

聚乙烯醇硼酸钠新型注浆材料试验研究

张海青 张玉敏

(吉林大学建设工程学院, 吉林长春 130026)

【摘要】 通过对以聚乙烯醇为主剂, 硼酸钠为交联剂的新型注浆材料进行粘度测试和结石体强度测试, 分析了该注浆材料的可灌性和强度。并根据试验结果提出了灌注工艺。

【关键词】 聚乙烯醇; 硼酸钠; 主剂; 交联剂

【中图分类号】 TU 53

The Experimental Research on New Type of Grouting Material Consist of PVA and Sodium Borate

Zhang Haiqing Zhang Yumin

(Jilin University, Jilin Changchun 130026 China)

【Abstract】 Through determining the viscosity of the new grouting material consist of PVA as main agent and Sodium Borate as crossing-linking agent, and testing the intension of consolidated rock, the grouting capacity and intension of this grouting material are analyzed. On the basis of research, the grouting technique is presented.

【Key Words】 PVA; Sodium Borate; main agent; crossing-linking agent

0 引言

注浆材料现有百余种, 分属于粒状浆材, 化学浆材和由粒状浆材与化学浆材组成的复合浆材。但是, 粒状浆材, 可灌性不理想、在有一定流速的“过水”部位, 灌入的水泥浆在凝固前很容易被水稀释或冲走。化学浆材, 价格较高、操作工艺复杂、强度低、具有明显的蠕变性。某些浆材还具有一定的毒性, 存在污染地下水的可行性^[1]。

有鉴于此, 力求制取一种效果理想的新型注浆材料和灌注工艺, 以满足各种水利枢纽设施治理工程的广泛要求。

1 理论依据

1.1 主剂聚乙烯醇

PVA(聚乙烯醇)是唯一能溶于水的多羟基聚合物, 有优良的成膜性、乳化性、胶层有高的强度、韧性、耐磨性、耐油质溶剂。在聚乙烯醇分子每个链节(-CH₂-CHOH-)中均有一个羟基(-OH), 其氧原子上存在未共用的孤对电子^[2]。可以考虑, 能否找到一种物质, 使之与氧原子上未共用的孤对电子反应实现交联。

1.2 交联剂硼酸钠

要实现与 PVA 上孤对电子的交联, 必须找到一种具有空轨道的化合物。在这类物质里, 硼原子是首先可以考虑的, 硼原子在不同的化合物中所形成的轨道形式是不同的(SP²杂化和 SP³杂化), 此类化合物必须有两个以上的硼原子才具有空轨道(SP²杂化)^[3]。

硼酸钠(Na₂B₂O₇)是目前使用非常广泛的一种化合物, 分子中两个 NaO-B 键上的硼原子均是 SP²杂化^[3]。这样就有可能与 PVA 中的具有孤对电子的氧原子形成一个新的共价键, 从而实现将 PVA 交联在一起形成凝结体。

2 实验材料、仪器及方法

实验材料主要有 PVA、硼酸钠。硼酸(H₃BO₃)。实验仪器主要有超级发行恒温器, ZNN-D6 型六速旋转粘度计, CBR-1 型承载比试验仪。采用加热法和对比实验法相结合。

3 实验结果及讨论

3.1 对比试验

选用 10% 硼酸钠溶液及 10% 硼酸溶液分别滴定 50 ml 的 10% 和 15% PVA 溶液(见表 1)。

表1 交联剂对比实验结果表

PVA 质量分数/ %	交联剂	体积加量 V/ml	反应现象
10	10 % $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$	3.6	交联物弹性大, 强度小, 脆性较大
15	10 % $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$	4.0	交联物呈晶菱状, 交联不均匀
10	10 % H_3BO_3	15.3	产物脆性小, 韧性大, 脱水
15	10 % H_3BO_3	24.7	产物弹性大, 强度高, 脆性小, 脱水

当用硼酸作为交联剂时, 产物脆性减小。虽然产物性能符合要求, 但有脱水现象, 这主要是由于硼酸溶于水后为弱酸(H^+)所致, 因此不能采用硼酸溶液作为交联剂。

采用硼酸钠作交联剂在保证相同交联度的前提下, 存在以下规律:

1) 将任一浓度的交联聚乙烯醇放于盛水烧杯中, 数天后发现, 交联聚乙烯醇完全不溶于水, 出现胀紧烧杯壁的现象。这说明新材料在用于堵水时不会发生与坝体接触处的渗水现象, 这是由于新材料遇水后收缩很小造成的。

2) 对同一浓度的聚乙烯醇溶液, 随 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 溶液浓度的加大, 其用量逐渐减少。反之亦然。

3) 对同一浓度的 PVA 溶液, 随 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 浓度加大, 产物性质由粘结性强, 流动性大、强度小、脆性小变为粘结性小、流动性小, 强度较大、脆性较大。同一浓度的 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 溶液, 随 PVA 浓度加大, 产物性质也发生同样的改变。

4) 5 % PVA 溶液作为原料时的交联产物具有如下性质: 流动性、粘结性、韧性均较强, 但是强度过低, 难以承受堵漏时液柱压力、渗透压力的冲击。

5) 20 % PVA 溶液作为原料时的交联产物具有如下性质: 强度较大、能承受一定压力、但粘结性很弱、流动性很差、只能采用双液泵送, 且粘结性弱也影响堵漏效果。

6) 7.5 % PVA 溶液作为原料时的交联产物具有的性状介于上述二者之间。

3.2 剪切速率

实验采用 ZNN-D6 型六速旋转粘度计在室温 25 °C 时, 测得如下试验数据(见表 2 表 3)

表2 PVA 溶液在不同温度下的剪切速率

PVA 质量分数/ %	温度 $t/ ^\circ\text{C}$	剪切速率 $a_r/ (\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1})$					
		旋转粘度计 r/ min					
		● 600	● 300	● 200	● 100	● 6	● 3
10	36			259.0	134.0	8.0	3.5
10	25			250.0	147.0	9.0	4.0
7.5	40	154.0	79.0	53.0	26.0	1.0	0
7.5	20		182.0	128.0	73.5	5.0	2.5
5	37	48.0	24.0	17.0	9.0	0.5	0
5	25	82.0	41.5	30.0	16.0	2.0	1.0

注: 该表中无数据的空格是由于测定指标过大, 仪器无法测出

表3 PVA(7.5%) 溶液在不同温度下的剪切速率

温度 $t/ ^\circ\text{C}$	剪切速率 $a_r/ (\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1})$					
	旋转粘度计 r/ min					
	● 600	● 300	● 200	● 100	● 6	● 3
75	60.5	31.0	21.0	10.0	0	0
65	78.4	40.0	27.0	13.0	0	0
58	96.0	49.0	33.0	17.0	0	0
49	117.0	59.0	40.0	20.0	1.0	0

由上可知:

1) PVA 浓度不变时, 温度与粘度为负相关关系, 即随着温度的升高其粘度下降, 反之亦然。

2) 剪切速率不变时, 随温度的升高, 溶液粘度下降, 同时动切力也降低, 这对于注浆过程中维持孔壁稳定及孔内力学体系的平衡也是有益的。

3) 在温度不变时, 随 PVA 溶液浓度提高, 在同一剪切速率下, 粘度加大, 同时动切力也加大。

3.3 粘度

对不同质量分数(7 %, 7.5 %, 5 %, 4 %, 3 %) 的聚乙烯醇溶液粘度进行测试, 由于数据量过大, 仅将结果写出:

1) 所测溶液 ● 600 r/ min < 2 ● 300 r/ min 均为非牛顿流体;

2) 由公式 $n = 3.321 \text{ g}(\bullet 600/\bullet 300)$ 计算, 剪切稀释系数在 0.9 ~ 1.0 之间, 可灌性较好; 式中: n 为剪切稀释系数、 g 为重力系数(9.8 kN/kg); ● 600 和 ● 300 分别表示 r/ min 为 600、300 时旋转粘度计读数, (单位: 厘泊)。

3) 表观粘度随时间有所增高, 但增加的不是很很快, 符合注浆工作的实际需要, 作为注浆主剂是符合要求的。

3.4 抗压强度

实验使用 CBR-1 型承载比试验仪(见表 4)。

表4 94341型测力环检定荷重与变形标定值

检定荷重 P/kN	变形值 s/mm
0	1.000
3	1.228
5	1.380
8	1.604
10	1.761
15	2.149
20	2.537
25	2.918
30	3.312

在实验室里使用渗透性浆液固结砂样品(6.25 cm×4 cm×4 cm), 抗压截面面积(6.25 cm×4 cm) 在恒

表5 无侧限抗压实验结果

(Na ₂ B ₂ O ₇) 质量分数/%	变形值 s/mm				算术平均值/mm		检定荷重 P/kN	抗压强度 q_u/MPa
1	1.405	1.355	1.345	1.35	1.33	1.36	4.71	1.884 4
2	1.42	1.38	1.385	1.40	1.39	1.38	5.174	2.069 6
3	1.32	1.39	1.30	1.325	1.345	1.31	4.368	1.747 2

3) 交联剂与 PVA 浆的液量不同, 其交联度不同, 要注意随着作用目的的不同进行必要的调节: 在室内试验时所用的质量配合比为 1/4 ~ 1/5。

4) 主剂 PVA 的浓度增大, 其液相的粘度也增大, 当溶液的粘度较大时, 所作用的注浆的压力也应相对地提高: 经室内试验其浓度在 3% ~ 7.5%。3% 时浆液交联的时间要长一些, 可以留给注浆较长的时间。可以根据具体的情况采取不同的浓度配比。

5 结论

预期的聚乙烯醇硼酸钠新型注浆材料的研制是完全可行的, 可用于堤坝治理, 用于堵水防渗时, 不

温 25 ℃, 湿度为 90% ~ 100% 环境下养护固化 14 d 参照表 4 使用插值法计算(见表 5)。

4 灌注工艺

1) 聚乙烯醇依相对分子质量(有 1 755 和 1 788)的不同, 其溶解的能力相差很大, 推荐使用相对分子质量为 1 788 的聚乙烯醇, 它可在冷水中溶解, 但其溶解的时间大约也在 2 ~ 3 h 左右, 需要在溶解过程中搅拌, 以加快溶解速度。

2) 交联剂硼酸钠的溶解度比较低, 使用时宜先制成相应的浓度。浓度太高时, 会造成主剂交联过度使凝胶体的脆性增加, 降低固结体的强度; 若交联剂的浓度过大, 溶液会存在着一定量的未溶物, 造成管路的堵塞, 影响注浆施工的正常进行: 合适的浓度在 3% ~ 5%。

会在坝体接触处发生渗水现象; 由于时间限制, 有些实验(如强度测定、精确流变性等)未能展开, 有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 王文臣. 钻孔冲洗与注浆. 长春: 吉林科技出版社, 1998: 98 ~ 200
- 2 严瑞暄等编著. 水溶性聚合物. 北京: 中国化学工业出版社, 1988: 42 ~ 86
- 3 周成彦等编著. 无机结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1982: 70 ~ 85

收稿日期: 2003-11-18

(上接第 92 页)

- 7 刘盛东等. 透射地震层析成像中射线追踪技术. 淮南工业学院学报, 1999, 19(1): 1 ~ 4
- 8 宋 炜等. 双井与地面数据集的透射与反射层析成像. 石油地球物理勘探, 1999, 34(2): 148 ~ 154

- 9 陈 赞. 井间地震数据直达波走时层析成像, CT Theory and Applications, 2000, 10(9): 65 ~ 66
- 10 杨晓春等. 地震波反演方法研究的某些进展及其数学基础. 地球物理学进展, 2001, 16(4): 96 ~ 109

收稿日期: 2003-12-29