© Ю.Н. Куликов, К.В. Хажеинов, 2005

УДК 622.272

Ю.Н. Куликов, К.В. Хажеинов

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКИ УКРЕПЛЕННЫХ НЕСВЯЗАННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ПОДЗЕМНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Химическое укрепление несвязных горных пород при строительстве горных выработок, тоннелей, городских подземных коммунальных сооружений получило достаточно широкое распространение в мировой и отечественной практике с 60-х годов прошлого века. В настоящий момент, масштабы применения этого способа продолжают возрастать. Общий объем химического закрепления грунтов в подземном строительстве только по Москве составляет более 1000 $м^3$ в год.

Как правило, химическое укрепление пород применяется в наиболее ответственных местах подземного сооружения, где предъявляются высокие требования не только к прочности укрепленных пород, но и к их водозащитным свойствам на весь срок службы сооружения.

Характерными условиями, в которых работает химически укрепленный массив горных пород, являются:

- механические напряжения в массиве;
- переменная температура укрепляемых пород, резко изменяющаяся в период сезонных колебаний температуры;
- гидростатический напор воды и ее паров, который колеблется от 0.1 до 15МПа;
- характер режима фильтрации (установившийся, не установившийся);
- минерализация подземных вод;
- химико-минералогический состав укрепляемых пород;
- наличие загрязнения подземных вод;
- биоактивость укрепляемого массива горных пород;
- строение затвердевшего полимера и его химический состав.

Любой объем укрепленных пород можно представить в виде системы «горная порода-затвердевший полимер». Вопрос влияние горных пород на успех химического закрепления в известной степени затрагивался во многих работах. В частности установлено, что содержание известняка в укрепляемых породах свыше 0.1 % приводит к прекращению твердения составов на основе карбамидных смол [1]. Кроме этого, кислотность среды оказывает влияние на характер твердения. В частности при pH>9 не происходит твердения карбамидных составов [1]. При уменьшении содержания в карбамидной смоле формальдегида до 1.1-1.5 массовых частей скорость старения увеличивается приблизительно в 3 раза, что в общем снижает долговечность укрепленных пород [7].

Количественные характеристики содержания компонентов в смоле определенным образом сказываются на долговечности укрепленных пород. Одновременно на долговечность химического укрепления влияет величина основных параметров горных пород, определяющих наиболее надежный и долговечный результат химзакрепления.

Изучение литературы по химзакрепелнию (Ржаницын Б.А., Митраков В.И., Ермоловича В.В. и т.д.) показало, что проблема влияния условий на затвердевший полимер в теории и практике химзакрепления горных пород изучены слабо. Обращение к трудам.[2,4,6,7] в смежных областях деятельности связанных с применением полимеров для создания материалов с определенными свойствами позволило выделить следующие процессы и условия, оказывающие влияние на физико-механические свойства и долговечность затвердевшего полимера:

1. Механические напряжения, возникающие в полимере при работе.

В настоящее время, достаточно точно установлено, что возможность сохранения сплошности полимера зависит от его пластических свойств. Улучшая пластичность и упруго-деформационные свойства полимера, можно

увеличить срок эксплуатации этого полимера. При нагружении полимера на определенном этапе в нем появляются микротрещины. Образование микротрещин в полимере приводит к снижению его прочностных параметров и образования более крупных трещин и «засечек»-новых направлений трещин [4, 5]. Это приводит к увеличению удельной поверхности пор в структуре полимера при его старении [4]. Этот процесс увеличивает процесс сорбции воды и других веществ, которые интенсивнее проникают в полимер на значительные расстояния. Все это приводит к уменьшению долговечности химического укрепления (приблизительно в 3 раза) и быстрому разрушению укрепленного массива.

2. Действие повышенного давления воды и ее паров.

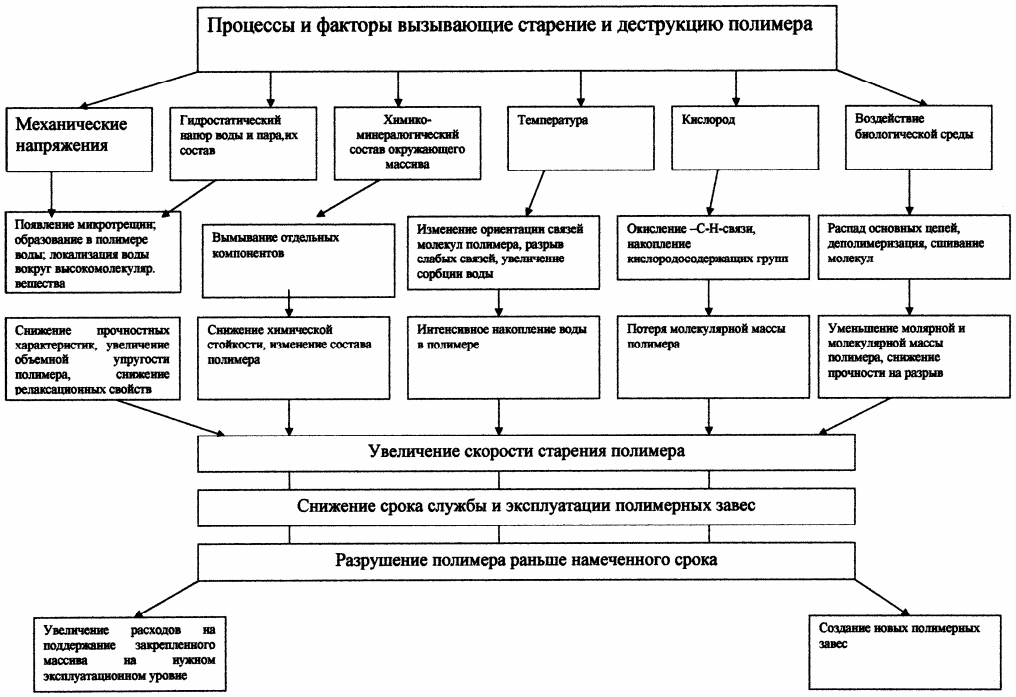
Как известно, при твердении полимера образуются так называемые «зоны свободного объема», вокруг субъектов высокомолекулярного вещества.

Вода и ее пары являются низкомолекулярным веществом. Диаметр молекул воды составляет 2.7 А [2]. При условиях отличающихся от нормальных любой полимер сорбирует некоторый объем воды и паров [2, 4, 5, 6]. Вода, занимая «зоны свободного объема» образует «кластеры»- микрокапли [6]. «Кластеры» заполнившие свободный объем противостоят дальнейшему проникновению воды в полимер[2], что увеличивает его водонепроницаемость. С другой стороны указывается [3], что сорбция-десорбция влаги приводит к необратимым структурным изменениям (вымывание низкомолекулярного вещества, снижение механической прочности). Эти два противоречивых явления указывают на неясность в этом вопросе, требующую дополнительного проведения исследований. При определенном содержании влаги в полимере можно увеличить его водостойкость, без изменения структуры полимера и его физико-механических свойств. Кроме этого, вода находящаяся в полимере вызывает набухание полимера - увеличение его внешнего объема [1]. Вода оказывает и пластифицирующее действие на полимер, т.е. способность при меньших нагрузках деформироваться и значительно удлиняться в отличие от нормального состояния полимера [3, 4, 5]. В отличие от воды пар при повышенном давлении способен проникать в полимер на значительные расстояния. Пар и вода попав в твердую фазу полимера, создают внутренне давление осмотического характера. Чем выше концентрация паров, тем выше и внутреннее давление и тем выше величина объемной деформации затвердевшего полимера [2]. Попав в полимер часть пара конденсируется, а часть остается в исходном состоянии [2, 5, 9]. Конденсированный пар заполняет «свободный объем» между молекулами высокомолекулярного вещества и остается там на длительное время. Ст.Роуленд и М.А. Миркин [2, 4] утверждают, что наличие «свободного объема» в полимере есть нежелательное место, куда диффундирует вода, ее пары и другие вещества. Вода и различные вещества является инициатором изменения физико-меза-нических свойств полимера (так как они взаимодействуют с некоторыми группами веществ полимера), а следовательно уменьшают долговечность полимера. Из всего выше сказанного можно сделать вывод, что, уменьшая «зоны свободного объема полимера» можно добиться улучшения свойств полимера. Но есть и другое мнение. Ученые из Курского медицинского университета и Курского государственного технического университета утверждают, что наличие «свободных зон» в полимере способствует увеличению его долговечности, так как в этих зонах заключены и концентрируются примеси и добавки.

Разрешение этого противоречия позволяет определить средства и методы повышения долговечности смолоинъекционных завес.

3. Наличие в воде различных примесей и солей.

Как уже выше говорилось, большинство полимеров являются проницаемыми. Наличие различной степени и вида минирализации воды приводит к взаимодействию некоторых активных веществ растворенных в воде с активными центрами полимеров. В результате химических реакций, происходит нарушение внутреннего баланса веществ составляющих полимер [1, 6, 9]. Это приводит к снижению водостойкости полимера и к изменению физико-механических свойств, а следовательно и уменьшению его долговечности. Так, например при pH = 7.4 наблю-



дается увеличение процесса деструкции полимера по мере увеличения концентрации фосфатных ионов в воде [6]. В целом проблема плохо изучена в отношении составов и условий химического закрепления при горно-строительных работах

4. Температурные колебания.

Термодеструкция в полимере начинается с распада слабых связей в полимере [8, 9]. Известно, что при увеличении температуры, происходит изменение направления ориентации связей молекул высокомолекулярного вещества при твердении. Это приводит к образованию значительного «свободного объема». Увеличение температуры приводит к увеличению броуновскому движению молекул воды. Следовательно, уменьшается время заполнения «свободного объема» в полимере, проникновение воды, примесей и паров на значительное расстояние в глубь полимера. Можно сказать, что с увеличением температуры время эксплуатации полимера уменьшается. В гидрофобных полимерах, при температуре ниже температуры стеклования имеет место двойной процесс – объемное заполнение микропор и растворение воды в матрице [4, 2, 3, 9].

5. Действие микроорганизмов на полимерное вещество.

Это по сути сложный физико-химичес-кий процесс, вызывающий адсорбционную диффузию компонентов окружающей среды и преобразование химически нестойких связей [6, 4].

При деструкции полимеров в биологических средах идут следующие превращения макромолекул [5, 6]:

-распад основной цепи, который приводит к снижению степени полимеризации;

-деполимеризация- отщепление молекул от мономера с конца макромолекул;

-сшивание- образование различных химических связей между макромолекулами, из которых самая слабая связь -Н- [5].

Клетки микроорганизмов действуют как агрессивные биоагенты в результате выделения экзоферментов или других низкомолекулярных веществ [6]. При разрушении полимера увеличивается биомасса вещества.

В результате биоповреждения уменьшается молярная и массовая доля вещества, снижаются показатели прочности напряжения при разрыве и сжатии [6, 9].

6. Окисление кислородом.

В результате окисления полимера кислородом, в полимере происходит накопление кислородосодержащих групп (карбонильные, карбоксильные, спиртовые, гидропероксидные) [5, 9]. При определенной концентрации эти группы вызывают старение и деструкцию полимера. Кислород легко окисляет цепи со связями типа -С-Н-. Окисление полимеров сопровождается деструкцией уже на ранних стадиях окисления. Это вызвано распадом пероксидных групп -ООН- и алкоксирадикалов [9]. Такие реакции протекают медленно, но вызывают быстрое падение молекулярной массы полимера [5, 9]. Полимер как твердая среда неоднородна: в нем есть области с рыхлой упаковкой сегментов макромолекул,где высока скорость подвижности сегментов вещества, выше концентрация кислорода, быстрее развиваются процессы окисления. Кроме этих признаков на физико-механические и эксплуатационные свойства влияет плотность полимера и его строение [1, 2]. Достоверно точно известно из трудов таких ученых как Соколовича, Ермаловича, Давыдова В.В., что чем дальше полимер или раствор распространяется от инъектора, тем меньше его плотность упаковки, и тем выше его пористость и проницаемость. Следовательно повышенная пористость уменьшает долговечность полимера, и повышает проницаемость как полимера так и укрепленного массива.

Вышеприведенный системный анализ позволяет сделать вывод о многофакторности процесса старения полимера в системе «горная порода - полимер», приводящий в конечном итоге к значительному снижению долговечности химически укрепленных завес. Характер связей и влияния факторов в указанном случае показан в виде блок-схемы (рисунок). Как следует из изложения проблемы и блок-схемы, необходимо решить ряд вопросов, противоречия, в решении которых указывалось выше. Кроме того, практически отсутствует ответ на характер влияния специфических условий горного массива на полимер при химическом укреплении горных пород. Рассмотрение этого влияния является целью дальнейших исследований

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куликов Ю.Н., Куликова Е.Ю.* Материалы конструкций подземных сооружений. Часть3. Полимеры и инъекционные растворы на их основе. Уч. Пособие. МГГУ. 1992.

2. *Миркин М.А.* Влияние повышенного гидростатического давления на водостойкость и механическую прочность полимерных материалов. С-ПбГМУ. Автореферат .30 с. 1995.

3. *Анискевич А.Н., Плющик О.А.* Старение полиэфирной смолы под действием влаги. Сборник: Тезисы докладов 9 конференции о «Деструкции и стабилизации полимеров». 16-20 апреля 2001 г. – М.: РАН.

4. *Роуленд Ст.* «Вода в полимерах». – М.: Мир. 1984. 555 с. Перевод с английского.

5. *Мадюскин Н.Н.* иффузия водных растворов электролитов в гидрофильных полимерах. Автореферат 34 с. Ин-т химической физики им. Н.Н. Семенова.

6. *Гумаргалиева К.З.* Деструкция полимеров в биологически-активных и модельных средах. Кинетические аспекты. Автореферат. 35 с. 1997.

7. ВНИИдеревообрабатывающей промышленности. Старение карбамидных смол с низким содержанием формальдегида.

8. Муминов Т.М. Масс-спектрометрия деструкции полимеров с регулируемой дефектностью макромолекул. Автореферат.40 с. 1994.

9. Зайков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров. Учебник 189 с. – М.: МИТХТ.

Коротко об авторах

Куликов Юрий Николаевич – профессор, кандидат технических наук,
Хажеинов Константин Владимирович – аспирант,
Московский государственный горный университет.