http://pmse.scu.edu.cn

高分子基水下灌浆材料的研究进展

彭瑞民[1]，何岫玲[1]，孙 莹[1]，孙岳明[1]，白 银[2]，代云茜[1]
（1. 东南大学 化学化工学院，江苏 南京 211189；2. 南京水利科学研究院材料结构研究所，江苏 南京 210029）

摘要：水下灌浆是水工建筑物修补加固的重要方法。相较于水泥基灌浆材料，高分子基灌浆材料具有黏度低、可灌性好、凝胶固化速率快和弹性好等优势，适用于细小裂缝和活动裂缝的快速修复。然而，目前常用的高分子基灌浆材料用于水下灌浆时，存在力学性能差、黏结强度差、耐久性差和成本高等不足。文中结合常用的高分子基灌浆材料，分析了水下灌浆的难点，并从树脂主剂、固化剂和助剂3个方面归纳了水下灌浆材料的改性策略。最后，指出了水下灌浆材料的未来发展方向是绿色化和自修复功能化，以更好地适应复杂的水下环境。

关键词：水下灌浆；高分子基灌浆材料；力学性能；黏结强度；自修复
中图分类号：TV42 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）07-0153-09

水工建筑物是水利工程的重要组成部分，其安全性和稳定性对于保障人民的正常生产生活和经济社会的发展具有重要意义。相较于地面上的建筑物，在水下服役的水工建筑物由于受到水流冲击和水中离子的侵蚀更容易产生缺陷，影响水工建筑物的安全性和稳定性[1]。水下灌浆技术能够对水工建筑物进行防渗堵漏和加固补强，恢复水工建筑物结构的整体性和功能性[2, 3]，延长其使用寿命。相较于岸上灌浆修复，在水下灌浆修复中，由于灌浆材料对基材表面的浸润性问题和水下环境的复杂性，对水下灌浆材料的综合性能提出了更高的要求。

水下灌浆材料主要包括以下3类：黏土和水泥类无机灌浆材料、化学灌浆材料和有机/无机复合灌浆材料[4]。黏土和水泥类无机灌浆材料具有成本低、早强、结石强度高和抗渗性优良的优点，但是受其本身颗粒尺寸的限制，不适用于细小裂缝的修复，且黏土和水泥类无机灌浆材料柔韧性差，无法对伸缩裂缝和活动裂缝实现有效修复。相较于黏土和水泥类无机灌浆材料，化学灌浆材料具有明显的真溶液特征：黏度低、可灌性好、可灌尺寸不受限制，且可以根据需要调节凝结时间和固化物的力学性能，弥补了黏土和水泥类无机灌浆材料在细小裂缝修复中的空白[5, 6]。作为化学灌浆材料的一个重要分支，高分子基灌浆材料兼备亲水基团和憎水基团，能够浸润水下黏结面而不溶解，凝胶固化速率快，固化物拉伸强度高且具有一定的弹性[7, 8]，适用于水下细小裂缝的快速修复，尤其在处理伸缩裂缝和活动裂缝上具有明显的优势。

然而，目前常用的高分子基灌浆材料用于水下灌浆时，存在着力学性能、黏结强度和耐久性等方面的不足，致使水下灌浆修复效果不甚理想，因此开发可浸润水下黏结面、强度高、耐水解和环保的水下灌浆材料对于水工建筑物的有效修复和水下灌浆技术的发展具有重要意义。本文结合常用的高分子基水下灌浆材料，分析了水下灌浆的难点，从树脂主剂、固化剂和助剂3个方面出发归纳了水下灌浆材料的改性策略，并对水下灌浆材料的发展方向进行了展望，尤其强调了水下灌浆材料的绿色化和自修复功

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0131
收稿日期：2023-07-11
基金项目：国家重点研发计划（2020YFC1511902）
通讯联系人：代云茜，主要从事高分子基灌浆材料的研究，E-mail: daiy@seu.edu.cn

能化的重要意义。

1 高分子基水下灌浆材料

1.1 聚氨酯灌浆材料

聚氨酯灌浆材料是由聚氨酯预聚物与助剂组成的高分子基灌浆材料，在应用于水下灌浆时具有以水止水和弹性止水的双重作用[9, 10]。根据预聚物的结构特征，将聚氨酯灌浆材料分为油溶性聚氨酯灌浆材料和水溶性聚氨酯灌浆材料，油溶性聚氨酯灌浆材料强度较高，常用于水工建筑物的加固补强，但是其弹性差，无法封堵动水[11]；水溶性聚氨酯灌浆材料弹性优异，常用于封堵动水，但是其强度差、耐久性不足。将油溶性聚氨酯灌浆材料和水溶性聚氨酯灌浆材料进行合理复配、优势互补，可以拓宽聚氨酯灌浆材料的应用范围[12]。但是，将聚氨酯灌浆材料用于水下灌浆时，存在着强度低和耐水解性差等缺陷，需要对聚氨酯灌浆材料进行改性以增强其强度和耐水解性，使其更适用于水下灌浆。

1.2 环氧灌浆材料

环氧灌浆材料由低分子量聚合环氧树脂、胺类固化剂和助剂组成[13]。其固化反应机理为：低分子量聚合环氧树脂两端高反应活性的三元环氧基团开环与胺类固化剂发生加聚反应，形成三维交联网状固化物。所得固化物具有良好的力学性能，在混凝土裂缝中可起到防渗堵漏和加固补强的作用[14]。但当环氧灌浆材料用于水下灌浆时，混凝土表面的水膜阻碍了环氧灌浆材料与混凝土表面直接接触，致使水下黏结强度差，并且水下环境还会加速环氧灌浆材料的膨胀、塑化和水解，缩短其使用寿命[15]。通用的改性策略是在环氧灌浆材料中引入强极性亲水基团，强极性亲水基团可以溶于基材表面的水膜，降低环氧灌浆材料与水膜的界面张力，有利于环氧灌浆材料在水膜中的扩散，使环氧灌浆材料浸润基材表面，增强黏结效果。同时需要对环氧灌浆材料进行增韧改性，以增强其力学性能，使环氧灌浆材料更适用于水下灌浆修复。

2 水下灌浆的难点

与干燥基材表面黏结强度高的高分子基灌浆材料在应用于水下灌浆时黏结强度低，无法达到预期的修复效果。导致这一现象的根本原因在于：浆液在干燥基材表面与有水基材表面的浸润效果不同，浆液在水下灌浆时，需要破坏基材表面的水化层才能与基材表面进行直接接触，浸润效果相较于干燥基材表面差，水下灌浆黏结效果差[16, 17]，同时水下的低温环境和水流冲击也会对浆液的固化造成一定影响。本章从表面浸润和水下固化两方面分析水下灌浆的难点，为解决水下灌浆修复效果差的问题提供了理论支撑。

2.1 表面浸润

浆液在干燥基材表面与水下基材表面的浸润行为不同，这是水下灌浆中浆液与基材粘接效果差的最重要的原因，浆液浸润干燥基材表面满足式(1)[18]

$$W_{粘}=\gamma_{GS}-\gamma_{AG}-\gamma_{AS}>0 \quad (1)$$

式中：$W_{粘}$——黏附功；γ_{GS}——基材的表面自由能；γ_{AG}——浆液的表面自由能；γ_{AS}——浆液-基材的界面自由能。

浆液浸润水下基材表面满足式(2)[18]

$$W_{粘}=\gamma_{WS}+\gamma_{AW}-\gamma_{AS}>0 \quad (2)$$

式中：$W_{粘}$——黏附功；γ_{WS}——基材-水的界面自由能；γ_{AW}——浆液-水的界面自由能；γ_{AS}——浆液-基材的界面自由能。

对于高分子基灌浆材料在混凝土表面的浸润行为而言，在干燥情况下，γ_{AG}处于30~50 mN/m，γ_{GS}远大于γ_{AG}，浆液浸润干燥混凝土表面时，浆液与干燥混凝土表面间的相互作用力很小时，就可以实现浆液在干燥混凝土表面的浸润；在水下环境中，γ_{WS}很小，γ_{AW}在30 mN/m左右，需要γ_{AS}值足够小，即浆液与混凝土表面间的相互作用力足够大时，才有可能完全排除混凝土表面的水，实现浆液对水下混凝土表面的浸润，否则浆液与混凝土表面无法直接接触，水下黏结效果差[16]。综上所述，浆液浸润水下混凝土表面比浸润干燥混凝土表面更加困难，如Fig.1所示，所以水下灌浆修复效果更差。

2.2 水下固化

水下环境也会对高分子基灌浆材料的固化过程和固化物的力学性能造成影响。水下环境温度较低，高分子基灌浆材料进行固化反应时释放的热量迅速被周围大量的水耗散，固化反应的温度始终与水下环境的温度保持一致，并不会出现干燥环境中

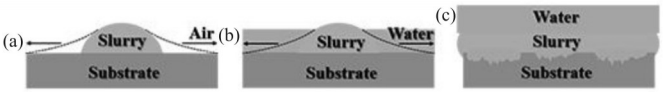


Fig. 1 Schematic diagram of infiltration behavior of grouting material on substrate surface: (a) dry substrate; (b) ideal underwater substrate; (c) actual underwater substrate

浆液进行固化反应时体系温度升高,进一步加快固化反应速率的自催化现象[19],降低了浆液的固化反应速率。此外,在较低的温度下,浆液固化速率较低,致使浆液还未固化就被水消耗流失,造成了灌浆材料浪费和水下灌浆修复效果下降[20, 21]。

3　水下灌浆材料的改性策略

针对常用的高分子基灌浆材料在水下灌浆中遇到的困难,本章从树脂主剂、固化剂和助剂3个方面出发提出了水下灌浆材料的改性策略,如Fig.2所示,旨在增强聚氨酯灌浆材料的力学性能和耐水解性,改善环氧灌浆材料的亲水性、水下黏结强度和柔韧性,使它们更适用于水下灌浆修复工程。

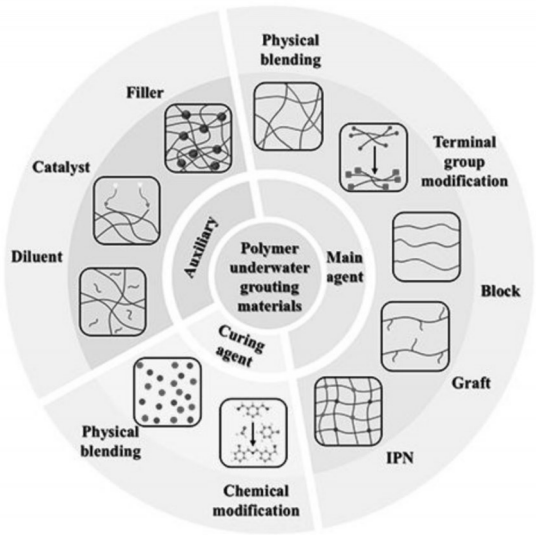


Fig. 2 Schematic diagram of strategies used to modify polymer underwater grouting materials

3.1　树脂主剂

3.1.1　*物理共混*:使用具有相似化学结构的改性剂对高分子基水下灌浆材料进行物理共混改性,有利于提高改性剂与高分子基灌浆材料的相容性,提高固化物的力学性能[22]。Huang等[23]使用水合肼将环氧树脂两端的环氧基团还原为乙烯基,并将其添加到环氧树脂中,固化物的强度和柔韧性均得到较大提高。吴启民[12]则研究了水溶性聚氨酯灌浆材料(LW)和油溶性聚氨酯灌浆材料(HW)比例对固结体力学性能的影响,结果表明,HW对LW起补强作用,提高了固结体的压缩强度和拉伸强度,通过调节LW和HW的比例,能够得到具有不同遇水膨胀率及力学性能的固结体,可以同时满足弹性止水和刚性加固的需要,使其更适用于水下灌浆修复。

3.1.2　*末端基团改性*:将强极性亲水基团引入到环氧树脂中,亲水基团可以溶于基材表面的水化层,有利于环氧灌浆材料在水下基材表面浸润,增强与基材的黏结强度。Yuan等[24]使用不同相对分子质量的聚乙二醇对氢化双酚A环氧树脂进行改性,合成了一系列亲水环氧树脂,通过比较环氧树脂的稳定性和反应性,确定了最佳改性条件。Mahnam等[25]则研究了引入聚乙二醇对环氧树脂亲水性和韧性的影响,发现添加30个单位聚乙二醇时,韧性增加8倍,断裂能增加425%,同时亲水性增加。通过末端基团改性法引入柔性链段和亲水基团可以提高环氧树脂的柔韧性和亲水性,但是需要注意的是引入过多的柔性链段和亲水基团会降低固化物的强度和耐水解性。

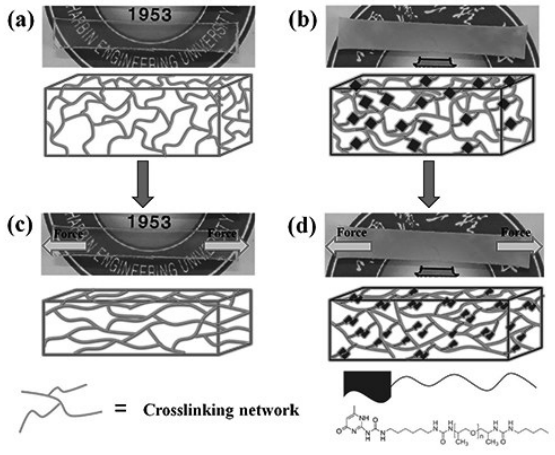


Fig. 3 Mechanism diagram of chemically modified resin toughening: (a) resin before stress; (b) modified resin before stress; (c) resin after stress; (d) modified resin after stress [26]

3.1.3　*接枝共聚改性*:Zhang等[26]将2-脲基-4[1H]-嘧啶(UPy)化合物接枝到环氧树脂的分子链上,构建了

多重氢键，如Fig.3所示，改性环氧树脂的韧性和弹性得到了显著的提高，其断裂伸长率是未改性环氧树脂的5倍，断裂机理由脆性断裂转变为韧性断裂。Chung等[27]将2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚接枝到聚氨酯上，增强了聚氨酯的强度和低温柔韧性。

3.1.4 *嵌段共聚改性*：聚氨酯是由硬段和软段组成的嵌段共聚物，同时兼备强度和柔性[28]，与聚氨酯不同，环氧树脂分子包含大量的苯环和环氧基等刚性结构，缺少软段，表现出很高的内聚力，属于典型的脆性材料，而具备反应活性端基(—COOH，—NH_2，—OH，—SH)的柔韧性材料可以通过化学键合作用与环氧树脂形成嵌段聚合物增韧环氧树脂[29, 30]。Dong等[30]使用端羧基聚丁二烯(CTPB)液态橡胶嵌段改性环氧树脂，发现CTPB的羧基可与环氧树脂的环氧乙烷环发生反应，添加20 phr CTPB改性的环氧树脂具有最佳的力学性能，其冲击强度相较于未改性环氧树脂增加了193%。

3.1.5 *构建互穿聚合物网络结构*：互穿聚合物网络结构(IPN)是指由至少2种聚合物组成，在微观上呈现相互贯穿、相互缠绕的整体网络结构[31, 32]，如Fig.4所示。

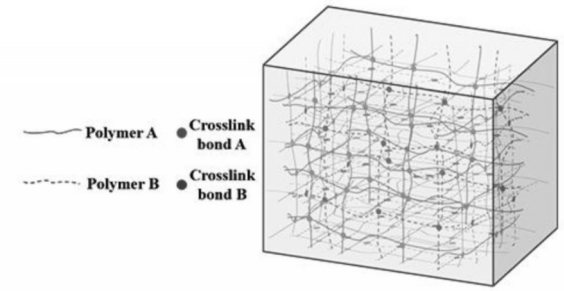


Fig. 4 Schematic diagram of interpenetrating polymer networks

聚氨酯灌浆材料的力学性能差，将强度高的环氧树脂引入到聚氨酯灌浆材料中，构建互穿聚合物网络结构，可以得到强度高、韧性好的新型高分子基灌浆材料，满足水下灌浆修复的需要[33]。Zhang等[31]将聚氨酯预聚物三聚体接枝到环氧树脂的侧链上，构建了互穿聚合物网络结构，制备的新型高分子基灌浆材料兼备强度和韧性，其压缩强度可达184.8 MPa，断裂伸长率为31.5%，且具有优异的耐腐蚀性，弥补了聚氨酯灌浆材料力学性能和耐水解

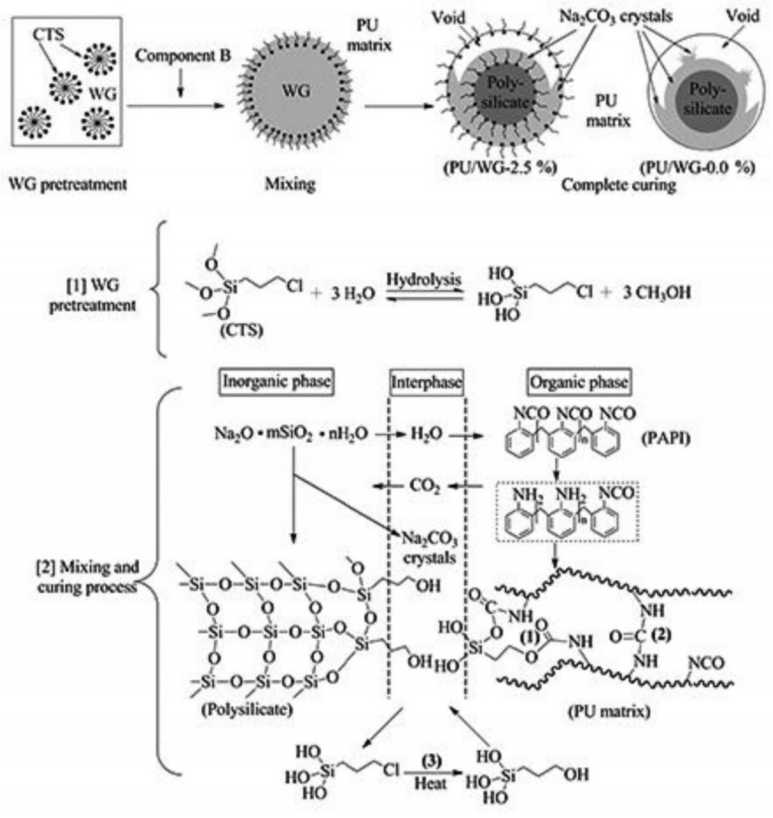


Fig. 5 Schematic of the synthesis of polyurethane (PU)/water glass (WG) grouting materials by introducing 3-chloropropyltrimethoxysilane (CTS) [32]

等方面的不足。

将硅酸钠分子引入到聚氨酯灌浆材料中,构建复合多相多组分的互穿聚合物网络结构,可提高聚氨酯灌浆材料的力学性能。He等[32]选用(3-氯丙基)三甲氧基硅烷偶联剂(CTS)对水玻璃(WG)进行预处理,并将其与聚氨酯(PU)反应,如Fig. 5所示,发现聚氨酯灌浆材料的压缩强度和弯曲强度均得到了不同程度的提高。这一有益效果归因于偶联剂在固化过程中的双重作用:一方面作为表面活性剂,降低两相界面张力,使水玻璃在聚氨酯基体中分布更均匀;另一方面作为交联剂,与聚氨酯发生反应提高其亲水性,使硅酸钠晶体更加紧密地附着在聚氨酯基体中。

3.2　固化剂

3.2.1　*化学改性*:在水下灌浆中温度较低,高分子基灌浆材料的固化反应速率降低,造成灌浆修复效果下降,因此需要对固化剂进行改性,提高其低温固化反应活性。曾娟娟等[34]研究了长链酚、醛和低分子多元胺配比对合成的酚醛胺固化剂性能的影响,结果表明,3种组分的最佳摩尔比为1:1.1:1.1,增加醛的用量,固化剂的反应活性提高。Xu等[35]利用迈克尔加成反应合成了一种新型的自放热固化剂,其反应过程为:4,4-二氨基二苯甲烷(DDM)先与丙烯酸(AA)反应生成丙烯酰胺,随后丙烯酰胺与DDM进行迈克尔加成反应,得到改性芳香胺类固化剂。值得注意的是,DDM和AA反应放出的热量可以给后续的加成和固化反应提供热量,从而加速低温条件下环氧树脂的固化,如Fig. 6所示。

3.2.2　*物理共混*:化学改性可以提高固化剂的低温反应活性,但难以实现固化剂的黏度、反应活性和固化物力学性能的平衡,并且一般涉及多步骤反应,工艺复杂,成本较高。通过将具有不同特性的固化剂进行物理共混,可以较为容易的实现固化剂的黏度、固化速率和固化物力学性能的平衡。Yu等[36]研究了4,4-二氨基二苯甲烷和间苯二甲胺混合固化剂对环氧树脂固化反应的影响,发现与单一固化剂相比,混合固化剂进一步加快了环氧树脂的固化反应,改善了环氧树脂泡沫的性能,且在一定程度上简化了制备工艺。

3.3　助剂

3.3.1　*稀释剂*:高分子基水下灌浆材料的稀释剂主要起两方面的作用:一是降低浆液的黏度;二是提高固化物的韧性[37]。根据是否参与固化反应,稀释剂可以分为活性稀释剂和非活性稀释剂,活性稀释剂含有活性官能团,能够参与固化反应,增长聚合物链长,提高聚合物的交联密度,改善固化物的力学性能[38, 39]。Sinha等[38]研究了活性稀释剂(聚乙二醇)和非活性稀释剂(甲苯)对环氧树脂力学性能的影响,

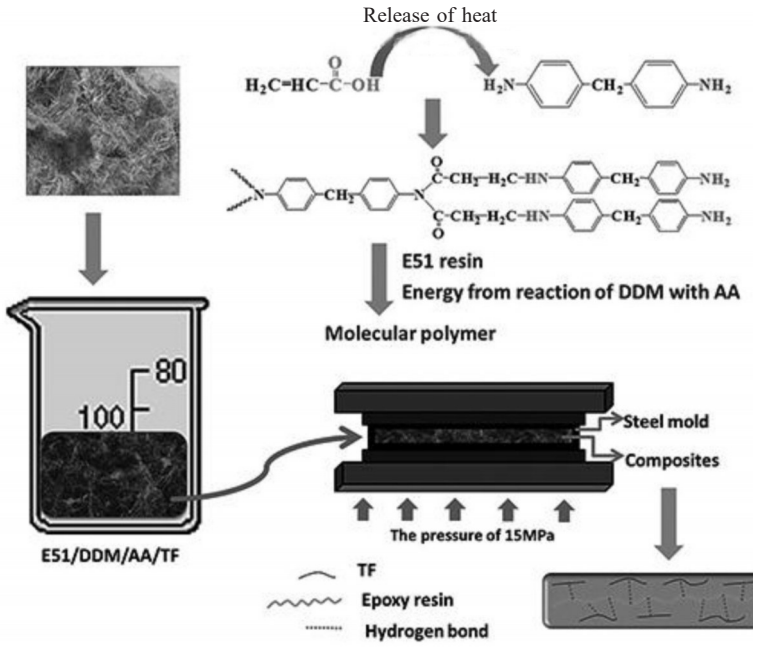


Fig. 6　Synthesis mechanism diagram of self-exothermic curing agent [35]

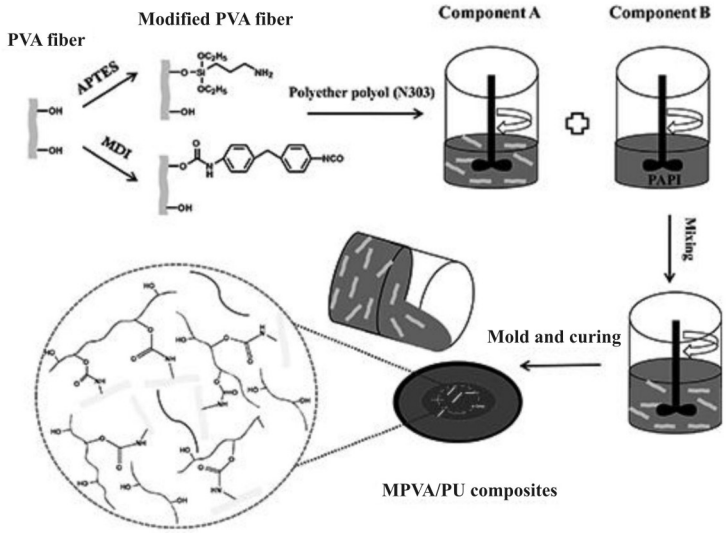


Fig. 7 Schematic illustration of the preparation of the modified polyvinyl alcohol fiber (MPVA)/polyurethane (PU) grouting materials [43]

发现添加10%的聚乙二醇可显著提高环氧树脂的拉伸强度(~12%)、硬度(~14%)和断裂韧性(~24%),与此相反,添加甲苯作为稀释剂的环氧树脂的力学性能明显下降。Wang等[39]发现使用二官能度和三官能度的活性稀释剂都能起到增韧环氧灌浆材料的效果,使用二官能度活性稀释剂制备的环氧灌浆材料具有较高的断裂伸长率,而使用三官能度活性稀释剂制备的环氧灌浆材料则具有较高的冲击强度,原因在于:相较于二官能度活性稀释剂,三官能度活性稀释剂进一步增强了环氧树脂的分子间作用力,提高了环氧树脂的交联密度,使其冲击强度提高的同时韧性降低。需要注意的是,添加过多的稀释剂会使灌浆材料的固化时间过长,甚至无法固化,造成灌浆修复效果下降。

3.3.2 催化剂:在水下灌浆的过程中,较低的温度和水流冲击都会降低高分子基灌浆材料的固化反应速率,致使灌浆材料在固化过程中大量流失,而催化剂能够加快灌浆材料的固化反应速率,缩短凝胶固化时间,减少灌浆材料的损失,改善水下灌浆修复效果[40, 41]。Zhang等[40]研究了催化剂对聚氨酯/水玻璃复合灌浆材料的凝胶固化时间和力学性能的影响,发现以0.1%二甲基苄胺和0.1%二月桂酸二丁基锡为复合催化剂时,灌浆材料具有高的流动性、较短的固化时间以及较高的压缩强度。但是传统的胺类催化剂和锡类催化剂毒性大,对人体和生态环境具有较大的危害,为此研究人员致力于开发无毒环保的催化剂。El等[41]使用无毒的铋催化剂合成软质聚氨酯泡沫(PUF),发现合成的聚氨酯泡沫具有良好的细胞结构,相较于锡类催化剂合成的聚氨酯泡沫,铋催化剂合成的聚氨酯泡沫表现出更加优异的力学强度。同样需要注意的是,催化剂虽然可以加快灌浆材料的固化反应速率,但是添加过多的催化剂会降低灌浆材料的力学性能,危害生态环境。

3.3.3 填料:高分子基水下灌浆材料中的填料组分可以调节浆液的黏度、破坏基材表面的水化层、改善固化物的力学性能和提高固化物的耐水解性,常用的填料有纤维和纳米材料等。

纤维具有高长径比、高稳定性和优异的力学性能等特性,在高分子基灌浆材料中可充当骨架,分散应力和载荷,提高灌浆材料的力学性能[42]。然而纤维与高分子聚合物基体的相容性较差,使得复合灌浆材料的性能难以达到预期的效果,通用的一种策略是对纤维的表面进行改性,以提高纤维在聚合物基体中的分散性和界面相容性。Cao等[43]使用硅烷偶联剂(APTES)对聚乙烯醇纤维(PVA)的表面进行化学改性,并将其作为填料添加到聚氨酯灌浆材料中,得到了分散性良好和界面结合优良的纤维/聚氨酯复合灌浆材料,如Fig.7所示,纤维与聚合物基体之间优异的界面结合限制了聚氨酯链段的移动和断裂,使得复合灌浆材料的力学性能和热稳定性均有

所提高。

纳米材料具有高比表面积和丰富的表面官能团,在增强高分子基灌浆材料的耐磨性、减少固化收缩率和改善力学性能等方面展现出独特的优势[44, 45]。Dias等[44]以滑石粉为填料,采用原位聚合法制备了聚氨酯纳米复合材料,发现滑石粉与聚氨酯基体之间形成了氢键,滑石粉在聚氨酯基体中具有良好的分散性,相较于纯聚氨酯,聚氨酯纳米复合材料的断裂强度增加了1倍。同样需要注意的是,填料的掺量不宜过多,否则容易团聚,阻碍高分子链段的运动,致使灌浆材料的强度和韧性下降[46]。

4 结束语

近年来,研究人员致力于高分子基水下灌浆材料的研究与开发,并通过各种物理方法和化学方法对高分子基灌浆材料进行改性优化,在水工建筑物修复中取得了优异的修复效果,但是灌浆材料的浸润性、强度、韧性和耐久性有待进一步的提高和优化。

此外,绿色化学灌浆概念的提出对于高分子基水下灌浆材料的环保性提出了更高的要求,围绕绿色化学灌浆的设计理念,目前也有一些研究利用固体废物作为填料,实现了变废为宝和降低成本。同时,对生物基原料的探索与开发也引起了研究人员的广泛关注,这种可再生资源的利用不仅能缓解石油资源短缺的压力,而且其本身固有的阻燃和疏水等特性能够赋予灌浆材料新性能,拓宽灌浆材料的适用范围。

最后,水下灌浆技术与材料科学、工程技术、环保学、地质学和计算机技术等学科交叉融合,将进一步推动水下灌浆技术的发展。特别是自修复技术的发展对于自修复高分子基水下灌浆材料的开发有着重要的指导和借鉴意义,自修复技术通常包括2种典型的实施方法:一种是借助预埋愈合剂实现自修复;另一种是利用材料分子间或分子内可逆相互作用实现自修复。将自修复技术应用于高分子基灌浆材料中,赋予高分子基灌浆材料动态响应自修复功能,能够进一步提高灌浆材料的耐久性和稳定性,增强灌浆材料对水下等复杂恶劣环境的适用性。

参考文献:

[1] Kobayashi M, Takahashi K, Kawabata Y. Physicochemical properties of the portland cement-based mortar exposed to deep seafloor conditions at a depth of 1680 m[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 142: 106335.

[2] Hao M M, Wang F M, Li X L, *et al*. Numerical and experimental studies of diffusion law of grouting with expansible polymer[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30: 04017290.

[3] Guo C C, Sun B, Hu D P, *et al*. A field experimental study on the diffusion behavior of expanding polymer grouting material in soil [J]. Soil Mechanics and Foundation Engineering, 2019, 56: 171-177.

[4] Pascual-Munoz P, Indacoechea-Vega I, Zamora-Barraza D, *et al*. Experimental analysis of enhanced cement- sand- based geothermal grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2018, 185: 481-488.

[5] Spagnoli G. A review of soil improvement with non-conventional grouts[J]. International Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 15: 273-287.

[6] Wang T T, Huang P, Li Y Q, *et al.* Epoxy nanocomposites significantly toughened by both poly(sulfone) and graphene oxide [J]. Composites Communications, 2019, 14: 55-60.

[7] Sui W H, Liu J Y, Hu W, *et al.* Experimental investigation on sealing efficiency of chemical grouting in rock fracture with flowing water[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2015, 50: 239-249.

[8] Xing H G, Yang X G, Dang Y H, *et al.* Experimental study of epoxy resin repairing of cracks in fractured rocks[J]. Polymers & Polymer Composites, 2014, 22: 459-466.

[9] Liu X F, Wang J G, Huang K, *et al.* Experimental study on dynamic water grouting of modified water-soluble polyurethane [J]. Ksce Journal of Civil Engineering, 2019, 23: 3897-3906.

[10] Wang J, Gao S, Zhang C, *et al*. Preparation and performance of water- active polyurethane grouting material in engineering: a review[J]. Polymers, 2022, 14: 5099.

[11] 秦道川. 油溶性聚氨酯灌浆材料的研究综述[J]. 中国建筑防水, 2018(17): 1-5.
Qi D C. Research summary of oil soluble polyurethane grouting material[J]. China Building Waterproofing, 2018(17): 1-5.

[12] 吴启民. 水溶性聚氨酯灌浆材料的应用详解[J]. 大坝与安全, 2017, 103(5): 68-71.
Wu Q M. A detailed explanation of the application of water-

soluble polyurethane grouting materials[J]. Dam & Safety, 2017, 103(5): 68-71.

[13] Su Z H, Wang Z Q, Zhang D, *et al*. Study on rheological behavior and surface properties of epoxy resin chemical grouting material considering time variation[J]. Materials, 2019, 12: 3277.

[14] Fang Y F, Ma B A, Wei K, *et al.* Performance of single-component epoxy resin for crack repair of asphalt pavement[J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: 124625.

[15] Fang Y F, Ma B, Wei K, *et al.* Effect of humid and thermal environments on the performance of an epoxy resin pavement filling joint material[J]. Construction and Building Materials, 2022, 357: 129158.

[16] Fan H L, Gong J P. Bioinspired underwater adhesives[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2102983.

[17] Ma X T, Zhou X, Ding J J, *et al*. Hydrogels for underwater adhesion: adhesion mechanism, design strategies and applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 11823-11853.

[18] 潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(一)[J]. 粘接, 2003, 24(2): 40-45.
Pan H M, Huang S J. Surface and interface action and bonding mechanism (1)[J]. Adhesion, 2003, 24(2): 40-45.

[19] Liu S, Li X D, Ge M C, *et al.* Curing kinetics of methylene diphenyl diisocyanate- based polyurethane elastomers[J]. Polymers, 2022, 14: 3525.

[20] Li H, Yang H, Li X. Investigation on the working performance of a non-dispersible grouting material for the crack repairment of underwater structures[J]. Construction and Building Materials, 2023, 407: 133558.

[21] Li Z C, Huang F, Yang Y Y, *et al.* Improving the anti-washout property of acrylate grouting material by bentonite: its characterization, improving mechanism, and practical application [J]. Polymers, 2023, 15: 3865.

[22] Xia M, Yang H L, Ling J, *et al*. The mechanical behaviors of epoxy- terminated hyperbranched polyester (E- HBP) as toughener in different epoxy resins[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2018, 1: 310-319.

[23] Huang J R, Nie X A. A simple and novel method to design flexible and transparent epoxy resin with tunable mechanical properties[J]. Polymer International, 2016, 65: 835-840.

[24] Yuan X M, Zhu B, Cai X, *et al*. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites through a waterborne epoxy resin sizing agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 44757.

[25] Mahnam N, Beheshty M H, Barmar M, *et al*. Modification of dicyandiamide- cured epoxy resin with different molecular weights of polyethylene glycol and its effect on epoxy/glass prepreg characteristics[J]. High Performance Polymers, 2013, 25: 705-713.

[26] Zhang P, Kan L, Zhang X Y, *et al*. Supramolecularly toughened and elastic epoxy resins by grafting 2-ureido-4 1H -pyrimidone moieties on the side chain[J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 126-133.

[27] Chung Y C, Kim J Y, Park J E, *et al.* Hydrophilic modification of a polyurethane surface using grafted 2,4,6- tris (dimethylaminomethyl) phenol[J]. Fibers and Polymers, 2021, 22: 904-915.

[28] Li X R, Li J, Wang J Y, *et al.* Recent applications and developments of polyurethane materials in pavement engineering [J]. Construction and Building Materials, 2021, 304: 124639.

[29] 李瑜, 邓金飞, 孙昭宜, 等. 端氨基聚硫橡胶增韧改性环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 100-104.
Li Y, Deng J F, Sun Z Y, *et al.* Epoxy resin toughened by amino-terminated polysulfide rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6): 100-104

[30] Dong L N, Zhou W Y, Sui X Z, *et al.* Thermal, mechanical, and dielectric properties of epoxy resin modified using carboxyl-terminated polybutadiene liquid rubber[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2017, 49: 281-297.

[31] 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.

[32] He Z L, Li Q F, Wang J W, *et al.* Effect of silane treatment on the mechanical properties of polyurethane/water glass grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2016, 116: 110-120.

[33] Kausar A. Interpenetrating polymer network and nanocomposite IPN of polyurethane/epoxy: a review on fundamentals and advancements[J]. Polymer- Plastics Technology and Materials, 2019, 58: 691-706.

[34] 曾娟娟, 杨元龙. 柔韧性环氧树脂堵漏材料固化剂的研制[J]. 中国建筑防水, 2017, 376(20): 1-5.
Zeng J J, Yang Y L. Study on flexible curing agent of epoxy resin leakage stopping material[J]. China Building Waterproofing, 2017, 376(20): 1-5.

[35] Xu Y L, Dayo A Q, Wang J, *et al*. Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in- situ generated curing agent[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 203: 293-301.

[36] Yu S Z, Li X D, Zou M S, *et al.* Effect of the aromatic amine curing agent structure on properties of epoxy resin- based syntactic foams[J]. ACS Omega, 2020, 5: 23268-23275.

[37] Rad N G, Karami Z, Zohuriaan-Mehr M J, *et al*. Linseed oil-based reactive diluents preparation to improve tetra-functional epoxy resin properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30: 2361-2369.

[38] Sinha A, Khan N I, Das S, *et al.* Effect of reactive and non-reactive diluents on thermal and mechanical properties of epoxy resin[J]. High Performance Polymers, 2018, 30: 1159-1168.

[39] Wang W Z, Zhao W Q, Zhang J J, *et al*. Epoxy-based grouting materials with super-low viscosities and improved toughness[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 121104.

[40] Zhang Q, Hu X M, Wu M Y, *et al*. Effects of different catalysts on the structure and properties of polyurethane/water glass grouting materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46460.

[41] El Khezraji S, Thakur S, Raihane M, *et al.* Use of novel non-toxic bismuth catalyst for the preparation of flexible polyurethane foam[J]. Polymers, 2021, 13: 4460.

[42] Seo H, Kim D H. Development of reinforcement grout materials based on blast furnace slag according to the content of reinforcement fiber[J]. Advances in Civil Engineering, 2021, 2021: 6612857.

[43] Cao M, Wang C Y, Xia R, *et al.* Preparation and performance of the modified high-strength/high-modulus polyvinyl alcohol fiber/polyurethane grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2018, 168: 482-489.

[44] Dias G, Prado M, Le Roux C, *et al*. Synthetic talc as catalyst and filler for waterborne polyurethane-based nanocomposite synthesis [J]. Polymer Bulletin, 2020, 77: 975-987.

[45] Sahu M, Raichur A M. Toughening of high performance tetrafunctional epoxy with poly(allyl amine) grafted graphene oxide[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 168: 15-24.

[46] 苏高申, 罗跃, 李凡, 等. 水下固化弹性密封胶/纳米SiO_2复合材料的研制及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(6): 171-178.

Su G S, Luo Y, Li F, *et al*. Preparation and properties of underwater curing elastomeric sealant/SiO_2 nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(6): 171-178.

Progress on Research of Polymer Underwater Grouting Materials

Ruimin Peng[1], Xiuling He[1], Ying Sun[1], Yueming Sun[1], Yin Bai[2], Yunqian Dai[1]

(*1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. Materials and Structural Engineering Department, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China*)

ABSTRACT: Underwater grouting is a crucial method for repairing and strengthening hydraulic structures. Compared to cement grouting materials, polymer grouting materials offer advantages such as low viscosity, outstanding irrigability, expeditious solidification rate and excellent elasticity. Therefore, they have obvious advantages in the quick and effective repair of narrow cracks and active cracks. However, the common polymer grouting materials used for underwater grouting show inadequacies which contain poor mechanical properties, low adhesive strength, poor durability and high cost. Herein, the difficulties of underwater grouting were analyzed combining polymer grouting materials and modification strategies of underwater grouting materials were summarized from three aspects: resin main agent, curing agent and auxiliary agent. Finally, the future development directions of underwater grouting materials were discussed, which pointed out that the future underwater grouting materials should be green and self-healing functionalization to better adapt to the complex underwater environment.

Keywords: underwater grouting; polymer grouting materials; mechanical properties; adhesive strength; self-healing