

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ СЛАБЫХ ГРУНТОВ

К. Г. Кондрашин; Т. К. Курбатова; Н. А. Рактович; С. П. Стрелков, к.б.н.; Р. А. Петров

Астраханский государственный архитектурно-строительный университет, г. Астрахань, Россия



*Кондрашин
Кирилл Геннадьевич*



*Курбатова
Татьяна Камильевна*



*Рактович
Надежда Алексеевна*



*Стрелков
Сергей Петрович*



*Петров
Роман Андреевич*

Аннотация. Исследования по использованию различных синтетических смол для укрепления грунтов впервые были начаты в СССР в 1954 г. под руководством проф. Г. С. Петрова в Химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева совместно с Научно-исследовательским институтом нефти и газа в целях изоляции пластовых вод созданием водонепроницаемых экранов в нефтяных скважинах. Проведенные исследования показали, что водопроницаемость песчаников после обработки их карбамидной смолой снижалась на 80-90 %. Уменьшение водопроницаемости песчаников после их обработки смесью карбамидной смолы и отвердителя (кислоты) происходит в результате полимеризации смолы в кислой среде при $pH = 4,5$. Образующийся при этом плотный гель прочно связывается с грунтовыми частицами и уменьшает активную пористость грунта.

Ключевые слова: слабые грунты, синтетические полимеры, укрепление, строительные технологии.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Грунты являются основой, фундаментом, для производимых на них строительных работах. Крайне необходимо исследование текущего состояния грунтов, прогноз на будущее и определение возможности укрепления слабых грунтов. Слабые грунты являются препятствием расширения строительства зданий и сооружений, дорог и т.д.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Эффект укрепления на песчаниках был получен при использовании фурфуроловых смол с солянокислым анилином в качестве отвердителя (15-20 %) [5]. В течение последних лет проведен ряд исследовательских и опытно-производственных работ по применению синтетических смол в дорожном строительстве. Например, для укрепления песков и супесей была применена смола МФ-17 с отвердителями щавелевой кислоты. Опыты показали высокую эффективность смолы при укреплении грунтов, находящихся в воздушно-сухом и оптимально-влажностном состояниях.

Целью данного исследования является изучение применения синтетических полимеров для укрепления слабых грунтов.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Синтетические смолы являются высокомолекулярными соединениями – полимерами.

Полимерами называют вещества, молекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев, соединенных между собой силами химической связи в длинные цепи линейного или пространственного строения. Процесс соединения ряда одинаковых молекул (мономеров) в одну большую макромолекулу называется *полимеризацией*.

В зависимости от условий полимеризации возникают полимеры с разной длиной цепи, то есть разным молекулярным весом (полидисперсностью). Считают, что с увеличением молекулярного веса активность полимеров при взаимодействии с грунтами быстро достигает максимума, а затем падает. Это явление связывают с вязкостью полимеров и их способностью адсорбироваться грунтовыми частицами.

Многие физические свойства высокомолекулярных полимеров тесно связаны с величиной макромолекул, их структурой и молекулярным весом. По форме макромолекулы делятся на линейные, разветвленные и пространственные.

Полимеры линейной структуры (полиакриламид, полиакрил, полиакрилат кальция и др.) размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении, растворяются или набухают в различных растворителях. Их свойства можно легко изменить введением молекул других мономеров.

Полимеры разветвленной структуры (полиизобутилен, полипропилен и т. п.) обладают высокой эластичностью.

Полимеры пространственной структуры представляют собой твердые, неплавкие и нерастворимые вещества.

Синтетические смолы – твердые или жидкие смеси родственных и взаиморастворимых органических высокомолекулярных веществ. Принято считать, что к высокомолекулярным относятся такие соединения, которые имеют молекулярный вес не менее 5000.

В зависимости от поведения высокомолекулярных синтетических смол под воздействием температуры их разделяют на термоактивные, термопластичные и термостабильные [4].

Термоактивные смолы при нагревании легко переходят в вязкотекучее состояние, но при длительном действии высоких температур в результате химических реакций переходят в твердое нерастворимое вещество. К термоактивным относятся фенол альдегидные и мочевиноальдегидные смолы, а также смолы на основе глицерина и многоосновных кислот.

Термопластичные смолы при нагревании приобретают повышенные пластические свойства, а при охлаждении вновь возвращаются в упругоэластичное состояние без изменения основных свойств. К этому типу высокомолекулярных соединений относятся полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид и т. п.

Термостабильные смолы при нагревании не переходят в пластичное состояние и мало изменяют физические свойства.

Синтетические смолы имеют комплекс свойств очень важных для укрепления грунтов. К таким свой-

ствам относятся: высокие адгезионные и когезионные связи; регулируемое и быстрое отверждение смолы, высокие прочностные свойства грунтовых смесей, приготовленных на основе синтетических смол; сравнительно небольшие расходы смолы для укрепления грунтов.

Из синтетических смол для укрепления грунтов наиболее часто применяют мочевино- и меламинаформальдегидные, фурфуроланилиновые, фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические и другие смолы.

Мочевиноформальдегидные или карбамидные смолы – весьма перспективная группа смол для улучшения инженерно-геологических свойств грунтов. Они представляют собой продукты поликонденсации мочевины (карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с формальдегидом CH_2O).

Отечественная промышленность выпускает мочевиноформальдегидные смолы следующих марок: М.Ф, МФ-17, М, М-1, МСБ, К 411-02, БДМ. В технической мелиорации грунтов для укрепления лессов, лессовых суглинков, песков и супесей применяют главным образом смолы МФ-17, крепители М и К.

В качестве отвердителей карбамидных смол используют технические кислоты – соляную, фосфорную, щавельную, а также хлорид аммония, суперфосфат и т. п. Зависимость времени гелеобразования карбамидной смолы от вида и количества отвердителя показана на рис. 1. Смолы хорошо растворяются в воде в любых пропорциях, могут твердеть при обычных температурах и давлениях, на холоде, в пористой среде, образуя в воде прочные продукты – пространственные полимеры. Поэтому карбамидные смолы стали широко применяться для укрепления грунтов.



Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования карбамидной смолы от вида и количества отвердителя

Меламинаформальдегидные смолы получают поликонденсацией меламина $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}(\text{NH}_2)_3$ с формальдегидом CH_2O . Они отвердевают при нагревании, а если есть катализаторы – на холоде. Меламинаформальдегидные смолы так же, как и карбамидные, растворяются в воде и не растворяются в органических растворах. Они отвердевают в кислой, нейтральной и

щелочной среде. В меламиноформальдегидных смолах содержится много реакционноспособных групп, поэтому отвердевшие полимеры имеют много поперечных связей, чем и объясняется их прочность и водостойкость. В качестве катализаторов можно использовать щавельную и другие кислоты, хлорид аммония, сульфат аммония и т. п.

Кроме мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол широко применяют для укрепления песчаных грунтов смешанные меламино-мочевино-формальдегидные смолы.

Фурфуроланилиновые смолы (ФАС) образуются при взаимодействии фурфуrolа C_4H_3OCHO с анилином $C_6H_5NH_2$. Эти смолы получили наибольшее распространение при стабилизации грунтов. В грунт фурфурол и анилин можно вводить в виде смеси или раздельно. Однако не все грунты можно укреплять ФАС.

Фенолформальдегидные смолы – продукт взаимодействия фенола и формальдегида. Процесс образования фенолформальдегидных смол и их свойства зависят в основном от химического состава и строения фенолов, мольного соотношения между фенолом и формальдегидом и реакции среды.

Для укрепления грунтов применяют фенолформальдегидные смолы марок ВИАМ-Б, ЦНИИМОД № 26 и т. п. Они стойкие по отношению к воде и химическим реагентам. Фенолформальдегидные смолы перспективны для укрепления глинистых грунтов.

Эпоксидные смолы – это вещества, которые содержат в своих молекулах трехчленный цикл, образованный атомом кислорода и двумя атомами углерода, и названный эпоксидной группой. Структура эпоксидной группы является напряженной, поэтому трехчленный цикл стремится раскрыться и вступает в различные реакции. Таким образом, эпоксидная группа обладает высокой реакционной способностью. Для этой группы характерны реакции присоединения веществ, содержащих группы с одним или несколькими подвижными атомами водорода. Эти реакции сопровождаются раскрытием цикла с образованием гидроксильной группы. Примерами могут быть реакции взаимодействия эпоксидных соединений со спиртом, фенолам, кислотами, аминами. Превращение линейных эпоксидных соединений в трехмерные полимеры называется отверждением. Эпоксидные соединения (олигомеры), которые могут отверждаться, принято называть эпоксидными смолами.

Из большого многообразия эпоксидных смол наиболее распространенными являются диановые, в суммарном выпуске эпоксидных смол их производство превышает 90 %. Отечественная промышленность выпускает эпоксидные диановые смолы следующих марок: ЭД-5, ЭД-6, ЭД-П, ЭД-Л, ЭД-37 и ЭД-40.

Эпоксидные смолы получают тремя методами:

1) взаимодействием эпоксидных соединений с полуфункциональными соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, например, между эпихлоргидрином и фенолами, резорцином, анилином, гликолями и т. д.;

2) введением эпоксидных групп в ненасыщенные соединения, воздействием надкислот (надуксусной CH_3CO_3H , надбензойной $C_6H_5CO_3H$ и т. п.);

3) диановые смолы получают в процессе конденсации дифенилпропана (диана) с эпихлоргидрином в присутствии щелочи.

Эпоксидные смолы могут быть использованы для укрепления любых грунтов, однако пока стоимость их высокая.

Из кремнийорганических смол широко применяются полиорганосилоксаны. Основным преимуществом кремнийорганических полимеров является их высокая гидрофобность. Промышленность выпускает полиорганосилоксановые смолы марок Ф-9, ЭФ и К. Но особенно эффективны для гидрофобизации грунтов кремнийорганические жидкости ГКЖ-10 и ГКЖ-11.

Синтетические смолы, применяемые для укрепления грунтов, должны отвечать следующим основным требованиям [1]:

1) легко растворяться или диспергировать в воде при введении полимера в грунт, перемешивании и уплотнении смеси;

2) не растворяться в воде и не смачиваться после завершения стадии затвердевания смеси;

3) обязательна активная связь непосредственно между минеральными частицами и полимером, а также способность увеличения сохранения сил сцепления в системе грунт – вода – полимер или грунт – полимер;

4) противостоять физическим и химическим воздействиям и биологическому разложению;

5) возможность производства работ при температуре 30-0° С и при повышенной влажности грунтов;

6) относительно небольшая стоимость, незначительный расход и недифицитность синтетических смол.

Инженерно-геологические свойства грунтов, закрепленных синтетическими смолами, определяются главным образом контактной прочностью искусственного цемента и частиц грунта, то есть прочностью вновь созданных структурных связей [3]. Новые структурные связи образуются в результате взаимодействия минералов грунта, воды и синтетической смолы вследствие сложного комплекса физических, физико-химических и химических процессов и явлений. Наличие или отсутствие естественных структурных связей у грунтов сказывается на образовании искусственной структуры грунта.

Учитывая структурные особенности естественных грунтов, рассмотрим отдельно механизм взаимодействия раздельнозернистых и связанных грунтов с синтетическими смолами.

Глубокой и стройной теории взаимодействия несвязных грунтов с синтетическими смолами в настоящее время не существует. Пока что имеются отдельные работы по исследованию некоторых вопросов сложного процесса взаимодействия несвязных грунтов с реагентами [2]. Результаты выполненных исследований показывают, что процессы и явления в системе песок – химический реагент определяются величиной поверхности, то есть величиной дисперсности грунтов, минеральным составом и физико-химическими особенностями.

С увеличением дисперсности происходит усиление молекулярных связей, поскольку происходит

увеличение общей поверхности, а так же количество углов и кромок кристаллов, то есть местами не имеющих компенсаций, зарядов. Исходя из этого, мелкозерные пески имеют большее число активных центров по сравнению с крупнозерными.

Действие минеральной структуры песков на прочность сцепления выявляется через энергетическую способность минералов: чем выше энергетическая способность, тем быстрее и прочнее образуются связи на границе раздела минерал – смола.

Среди песчаных грунтов чистые по минеральному составу разновидности встречаются довольно редко. Чаще всего мы имеем дело с кварцевыми или полевошпатовыми песками с примесью слюд, роговой обманки и других породообразующих минералов.

Для характеристики степени активности различных минералов при взаимодействии с синтетическими смолами были использованы данные опытов по определению краевого угла смачивания [7]. Для повышения адгезионной способности рекомендуется применять комплексный отвердитель, представляющий собой слабый раствор хлорного железа в 4-5 %-ной соляной кислоте [8].

Адгезионные свойства зависят и от состояния поверхности частиц минералов. Качество минеральной поверхности характеризуется наличием или отсутствием аутигенных пленок.

В соответствии с этим выделяются следующие группы песчаных грунтов:

- 1) пески чистые, без каких-либо аутигенных пленок;
- 2) пески с сильно развитой аутигенной пленкой;
- 3) пески со слабо развитой аутигенной пленкой на поверхности зерен.

Взаимодействие чистых песков или песков со слабо развитой аутигенной пленкой на поверхности зерен с синтетическими смолами определяется различной энергетической способностью составляющих минералов [10]. В песках, отличающихся более развитой аутигенной пленкой, процессы взаимодействия определяются ее типом. Пленки из глины, состоящие из минералов группы каолинита и гидрослюды, указывают на сравнительно повышенную поглощающую способность, обменное поглощение и другие отличительные черты, свойственные глиняным минералам. Пленки, с присутствием в их составе железа, полученные гетит-гидрогетитовыми и гематит-гидрогетитовыми минералами, меняют характер и интенсивность слияния в зависимости от степени кристаллизации.

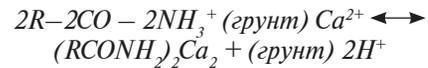
Взаимодействие синтетических смол с глинистыми грунтами

Механизм взаимодействия синтетических смол с глинистыми грунтами сложный и изучен недостаточно. Это связано с тем, что на процессы взаимодействия смол с глинистыми грунтами оказывает влияние больше факторов, чем на процессы взаимодействия с песчаными. Кроме гранулометрического состава, состава обменных катионов и емкости обмена, существенную роль играют также величины pH среды и состав растворимых солей.

Сложная геологическая структура застраиваемой территории часто является основным препятствием работ. И переработка проекта по строительству потен-

циально несёт в себе удорожание работ в несколько раз. В этом ключе применение укрепляющих материалов для слабых или неоднородных грунтов является наиболее эффективным и недорогостоящим процессом.

Результаты рентгеноструктурных и электроноскопических исследований показали, что поликатионы смол при взаимодействии с суспензиями монтмориллонита и каолинита адсорбируются на внешней поверхности кристаллов. Одновременно установлено некоторое увеличение межпакетных расстояний в кристаллической решетке монтмориллонита, что свидетельствует о катионном обмене по схеме:



Ионы водорода смолы обмениваются на ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , содержащиеся в грунтах. Вытесненный кальций при определенной концентрации вызывает коагуляцию смолы. Выпадая в осадок, смола покрывает поверхность частиц и заполняет поры между ними, что способствует их склеиванию [9].

Второй важный фактор процесса взаимодействия смол и грунтов – способность полимеров образовывать водородные (водопрочные) связи. Количество водородных связей, а следовательно, и водопрочность возникающих агрегатов при обработке каолиновых частиц определяется величиной pH среды.

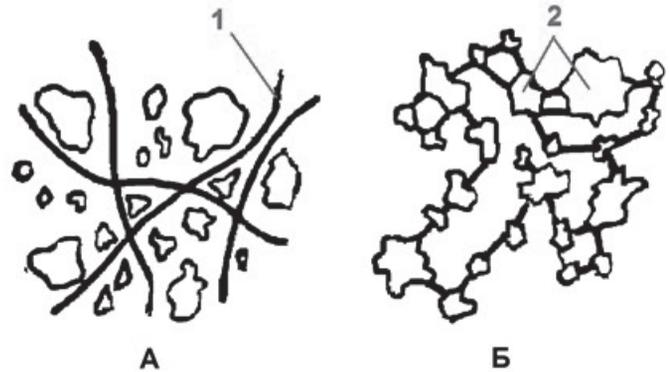


Рис. 2. Схема взаимодействия полимеров с грунтами: А – без участия грунтовых частиц; Б – с включением грунтовых частиц в структурную сетку, образованную полимерами и грунтом; 1 – полимерные цепи; 2 – частицы грунта и их микроагрегаты.

Взаимодействие грунтов с малыми количествами синтетических смол и образование при этом максимальной прочности смолгрунтовой смеси может происходить по двум принципиальным схемам [6].

1. Линейные цепи полимера, пронизывая грунт, образуют пространственный каркас (сетку), в котором заключены минеральные частицы и агрегаты. Поверхность последних взаимодействует с полимером только в случаях непосредственного контакта. В данной системе (рис. 2, А) частицы и микроагрегаты грунта почти не участвуют в создании каркаса из полимерных цепей, и прочных связей между полимерным каркасом и минеральными частицами нет.

2. Полимерные цепи непосредственно соприкасаются с частицами и агрегатами грунта, которые

участвуют в образовании полимерной сетки и создают единую пространственную структуру, в которой минеральные частицы срашиваются с полимерными цепями (рис. 2, Б).

Что касается прочности смологрунтовой смеси, то вторая схема более эффективна.

ВЫВОДЫ

Полимерная стабилизация почвы — это метод добавления полимеров в почву для улучшения общих физических свойств. Другими словами, полимер связывает частицы почвы вместе, что очень похоже на функцию клея [11]. Полимеры традиционно применяются в жидкой форме и менее разбавлены, чем другие методы стабилизации грунта, а это означает, что требуется больше продукта, чем других средств стабилизации грунта. В настоящее время полимеры обычно используются для грунтовых поверхностей, таких как грунтовые дороги, дорожки или временная облицовка пруда.

Список литературы

1. Bartolomey, A. *The use of synthetic materials in the highway engineering in the Urals* [Текст] / A. Bartolomey, A. Bogomolov, V. Kleveko, A. Ponomarev, V. Ofrikhter // *Proceedings of the twelfth European conference on soil mechanics and geotechnical engineering*. — Amsterdam, Netherlands, 1999. — Vol. 2. — P. 1197-1202.
2. Leshchinsky, G. *Geosynthetic confined pressurized slurry (GeoCoPS)* [Текст] / G. Leshchinsky, O. Leshchinsky // *Tech. Rep. SPAR-GL96-1 / U. S. Army Corps of Engineers*. TM Washington. D.C., 1996.
3. Алексеев, С. И. *Электроосмос как способ улучшения физических и механических свойств связных грунтов* [Текст] / С. И. Алексеев, Д. Н. Понедельников, И. В. Копылов, Г. Р. Курбанов // *Техника и технологии*. — 2012. — № 4. — С. 86-93.
4. Гумаргалиева, К. З. *Деструкция полимеров в биологически-активных и модельных средах*. [Текст] / *Кинетические аспекты. Автореферат*. 35 с. 1997.
5. *Инъекционное химическое закрепление грунтов. [Текст] Термическое закрепление грунтов: типовая технологическая карта*. — СПб., 2009.
6. Куликов, Ю. Н., Куликова, Е. Ю. *Материалы конструкций подземных сооружений. Часть 3 «Полимеры и инъекционные растворы на их основе»*. [Текст] / Ю. Н. Куликов, Е. Ю. Куликова, Учебное пособие. РИО. МГИ. 1992.
7. Пименов, А. Т., *Выбор составов для упрочнения элементов подземных сооружений* [Текст] А. Т. Пименов, Е. В. Биркина // *Известия вузов. Строительство*. — 2001. — № 9. С. 24-25.
8. Ржаницын, Б. А. *Химическое упрочнение грунтов в строительстве*. [Текст] / — М.: Стройиздат. 1986.
9. Sharma, R. *Soil Improvement Techniques for Mitigation of Seismic Hazards — An Overview*. *Geology*. 2010
10. Padfield, C.J. *Settlement of Structures on Clay Soils*. CIRIA, Spec Publ 1983, p.27.
11. Fakhar, A.M.M.M. *Road maintenance experience using polyurethane (PU) Foam injection system and geocrete soil stabilization as ground rehabilitation*. / A.M.M.M/ Fakhar, A. Asmaniza. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 136 (1) (2016), Article 012004.