日渐增多，兴建了几座高100m左右的混凝土坝，世界上第一座高于100m的混凝土坝是美国1915年在爱达荷州建成的箭石坝（Arrow Rock），坝高107m。那时用坍落度测新拌混凝土稠度，因对加水量缺乏严格控制，拌制的混凝土很稀，影响混凝土强度。D. 阿勃拉姆斯（Duff Abrams）等人在1916~1926年间对拌合水量与强度的关系做了大量研究工作，著名的水灰比定义已发表多年。

1930年后,工程师们已注意到大坝混凝土的裂缝问题。1933年第一座高于200m的混凝土坝开始兴建,这就是高221m的胡佛坝(Hoover),原名为鲍尔德坝(Boulder),该坝1936年建成。此间美国对大体积混凝土进行了全面的研究,胡佛坝所采用的大体积混凝土技术中,有很多沿用至今。自建胡佛坝以来的半个多世纪,大体积混凝土技术又有了很大发展。其中包括:在大体积混凝土中掺用混合材料、引气剂、减水剂等;提高混凝土的耐久性;采用更有效的温度控制措施;采用不分纵缝的通仓浇筑方法;发展强烈的平仓振捣设备;发展碾压混凝土;发展特种混凝土,如钢纤维混凝土,聚合物混凝土等,用在有特殊要求的部位或用于修补破坏的混凝土。

70年代开始,日、美、英等国对碾压混凝土筑坝技术进行了研究,日本于1976年首先用碾压混凝土建造大川坝的围堰获得成功,随后又用此法建造了岛地川、玉川等坝。美国也用碾压混凝土建造了9座混凝土坝。至1987年全世界已有近20座碾压混凝土坝,最高者为日本的玉顺坝,高达100m。

第三节 混凝土的特点和分类

混凝土是当今世界上最主要的建筑材料之一,这是因为它具有如下重要的优点:

1. 原料丰富、价格低廉。制备混凝土的原材料到处都可以得到,可以就近使用当地材料。

2. 抗压强度高,耐久性好。

3. 生产工艺简单。

4. 用途广泛,适应性强。混凝土不仅广泛用于水利水电工程、工业与民用建筑,还在铁路、公路、桥梁及各种海洋工程、航空港工程中占有重要的地位。对于各类工程的混凝土构筑物,由于混凝土所处的环境不同,工作条件各不相同,所以对各部位混凝土性能有不同的要求。例如,与侵蚀介质接触的混凝土,要求有较强的抗蚀性;挡水建筑物迎水面混凝土要求有较高的防水、抗渗性能;泄水建筑物过水面的混凝土要求有较高的抗冲耐磨性;而高层建筑和大跨度建筑物的混凝土,要求其质轻、强度高;处于严寒地区的建筑物,要求混凝土抗冻性好,等等。此外,为了满足各种不同施工条件的需要,要求混凝土拌合物具有较好的工作性能,具有良好的合易性。为了满足上述要求,应在一定范围内调整配合比,控制施工工艺和选用适当的掺加剂。

5. 混凝土材料具有很充分的可改造性。除按常规方法制备普通混凝土和普通水泥砂浆外,可以调整配合比,控制施工工艺和选用合适的掺合料改变混凝土性能,使其适应不同使用条件和施工条件的要求。为了更大范围、更大幅度地改变混凝土的性能,可采用一些新材料,新配方和新施工方法制备不同类型的新型混凝土,如掺入钢纤维或合成纤维制成纤维混凝土,掺入聚合物制成树脂混凝土、聚合物改性混凝土,用单体或聚合物浸渍混凝土表面制备聚合物浸渍混凝土,再有用沥青拌合混凝土制成沥青混凝土,这些特种混凝土的性能与普通混凝土相比,性能有明显的改变。

由于混凝土上述的广泛适用性和可改造性,决定了混凝土将有一个庞大的家族。而对品种繁多的混凝土可采用多种分类方法,如按胶凝材料品种、按骨料品种、按混凝土的用途和施工工艺分类等等。常见分类方法见表1-1。

表 1-1 混凝土的不同分类方法

分 类 方 法			名 称	特 性
按 胶 结 料 分 类	无机胶结料	水泥类	水泥混凝土	以各种水泥为胶结料用于各类混凝土
		石灰类	石灰混凝土	
		石膏类	石膏混凝土	以石膏为胶结料，做天花板、内隔墙等
		硫磺	硫磺混凝土	以加热硫磺为胶结料，冷却硬化
		水玻璃	水玻璃混凝土	以钠或钾的水玻璃为胶结料做耐酸结构
		矿渣类	矿渣混凝土	以磨细矿渣及碱溶液为胶结料，是一种新型混凝土可做各种结构
	有机胶结料	聚合物乳液	聚合物改性水泥混凝土	水泥中加少量水分散性或水溶性聚合物，改善混凝土性能
		合成树脂	树脂混凝土	以合成树脂代替水泥作为胶结料制备高性能混凝土
		单体或聚合物浸渍表面	聚合物浸渍混凝土	用单体或低粘度聚合物浸渍混凝土表面然后聚合，改善混凝土的各种性能
		沥青类	沥青混凝土	用沥青为胶结料，做路面、耐腐蚀地面
按 骨 料 分 类	重骨料	重混凝土	用钢球、铁矿石、重晶石等为骨料，混凝土容重大于 2500kg/m ³ ，用于防射线混凝土工程	
	普通骨料	普通混凝土	混凝土容重为 2100~2400kg/m ³ ，用于各种结构	
	轻骨料	轻骨料混凝土	用天然或人工轻骨料，混凝土容重小于 1900kg/m ³ ，又依容重分为结构轻骨料混凝土和保温隔热轻骨料混凝土	
	无细骨料	大孔混凝土	用轻粗骨料或普通粗骨料制成，混凝土容重 800~1850kg/m ³ ，适于做墙板、墙体	
	无粗骨料	细颗粒混凝土	用水泥和砂制成，用于钢丝网水泥结构	
按 用 途 分 类		水工混凝土	用于水工建筑物，多为大体积工程，有抗水流冲刷、磨损及气蚀作用要求	
		海工混凝土	用于海洋工程，要求抗海水腐蚀，有抗冻、抗渗要求	
		防水混凝土	能承受 0.6MPa 以上水压，不透水、高密实、抗渗，用于地下结构及贮水池	
		道路混凝土	用于路面，要求耐候、耐磨	
		耐热混凝土	以铬铁矿、耐火砖等为骨料可在 350~1700℃ 下高温使用	
		耐酸混凝土	以水玻璃为胶结料，加入固化剂和耐酸骨料，混凝土耐酸也耐热	
		防辐射混凝土	能屏蔽 X 射线、γ 射线、中子射线的重混凝土，用于原子反应堆、粒子加速器	

分 类 方 法		名 称	特 性
按施工工艺分类	现 浇 类	普通现浇混凝土	用一般现浇工艺施工的混凝土
		喷射混凝土	用压缩空气喷射施工，分干喷、湿喷，用于井巷和隧洞衬砌工程
		泵送混凝土	用泵输送的流动性混凝土
		灌浆混凝土	预铺骨料再强制浇筑水泥砂浆的混凝土适用于大型基础的大体积混凝土
		真空吸水混凝土	用真空泵将混凝土中多余水分吸出，提高密实性，用于屋面、楼板、机场跑道
	预 制 类	振压混凝土	振动加压，制做板类构件
		挤压混凝土	以挤压机成型，制空心楼板、T型小梁等构件
		离心混凝土	以离心机成型，用于混凝土管、电线杆等构件
按配筋方式分类	无 筋 类	素混凝土	用于基础或垫层的低标号混凝土
	配 筋 类	钢筋混凝土	普通钢筋加强的混凝土，用途广泛
		钢丝网混凝土	用钢丝网加强，无粗骨料混凝土，可用于制薄壁结构
		纤维混凝土	常用钢纤维掺入混凝土，抗冲、抗拉、抗弯性能好，可用于路面、隧道衬砌、桩帽等结构
		预应力混凝土	用于各种工程构筑物，尤其是大跨度桥梁等

第四节 混凝土的耐久性及老化病害

自 1830 年前后混凝土问世至今已 160 多年了。随着混凝土建筑物运行时间的增长，其各项力学性能逐渐退化，人们称之为“老化”；非正常速度的老化以及在外界荷载及环境条件等因素作用下混凝土建筑物的损坏，被称之为“病害”。老化与病害的出现影响了混凝土的正常使用及建筑物的正常运行，从而产生了混凝土耐久性问题。耐久性的研究越来越受到重视，随之有关混凝土老化病害的评估、混凝土的修补技术和修补材料的研究也逐渐开展起来。本节着重介绍混凝土的耐久性及病害。

一、混凝土的耐久性

混凝土的耐久性是混凝土技术中一个十分重要的课题，也是保证建筑物安全使用的一个极其重要的问题。

什么是混凝土的耐久性？

关于混凝土的耐久性，至今还没有一个可被大家公认的定义，因为它的含义广泛，包含的内容丰富。国际材料结构试验研究会（简称 RILEM），在 1973 年编写的《混凝土耐久性技术规程草案》中认为：“使用正常材料拌制的混凝土，只要仔细设计及施工，在普通的气象条件下和使用条件下就可以认为具有充分的耐久性。”也有人认为所谓耐久性就是对破坏或侵蚀作用的抵抗能力，或对性能与状态随时间改变的抵抗能力。简而言之是混凝土对破坏的抵抗

力。

混凝土的耐久性从广义上讲应包括：大气对混凝土的腐蚀作用（如干湿、温度、冻融作用及碳化作用）、渗透水对混凝土的作用、碱活性骨料反应的作用、环境水侵蚀及磨损作用等。为提高混凝土的耐久性，必须根据不同地区的环境及气象条件，采取有效措施，以提高混凝土的抗裂性、抗冻性、抗渗性，掺用适当的掺加剂和采取有效的技术措施，提高混凝土的使用寿命。

二、与耐久性有关的因素

1. 混凝土的抗冻性

抗冻性是混凝土耐久性的重要因素，曾有人认为混凝土耐久性就是抗冻性，认为混凝土抗冻性好，耐久性指数大，耐久性就好。国内外学者对混凝土抗冻融耐久性作了大量研究，并提出各种学说，如冰的分离层理论，充水系数理论，渗透压理论，水压力理论，极限充水程度理论，孔结构理论等。

各种冻融破坏机理的解释，以及从各种现象和试验论证而得出的理论，总的都认为混凝土冻融破坏是由于混凝土中水分在降到负温的过程中，在浆体中的迁移引起的，而主要不是由于水分结冰膨胀引起的，是由表面先饱水，再由表及里。因混凝土不密实，先从大的孔隙中造成静水压力，使过冷的水迁移，冰水蒸气压差造成渗透压力，当压力超过混凝土能承受的强度时，即破坏力大于抵抗力时，迫使混凝土内部孔隙及微细裂缝不断扩展，由小变大相互贯通。由于渗透压及水压力的作用，造成最后破坏。因此混凝土饱水程度越高，冻结速度越快，水分迁移距离越长，混凝土越容易受冻融破坏。可以认为，冻融破坏是物理与力学作用的综合效果。

影响混凝土抗冻性的主要因素有：混凝土单位水泥用量，混凝土的水灰比，混凝土中可冻结的水分，混凝土中空气含量，降温（冻结）速度及冻结的最低温度，冻融循环次数，混凝土中各种材料膨胀系数之差，骨料的质量及吸水率等。

2. 混凝土的抗渗性

混凝土是一种透水材料，其渗透性与孔隙率、孔隙分布及孔隙的连续性有关。振捣密实的混凝土水灰比越小，水化龄期越长，则渗透性越小。由于混凝土不密实和混凝土拌和物泌水等原因，普通混凝土内的孔隙占混凝土体积的1%~10%，水泥石和骨料本身也含有孔隙，这种孔隙越多，混凝土强度越低，抗渗性越差。海水中的混凝土，其抗渗性决定了它的耐久性。

(1) 混凝土渗透机理

水泥中的硅酸三钙和硅酸二钙与水发生水化反应后，生成水化硅酸钙及氢氧化钙。氢氧化钙在水中的溶解度较大，当水流渗过混凝土内部时，氢氧化钙被溶出，使氢氧化钙的浓度失去平衡，水泥石中那些已经与水化合的水化硅酸钙、水化铝酸钙和水化铁铝酸钙中的氧化钙便分解溶入水中被水流带走，从而导致水泥石的结构孔隙逐渐增大、增多，使混凝土结构疏松，强度降低。据前苏联资料介绍，当混凝土中的氧化钙损失30%时，混凝土强度可降到零，混凝土本身将自然破坏。

环境水中含有可溶性的盐类如 Na_2SO_4 和 NaCl 时，氢氧化钙的溶解就会加速，破坏更为严重。氢氧化钙溶出多少与水泥品种有关，与混凝土的密实性有关。如果由于各种原因混凝土产生贯穿性裂缝或施工缝等，将成为渗漏水的通路。

(2) 提高抗渗性的措施

为提高与改善混凝土的抗渗性，可从以下方面着手：

① 降低混凝土水灰比：试验表明水灰比愈大抗渗性愈差，当水灰比小于 0.55 时，抗渗标号一般可达到 S_8 以上，水灰比大于 0.5~0.6，抗渗性明显降低。实践证明，凡能达到 $S_{10} \sim S_{14}$ 的混凝土水灰比均小于 0.55。所以一般混凝土水灰比不得大于 0.55。

② 掺入外加剂（引气剂、减水剂）：掺用减水剂适当减少用水量，同时改善混凝土拌合物的和易性及密实性。引气剂的引气作用可以引入大量微细空气泡，这些微小气泡分布均匀、互不贯通，改变了混凝土孔隙结构，是一种不渗水的密闭体小气泡，使外界水不易侵入混凝土，从而提高了混凝土的抗渗性和抗冻性。

③ 掺用优质混合材：掺加优质的掺合料可改善和易性，减少泌水，增加密实性并可防止环境水的侵蚀。火山灰质混合材含有较多的酸性氧化物，如二氧化硅、三氧化二铝，这些具有一定活性的酸性氧化物能与氢氧化钙在常温下反应，生成不溶于水的含水硅酸钙或含水铝酸钙。

近年采用不同类型的聚合物乳液掺入水泥材料也可改善和易性，降低水灰比，增加密实性封闭孔隙，改善水泥混凝土的抗渗性。

④ 严格控制施工质量，保证混凝土具有足够的强度。实践证明，水工建筑物的混凝土渗水漏水现象，大多由于施工质量差，要保证混凝土具有良好的抗渗性必须保证施工质量，加强施工管理，建立严格的检验制度。

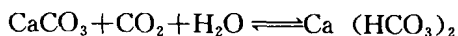
3. 环境水对混凝土的侵蚀

受环境水侵蚀是混凝土和钢筋混凝土建筑物耐久性的主要危害。在环境水中含有硫酸盐及镁盐时，对混凝土建筑物的破坏极为严重。沿海地区的混凝土建筑物如灯塔、防波堤、码头及河流上的水工建筑物，经常受到环境水的侵蚀破坏。前苏联在 1954 年就颁布和制订了环境水对混凝土和钢筋混凝土结构的侵蚀特征及标准 (H-114-54)。1963 年改为 (CH-249-63) 标准。美国和日本也制订了环境水侵蚀标准，主要侧重海水侵蚀。我国在 1956 年颁布了抗硫酸盐水泥标准及相应的试验方法，并生产抗硫酸盐水泥。侵蚀水可能是天然水也可能是工业污水。环境水的侵蚀可分为以下五种：A. 溶出性侵蚀；B. 泛酸性侵蚀；C. 碳酸盐侵蚀；D. 硫酸盐侵蚀；E. 锰盐性侵蚀。它们对混凝土破坏作用的机理虽各有不同。但归纳起来大体为两种类型，一是溶出性破坏，二是膨胀破坏。现将侵蚀破坏作用机理简述如下：

(1) 侵蚀破坏作用机理

当混凝土受到环境水的不断溶淋作用，尤其是压力水的渗透性溶淋作用时，混凝土内的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将随水陆续流出，使 CaO 的浓度逐渐降低；当 CaO 的浓度低于极限值 1.3g/L 时，混凝土中的晶态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将溶解并随水流失。溶液中石灰浓度继续不断降低时，水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化铁铝酸钙中的 CaO 也将继续分解并溶解流失。天长日久，随着氧化钙大量溶解流失，混凝土结构逐渐疏松，产生空隙，强度也渐渐下降。这种溶出型侵蚀的程度与混凝土的密实度及结构物厚度有关，也与渗透水中重碳酸盐 ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 及 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) 的含量有很大关系。当水中重碳酸盐含量大时，与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相互反应生成稳定的 CaCO_3 沉淀， CaCO_3 几乎不溶于水，可填充混凝土的孔隙，在混凝土表面形成一层保护层阻滞水流浸入并防止 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出。所以环境水中重碳酸盐含量越高，对混凝土溶出性侵蚀越小。

在自然界的水中常含有 CO_2 ，使水呈弱酸性，碳酸钙沉淀可与水中的 CO_2 相作用，生成酸式碳酸钙再溶于水中，



当水中 CO_2 的浓度超过维持平衡反应的浓度时，混凝土表面的碳酸钙将被溶解，混凝土成分中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将被逐渐溶蚀，结构将变得疏松，形成溶蚀型破坏。如果混凝土足够密实，环境水难以渗入内部， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 就不容易向外溶出，将大大减慢侵蚀作用的过程。

水中硫酸盐的侵蚀破坏与溶出性侵蚀破坏不同。环境水中含硫酸盐时，水对混凝土的侵蚀作用主要是由于生成水化硫铝酸钙，该生成物结合了较多的化合水，其体积比水化铝酸钙的体积要大得多，于是在水泥石中产生很大的内应力，使混凝土破坏。当环境水中 SO_4^{2-} 离子含量相当多时，与混凝土相互作用生成二水石膏，当其结晶时体积膨胀使混凝土破坏。近年我国西北地区发现，受到硫酸盐侵蚀的工程破坏颇为严重。

(2) 提高混凝土抗侵蚀性的措施

为了提高混凝土抗侵蚀能力应从以下三方面着手：

① 恰当选择水泥品种：在有溶出性侵蚀和硫酸盐侵蚀的情况下，原则上应选用火山灰质水泥或矿渣水泥。在普通硅酸盐水泥中掺加少量的水硬性混合材料，提高混凝土抵抗溶出性侵蚀的能力或在环境水中有硫酸盐性侵蚀时采用抗硫酸盐水泥。

② 提高混凝土的密实性：正确选择混凝土的配合比，使混凝土拌合物有良好的和易性，避免离析及泌水等都可提高混凝土的密实性。

③ 特殊的混凝土防蚀措施：采用专门的防护材料使混凝土与环境介质隔绝或用泄水设施将渗漏水排出建筑物。

4. 混凝土的碳化与钢筋锈蚀

普通水泥混凝土中，pH 值可达 13 左右，当混凝土中的氢氧化钙与空气中二氧化碳不断反应生成碳酸钙，混凝土的碱性不断降低，pH 值可下降到 8.3~8.5，这种现象称为混凝土的碳化，也称为混凝土的中性化。

混凝土碳化与钢筋混凝土中钢筋的锈蚀密切相关。自然环境中的钢材受到氧和水的作用，发生氧化反应在钢表面生成氧化铁薄膜，其厚度约为 20~60 Å。在高 pH 值的环境中该膜不活泼，能阻止钢材进一步锈蚀，被称为“钝化膜”。当混凝土因碳化而使 pH 值降低或氯离子浓度相当高时，这种“钝化膜”会被破坏，钢筋表面在有水的环境中产生锈蚀。

混凝土碳化后产生收缩，表面形成微裂缝，使钢筋和空气、水接触，加快锈蚀。钢筋锈蚀后截面积减小，承载力下降，因锈蚀的体积增大了 2~2.5 倍，使保护层混凝土开裂甚至脱落。锈蚀严重时，外部混凝土崩坍，结构物严重破坏。国内钢筋混凝土锈蚀破坏十分严重，如江苏省 2800 余座大中型钢筋混凝土闸，初步调查资料表明，因混凝土碳化引起钢筋锈蚀导致外部混凝土破坏的就占 37%。在大坝混凝土结构中，同样存在因混凝土碳化而引起钢筋锈蚀破坏的情况。沿海地区的钢筋混凝土，因受海水和盐雾中氯离子的侵蚀，在水上部位尤其是潮差区、浪花飞溅区，如闸胸墙、公路桥、工作桥大梁、牛腿、立柱、桥面板下部及栏杆等钢筋混凝土构件，因钢筋严重锈蚀、锈断、混凝土保护层胀裂或崩落，使得一些结构完全破坏不能使用。

为减少碳化深度和钢筋的锈蚀，混凝土必须足够密实，密实程度和碳化深度直接有关，此外表面保护层的混凝土要有适当的厚度。具体措施可参考下列几种办法：

- ① 注意混凝土配合比的选择，严格控制水灰比，选用合适的掺加剂或改性剂。
- ② 保证施工质量，提高混凝土的密实性，提高抗渗性，避免危害性裂缝形成。
- ③ 不掺用有氯化钙、氯化钠等氯化物的材料。
- ④ 要求有一定厚度的保护层，采用表面保护层。

5. 混凝土的磨损和空蚀破坏^[3]

混凝土路面、桥面、地面常会受到车辆、人行的摩擦、磨损，水工建筑物过水表面，如溢流坝坝面，泄洪、输水建筑表面、受水流的冲刷或含泥沙河流的冲刷磨损而出现损坏。水工混凝土还会受到空蚀破坏，空蚀破坏是由空化现象引起，空化是液体中减压的结果，当高速水流流过不平整的混凝土表面时，不平整突体使水流从边界分离，在突体下游形成低压射流区。当流速大到足以使此区压力等于水蒸气压力时，即形成空穴或气泡，空穴或气泡随液体流动而膨胀、收缩、溃灭。空穴破裂产生巨大的冲击力，在混凝土表面重复作用，导致混凝土空蚀破坏。

混凝土的抗磨损性能与许多因素有关。首先随抗压强度提高抗磨损强度增加；随水灰比增大抗磨损强度降低。在混凝土中掺加减水剂不仅改善了混凝土的和易性，减少了水泥用量，而且使混凝土的抗磨损强度得到提高。其次，混凝土用砂越细，抗磨性越差，骨料抗磨性也影响混凝土抗磨性。为改善混凝土抗空蚀性能应注意以下几方面：在水泥和骨料品种一定时，水灰比减少有利于抗空蚀强度提高；提高密实性，减小坍落度有利于提高抗空蚀性；骨料粒径对空蚀性有影响，试验证明采用 40mm 粒径的骨料较为合适；随混凝土抗压强度增加抗空蚀强度也相应增加，在接近 30MPa 时，抗空蚀强度随抗压强度急剧增加，故高速过水表面混凝土标号为 300 号以上较合适。同时严格控制过水混凝土表面的不平整度是防止气蚀破坏的重要措施。

6. 混凝土的碱骨料反应

混凝土中的骨料通常认为它不与水泥发生化学反应，被称为惰性材料，随着混凝土在建筑工程中大量而广泛的应用，人们发现在有些情况下，有些活性骨料能与水泥中的碱相互作用，使混凝土发生不均匀膨胀，出现裂缝，强度下降危及工程安全运行，这就是所谓碱-骨料反应。碱-骨料反应通常进行缓慢，由此引发的破坏往往要若干年后才会出现。

目前已发现的碱骨料反应有三类：

- ① 碱-硅酸反应；
- ② 碱-硅酸盐反应；
- ③ 碱-碳酸盐反应。

碱-骨料反应的机理比较复杂，建立的理论较多，尚无一致定论。

引起碱-骨料反应的必要条件如下：

① 水泥含碱量高，水泥中氧化钠和氧化钾的含量超过 0.6% 时，就会与活性骨料发生碱-骨料反应而产生膨胀。

② 存在活性骨料并超过一定数量，属活性骨料的有蛋白石、玉髓、鳞石英、方石英、酸性或中性玻璃体的隐晶质火山岩（流纹岩、安山岩及其凝灰岩等）。

③ 存在水分，干燥状态下是不会发生碱-骨料反应的。

为了抑制碱-骨料反应，应选择非活性骨料；控制水泥含碱量不超过 0.6%；降低混凝土单位水泥用量；防止外界水分渗入混凝土；在水泥中掺用某些磨细的混合材料，减轻膨胀反应；掺入引气剂减少碱-骨料反应的膨胀。

第五节 混凝土及其改性方向的研究

1980 年左右，美国国家材料顾问局 (NMAB) 在广泛调查的基础上根据当前混凝土 21 种

主要用途,提出了各种用途中需要改进的性能^[4],从调查结果可以看出,当代混凝土的性能差距是十分明显的,许多性能急需改进,其中以抗拉强度、抗折强度、体积稳定性和各种耐久性,如抗冻性、耐溶蚀性、抗冲击性等最为迫切。此外高流动性、低渗透率与低热膨胀系数也须尽早解决。

近年,国内外混凝土科技工作者围绕最大综合经济效益这个总目标,进行了大量的工作。1983年,英国伦敦皇家学会组织国际著名学者讨论水泥混凝土工艺问题,提出了9个课题;1984年美国材料研究学会年会中以高强度水泥材料的发展为主题,讨论了5个问题;1986年在巴西召开的第八届国际水泥化学会议,讨论了有关混凝土科技问题。我国学者也曾根据国内具体情况提出了有关水泥混凝土的研究课题。根据国内外学者的建议可归纳出以下14个方向性课题:

(1) 水泥混凝土硬化过程中的水化产物,尤其是结晶相的发展与水泥混凝土性能之间关系的研究;

(2) 水泥基材料中各相界面的研究,水泥浆与骨料、增强材料之间的界面研究;

(3) 水泥基材料中孔结构的研究,包括孔隙率、孔径分布、孔几何学以及低孔隙率与高孔隙率、低渗透系数、低比重的混凝土的研究;

(4) 混凝土耐久性的系统研究,包括水泥浆与骨料、增强材料之间的适应问题;

(5) 混凝土体积稳定性与变形行为的系统研究,包括收缩、徐变、膨胀等对体积稳定性的影响;

(6) 高强度、超高强($>75\text{MPa}$)混凝土直到特高强(以提高抗折、抗拉强度为主)的水泥基材料的研究与探索;

(7) 混凝土和易性的系统研究,包括水泥浆与新拌混凝土的流变学、和易性指标与测试技术的研究;

(8) 以超塑化剂为主的高效外加剂的研究,用复合外加剂避免单一外加剂缺点的研究;

(9) 工业废渣的利用,包括大量掺加粉煤灰以及用废渣作骨料的研究;

(10) 高效率混凝土工艺及其节能技术的研究,包括流态、泵送以及养护节能的研究;

(11) 开拓水泥基材料的使用范围,发挥其低能耗、低成本及某些优越的特性以代替金属、木材、聚合物材料与陶瓷材料;

(12) 混凝土建筑物的补强加固方法,以及利用聚合物、金属与水泥复合使用来弥补水泥基材料的缺点,从而有效地改善某些性能的研究;

(13) 混凝土主要性能的测试技术与评估标准的研究;

(14) 混凝土工业的技术经济分析方法的研究。

通过上述十四个课题的研究,混凝土性能方面的差距可以缩小,其应用范围必将迅速扩大,上述课题也代表了混凝土科学研究的目标和方向。

人们预测随着混凝土科学技术的发展,在可以预见的将来,它有可能达到下列水平:

(1) 强度 混凝土抗压强度在 100MPa 以上,甚至某些水泥基材料的抗折强度有可能达到 $100\sim 200\text{MPa}$,并且在用途、设计方法与应用技术上将有相应的变革;

(2) 耐久性 混凝土建筑物的安全使用期,将从现在的 $50\sim 120$ 年延长到 $300\sim 500$ 年;

(3) 轻型 由于强度与耐久性大幅度提高,以及聚合物、人工或天然轻质材料的使用,混凝土建筑物的自重将随之大幅度下降;

(4) 能耗与劳动强度 高流态混凝土可自流平,可以不用或少用振捣,改变养护制度和

方法，至少可节能 50%~80%，缩短工期或轻质高强均能大幅度减少施工与使用能耗；

(5) 开辟新用途 高强和超高强混凝土代替钢铁，预应力混凝土代替钢材、铝合金等结构材料，开发多种高分子材料、金属材料与水泥混凝土形成的复合材料，使混凝土性能得到较大改进以满足各方面的需要。

参 考 文 献

1. 郑法学、戴振国等编译. 展望 2000 年的混凝土. 中国建筑工业出版社, 1982 年
2. 水利水电科学院结构材料所. 大体积混凝土. 水利电力出版社, 1990 年
3. [美国] R. T. 柯乃普等著. 水利水电科学院译. 空化与空蚀. 水利电力出版社, 1981 年
4. 王昇、周兆桐. 混凝土手册. 吉林科学技术出版社, 1985 年
5. 17 届国际大坝会议论文集. Q. 65. 坝的老化与补救措施. 电力工业部安全监察及生产协调司, 1993, 11
6. 水利电力部水文水利管理司主编. 水工建筑物养护修理工作手册. 水利电力出版社, 1978, 5

第二章 高分子聚合物

第一节 高分子化学概述^[1,2,3]

研究高分子化合物的科学称为高分子化学。高分子化合物包括天然高分子和合成高分子。许多天然材料和动植物的细胞是由天然高分子组成的，如棉、麻、毛、丝、淀粉、皮革、天然橡胶等。合成高分子包括通用高分子（塑料、橡胶、纤维等），特种高分子（具有耐高温、高强度等特性的高分子），功能高分子（具有光、电、磁等物理特性的高分子），仿生高分子（具有模拟生物生理特性的高分子）以及各种无机高分子、复合高分子等。很难用简单的一句话说清楚高分子化合物的特征。现代高分子结构的概念是：高分子化合物是由具有一定立体构型的基本链节，以化学键联结成长而柔软的主链所构成的大分子，其分子量可由几千至几十万甚至几百万，这些大分子的链节与链段的运动能改变链的构象，大分子链之间存在相互吸引的作用，形成具有各种物理——机械性能特征的聚集态结构，均相或多相结构，并形成高分子材料。

所有各类高分子都是由千万个小分子化合物通过聚合反应，联结而成的大分子化合物，故高分子化合物又可称为聚合物或高聚物。

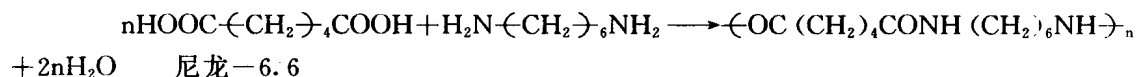
聚合物是由低分子化合物（通称为单体）经聚合反应而得到，聚合反应主要有两种类型，即加成聚合和缩合聚合，其反应式举例如下：

(1) 加成聚合反应：



加聚反应中没有小分子副产物如 H_2O 生成。分子链中的 $\text{-(CH}_2-\text{CH}_2\text{)}$ 称为链节， n 称为聚合度，以 n 乘上链节分子量（28）便是该聚乙烯的分子量。聚合度 n 是平均值，所以分子量 $n \times 28$ 为聚乙烯的平均分子量。加聚反应制得的聚合物为加成聚合物，简称为加聚物。

(2) 缩合聚合反应：



由缩聚反应制成的聚合物为缩聚物，缩聚反应伴有小分子化合物（ H_2O 等）生成。

高分子有很长的主链结构，分子量很大，可以从几万至几百万。高分子材料不是以单个分子的形态存在，而是由很多高分子通过分子链之间相互作用力而聚集成高聚物。所以高分子材料的性能实际上是高分子聚集态的综合性能。由于大分子链段的松弛运动，使高分子材料呈现出特有的韧性和弹、粘性，这是高分子区别于低分子化合物的主要特征。

第二节 高分子材料的分类及应用

一、高分子材料的分类

高分子化合物品种繁多，通常的分类方法有以下几种：

1. 按材料性质分类

可分为塑料、橡胶和纤维三类。塑料又可分为热塑性塑料和热固性塑料两类，前者为线型聚合物，受热后可软化、流动，可多次反复塑化成型，如聚乙烯、聚氯乙烯；后者为体型聚合物，一经固化成型便不溶不熔，不能反复成型。常用聚合物见表 2-1。

2. 按高分子主链元素结构分

类

可分为碳链、杂链和元素高分子三类。

碳链高分子：分子的主链全部由碳原子构成，如聚烯烃、聚氯乙烯等多由加成聚合形成主链。

杂链高分子：分子的主链除碳原子外尚有氧、氮、硫等原子如聚酯、聚酰胺等，多由缩聚反应形成主链。

元素高分子：其主链不一定含有碳原子，主要是由硅、氧、氮、铝、硼、磷、钛元素所构成，如有机硅树脂，多由缩聚反应形成主链。

3. 按功能分类

按高分子材料的用途可分以下几类：

(1) 通用高分子：通用高分子是应用面广泛而用量大的材料，如塑料中的四烯（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯），纤维中的四纶（涤纶、锦纶、腈纶和维纶）和橡胶中的四胶（丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶）都是通用高分子材料。作为结构材料，纤维、橡胶主要是利用它的机械与加工性能、化学稳定性，在代替天然材料和金属材料方面起了很大作用。

(2) 特种高分子：特种高分子通常指耐高温或有高强度等特殊性质的材料。如含氟高分子制成的氟塑料、氟橡胶、氟纤维，具有出色的耐高温和化学稳定性。特种塑料中的聚酰亚胺、聚砜，特种纤维中的聚芳酰胺、吡龙和硅橡胶都是耐热高分子材料。超音速飞机用的特种橡胶密封件耐温要求为-55~320℃，飞机轮胎的帘子布用聚芳酰胺纤维，可经受着陆时升温 120~180℃长久使用考验，洲际导弹以 7000 米/秒速度穿过大气层，头锥部产生约 5000℃高温，需用特种耐高温复合材料（酚醛-碳纤维复合物、聚酰亚胺-硼纤维复合物）制成烧蚀材料制件以满足要求。

现代技术要求耐热高分子材料能满足如下三点基本要求：

- ① 具有高的热物理稳定性，即高的软化点 T_s 、熔点 T_m 和玻璃化温度 T_g 。
- ② 具有高的热化学稳定性，即有高的热分解温度。
- ③ 必须耐氧化和耐臭氧化作用。

(3) 功能高分子：功能高分子包括的范围很广，大致有以下几个方面：

表 2-1 常用聚合物分类及名称

分 类	化 学 名 称	习惯名或商品名	缩写名称
塑 料	聚乙烯	聚乙烯	PE
	聚丙烯	聚丙烯	PP
	聚氯乙烯	聚氯乙烯	PVC
	聚苯乙烯	聚苯乙烯	PS
	丁二烯-苯乙 烯-丙烯腈共聚物， 聚甲基丙烯酸甲酯	腈丁苯共聚物 有机玻璃	ABS PMMA
合 成 纤 维	聚对苯二甲酸乙二酯	涤纶	PETP
	聚己二酰己二胺	锦纶 6.6(尼龙 6-6)	PA
	聚丙烯腈	腈纶	PAN
	聚乙烯醇缩甲醛	维纶	PVA
合 成 橡 胶	丁二烯-苯乙烯共聚物	丁苯橡胶	SBR
	顺式聚丁二烯	顺丁橡胶	BR
	顺式聚异戊二烯	异戊橡胶	IR
	乙烯-丙烯共聚物	乙丙橡胶	EPR

① 具有物理光、电性能的功能高分子(感光性高分子、高分子半导体、光致导电高分子、高分子的驻电体和压电体、高分子电解质、导电高分子等)。

② 高分子试剂及催化剂: 高分子试剂包括反应性高分子试剂和能吸附金属离子的高分子试剂。高分子催化剂的优点在于: 反应体系是非均相的, 催化剂的分离、回收容易, 生成物纯度得到提高; 高分子催化剂对水和空气的稳定性增加, 易于操作; 提高了反应选择性。

③ 反应性低聚物, 即“遥爪预聚物”, 是分子量不高的低聚物, 活性基团犹如两只爪子遥遥占据链的两端, 通过交联剂或链延长剂达到固化, 以期可设计合成出有预定性能的高聚物新品种、新材料。

④ 高分子药物: 高分子药物有两种类型, 一是高分子作为现有药物的载体, 二是高分子本身有药理活性。高分子药物不易排出, 以及和人体组织有一定相容性, 可延长药物在体内的作用时间, 慢慢放出药物, 有选择地送到要治疗的细胞部位, 发挥更高的药效, 这样就不需要病人经常多次服用药物。

(4) 仿生高分子: 在分子水平上研究和模拟生物高分子的功能, 模拟生物高分子的合成, 如生物体内蛋白质的合成、DNA(脱氧核糖核酸)与RNA(核糖核酸)的遗传功能、酶的催化功能, 有传递能量和转变能量、运载氧气、有情报活性、能自动控制生化反应等功能的高分子化合物。即模拟生物体内化学反应过程(如模拟蛋白质的生物合成过程、模拟酶的催化作用); 模拟生物体内物质输送过程(如模拟生物膜、细胞的功能、血红蛋白运氧功能); 模拟生物体内的能量转换过程(如模拟光合作用、生物固氮、人体内能量转换、氧化还原能转换为机械能、神经及肌肉等功能)。

二、高分子材料的应用

自古以来, 人类就已经利用了很多天然高分子材料, 如纤维、皮革、橡胶等。动物体细胞内的蛋白质、毛、角、革、胶、植物细胞壁的纤维素、淀粉、橡胶、桐油、昆虫分泌的虫胶等天然高分子都不同程度地用于生产和人类生活。我国商朝蚕丝业已很发达, 汉唐时代丝绸已行销国外, 战国时代纺织业、东汉以前发明造纸术都是对天然高分子的开发与生产。至于利用皮革、毛裘于衣着和利用淀粉于发酵工业方面都是对天然高分子的利用。可以说天然高分子的利用是和人类文化的发展史紧密相关的。高分子材料在现代化建设中也有重要作用, 概述如下:

(1) 在工业生产方面: 高分子材料用于钢铁工业, 如轧钢机的复合塑料轴承、机械工业中塑料齿轮、泵叶、各种零件等, 电气电子工业中绝缘材料、壳体、零部件等, 采矿工业中坑道塑料柱架、絮凝剂等, 石油工业和化学工业中塑料管道、槽、罐等, 高分子材料还可代替不锈钢衬里及作为轻纺工业产品等, 很多方面均有优良的使用效果。

(2) 农、牧、渔业生产中的应用: 大量使用的农用薄膜、塑料温室、塑料帐篷、化肥包装、水利工程排灌管道、农用机械零部件、缆索、鱼丝、鱼网、浮子、农用船艇等等。

(3) 交通运输及建筑业: 各种高分子材料用作橡胶轮胎、车厢、机舱装饰、船舱隔板、门窗、地板、房梁及活动房屋、上下水道、公路涵管、各种涂料、粘合剂等都可利用高分子制造。还可用高分子材料建造大型体育馆、大型展览馆、抗灾用的临时医院、库房等建筑设施。

(4) 国防建设和尖端科学技术: 特殊高分子与功能高分子具有耐高温(耐低温)、高强度、高绝缘、耐辐射、耐腐蚀, 以及光、电、磁性能, 故无论在宇航、导弹、超音速飞机、原子能设备、大型集成电路及军事装备的轻微型化等方面都需要用这种高分子材料来做零部件。

(5) 医药卫生和人民生活方面的应用: 高分子材料可做药物, 还可以用来制造人工眼球