

知识介绍

高分子灌浆材料应用研究进展

黄月文*, 区 晖

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘要: 结合作者的研究开发和工程应用实践及文献资料综述了高分子化学灌浆材料的应用研究发展历史、现状及发展态势。

关键词: 高分子灌浆材料; 可灌性; 单液双液灌浆; 渗透系数; 抗压强度

灌浆是在建筑水利土木工程上广泛应用的起防渗、补强、加固、堵漏、堵水作用的一项很重要的技术,它是把适当的物质灌入沙土、岩石和人造建筑物从而降低被灌物的渗透性并提高其强度。早在 1802 年法国工程师 Charles B rigny 成功地利用灌浆技术将粘土浆压入地层。此后粘土灌浆、水泥灌浆一直占据着主导地位。直到 1887 年 Jeziorsky 发明了化学灌浆——双液浓硅酸钠化学灌浆,化学灌浆才大大发展起来^[1]。

化学灌浆与粘土、水泥灌浆相比,前者浆液是一种真溶液,粘度低,可灌性好,能灌 0.1mm 以下的缝隙,某些化学浆凡是水能渗入的地方,它也能渗入,而粘土浆、水泥浆是粒状材料,其可灌性明显地受到粒子尺寸的限制。化灌材料的初始粘度参数较小,浆材固结后强度大,它的胶凝时间可以根据需要进行调节,使其充填范围恰到好处,这一优点弥补了它价格较高的不足,因此得到迅猛发展,由原来单一的无机水玻璃浆材发展为丙烯酰胺、环氧糠酮、甲基丙烯酸酯类、聚氨酯、丙烯酸盐等上百种化灌材料。无机水玻璃浆材应用最早,来源广、种类多、价格低、可灌性好、低毒或无毒性^[2~7],其应用居所有化学灌浆之首,但其力学性能远不如有机高分子灌浆材料,丙凝类、氰凝、环氧糠酮类高分子浆液在建筑水利土木工程建设中占有相当重要的地位和作用。

1 丙凝、甲凝类

表 1 中列出了几种主要的化学浆材的部分性能。

丙凝类浆液含活泼双键,注浆时利用自由基引发剂引发双键聚合形成具有一定强度和弹性的不溶于水的聚合物固结体。

丙凝是由丙烯酰胺、交联剂甲叉双丙烯酰胺(MBA)和水溶性氧化-还原引发体系组成。美国于 40 年代中期制成的以丙烯酰胺为主剂的化学灌浆材料主要应用于军事目的。氧化-还原体系由氧化剂(引发剂)过硫酸盐、还原剂(促进剂)叔胺或低价金属离子及助还原剂组成,受温度、pH 值等环境因素的影响。人们的研究工作大多是通过改变氧化-还原引发体系来控制浆液的胶凝时间,胶凝时间可由几秒变化到几小时;同时通过引入缓冲溶液或调节剂减少 pH 影响,从而实现浆液的人工控制,满足不同工程需求。丙凝浆液各组分溶于水,总浓度可达 20%,浆液粘度小,为

作者简介: 黄月文(1969-),男,1994 年毕业于武汉大学高分子专业,获得硕士学位,现在广州化学研究所从事新材料研究、开发、技术服务及工程应用,已申请 3 项专利,发表论文 20 多篇。

表 1 化学灌浆材料主要类型部分性能一览表

类型	主要分类	初始粘度 /mPa° s	胶凝时间	单轴抗压强度 /M Pa	灌注方式
水玻璃类	碱性水玻璃浆液 非碱性水玻璃浆液	1~ 100	瞬时~ 数小时	0. 2~ 4	单液或双液
丙烯酰胺类	丙烯酰胺浆液 水泥- 丙烯酰胺	1. 2	数秒~ 数小时	0. 3~ 0. 8	单液或双液
丙烯酸酯盐类	甲基丙烯酸酯类 丙烯酸盐类	< 10	几分~ 几小时	75~ 85	单液或双液
聚氨酯类	聚氨酯预聚体类 异氰酸酯类	12~ 161	几分~ 几十分	0. 1~ 20	单液或双液
糖酮树脂类	环氧糖酮浆液 低粘度糠酮	6~ 100	几分~ 几小时	40~ 100	单液
尿醛树脂类	尿醛树脂 改性尿醛树脂	1. 3~ 6. 0	几分~ 几十分	3~ 10	单液或双液
木质素类	含铬木素、硫木素、木铵	2~ 5	几秒~ 几小时	0. 2~ 12	单液或双液

1. 2mPa° s,且在凝胶前一直保持不变,具有良好的渗透性,可灌入 0. 1mm 以下的裂缝;凝胶体抗渗性能好,渗透系数为 (10⁻⁹~ 10⁻¹⁰)cm /s;凝胶体抗压强度低,一般不受配方影响,为 (0. 4~ 0. 6) M Pa 丙凝胶凝后吸水成胶膨胀,具有一定强度,适于有水环境,用于止水,很少用于岩石堆固定 American Cyanamid Company 研制成功丙凝类浆材 AM- 9,强度可达 2 1M pa,并于 1959 年在美国某大坝用作防渗帷幕获得成功^[8]。丙凝固化示于图 1 中。

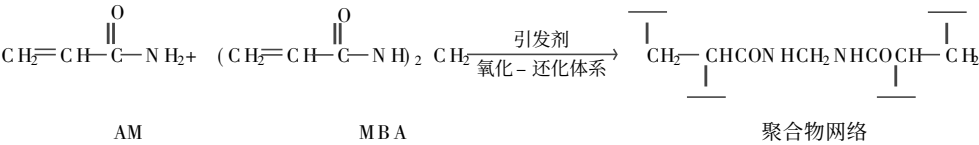


图 1 丙凝浆材的固化反应

1974 年日本由于应用丙烯酰胺化学灌浆造成了环境污染,促使了甲凝浆材甲基丙烯酸酯盐类、丙烯酸盐类化灌材料的研究及其在土木工程中的应用,受到人们的重视。甲凝是以甲基丙烯酸酯为主剂,配以油溶性引发剂、促进剂、增韧剂等助剂。单体粘度仅为 0. 69mPa° s,能够灌入 0. 05mm 宽的裂缝。固化后的浆材抗压强度高,可达 90M Pa。甲凝浆材的缺点是浆液固化收缩大,工艺复杂。AC- 400 是美国在 1980 年推出的低毒丙烯酸盐水溶液为主剂的丙烯酰胺替代浆液,我国也研制了 AC- MS 等低毒、微毒或无毒的丙烯酸盐类化灌材料,并将其用于水电站坝段的防渗注浆和伸缩缝止水,取得良好效果^[9]。表 2 是丙烯酸盐浆液的一些主要性能及毒性。

表 2 丙烯酸盐浆液主要性能及毒性

浆材名称	毒性分级	配方	浆液性能	凝胶性能
丙烯酸盐溶液 丙烯酸盐凝胶 AC-400 的丙烯酸盐溶液 AC-MS 浆液	微毒 实际无毒 接近微毒 低毒	丙烯酸盐主剂 交联剂 促进剂 引发剂 溶剂	溶液粘度: 1. 5~ 2. 8mPa° s; pH 7~ 8 凝胶时间: 几秒至 几十分钟(可以控制)	水中微胀;耐抗性 良好;渗透系数 (1. 7~ 2. 2)× 10 ⁻⁷ cm /s; 固砂体抗压强度 (0. 21~ 0. 3) M Pa

为提高浆材固化后的机械性能和粘结力, Coulter 和 Copeland 发明了丙烯酸环氧灌浆材料并应用于封堵地层里岩石结构的缝^[10]。

2 氰凝(聚氨酯浆材简称)

聚氨酯灌浆材料是 70 年代发展起来的一种高效能灌浆材料, 在土木工程中起加固、堵漏、堵水、防渗作用。它是由聚氨酯树脂与一些添加剂所组成的化学浆液, 遇水以后立即与水发生化学反应, 产生气体, 造成体积膨胀并最终生成一种水不溶的、有一定强度的凝胶体。

聚氨酯灌浆材料与水玻璃、丙凝灌浆相比, 主要有以下几个优点: 与水反应, 产生二氧化碳气体, 逐渐硬化形成不透水的固结层, 可以封堵强烈的涌水和阻止地基中流水; 产生的气体压力把浆液进一步压进疏松地层的孔隙, 使多孔性结构或地层完全充填密实; 与土粒粘合力大, 制得的是高强度的弹性固结体, 能充分适应地基的变形; 含水地层处理浆液固化不受地下水冲淡影响, 得到有效固结区比其它浆材大得多的固结体; 粘度可调, 固化速度调节简便; 施工设备简单, 投资费用少。大多数化学浆液固结体弹性韧性差, 低温反应活性小, 只限于灌浆稳定裂纹, 且其温度在 8°C 以上并变化不大的情况。聚氨酯化学浆材活性大, 固结体具有良好的弹性和强度, 是解决此类问题的最理想材料。因此聚氨酯灌浆材料大大扩大了化学灌浆的应用范围。图 2 是聚氨酯浆材的制备及固化示意图。

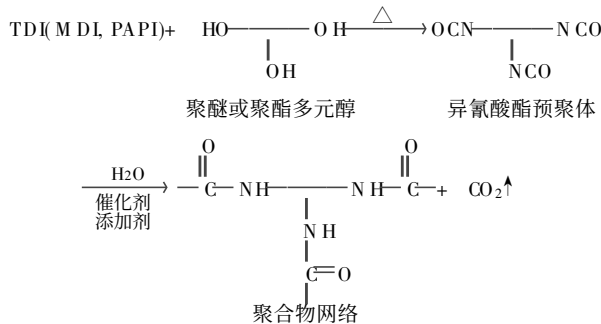


图 2 氰凝浆材的制备及固化反应示意图

聚氨酯浆材是以多异氰酸酯与多元醇官能团反应制成的含端异氰酸根的预聚体为主剂(此时一般 $\text{NCO}/\text{OH} = 2 \sim 3$), 在催化剂等助剂作用下与水发生作用而生成大分子的一类浆材。目前聚氨酯浆液分为油性聚氨酯(PM 型浆液)和水溶性聚氨酯(SPM 型浆液)灌浆材料。二种材料虽然都能防水、堵漏、加固地基, 但二者也有差别。油性聚氨酯浆液为溶剂型, 浆液粘度为十几到几百个 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; 固化的固结体强度大, 抗压强度可达 $(6 \sim 10) \text{MPa}$; 固砂体抗渗性好, 渗透系数达 $(10^{-8} \sim 10^{-9}) \text{cm/s}$, 适宜加固地基, 防水堵漏兼备的工程。水溶性包水量大, 渗透地层的半径大, 适于动水地层的堵涌水, 土质表面层的防护等。聚氨酯浆液是聚氨酯预聚体为主体加上溶剂、催化剂、缓凝剂、表面活性剂、增塑剂以及其它改性剂等组成, 研究的重点是如何改变聚氨酯预聚体、催化剂或缓凝剂三方面来提高浆液渗透性, 增大固结体强度, 实现浆液固化的可控性^[11]。

中国科学院广州化学研究所根据混凝土裂缝灌浆的特点研制出弹性蓖麻油型聚氨酯浆材, 浆液可灌时间长、弹性较好, 伸长率 113%, 抗拉强度 $6.5 \sim 7.6 \text{MPa}$, 永久变形 $2\% \sim 8\%$, 经葛洲坝新丰水电站灌注, 效果良好。

聚氨酯浆材的缺点是耐久性差, 大下俊元等已研制出可耐 20 年之久的聚异氰酸酯化灌材料^[12]。

3 糠酮浆材

糠酮浆材是由糠醛和酮类化合物或其缩合物与环氧树脂、固化剂等组成。中国科学院广州化学研究所开辟了环氧 糠醛 丙酮 胺体系作为补强固结灌浆材料应用的新领域^[13]。该体系浆液放热大, 固化速度慢, 早期强度差, 对潮湿裂缝的粘结强度降低, 后来又发展为糠叉丙酮树脂改性环氧浆液, 克服了浆液放热大的缺点, 提高了固结体强度^[14]。碱性 NaOH 催化糠醛丙酮缩合产物有一糠叉丙酮、二糠叉丙酮及含有活泼双键的化合物等多种产物, 可以与环氧树脂混配, 并都能与伯胺、仲胺等反应形成大分子, 成为抗张、抗冲强度、耐热性和耐腐蚀性能良好的固结体^[15~17], 如图 3 所示。

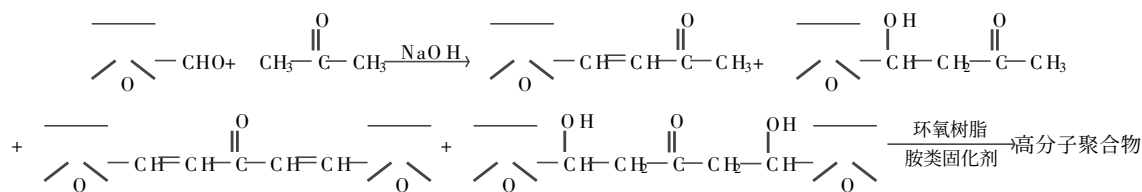


图 3 碱催化糠醛丙酮缩合反应及浆材的固化

为提高浆液的可灌性, 叶作舟等以环氧树脂、糠醛、丙酮为原料, 通过加入碱性增渗剂和硅烷类增强剂降低接触角, 获得具有优异渗透性和良好力学性能的环氧呋喃系列浆材。该浆材具有固结体收缩小, 耐水性、耐老化性能好, 低毒、无污染等优点^[18]。浆材可灌性良好, 可灌入低渗透性 (10^{-8} m/s) 软弱地层, 并使其固结, 聚合体或固砂体的抗压强度达 (50~80) MPa。黄应辉、蒋燕兮等用环己酮代替丙酮研制出低粘度高强度弹性环氧糠酮浆材^[19~20]。这些浆材共同点是与多乙烯多胺为固化剂。作者等采用乳液分散相转移催化法^[21]和酸直接催化固化法^[22], 一步将原料直接灌入并固结, 降低了浆液粘度, 粘度可达 1.5 mPa·s, 提高了浆液的渗透性和可灌性, 浆液储存稳定性也得到改善, 并且缩减了浆液成本。反应如图 4 所示。

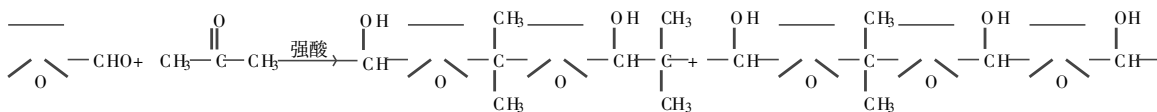


图 4 酸催化糠醛丙酮缩合固化

4 其它^[23, 24, 1, 11]

除了以上介绍的几种主要的化学浆材外, 木质素类浆材、尿醛树脂类浆材、单宁浆材等由于其材料来源丰富价格便宜等特点在化学灌浆中也有一定的市场。

木质素类浆液由纸浆废液和固化剂组成, 胶凝时间可从数秒调控到数小时, 固结体强度一般为零点 MPa 到几个 MPa。铬木素浆液是由重铬酸钠为固化剂, 硫木素浆液是用过硫酸铵为固化剂, 目前已用低毒的硫木素浆液取代毒性大的铬木素浆液。此类浆液可灌范围为 (0.1~1) mm。

脲醛树脂类浆液是以脲-甲醛或改性脲醛树脂为主剂, 加入一定量的酸性固化剂所组成的浆

液材料,胶凝时间一般在几分到几十分,抗压强度为几个 MPa,但性脆。苯酚改性的脲醛树脂浆液固结体抗压强度可达 53.0 MPa。由于浆液中的甲醛的强烈刺激性臭味、酸性固化剂的腐蚀性、浆液凝胶体抗渗性差等一系列缺点而使其应用得到明显限制。

单宁浆材是以富含单宁的植物原料炼制的凝缩烤胶为主剂,水为溶剂,再加入适量缩合剂(醛类化合物)、增强剂、促进剂或阻滯剂和消沫剂等混合而成,其中水的含量一般为 76%~85%,用于单液灌浆。其粘度为 $(1.7 \sim 3.4) \text{ mPa} \cdot \text{s}$,凝胶时间可控制在瞬间至数小时,固砂体抗压强度约 $(1.2 \sim 3.3) \text{ MPa}$,渗透系数 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ cm/s}$,凝胶体无毒或基本无毒,耐久性好。

5 发展趋势

随着材料科学、灌浆技术的发展和世界的可持续发展趋势,研究和应用低毒甚至无毒、高性能的高分子化学灌浆材料已成为必然。丙烯酰胺类浆液由于丙烯酰胺单体具有一定的毒性,日本、美国等现在已不使用,我国由于种种原因仍在大量使用。复合改性灌浆技术在工程实践中日益发挥作用,水玻璃-水泥、水泥-环氧、水泥-聚氨酯、水泥-环氧-聚氨酯等灌浆技术已在工程应用中获得成效。高渗透高强度耐久性优良的环保型化学浆材、储存稳定性长的商品化学浆材的研究应用,计算机技术在灌浆技术方面的应用和效果检测,必为灌浆技术及工程应用增添活力。

各种灌浆材料都有其各自的特点,它们互为补充,在实践中应根据不同的工程需要并考虑价格及环保等因素选择合适的浆材及相应的工艺。灌浆是涉及材料科学、工程技术、环保、地质、计算机技术等多种学科的一门工程技术,只有很好的结合这些学科技术,才能使化学浆材在工程实践中发挥其应有的功效。

参考文献:

- [1] Robert Bowen. Grouting in Engineering Practice(second edition). New York: Applied Science Publishers Ltd, 1981, 2~26.
- [2] Yonekura R, Kaga M. Current Chemical Grout Engineering in Japan. New Orleans: ASCE Grouting Soil Improvement & Geosynthetics, USA, 1992.
- [3] Yonekura R, Miwa M. Fundamental Properties of Sodium Silicate Based Grout. Singapore: 11 Southeast Asian Geotechnical Conference, 1993.
- [4] Yonekura R, et al. The deep Excavation of Ground Containing Artesian Groundwater. Singapore: 3rd Int. Conf. Deep Foundation Practice, 1994.
- [5] Shimada S, Yonekura R. A New Chemical Injection Method. Singapore: 11 Southeast Asian Geotechnical Conference, 1993.
- [6] Mori A, et al. Estimation of Injected Shape in Chemical Grouting. Singapore: 11 Southeast Asian Geotechnical Conference, 1993.
- [7] 水利水电第三工程局研究所编. 第七届化学灌浆会议学术交流论文集. 北京: 水利电力出版社, 1997, 9.
- [8] “现代灌浆技术译文集”编译组编译. 现代灌浆技术译文集. 北京: 水利电力出版社, 1991, 8~26.
- [9] 郭玉花等. 岩石与混凝土灌浆译文集. 北京: 水利部科学技术司等, 1995, 8.
- [10] Coulter A W, Copeland C T. US, 3,401,747. 1968.
- [11] 杜嘉鸿,等. 国外化学注浆教程. 北京: 水利电力出版社, 1987, 36~85.
- [12] 大下俊元,等. 材料, 1991, 40(459): 1552~1557.
- [13] 中国科学院广州化学研究所. 化学通讯, 1976, (2): 52.
- [14] 中国科学院广州化学研究所. 化学通讯, 1977, (2): 22~27.
- [15] Rosamilia P L, et al. US, 2,839,487. 1959.

- [16] Harvey M T, et al. U S, 2, 839, 488. 1959.
- [17] Harvey M T, et al. U S, 2, 776, 272. 1957.
- [18] 叶作舟,等.发明专利公报, 1989, 5(7): 31.
- [19] 黄应辉,等.发明专利公报, 1988, 4(16): 26.
- [20] 蒋燕兮.粘合剂, 1990, 2 20~ 22.
- [21] 黄月文,等.乳液分散相转移催化合成高弹环氧,高分子材料科学与工程(已接受).
- [22] 黄月文,刘伟区.新型高性能糠酮化学浆材,高分子材料科学与工程(已接受).
- [23] Xiong Houjin. New Level Chemical Grouting Technology in China, the International Symposium on Anchoring and Grouting Techniques. Guangzhou China, 1994, 12.
- [24] 杜嘉鸿,等.地下建筑注浆工程简明手册,北京: 科学出版社, 1992, 58~ 76.

Advance in the Application Research of Polymeric Grouting Materials

HUANG Yue-wen, OU Hui

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract In this paper, the application research progress in polymeric grouting materials including their history, present status and development trend was reviewed, based on the writers' research, development and engineering application practice in the area and references.

Key words Polymeric grouting materials; Groutability; One-shot and two-shot grouting; Permeability coefficient, Compressive strength

“专论”栏欢迎作者投稿

为配合中国化学会“高分子基础研究王葆仁奖”及“高分子科学创新奖”的评审工作,《高分子通报》设立“专论”栏目,热诚欢迎作者给“专论”栏目投稿,有关该栏目的要求简述如下:

1. 专论应是研究者(包括共同工作者)针对某一科学问题或围绕某一方向和领域开展深入系统的研究工作,并在公开的学术刊物上发表一系列论文后,在此基础上所撰写的总结性论述;
 2. 专论的标题应与内容相符,恰如其分地反映内容的主旨;
 3. 专论的内容要以本人(包括共同工作者)的研究成果为基础,可以引用他人的相关文献,但仅作专论内容的背景,不能作内容的主体;
 4. 投稿时最好附上撰写专论所依据的本人(包括共同工作者)已发表论文的抽印本各一份。
- 凡投“专论”栏的文章,一经评审通过,即可优先发表。

《高分子通报》编辑部