# 新型高分子材料 SH 加固黄土强度及机理探讨

王银梅<sup>1</sup>,杨重存<sup>2</sup>,谌文武<sup>3</sup>,韩文峰<sup>3</sup>

(1. 太原理工大学 建筑与环境工程学院,山西 太原 030024;2. 同济大学 地下建筑与工程系 上海 200092;

3. 兰州大学 资源环境学院,甘肃 兰州 730000)

**摘要:**高分子材料在土加固工程中有很大的发展前途。SH为新型水溶性高分子固化材料。通过单轴抗压强度试验、 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜结合 X 射线电子能谱及比表面/微孔隙分析等现代测试手段,研究了 SH 加固黄 土的强度特征,探讨该固化材料的固化机理。结果表明:SH 加固黄土的强度随着 SH 掺量的增大而增加,但不是 线性关系;SH 固化黄土的后期强度很高。黄土用 SH 固化后,压缩性减小,湿陷性消失。SH 的掺入,改变了黄 土的结构,使黄土的颗粒间联结增强。它通过氢键、离子交换、吸附、絮凝等物理化学作用于黄土而显著提高黄 土的强度。

关键词:土力学;生态环境材料;高分子材料;化学加固;黄土;抗压强度;机理
中图分类号:TU 441
文献标识码:A
文章编号:1000-6915(2005)14-2554-06

## STRENGTH CHARACTERISTICS AND MECHANISM OF LOESS SOLIDIFIED WITH NEW POLYMER MATERIAL SH

WANG Yin-mei<sup>1</sup>, YANG Zhong-cun<sup>2</sup>, CHEN Wen-wu<sup>3</sup>, HAN Wen-fen<sup>3</sup>

(1. College of Architecture and Environment Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. College of Earth and Environment Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract : Polymer materials have wide prospect of application to soil solidification engineering. SH is a new water-soluble solidification material. Based on the uniaxial compressive strength test, and modern analysis methods such as X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infra-red(FTIR), scanning electron microscope, X-ray energy dispersive spectrum(EDS) and surface area/micro porosity, the mechanism and strength characteristics of the SH solidified loess are analyzed. The research results show that the strength of the solidified loess increases with the content of SH, but the interrelationship is not linear, and long-term strength of solidified loess is very high. After loess is solidified by SH, the compressibility decreases, and the collapsibility is lost. The admixing of the SH changes the structure of the loess. It makes the connection of loess grains stronger. By hydrogen bond, ion exchange, absorption of macromolecular and flocculation; the physicochemical interaction may occur between SH and the loess. This may be the main reason for the improvement of the strength of the loess.

**Key words** : soil mechanics ;ecomaterial ;polymer material ;chemical solidification ;loess ;compressive strength ; mechanism

收稿日期: 2004-04-05;修回日期: 2004-06-28

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)课题(2001AA322110)

**作者简介:**王银梅(1965 – ),女,2004 年于兰州大学资源环境学院地质工程专业获博士学位,主要从事岩土工程和工程地质方面的教学与研究工作。 E-mail:wangym65@163.com。

## 1 引 言

黄土占据我国西北、华北等地区 6.4×10<sup>5</sup> km<sup>2</sup> 疆土,若在这些地区进行经济建设和改善生态环境 工程,一般均要遇到黄土。但天然黄土具有强度低、 变形大、承载力低、灵敏度高等一系列不良的工程 性质,所以一般需对这样的黄土进行加固处理。黄 土的化学加固法方便、快速,已为人们所接受,但 由于大部分黄土固化剂属于无机胶结材料,在实际 工程应用中有程度不同的缺点,应用受到限制。如 石灰固结黄土,强度不高,后期强度也没有增加, 且耐水性差;水泥黄土的强度和耐水能力都较高, 但收缩性很大,极易开裂<sup>[1]</sup>;硅化法、碱液加固法 以及水泥浆与水玻璃混合加固法等,费用较高,一 般只用来处理局部范围的地基事故。为此,新型的 水溶性高分子固化剂引起了人们广泛的重视<sup>[2]</sup>。

由兰州大学自行研制开发的 SH 高分子固化材 料为固化行列中的新兴产品,其亲水性强,在水中 能无限溶解而形成溶液。可在常温下固化而形成强 度,且后期强度很高,耐水性非常优越。SH 液的使 用非常方便,施工时,可保持其他施工工艺不变, 只需将其按需要用清水稀释至一定浓度后均匀洒于 翻松的黄土基层表面,碾压后即可满足工程要求。 通常 SH 用量少,成本低(为低成本制备技术)。SH 固化材料经兰州医学院药理教研室对小白鼠作急性 毒力试验(对小白鼠进行强行喂养),其结论为无毒, 完全达到了环保要求,本身不会对环境产生负面影 响和破坏;而用较低浓度的 SH 固化黄土后表面还 可长出植物,从而可与植树种草有机结合,所以为 生态环境材料。

本文在 SH 固化黄土强度试验研究的基础上, 探讨加固黄土的机理,目的在于认识 SH 加固黄土 的微结构特征,探寻 SH 固化材料对土的工程性质 产生影响的原因,以深刻认识这种新型固化材料, 为这一新材料加固土的推广应用提供理论依据,从 而提高实用性。

### 2 试验方法

#### 2.1 材料

选用兰州地区黄土,其主要性质见表 1,该黄 土具有湿陷性。固化黄土样品中 SH 固含量为 6% (固含量指 SH 中所含固体的质量占黄土质量的百分数)。

表1 试验用黄土的性质

Table 1	<b>Properties</b>	of the loess
---------	-------------------	--------------

土样	含水量	密度	液限	塑限	液性	相对湿陷
名称	/%	$/(g \cdot cm^{\cdot 3})$	/%	/%	指数	系数
黄土	8.8	1.30	31.7	20.2	1.32	0.062

#### 2.2 试件制备与养护

先将试验用黄土风干,粉碎过 0.5 mm 筛,掺入 不同量的 SH 及空白水样,拌合均匀,浸润 1 d 后用 小型击实试验方法,按设计干密度在 7.07 cm × 7.07 cm × 7.07 cm 的模具内进行成型、脱模。所有试件都 置于室内通风干燥处至龄期结束。

2.3 试验方法

(1) 抗压强度试验:

用 WE-30 型液压式万能材料试验机测试固化 试件的单轴抗压强度,掌握 SH 加固土的强度随固 化剂掺量的变化规律。

(2) X 射线衍射试验

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是物相 定性分析的重要手段。用 Rigaku RINT 2100 X 射线 衍射仪对黄土和固化黄土样品进行分析。

(3) 红外光谱试验

红外光谱法简便易行,特别适用于聚合物的分 析<sup>[3]</sup>。

SH 薄膜可直接测绘红外谱图。以 KBr 压片法 测定的黄土和固化黄土体的红外光谱,是被测样品 中各个键与基团吸收红外能量的总和,所以反映的 是样品颗粒表面与内部的平均构成。用 Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光(Fourier transform infra-red, FTIR)测定仪,测试黄土、SH 及 SH 固化 黄土块体的 FTIR 图。

(4) 扫描电镜和能谱分析

扫描电镜(scanning electron microscope, SEM) 的试样为黄土及 SH 固化黄土。试块风干后,用锯 条将其切割成直径为 5 mm,高约 2 cm 的柱体,然 后用手掰断,取其较平整的断面,用吸球把表面的 拢动颗粒除去,得到新鲜而较完整且保持其原状结 构的试样。在试样表面喷镀一层黄金薄膜后,即为 扫描电镜的断面。用日本电子光学公司 JSM – 5600LV 低真空扫描电镜(分辨率 3.5 nm)观察显微照 片。 利用能谱分析技术结合扫描电镜来测定颗粒间 胶结物的化学成分。本文采用美国 Kevex 公司的 X 射线能量色散谱(X-ray energy dispersive spectrum, EDS)仪器(分辨率 131.7 eV)测定了黄土在 SH 作用 前后的成分分布<sup>[4]</sup>。

(5) 比表面/微孔隙测试

比表面/微孔隙(surface area/micro porosity, SMP)试验用中国科学院兰州物理化学研究所 Micromeritics ASAP 2010 快速表面积孔隙分析仪测 定。用  $N_2$  吸附和 BET 规程测定矿物的表面积。

## 3 试验结果

#### 3.1 SH 加固黄土的强度特征

设计固化黄土的干密度为 1.6 g/cm<sup>3</sup>,分别掺加 不同配比 SH 的固化试样的无侧限抗压强度试验结 果见表 2。

表 2 不同配比试样 60 d 的抗压强度 Table 2 Compressive strengths of loess with SH at the 60th day

SH 掺量/mL	SH 固含量/%	抗压强度/MPa
0	0.00	2.29
60	0.28	2.60
100	0.35	3.02
120	0.42	5.04

从表 2 中可以看出,黄土的强度仅为 2.29 MPa,掺入少量的 SH 后,其强度明显提高。

为了达到既能保证加固黄土的质量又能降低工 程造价的目的,有必要求得新型固化材料掺量与固 化土强度之间的关系。试验中 SH 的掺量分别为 60,70,80,90,100,110,120,130 mL,对应的 换算为 SH 固含量比例分别为 0.63%,0.73%,0.83%, 0.94%,1.04%,1.15%,1.25%,1.35%。SH 固化黄 土的干密度为 1.60 g/cm<sup>3</sup>。测定结果如图 1,2 所示。









图 1,2 说明,用 SH 固化黄土,虽 SH 的用量 很小,而强度却很大。用最小二乘法作回归分析得 到强度 – 掺量关系,其相关系数为 0.97。由此可知, SH 的掺量与固化黄土的强度之间存在着较好的相 关性。因此,在实际施工前,只要有足够时间,事 先取实际土样,作一定数量掺有给定配比的新型固 化材的固化土强度试验,便可得到固化黄土的强度 – 掺量经验式。施工中可根据工程要求的加固土强 度,计算出需加固的 SH 掺量,这对设计和施工是 很有益的。

#### 3.2 SH 对黄土微结构的影响

为了研究 SH 加固黄土的加固机理,选择黄土 0<sup>#</sup> 试样及 SH 加固黄土(1<sup>#</sup> 试样,其 SH 固含量为 1.04%)进行试验。下面给出试验结果及其分析。 3.2.1 XRD

XRD 结果如图 3,4 所示。由图 3 可知,黄土 的主要成分为石英、长石、方解石和伊利石。将 图 3,4 进行对比,发现两者基本吻合,固化后的衍 射曲线没有新峰产生,说明没有新物相出现。这一 结果定性地说明,用 SH 固化黄土时,虽相互间发 生作用,但没有发生化学反应而生成新的化合物。



「Fig.3 XRD of the loess





体,由无穷平行的晶面组成,面与面间的距离即面 间距)d 值如表 3。

表 3 试样的 d 值情况 Table 3 d value of samples

	-	
试样编号	$2\theta = 20$ °	$2\theta = 60$ °
0#	4.487 4	1.542 4
1#	4.462 4	1.540 6

表 3 的 *d* 值表明,不论在低角度区还是高度角区,在入射角 2*θ* 相同时,掺入固化材料 SH 的 *d* 值将变小。*d* 值越小,即面间距越小,也就是土颗粒接触越紧密,土体固化越密实。

3.2.2 FTIR

黄土、SH 及 SH 固化黄土试样的 FTIR 如图 5~7 所示。

(1) SH 与黄土结合后, 谱无明显变化, 没有出现新峰, 说明没有新基团产生。原黄土 FTIR 中的主要吸收峰都依然存在。FTIR 谱图 SiO<sub>3</sub><sup>22</sup> 吸收峰位由1 028.93 变为1 027.29, 说明氢键的形成使电



图 5 與工的FIIK 信函 Fig.5 FTIR of the loess



图 / 回12 奥上的 FIIK 宿图 Fig.7 FTIR of the loess solidified with SH

子云密度平均化,从而使键力常数减小,频率下降。 分析图谱可知:

(2) SH 与黄土作用后, SH 的主要吸收峰完全 没有出现,这是由于在固化样品中, SH 用量较少 (SH 固含量 1.04%)的缘故。

FTIR 试验所测的 SH 固化前后的谱图揭示了:

(1) SH 与黄土结合以后,材料本身的官能团对土没有化学键的结合,只表现出微弱的氢键及范德华力的影响。

(2) 固化强度主要是物理化学作用而形成的。3.2.3 SEM

由 SEM 观察到了多张显微照片,其中典型的 如图 7,8 所示。

黄土为粒状架空结构或粒状镶嵌接触结构, 颗粒及孔隙清楚,孔隙内有胶结物,主要为粘土矿 物和碳酸钙,其次是其他水溶盐和腐殖质等,它们 为弱粘合剂。用 SH 加固后,可见 SH 附着在土颗粒 表面,土颗粒因团聚而增大,边缘粗糙不清,空隙 内也可见增加了少量的丝状胶结联结。



图 7 0<sup>#</sup>试样的 SEM 图像(×2000) Fig.7 SEM photographs of Specimen No.0 (×2000)



图 8 1<sup>#</sup>试样的 SEM 图像(×2000) Fig.8 SEM photographs of Specimen No.1 (×2000)

#### 3.2.4 EDS

SH 作用黄土前后表面成分分布结果见表 4。

SH 与黄土作用之后, O 相对减少了, 这是由于 固化材料 SH 为高分子化合物, 分子量很大, 其有 接活性基团的碳氢主链。表面组成中的 C 相对提 高, 正说明 SH 结合到黄土颗粒表面上了。

表 4 0<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>样的表面元素组成 Table 4 Surface elements of Specimen No.0 and No.1

元素 –	质量含	质量含量/%		除去C的质量含量/%		
	0#	1#	0#	1#		
С	26.36	29.57				
О	9.26	8.34	12.57	11.84		
Mg	0.32	0.31	0.43	0.44		
AI	6.77	6.24	9.19	8.85		
Si	27.23	31.38	36.98	44.55		
K	4.13	3.09	5.60	4.39		
Ca	12.83	11.23	17.42	15.94		
Ti	0.59	0.46	1.20	0.65		
Fe	12.51	9.39	16.99	13.33		

3.2.5 SMP

试验中测试了黄土固化前后的微结构变化,见表 5。

表 5 黄土加固前后的表面积与孔隙变化

 
 Table 5
 BET surface area and pore change of loess before and after solidification with SH

投口位日	比表面积	孔隙体积	平均孔隙直径
件品编亏	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(cm^{3} \cdot g^{-1})$	$/(10^{-10} \text{ m})$
0#	13.185 6	0.045 762	90.784 4
1#	9.454 5	0.034 471	108.923 4

可见,黄土用 SH 处理后样品的表面积减小了 一点,说明有机材料对黄土的团聚,使得颗粒增大, 活性变差,分散度降低。处理后样品的孔体积略有 减小,但平均孔径有所增大,这是由于颗粒团聚, SH 的胶结、充填部分孔隙的作用。SH 与土颗粒的 强结构连结,是决定其力学性质的主要因素。

## 4 SH 固化机理初探

SH 为水溶性高分子(分子量在 20 000 左右), 其大分子链上有亲水基团:羧基(-COOH),羟基 (-OH)等,其主链为疏水性 C-C 键相联的大分子 链。无机黄土掺入少量 SH,混合均匀后,使其密 实,再经过适当的养护,就成为具有一定强度和耐 久性的固化体。这种有机高分子材料加入黄土中为 什么能使黄土固化,其间发生了什么反应,尚未得 到全面解释和论证,SH 固化黄土机理是值得探讨 的。

SH 固化黄土应是一复杂的物理化学体系。SH 存在于黄土颗粒之间,除充填土粒的孔隙外,它应 该还能与土粒作用,使固结体的强度进一步增大。 其固化机理有以下几方面<sup>[2,5~10]</sup>:

(1) SH 在黄土中与碱土金属离子发生置换反应,SH 置换出土粒表面的阳离子后,可减薄双电层厚度,降低ζ电势,增加土颗粒之间的吸引能,促进土颗粒间的聚集、凝结。如下列公式所示:

$$\begin{cases} -COOH \\ -COOH \\ -COOH \\ -COOH \\ -COO \\ -$$



式(1)~(3)分别为 SH 分子内、分子间与土粒表面  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 交换而交联的关系式。

(2) SH 高分子链上的羧基与土硅酸盐表面羟基 形成氢键,随着 SH 掺量的增加,形成的氢键越来 越显著,即游离羟基减少,氢键增加。由于氢键相 连而成稳定的结构。如下式所示:



(3) SH 高分子链溶于水,当它的水溶液作用于 土粒表面时,链上的强电荷及氢链极易与土粒表面 发生吸附作用,使 SH 高分子链发生扭转,极性基 团如羧基、羟基等朝向土粒,而主链的疏水基团向 外。当亲水的极性基团与土颗粒表面作用完成后, 整个长链变成了不溶于水的大分子,其疏水性基团 能排斥外来水的浸入,降低水对土体的浸润损害, 增强土体的水稳定性。

(4) SH 作用于黄土后,将相邻的土颗粒通过高 分子链相互搭接,同时,高分子链之间又互相交叉 缠绕、联结,最终整个土体成为一牢固的整体性空 间网状结构,起到加固土的作用。

## 5 结 语

本文对新型高分子材料 SH 加固黄土的强度进 行了试验。在此基础上,尝试用现代分析方法,如 FTIR 和 SEM 等,对固化黄土机理进行初步探讨。 经过大量试验研究,结果表明,SH 性能优良,掺加 少量的 SH 就可固化黄土,在自然条件下养护较长 时期后固化黄土的强度大大提高。黄土用 SH 加固 后,压缩系数减小,湿陷性消失。

SH 与黄土相结合,产生物理化学作用,如离 子交换、氢键、吸附和絮凝等,使 SH 与黄土颗粒 表面发生交联,形成具有膜性能的网络。

SH 与黄土之间的作用比较复杂,本文仅对其 作了初步探讨,尚需要进一步研究。

#### 参考文献(References):

- 松尾新一郎. 土质加固方法手册[M]. 孙明漳,梁清彦译. 北京:中 国铁道出版社, 1983.(Matsunoo S. Soil Solidification Methods Manual[M]. Translated by Sun Mingzhang, Liang Qingyan. Beijing: China Railway Publishing House, 1983.(in Chinese))
- [2] 刘 瑾,张峰君,陈晓明,等.新型水溶高分子土体固化剂的性能及机理研究[J].材料科学与工程,2001,19(4):62-65.(Liu Jin, Zhang Fengjun, Chen Xiaoming, et al. Study on the soil hardening properties and mechanism of a new water soluble polymeric soil hardening agent[J]. Materials Science & Engineering, 2001,19(4): 62-65.(in Chinese))
- [3] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版 社, 2002.(Ning Yongcheng. Identification of Organic Compound Structure and Organic Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.(in Chinese))
- [4] 施 斌,姜洪涛.粘性土的微观结构分析技术研究[J].岩石力学与 工程学报,2001,20(6):864-869.(Shi Bin, Jiang Hongtao. Research on the analysis techniques for clayey soil microstructure[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2001, 20(6):864-869.(in Chinese))
- [5] 刘 瑾,陈晓明,张峰君,等. 高分子土固化剂的合成及固化机理研究[J]. 材料科学与工程,2002,20(2):230-234.(Liu Jin, Chen Xiaoming, Zhang Fengjun, et al. Studies on synthesis and hardening mechanism of the polymeric soil consolidator[J]. Materials Science & Engineering, 2002,20(2):230-234.(in Chinese))
- [6] 彭 波,李文英,戴经梁.液体固化剂加固土的研究[J].西安公路 交通大学学报,2001,21(1):15-18.(Peng Bo,Li Wenying,Dai Jingliang. Research on liquid stabilizer reinforced soil[J]. Journal of Xi an Highway University,2001,21(1):15-18.(in Chinese))
- [7] 贝弗尔 L D. 土壤物理学[M]. 叶和才译. 北京:中国农业出版社,
   1983. 161-172.(Baifuoer L D. Soil Physics[M]. Translated by Ye
   Hecai. Beijing :China Agriculture Press, 1983. 161-172.(in Chinese))
- [8] 严瑞渲.水溶性高分子[M].北京:化学工业出版社,1998.(Yan Ruixuan. Water Soluble Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.(in Chinese))
- [9] 梁文泉,何 真,李亚杰,等.土壤固化剂的性能及固化机理的研究[J]. 武汉水利电力大学学报,1995,28(6):675-679.(Liang Wenquan,He Zhen,Li Yajie,et al. A study on the properties of the soil hardening agent and its hardening mechanism[J]. J. Wuhan Univ. of Hydr. & Elec. Eng., 1995, 28(6):675-679.(in Chinese))
- [10] 熊厚金,林天健,李宁,等. 岩土工程化学[M]. 北京:科学出版 社,2001.(Xiong Houjin, Lin Tianjian, Li Ning, et al. Chemistry of Geotechnical Engineering[M] Beijing: Science Press, 2001.(in Chinese))