DOI: 10.12164/j.issn.1003-8965.2023.02.016

混凝土裂缝修补用改性环氧树脂灌浆材料的抗冻融性能研究

Study on freeze-thaw resistance of modified epoxy resin grouting material for concrete cracks repairing

兰富才[1]，叶姣凤[2*]
（1.甘肃交通职业技术学院，甘肃 兰州 730070；2.兰州交通大学 材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730070）
LAN Fucai[1], YE Jiaofeng[2]*
(1. Gansu Vocational and Technical College of Communications, Lanzhou 730070;
2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

摘要：以改性环氧树脂为主剂，糠醛/丙酮为增韧剂，改性脂肪胺/脂肪胺为复合固化剂，制备了一种高性能混凝土修补用改性环氧树脂灌浆材料，并对其抗冻融性能进行研究。结果表明，当增韧剂和固化剂用量保持不变时，随着冻融循环次数的增加，修补材料的抗压强度呈现先增后降的趋势。同时，找出了最优性能配比的灌浆材料，探究其基本性能，并测试其修补能力，该灌浆材料显示出良好的抗冻融和修补性能。

关键词：环氧树脂；灌浆材料；抗冻融；复合固化剂；修补性能

Abstract: A high performance modified epoxy resin grouting material for concrete is prepared using modified epoxy resin as base agent, furfural/acetone as toughening agent, and modified fatty amine/fatty amine as curing agent. And the freeze-thaw resistance of the repair material is investigated. The results show that the compressive strength of the repair material increase first and then decrease with the increase of freeze-thaw cycles, when the contents of the toughening agent and curing agent remain constant. Meanwhile, the optimal ratio of grouting repair material is found, and its basic and repair performance are investigated, indicating that the repair material possesses good freeze-thaw resistance and repair performance.

Key words: epoxy resin; grouting material; freeze-thaw resistance; compound curing agent; repair performance
中图分类号：TB324 **文献标志码：**A **文章编号：**1003-8965(2023)02-0058-06

0 前言

环氧树脂灌浆材料凭借优良的粘接性能、力学性能、耐化学腐蚀性能和方便的施工，被广泛应用于混凝土的裂缝灌浆修补[1-2]。国内的环氧灌浆材料普遍采用了糠醛和丙酮稀释体系，而这种大分子产物赋予了环氧-糠醛-丙酮类灌浆材料可常温固化、小的收缩性、高的渗透性、强的粘结力、优异的力学性能和受水影响小等优点[4-5]。

然而，在各种混凝土结构工程中，常因为冻融循环和气候条件变化而产生各种较大的裂缝[6-9]，普通的糠醛-丙酮-环氧灌浆材料难以满足这类应用要求，且这类修补材料在经历冻融循环后，有关增韧剂和固化剂等对其特性影响规律的研究还鲜见报道，高分子灌浆材料在寒旱地区工程中的应用尚缺乏试验数据和理论依据。因此，本研究采用改性环氧树脂为主剂，糠醛/丙酮为增韧剂，改性脂肪胺/脂肪胺为复合固化剂，制备了一种高性能混凝土裂缝修补用环氧树脂灌浆材料，利用室内冻融循环试验，考察在冻融循环作用下增韧剂和固化剂用量对该灌浆材料特性的影响规律，并探究性能最优配比的灌浆材料的修补性能，旨在为修补材料的进一步优化设计和在寒旱地区应用提供参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

改性环氧树脂，自制；改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂，自制；糠醛，分析纯，天津市光复精细化工研究所；丙酮，市售。

1.2 修补材料试样的制备

在室温条件下，将0～12phr糠醛/丙酮与100phr改性环氧树脂搅拌混合均匀，再向其中加入计量好的改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂，搅拌30min后，浇筑成标准试样及抗冻融性能测试试样，室温下养护1周后进行测试。

1.3 性能分析与测试

黏度采用NDJ-1旋转黏度计参照GB/T 2794-2013《胶黏剂黏度的测定》进行测定。抗压强度参照GB/T 2567-2008《树脂浇铸体性能试验方法》和JCT 1041-2007《混凝土裂缝用环氧树脂灌浆材料》，采用济南试验机厂YE-30液压试验机进行测试。抗冻融试验是将修补材料试样置于水中在-20℃下冷冻12h，再于50℃下化冰4h，最后于50℃烘箱6h，以此为一个循环，分别测试经过10、20和30次冻融循环后试样的抗压强度和质量增加率，以衡量修补材料

第一作者：兰富才(1985.11-)，讲师，主要从事道路桥梁工程技术研究。
通讯作者：叶姣凤(1986.3-)，硕士，讲师，主要从事自修复高分子材料研究。

的抗冻融性能。

2 结果与讨论

2.1 冻融循环对修补材料抗压强度的影响

2.1.1 糠醛/丙酮用量的影响

从图1可以看出，当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和糠醛/丙酮用量一定时，随着冻融循环次数的增加，试样的抗压强度先增加后减小，在第20次循环时出现最大值。这是因为在整个冻融循环过程中，试样中的糠醛/丙酮及改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和环氧树脂之间的固化反应逐渐完全，固化程度提高，从而在0~20次循环范围内，试样的抗压强度逐渐提高。但是当循环次数达到30次时，由于糠醛/丙酮间的自聚合和缩聚反应形成较多不溶不熔的脆性物质，降低了在固化物中的均匀分散程度，从而导致抗压强度降低。

而当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和冻融循环次数一定时，随着糠醛/丙酮用量的增加，在0/0~8/8phr时，糠醛和丙酮间的反应会形成体形网状的呋喃树脂网络。当糠醛/丙酮用量较少时，该网络形成量较少，但仍具有一定韧性。当用量达到8/8phr时，网络结构数量多，形成了体形结构，从而提高试样的抗压强度。而当用量超过8/8phr时，反应不完全，网络结构分散性变差，形成不连续的小颗粒状物质，降低了试样的抗压强度。

2.1.2 改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量的影响

根据图2，当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和糠醛/丙酮用量保持不变时，试样的抗压强度随着冻融循环次数的增加呈现先增加后减少的趋势。当糠醛/丙酮用量和冻融循环次数一定时，试样的抗压强度随着改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量的增加呈现先增加后减少的趋势。结果表明，当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量为20/30phr时，试样的抗压强度最高，抗冻融性能最好。其原因是当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和糠醛/丙酮用量一定时，在整个冻融循环过程中，试样中的糠醛/丙酮及改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和环氧树脂间的固化反应逐渐完全，固化程度提高，从而在0~20次循环范围内，抗压强度逐渐提高。但是当循环次数达到30次时，糠醛/丙酮间的自聚合和缩聚反应形成较多不溶不熔的脆性物质，降低了在固化物中的均匀分散程度，从而使得抗压强度降低。

当糠醛/丙酮用量和冻融循环次数一定，在改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量增加时，韧性长链分子聚酰胺的用量减小，固化物韧性也相应减小，使得所形成的网络结构渐渐达到较好的分布，固化物强度逐渐提高。但是，如果加入量过多，固化物脆性增大，会降低试样的抗压强度。

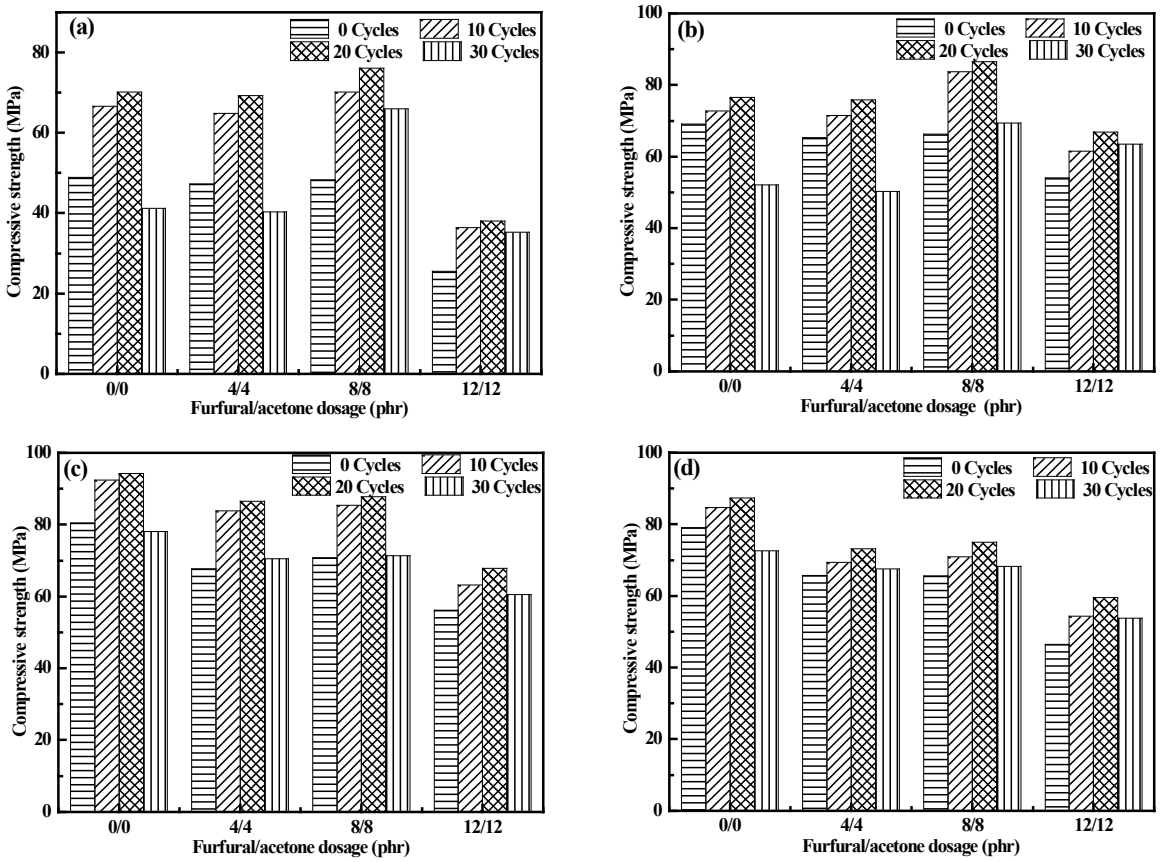

图1 糠醛/丙酮用量对修补材料冻融循环前后抗压强度的影响，改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量分别为(a)10/40phr; (b)15/35phr; (c)20/30phr; (d)25/25phr

Fig.1 Effect of furfural/acetone dosage on compressive strength of repair material before and after freeze–thaw cycle, wherein the dosage of modified fatty amine/fatty amine compound curing agent is (a)10/40phr, (b)15/35phr, (c)20/30phr, (d)25/25phr

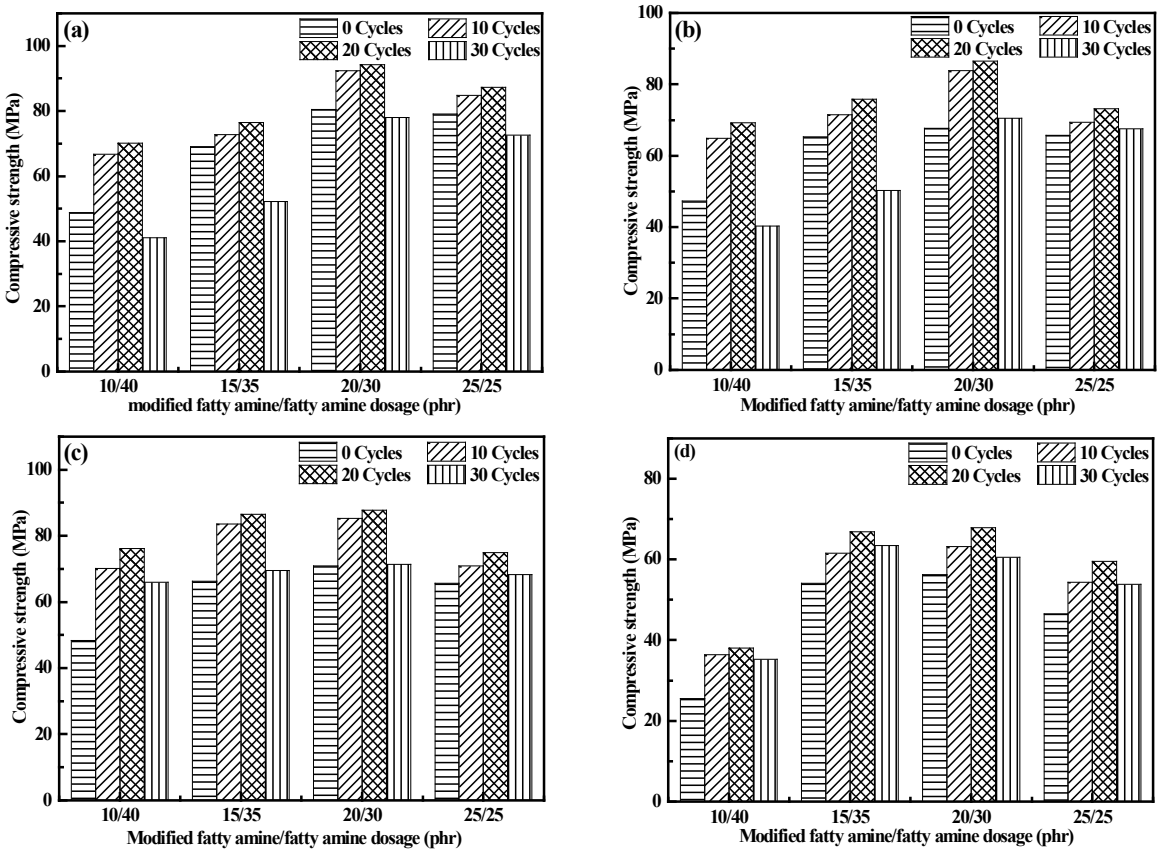

图2　改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量对修补材料冻融循环前后抗压强度的影响，糠醛/丙酮用量分别为(a)0/0phr; (b)4/4phr; (c)8/8phr; (d)12/12phr

Fig.2　Effect of modified fatty amine/fatty amine compound curing agent dosage on compressive strength of repair material before and after freeze–thaw cycle, wherein the dosage of furfural/acetone compound curing agent is (a)0/0phr, (b)4/4phr, (c)8/8phr, (d)12/12phr

2.2　冻融循环对修补材料耐水性的影响

2.2.1　糠醛/丙酮用量的影响

由图3可以发现，在改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和糠醛/丙酮用量一定时，随着冻融循环次数的增加，试样的质量减小率逐渐增大，但是增加幅度很小。当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和冻融循环次数一定时，随着糠醛/丙酮用量的增大，试样的质量减小率呈现先增大后减小的趋势，当糠醛/丙酮用量超过8/8phr时，质量变化率增大，可见糠醛/丙酮用量为8/8phr时的试样耐水性最好。但试样的质量减小率都在1.0wt.%以下，足以证明试样的耐水性较好。这是因为在改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和糠醛/丙酮用量一定时，在整个冻融循环过程中，试样中的糠醛/丙酮及改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和环氧树脂之间的固化反应逐渐完全，固化程度提高。但是，糠醛和丙酮之间的自聚合和缩聚反应形成较多不溶不熔网络结构产物，使得在固化物中的均匀分散程度降低，因此随着冻融循环次数的增加，修补材料的质量减小率会增大，但增幅不大。

当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和冻融循环次数一定时，随着糠醛/丙酮用量的增加，糠醛、丙酮和环氧树脂之间的反应形成了体形网状呋喃树脂网络结构。在糠醛/丙酮用量较少时，该网络形成量少，在整个环氧树脂修补材料体系中的分散程度很差，材料的整体性能不好，耐水性随之变差。由图3可以看出，当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和糠醛/丙酮用量一定时，随着冻融循环次数的增加，试样的质量减小率增大，但增加幅度很小。当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和冻融循环次数一定时，随着糠醛/丙酮用量的增大，试样的质量减小率在糠醛/丙酮用量为0/0~8/8phr范围内呈现先增大后减小的趋势，当糠醛/丙酮用量超过8/8phr时，质量变化率增大，可见糠醛/丙酮用量为8/8phr时的试样耐水性最好。但试样的质量减小率都在1.0wt.%以下，足以证明试样的耐水性较好。

2.2.2　改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量的影响

从图4可以看出，在糠醛/丙酮用量和冻融循环次数固定的情况下，随着改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量的增加，试样的质量减小率在改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量为15/35~25/25phr的范围内先增大后减小，而当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量超过20/30phr时，质量减小率增大。当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和糠醛/丙酮用量一定时，随着冻融循环次数的增加，试样的质量减小率会增大，但增加幅度不大。试样的质量减小率都在1.0wt.%以下，说明试样的耐水性较好。其原因是当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量和糠醛/丙酮用量一定时，在整个冻融循环过程中，试样中的糠醛/丙酮及改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂和环氧树脂之间的固化反应逐渐完全，固化程度提高，

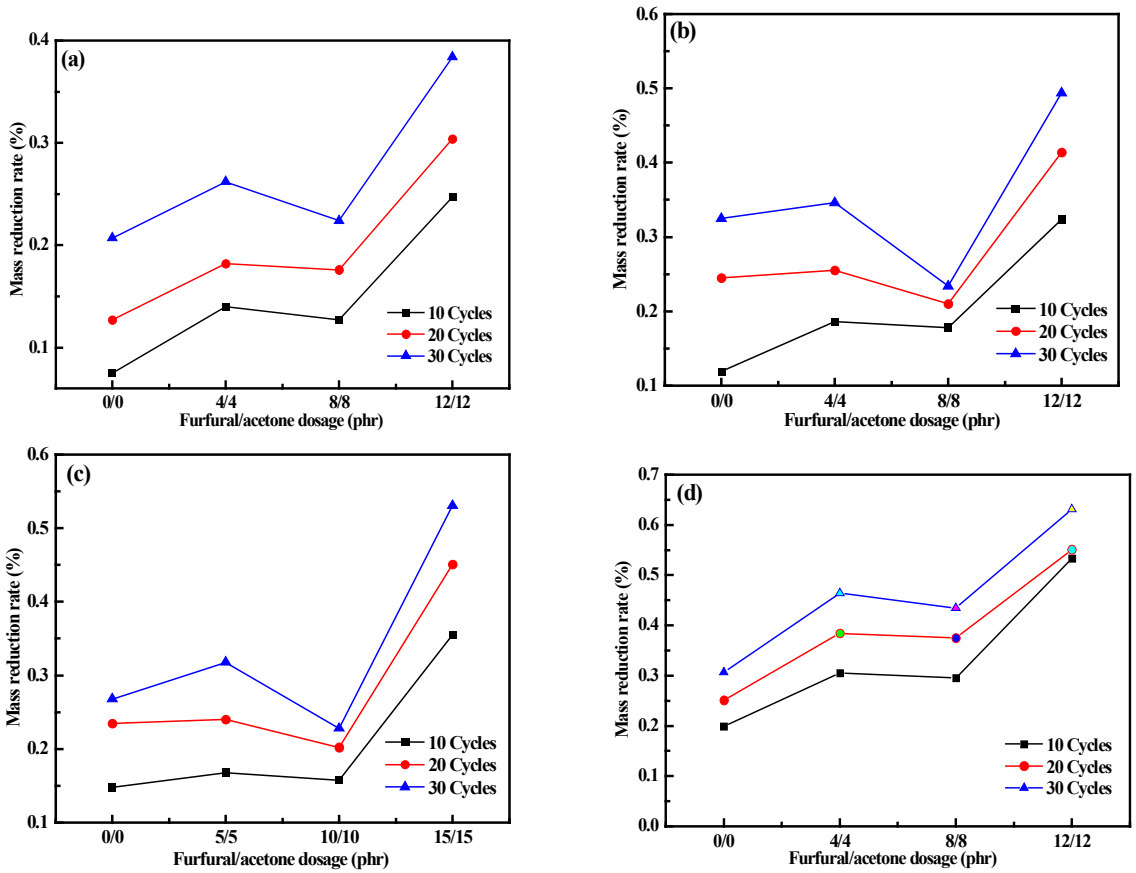

图3 糠醛/丙酮用量对耐水性的影响，改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量分别为(a)10/40phr; (b)15/35phr; (c)20/30phr; (d)25/25phr

Fig.3 Effect of furfural/acetone dosage on water resistance, wherein the dosage of modified fatty amine/fatty amine compound curing agent is (a)10/40phr, (b)15/35phr, (c)20/30phr, (d)25/25phr

然而由于糠醛和丙酮之间的自聚合和缩聚反应形成较多的不溶不熔网络结构产物，使得在固化物中的均匀分散程度降低，因此随着冻融循环次数的增加，试样的质量减小率会增大，但增加幅度不大。

当糠醛/丙酮用量和冻融循环次数一定时，随着改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量增加，韧性长链分子聚酰胺用量减小，固化物韧性也相应减小，使得所形成的网络结构逐渐达到较好的分布，固化物性能得以提高。但是，当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量较小时，环氧树脂修补材料固化不完全，糠醛/丙酮和环氧树脂之间形成的网络结构性能和分散变差，材料内部结构的整体性和耐水性变差。

当改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量达到一定程度(20/30phr)时，环氧树脂修补材料的固化速度和固化均匀程度变得更好。此时，糠醛、丙酮和环氧树脂之间形成的网络结构分布更均匀，材料内部结构的整体性得到改善，从而提高了环氧树脂修补材料的耐水性，降低了试样的质量减小率。如果改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂的比例继续增大，环氧树脂修补材料的固化速度仍会增加，但固化均匀程度相反会变差。此外，糠醛、丙酮和环氧树脂之间形成的网络结构的分布均匀程度也会变差，从而降低修补材料固化物的耐水性，并增大试样的质量减小率。

综上，当改性环氧树脂用量为100phr，糠醛/丙酮用量为8/8phr，改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量为20/30phr时，灌浆材料综合性能最优。本研究后续均采用此配比。

2.3 性能最优配比灌浆材料的基本性能

表1为采用100phr改性环氧树脂用量、8/8phr糠醛/丙酮和20/30phr改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂所制备的环氧树脂灌浆材料的基本性能。由表1可以看出，其基本性能满足JCT 1041–2007的要求。

表1 性能最优配比灌浆材料的基本性能

Tab.1 Basic properties of grouting material with optimal ratio

项目		测试结果
浆液密度 /(g/cm^3)		1.14
初始黏度 /(mPa·s)		115
可操作时间 /min		150
抗渗压力 /MPa		> 1.65
渗透压力比 /%		> 400
抗压强度 /MPa		74.76
拉伸剪切强度 /MPa		14.25
拉伸强度 /MPa		62.89
粘接强度 /MPa	干粘接 /MPa	6.8
	湿粘接	3.1

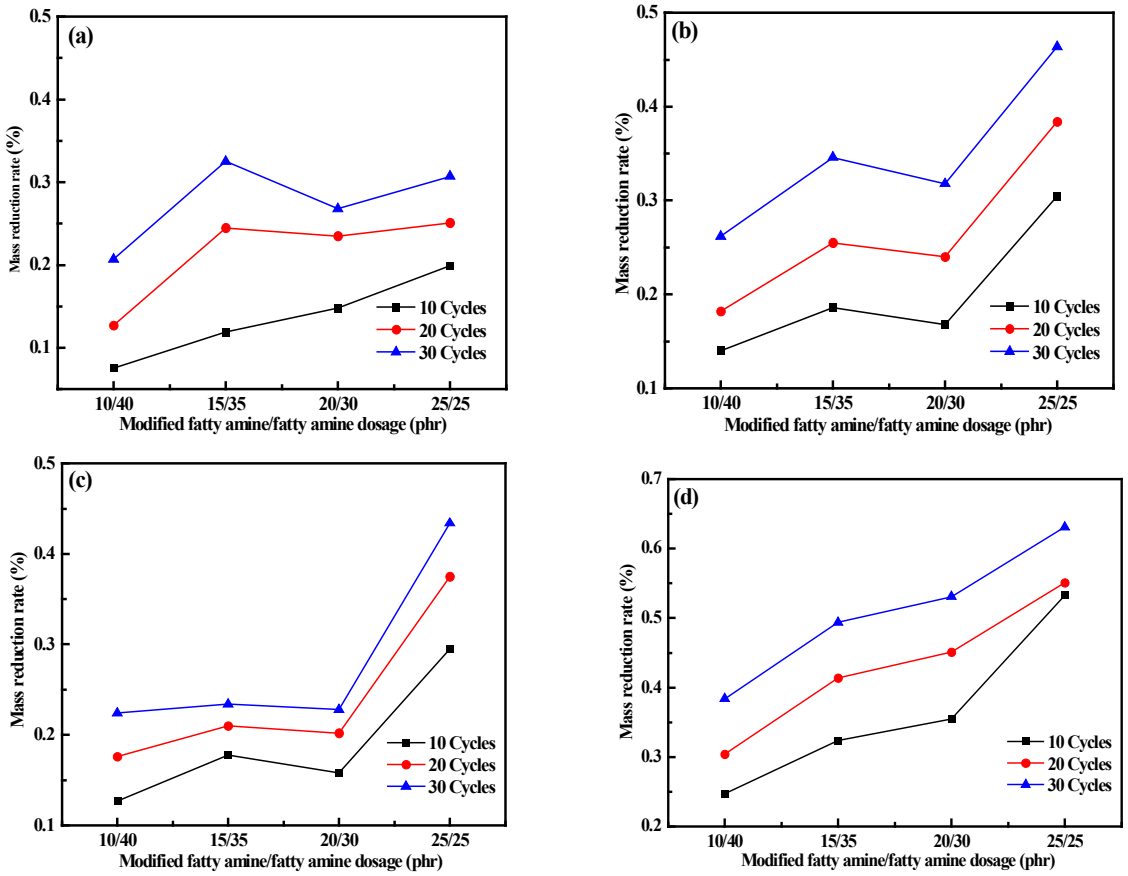

图4　改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂用量对耐水性的影响，糠醛/丙酮用量分别为(a)0/0phr; (b)4/4phr; (c)8/8phr; (d)12/12phr

Fig.4　Effect of modified fatty amine/fatty amine compound curing agent dosage on water resistance, wherein the dosage of furfural/acetone compound curing agent is (a)0/0phr, (b)4/4phr, (c)8/8phr, (d)12/12phr

2.4　性能最优配比灌浆材料的裂缝修补性能

本研究考察了最优配比灌浆材料对混凝土裂缝的修补性能。首先对混凝土标准抗压强度试件进行抗劈裂测试制造裂纹，然后采用最优配比灌浆材料对劈裂后试件进行灌浆修补，再进行规定龄期养护并测试抗压强度。见图5。

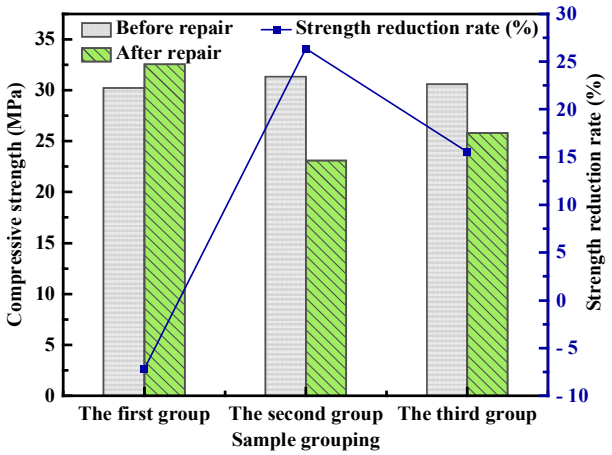

图5　混凝土试块修补前后的抗压强度变化图

Fig.5　Compressive strength variation of concrete test block before and after repair

图5显示，修补后的试验结果较理想。第1组试块修补后的抗压强度高于修补前，其断裂面是新的混凝土面，而非粘接面；第2组和第3组试块修补后的抗压强度虽未超过修补前的抗压强度，但其断裂面不再是粘接面，而是新的混凝土面。此外，所修补的混凝土试块在其修补前后抗压强度的损失率较小，表明该修补材料具有良好的修补性能。

2.5　FT-IR分析

图6展示了糠醛/丙酮增韧改性环氧树脂在固化前后

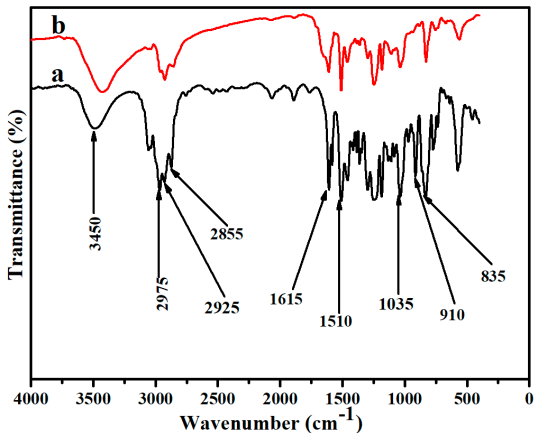

图6　固化前(a)后(b)的FT-IR光谱图

Fig.6　FT-IR spectra of furfural/acetone modified epoxy resin before (a) and after (b) curing

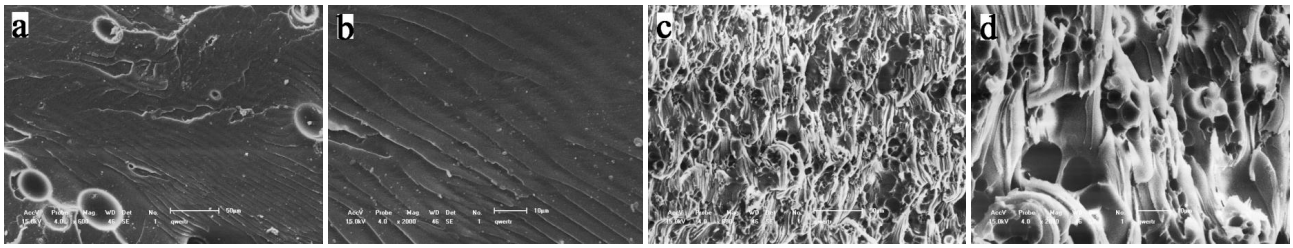

图7 改性环氧树脂灌浆材料被(8/8phr)糠醛/丙酮增韧前(a, b)和后(c, d)的SEM照片((a, c)×600; (b, d)×2000)

Fig.7 SEM photos ((a, c)×600, (b, d)×2000) of the modified epoxy resin grouting material before (a, b) and after being toughened by (8/8phr) furfural/acetone (c, d)

的FT-IR光谱图。图6(a)是增韧改性环氧树脂固化前的FT-IR光谱，其中，3450cm^{-1}处的吸收峰是羟基的伸缩振动峰，而2925cm^{-1}和2855cm^{-1}处的吸收峰是甲基和亚甲基的伸缩振动峰，此外，835cm^{-1}、1510cm^{-1}和1615cm^{-1}处的强峰是苯环上C=C和C—C键的伸缩振动，即苯环的特征吸收峰，而1035cm^{-1}处的吸收峰表示脂肪族碳氧键(C—O—C)的伸缩振动峰[10]。值得注意的是，在910cm^{-1}处出现了明显的吸收峰，该吸收峰是环氧基的特征吸收峰[11]。对比图6(a)和(b)，糠醛/丙酮增韧改性环氧树脂固化剂固化后，该特征吸收峰消失，这表明环氧树脂的环氧基被氨基开环，增韧改性环氧树脂完全固化，从而使得增韧改性环氧树脂具有较好的综合性能。

2.6 SEM分析

为研究糠醛/丙酮对环氧树脂灌浆材料性能的影响，使用扫描电子显微镜(SEM)观察被8/8phr糠醛/丙酮改性前后的环氧树脂灌浆材料的微观形貌。如图7所示。

图7(a)和(b)显示了未被糠醛/丙酮增韧的改性环氧树脂灌浆材料的SEM照片，其断裂表面较平滑，裂纹扩展方向基本一致，呈现明显的河流状形貌。但河流状形貌边缘出现了部分朝向不一致、类似“韧窝”状的凹坑结构，这可能是因为改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂的长链结构增强了未被糠醛/丙酮增韧的改性环氧树脂的韧性。因此，改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂固化的环氧树脂有较好的韧性。

相比之下，采用8/8phr糠醛/丙酮改性的环氧树脂灌浆材料的断口形貌不再呈现取向基本一致的河流状形貌，而是呈现致密、凹凸不平的结构，裂纹扩展方向分散，且断口表面出现大量大小均一、分布均匀的“韧窝”状凹坑结构。此外，在增韧后的改性环氧树脂灌浆材料基体中，形成了大量均匀分散的直径约1~5μm的小孔洞结构，如图7(c)和(d)所示。其使得环氧树脂灌浆材料在受到外力作用时发生变形，并诱发周围的基体结构发生局部剪切变形，从而吸收更多的能量，阻碍了裂纹的扩展。因此，糠醛/丙酮增韧改性环氧树脂灌浆材料获得了优异的综合性能。

3 结论

本研究使用改性环氧树脂为基体，改性脂肪胺/脂肪胺复合固化剂为固化剂，糠醛/丙酮为增韧改性剂，制备了改性环氧树脂灌浆材料，并进行抗压、抗冻融和耐水性能测试。结果表明，在改性脂肪胺/脂肪胺用量为20/30phr，糠醛/丙酮用量为8/8phr条件下，灌浆材料经冻融循环30次后仍有较高的抗压强度和良好的耐水性，表明该材料具有良好的抗冻融性能。但在经历30次冻融循环后，灌浆材料的耐水性仍低于1.0wt.%。利用FT-IR和SEM对固化前后增韧改性环氧树脂灌浆材料的化学结构和断面形貌进行分析，证实了该灌浆材料的结构和具备良好综合性能的机理。

参考文献

[1]王冬,方绪顺,石明建,等. 混凝土裂缝用环氧树脂灌浆材料的研究[J]. 新型建筑材料,2015,42(07):69-72.

[2]魏涛,汪在芹,韩炜,等. 环氧树脂灌浆材料的种类及其在工程中的应用[J]. 长江科学院院报,2009,26(07):69-72.

[3]邱建华,谢永江,李化建,等. 环氧树脂灌浆材料的制备及其性能研究[J]. 新型建筑材料,2010(10):62-65.

[4]祝烨然,卢安琪. 新型灌浆材料的研制与应用[J]. 新型建筑材料,2006(6):8-10.

[5]杨果,潘勤彦,潘皖江,等. 柔性胺改性剂对环氧树脂力学性能的影响[J]. 材料工程,2006(5):16-19.

[6]熊治文,廖小平,徐兵魁,等. 青藏铁路多年冻土边坡与斜坡路基研究综述[J]. 铁道学报,2010,32(4):102-107.

[7]叶姣凤,冯利邦,张粉芹,等. 混凝土修补用环氧树脂的抗冻融性能研究[J]. 非金属矿,2011,34(04):38-40.

[8]SIMONSEN E, JANOO V C, ISACSSON U. Resilient properties of unbound road materialsduring seasonal frost conditions[J]. Journal of cold regions engineering, 2002,16(1):28-50.

[9]邓安,于永堂. 冻融循环对轻质填料抗压强度的影响[J]. 建筑材料学报,2009,12(4):448-452.

[10]杨南如. 水热合成β-C_2S的研究进展[J]. 建筑材料学报,2011,14(2):145-154.

[11]FENG L B, ZHAO H W, HE X, et al. Synthesis and self-healing behavior of thermoreversible epoxy resins modified with nitrile butadiene rubber[J]. Polymer engineering and science, 2019,59(8):1603-1610.