

DOI: 10.11779/CJGE20231290

适用于致密碎粉岩富水地层的高强丙烯酸盐注浆材料研发及渗透加固特性研究

杨磊¹, 宓祥云², 李召峰^{*1}, 屠文锋², 谢云鹏², 胡浩¹, 王康³

(1. 山东大学岩土与结构工程研究中心, 山东 济南 250061; 2. 山东大学齐鲁交通学院, 山东 济南 250002;
3. 中国水利水电第十四工程局有限公司, 云南 昆明 650041)

摘要: 针对富水致密软弱围岩致灾性强、常规注浆材料适用性弱的问题, 开展了新型高强丙烯酸盐注浆材料研发, 分析了其聚合反应机理及工作性能影响规律, 研究了该新型材料对致密碎粉岩的渗透加固特性。基于有机-无机互穿网络方法, 研发了高强丙烯酸盐注浆材料, 由主剂、无机改性剂、引发剂、促进剂、交联剂等原料组成, 具有高强、高渗的显著特点; 高强丙烯酸盐材料两组分混合后聚合反应充分, 无机网络结构均匀穿插于丙烯酸盐有机凝胶网络中; 基于正交试验获得了不同组成的新型材料胶凝时间、凝胶体抗压强度及吸水膨胀率特征指标及组分影响规律, 浆液胶凝时间范围为45~201 s, 凝胶体单轴抗压强度范围为1.2~2.1 MPa、吸水膨胀率范围为16%~51%, 并进一步阐明了新型材料主要工作性能的影响因素敏感性排序; 基于室内试验及微观分析, 研究了浆液在致密碎粉岩中的渗透加固特性, 结果表明高强丙烯酸盐浆液与纯丙烯酸盐浆液的渗透扩散能力接近, 远大于水泥浆液, 且高强丙烯酸盐材料对碎粉岩颗粒起到明显的包裹强化作用, 加固体强度达2.31 MPa, 是纯丙烯酸盐材料加固强度的5.4~11.0倍, 可为隧洞灾害注浆治理与安全掘进提供有力的安全保障。

关键词: 富水软弱围岩; 碎粉岩; 注浆材料; 高强丙烯酸盐; 有机-无机网络穿插技术; 渗透加固

中图分类号: TU525

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)03-0525-10

作者简介: 杨磊(1982—), 男, 教授, 从事隧道与地下工程灾害防控、裂隙岩体力学特性相关研究工作。E-mail: yanglei@sdu.edu.cn。

Development and permeability reinforcement characteristics of high-strength acrylic salt grouting materials for water-rich ultracataclasite

YANG Lei¹, MI Xiangyun², LI Zhao Feng¹, TU Wen Feng², XIE Yun peng², HU Hao¹, WANG Kang³

(1. Research Center of Geotechnical and Structural Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China; 2. School of Qilu Transportation, Shandong University, Ji'nan 250002, China; 3. Sinohydro Bureau 14 Co., Ltd., Kunming 650041, China)

Abstract: Aiming at the problems of strong disasters caused by water-rich dense weak surrounding rock and weak applicability of the conventional grouting materials, a new type of high-strength acrylic acid grouting material is developed, its polymerization reaction mechanism and working performance are analyzed, and the permeability and reinforcement characteristics of the new material on dense pulverized silty rock are studied. Based on the organic-inorganic interpenetrating network method, the high-strength acrylic acid grouting material is developed, which is composed of the main agent, inorganic modifier, initiator, accelerator, crosslinking agent and other raw materials, and it has remarkable characteristics of high strength and high permeability. The polymerization reaction of the two components of the high strength acrylate material is sufficient after mixing, and the inorganic network structure is evenly interspersed in the acrylate organogels network. According to the orthogonal tests, the characteristics of the new materials with different compositions, such as the gelling time, compressive strength and water absorption expansion rate as well as the influence rules of the components, are obtained. The gelling time range of the slurry is 45~201 s, the uniaxial compressive strength of the gel is 1.2~2.1 MPa, and the water absorption expansion rate is 16%~51%. The sensitivity ranking of factors affecting the main working

基金项目: 云南省重点研发计划项目(202103AA080016); 国家重点研发计划项目(2022YFB2601900, 2022YFB2601903); 国家自然科学基金项目(51979153, 52209138, 52178338); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2020CXGC011405, 2021CXGC010301); 博士后创新项目(SDCX-ZG-202203037)

收稿日期: 2023-12-29

***通信作者** (E-mail: lizf@sdu.edu.cn)

properties of the new materials is further clarified. In accordance with the laboratory tests and microanalytical analysis technology, the permeability and reinforcement characteristics of grout in dense crushed rock are studied. The results show that the permeability and diffusion capacity of the high-strength acrylate grout is close to that of the pure one, which is much higher than that of the cement grout. Moreover, the high-strength acrylate material has an obvious coating and strengthening effect on crushed rock particles, and the solid strength reaches 2.31 MPa. It is 5.4 ~ 11.0 times the reinforcement strength of the pure acrylic salt material, which can provide a strong safety guarantee for disaster grouting control and safe excavation of tunnels.

Key words: water-rich and weak surrounding rock; ultracataclasite; grouting material; high-strength acrylic salt; organic-inorganic network interspersed technology; infiltration reinforcement

0 引言

中国隧道与地下工程建设经常遭遇富水断层破碎带、中细砂、碎粉岩等软弱地层^[1-3], 呈现出强度低、自稳性差的显著特点, 对工程安全建设构成极大威胁^[4-7]。例如, 云南省滇中引水工程香炉山隧洞穿越碎粉岩地层, 围岩颗粒粒径小、胶结性弱、富水性强, 在较高地应力作用下形成相对致密结构, 但隧洞开挖临空面处极易发生渗透破坏, 多次诱发突泥涌水、塌方等重大地质灾害, 成为制约香炉山隧洞建设乃至滇中引水工程全线贯通的“卡脖子”难题^[8-9]。

注浆是改善富水软弱围岩物理力学性能、防止重大地质灾害发生的有效方法^[10-11], 而注浆材料成为控制注浆效果的关键因素。对于以碎粉岩为典型代表的具有结构致密和强致灾特性的富水软弱围岩, 常规水泥基浆液通常难以适用, 究其原因: 致密软弱层对水泥颗粒产生吸附、渗滤、阻塞等作用^[12-14], 使浆液难以形成有效的渗透扩散; 当采用高压劈裂注浆方式时, 注浆压力会对临近支护结构造成破坏, 同时浆脉两侧区域仍存在渗透灾变风险^[15-16]。

与常规水泥基浆液相比, 有机溶液类注浆材料的渗透扩散性能更强, 也较少出现渗滤、阻塞及加固体渗透劣化等情况^[17-19], 在碎粉岩及类似致密软弱层中具有较强的适用性。目前常用的有机溶液类材料主要包括聚氨酯类、环氧类和丙烯酸盐类, 其中: 聚氨酯类和环氧类注浆材料的黏度高、所需的稀释剂毒性危害大; 现有丙烯酸盐注浆材料具有低黏高渗、胶凝可控、绿色环保等技术优势^[20-22], 但在富水地层中浆液胶凝强度较低、加固体长期稳定性不强^[23-24], 难以保障开挖面的稳定性和工程长期运营安全^[25]。需进一步改进提升其工作性能才能满足富水碎粉岩及类似致密软弱层注浆加固与灾害防控的需求。

目前对丙烯酸盐注浆材料进行强度和稳定性提升主要有无机复合、有机改性及有机-无机互穿网络等方法。其中, 无机复合方法会显著影响浆液的渗透性能; 有机改性方法复杂且加固体强度提升幅度较小; 而有机-无机互穿网络方法是基于有机单体与无机单体之

间的静电络合作用原理, 使两种及以上性质独立、可自成凝胶的有机和无机物质混合均匀, 形成一种兼具有机、无机性质的新型互穿网络聚合物^[26-27], 从而在确保浆液渗透性的前提下, 大幅提升浆液固结体的强度和注浆加固效果。

本文针对隧道与地下工程致密碎粉岩富水地层及类似软弱层注浆加固与灾害防控的迫切需求, 考虑现有无机与有机注浆材料的优势与不足, 采用有机-无机互穿网络方法, 研发了新型高强丙烯酸盐注浆材料并分析了其工作性能影响因素, 同时选取了云南省滇中引水工程香炉山隧洞施工揭露的富水碎粉岩, 研究了新型材料对致密软弱介质的渗透加固特性。相关研究成果可为以富水碎粉岩为代表的致密软弱层的注浆加固提供材料支撑, 具有一定的理论意义和工程应用价值。

1 高强丙烯酸盐注浆材料研发

1.1 高强丙烯酸盐研发原料

高强丙烯酸盐材料研发所需原料类型主要包括丙烯酸盐主剂、改性剂、引发剂、促进剂、交联剂和溶剂(水)。其中, 丙烯酸盐主剂由丙烯酸、氧化钙、氧化镁 3 种原料合成, 为最终形成的有机-无机互穿网络聚合物提供主体网络结构; 改性剂选用半水石膏无机胶凝材料, 其包含的硫酸钙与丙烯酸盐中的羧酸根离子形成双电层结构, 可在聚合物网络中有效穿插, 同时半水石膏颗粒粒径极小且在颗粒间静电斥力作用下难以形成颗粒团, 能够在致密地层中形成有效的渗透扩散; 考虑工程需求, 高强丙烯酸盐材料设计为常温聚合体系, 因此引发剂选用稳定性和环保性好的过硫酸钾, 为材料聚合提供所需的活性自由基, 而促进剂选用催化性能稳定的三乙醇胺, 以促使引发剂生成自由基, 确保聚合反应持续稳定进行; 绿色交联剂选用聚乙二醇酸酯, 可提供多个活性位点来交联材料分子链, 使材料聚合形成网络结构。上述原料的具体信息如表 1 所示。

表 1 高强丙烯酸盐材料研发所需原料

Table 1 Raw materials of high-strength acrylic salt grout			
类型	原料	分子式	分子量
主剂	丙烯酸	C ₃ H ₄ O ₂	72.06
	氧化钙	CaO	56.07
	氧化镁	MgO	40.30
改性剂	半水石膏	α-2CaSO ₄ ·H ₂ O	154.15
引发剂	过硫酸钾	K ₂ S ₂ O ₈	270.32
促进剂	三乙醇胺	C ₆ H ₁₅ NO ₃	149.19
交联剂	聚乙二醇酸酯	—	—
溶剂	水	H ₂ O	18

1.2 高强丙烯酸盐材料合成

高强丙烯酸盐材料研发主要包括丙烯酸盐主剂合成与丙烯酸盐注浆材料制备两个步骤。

丙烯酸盐主剂合成是制备高强丙烯酸盐注浆材料的基本前提, 具体方法为: 将丙烯酸溶于纯水中, 在冰水浴条件下搅拌均匀; 缓慢加入适量氧化镁, 氧化镁与丙烯酸发生反应生成丙烯酸镁; 待氧化镁逐步溶解并反应后, 向溶液中加入氧化钙, 使其与剩余的丙烯酸反应生成丙烯酸钙, 其中钙离子与镁离子产生拮抗作用, 以消除体系毒性, 同时保障材料聚合后具有良好强度特性。主剂合成过程中的化学反应原理如图 1 所示。为保证丙烯酸在水中具有合理的溶解度及各化学反应充分进行, 各原材料质量比设计为: 丙烯酸: 水: 氧化镁: 氧化钙=36: 25: 5: 7。

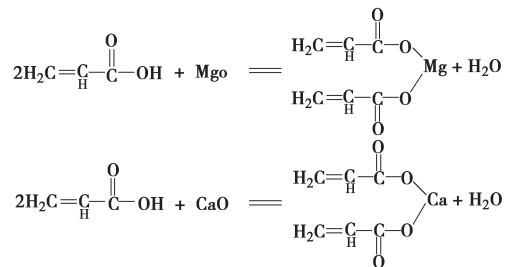


图 1 丙烯酸盐主剂合成的化学反应原理

Fig. 1 Chemical reaction principle of main agent synthesis of acrylic acid

丙烯酸盐主剂合成后, 通过与改性剂及各种助剂混合反应, 最终制备高强丙烯酸盐注浆材料。考虑到丙烯酸盐主剂与无机改性剂之间存在一定的黏度差异性, 因此应将二者分别存放于两个组分, 最后进行混合以保证浆液的均匀性。此外, 在浆液氧化还原反应体系中, 带有还原性的促进剂与强氧化性的引发剂直接接触会迅速释放自由基而引发过快的聚合反应, 从而导致浆液变为凝胶体, 因此应提前分离促进剂与引发剂, 待浆液使用时再行混合。

基于上述原因, 将丙烯酸盐注浆材料设计为包含 A、B 两个组分的双液浆, 两组分之间的体积比为 1: 1, 以便于现场注浆施工。其中, 组分 A 是在丙烯酸盐主剂的基础上, 掺入一定比例促进剂、交联剂和溶剂 (纯水); 组分 B 包含无机改性剂、引发剂和适量

溶剂 (纯水)。A、B 组分的具体质量分数见表 2。

表 2 高强丙烯酸盐注浆材料组分及质量分数

Table 2 Material composition and mass ratios of high-strength acrylic salt grout						
组分及原料类型	A 组分			B 组分		溶剂 (纯水)
	主剂	促进剂	交联剂	改性剂	引发剂	
wt/%	16~30	1~5	5~10	20~30	1~5	20~66

两组分混合后即形成可用于注浆施工的高强丙烯酸盐材料, 制备过程如图 2 所示。在体系中, 丙烯酸盐主剂提供有机分子链; 交联剂提供多个聚合位点使分子链变为有机网状结构; 促进剂与引发剂发生氧化还原反应生成自由基, 进而促使聚合反应进行; 无机改性剂在丙烯酸盐溶液中水化形成针状晶体, 搭接形成无机网络结构, 因钙离子的络合作用, 此结构稳定穿插于丙烯酸盐有机胶凝网络中, 实现无机强度与有机黏、弹性兼顾的高强丙烯酸盐注浆材料。

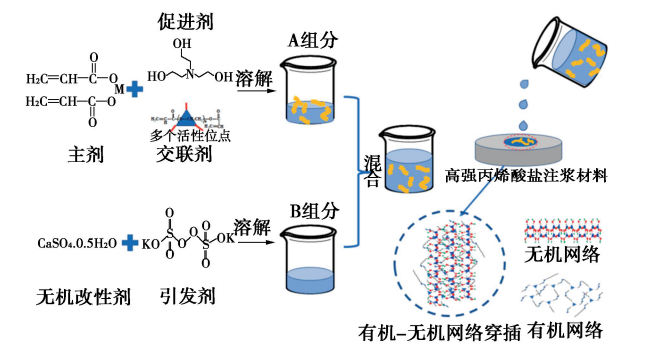


图 2 高强丙烯酸盐注浆材料制备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of high-strength acrylic salt grout

1.3 高强丙烯酸盐注浆材料聚合机理分析

高强丙烯酸盐注浆材料的聚合反应过程伴随着烯炔双键官能团的变化, 最终形成有机-无机穿插网络结构。为进一步探讨材料聚合机理, 本文采用红外测试技术分析了烯炔双键官能团的转化, 并利用扫描电镜 SEM 技术研究了有机、无机组分凝胶体及二者混合后形成的有机-无机网络穿插结构的微观形貌特征。

采用 Bruker Vertex 70 FTIR 光谱仪对聚合反应前后的高强丙烯酸盐材料进行测试, 样品采用 KBr 压片法进行预处理, 光谱记录范围设为 4000~400 cm⁻¹, 测试结果如图 3 所示。可见, 丙烯酸盐主剂在发生反应前呈现明显的烯炔类双键吸收峰 (3416 cm⁻¹)、羧酸基—C=O 伸缩振动吸收峰 (1624 cm⁻¹) 及—C—O—弯曲振动特征峰 (1135 cm⁻¹) [26]; 在浆液形成凝胶体后, 大量的烯炔双键峰键合导致=CH₂的伸缩振动吸收峰 (3416 cm⁻¹) 基本消失, 又因分子链增长而出现大量的仲烷炔类特征吸收峰 (1411 cm⁻¹), 表明主剂双键基本完成键合且材料聚合反应充分, 从侧面反映出, 液态丙烯酸盐主剂聚合程度良好, 转变为网络固态

高强丙烯酸盐凝胶。此外，胶凝后的丙烯酸盐材料在 3592 cm^{-1} 附近光谱带较宽，为 -OH 伸缩振动吸收峰，表明材料极性与水相似，在致密富水地层中具有良好的扩散性。

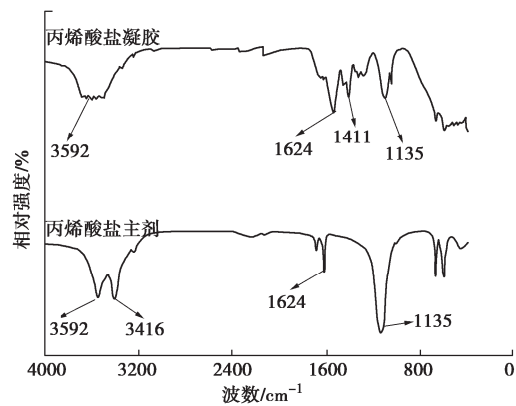
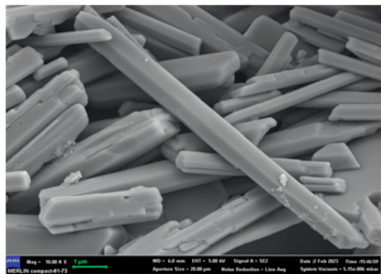


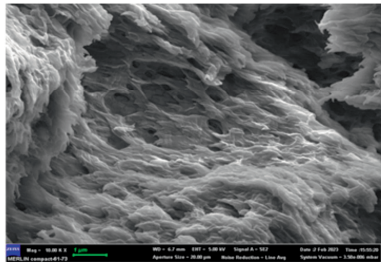
图3 红外吸收光谱图

Fig. 3 Infrared absorption spectra

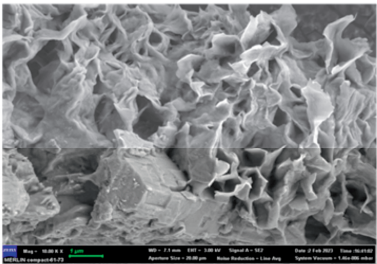
基于扫描电镜 (SEM) 观测的高强丙烯酸盐注浆材料的微观形貌特征见图 4。可见，无机改性剂胶凝后形成针状刚性网络结构；未参加改性剂的丙烯酸主剂凝胶后，表面存在大量褶皱与微小孔隙，形成柔弱且形态不规则的有机网络结构，该结构具有较强吸水能力，当水进入凝胶网络中，水分子的运动受到束缚作用，不易从网络中溢出，在很大程度上影响到丙烯酸盐材料的黏度和力学强度；如图 4 (c) 所示，具有无机刚性网络的半水石膏已穿插于丙烯酸盐凝胶材料中，无机网络的填充使得材料吸水空间降低，同时穿插在丙烯酸盐凝胶中的无机刚性网络会束缚有机网络的吸水膨胀，导致材料有机网络的吸水膨胀能力显著降低。虽图 4 (c) 中高强丙烯酸盐材料固化后依旧存在较多网孔，但材料的网络属性已经由强吸水膨胀的有机网络转变为抗吸水膨胀的有机-无机网络，因此高强丙烯酸盐材料相较于丙烯酸盐材料吸水性显著降低。



(a) 无机改性剂



(b) 丙烯酸盐主剂



(c) 高强丙烯酸盐材料

图4 高强丙烯酸盐注浆材料凝胶的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of acrylic salt grout gel

2 高强丙烯酸盐材料组分对其宏观性能的影响规律研究

2.1 试验设计与测试结果

高强丙烯酸盐注浆材料由多类型原料组成，不同材料组成对浆液及凝胶体的宏观物理力学性能和工程适用性具有明显影响。为此，本文基于正交试验方法，测试了材料主剂、改性剂与助剂质量分数变化条件下的浆液凝胶时间、凝胶体抗压强度与体积膨胀率 3 个关键指标，并采用极差法对材料组成进行了敏感性分析。其中，浆液凝胶时间在很大程度上影响浆液的扩散性，凝胶体抗压强度是控制加固效果的主要因素，而胶凝体膨胀率表征其在富水环境中的体积稳定性。正交试验设计包括 5 个因素（材料组成）和 4 个水平（质量分数变化，其中主剂质量分数水平分别为 12%，14%，16%，18%，改性剂水平为 22%，24%，26%，28%，引发剂和促进剂水平为 1%，2%，3%，4%，交联剂水平为 6%，7%，8%，9%），共计开展 16 组工况测试，具体如表 3 所示。

表3 正交试验具体工况

Table 3 Specific cases of orthogonal tests					
因素 工况	主剂 $w_1/\%$	改性剂 $w_1/\%$	促进剂 $w_1/\%$	引发剂 $w_1/\%$	交联剂 $w_1/\%$
1	12	22	1	1	6
2	12	24	2	2	7
3	12	26	3	3	8
4	12	28	4	4	9
5	14	28	2	3	6
6	14	26	1	4	7
7	14	24	4	1	8
8	14	22	3	2	9
9	16	24	3	4	6
10	16	22	4	3	7
11	16	28	1	2	8
12	16	26	2	1	9
13	18	26	4	2	6
14	18	28	3	1	7
15	18	22	2	4	8
16	18	24	1	3	9

在试验中浆液凝胶时间采用倒杯法测试，具体为：按体积比 1：1 量取浆液的 A、B 组分并分别置于两个

烧杯中, 将 A、B 组分倾倒混合并反复交替, 直至浆液失去流动性, 该过程所经历的时间即为胶凝时间。抗压强度测试参照水泥净浆操作流程, 将不同配比浆液的 A、B 组分混合均匀后, 注入尺寸 40 mm×40 mm×40 mm 的模具内, 经 24 h 后成型脱模并置于 20±1℃ 的空气环境中养护, 因本文所制备高强丙烯酸盐注浆材料可在 1 d 内完全终凝, 即养护时间设置为 24 h, 表征材料长期抗压强度。凝胶体膨胀率采用量筒水位法测试, 首先测定试样的初始体积 V_0 , 然后测量试样在水中吸水膨胀至稳定状态的体积 V_1 , 最后采用公式 $y = (V_1 - V_0) / V_0$ 计算体积膨胀率。不同材料组成工况下 3 类试验均采用 3 个相同试样进行测试, 结果取其平均值, 具体结果如表 4 所示。

表 4 正交试验结果

Table 4 Results of orthogonal tests

试验工况	凝胶时间/s	抗压强度/MPa	膨胀率/%
1	201	1.2	30
2	102	1.5	24
3	61	1.7	21
4	45	1.9	16
5	55	1.9	20
6	60	1.7	26
7	181	1.5	28
8	93	1.3	35
9	50	1.6	33
10	51	1.3	40
11	120	2.0	23
12	183	1.7	28
13	90	1.8	38
14	171	2.1	31
15	50	1.5	51
16	55	1.7	41

2.2 浆液胶凝时间及影响分析

在注浆工程中, 浆液的胶凝时间是评估扩散范围、调整施工工艺的基本依据, 也是注浆设计中重点考虑的关键参数之一。高强丙烯酸盐注浆材料两组分混合后, 引发剂与促进剂反应产生自由基, 激活丙烯酸盐单体与交联剂中的活性反应位点, 引发聚合反应生成网络穿插聚合物^[28]。该过程前期为诱导期, 伴随自由基生成与预聚体增多, 之后转入反应期, 浆液黏度在短时间内急剧增大, 直至失去流动性而形成凝胶。浆液胶凝时间与聚合进程密切相关。

由正交试验结果可知, 不同组成工况下高强丙烯酸盐注浆材料的胶凝时间范围为 45~201 s (见表 4), 与传统速凝类材料接近, 可满足现场注浆施工需求。为进一步明确各原料质量分数对丙烯酸材料胶凝时间的作用规律, 基于正交试验数据, 采用极差法对浆液胶凝时间进行了敏感性分析, 结果如图 5 所示 (图中纵坐标数据为各因素不同水平下测得的平均胶凝时间之和)。可见, 随着主剂质量分数增大, 浆液胶凝时间有轻微延长趋势; 无机改性剂和交联剂质量分数对胶

凝时间的影响不明显; 相对地, 促进剂和引发剂成为控制浆液胶凝时间的主要因素, 随着二者含量增大, 浆液凝胶时间显著缩短。此外, 极差分析 R 值的计算结果分别为: $R_{\text{主剂}}=11, R_{\text{改性剂}}=2, R_{\text{促进剂}}=67, R_{\text{引发剂}}=177, R_{\text{交联剂}}=8$, 即影响浆液胶凝时间的因素敏感性排序为: 引发剂>促进剂>主剂>交联剂>改性剂。

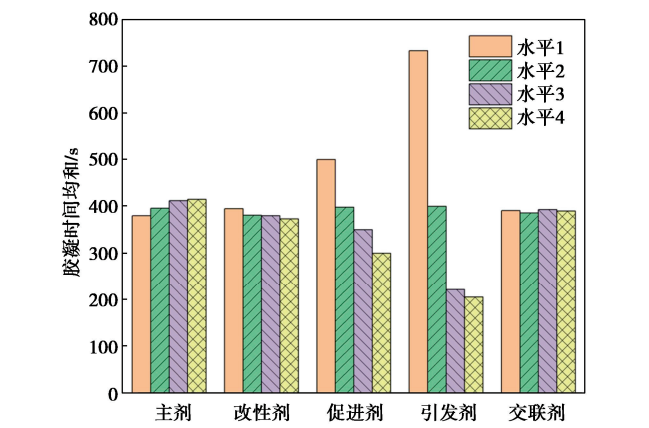


图 5 各因素对浆液胶凝时间影响的极差分析

Fig. 5 Range analysis of influences of various factors on grout setting time

分析认为, 随着浆液内引发剂与促进剂含量增多, 反应体系中自由基数量亦随之增多, 主剂迅速被激活, 分子链生成速率加快, 导致胶凝时间缩短, 因此二者为浆液胶凝时间的主控因素; 而浆液体系内的无机改性剂仅与丙烯酸盐中的钙离子、镁离子产生络合作用, 并不参与有机凝胶体的聚合反应, 因此对材料胶凝时间影响不大。需要说明的是, 各工程条件对浆液胶凝时间的要求不同, 可根据现场施工需求, 参照敏感性因素排序结果, 通过增大/减小主控因素含量, 实现浆液胶凝时间在较大范围内的动态调控。

2.3 凝胶体强度特性及影响分析

与传统丙烯酸盐注浆材料相比, 高强丙烯酸盐材料发生聚合反应后形成具有良好强度特性的凝胶体, 能够有效抵御地应力和地下水渗压作用, 从而提升软弱围岩的整体稳定性。不同组成工况下测得的高强丙烯酸盐材料凝胶体的单轴抗压强度范围为 1.2~2.1 MPa (见表 4), 对比以往同类材料的测试强度 (0.2~0.6 MPa) 有大幅提升^[23], 可显著改善渗透注浆对软弱围岩的加固效果。

本文考虑到各材料组分对丙烯酸盐凝胶体强度特性均可能存在一定程度的影响, 因此采用极差法研究了原料质量分数对材料强度的影响敏感程度, 结果如图 6 所示。可见, 无机改性剂是控制凝胶体强度的关键因素, 随其质量分数增大, 凝胶体强度显著提升; 主剂和交联剂对材料强度也有一定的改善作用, 但提升幅度较小; 而促进剂和引发剂质量分数变化对凝胶

体强度几乎无影响。极差分析 R 值的计算结果分别为： $R_{\text{主剂}}=0.24$ ， $R_{\text{改性剂}}=0.86$ ， $R_{\text{促进剂}}=0.06$ ， $R_{\text{引发剂}}=0.06$ ， $R_{\text{交联剂}}=0.1$ ，因此，影响浆液凝胶体强度的因素敏感性排序为：无机改性剂>主剂>交联剂>引发剂=促进剂。此外，基于材料强度角度，通过本文正交试验获得的最佳材料配比为主剂：改性剂：促进剂：引发剂：交联剂=18：28：3：1：7（对应表4中工况14）。

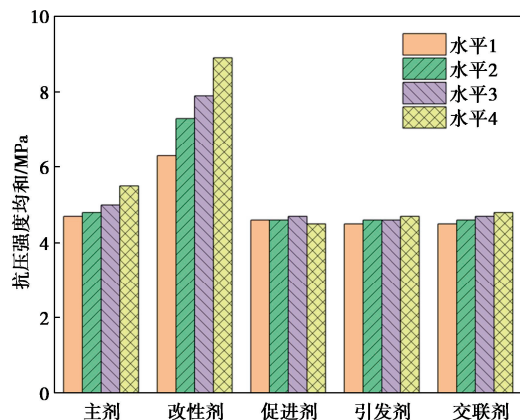


图6 各因素对浆液凝胶体单轴抗压强度影响的极差分析

Fig. 6 Range analysis of influences of various factors on uniaxial compressive strength of grout gel

分析认为，丙烯酸盐注浆材料的有机组分主要提供柔性网络结构，其强度较低，而无机组分可水化生成刚性无机网络，使浆液凝胶体呈现出高强特征，因此无机改性剂含量变化成为影响材料强度的关键因素，而主剂和交联剂含量增大，可提升柔性网络密度，仅能在一定程度上改善材料强度。此外，促进剂和引发剂的主要作用是提供反应自由基并引发反应，不能影响最终形成凝胶体的内部结构，对材料强度影响不大。

2.4 凝胶体膨胀率及影响分析

在富水环境下丙烯酸盐吸水膨胀后，材料的胶结性能会显著降低，导致注浆材料与碎粉岩无法有效胶结，难以保证加固体强度。与传统丙烯酸盐材料相比，高强丙烯酸盐注浆材料因存在无机网络束缚作用，能够有效抵御吸水膨胀变形，从而提升凝胶体的体积稳定性，以适用于致密碎粉岩地层的注浆加固。

根据正交试验结果，不同工况下测得的高强丙烯酸盐材料凝胶体的膨胀率范围为16%~51%（见表4），对比以往同类材料的膨胀率（40%~90%）有明显改善。为进一步研究材料组成对凝胶体膨胀率的作用规律，采用极差法分析了各个因素对膨胀率影响的敏感程度，结果如图7所示。可见，无机改性剂是控制凝胶体膨胀率的主要因素，随其质量分数增大，凝胶体膨胀率显著下降；交联剂对凝胶体膨胀有一定抑制作用，随其含量提高，膨胀率持续下降，但降幅较小；

相反地，主剂对凝胶体膨胀率有提升作用，即随着主剂含量增大，凝胶体膨胀率随之增大；此外，促进剂和引发剂质量分数变化对凝胶体膨胀率影响程度较小。极差分析 R 值的计算结果分别为： $R_{\text{主剂}}=7.3$ ， $R_{\text{改性剂}}=22$ ， $R_{\text{促进剂}}=1.4$ ， $R_{\text{引发剂}}=2.3$ ， $R_{\text{交联剂}}=3.3$ ，因此，凝胶体膨胀率的影响因素敏感性排序为：无机改性剂>主剂>交联剂>引发剂>促进剂。从富水环境中浆液凝胶体体积稳定性的角度考虑，基于本文正交试验获得的最佳材料配比为主剂：改性剂：促进剂：引发剂：交联剂=12：28：4：4：9（对应表4中工况4）。

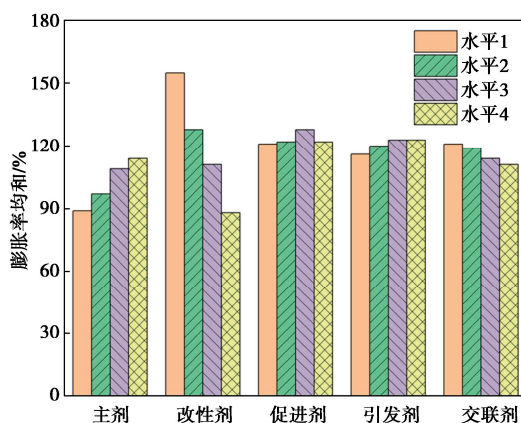


图7 各因素对浆液凝胶体膨胀率影响的极差分析

Fig. 7 Range analysis of influences of various factors on expansion rate of grout gel

原因在于，无机改性剂中含有的大量钙离子与丙烯酸盐中的羧酸根离子发生配位，导致内部离子浓度降低，导致吸水性减弱，同时无机改性剂水化可消耗凝胶体中的自由水，且提供了刚性骨架支撑，进一步束缚了凝胶体的吸水能力，因此无机改性剂含量增大可显著降低凝胶体膨胀率。另一方面，当主剂含量增多时，有机网络增多，导致凝胶体膨胀率增加，但此影响可用无机改性剂对膨胀率的抑制作用来抵消。当交联剂含量增大到一定程度时，凝胶网络变得致密而内部空间减小，从而阻碍水分子运移到凝胶体内，使膨胀率呈现较小幅度的缩小。此外，促进剂和引发剂的主要作用是引发反应聚合，并不影响凝胶体的网络结构，因此对其吸水膨胀率影响不大。

3 高强丙烯酸盐材料对致密碎粉岩的渗透加固特性研究

3.1 试验材料与方法

本文采用室内试验方法研究了高强丙烯酸盐注浆材料在富水碎粉岩中的渗透扩散与加固特性。被注介质选取云南省滇中引水工程香炉山隧洞施工揭露的富水碎粉岩，依据现场测试结果，该碎粉岩颗粒粒径小（<1 mm）、胶结性差、天然含水率高（约12.4%），

为典型的富水软弱致灾性围岩。

为对比分析高强丙烯酸盐材料的渗透性能,采用3种注浆材料开展自由渗透扩散试验,具体包括:普通水泥浆液、纯丙烯酸盐浆液、高强丙烯酸盐浆液。其中,普通水泥浆液采用PO 42.5水泥制备而成,水灰比为1:1;纯丙烯酸盐浆液中未掺加无机改性剂,配比为:主剂:引发剂:促进剂:交联剂:溶剂=16:1:2:8:73,测得的胶凝时间为240 s;高强丙烯酸盐浆液配比为:主剂:改性剂:促进剂:引发剂:交联剂:溶剂=16:28:1:2:8:45,胶凝时间为120 s(对应表4中工况11)。在开展自由渗透扩散试验时,在3个量筒中加入相同体积的富水碎粉岩试样,之后人工压实,以最大程度地还原其在地层中的致密状态,然后向量筒中分别倾倒相同体积的3种浆液,待静置12 h后,取出碎粉岩试样并观测3种浆液的扩散深度,以评估不同浆液的渗透性能。

为对比分析丙烯酸盐材料对富水碎粉岩的加固性能,采用注浆模拟试验研究了5种不同配比的纯丙烯酸盐浆液和1种高强丙烯酸盐浆液在碎粉岩中渗透扩散后形成的加固体的单轴抗压强度。不加无机改性剂的纯丙烯酸盐浆液的配比差别主要在于主剂含量不同,分别为16%,20%,24%,28%,32%,促进剂、引发剂和交联剂质量分数均不变,分别为1%,2%,8%;高强丙烯酸盐浆液配比为:主剂:改性剂:促进剂:引发剂:交联剂:溶剂=16:28:1:2:8:43(表4中工况11)。在试验中,在内径为60 cm、高度为20 cm的钢制圆筒中填筑富水碎粉岩材料,经人工压实后在模型中心位置开设注浆孔,之后采用小型注浆泵进行不同浆液灌注(注浆压力设为0.2 MPa)。注浆试验结束24 h后,浆液充分胶凝并对碎粉岩起到加固作用,之后在模型不同位置制取标准试样,进而测试分析其单轴抗压强度特性。此外,为进一步探究高强丙烯酸盐材料对富水碎粉岩的加固作用机制,采用SEM及MIP分析手段,研究了碎粉岩加固前后的微观结构与微观孔隙变化。

3.2 试验结果与分析

不同浆液及其在富水碎粉岩中的自由渗透扩散效果如图8所示(图中高强丙烯酸盐材料添加了染色剂)。试验结果表明,水泥浆液渗透性最差,扩散深度仅有0.5 cm,而高强丙烯酸盐浆液与纯丙烯酸盐浆液的渗透扩散能力接近,在碎粉岩中的扩散深度分别达到10.6 cm和11.3 cm,从而验证了新研发材料在致密软弱地层渗透注浆中具有良好的扩散性能。

分析原因认为,水泥浆液中的水泥颗粒很快团聚形成颗粒团,碎粉岩对浆液产生渗滤作用,导致水泥浆液难以有效渗入;而高强丙烯酸盐浆液虽含有半水

石膏颗粒,但半水石膏与浆液中的钙离子存在络合作用而形成双电层结构,静电斥力及空间结构使得石膏颗粒不易团聚而均匀分散于浆液体系中,且微细石膏颗粒粒径小于碎粉岩孔隙尺寸,因此极大提升了高强丙烯酸盐材料的渗透能力,与纯丙烯酸盐渗透性的差别较小。



图8 不同浆液及其在碎粉岩中的渗透扩散效果

Fig. 8 Different grouts and their permeability and diffusion effects in ultracataclasite

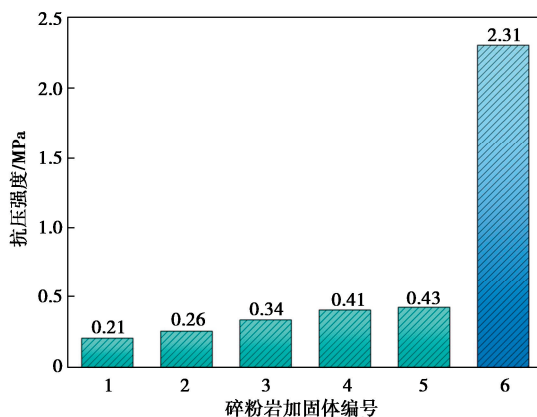


图9 不同浆液渗透加固碎粉岩试样的单轴抗压强度

Fig. 9 Uniaxial compressive strengths of ultracataclasite specimens reinforced by different grouts

浆液渗透扩散至碎粉岩孔隙内并发生胶凝固化后,对碎粉岩力学性能具有显著改善作用。采用4.1试验材料与方法中5种不同配比的纯丙烯酸盐浆液(编号1~5)和1种高强丙烯酸盐浆液(编号6)分别开展室内注浆模拟试验,在注浆孔附近区域制取加固体试样,测试其单轴抗压强度,具体如图9所示。试验

结果表明,纯丙烯酸盐浆液对碎粉岩的加固强度较低,仅为 0.21~0.43 MPa,随着主剂含量增大,加固体强度也呈现逐渐增大趋势;相比而言,高强丙烯酸盐浆液对碎粉岩的加固效果显著,加固体强度达到 2.31 MPa,是纯丙烯酸盐材料加固强度的 5.4~11.0 倍,可为隧洞掘进提供有力的安全保障。分析认为,高强丙烯酸盐浆液中无机网络的良好嵌入大幅度提升了材料的自身强度及胶结能力,从而有效保证了浆液的渗透加固性能。

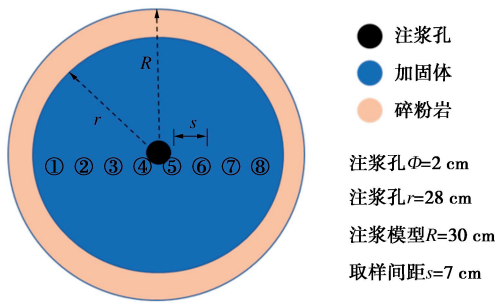


图 10 注浆加固体取样位置示意图

Fig. 10 Schematic diagram of sampling positions of reinforced specimens

为进一步探究浆液扩散距离与加固体强度之间的关系,采用高强丙烯酸盐浆液开展注浆试验,在碎粉岩加固体的不同位置处进行取样,取样位置由中心注浆孔向两侧对称分布,取样间距为 7 cm,共 8 个试样。如图 10 所示,并测试分析试样的单轴抗压强度,如图 11 所示。在较低注浆压力作用下高强丙烯酸盐浆液呈现近圆形扩散,扩散半径可达 28 cm。

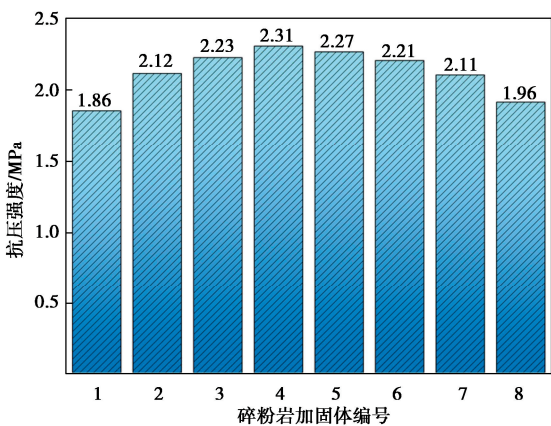


图 11 不同位置加固体试样的单轴抗压强度

Fig. 11 Uniaxial compressive strengths of reinforced specimens produced from different positions

测试结果表明,在注浆口附近加固强度最高(2.27~2.31 MPa),而在浆液扩散范围边缘处的加固强度相对较低(1.86~1.92 MPa)。主要由两方面原因所致:其一,浆液在富水碎粉岩中逐渐扩散,近端浆

液浓度高而远端浆液浓度低,凝胶体生成量由近及远逐渐减少,导致碎粉岩加固体强度的降低;其二,碎粉岩中含有孔隙水,浆液对孔隙水的驱替作用也是由近及远逐渐减弱的,使得远端加固体内孔隙水驱替不完全,导致加固强度的衰减。

高强丙烯酸盐浆液注入碎粉岩后,加固体的微观结构和化学元素组成将会发生改变,可从微观角度反映渗透加固的作用机理。基于 SEM 及 MIP 技术测得碎粉岩加固前后的微观形貌结构特征及微观孔隙变化如图 12, 13 所示。结果表明,加固前碎粉岩呈颗粒形态内部存在大量大尺度微米级孔隙;而加固后,碎粉岩颗粒被高强丙烯酸盐聚合网络基体包裹,同时大量微米级孔隙被有效渗透加固,内部孔径大幅度向纳米级孔径迁移,碎粉岩微观结构得到有效改善,力学性能得到显著提升。

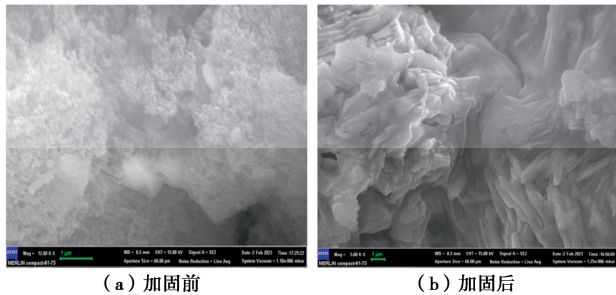


图 12 碎粉岩渗透加固前后微观形貌变化

Fig. 12 Change of micromorphology of ultracataclasite before and after infiltration reinforcement

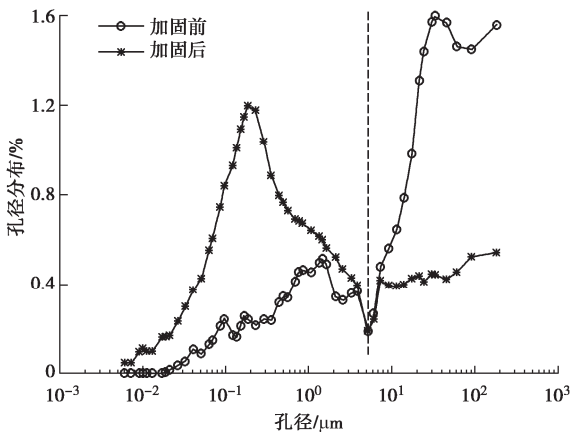


图 13 碎粉岩渗透加固前后孔径变化

Fig. 13 Change of pore diameter of ultracataclasite before and after infiltration reinforcement

4 结 论

针对隧道与地下工程富水致密软弱围岩致灾性强、常规注浆材料适用性弱的问题,本文开展了高强丙烯酸盐注浆材料研发,分析了其聚合反应机理及材

料组分对工作性能的影响规律,并基于滇中引水工程香炉山隧洞施工揭露的富水碎粉岩,研究了该新型材料对软弱介质的渗透扩散与加固特性。主要得到以下5点结论。

(1) 研发的高强丙烯酸盐注浆材料以丙烯酸盐为主剂、半水石膏为无机改性剂、聚乙二醇双丙烯酸酯为绿色交联剂、三乙醇胺为促进剂、过硫酸铵为引发剂,具有高强、高渗的显著特点。主剂合成利用钙、镁离子的拮抗作用消除材料毒性,而半水石膏可与有机聚合物搭接形成有机-无机互穿网络结构,可大幅提升材料凝胶强度。

(2) 红外分析与 SEM 测试表明,高强丙烯酸盐注浆材料两组分混合后聚合反应充分,生成聚合程度良好的网络状固态高强丙烯酸盐凝胶,无机网络结构均匀穿插于丙烯酸盐有机凝胶网络中。

(3) 基于室内正交试验,研究了浆液凝胶时间、凝胶体抗压强度与体积膨胀率3个关键指标及材料组成对浆液工作性能的影响。浆液胶凝时间在45~201 s可调,其影响因素敏感性排序为:引发剂>促进剂>主剂>交联剂>改性剂;浆液凝胶体单轴抗压强度范围为1.2~2.1 MPa,其影响因素敏感性排序为:无机改性剂>主剂>交联剂>引发剂=促进剂;浆液凝胶体体积膨胀率范围为16%~51%,影响因素排序为:无机改性剂>主剂>交联剂>引发剂>促进剂。与普通丙烯酸盐材料相比,该新型材料在强度、膨胀率方面具有显著优势。

(4) 采用室内试验方法研究了不同浆液在富水碎粉岩中的渗透扩散特性。高强丙烯酸盐浆液与纯丙烯酸盐浆液的渗透扩散能力接近,在碎粉岩中的扩散深度分别达到10.6 cm和11.3 cm,远大于水泥浆液,证明了其良好的渗透扩散性。

(5) 采用注浆模拟试验研究了高强丙烯酸盐浆液对碎粉岩的渗透加固特性。高强丙烯酸盐浆液的加固效果显著,加固体强度达到2.31 MPa,是纯丙烯酸盐材料加固强度的5.4~11.0倍,可为隧洞掘进提供有力的安全保障。SEM及MIP分析结果表明,高强丙烯酸盐材料对碎粉岩颗粒起到明显的渗透强化作用。

参考文献:

[1] 高红军,陈勇.富水大断面软弱围岩隧道施工方法研究[J].公路交通科技(应用技术版),2020,16(2):270-273. (GAO Hongjun, CHEN Yong. Study on construction method of soft surrounding rock tunnel with large section in Fushui[J]. Highway Traffic Science and Technology (Applied Technology Edition) 2020, 16(2): 270-273. (in Chinese))

[2] 魏源泉. 径向注浆对富水软弱围岩隧道二次衬砌的影响研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2016. (WEI Yuanquan. Study on Influence of Radial Grouting on Secondary Lining of Water-Rich Soft Surrounding Rock Tunnel[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2016. (in Chinese))

[3] FENG J, WANG X, ZHOU Y, et al. Study on the supporting time of the secondary lining of the highway tunnel with weak surrounding rock[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 643(1): 012042.

[4] HAO C, FENG G, WANG P. Proportion optimization of grouting materials for roadways with soft surrounding mass[J]. International Journal of Green Energy, 2020, 18(32): 1-16.

[5] 李利平,成帅,张延欢,等.地下工程安全建设面临的机遇与挑战[J].山东科技大学学报(自然科学版),2020,39(4):1-13. (LI Liping, CHENG Shuai, ZHANG Yanhuan, et al. Opportunities and challenges of underground engineering safety construction[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2020, 39(4): 1-13. (in Chinese))

[6] TU W, LI L, SHANG C, et al. Comprehensive risk assessment and engineering application of mine water inrush based on normal cloud model and local variable weight[J]. Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects, 2019, 46(1): 4298-4313.

[7] LI L, TU W, SHI S, et al. Mechanism of water inrush in tunnel construction in karst area[J]. Geomatics, Natural Hazards and Risk, 2016, 7(S1):1-12.

[8] LUO Y. Influence of water on mechanical behavior of surrounding rock in hard-rock tunnels: an experimental simulation[J]. Engineering Geology, 2020, 277: 105816.

[9] WU Y, QIAO W G, LI Y Z, et al. Development and validation of environmentally friendly similar surrounding rock materials and cement slurry for surrounding rock repair and reinforcement[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 347: 131288.

[10] 王凤云.深埋隧道软弱围岩稳定性分析及其锚固控制研究[J].岩石力学与工程,2020,39(10):2160. (WANG Fengyun. Stability analysis and anchoring control of soft surrounding rock in deep tunnel[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(10): 2160. (in Chinese))

[11] MA C. Modeling of grouting penetration in porous medium with influence of grain distribution and grout-water

- interaction[J]. *Processes*, 2021, **10**(1): 77-84.
- [12] SHA F, LIN C, LI Z, et al. Reinforcement simulation of water-rich and broken rock with Portland cement-based grout[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, **221**: 292-300.
- [13] ZHANG J P, LIU L M, LI Q H, et al. Development of cement-based self-stress composite grouting material for reinforcing rock mass and engineering application[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, **201**: 314-327.
- [14] VASUMITHRAN M, ANAND K B, SATHYAN D. Effects of fillers on the properties of cement grouts[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, **246**: 118346.
- [15] ZHANG L, YU R, ZHANG Q, et al. Permeation grouting diffusion mechanism of quick setting grout[J]. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2022, **124**: 104449.
- [16] PARK D S, OH J. Permeation grouting for remediation of dam cores[J]. *Engineering Geology*, 2017, **233**: 63-75.
- [17] LI Z, ZHANG L, CHU Y, et al. Research on influence of water-cement ratio on reinforcement effect for permeation grouting in sand layer[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020(S1): 1-12.
- [18] EPI G, GORJANC D A. Influence of the web formation of a basic layer of medical textiles on their functionality[J]. *Polymers*, 2022, **14**(11): 2258.
- [19] LI Z, ZHANG J, LI S, et al. Effect of different gypsums on the workability and mechanical properties of red mud-slag based grouting materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **245**: 118759.
- [20] PAUL S C, ROOYEN A V, VAN Zijl G P A G, et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: a comprehensive review[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, **189**: 1019-1034.
- [21] 姜 瑜. 注浆材料的现状与发展策略[J]. *化工新型材料*, 2022, **50**(1): 282-286. (JIANG Yu. Current situation and development strategy of grouting materials[J]. *New Chemical Materials*, 2022, **50**(1): 282-286. (in Chinese))
- [22] 秦鹏飞. 化学注浆技术及其应用进展[J]. *城市轨道交通研究*, 2020, **23**(9): 157-161. (QIN Pengfei. Chemical grouting technology and its application progress[J]. *Urban Rail Transit Research*, 2020, **23**(9): 157-161. (in Chinese))
- [23] MA S M, LIU M Z, CAO L X, et al. Preparation of a superabsorbent resistant to saline solution by copolymerization of acrylate with acrylamide[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2003, **16**(4): 502-506.
- [24] MEI F H, WANG S F, X.Y. Preparation and performance enhancements of low-heat-releasing polyurethane grouting materials with epoxy resin and water glass[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2022, **12**(13): 6397.
- [25] E.A. Vik, L. Experiences from environmental risk management of chemical grouting agents used during construction of the tunnel[J]. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2000, **15**(4): 369-378.
- [26] USHAKOVA T M. All polyethylene compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene: synthesis and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **137**: 49121.
- [27] ENVELOPE X, SONG Z, DING Y. Predicting compressive strength of cement-based materials containing water-absorbent polymers considering the internal-curing region[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, **360**: 129594.
- [28] YU H, ZHANG Y, REN W, et al. Effect of methacrylic acid on the properties of ethylene-vinylene acetate rubber vulcanizates reinforced by magnesium hydroxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**: 279-285.