

改性脲醛树脂注浆材料配比及 单轴压缩实验研究

张盛国^{1,2}, 赵延林¹, 唐劲舟¹

(1. 湖南科技大学 能源与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 阳煤集团, 山西 阳泉 045000)

摘要: 凝胶时间的合理控制可提高化学注浆效果, 减少浆液浪费. 本文主要研究不同配比对于凝胶时间、终凝时间及单轴抗压强度的影响. 结果表明, 当草酸含量在 1.45% ~ 29.86% 时, 静止条件下, 改性脲醛树脂浆液凝胶时间介于 53 s ~ 1 h, 终凝时间介于 7 min ~ 3 h, 且凝胶时间、终凝时间随着草酸含量的增加呈递减趋势. 凝固后的注浆体打磨成规格为直径 × 长度 = 45 mm × 100 mm 的试件, 然后在 RYL-600 剪切流变仪上测试不同配比下的单轴抗压强度. 结果显示草酸含量越高时, 注浆体试件在低应力下发生的形变越大, 试件的单轴抗压强度随着草酸含量的增加而减小, 介于 3.23 ~ 25.16 MPa 之间.

关键词: 改性脲醛树脂; 草酸; 配比; 凝胶时间; 单轴压缩

中图分类号: TD265.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9102(2015)03-0005-04

Experimental study of modified UF resin grouting material ratio and uniaxial compression

ZHANG Shengguo^{1,2}, ZHAO Yanlin¹, TANG Jinzhou¹

(1. School of Energy and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
2. Yangquan Coal Group, Yangquan 045000, China)

Abstract: Reasonable controls on the gel time can not only improve the effect of chemical grouting, but also reduce slurry waste. The study of the influence of different ratios on the gel time, the final setting time and the strength have been done. Results show that when the content of oxalic acid between 1.45% and 29.86%, under the static condition, the gel time and the final setting time of modified UF resin slurry lies between 53 s ~ 1 h and 7 min ~ 3 h. The gel time and the final setting time show a decreasing trend with oxalic acid content increasing. The grouts are polished into the specimen with diameter × length = 45 mm × 100 mm after curd. Then, this paper tests the uniaxial compressive strength of different ratio specimens on the RYL-600 shear rheometer. Results show that the higher the content of oxalic acid is, the greater the deformation of the grout specimen is under low stress. Furthermore, the uniaxial compressive strength will decrease when the oxalic acid content increases, and it lies between 3.23 MPa and 25.16 MPa.

Key words: modified UF resin; Oxalic acid; ratio; gel time; uniaxial compression

岩体中裂隙的存在可以改变岩体的力学性质与岩体破坏的方式, 而注浆可增大岩体裂隙的内摩擦角和粘结力, 从而改变岩体的强度. 注浆可以提高地层的稳定性, 更重要的作用是增强地层的抗渗性. 注浆材料广泛应用于矿井、隧道、基坑以及边坡^[1,2]. 因此, 对于化学注浆技术的研究具有重要意义.

注浆技术已有近 200 多年的发展史. 早在 1802 年, 法国的查理斯·贝里格尼 (Charles Berrigny) 就将这项技术应用于第厄普 (Dieppe) 冲砂闸的修理中, 注浆施工也由此诞生^[3-5]. 化学注浆始于 1920 年, 由德国的尤斯登 (Joosten) 注入水玻璃和氯化钙, 此后一些欧美国家相继研制出了粘度较低的铬木素系, 丙烯酰胺系等注浆材料^[6]. 我国对注浆技术的研究与应用相对较晚, 但是发展迅速. 20 世纪 50 年代初期, 我国对

收稿日期: 2015-02-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51274097; 51434006); 湖南科技大学研究生创新基金资助项目 (S140002)

通信作者: 赵延林 (1973-), 男, 湖南湘潭人, 博士, 副教授, 研究方向: 矿山岩体渗流力学. E-mail: yanlin_8@163.com

砂化法的研究做了大量的工作. 20 世纪 50 年代后期, 注浆技术在水坝防渗、加固工程中逐步应用. 20 世纪 60 年代以后, 我国已注意到化学浆液的毒害及对环境的污染性, 并提出了一系列的改进措施, 其后, 化学注浆的应用范围日益广泛^[7].

现阶段常用的化学注浆材料有水泥-水玻璃浆材和改性脲醛树脂浆材. 后者堵水效果要优于前者, 但由于改性脲醛树脂的成本较高, 通常在裂隙较小处采用改性脲醛树脂注浆, 而在大裂隙中使用水泥-水玻璃注浆, 然后用改性脲醛树脂封口. 现场施工时往往在含动水裂隙中注入化学浆液, 浆液凝胶时间太短会造成浆液未流到指定位置就凝固了. 液凝胶时间太长, 会造成浆液与动水混合稀释, 无法凝固. 因此施工是要求凝胶时间既不能太长, 又不能太短, 通常为几分钟. 化学注浆还可以改善地层条件, 因此本文主要探讨的问题就是化学浆液的不同配比对于凝胶时间和单轴抗压强度的影响.

1 注浆材料的性质与反应机理

1.1 物理性质与化学性质

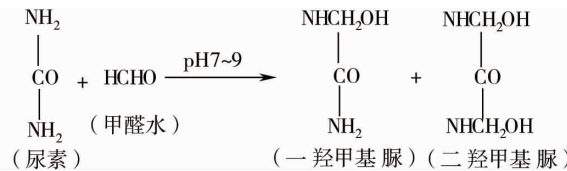
改性脲醛树脂是尿素与甲醛反应得到的聚合物, 又称脲甲醛树脂, 凝固后形成乳白色网状的不溶、不熔高硬度树脂^[8].

改性脲醛树脂只是在脲醛树脂的基础上做了一些改进, 同样以羟甲基尿素·甲醛水为主要化学成分, 是注浆时的主剂. 草酸作为固化剂, 主要用来调节 pH 值. 添加剂主要用来改善注浆体的脆性, 提高其抗渗性. 在一定温度下, 参加反应的全部成分从混合时起, 到浆液失去流动性为止所经过的时间, 称为凝胶时间. 从混合搅拌起, 至浆液完全凝固并产生强度所经过的时间, 称为终凝时间.

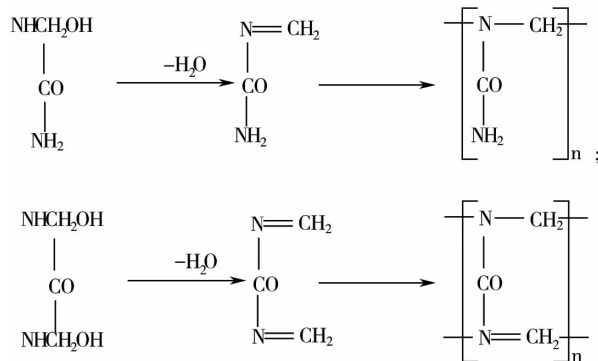
1.2 浆液反应机理

脲醛树脂的合成过程是非常复杂的, 特别是中间产物的结构和反应终点难以确定, 直到现在还未形成统一的认识^[9]. 但是绝大多数人认为脲醛树脂的合成可以分为 2 个阶段: (1) 加成反应阶段; (2) 脱水缩合反应阶段, 即树脂化阶段.

阶段一中, 在弱碱条件下, 尿素和甲醛水产生加成反应, 生成一羟甲基脲和二羟甲基脲.



阶段二中, 把用来做固化剂的草酸与这些一羟甲基脲和二羟甲基脲等中间体混合在一起, 使得溶液呈酸性, 在酸性条件下, 进行羟甲基脲的脱水缩合反应, 生成各种聚甲烯, 从而实现固化.



用来封堵涌水量的大裂缝, 浆液凝固时间要相对较快, 以免固化剂进入裂缝后被稀释, 影响注浆效果造成不必要的损失. pH 值越低, 反应速度就越快, 酸性溶液的 pH 值与其浓度有关系, 因此可以通过增加草酸的用量来调节凝胶时间.

2 室内试验

2.1 实验材料与设备

单轴压缩实验在湖南科技大学剪切流变实验室进行, 所用实验仪器为 RYL-600, 制备试件所用材料包括改性脲醛树脂、草酸、添加剂、一次性塑料杯、电子称、搅拌棒、PVC 管、钢锯、头面胶带、黑色签字笔、保鲜膜、搅拌棒. 其中所采用的改性脲醛树脂型号为 563-1, 成分为羟甲基尿素·甲醛水和尿素, $\rho = 1.36 \text{ g/cm}^3$. 固态的改性脲醛树脂注浆体是一种高弹性, 高硬度, 低强度材料.

2.2 注浆体材料的制备

注浆体的骨料为改性脲醛树脂,固化剂为草酸.其中草酸成分为草酸固化剂和水,浓度为5%.首先取约改性脲醛树脂质量2%的添加剂加入改性脲醛树脂中,并搅拌,形成注浆时所用的A液,取不同比例的草酸作为注浆时的B液,然后将A液、B液同时加入PVC管(PVC管的尺寸为直径×长度=50mm×200mm)中,迅速搅拌并记录其凝胶时间.待注浆体终凝后,养护48h,取出.用钢锯将注浆体锯成标准尺寸试件(直径×长度=45mm×100mm).最后将其两端磨平即可.图1给出了注浆实物图.

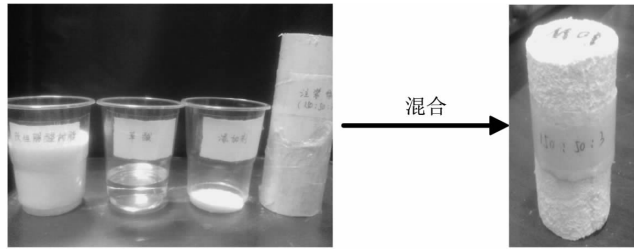


图1 注浆实物图



图2 加载示意图

2.3 注浆体的加载

本文所做单轴压缩实验是在 RYL-600 剪切流变仪上进行加卸载的,该仪器精度高、稳定性好,主要用来做岩体的剪切流变实验^[10].该实验加载速率为40 N/s,实验中采用高清数码相机进行注浆体加载的全程拍摄,见图2.

3 实验结果分析

3.1 草酸含量对凝胶时间与终凝时间的影响

实验中尽量使用控制变量的方法,只改变草酸含量,实现不同配比下浆液凝固时间的计量.

采用 origin 对所测数据进行了曲线拟合.最终,凝胶时间 T_1 、终凝时间 T_2 与草酸浓度 C 的拟合结果依次为

$$T_1 = 33.4704C^{-6.7998} + 1.2964; \tag{1}$$

$$T_2 = 54.347C^{-4.2795} + 0.3483. \tag{2}$$

凝胶时间、终凝时间与草酸含量关系的数据点,及其拟合曲线如图3所示.拟合曲线的相关系数分别为0.93和0.84,拟合度较高,该曲线可以较好的反映出凝胶时间、终凝时间随着草酸含量的增加而缩短的趋势.

实验中发现改性脲醛树脂固化过程中,终凝时间约为凝胶时间的3~5倍.终凝时间随凝胶时间呈线性增长的趋势.

3.2 草酸含量对单轴压缩实验的影响

本实验对16个不同配比下的试件进行了单轴压缩破坏,图4所示内容为其中11个拍摄效果较好的试件单轴压缩实验前后对比.从图中可以清楚的看出这些试件的破坏形式均为X状共轭斜面剪切破坏.

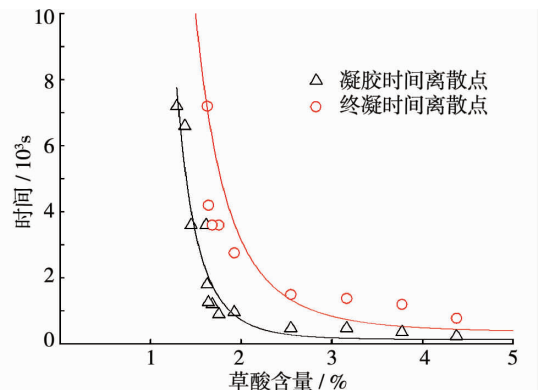


图3 凝胶时间、终凝时间拟合曲线



图4 单轴压缩前、后对比

表1 单轴压缩实验数据

编号	比例	脲醛树脂/g	草酸/g	添加剂/g	单轴抗压强度/MPa
M4	200 : 100 : 3	200	100	3	3.23
M10	90 : 10 : 1	270	30	3	8.56
M16	120 : 2 : 3	300	5	3	24.27

取出 M4, M10, M16 这 3 个试件加载过程中所采集的数据, 对其进行具体分析, 并绘制轴向应力 - 应变曲线. 表 1 中列出了制备这 3 个试件所用材料参数与其单轴抗压强度的数值.

图 5 中所示为这 3 个试件的应力 - 应变曲线. 由应力 - 应变曲线可将改性脲醛树脂注浆体在单轴压缩条件下的变形分为 4 个阶段: 第一阶段, 孔隙裂隙压密阶段; 第二阶段, 弹性变形至微弹性裂隙稳定发展阶段; 第三阶段, 非稳定破裂发展阶段; 第四阶段, 破裂后阶段. 由图 5 可知草酸含量越高, 注浆体试件的孔隙越大, 在低应力下发生的形变越大. 实验中的改性脲醛树脂注浆体在单轴压缩全过程中的轴向位移较大, 约为试件总长度的 30% ~ 50%.

图 6 所示为不同草酸含量试件单轴抗压强度的离散点及其拟合曲线, 拟合相关系数为 0.94. 从图中可见, 草酸含量不同的试件单轴抗压强度不同. 草酸含量较高时, 化学反应时间短, 形成的注浆体质地疏松单轴抗压强度较低, 随着草酸含量的减小, 注浆体的单轴抗压强度递增.

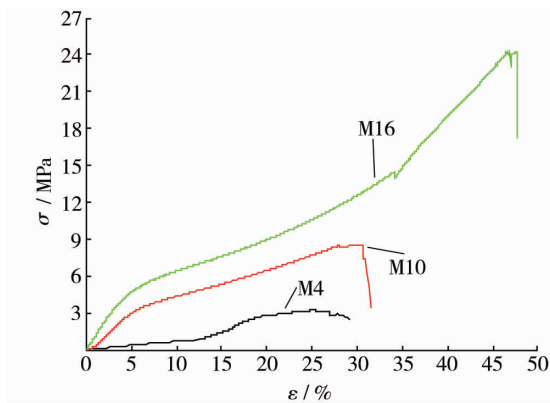


图 5 应力 - 应变曲线

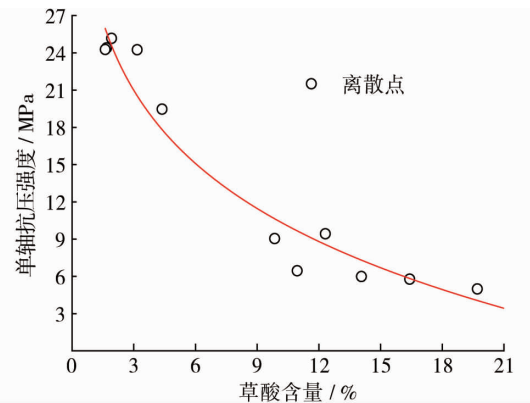


图 6 不同配比试件单轴抗压强度

4 结论

1) 改性脲醛树脂浆液粘度低, 封漏堵水效果好, 且在固化后具有一定强度可以提高裂隙间内摩擦角与粘结力, 改善地层稳定性.

2) 草酸含量对于浆液反应速率影响比较大, 凝胶时间、终凝时间随着草酸含量的减少呈非线性增长.

3) 实验中改性脲醛树脂的凝胶时间和终凝时间分别在 53 s ~ 1 h, 7 min ~ 3 h 范围内可控. 但草酸含量在 1.9% 以下时, 凝胶时间太长, 造成浆液的浪费, 在 12.3% 以上时, 凝胶时间太短不利于注浆施工, 因此我们采用的草酸含量介于 1.9% ~ 12.3%.

4) 注浆体试件在受力情况下极易变形, 其单轴抗压强度随着草酸含量增多非线性减小, 介于 3.23 ~ 25.16 MPa.

参考文献:

- [1] 刘志强, 周国庆, 赵光思, 等. 立井井筒表土层注浆加固过程的控制方法及其应用[J]. 煤炭学报, 2005, 30(4): 472 - 475.
- [2] 刘宇, 顾继友, 高振华. 脲醛树脂的复合固化剂体系及其固化特性研究[J]. 化学工程师, 2011(6): 75 - 78.
- [3] 张涛. 复合化学注浆细砂加固机理及特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013: 1 - 72.
- [4] Peter P, John A, George M, et al. Effect of dilution and contaminants on sand grouted with colloidal silica[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1999, 125(6): 461 - 469.
- [5] Raymond S. Rollings J, Pete B, et al. Sulfate attack on cement - stabilized sand[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1999, 125(5): 364 - 372.
- [6] 坪井直道. 化学注浆法的实际应用[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1980: 1 - 226.
- [7] 杜嘉鸿, 王杰. 注浆技术的发展与展望[J]. 化工矿山技术, 1996, 25(4): 41 - 43.
- [8] 赵佳宁, 顾继友, 倪荣超. 弱酸性条件合成脲醛树脂工艺的探讨[J]. 化学与黏合, 2006, 28(6): 389 - 393.
- [9] 宋雪飞. 改性脲醛树脂浆液用于地面预注浆的性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(12): 6 - 8, 12.
- [10] 郑文翔, 赵延林, 王敏. 单轴压缩条件下预制裂隙类岩石材料实验研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2013, 28(4): 1 - 6.