

MMA化学灌浆材料的研究及其 在土木工程中的应用

谭日陞

(长江水利水电科学研究院, 武汉)

提 要

本文叙述了细微裂隙固结和补强灌浆材料的设计, MMA化学灌浆材料的特点, 及其应用效果。MMA化学灌浆材料具有粘度比水低, 能在 $-19\sim-23^{\circ}\text{C}$ 硬化, 硬化后不收缩, 强度高, 粘结能力强, 耐老化, 浆液毒性低, 硬化后不污染环境, 施灌工艺简单等优点。用于基岩固结灌浆, 能使弱风化岩体的参数提高到微风化或新鲜岩体的水平; 用于混凝土裂缝补强灌浆, 能恢复混凝土的整体性。

一、引 言

在土木工程建设和运行过程中, 经常遇到部分基础承载力不足和混凝土出现裂缝这样两个问题。处理这两个问题的办法之一是用水泥作固结和补强灌浆。但水泥是一种颗粒材料, 配成的浆液为悬浮体, 其可灌性受被灌体裂隙大小和水泥粒径大小的限制。许多资料介绍, 水泥浆只能灌入裂缝宽度大于浆液中水泥颗粒最大粒径三倍, 土的粒径大于水泥颗粒最大粒径十倍, 渗透系数大于 0.1cm/s 的被灌体。同时水泥浆结石与被灌缝面的粘结强度低, 对提高被灌体的抗拉强度很不理想。我们针对岩基和混凝土细微裂隙的固结和补强处理, 1960年开始研制以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为主剂的化学灌浆材料, 并应用于解决工程问题。

二、细微裂隙固结和补强灌浆材料的设计

对于细微裂隙的固结和补强灌浆而言, 灌浆材料应满足以下要求:

1. 粘度低, 可灌性好。无论在岩基或混凝土中, 只要存在裂缝, 那怕是很小的裂缝, 其整体性和受力条件就受到了破坏。我国《水工钢筋混凝土结构设计规范》规定, 即使允许出现裂缝的钢筋混凝土构件, 当水力梯度大于20, 水质有侵蚀性时, 水下混凝土结构构件最大裂缝宽度的允许值为 0.15mm , 水质无侵蚀性时, 其相应值为 0.20mm 。大于这些数值的混凝土裂缝, 均应进行补强处理。对于这样细微的混凝土裂缝, 不仅以普通水泥为基础的悬浮浆体灌不进, 就是经过特殊加工的细水泥, 灌进去后也难以完全恢复混凝土的整体性。如果以粘度较大的高分子材料灌注, 则必须用高压、长时间的灌浆, 同时孔距不能太大, 这对工程造价和施工速度都极为不利。因此, 要求灌浆材料应粘度低, 可灌性好。

2.可以在低温下硬化。对于混凝土裂缝处理而言,最好是在冬末春初裂缝开度最大时进行。冬末春初时,北方气温在零下20℃左右。为了解决这些地方的灌浆问题,灌浆材料必须在低温下能够硬化。

3.当灌浆材料中使用溶剂或稀释剂时,溶剂或稀释剂必须是能和主体材料一起固化的活性溶剂或活性稀释剂。避免非活性溶剂或非活性稀释剂的挥发引起灌浆材料硬化后体积收缩和老化。

4.灌浆材料硬化后有较高的强度,以承受和传递各种应力。

5.灌浆材料硬化后对岩石或混凝土缝面(包括有水缝面)有较大的粘结能力,以承受和传递拉应力和剪应力。在岩石基础的裂缝中,一般都有水,在混凝土裂缝中也常常有水,而许多材料对有水缝面的粘结力差,所以要求对有水缝面的粘结能力。

6.灌浆材料硬化后,要经久耐用。在防渗灌浆中,如果灌浆材料老化失效了,其后果无非是漏水,能漏水就能补灌。但是在固结和补强灌浆中,如果硬化物老化失效了,它不能传递应力,但又堵塞在裂隙中,使无法补灌。所以固结和补强灌浆材料硬化后,更需经久耐用,耐老化。

7.无毒或低毒,不污染环境。

8.经济实用,施工工艺简单。

根据上述要求和我国原材料的供应情况,我们设计以有机单体甲基丙烯酸甲酯为主剂。它具有粘度比水低,表面张力比水小,可以灌入细微裂隙;能用游离基引发聚合;聚合物对大多数物质均有很大的粘结强度和良好的成膜能力;硬化后结构稳定,有很好的物理力学性能,温度降低时,其机械强度变化不大等优点。单纯的甲基丙烯酸甲酯与引发剂、促进剂、除氧剂配成的浆液,可以用于干细裂隙的灌浆,但对有水缝面的粘结强度不高。为了提高它对有水缝面的粘结强度,我们设计使用过甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、醋酸乙烯酯等多种改性剂。虽然取得了一定效果,但仍不能满足要求。后来设计了添加共聚单体丙烯酸进行改性^[1]。丙烯酸具有双亲结构,既含有非极性的憎水基团($\text{CH}_2=\text{CH}-$),又含有极性的亲水基团($-\text{COOH}$)。因此,它不仅能和甲基丙烯酸甲酯互溶共聚,而且由于它的憎水基团小,也能和水以任意比例互溶。

根据巴钦斯基(А·И·Бачинский)发现的液体表面张力和它的密度的关系,经过推导,得到这样一个公式

$$\gamma = \left(\frac{E\rho}{M} \right)^4 \quad (1)$$

式中 γ 为液体的表面张力; E 为等张比容; ρ 为液体的密度; M 为液体的分子量。

应用这个公式,计算求得丙烯酸的表面张力为38.7dyn/cm,比水的表面张力72.6dyn/cm小47%。

从热力学的观点来看,体系中若有 b 个体相、 σ 个表面相、 i 个组分,则亥姆霍兹(Helmholtz)自由能的变化可以表述如下^[2,3]:

$$\begin{aligned} dF = & - \sum_b S^b dT - \sum_b P^b dV^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b dn_i^b - \sum_\sigma S^\sigma dT + \sum_\sigma A^\sigma d\gamma^\sigma \\ & + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \end{aligned} \quad (2)$$

式中 F 为自由能; S 为熵; T 为绝对温度; P 为压力; V 为体积; A 为表面积; γ 为表面张力; μ 为化学位; n 为摩尔数。

在温度、体积、组成等因素不变的条件下, 则

$$dF = \sum_{\sigma} (A^{\sigma} dr^{\sigma})_{T, V, n} \quad (3)$$

为了叙述方便, 我们以 γ_{LL} 、 γ_{SL} 分别代表液-液相之间和液-固相之间的介面张力, 以区别 γ 代表的液-气相之间的表面张力。显然体系中的 γ^{σ} 包括 γ_{LL} 、 γ_{SL} 和 γ 。这三者的变化都会引起自由能的变化。

丙烯酸和水能以任意比例互溶, 这表明丙烯酸和水之间的介面张力降低为零。当表面张力小的丙烯酸分子遇到裂隙表面的水膜时, 它即溶于水膜, 形成丙烯酸水溶液, 并且有较多的丙烯酸分子进入丙烯酸溶液与被灌裂隙的介面, 取代表面张力大的水分子时, 又将使液-固相之间的介面张力剧烈降低, 即

$$d\gamma_{LL} < 0 \quad d\gamma_{SL} < 0$$

因而使体系的亥姆霍兹自由能显著降低

$$dF < 0 \quad (4)$$

在恒温、恒容条件下, 使体系的亥姆霍兹自由能减小的过程是可以自动进行的, 一直可以进行到

$$dF = 0 \quad d^2F > 0 \quad (5)$$

才能达到平衡。因此, 丙烯酸能自动溶于水膜形成溶液。而且在形成溶液后, 较之溶液内层来说, 有较多的丙烯酸分子立即占领与裂隙表面的接触面, 取代附着水的位置。

对于裂隙表面来说, 同样也存在表面张力和自由能的问题。因此, 当丙烯酸和它接触时, 它即释放已吸附的水, 选择吸附丙烯酸, 以便降低它的表面张力和自由能。

带极性的裂隙表面(如混凝土缝面), 对丙烯酸还有一种极性吸附过程和交换吸附作用。因为具有反式结构的丙烯酸, 偶极矩为 $3.7D$, 比水的偶极矩 $1.8D$ 大一倍, 丙烯酸的离解常数为 5.6×10^{-5} , 比水的离解常数 1.8×10^{-16} 大得多, 即在丙烯酸中可以交换吸附的离子比水中可以交换吸附的离子多几十万倍。所以极性吸附过程和交换吸附作用, 也使更多的丙烯酸被吸附在裂隙表面, 而将原来吸附的水分子排挤出去。

另外, 丙烯酸还可以在水与甲基丙烯酸甲酯的介面起表面活性剂的作用, 改变介面的性质, 降低其介面张力, 增加水和甲基丙烯酸甲酯之间的互溶性。甲基丙烯酸甲酯溶于水后, 由于它的表面张力(计算值为 28.5 dyn/cm)比水小, 因而它和丙烯酸一样, 有较多的分子被裂隙表面吸附, 以替换原来吸附的水, 使体系的介面张力和自由能降低, 原来处于被吸附状态的水溶于前面的甲基丙烯酸甲酯后, 随着浆液在灌浆压力作用下的扩散, 被排挤到灌浆范围之外。

裂隙表面由原来吸附水到释放水, 选择吸附丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯等灌浆材料的过程, 是使体系介面张力和自由能降低的过程, 所以是一个自动进行的过程。这一过程的结果使原来裂隙表面吸附的水膜被破坏, 并被排挤到灌浆范围之外, 整个裂隙表面由灌浆材料充填和覆盖, 水对粘结强度的不良影响可大大减少。加之丙烯酸中羧基($-\text{COOH}$)的内聚力 8.97 kcal/mol , 大于甲基丙烯酸甲酯中甲酯基团($-\text{COOCH}_3$)的内聚力 5.6 kcal/mol , 丙烯酸的

羧基可以和裂隙表面的二价及二价以上的金属离子形成有利于粘结的化学键,羧基中的氢还可以和裂隙表面的氧形成氢键,因此,添加丙烯酸共聚单体进行改性,可以大幅度地提高粘结强度。

这样,以甲基丙烯酸甲酯为主剂,以丙烯酸为改性剂,通过氧化-还原体系产生游离基引发聚合的MMA化学灌浆材料,其基本配方如表1。

表1 MMA化学灌浆材料的基本配方

品 名	缩 写	作 用	配 比	备 注
甲基丙烯酸甲酯	MMA	主 剂	100	液体组份以毫升、升为单位,固体组份相应的以克、千克为单位。
丙 烯 酸	AA	亲水剂	5~10	
过氧化苯甲酰	BPO	引发剂	1	
二甲基苯胺	DMA	促进剂	0.5~1	
对甲苯亚磺酸	TSA	除氧剂	1	

三、MMA化学灌浆材料的主要特点

MMA化学灌浆材料的主要特点如下:

1.是粘度比水还低的真溶液,可灌性好。由于浆液的组成均系低分子有机化合物,除过氧化苯甲酰和对甲苯亚磺酸为固体外,其他均为粘度很低的液体,所以配成的浆液粘度小于0.8cP。现场施工证明,可以灌入0.05mm的混凝土裂缝。对一条表面开度在0.05mm至1mm范围内变化的混凝土裂缝,灌注85.5分钟,扩散半径达3.95m。

2.可以在低温下硬化,硬化时间能够控制。采用过氧化苯甲酰为引发剂、二甲基苯胺为促进剂,浆液在-19~-23℃仍可以聚合硬化。硬化时间能通过改变引发剂和促进剂的用量进行控制。

3.浆液中不包括溶剂和稀释剂。甲基丙烯酸甲酯及其改性剂,由单体聚合成固态高分子的过程中,由于分子间距离的缩小,体积将收缩20%左右。我们在试验中发现,绝大部分收缩是在浆液尚可流动的塑性状态下进行的。这种收缩,在垂直缝中引起上部脱空,在水平缝中造成局部脱空,但都不会发生聚合体与缝面全部脱开的现象。同时,我们还研究了在灌浆工艺上采用分批配浆(或双液灌浆)和达到结束标准后继续灌注一些时间,直至缝内浆液失去塑性为止等措施,可以弥补一些由于收缩引起的脱空。一旦浆液硬化成固体后,就不再收缩。这一特性使甲基丙烯酸甲酯的聚合体—有机玻璃,可以用来制作长度量具,如三角板、丁字尺等。

4.浆液聚合硬化后强度高,而且增长快。水中养护令期3天的湿抗压强度即达77~81MPa,令期28天的湿抗压强度达80.5~83.8MPa。

5.浆液聚合硬化后,对岩石和混凝土缝面(包括有水缝面)有很大的粘结强度。在大坝上灌注混凝土的有水缝,聚合物与混凝土缝面的粘结抗拉强度达1.83~2.75MPa;对处在地下水位以下的石英闪长岩弱风化带进行固结灌浆,聚合物与岩石缝面的粘结抗拉强度最大达2.25MPa。

6.浆液聚合硬化后,耐老化性能很好。高聚物的老化是由于高聚物结构发生降解或交联或侧基发生变化之故。引起降解或交联或侧基发生变化的物理因素有热、光、电、高能射

线、机械力;化学因素有氧、水、酸、碱等。浆液在坝基或混凝土坝体裂缝中聚合后,与能引起老化的光、热、电、高能射线、氧等因素接触的机会很少,令人担心的是水、酸和碱性介质以及机械力的作用。对于这些因素,有的可以进行模拟试验,有的则难以进行模拟试验。因此,除了在结构上进行分析之外,主要有赖于现场考验。根据有关工程的现场调查,桓仁水电站引水钢管与外部混凝土的脱空、丹江口和青铜峡大坝的混凝土裂缝、云岗石窟的岩石裂缝,在灌注MMA化学灌浆材料后,分别运行了5、10、15年不等,情况一直良好。

7.浆液毒性低,硬化后不污染环境。以丙烯酸为改性剂的MMA化学灌浆材料,其原材料的毒性列于表2。

表2 MMA化学灌浆材料的毒性^[4,5]

品 名	理化性状			急性毒性		毒性级别
	熔 点 (℃)	沸 点 (℃)	蒸 气 压 (mmHg柱)	大鼠口服 LD_{50} (g/kg)	兔经皮 LD_{50} (g/kg)	
甲基丙烯酸甲酯	-48	100	40(25℃)	3.4	>10(ml/kg)	微毒
丙 烯 酸	12.3	141	3.1(20℃)	2.52	0.95	低毒
过氧化苯甲酰	103.5			3.940		低毒
二甲基苯胺	2.5	193	4.17			
对甲苯亚磺酸	84					

由表2可知,组成MMA化学灌浆材料的原材料,从数量上讲,接近97%是微毒和低毒物质,另外3%的物质毒性尚不清楚;从品种上讲,除二甲基苯胺、对甲苯亚磺酸外,主剂是微毒物质,其他二种均是低毒物质。对于二甲基苯胺、对甲苯亚磺酸以及MMA化学灌浆液聚合后的毒性,虽未进行专门的试验研究,也未查到有关它们的毒性级别,但据资料介绍,甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、二甲基苯胺和对甲苯亚磺酸一起已用作牙科塑料^[6]。既然它们在一起聚合后可以长期放在口腔里,因此,可以断定二甲基苯胺和对甲苯亚磺酸毒性不大,MMA化学灌浆材料聚合后是无毒的,不会污染环境。

值得注意的是MMA化学灌浆材料易挥发,具有近似醚类的特殊气味,因此应密封储存。制配浆液和灌浆作业,应使用密闭设备,实行自动化操作,以减少气体的外逸和浆液与皮肤的接触。

8.MMA化学灌浆液的单价在固结和补强化灌浆液中不算最贵,但现场施灌效果具有突出的优点。与其他处理措施比较,虽然材料单价较一般土木工程用料贵,由于灌注细微裂隙材料消耗量不大,所以在许多情况下,采用MMA化学灌浆材料灌浆是最经济的。MMA化学灌浆材料施灌工艺简单,施工辅助费少,施工速度快。

四、实际应用效果

二十多年来,MMA化学灌浆材料在我国大坝建设、铁路和公路桥梁的维修、工业厂房建设、文物保护等土木工程的各个领域里都得到了广泛的应用,应用实例上百个,应用效果良好。其中以大坝建设中应用最多。我国一些较大的大坝,如葛洲坝、丹江口、刘家峡、三门峡、桓仁、潘家口、白山、青铜峡等大坝,都用过MMA化学灌浆材料。下面举两个例子来说明实际应用效果。

(一) MMA化学灌浆材料用于坝基固结灌浆

为了取得较全面的资料来研究MMA化学灌浆材料用于基岩固结灌浆的效果,同时也为我国三峡大坝兴建过程中的基础处理提供依据,曾在一试验平洞的支洞里进行了固结灌浆。灌浆部位处于石英闪长岩的弱风化带,灌浆支洞长12m、高1.8m、宽3m。支洞内局部夹闪长岩和闪长玢岩的小包裹体,并有两处伟晶岩脉和一条花岗岩脉横穿。这三条岩脉有的与围岩紧密接触,有的与围岩破碎接触。洞内底板上有三条裂隙性断裂,沿断面风化宽度0.5~10cm不等,风化程度不一。全支洞测得裂隙126条,裂隙线密度3条/m,底板面积裂隙率为0.63%,其中高倾角裂隙106条,占84%;中、缓倾角裂隙各10条,各占8%。无充填物的60条,占47.6%;有充填物的66条,占52.4%。其充填物有的已糜棱化,有的甚至泥化。裂隙长度一般在3m以内。在126条裂隙中,具有风化现象的有42条,占裂隙总数的三分之一。其中有23条分布有全、强风化碎屑物,占裂隙总数的18%。沿裂隙面有地下水渗出。

工作程序是:开洞→地质素描→用静力法测变形模量和弹性模量→钻孔→压水→浇筑混凝土压浆板→洗缝→测声波速度→灌浆→扫孔→原位测声波速度→钻检查孔取岩芯作直接抗拉→压水→清除压浆板→用静力法原位测变形模量和弹性模量。

灌浆按先四周,后中间,先灌 ω 值大的,后灌 ω 值小的原则分序进行。灌浆设备是我们自己设计制造的可控硅自动调速稳压化学灌浆泵,其排浆速度为0~20 l/min。浆液的配比如表1。用填压式、单液灌浆法,分批配浆。灌浆压力控制在0.3~0.6MPa。浆液的胶凝时间一般控制在50~100分钟,个别有外漏的孔,控制在20~30分钟。灌至孔内吸浆速度小于0.1 l/min时结束。

支洞内,灌浆前后工程地质和水文地质主要指标的变化如表3。

表3 现场基岩固结灌浆成果

序号	技术指标	测试方法	灌浆前	灌浆后	效果
1	变形模量(GPa)	半无限体柔性垫板法	26.3	47.4	提高80%
2	静力弹性模量(GPa)	半无限体柔性垫板法	29.6	57.9	提高96%
3	声波速度 V_p (m/s)	超声波法	4894	5272	提高8%
4	动力弹性模量(GPa)	超声波法	53.4	62.4	提高17%
5	单位吸水率 ω 值(l/min·m·m)	钻孔压水	0.035	0.012	降低66%
6	缝面粘结抗拉强度(MPa)	钻取岩芯直接抗拉	0	1.34	

基岩固结灌浆成果表明,虽然支洞内灌浆前变形模量和静力弹性模量已经较高, ω 值较低,裂隙较少较细,灌浆后变形模量和静力弹性模量仍然有显著的提高, ω 值进一步降低。从检查孔里取得的岩芯表面发现,在只能用读数显微镜才能看清楚的发丝裂缝中,也充填有MMA化学灌浆材料的聚合物。

(二) MMA化学灌浆材料用于混凝土裂缝补强灌浆

在青铜峡大坝上,坝体混凝土有一条裂缝,自1146m平台裂至1150m平台,垂直高度4m,向上游方向伸延3m多。缝的表面开度在0.05mm至1mm范围内变化,平均缝宽接近0.40mm。该部位是十多年前浇筑的混凝土,裂缝也是老裂缝。缝内较脏,局部有黄泥。自1146m

至1146.5m高程不断有水渗出。

灌浆工艺过程是: 布孔→凿槽嵌缝止漏→压水→灌浆→钻孔取样检查灌浆效果。

在压水时发现,除立面上一个离1146m平台1.8m的骑缝孔在0.4MPa压力下吸水率为10.5l/min外,其他孔的吸水率均小于0.1l/min。故一开始就灌吸水率为0.5l/min的孔,其他孔排水排气。灌浆采用填压式,较长时间的灌浆压力为0.5~0.8MPa,短时间(数分钟)达到过0.8~1.2MPa。浆液的配比如表1。该孔灌浆历时85.5分钟,扩散半径达3.95m。该孔灌浆后,其他孔已不再吸浆,灌浆结束。

灌后打了两个检查孔。一孔在进浆孔下0.45m处向上游方向骑缝水平钻进;另一孔在150m平台上,距离进浆孔直线距离2.26m处,骑缝垂直钻进。钻取的试样为完整的圆柱体,原缝被MMA化灌材料的聚合体充填密实,粘结牢固。将所取试样择其原缝在试样中间的锯成五个试件,进行劈裂抗拉,测得粘结强度如表4。

表4 现场混凝土裂缝补强灌浆成果

试件编号	离灌浆孔距离(m)	缝宽(mm)	粘结强度(MPa)
I	0.50	0.34	1.97
II	0.54	0.28	2.23
III	0.60	0.41	1.83
IV	2.10	0.51	2.75
V	1.95	0.33	2.13
平均		0.38	2.19

现场混凝土裂缝补强灌浆成果表明, MMA化灌材料灌注有水的混凝土裂缝, 粘结强度达1.83~2.75MPa。在扩散半径2.1m范围内, 粘结强度并没有因扩散半径增加而出现衰减现象, 可以使有裂缝的混凝土完全恢复整体性。

五、结 论

MMA化学灌浆材料, 具有以下优点: 粘度比水低, 可以灌入0.05mm的细微裂缝; 能在低温下硬化, 硬化时间可以控制; 聚合硬化后粘结能力强, 物理力学性能和耐久性好; 浆液毒性低, 硬化后不污染环境; 施灌工艺简单, 施工速度快等等。用于岩基细微裂隙的固结灌浆, 可以使处于地下水位以下的弱风化岩或破碎带的力学性质获得显著改善, 承载能力大幅度提高。用于混凝土细微裂缝的补强灌浆, 可以使有裂缝的混凝土(包括缝中有水的情况在内)完全恢复整体性。

参 考 文 献

- [1] 谭日陞, 在有水裂隙中提高化学灌浆效果的研究, 水利学报, 1981年第5期, 第66~72页。
- [2] 傅鹰编著, 化学热力学导论, 科学出版社, 1964年。
- [3] Davies, J.T. and Rideal, E.R., *Interfacial Phenomena*, Academic Press, 1963.
- [4] Frank, A.P. *Industrial Hygiene and Toxicology*, Vol. II, Interscience Publishers, 1962.
- [5] 池田良雄, 药物致死量集, 南山堂出版。
- [6] Schildknecht, C. E., *Polymer Processes*, Interscience Publishing Inc., New York, 1956.

A Study of MMA Chemical Grouting Material and Its Application in Civil Engineering

Tan Risheng

(Yangts River Water Conservancy and Hydroelectric Research Institute, Wuhan)

Abstract

This paper describes the design of consolidation and strengthening grouting material in microfissures, and also characters of MMA chemical grouting material and its effect in application. MMA Chemical grouting material possesses the following advantages: The lower viscosity than that of water; hardening in $-19\sim-23^{\circ}\text{C}$; non-contraction after hardening; the high strength and adhesion; the durability; the low toxicity and the non-pollution of the environment after its hardening. If we use MMA for bedrock consolidation grouting, the parameters of weakly weathered rock can be lifted to the level of slightly weathered or fresh rock. If we use MMA for strengthening grouting of fissured concrete, the integrity of concrete can be recovered.