http://pmse.scu.edu.cn

环氧灌浆材料增韧增渗改性研究进展

潘 凯[1,2], 习志威[1], 蓝慧萍[3], 林益军[1], 詹浩成[1,4], 王立杰[1]

(1. 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司,湖南 长沙 410014; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510641;
3. 中国能建集团湖南化工设计院有限公司,湖南 长沙 410007; 4. 河海大学 力学与材料学院,江苏 南京 211100)

摘要:环氧灌浆材料已被广泛用于基建工程中混凝土结构的防渗堵漏和加固补强,但自身存在的脆性大、环境扰动适应性差、对微细裂纹渗透能力偏弱等缺陷,成为当下限制其深入推广的瓶颈之一。文中概述了近年来环氧灌浆料增韧、增渗的最新进展,重点关注了稀释剂、增韧聚合物、无机粒子与浆液间的物理共混,以及有机小分子、聚合物改性等方式对材料韧性、渗透性的优化效果、作用机理等,并就当前研究中的主要问题与挑战进行了探讨。

关键词:环氧灌浆材料;改性;增韧;增渗
中图分类号:TQ323.5 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2023)12-0137-10

高分子聚合物作为化学灌浆领域中不可或缺的有机材料之一[1],被广泛用于混凝土、孔洞、岩体等[2]诸多行业的补强加固、堵漏防渗、充填密封等。相对于丙烯酸盐和聚氨酯类浆料,环氧树脂收缩率更低、强度较高、注浆流动性好、胶凝时间可调,在基础设施病害治理中展现出得天独厚的优势[3~5]。自1959年以来,我国针对各大工程陆续开发了多款环氧浆材[6,7]及配套灌浆技术[8],迄今已成为最具前途和最受欢迎的材料与工艺。由于环氧分子中含有较强极性的羟基与醚键[9],对诸多物质有着非常高的黏性力,可与混凝土表面的硅羟基形成物理氢键,通过“手拉手”式的桥连与作业面形成一体[10],从而实现牢固粘接。但也因其塑性形变能力有限、抗疲劳性差、韧性与强度之间往往存在“跷跷板”效应[11],环境扰动时容易诱发二次破坏;加之本征黏度大,对于宽度较窄(<1 mm)的微裂缝很难完全渗透,导致填充不深入,修复不充分[12]。有研究表明,化学灌浆材料主要依赖浸润与毛细作用渗透至各类基体裂纹的内部,其中浸润是渗入的前提和基础,而低的浆液黏度及接触角在此过程中发挥关键作用[13]。为规避环氧浆料的上述不足,提高病灶修复的可靠性,科研人员对树脂及其固化剂等组分进行了大量优化,如通过嵌段或接枝改变交联网络结构,添加液态橡胶、超支化聚合物、核-壳大分子、无机粒子、热塑性树脂以提升抗冲击强度[14~16],选择合适稀释剂、表面活性剂以降低黏度、提高浸润和渗透性等[17]。对此,为加快研制进程,拓宽应用范畴,笔者梳理了近年来有关环氧浆料增韧、增渗的新成果,分析了当前存在的一些主要问题。

1 环氧灌浆材料增韧增渗途径

环氧灌浆材料多由环氧树脂、固化剂、稀释剂、促进剂等组分构成。其中,树脂和固化剂很大程度上决定了浆液的黏度与性能。通常情形下,二者均较为黏稠且对基材表面浸润性偏低,难以填充结构中的微细裂纹;而环氧分子链上的刚性苯环及交联产生的致密网络使得固结体几乎没有塑性变形能力。据此,研究者们多引入功能助剂使其形成“海-岛”或互穿/半互穿结构,又或改变三维网络的均匀程度或/和拓扑学形貌以提升灌浆料的韧性;努力降

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0233
收稿日期:2022-12-02
通信联系人:林益军,主要从事防腐涂层材料、胶粘剂研究,E-mail:yjl310@163.com

低体系中高分子链间的缠绕、分子间的相互作用，调节表面张力等手段来增强浆料的渗透性。概而言之，环氧灌浆料的增韧、增渗可归纳为物理共混与化学改性2个维度。

2 物理共混

物理共混一般通过调整和改变浆料的配方实现，是工程实践中最常用的方法。由于环氧树脂种类繁多，分子结构存在差异，多种类型的树脂共混能够获得比单一树脂更为优异的性能。例如，往双酚A型环氧中添加双酚F型环氧可以预防低温结晶、降低浆液黏度、提高固结体抗压强度；掺入脂肪族环氧、液体丁腈橡胶、沥青等则能有效改善其柔韧性[18]。另外，为具备很低的黏度，增强亲水性与浸润性，也可加入适量小分子稀释剂或溶剂。Ozgul等[19]就曾发现质量分数仅5%的缩水甘油醚即可使环氧黏度降低52%～72%，顾佳等[20]将双酚F环氧以质量分数30%丁基缩水甘油醚稀释，所得黏度仅50 mPa·s。早在20世纪，以中科院广州化学所为代表的国内科研机构，自主开发了一系列“糠醛-丙酮”为组合稀释剂的环氧浆料，体系黏度低至20 mPa·s以下，加压后可灌入渗透系数为10^{-6}～10^{-8} cm/s的软弱泥层中[21]。由此可见，组分间的简单搭配即可增强环氧浆料的韧性与渗透性。当前用于物理共混的原料主要有小分子稀释剂、增韧聚合物、无机粒子等。

2.1 小分子稀释剂

在浆料中添加小分子稀释剂有望降低黏度、改善渗透性，但若不能参与交联，其所起的增塑作用则可能导致体系强度和耐温性的劣化，因而目前多选用能够参与固化网络构建的活性稀释剂，如缩水甘油醚、“糠醛-丙酮”类。众多文献证实，活性稀释剂除可以降低浆液黏度外，还具备增韧效果。李瑜等[22]考察了经4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）扩链的乙二醇二缩水甘油醚对E-51树脂力学性能的影响。测试表明，当其质量分数分别为30%和40%时，混合黏度仅为纯环氧的6.4%和1.4%，并使得固化物在拉伸强度、弯曲强度基本维持不变的情况下断裂伸长率、弯曲应变分别提升7倍和1倍，这大概率是由于聚氨酯单元的引入促使内部形成了分布均匀的“海-岛”结构，从而显著增强了体系韧性。

类似地，Wen等[23]通过“一步法”将聚丙二醇（PPG）与MDI单体添加到E-51环氧中，并将其与PPG和MDI提前预聚成大分子（PUP）后再内掺的做法（“两步法”）进行了对比。凭借PPG和MDI良好的稀释性，二者以30%的质量分数直接混入浆液后的黏度仅1034 mPa·s，而同等加量下PUP/EP体系却高达43274 mPa·s。当PPG-MDI和PUP的质量分数皆为25%时，改性树脂的断裂伸长率分别约196.6%和50%，其值均高于纯环氧样品（＜20%），说明2种掺合方式都可改善树脂脆性。但相比之下，以小分子量PPG和MDI直接共混较PUP共混黏度更低、增韧效果更明显、耐热更稳定，且配制流程更简便，施工操作期更长。

陆由付等[24]详细探讨了3种低黏度稀释剂对环氧灌浆材料在极端工况下的强度演变规律。分析发现，与空白样相比，稀释剂的引入明显改善了浆液的常温韧性，但也相应损失了其抵御高低温交变循环等环境变化的能力。其中，单环氧基稀释剂（AD-III）和双环氧基稀释剂共混浆料的常温（25 ℃）抗冲强度分别为22.4 kJ/m^{2}和21.2 kJ/m^2，各提升了35.1%和28.3%，而低温（－10 ℃）下此值则相应降至9.2 kJ/m^{2}和9.6 kJ/m^2，各下降31.4%和29.0%。该小组认为活性稀释剂降低了浆料的交联密度，弱化了固化物刚度和耐热性；但其也可以通过拥有较高自由度的链段运动耗散冲击能量，减轻应力集中，进而提高材料韧性。遗憾的是，交联度的不足同时加剧了浆料的低温脆性，使得拉伸及黏结强度、断裂伸长率均出现不同程度的衰退（虽仍符合施工要求）。因此，建议科研人员根据实际需求选取合适官能度的稀释剂，并通过灵活的稀释剂组配合理平衡浆料的整体性能。

此外，丙酮和糠醛也可通过缩聚反应，最终参与交联结构的组建。Zhang等[25]利用多种醛、酮制备的新型环氧浆液，较传统的缩水甘油醚类表现出更为优异的润湿及渗透能力，可在3 s内渗入砼裂纹内部，深度达4 mm。为解决施工过程中的溶剂挥发问题，该课题组进一步合成了可通过Diels-Alder加成融入三维网络的生物质糠基缩水甘油醚和马来酸酐改性聚醚胺，从而使浆液在保持低黏度、高渗透性的同时具备很低的VOC质量分数（＜2%）[26]。

2.2 增韧聚合物

Wang等[27]以50 mesh粒径的废弃轮胎橡胶为填料，全面评价了对环氧浆料的性能影响。作者发现，当其掺量为5%（质量分数）时，环氧分子可均匀且致密地分布于橡胶粒子周围，呈现良好的界面融

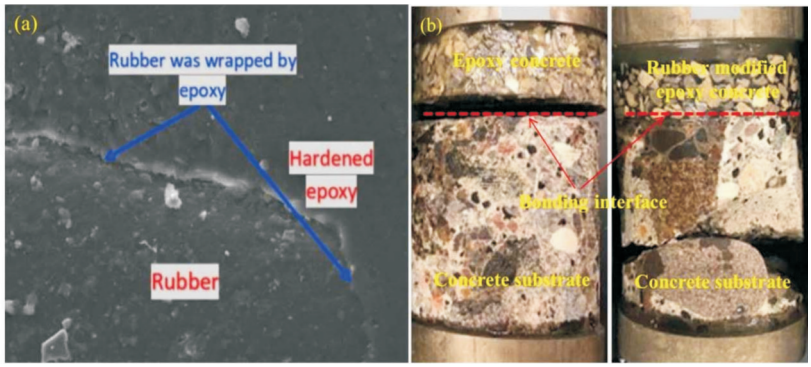


Fig. 1 (a) Interface microstructure of the sawed surface section of solid rubber modified epoxy concrete and (b) observation of different bonding failure patterns[27]

合(Fig.1(a))。得益于橡胶的弹性,经其改性的环氧混凝土获得了较高韧性,在形变发生时可有效分散应力,并能够抑制裂纹扩展,压缩和抗撕裂强度较对照组分别提升9.1%和8.0%。此外,粘接性能也改善明显,如Fig.1(b)所示,未添加橡胶的试块受拉时破坏出现在界面结合处,而改性试块的受损部位则发生在混凝土内部,粘接面完好如初,粘接强度甚至高于试块自身的拉伸强度。不过,橡胶粒子的存在同时也破坏了网络结构的连续性和一致性,使得拉伸强度约有4.7%的降低。随其质量分数增至10%时,拉伸强度降低了23.4%,固结体相对偏软,变形承载力不足,其内部出现了轻微相分离,抗压、抗开裂属性均有小幅劣化。除此之外,5%和10 %不同质量分数下的改性环氧混凝土吸水率和抗冻融稳定,热传导等指标较对照组无明显差异,均满足应用需求。

与如上弹性橡胶相比,近年来兴起的超支化聚合物因其特有的球形立体结构,内部空穴可以缓解外界冲击,对环氧增韧的同时还兼具增容、润湿、降黏、补强等多重效果[11],在化学灌浆行业也颇受关注。

夏强等[28]曾力图以反应型超支化聚酯来改善双酚A/F环氧浆料的脆性。响应面图显示,超支化聚酯较稀释剂或固化剂,对材料拉伸强度和断裂伸长率有着更为显著的影响。在三者合适的配比下,固化物拉伸强度、极限伸长率和弹性变形可分别达到10.5 MPa,45.2%和12.9%。这可能归因于增韧剂与环氧反应后形成网络互穿,增加了树脂的自由体积,在外力作用下分子构象更容易滑动位移,进而强化了体系变形能力。

Yu等[29]合成了3种超支化聚酰亚胺(EHPI-n),环氧端基的数量(n)分别为6,12和24。EHPI-n良好的相容性以及球状拓扑结构带来的链段解缠绕特性,有效降低了双酚A二缩水甘油醚(DGEBA)的黏度,同时优化的交联网络也全面提升了体系综合性能。以EHPI-12为例,质量分数12%下浆料断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、储存模量、临界应变能和临界应力强度因子比纯DGEBA样分别提高144.7%,61.2%,44.2%,197.9%,89.9%,168.4%和72.6%,玻璃化转变温度与β-松弛峰温度则各降低11 ℃和15.5 ℃,可适应高低温交变工况。

2.3 无机粒子

在环氧灌浆料共混领域,无机粒子同样潜力十足,应用得法能够部分或完全取代有机分子。借助特殊的架桥物质(表面活性剂或硅烷偶联剂等)将微纳颗粒与环氧树脂的极性基团接枝后,可以形成相对于水泥、砂浆、黏土等常规粒子更为牢固的界面作用。譬如,硅溶胶可与硅烷偶联剂形成≡Si—O—Si≡连接,从而增强浆料韧性、模量与黏合力[30]。

Su等[7]发现,环氧浆料黏度会随着超细硅粉掺量的增加及静置时间的延长不断加大,但受其粒径的影响甚微。SiO_2粒子可在一定范围内吸收部分能量,抑制应力扩展,提高浆料耐受能力,使其硬化7 d后的综合强度高于C_{50}混凝土。当硅粉的质量分数为33.3%时,固化物收缩率降低了35.6%,压缩强度、剪切强度及弹性模量则分别增长17.9%,60.7%和38.4%。

赵卫全等[31]测评了碳纳米管对环氧浆料的补强效果。实验表明,纳米管少量掺加不会对黏度产生实质影响。1.5%质量分数下浆料强度和韧性改善明显,其压缩强度(94 MPa)、临界应力强度因子(1.1 MPa·$m^{1/2}$)和临界能量释放速率(937 J/m^2)均达

到最大值，较空白样分别提高了104%，182%和26.8%，可用于混凝土与钢构件的接缝处理。不过作者未能深入阐述碳纳米管与浆材间的作用机制。

需要明确的是，无机粒子虽可以凭借自身刚性，在不降低体系模量和耐温性的前提下可改善其韧性，但由于比表面积通常较大，分子间作用力强而不易分散，加之与环氧有机物之间存在类别差异，在溶液中可能存在团聚、沉降问题，用于低黏、高渗灌浆料时尤其应当注意。例如Sing等[32]就曾尝试以石墨烯为填料对环氧浆料增韧，因该二维片材在体系中的分散性较差，固化物弯曲性能虽得到显著提升，但压缩及拉伸强度基本无变化。后续工作者若能实现无机微纳粒子的良好分散与互容，或许有望实现浆料力学属性的全面改观。

3 化学改性

物理共混操作虽简单，改性效果良好，但改性物与环氧分子间或多或少存在界面张力，兼容不佳时甚至可能出现严重相分离。化学改性则可利用环氧基、仲羟基的反应活性，生成嵌段或接枝共聚物，解决多种物质共混潜在的相容性问题。根据改性物相对分子质量差异大致可分为有机小分子与聚合物两大类。

3.1 有机小分子

环氧灌浆材料共价改性常见的有机小分子主要有各种硅烷偶联剂、异氰酸酯单体、有机胺、有机酸等。李款等[33]认为活性增韧剂RTA对E-51环氧浆料的微相结构有着明显影响，断裂伸长率可由起初的7%逐渐增至230%。低掺量（质量分数10%～30%）下，RTA以分散相形式存在于“海-岛”结构中，因其已共聚成为E-51分子中的侧枝，链段运动能力受阻，玻璃化转变（$T_{g,2}$）较微弱，固化物表现出典型脆性；随着掺量加大（质量分数40%～60%），环氧与RTA的分子链数量接近，固化物转变为单一均相，呈现韧性特征。若进一步将掺量增至70%～90%，则环氧相因交联不足，其玻璃化转变（$T_{g,1}$）逐步消失，而归属于RTA的$T_{g,2}$得以加强，固化物显柔性、模量较低、常温下易弯折变形（Fig.2）。

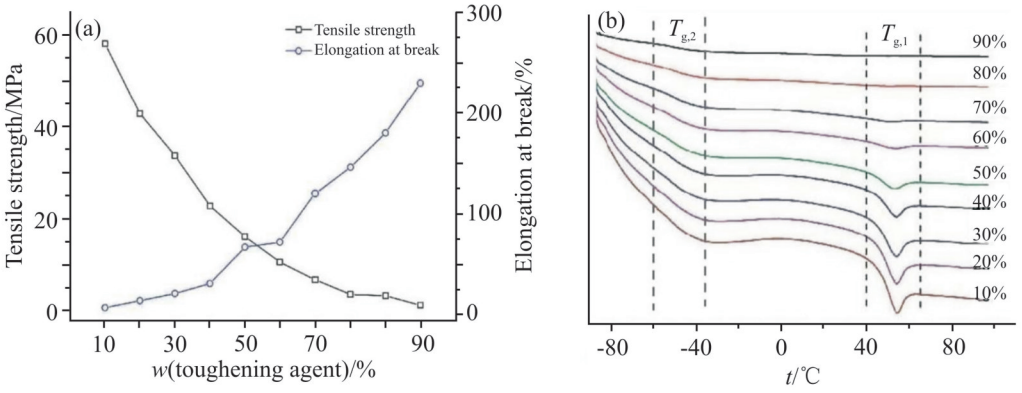


Fig. 2 Effects of toughening agent on the (a) strength and (b) glass transition of E-51 epoxy grouting materials[33]

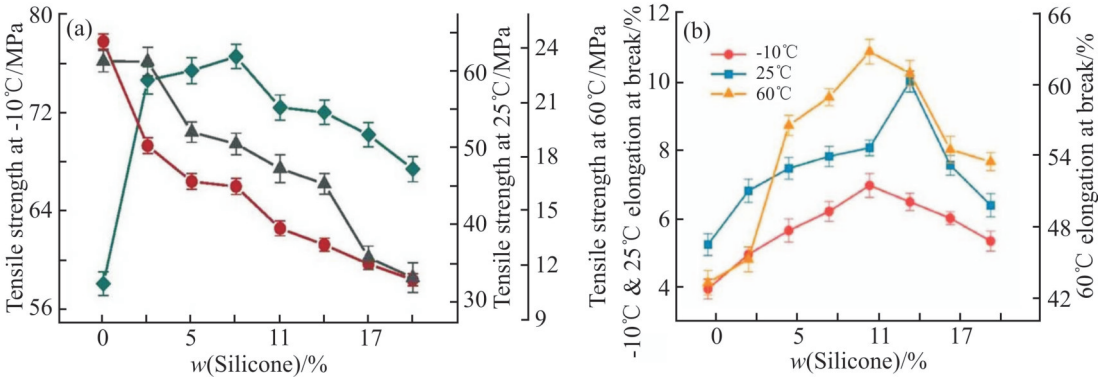


Fig. 3 Effects of silicone content on the (a) tensile strength and (b) elongation at break of modified epoxy grouting materials at different temperatures[34]

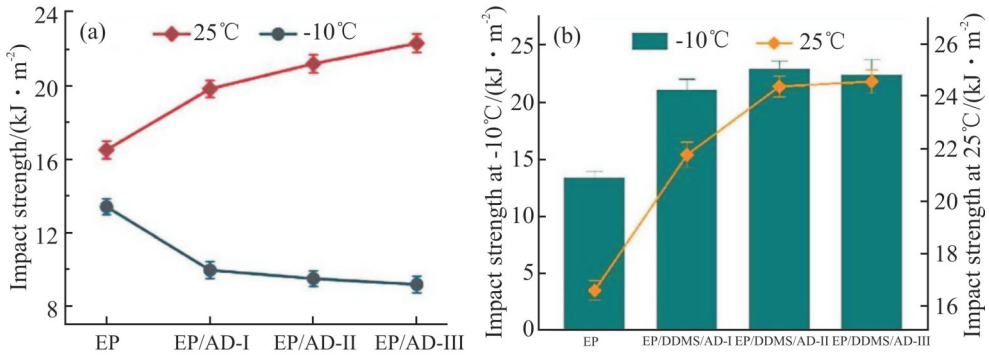


Fig. 4 Impact properties of (a) non-modified [24] and (b) modified [34] epoxy grouting materials

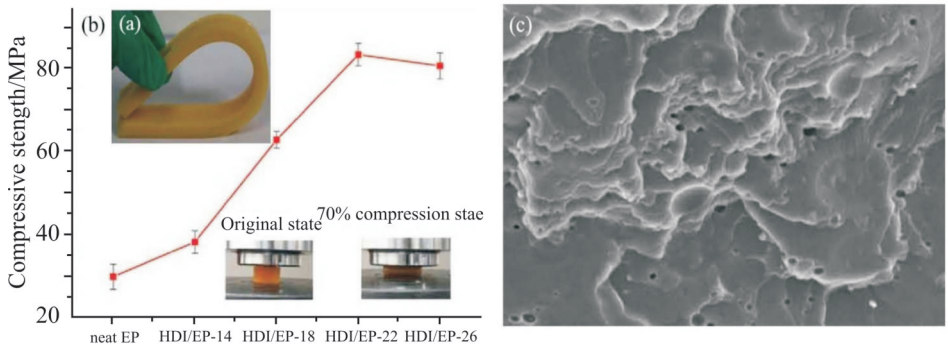


Fig. 5 (a) Bending property, (b) compressive strength and (c) cross-sectional morphology of isocyanate modified epoxy grouting materials[35]

Wang 等[34]以二甲基二甲氧基硅(DDMS)对E-54型环氧改性,所得浆液黏度及表面能随着DDMS含量的提高不断降低,表现出高渗透性,常温常压下5 min内对0.5 mm宽度裂缝的灌注深度超过10 cm,明显优于Tian等[12]的相关报道。DDMS的存在使得交联网络更致密、界面粘接更牢固,链段韧性得以改观,抗温变能力增强,综合性能也远高于陆由付等[24]以稀释剂单纯共混获得的样品。与对照组相比,改性浆料常温(25 ℃)、低温(－10 ℃)抗冲强度分别上升31%～48%和57～71%,经历高温(60 ℃)冲击、温变及冻融循环等一系列考验后,拉伸、粘接等力学性能也仅轻微衰减,且仍优于纯环氧体系。如Fig.3所示,随着DDMS用量的增加,改性浆料在－10 ℃下拉伸强度先增后减,25 ℃与60 ℃下均呈下降趋势,当其质量分数超过2%时,固化物低温抗拉强度明显高于常温和高温,在此3种温度下的断裂伸长率变化则基本一致。更为有趣的是,仅添加稀释剂的浆料在－10 ℃下的抗冲强度较纯EP组至少损失26%(Fig.4(a)),与文献[24]基本一致;而经DDMS改性后,灌浆料在－10 ℃和25 ℃下的抗冲击性皆大为改善(Fig.4(b)),这主要得益于柔性Si—O—Si单元的引入增加了分子链的活动能力,尤其在低温下可有效吸收和耗散冲击应力,进而改善了材料韧性,减轻了稀释剂对耐热稳定性的负面影响。

Zhang 等[35]先以六亚甲基二异氰酸酯对双酚A扩链,随后再与环氧氯丙烷缩合,从而将柔性段嵌入到环氧树脂中。所得灌浆料抗冲击性能较未改性前提升10倍以上,压缩强度增长1.8倍,断裂伸长率高达124%,受外力压缩内部无银纹,并可在数分钟内完全复原。扫描电镜图显示,其冲击断面出现大量梯田状不规则结构,表现出典型的韧性特征(Fig.5)。

总体而言,有机小分子可利用其低初始黏度、高反应活性促进环氧浆料的渗透与界面粘接,增强固结体韧性、强度等,但受分子链长限制,其性能的整体提升空间有限,加之多数有机物存在较高毒性(如异氰酸酯、丙烯酰胺类),工程应用时可能因固化不完全导致小分子单体的迁移和渗出,对水土产生污染。

3.2　有机聚合物

借助有机聚合物来改善环氧灌浆材料的脆性是较常见策略之一。此法容易共同形成高交联度的互穿或半互穿网络（IPN/semi-IPN），在保持或提高其它力学性能的同时还能有效强化树脂韧性[36]。常见改性剂有聚氨酯、木质素、有机硅等。

杨元龙等[37]采用聚醚二元醇、甲苯二异氰酸酯和二羟甲基丙酸对E-51环氧进行修饰，合成了聚氨酯-环氧互穿结构的水性乳液。该乳液可在复合灌浆系统中发挥润滑、降黏及减水效应，一定程度上强化了树脂的柔韧性、高渗透性、耐冲击性和抗压强度，浆料起始黏度仅136 mPa · s，渗透压比达400%，现已在实际工程中得到应用。

陈杨杰等[38]也以含—NCO端基的预聚物对E-51环氧改性，制备了具有一定互穿结构的支化聚氨酯-环氧，其固化物韧性良好，断裂伸长率达140%。进一步地，该团队以聚丙二醇（PPG）、2, 4-甲苯二异氰酸酯三聚体（TDIT）为原料，制得含柔性单元的聚氨酯预聚体（PUP），随后将其接枝到E-44环氧的侧链，并分散至其余过量的E-44分子之间最终形成IPN网络（Fig.6），为开发高性能环氧灌浆料提供了一种简便易行的新途径[39]。对比发现，PUP质量分数为20%时可与基体良好相容，固化物综合性能最佳，拉伸、压缩、冲击强度及断裂伸长率分别达到40.6 MPa，184.8 MPa，76.6 kJ/m^{2}和31.5%，均远高于纯环氧体系。这大体归功于共聚产物中二醇柔性链的引入以及IPN构态的形成，而三聚体中异氰酸酯六元环的刚性也相应提升了承压能力。然而，PUP质量分数不宜过高（≥30%），否则可能因自身均聚诱发宏观两相分离，进而破坏力学强度，此规律与文献[23]高度相似。

Ying等[40]通过叠氮-炔烃点击化学获取了环氧-聚砜半互穿网络。相比于传统的聚硫醚树脂共混增韧，该法可在确保耐热性基本不受影响的同时，极大地降低了体系黏度（仅43 mPa · s），且拥有更佳的断裂韧性（1.9 MPa · m$^{1/2}$ vs. 1.0 MPa · m$^{1/2}$），这多源于独特的原位聚合及semi-IPN形成机制。

Zhang等[41]以改性木质素与环氧氯丙烷反应，调配出多种新型环氧灌浆料。检测证实，经过去甲基化、酚化处理后，木质素的反应活性、相容性提升，所得改性环氧在糠醛-丙酮溶剂中可良好分散与混溶，即便较大量（质量分数16%）添加也不会引起浆液黏度的大幅增长以及操作时间的急剧缩短，完全满足《混凝土裂缝用环氧树脂灌浆材料（JC/T 1041-2007）》行标要求。不过，由于木质素分子结构的差异性，固化阶段容易与基体产生局部分相，因而相较纯E-51环氧，部分性能存在不同程度的衰减。但值得提倡的是，可再生的木质素经济环保，在环氧树脂合成过程中能够替代有致癌/致畸危害的双酚A，因此若用于制备生物基化学灌浆材料或许拥有良好潜力。依循此环保理念，Tao等[42]利用原儿茶酸合成出一系列相对于传统双酚A型环氧而言有着更高强度、韧性及耐热能力的环氧三聚体（Epoxy vitrimers PaE-ns，Fig.7），其兼具热固和热塑双重特性。Mi等[43]则以农副产品制备出环氧化魔芋粉（EKFP），并将其作为石油基环氧的绿色活性稀释剂。对比发现，EKFP可降低体系内应力、增加自由

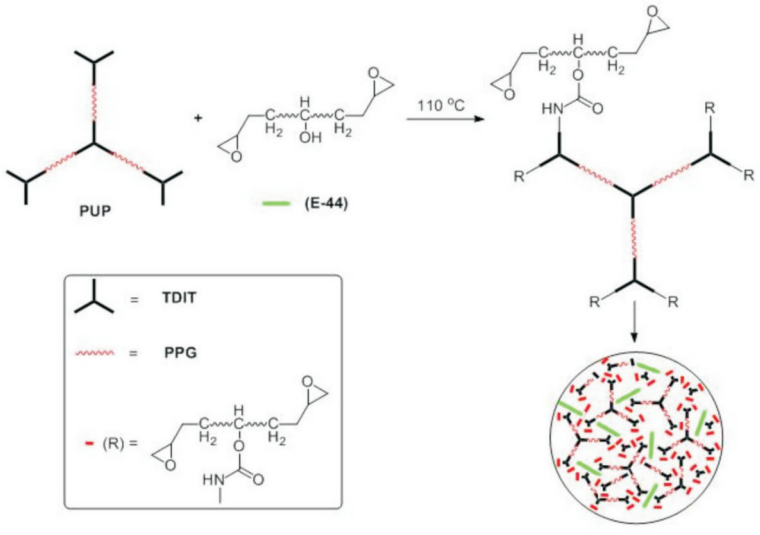


Fig. 6 Interpenetrating network of the polyurethane modified epoxy resin[39]

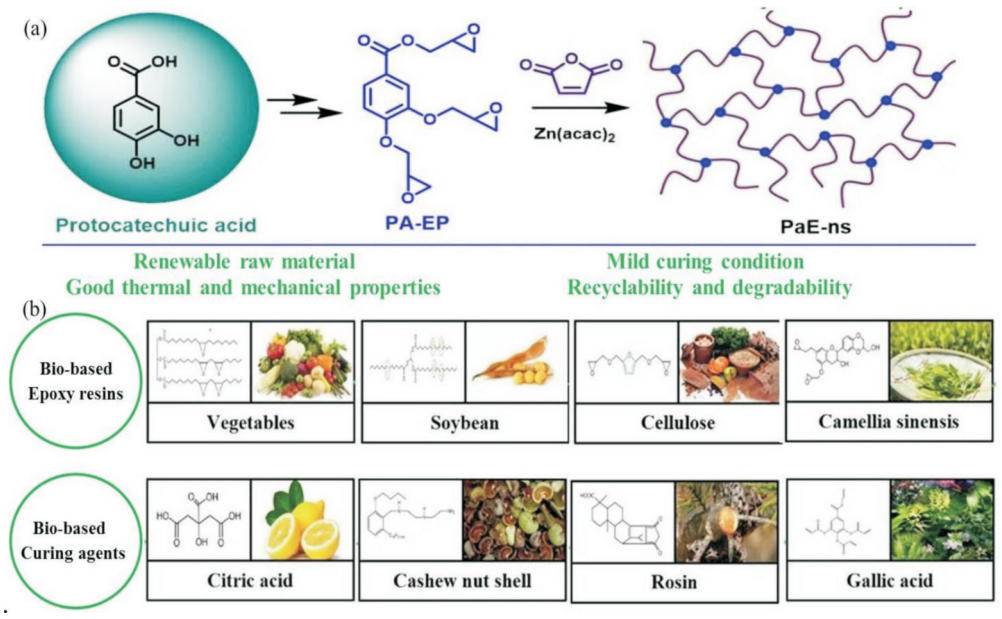


Fig. 7 Synthesis of (a) PaE-ns derived from protocatechuic acid[42] and (b) other bio-based epoxy resins & curing agents[16]

体积、改善韧性和强度。当掺量为20%(质量分数)时,固化物拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、冲击强度、断裂韧性和断裂能分别提升了61.2%,29.7%,24.5%,119.3%,83.3%和159.1%。

由上可知,通过选择合适链长和基团构成的有机聚合物对环氧进行修饰,能够实现二者性能的优势互补,获得高渗、低黏、刚柔相济的化灌材料。但经其改性后,链段迁移受阻,较容易出现体积收缩,导致与作业面的粘接能力下降;若分子结构差异过大或用量过高时,聚合物改性剂与原环氧基体间仍有可能出现宏观相分离,从而损失材料强度,因此选择合适的改性剂,以及调控原料间的配比就显得甚为重要。此外,在实际工程应用中浆料往往需经历多种改性,方能取得优异的综合性能。以长江科学院开发的CW510高强、高渗透性灌浆液为例,其采用了长脂肪链改性的低黏度环氧,同时引入柔性聚氨酯构建互穿网络,辅以环保活性稀释剂及固化剂,并优选可增强液料渗透性的反应型表面活性剂,从而较好地解决了复杂不良地质体和深层微细裂纹引发的坝基渗漏问题,当前已在我国众多重点水利水电工程中成功应用[44]。

4　结语

因其不俗的性能表现,环氧灌浆材料在大坝、地铁、隧道、涵洞等基础设施建设中应用前景广泛。固结体中高交联网络的形成为其提供了良好的力学强度与模量,但也由此带来了脆性过大、抗疲劳性差、对裂纹敏感等诸多问题。为强化韧性,历年来科研工作者们摸索出各种改性手段,在取得一定成效的同时也存在不少缺陷。添加弹性橡胶、热塑性聚合物等柔性单元可使体系出现“海”与“岛”的微观两相结构,明显提升其抗开裂、抗冲击能力,但若“岛”成分过量则会牺牲拉伸强度、弹性模量、热及界面稳定性等,需根据实际工程需求合理调控柔性链段比例。无机粒子可以借助自身刚性,在不降低体系模量和耐温性的同时增加韧性,但微/纳米尺度下较高的比表面积和强分子间作用力又使其难以分散,加之有机-无机间的属性差异,在低黏度环氧浆液中可能诱发团聚和沉降。深入研究无机粒子与树脂间的表/界面作用,选择适宜的偶联剂和/或分散剂,是充分发挥无机粒子在浆料中性能的有效方法。而通过特定反应,在环氧分子中链接预聚物等柔性片段,原位聚合引入超支化大分子或韧性小分子单体,调控三维网络的拓扑学结构,使之产生自增韧效应或许也是值得尝试的可靠途径。

其次,为获得低黏度,混入小分子稀释剂是最简便、高效的办法之一,但其或多或少潜在一定毒性和挥发,对环境及施工人员存在伤害,且会降低交联密度和链段长度,在体系中存在的增塑作用还可能弱化网络结构的强度和玻璃化转变温度。发展低毒、高闪点的新型小分子活性稀释剂以及能够

与固化体系兼容的新化学是往后科研的一大方向。而通过添加反应型表面活性剂，以更好地促进浆液的浸润与渗透，亦不失为可取之法。

再者，由于我国对环氧灌浆料的改性研究起步较晚，理论基础尚显薄弱，固化机制、各基团间的协同影响，灌注工艺及过程监测等仍需更系统地探索。不仅如此，水文地质条件差异对浆料性能和价格的要求也千差万别，市面现有的环氧浆料虽可适用于大部分施工场景，但满足低渗型软弱泥层（渗透系数$K \leqslant 10^{-8}$ cm/s）或极微裂隙（缝宽小于1 μm）或某些极端工况（如冷热交替）修复需求的材料仍不多见，这些都将是未来科研的重点。最后，在节能减排、绿色环保的国际大趋势下，开发可再生的生物质环氧树脂、增韧剂、固化剂等对行业发展也有着深远意义。

参考文献：

[1] Yang X H, Zheng K L, Xu L X, *et al*. Properties and applications of a new chemical grouting material[J]. Advances in Civil Engineering, 2020, 2020: 7191354-7191363.

[2] Wang Y X, Liu Q S. Investigation on fundamental properties and chemical characterization of water-soluble epoxy resin modified cement grout[J]. Construction and Building Materials, 2021, 299: 123877-123901.

[3] Myrtja E, Soudier J, Prat E, *et al*. Fatigue deterioration mechanisms of high-strength grout in compression[J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121387-121399.

[4] Yu T, Su H F, Zhang X D. Study on influencing factors of leakage of epoxy resin grouting[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 769: 032061-032069.

[5] Wang Z, Qin W J, Li L, *et al*. Experimental research on variable-amplitude fatigue behavior of cracked mortar after epoxy grouting [J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: 124600-124609.

[6] Abolfazli M, Bazli M, Heydari H, *et al*. Investigating the effects of cement and polymer grouting on the shear behavior of rock joints [J]. Polymers, 2022, 14: 1229-1235.

[7] Su H F, Li R Z, Yang M. An experimental study of modified physical performance test of low-temperature epoxy grouting material for grouting joints with tenon and mortise[J]. Journal of Intelligent Manufacturing, 2021, 32: 667-677.

[8] Lu H F, Yi J L, Liu Q S, *et al*. A self-dissolved grouting reinforcement method for water-rich soft rock roadway[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2022, 81: 256-271.

[9] Vashchuk A, Kobzar Y. Chemical welding of polymer networks[J]. Material Today Chemistry, 2022, 24: 100803-100823.

[10] Wang L, Tian Z H, Ma G W, *et al*. Interlayer bonding improvement of 3D printed concrete with polymer modified mortar: experiments and molecular dynamics studies[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 110: 103571-103583.

[11] Mi X Q, Liang N, Xu H F, *et al*. Toughness and its mechanisms in epoxy resins[J]. Progress in Materials Science, 2022, 130: 100977-101020.

[12] Tian L J, Bu Y H, Liu H J, *et al*. Study on the penetration of strengthening material for deep-water weakly consolidated shallow formation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 210: 109862-109873.

[13] Yu J, Zheng Q, Hou D S, *et al*. Insights on the capillary transport mechanism in the sustainable cement hydrate impregnated with graphene oxide and epoxy composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 106907-106919.

[14] Fu H, Wang C H, Yu G X, *et al*. Design optimization and performance evaluation of the open graded friction course with small particle size aggregate[J]. Advances in Civil Engineering, 2021, 2021: 6668378-6668388.

[15] Santiago D, Serra A. Enhancement of epoxy thermosets with hyperbranched and multiarm star polymers: a review[J]. Polymers, 2022, 14: 2228-2262.

[16] Xiang Q, Xiao F P. Applications of epoxy materials in pavement engineering[J]. Construction and Building Materials, 2020, 235: 117529-117560.

[17] 贾彩霞, 梁禄忠, 王乾, 等. 非活性稀释剂对常温固化环氧树脂性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 59-63.
Jia C X, Liang L Z, Wang Q, *et al*. Effects of the non-reactive diluent on the performance of normal temperature curing epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(1): 59-63.

[18] Liu N, Wang H, Ma B, *et al*. Enhancing cryogenic mechanical properties of epoxy resins toughened by biscitraconimide resin [J]. Composites Science and Technology, 2022, 220: 109252-109265.

[19] Ozgul E O, Ozkul M H. Effects of epoxy, hardener, and diluent

types on the workability of epoxy mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2018, 158: 369-377.

[20] 顾佳, 王建莉. 环保型低黏度柔性环氧树脂灌浆材料的制备及性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2020, 21(2): 50-53.
Gu J, Wang J L. Preparation of environment friendly low viscosity flexible epoxy resin grouting material and study on its performance[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2020, 21(2): 50-53.

[21] 蒋硕忠. 我国化学灌浆技术发展与展望[J]. 长江科学院院报, 2003, 20(5): 25-27.
Jiang S Z. Development and prospect of chemical grouting technique in our country[J]. Journal of the Yangtze River Scientific Research Institute, 2003, 20(5): 25-27.

[22] 李瑜, 邓金飞, 喻世铁, 等. 氨酯键扩链改性的669稀释剂对环氧树脂力学性能影响研究[J]. 高分子通报, 2019(11): 33-39.
Li Y, Deng J F, Yu S Y, *et al*. Study on properties of epoxy resin modified with 669 diluent extended with urethane linkage[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019(11): 33-39.

[23] Wen Y, Liu X D, Liu L. Improving epoxy resin performance using PPG and MDI by one- step modification[J]. Processes, 2022, 10: 929-939.

[24] 陆由付, 王朝辉, 王学成, 等. 桥面现浇混凝土细微裂缝用环氧灌浆材料的环境适应性[J]. 材料导报, 2022, 36(1): 84-90.
Lu Y F, Wang C H, Wang X C, *et al*. Environmental adaptability of epoxy grouting materials for micro cracks in cast- in- place cement concrete for bridge deck[J]. Materials Reports, 2022, 36 (1):84-90.

[25] Zhang G L, Xie Q Y, Ma C F, *et al*. Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 117: 29-34.

[26] Chi J F, Zhang G L, Xie Q Y, *et al*. High performance epoxy coating with cross- linkable solvent via Diels- Alder reaction for anti- corrosion of concrete[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139: 105473-105479.

[27] Wang J Q, Dai Q L, Guo S C, *et al*. Mechanical and durability performance evaluation of crumb rubber- modified epoxy polymer concrete overlays[J]. Construction and Building Materials, 2019, 203: 469-480.

[28] 夏强, 温金保, 唐修生, 等. 响应面法优化高韧性环氧灌浆材料制备及机理分析[J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 171-175.
Xia Q, Wen J B, Tang X S, *et al*. Research progress on epoxy resin toughening[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(2): 171-175.

[29] Yu C L, Xu Z J, Ma X, *et al*. Hyperbranched polymers containing epoxy and imide structure[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 106031-106041.

[30] Sögaard C, Funehag J, Abbas Z. Silica sol as grouting material: a physio-chemical analysis[J]. Nano Convergence, 2018, 5: 6-20.

[31] 赵卫全, 汪文昭, 任增增, 等. 碳纳米管改性环保型环氧灌浆材料研究及应用[J]. 中国建筑防水, 2021(5): 16-20.
Zhao W Q, Wang W Z, Ren Z Z, *et al*. Research and application of carbon nanotube modified environment friendly epoxy grouting material[J]. China Building Waterproofing, 2021(5): 16-20.

[32] Sing L K, Zardasti L, Noor N M, *et al*. Mechanical properties of graphene nanoplatelets- reinforced epoxy grout in repairing damaged pipelines[J]. Materials Science Forum, 2019, 962: 242-248.

[33] 李款, 解建光, 潘友强, 等. 基于活性增韧剂改善冷拌环氧混合料路用性能[J]. 材料导报, 2021, 35(22): 22200-22205.
Li K, Jie J G, Pan Y Q, *et al*. Improving the pavement performance of cold- mix epoxy resin mixture by adding active toughening agent[J]. Materials Reports, 2021, 35(22): 22200-22205.

[34] Wang C H, Fan Z T, Li C H, *et al*. Preparation and engineering properties of low- viscosity epoxy grouting materials modifified with silicone for microcrack repair[J]. Construction and Building Materials, 2021, 290: 123270-123283.

[35] Zhang X F, Lu X L, Qiao L, *et al*. Developing an epoxy resin with high toughness for grouting material via co- polymerization method[J]. e-Polymers, 2019, 19: 489-498.

[36] Farooq U, Teuwen J, Dransfeld C. Toughening of epoxy systems with interpenetrating polymer network(IPN): a review[J]. Polymers, 2020, 12: 1908-1937.

[37] 杨元龙, 陈绪港, 曾娟娟, 等. 水性聚氨酯-环氧互穿网络超细水泥复合灌浆材料的制备及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2018, 45(9): 148-150.
Yang Y L, Chen X G, Zeng J J, *et al*. Preparation and properties of water- based polyurethane- epoxy interpenetration network ultrafine cement grouting materials[J]. New Building Materials, 2018, 45(9): 148-150.

[38] 陈杨杰, 张雄飞. 聚氨酯增韧改性环氧树脂作为混凝土裂缝快

速修补材料的研究[J]. 中外公路, 2019, 39(4): 229-233.
Chen Y J, Zhang X F. Research of polyurethane toughened epoxy resin as rapid repair material for concrete cracks[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2019, 39(4): 229-233.

[39] Zhang X F, Qiao L, Lu X L, *et al*. Preparation and properties of toluene-diisocyanate-trimer-modified epoxy resin[J]. Polymers, 2019, 11: 416-428.

[40] Ying W B, Yang H S, Moon D S, *et al*. Epoxy resins toughened with in situ azide-alkyne polymerized polysulfones[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 45790-45801.

[41] Zhang Y T, Pang H, Wei D D, *et al*. Preparation and characterization of chemical grouting derived from lignin epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2019, 118: 290-305.

[42] Tao Y Q, Fang L X, Dai M L, *et al*. Sustainable alternative for bisphenol A epoxy resin:high-performance and recyclable epoxy vitrimers derived from protocatechuic acid[J]. Polymer Chemistry, 2020, 27: 4500-4506.

[43] Mi X Q, Wei F, Zhong L Y, *et al*. Epoxidation of agricultural byproduct konjac fly powder and utilization in toughening and strengthening epoxy resin[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 146: 112161-112168.

[44] 汪在芹, 廖灵敏, 李珍, 等. CW系化学灌浆材料与技术及其在水库大坝除险加固中的应用[J]. 长江科学院院报, 2021, 38(10):133-139.
Wang Z Q, Liao L M, Li Z, *et al*. CW series chemical grouting materials: technology and application in dam reinforcement[J]. Journal of the Yangtze River Scientific Research Institute, 2021, 38(10):133-139.

Modification of Epoxy Grouting Material in Toughness and Penetration

Kai Pan[1,2], Zhiwei Xi[1], Huiping Lan[3], Yijun Lin[1], Haocheng Zhan[1,4], Lijie Wang[1]
(*1. Power China Zhongnan Engineering Co. Ltd., Changsha 410014, China; 2. College of Materials Science and Engineering, South China University, Guangzhou 510641, China; 3. China Energy Engineering Group Hunan Chemical Engineering Design Institute Co. Ltd., Changsha 410007, China; 4. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China*)

ABSTRACT: Epoxy grouting materials have been widely applied in the leakage prevention and reinforcement for concrete structure in many infrastructure projects. However, the defects such as high brittleness, poor adaptability to environmental disturbance and weak permeability to microcrack limited its further popularization. Herein, recent advances in terms of toughness enhancement and permeability promotion of epoxy grouting materials were summarized. More attentions were paid to the performance improvement and optimization mechanism of materials by physical blending such as diluent, toughened polymer, inorganic particle, and the chemical modification of epoxy resin by organic molecule and polymer. Finally, some potential problems and challenges were discussed as well.

Keywords: epoxy grouting material; modification; toughness enhancement; permeability promotion