

羟乙基纤维素对丙烯酸镁注浆料的改性研究

谷亚新¹, 刘悦^{1*}, 刘运学¹, 范兆荣¹, 金恒刚², 李晓明²

(1. 沈阳建筑大学材料学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 辽宁省建设科学研究院, 辽宁 沈阳 110005)

摘要:以丙烯酸镁为主液、过硫酸铵-三乙醇胺为氧化还原体系, 研究加入不同量的羟乙基纤维素对凝胶体固化时间、失水收缩率、遇水膨胀率、干湿循环、冻融循环、抗压强度等的影响。结果表明, 加入羟乙基纤维素后, 凝胶体固化时间大大缩短, 且羟乙基纤维素质量分数越大固化时间越短; 随着羟乙基纤维素质量分数的增加凝胶体失水收缩率减小, 当羟乙基纤维素质量分数为 15% 时效果最好, 收缩率为 35.96%, 比对照组的收缩率降低了 11.61%。

关键词:丙烯酸镁; 羟乙基纤维素; 固化时间; 失水收缩率; 遇水膨胀率

中图分类号: TU57

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S1-0236-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.047

Modification of magnesium acrylate grouting material by hydroxyethyl cellulose

GU Ya-xin¹, LIU Yue^{1*}, LIU Yun-xue¹, FAN Zhao-rong¹, JIN Heng-gang², LI Xiao-ming²

(1. School of Materials, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. Liaoning Province Building Science Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110005, China)

Abstract: Using magnesium acrylate as the main liquid and ammonium persulfate-triethanolamine as the redox system, the effects of the dosage of hydroxyethyl cellulose (HEC) on gel curing time, shrinkage rate after losing water, water swelling rate, wet-dry cycle, freeze-thaw cycle and compressive strength are studied. The results show that the curing time of gel is greatly shortened due to the addition of HEC. The higher the mass fraction of HEC, the shorter the curing time and the smaller the shrinkage rate of gel after losing water. The best effect is obtained when the content of HEC is 15%. The shrinkage rate is 35.96%, which is 11.61% lower than that of the control group.

Key words: magnesium acrylate; hydroxyethyl cellulose; curing time; shrinkage rate after losing water; water swelling rate

高分子化学注浆料通常是指由单体(低聚物)和催化剂所组成的材料, 单体(低聚物)在添加剂的催化作用下发生交联聚合反应形成凝胶, 将其加入裂隙中或岩层, 便可使界面相互粘接, 起到防止渗漏、堵漏和加固的作用^[1]。丙烯酸盐灌浆材料具有环保性好、可灌性好、黏度低、凝胶速度快、渗透系数小、水凝胶体强度高、耐久性优异等特点^[2-3], 在水利行业得到了广泛的应用, 并解决了水利行业诸多防渗难题^[4-5]。

丙烯酸盐注浆材料通常由主剂和适量引发剂、促进剂和交联剂等构成, 浆液具有固化时间可调、瞬凝、黏度小、渗透能力强、表面张力小等特点, 而固化物具有粘附性大、弹性大、吸水膨胀和渗透系数小等特点, 在混凝土变形缝和结构裂缝处漏水、渗水、洩水治理中具有良好的效果, 并且能适应一定范围内

的结构变形^[6]。但丙烯酸镁注浆料存在失水收缩率大等问题, 羟乙基纤维素(HEC)是纤维素衍生物的一种, 具有优良的保水性、水溶性、粘合、保护水分等特点, 且由于有大量羟基存在于大分子链上, 所以天然的纤维素更容易被改性, 还能够提高保水剂的吸水倍率, 从而被广泛地应用^[7]。

本文将 HEC 加入丙烯酸镁凝胶体体系中, 研究加入不同量的 HEC 对凝胶体固化时间、失水收缩率、遇水膨胀率、干湿循环、冻融循环、抗压强度等的影响。

1 实验部分

1.1 实验原材料

丙烯酸镁溶液, 30%, 自制; 三乙醇胺, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产; 过硫酸铵,

收稿日期: 2023-03-05; 修回日期: 2023-07-12

基金项目: 辽宁省科学技术厅第二批揭榜挂帅(科技攻关专项)计划项目(2022JH1/10800016)

作者简介: 谷亚新(1969-), 女, 硕士, 教授, 主要从事高分子防水材料的研究, 1594750270@qq.com; 刘悦(1997-), 女, 硕士生, 主要从事高分子防水材料的研究, 通讯联系人, 3465982657@qq.com。

分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;聚乙二醇二丙烯酸酯(分子质量为400),上海麦克林生化科技有限公司生产;HEC,晋州市富强精细化工有限公司生产。

1.2 实验设备

精密增力电动搅拌器, JJ-1型, 金坛富华仪器有限公司生产;雷磁 pH 计, PHS-25型, 上海精学仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱, 101-1AB型, 天津市泰斯特仪器有限公司生产;电子分析天平, HLD-6002型, $d=0.01\text{ g}$, 杭州友恒称重设备有限公司生产。

1.3 测试方法

1.3.1 溶液 pH

按照丙烯酸盐灌浆材料(JC/T 2037—2010)标准测定 pH。

1.3.2 丙烯酸镁浆液固化时间

按照丙烯酸盐灌浆材料(JC/T 2037—2010)标准记录从丙烯酸盐灌浆材料各组分全部混合后开始至浆液经反应失去流动性为止的时间。

1.3.3 固砂体抗压强度

自制固砂体模具。将直径为40 mm的亚克力管裁切成长10 cm的圆柱管并刨成两半以便脱模,使用压力试验机进行测定。

1.3.4 凝胶体遇水膨胀率或失水收缩率

按照丙烯酸盐灌浆材料(JC/T 2037—2010)标准进行测试,计算公式为:

$$\Delta V = [(m - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔV 为遇水膨胀率或失水收缩率,%; m 为吸水后或干燥脱水后质量,g; m_0 为吸水前或干燥脱水前质量,g。

1.3.5 干湿循环

将制备完成的凝胶体放入70℃恒温箱中干燥24 h,之后取出在水中浸泡24 h即完成一次干湿循环。

1.3.6 冻融循环

将制备完成的凝胶体试块放入-15℃的冰箱中冷冻24 h,之后取出在常温下静置融化24 h即完成一次冻融循环过程。

2 结果与讨论

2.1 HEC 质量分数对凝胶体固化时间的影响

加入2%、5%、10%、15%的HEC凝胶体的固化时间如表1所示。

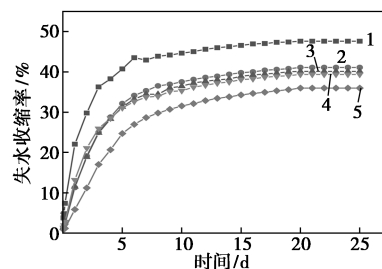
表1 HEC 质量分数对固化时间的影响

HEC 质量分数/%	0	2	5	10	15
固化时间/s	65	30	34	40	44

由表1可知,未加入HEC的丙烯酸镁固化时间为65 s,加入HEC后,凝胶体的固化时间大大缩短,加入2%的HEC时固化时间最短,为30 s,随着HEC质量分数的增加,固化时间也逐渐增长,但均远小于空白对照组。在体系中加入HEC后,其遇水溶解,保水性优异且只增稠水性相,利于丙烯酸镁捕捉体系中生成的自由基加快聚合反应速率,缩短固化时间。当HEC质量分数增加,体系中黏度增加,阻碍了聚合反应,固化时间有所延长。

2.2 HEC 质量分数对凝胶体失水收缩率的影响

将制备好的试件直接放在室内环境,测定20 d的失水收缩率,结果如图1所示。



1—对照组;2—2% HEC;3—5% HEC;4—10% HEC;5—15% HEC

图1 放置时间和 HEC 质量分数对凝胶体失水收缩率的影响

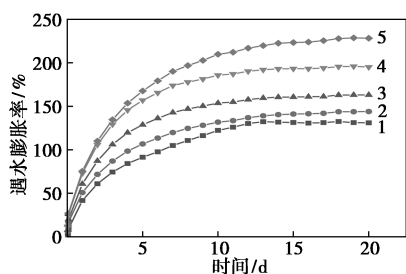
固化物的失水收缩是一个先快速变化,之后逐渐减慢,最后体积趋于稳定的过程^[8]。由图1可知,对照组的失水收缩率为47.57%,加入2%、5%、10%、15%的HEC失水收缩率分别为41.07%、40.11%、39.35%、35.96%。表明随着HEC质量分数的增加,复合水凝胶内部分子间氢键的相互作用也增加,从而增加了氢键交联密度。所以,加入HEC后凝胶体的失水收缩率相较于对照组有所减小,并且HEC质量分数越大,失水收缩率越小,当HEC质量分数为15%时,收缩率降低至35.96%,很好地解决了以往注浆材料干燥状态收缩率大的问题。

2.3 HEC 质量分数对遇水膨胀率的影响

将制备好的试样干燥至质量稳定,取出后样品放在装有蒸馏水的容器中使其自由膨胀直至凝胶体体积稳定,记录并计算遇水膨胀率。

HEC可溶于冷水中形成具有一定黏性的溶液,

搅拌会引入一定量的气体,能够改变凝胶体的孔结构,导致凝胶体孔隙率和孔径增大,在凝胶体网络内外渗透压的作用下,水分子向凝胶体网络内渗透进入网络,渗透进入网络的水分子与 HEC 中的羟基作用形成氢键,进一步导致离子基团水解和渗透压差产生,使水分子源源不断地进入网络,导致 HEC 改性过的丙烯酸镁注浆料拥有极大的遇水膨胀率^[9], HEC 改性的丙烯酸镁注浆料吸水后体积是对照组的 2 倍,且加入 HEC 后膨胀率有了明显的变化。由图 2 可知,随着 HEC 质量分数的增大,膨胀率也增大,相较于对照组的 131% 膨胀率,加入不同质量分数的 HEC,膨胀率在 143.36%~228.22% 之间变化,二者之间最大相差近 2 倍。



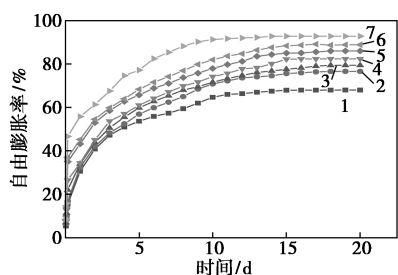
1—对照组;2—2% HEC;3—5% HEC;4—10% HEC;5—15% HEC

图 2 HEC 质量分数对遇水膨胀率的影响

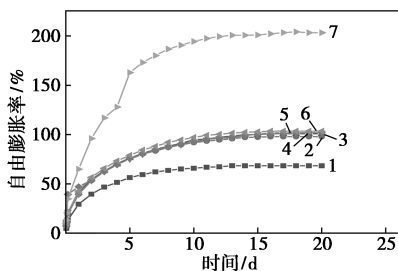
2.4 HEC 质量分数对干湿循环的影响

对空白对照组以及加入 2%、5%、10% HEC 的凝胶体分别进行多次干湿循环,干湿循环对凝胶体的影响如图 3 所示。

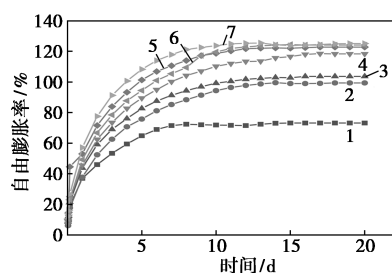
由图 3 可知,固化物的失水收缩是一个先快速变化,之后逐渐减慢,最后在 20 d 左右体积趋于稳



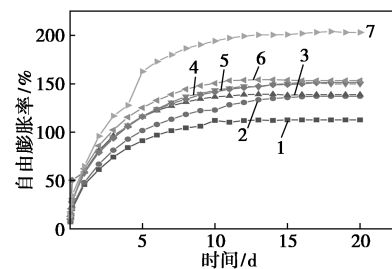
(a) 空白对照组



(b) 2% HEC



(c) 5% HEC



(d) 10% HEC

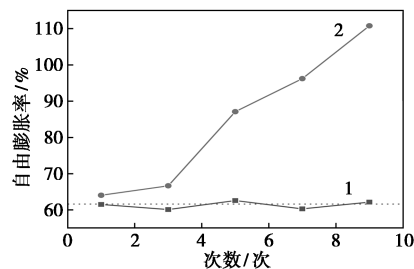
1—1 次;2—3 次;3—5 次;4—7 次;5—9 次;6—12 次;7—15 次

图 3 干湿循环次数对自由膨胀率的影响

定的过程。且固化物在干缩后自由膨胀的性能表现更好,开始时自由膨胀速度较快,后期速度逐渐放缓。并且随着干湿循环次数的增加,失水率增加,遇水膨胀率也逐渐增加,可以很好地适应缺水保水、富水吸水的实际工程中。

2.5 HEC 质量分数对冻融循环的影响

对空白对照组和加入 5% HEC 的凝胶体冻融循环 1、3、5、7、9 次,考察冻融循环过程对凝胶体产生的影响,结果如图 4 所示。



1—对照组;2—5% HEC

图 4 冻融循环后凝胶体 7 d 自由膨胀率

由图 4 可知,单纯的丙烯酸镁凝胶体在分别经过 1、3、5、7、9 次冻融循环,其 7 d 后的自由膨胀率无明显的变化,基本在 61.58% 上下波动。经过有限次冻融循环后丙烯酸镁凝胶体的链段处于冻结和活动状态,网络结构没有被破坏,自由膨胀率未发生变化,即有限次冻融循环对凝胶体自由膨胀率影响不大,丙烯酸镁凝胶体的稳定性较好。加入 5% 的

HEC后,凝胶体的自由膨胀率随着冻融循环次数的增加而增加,且均高于对照组。循环9次后凝胶体的自由膨胀率更是高达110.76%,相比冻融循环1次后的自由膨胀率高了47.75%,比未加入HEC时高了49.18%。表明加入HEC后可以提高凝胶体在寒冷环境下的耐受性。这是由于,当固化物冻结时内部的水由液态变为固态,体积增大,从而导致空间网状的高分子结构受到挤压、楔劈等作用,而当附近有水源补给时,固化物会继续吸水冻结,由于加入HEC而形成的立体交联结构也因此造成孔隙间隔变大,膨胀率增加,且加入适量HEC能缓解内部压力引起的应力集中,从而增强凝胶体抗冻破坏能力。有利于注浆材料在实际工程中的应用并且在低温情况下也保持较高的弹性,可以很好地适应寒冷地区的温度。

2.6 HEC质量分数对固砂体抗压强度的影响

在 $\Phi 40\text{ mm}\times h 100\text{ mm}$ 圆柱形模具中装入标准砂制作成固砂体,在测定抗压强度之前将形成的固砂体用保鲜膜包裹养护,并在拆模后4 h内完成抗压强度的测定。实验试件为每组3个样品。最终得各实验样品的抗压强度如图5所示。

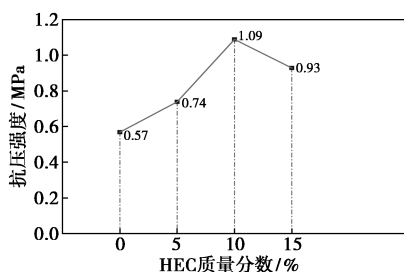


图5 固砂体的抗压强度

由图5可知,丙烯酸镁固砂体的抗压强度为0.57 MPa,加入HEC后,固砂体的抗压强度先增加后减小,最大值可达1.09 MPa,随着HEC质量分数的增加,抗压强度降低到0.93 MPa,但仍比未加入HEC的固砂体的抗压强度大。这是由于HEC具有引气作用,可以增大凝胶体体积,结构越疏松,强度

越低。但加入5%~15% HEC固砂体的抗压强度均超过JCT 2037—2010《丙烯酸盐灌浆材料》标准中要求的最低值0.2 MPa,因此,该固砂体具有很好的抗压强度,可以用于加固软土地基,增强土体强度。

3 结论

(1)加入2%、5%、10%、15% HEC后,可以大大缩短丙烯酸镁溶液的固化时间,HEC的质量分数越大,固化时间越短,固化时间在30~44 s范围内变动,均低于对照组65 s的固化时间。

(2)样品经过20 d的自然风干,加入HEC均可降低凝胶体的失水收缩率。

(3)经历不同次数的干湿循环和冻融循环后,相较于空白对照组,加入HEC的自由膨胀率更高,并且随着干湿循环和冻融循环次数的增加,自由膨胀率也逐渐增大。

(4)加入HEC后的固砂体抗压强度呈现先增大后减小的趋势,且总体抗压强度大于空白对照组。

参考文献

- [1] 张健,魏涛,韩炜,等.CW520 丙烯酸盐灌浆材料交联剂合成及其浆液性能研究[J].长江学院报,2012,29(2):55-59.
- [2] 何巍,谭日升,何跃峰.AC-II 丙烯酸盐灌浆液的研究和应用[J].中国建筑防水,2009,(4):25-29.
- [3] 魏涛,邵晓妹,张健.水利行业化学灌浆技术最新研究及应用[J].长江科学院院报,2014,31(2):77-81.
- [4] 王罡,程少振,安小诗,等.丙烯酸盐注浆材料固化物失水收缩特性试验研究[J].中国建防水,2020,(2):4-9.
- [5] William C J.Performance of acrylate polymer grouting[C]//Proc of the ASCE Specialty Confrence on Grouting in Geotechnical Engineering,Restone:ASCE,1982:721-730.
- [6] 李宇杰,廖晓东,安小诗,等.丙烯酸盐注浆材料固化物吸水膨胀特性试验研究[J].施工技术,2020,49(21):32-35.
- [7] 郑坤,牛力,刘玉鹏,等.高力学强度羟乙基 HEC/聚丙烯酸复合水凝胶的制备[J].林产化学与工业,2018,38(3):41-47.
- [8] 廖晓东.丙烯酸盐注浆材料堵漏特性试验研究[D].北京:北京交通大学,2019.
- [9] 孔炎炎.壳聚糖交联聚马来酸酐高吸水树脂的制备[D].青岛:青岛科技大学,2012.■
- [10] 廖晓东,王力,刘玉鹏,等.高力学强度羟乙基 HEC/聚丙烯酸复合水凝胶的制备[J].林产化学与工业,2018,38(3):41-47.
- [11] 廖晓东.丙烯酸盐注浆材料堵漏特性试验研究[D].北京:北京交通大学,2019.
- [12] Van Dijke K C,Schröen K, Van Der Padt A, et al.EDGE emulsification for food-grade dispersions[J].Journal of Food Engineering, 2010,97(3):348-354.
- [13] Joanict M,Ajdari A.Droplet control for microfluidics[J].Science, 2005,309(5736):887-888.
- [14] Chen Z,Fu Y,Zhang F, et al.Spining micropipette liquid emulsion generator for single cell whole genome amplification[J].Lab Chip, 2016,16(23):4512-4516.
- [15] Xu P,Zheng X,Tao Y, et al.Cross-interface emulsification for generating size-tunable droplets[J].Anal Chem,2016,88(6):3171-3177.
- [16] Li H T,Wang H F,Wang Y, et al.A minimalist approach for generating picoliter to nanoliter droplets based on an asymmetrical beveled capillary and its application in digital PCR assay[J].Talanta,2020,217:120997.
- [17] Guzowski J,Korczyk P M,Jakiel A S, et al.The structure and stability of multiple micro-droplets[J].Soft Matter,2012,8(27):7269-7278.
- [18] Pannacci N,Bruus H,Bartolo D, et al.Equilibrium and nonequilibrium states in microfluidic double emulsions[J].Phys Rev Lett, 2008,101(16):164502.■

(上接第235页)