

真空预压土工膜光氧化分析

胡利文, 谢仁红

(广州四航工程技术研究院, 广东 广州 510230)

摘要:依据深圳河真空预压工程, 分析了土工膜的光化学氧化反应机理, 并通过人工老化与自然老化试验, 对比分析了 PVC 土工膜的耐老化性能; 从生产和施工工艺上分析了土工膜光稳定性处理. 试验结果表明: 经过人工老化 1 000 h, PVC13 膜强度保持率在 80 % 以上; 直接曝露于室外的土工膜经过 5 个月自然老化后强度保持率为 92 %; 置于水下 30 cm 的土工膜强度保持率为 95 %. 同时, 利用能量法分析了 PVC 土工膜在水下的抗老化性能及老化年限, 能量分析法得出的结果与试验值非常接近.

关键词:土工膜; 光氧化; 真空预压; 防老化技术

中图分类号: TV49 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7647(2002)05-0047-03

深圳河软基处理采用了真空预压技术, 而真空预压所采用的密封膜为吹塑法生产的聚氯乙烯 PVC 土工膜. 土工膜对环境有一相对惰性, 但其在真空预压过程中的耐久性却是一重要指标, 尤其是土工膜的抗老化性能, 不仅直接反映材料本身的使用寿命, 同时也影响材料的强度、延伸率及密封性, 从而影响真空预压的加固效果. 本文将根据深圳河的防老化土工膜, 讨论土工膜的抗老化性能及防老化技术.

1 土工膜光氧化机理

土工膜光氧化是在太阳的紫外辐射和氧参与下的一系列复杂反应所造成的, 光氧化作用使土工膜的物理性能、力学性能等都有损失. 太阳光经过云层的入射光或被土工膜表面反射, 或被土工膜吸收. 根据光化学第一定律 (Grotthus-Draper), 能导致光化学转化 (即光氧化) 的光仅仅是可被有效吸收的部分. 光化学第二定律 (Stark-Einstein 光化学当量法则) 及其修正式又进一步指出, 光吸收是按一个分子吸收一个光量子的方式进行的. 表 1^[1] 是激发不同化学键的主要波长.

表 1 不同波长辐射的能量及典型高分子键能

波长/ μm	能量/ $(\text{kJ} \cdot \text{E}^{-1})$	键能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	化学键
0.29	419	380 ~ 420	C-H
0.30	398	340 ~ 350	C-C
0.32	375	320 ~ 380	C-O
0.35	339	300 ~ 340	C-Cl
0.40	300	320 ~ 330	C-N

从表 1 可看出, 在 0.29 ~ 0.40 μm 紫外波段范围光子的能量范围为 419 ~ 297 kJ / E ($1\text{E} = 1\text{mol}$ 光子 = 6×10^{23} 个光子), 高于聚氯乙烯土工膜的单键键能 (C-H 和 C-Cl 键), 紫外光是土工膜光氧化的主要原因.

土工膜曝露在阳光下, 其吸收光的基团受到激发而生成自由基. 这与光的能量、土工膜材料的结构及聚合物中的杂质有关. 若有氧存在, 聚合物同时也被氧化 (光氧化). 热氧化过程可能还与光氧化过程叠加为光热氧化过程. 高分子的光化学反应常以链引发、链增长、链支化、链终止 4 种形式存在.

2 土工膜老化试验

研究土工膜老化的试验方法主要有以下三种: 第一种是人工老化, 通过老化仪模拟大气环境中的主要因素, 加速材料的老化, 并获取各种老化性能的指标. 这种方法的优点是试验时间短, 能较快地获得材料的老化特征, 但与实际情况相差较大; 第二种方法是大气曝露老化, 直接将材料曝露在室外环境中, 使试验材料充分受大气综合因素的作用, 定期测试试验材料的有关指标. 这种方法比较接近实际, 且对真空预压土工膜来说, 试验时间也不算长, 一般真空预压用膜为 5 个月左右; 第三种是实际应用老化, 但实际工程中土工膜的强度延伸率的变化不仅仅受老化影响, 同时还因加载时膜结构的塑性重组、土体颗粒对膜的应力集中等而变化, 因此比较难以把握.

作者简介: 胡利文 (1971 —), 男, 四川威远人, 工程师, 硕士, 从事软基处理、土工织物研究等工作.

由于真空预压用薄膜时间不长,且基本上是直接曝露,为了研究土工膜的这种老化性能,对 PVC13 膜进行了人工老化试验,测试数据见表 2。

由表 2 知,人工老化数据具有很强的规律性,经过 700 h 的人工老化试验,土工膜纵、横向强度保持率在 90 % 以上,断裂延伸率保持率在 95 % 以上;经过 1 000 h 的照射,强度保持率在 80 % 以上,延伸率的保持率在 92 % 以上。对于强度来说,纵向强度老化损失比横向稍快,断裂延伸率却不一定。

为了解土工膜在真空预压自然环境下的老化特性,特选 2 种聚氯乙烯土工膜,PVC13 和 PVC16 做曝露试验,其厚度分别为 0.13 mm 和 0.16 mm,利用露天曝晒(直接放置于楼顶红砖上)与水下 30 cm 曝晒相结合,在年光照强的 4 月至 9 月进行试验,所得拉伸试验结果见图 1 和图 2。

由图 1 和图 2 的曝露老化试验结果可知,经老化的膜强度和延伸率均有较好的规律性,强度和延伸率在误差范围内可以认为是随老化时间逐渐变小的。然而因土工膜本身的变异性和可能的损伤,仍有

少量点的强度和延伸率发生突变,如 PVC13 老化 5 个月的强度明显偏大,甚至大于置于水下 30 cm 5 个月的土工膜,而其在 2 个月的老化强度却明显偏低。由图 1 和图 2 可知,PVC13,PVC16 原材料强度分别为 108 N/(5 cm) 和 145 N/(5 cm),延伸率分别为 240 % 和 312 %。经过 5 个月曝露后,PVC13,PVC16 老化强度保持率均超过 92 %。对延伸率来说,PVC13 经过 5 个月曝露,延伸率比原材料大,而 PVC16 则比原材料小,保持率在 90 %。

置于水中 5 个月老化后,无论土工膜种类如何,其强度和延伸率均低于原值,PVC13,PVC16 试样强度保持率分别为 94 % 和 95.5 %,延伸率保持率分别为 94 % 和 90 %。30 cm 水下 5 个月的老化强度高于空气中 2 个月的强度,基本上与空气中曝露 1 个月的强度损失相当。

比较人工老化与自然老化,水中 5 个月的老化强度及延伸率相当于人工老化 500 h。空气中 5 个月的老化强度相当于人工老化 700 h,而延伸率保持率相当于人工老化 1 000 h,说明空气中的老化延伸率

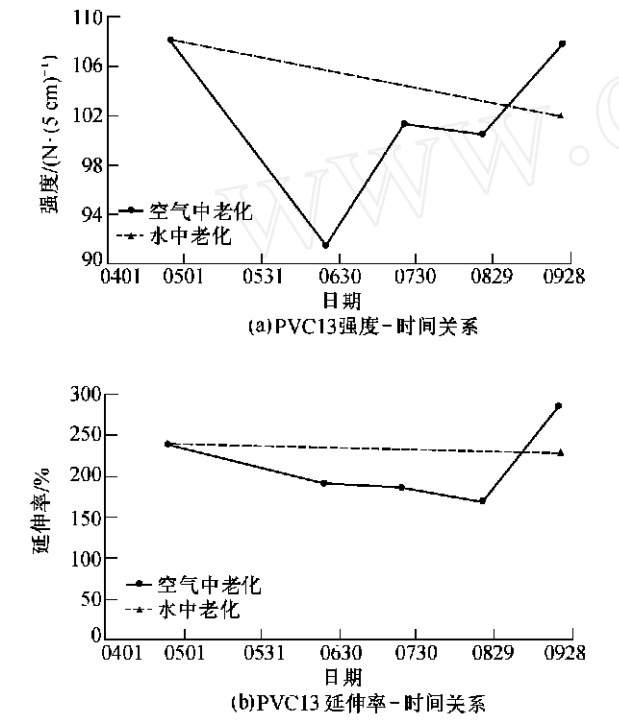


图 1 PVC13 土工膜老化性能

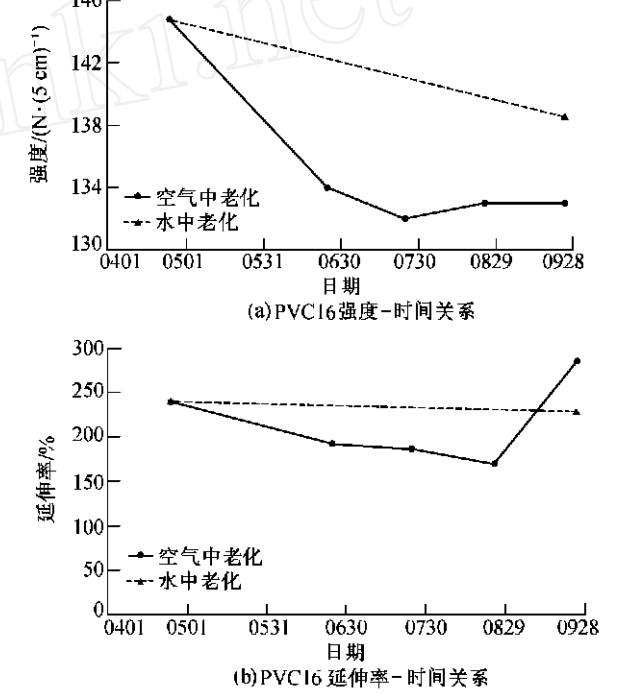


图 2 PVC16 土工膜老化性能

表 2 PVC13 人工老化测试数据

老化时间/h	抗拉强度/(kN·m ⁻¹)				断裂伸长率/%			
	纵向测值		横向测值		纵向测值		横向测值	
	数值	下降率/%	数值	下降率/%	数值	下降率/%	数值	下降率/%
0	2.3		2.25		320		324	
241	2.195	4.57	2.16	4.00	306.7	4.16	310.9	4.04
501	2.15	6.52	2.13	5.33	304.8	4.75	307.2	5.19
742	2.04	11.30	2.01	10.67	301.7	5.72	302.4	6.67
1002	1.87	18.70	1.93	14.22	297.8	6.94	299.4	7.59

损失不如强度损失快,这是因为人工老化是光氧化,而曝露老化是光热氧化,强度对光热氧化比较敏感,而土工膜本身是热塑吹成,延伸率相对来讲对光热不敏感,而且土工膜在热作用下可能发生重塑现象,使强度和延伸率在早期明显下降,而随后可能会重塑。

由图 1 和图 2 知,覆水老化比曝露老化慢。一方面,覆水可减少土工膜对紫外光的吸收;另一方面,覆水后,来自于地板的热作用得到明显控制,土工膜总的光热氧化比在地板上曝晒大为减弱,而紫外光随深度的衰减有待下面讨论。

3 水下土工膜抗老化分析

真空预压采用的密封薄膜,其强度和延伸率的损失一方面来自于真空预压所产生的应力,另一方面则来自于老化。从老化机理分析,水下土工膜的老化除霉菌老化外,光氧老化在无覆盖条件下还会有一定的影响。由于水对光的吸收以及散射(若水体中存在大量的微粒,光的散射效应则更加显著),光通过水体时光强度将大大减弱。光强度随水深衰减的关系为

$$I = I_0 e^{-kh} \tag{1}$$

式中: k 为减弱系数,见表 3; I 为水深 h 处光的辐射强度; I_0 是水深为 0 时的辐射强度, I_0 可由下式求得:

$$I_0 = I / (1 - r) \tag{2}$$

其中, I 为光入射强度, r 为反射系数(蒸馏水的反射系数为 3.6%,海水的反射系数为 6.3%)。

表 3 不同波长下蒸馏水及海水的减弱系数

波长 / μm	蒸馏水 / cm^{-1}	海水 / cm^{-1}
0.40	8.0×10^{-4}	
0.41	7.0×10^{-4}	
0.42	6.1×10^{-4}	80.5×10^{-4}
0.43	5.3×10^{-4}	70.5×10^{-4}
0.44	4.6×10^{-4}	62.8×10^{-4}
0.45	4.0×10^{-4}	55.6×10^{-4}
0.46	3.6×10^{-4}	51.2×10^{-4}

根据上述公式,可得到光进入水体不同深度的衰减程度。在相同波长不同水质的条件下,沿水深光衰减程度是不同的。以波长为 $0.42\mu\text{m}$ 的光为例:水体为蒸馏水时,在水深 1 m, 2 m, 3 m 处的光强度分别为入射光强度的 0.907, 0.853, 0.803;而在海水中则分别为 0.419, 0.280, 0.084,由此可见,光在海水中衰减比在纯水中要快得多。在相同水质条件下,波长与衰减亦有密切关系,同为蒸馏水,波长为 $0.40\mu\text{m}$ 的光在水深 1 m, 2 m, 3 m 处光的强度分别为入射光

强度的 0.890, 0.821, 0.758 3;光波长越短在水体中的衰减程度越大。由此推断,对老化影响最大的 $0.30 \sim 0.40\mu\text{m}$ 的紫外光波段内,其衰减程度应更大。如若再考虑水体中含有大量微粒,衰减程度还应成倍加强。

据美国佛罗里达州选用防老化土工材料试验表明:材料强度保留率降到 50 % 时,该材料所接受的辐射能为 450 kJ Y (千能勒, $1 \text{ kJ Y} = 4.1868 \text{ J/cm}^2$)。中国地区的太阳能为 $100 \sim 120 \text{ kJ Y/a}$,广州地区年辐射总量为 460 kJ/cm^2 ,则广州地区太阳能为 110 kJ Y/a 。在露天气候条件下,当材料的强度降低到 50 % 时,可推算其强度保留时间为 4.09 a。

深圳河软基处理选用的真空预压用土工膜与美国佛罗里达州选用的防老化土工材料性质基本类似,由此推算在水下 0.3 m, 1 年所受光强度为 106.01 kJ Y ,由此推得经历 5 个月的强度保持率为 95.1 %,与曝露试验得出结果(PVC13, PVC16 分别为 94 % 和 95.5 %)基本一致。

由上讨论知,走以能量为主线、进行相关研究的技术路线可以较好地评价土工膜的长期耐候性,但需解决时间相似问题和水深相似问题。

4 土工膜的光稳定性

在土工膜老化过程中,即使不吸收相当量的紫外光,少量的杂质或发色团已足够诱发光氧老化。因此,除土工膜需要防老化外,其所含杂质和添加剂也需经防老化处理。要进行有效的紫外光稳定处理,在生产工艺上就必须抑制或延缓导致老化的有关反应。保护土工膜免受紫外光破坏最明显的途径是避免紫外光的吸收并减少发色团的光吸收量。其次需通过钝化发色团的激发态以降低其诱发速率。在链支化阶段,当氢过氧化物还未遭受光解产生自由基之前,将其转化为稳定的化合物,降低诱发速率;另一途径是当自由基形成后,不论是烷基自由基还是过氧化自由基,应尽快将其除掉。由光稳定措施可以在生产时加入紫外吸收剂、激发态猝灭剂、氢过氧化物分解剂和自由基捕获剂。深圳河所采用的土工膜材料主要是橡塑共轭,含有增塑剂、增韧剂、稳定剂、防老化剂等,极大程度地防止老化的产生。

除了在生产上注意加入适量光稳定剂外,在施工应用上仍需进行防老化处理。深圳河真空预压土工膜置于水下 50 cm,一方面减少了紫外线的入射,另一方面避免土工膜在高应力的状态下铺于灼热的砂垫层上,极大程度地减少了光与热共同氧化的可能性,取得了良好的密封效果。(下转第 65 页)

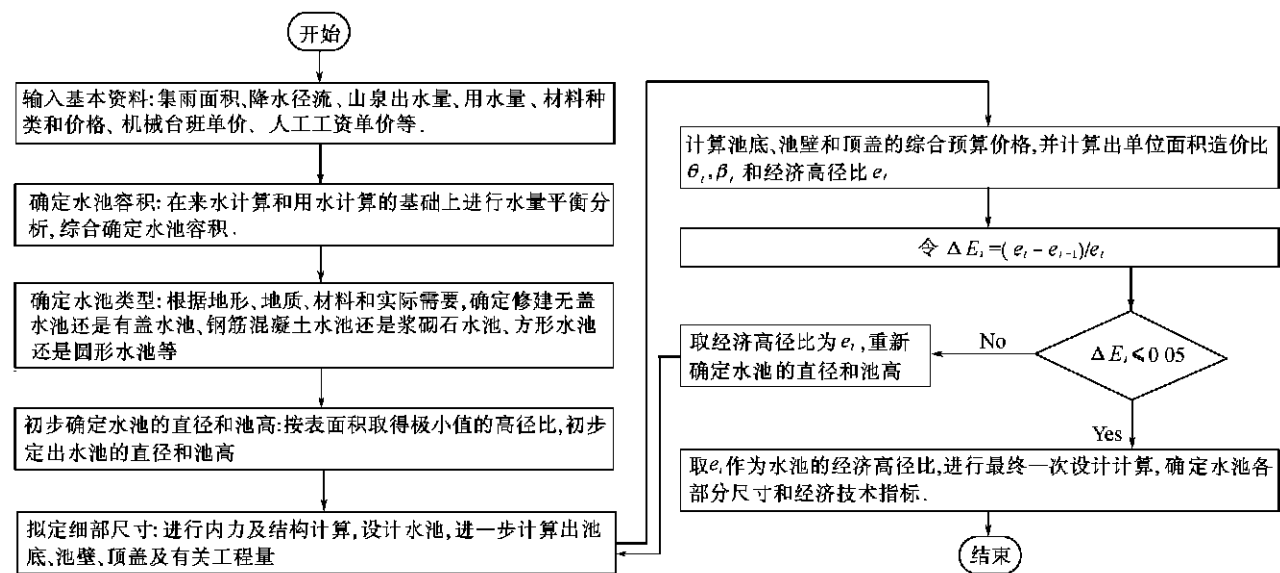


图 1 圆形蓄水池经济高径比求解步骤

表 1 蓄水池经济高径比计算结果

池高 /m	直径 /m	底板厚 /m	池壁厚 /m	底板工程量						池壁工程量					单位面 积造价 比	经济高 径比 e	E_i
				土石方 挖填 /m ³	混凝土 /m ³	钢筋制 作安装 /t	防渗 涂层 /m ²	脚手 架 /m ²	平均单 价/(元· m ²)	混凝土 /m ³	钢筋制 作安装 /t	防渗 涂层 /m ²	脚手 架 /m ²	单位面 积造价 (元·m ²)			
8.00	16.0	0.25	0.16	200	54.1	1.7	201.1	201.1	114.42	65.0	7.2	403	0.510	135.99	0.84	0.42	0.190
6.75	17.4	0.25	0.16	240	64.0	2.1	237.8	237.8	116.00	59.6	6.0	369	0.552	131.14	0.88	0.44	0.045
7.00	17.1	0.25	0.16	230	61.5	2.0	230.0	230.0	115.49	60.7	6.3	376	0.543	132.17	0.87	0.44	0.007

5 结 语

本文研究了经济池形、高径比、容面比和经济高径比等技术参数,并以钢筋混凝土圆形无盖水池为例,探讨了无盖圆形水池经济高径比的求解方法。实际工程设计中,可以根据当地客观情况,调整图 1 中

水池底板、池壁和顶盖(有顶盖时)的各项内容,选择不同的建筑材料、结构类型,选用满足设计要求的不同厚度,科学计算水池的经济高径比,优化水池设计,选择经济合理的水池建造方案,达到降低水池造价的目的。

(收稿日期:2001-09-18 编辑:张志琴)

(上接第 49 页)

5 结 论

- 对于深圳河聚氯乙烯 PVC 土工膜,波长为 0.3 ~ 0.4 μm 的紫外光是其发生光氧老化的主要原因。
- 通过人工老化试验,深圳河 PVC13 土工膜有较强的抗紫外老化能力,经过 1 000 h 人工老化,其强度保持率在 80 % 以上,延伸率保持率在 92 % 以上,且纵向老化损失比横向稍快。
- 通过曝露老化,强度和延伸率均低于原值,5 个月覆水 30 cm 曝露后,PVC13,PVC16 土工膜强度保持率分别为 94 % 和 95.5 %,延伸率保持率分别为 94 % 和 90 %,但延伸率仍可能因土工膜在光热作用下结构重塑而受影响。覆水能较大程度地减少土工膜的热氧化。

d. 用能量法分析水下土工膜抗老化性能是一种较好的方法。分析表明,能量分析结果与试验结果非常一致,走以能量为主线,进行相关研究的技术路线,无疑是用人工老化试验结果预报自然老化试验的时间的可选研究途径。

e. 从生产工艺上加入光稳定剂和在施工工艺上采取防老化措施对土工膜的紫外防护非常有益。

致谢:感谢水利部给予深圳河土工织物研究课题资金支持。本文内容为该研究课题的一部分。

参考文献:

- [1] 周大纲. 土工合成材料光氧老化与防老化技术[J]. 产业用纺织品,1999(11):15~19.

(收稿日期:2001-09-12 编辑:马敏峰)