

有机胶黏剂-水泥基材料界面黏附机理研究进展

谢宗霖^{1,2}, 钟福文^{1,2}, 向功坤^{1,2}, 王 茂³, 贾桂良⁴, 元 强^{1,2}(1. 中南大学土木工程学院, 长沙 410075; 2. 高速铁路建造技术国家工程研究中心, 长沙 410075;
3. 中国铁路济南局集团有限公司, 济南 250000; 4. 中国铁路上海局集团有限公司, 上海 200071)

摘 要: 中国交通基础设施混凝土结构已进入大规模养护维修阶段, 有机胶黏剂是养护维修主要工程材料, 提升其与水泥基材料界面黏附的长期有效性是延长混凝土结构服役寿命的重要途径。调研了中国混凝土结构养护维修用环氧树脂、聚氨酯、硅酮胶有机胶黏剂, 结合工程需求和性能优势概述了具体应用场景。梳理了机械咬合作用、分子间相互作用、热力学相互作用黏附机理与黏附驱动力, 分析了水分、盐溶液、胶黏剂老化、振动荷载耦合作用下界面黏附劣化机制。归纳了有机胶黏剂-水泥基材料界面黏附增强技术, 提出了有机胶黏剂分子结构优化设计和界面黏附耐久性研究展望和创新思路。

关键词: 有机胶黏剂; 水泥基材料; 界面; 黏附机理

中图分类号: U214.18; TQ433 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1389-13

网络出版时间: 2025-03-24



交通基础设施建设是中国迈向现代化发展的重要民生保障和战略支撑^[1], 中国交通基础设施以钢筋混凝土结构为主, 建成后即在环境侵蚀因素和外部荷载的耦合作用下长期服役。随着气候变化和经济活动快速增长, 既有基础设施混凝土结构耐久性不足的问题日益凸显, 表现为长期超负荷运行、关键结构力学性能退化、养护维修频次突增等, 导致基础设施实际使用寿命低于设计年限^[2], 甚至在服役期间引发严重安全隐患。以铁路工程为例, 高铁混凝土结构主要病害类型包含表面裂缝、混凝土剥落、层间离缝等, 部分营运超 10 年重点标段的病害程度已超出《铁路混凝土结构耐久性设计规范》(TB 10005—2010)相关要求^[3]。可见, 养护维修已成为保持基础设施性能的重要任务。

根据各行业颁布的伤损修补技术规范, 混凝土结构修补材料按组成主要包括 3 类: 无机类(以各类水泥基材料为主)、有机类(以各类树脂材料为主)以及有机-无机复合类^[4]。上述修补材料针对混凝土结构不同类型和不同伤损等级的病害提供了具体解决方案, 其中, 有机类修补材料在结构补强与性能保

持领域展现出多场景应用优势。例如, 在使用纤维增强复合材料(FRP)加固混凝土构件时, 通常采用环氧树脂作为黏附层^[5-6]; 在宽度 0.1~1.5 mm 的混凝土裂缝修复中, 聚氨酯和环氧树脂是主要的注浆材料^[7-8]; 而对于更细微的裂纹, 通常使用硅酮胶进行表面密封^[9]。尽管上述有机胶黏剂对混凝土结构具有显著的补强效果, 但同时也不可避免地引入了新的界面。在混凝土结构服役期间, 这些界面易受到湿热环境、胶黏剂老化和疲劳荷载等耦合环境因素的影响, 成为应力集中区域, 首先发生破坏^[10]。大量工程实践经验表明, 经过一段时间的服役, 修复后的混凝土结构可能会出现新的损伤, 主要表现为修复界面力学性能退化甚至脱黏的现象^[11]。

确保有机胶黏剂与水泥基材料界面黏附长期有效性是混凝土结构性能保持和性能提升的关键。为实现这一目标, 探明界面黏附作用的主要来源和驱动力至关重要。本文首先介绍了土木工程领域中常用的 3 种主要胶黏剂(环氧树脂、聚氨酯和硅酮), 梳理了机械咬合作用、分子间相互作用以及热力学相互作用的内在机理, 详细对比了在水分、盐溶液、

收稿日期: 2024-12-15。 修订日期: 2025-01-18。

基金项目: 国家自然科学基金(52378278); 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助。

第一作者: 谢宗霖(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 元 强(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-15. Revised date: 2025-01-18.

First author: XIE Zonglin (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: xiezonglin@csu.edu.cn

Correspondent author: YUAN Qiang (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanqiang@csu.edu.cn

胶黏剂老化和振动荷载等服役工况下界面黏附的劣化机制,并全面总结了不同增强技术措施在黏附过程中的有益作用。本文旨在为有机胶黏剂分子结构优化设计提供新见解,使其朝着高效黏附和绿色环保的方向发展;同时为黏附界面耐久性研究提供新思路,以更好地满足基础设施混凝土结构精准养护维修及长寿命服役的需求。

1 土木工程用常见有机胶黏剂类型

1.1 环氧树脂胶黏剂

环氧树脂是指在分子结构中含有 2 个或多个环氧基团的化合物,其与适当的固化剂混合,可反应形成三维交联结构的热固性树脂材料^[12]。根据环氧化合物分子结构的不同类型,环氧树脂大体可分为 5 大类:缩水甘油醚类、缩水甘油酯类、缩水甘油胺类、线型脂肪族类和脂环族类。其中,由双酚 A 缩水甘油醚(DGEBA)衍生的环氧树脂因其低成本、良好的热稳定性及与基材的高黏附性被广泛使用,占全球消费量的 85%以上^[13–14]。从固化剂的分子结构角度来看,胺类、酸酐类、合成树脂类和聚硫橡胶类固化剂都具有亲核性,可以与 DGEBA 中的环氧基团发生开环反应,进而参与固化过程。此外,环氧树脂固化剂还可根据反应机理分为离子催化型和加成型,按固化工艺分为显在型和潜伏型。

环氧树脂胶黏剂广泛应用于混凝土裂缝注浆和 FRP 加固系统黏附层^[15–16]。未改性的环氧树脂通常具有高黏度(DGEBA 黏度大于 8000 mPa·s)和高脆性(固化物断裂伸长率低于 0.2%),难以满足工程实际需求。为解决这些问题,常添加稀释剂和增韧剂以降低黏度并提高韧性。例如,添加质量比为 10% 的活性稀释剂丁基缩水甘油醚(BGE)可使 DGEBA 黏度降低超过 80%^[15],引入羟基预聚体 DGEBA 可使环氧树脂固化物的断裂伸长率提高至 10%~30%^[17]。固化后的环氧树脂分子链排列紧密,交联密度高,赋予了其优异的内聚力与刚度,拉伸强度达 10~40 MPa,抗压强度达 40~100 MPa^[18]。因此,在混凝土裂缝修复过程中,环氧树脂能够在可操作时间内密实填充裂缝,固化后有效传递荷载,实现良好的加固效果。

1.2 聚氨酯胶黏剂

聚氨酯胶黏剂主要由异氰酸酯、多元醇和催化剂组成,其中异氰酸酯与多元醇反应生成含有氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)的聚合物。从分子结构角度,聚氨酯的主链由异氰酸酯与扩链剂反应

形成的“硬段”,以及由聚醚或聚酯多元醇等低聚物组成的“软段”构成^[19]。由于“软段”和“硬段”在热力学性质上不相容,聚氨酯内部形成了微相分离,赋予了其力学性能可调的关键特性^[20]。在聚氨酯的微相结构中,聚醚或聚酯链集聚形成的“软段微相区”使得材料具有优异的韧性;由氨基甲酸酯和脲基等强极性基团组成的“硬段微相区”则具有较高的内聚能,并通过与亚氨基形成大量氢键,赋予聚氨酯良好的耐磨性能和弹性恢复能力^[21]。

相比环氧树脂,聚氨酯在混凝土结构修补中的应用工况更加多样化。例如,由于聚氨酯材料具有出色的弹韧性,已经被实践探索用于桥面铺装层和后浇带结构接缝的修复^[22–23]。此外,除了用于混凝土裂缝修复注浆外,非开挖化学注浆修复中使用的高聚物也往往以聚氨酯为代表^[24]。例如,微膨胀聚氨酯注浆材料广泛应用于无砟轨道地基的抬升修复中,以恢复高铁线路的平顺性^[25],并在隧道衬砌脱空修复中表现出提高承载力的显著优势^[26]。

1.3 硅酮胶黏剂

硅酮类胶黏剂以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基础,由端羟基硅氧烷聚合物与多官能硅氧烷交联剂制成,能够在室温与空气中的水分发生缩合反应逐渐固化,形成高效的密封材料^[27]。硅酮的分子结构中包含硅—氧(Si—O)主链和有机基团(如甲基),因此既具备无机材料的高热稳定性和化学稳定性,同时由于有机基团的存在,还具备较强的柔韧性。然而,由于硅酮胶使用时通常为膏状且初始黏度极大,难以通过物理稀释或化学改性的方式降低黏度,因此不适用于混凝土裂缝的注浆修复,而更适合用于细微裂纹表面密封处理。此外,硅酮的韧性明显优于环氧树脂和聚氨酯,这使其在混凝土结构非受力伸缩缝的填充中得到广泛应用,特别是在处理因环境变化引起的结构变形时备受青睐^[28]。硅酮分子的表面能较低^[29],赋予其一定疏水性能,能够防止修复区域的水分沿界面或裂缝渗透,从而降低水分携带的外部侵蚀物质对钢筋腐蚀和混凝土内部损伤的风险^[30]。

表 1 评估了上述基础设施养护维修用有机胶黏剂的性能优势及应用场景。参照 JGT 333《混凝土裂缝修补灌浆材料技术条件》,与环氧树脂黏附强度(通常为 3~5 MPa^[17, 31])和聚氨酯黏附强度(通常为 1~4 MPa^[32–33])相比,硅酮黏附强度通常低于

1 MPa^[34-35]，但硅酮胶黏剂在潮湿和温度波动较大的环境中具有更好的耐候性。总体而言，选择适当

的有机胶黏剂需根据具体应用环境的需求，综合考虑其界面黏结性能和环境适应性。

表 1 基础设施养护维修用不同胶黏剂的性能及应用场景

Table 1 Performance and application scenario of different adhesives for infrastructure maintenance

Adhesive types	Adhesion properties	Advantages	Disadvantages	Application scenario
Epoxy resin	Strong	High stiffness, corrosion resistance	High brittleness, high viscosity	FRP adhesion layer, crack repair, etc.
Polyurethane	Strong	High wear resistance, low cost	Curing foaming, easy aging	Reinforcement with chemical grouting material, etc.
Silicone adhesive	Weak	Water resistance, weather resistance	Low strength, long curing time	Waterproof seal, etc.

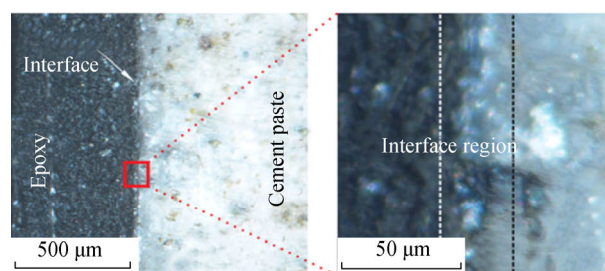
2 有机胶黏剂-水泥基材料界面黏附机理

近年来,有机胶黏剂与水泥基材料的黏附机理逐渐受到重视。首先,工程实践经验表明,相较于内聚破坏,界面脱黏是有机胶黏剂补强混凝土结构在服役过程中的主要破坏形式^[10]。其次,商品有机胶黏剂往往存在一定的毒理性,并且难以实现闭环回收,因此,部分研究者致力于开发生物基胶黏剂^[36-37],在这一过程中,界面黏附来源和驱动力对于其分子结构设计具有重要的理论指导作用。

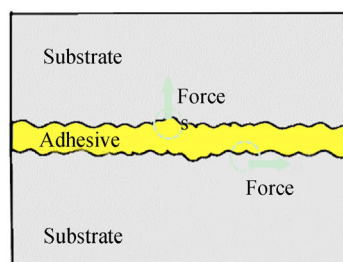
2.1 机械咬合作用

机械咬合作用来源于黏附界面表面不平整,同时,针对水泥基基材这类多孔材料,有机胶黏剂还可以一定程度上渗透基体,见图 1a^[38-40]。在外力作

用下,有机胶黏剂和水泥基材料机械互锁诱导的微摩擦力和微剪切力是界面黏附作用的重要来源。例如, Tatar 等^[39-41]通过三点弯曲黏附试验表明,环氧树脂和混凝土之间的黏附性能几乎全部取决于机械互锁地有效性。尽管有研究者对机械互锁作用的合理性提出质疑,认为增加粗糙度以增强黏附只是由于有机胶黏剂与基材的接触面积增加,导致分子间相互作用增强^[42],但他们未充分考虑机械互锁的本质。类似于中国古代榫卯结构的特点,机械互锁可以形象地理解为渗透进水泥基材料的胶黏剂在固化后起到类似榫舌的作用,如图 1b 所示。Hagita 等^[43]通过不同角度的河流曲线来模拟交联聚合物与粗糙表面的黏附力,研究发现,交联聚合物与基体的接触面积并不完全是机械咬合作用的来源,悬垂形状的基体在与交联聚合物拉托过程中出现了 z 方向的锚定效应,如图 1c 和图 1d 所示。Sadowski 等^[44]



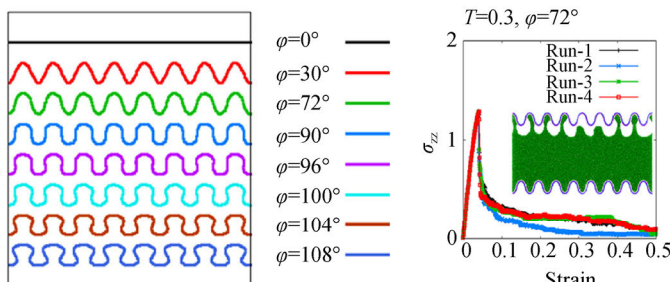
(a) Micro-interface morphology



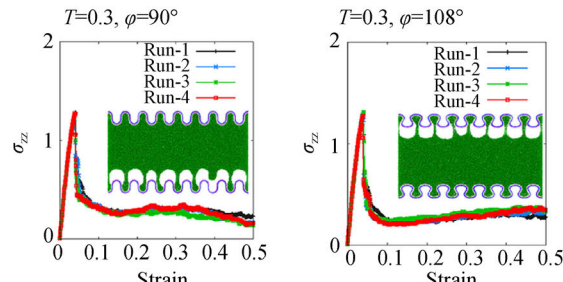
(b) Visual of the mechanical interlocking effect



Mortise and tenon



(c) River curves



(d) Tensile stress between substrate and adhesive

图 1 有机胶黏剂与基材机械咬合作用^[39, 43]

Fig. 1 Mechanical interlocking effect between organic adhesives and matrix^[39, 43]

也发现, 增加水泥基材料有效黏附面积和裸露骨料率都能增强基体与环氧树脂的拉脱力, 后者可能与骨料相界面过渡区更加薄弱有关, 从而增强了环氧树脂的渗透作用。

在半定量描述机械咬合作用时, 界面粗糙度和微界面厚度是 2 个关键指标。界面粗糙度可通过灌砂法或超景深三维显微镜等方式定量描述^[45], 而微界面厚度可通过背散射图像结合能谱分析或紫外光灯照射等方式表征^[46–47]。从理论上讲, 学者发现修正的 Lucas-Washburn 方程[式(1)]^[38–39]可以描述未固化的有机胶黏剂向多孔水泥基材料渗透的驱动机制。例如, 王信刚等^[38]研究表明, 环氧树脂在小于 200 μm 窄裂缝中渗透时, 初期可忽略其自身重力影响, 渗透驱动力主要来源于毛细作用。依据渗透方程, 现有研究多关注基材孔隙特征和胶黏剂黏度两个主要因素, 因此, 对比不同有机胶黏剂对基材的机械咬合作用强度, 主要通过其经时黏度曲线来衡量。然而, 有机胶黏剂在固化过程中表面张力及其与基材的接触角变化也是不可忽视的因素^[48], 少有研究者关注。

$$dL/dt = r\gamma\cos\theta/4L\mu(t) \quad (1)$$

式中: L 为树脂渗透深度; r 为孔隙半径; γ 为液体表面张力; $\mu(t)$ 为液体经时黏度; θ 为液体与毛细

管内表面的接触角。

2.2 分子间相互作用

黏附机理从吸附和化学键合的角度在本文统称为分子间相互作用^[49–50]。一方面是为了与机械咬合作用区别描述, 另一方面是因为吸附产生的范德华力、氢键和化学键难以严格区分。化学键键能一般在 60~1000 kJ/mol 之间, 平衡长度为 0.1~0.3 nm; 氢键的能量约为 50 kJ/mol, 平衡长度为 0.3 nm; 而范德华力能量范围通常为小于 40 kJ/mol, 平衡长度为 0.4~1.0 nm^[51]。因此, 如果能在胶黏剂和基材表面形成共价键, 界面黏附性能可以显著增加。然而, 共价键自然条件下较难形成, 良好的表面处理(如涂敷硅烷偶联剂)可以为共价键的形成创造有利条件^[52]。目前, 针对有机胶黏剂和基材的分子间相互作用, 普遍认为其主要来源于氢键^[50], 主要受基材和胶黏剂的极性影响。例如, Miyata 等^[53]通过实验设置尽可能地排除了基材表面粗糙度和微界面厚度对黏附的影响(见图 2a), 研究了环氧树脂在无机硅质基材上的交联结构。研究表明, 相比氢改性界面, 氢氧化物改性的硅质界面由于氢键的存在, 表现出更高的黏附能量, 而氢改性的硅质界面更容易发生界面脱层, 见图 2b 和图 2c。

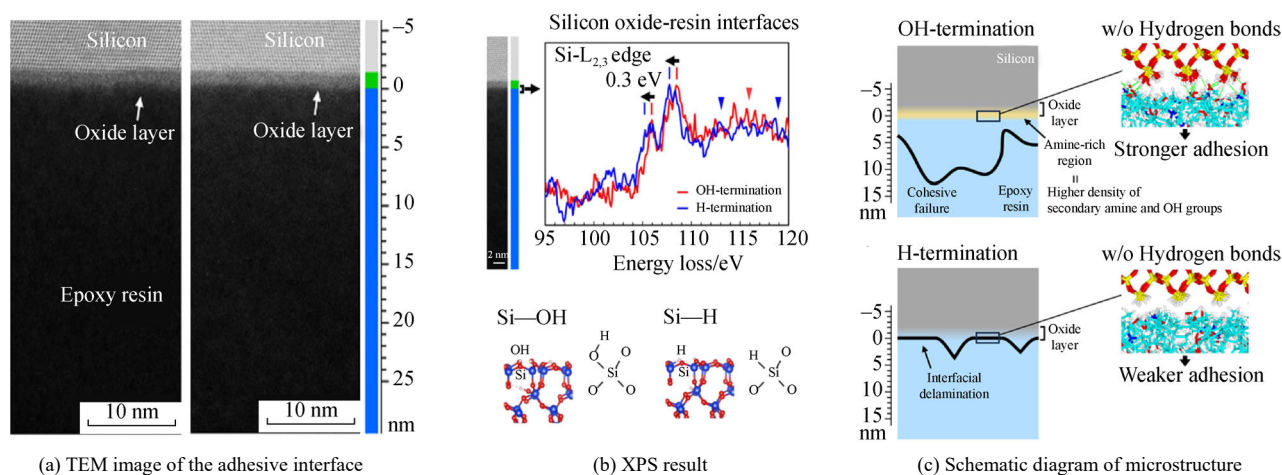


图 2 有机胶黏剂与基材的分子间相互作用^[53]

Fig. 2 Intermolecular interactions between organic adhesives and matrix^[53]

硬化水泥浆体与骨料表面存在大量的硅羟基、钙羟基与金属氧化物, 因此, 在有机胶黏剂与水泥基材料黏附过程中, 氢键同样主导分子间相互作用。例如, Djouani 等^[54–55]基于 XPS 结果中 N 1s 峰位化学位移与红外光谱 3400 cm^{-1} 新出现的肩峰证实了水泥浆体与环氧树脂之间的给受体相互作用和氢键作用。此外, 作者还通过表面自由能对比了水化产

物与环氧树脂之间的相互作用, 发现相较于钙矾石(Aft)和氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 环氧树脂与水化硅酸钙(C-S-H)凝胶相互作用最强。Zheng 等^[56–57]通过分子动力学(MD)模拟发现, 聚氨酯可以通过氢键作用自发吸附到 C-S-H 凝胶表面, 同时也观察到了水泥基材料中钙原子和聚氨酯中氧原子的离子配对, 相关结论也成立于环氧树脂胶黏剂^[58]。Du 等^[59]通过 MD

模拟得出环氧树脂表面的羟基与 C-S-H 凝胶中钙离子可通过静电作用结合作为黏附的来源。由于硅酮胶黏剂在可操作时间内呈膏状, 不具备润湿性且难以渗透到水泥基材料中, 因此其黏附作用主要依赖于分子间相互作用^[60]。从 XPS 试验的角度, 对比不同有机胶黏剂分子间相互作用强弱, 可探索通过 C—O、CO₃²⁻等键能偏移程度深入研究。

2.3 热力学相互作用

尽管机械咬合作用和分子间相互作用可以很好地解释界面黏附机制, 但界面黏附的驱动力仍需进一步明确。在此基础上, 研究者提出了另一个关键的黏附理论——热力学相互作用^[42]。该理论的优势在于, 处在液态的胶黏剂和水泥基材料在界面处的平衡驱动了良好的黏附, 旨在实现界面表面自由能最小化^[61]。因此, 热力学相互作用和固液两相界面润湿性密切相关, 胶黏剂与基材的良好润湿, 不仅可以增加与基材的黏附面积, 也能形成更强分子间相互作用。其中, 黏附功定义为将单位面积的固液界面分离成不同的固体和液体表面所需的能量^[42], 理论计算见式(2)。例如, Duan 等^[62]计算发现聚氨酯对不同集料的黏附功从大到小依次为: 玄武岩、辉绿岩、石灰岩、花岗岩、卵石和闪长岩, 该结论得到了界面剪切强度试验有效验证。

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = 2(\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} + \sqrt{\gamma_A^p \gamma_B^p}) \quad (2)$$

式中: γ_A 为胶黏剂表面自由能; γ_B 为被黏附基材表面自由能; γ_{AB} 为黏附相互作用, 上标 d 和 p 为表面自由能的非极性和极性分量。

进一步关联热力学相互作用与分子间相互作用可以从焓变和熵变入手, 焓变受到范德华力、氢键等相互作用的影响^[63], 而熵变主要受到疏水相互作用的影响^[64]。例如, Teng^[65]指出, 不带电聚合物在黏土上的吸附主要由熵驱动, 熵增是聚合物吸附在黏土胶体表面和水从黏土表面解吸共同作用的结果。Jani 等^[66]通过等温滴定量热法 (ITC) 对热力学相互作用进行了分子层面的定量表征, 如图 3a 所示。研究首次提出, 在环氧树脂与金属氧化物的黏附过程中, 熵变起主导作用, 表现为环氧树脂分子上的苯环与硅羟基之间的 π -OH 疏水相互作用, 且熵变的能量约是焓变能量的 10~20 倍, 见图 3b 和图 3c。考虑到水泥基材料表面含有大量硅羟基和钙羟基, 以及聚氨酯长链烷基和硅酮的主要成分 PDMS 皆为疏水结构, 熵变主导的热力学黏附驱动机制值得深入研究, 并借此详细探讨热力学相互作用与常见的机械咬合和分子间相互作用的区别和联系。

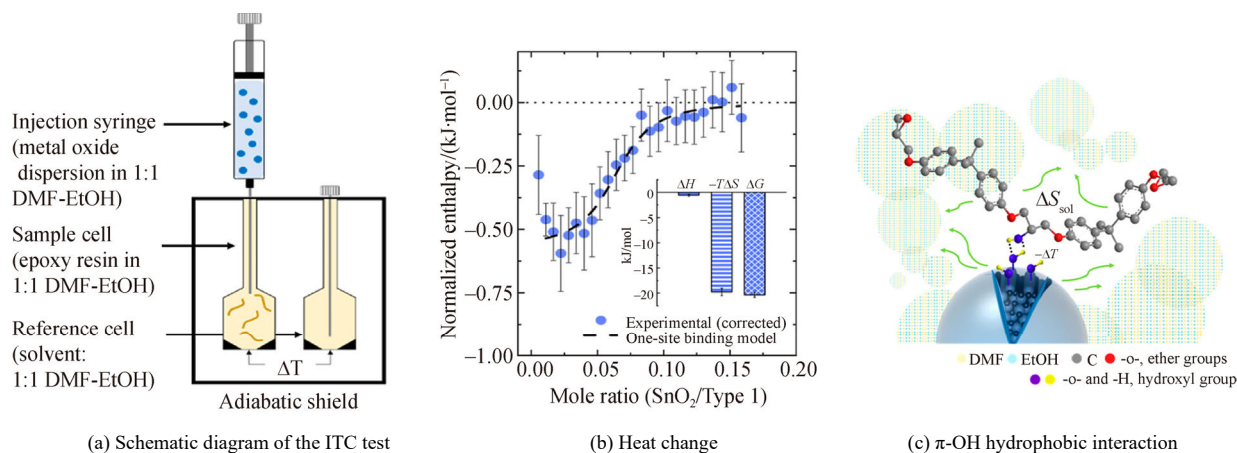


图 3 等温滴定量热法试验装置及结果^[66]
Fig. 3 Schematic diagram of the ITC test and the results^[66]

3 有机胶黏剂-水泥基材料界面劣化机制

通常, 有机修补材料的初始黏附强度较高, 但长期耐久性不足。有机修补材料与基体混凝土共同服役期间, 受到水分和化学侵蚀等作用, 修补界面

易产生间生微孔, 在胶黏剂老化, 振动荷载等多个耦合因素下界面更容易劣化。

3.1 水分及盐溶液

水分是有机胶黏剂黏附最不利的环境因素。考虑到氢键主导的分子间相互作用是黏附的重要来源, 水分的存在会与胶黏剂和水泥基材料界面氢键竞争, 从而对黏附产生不可逆的破坏^[67-69]。大量宏

观拉拔和剪切试验已经证实了水分或盐溶液环境对胶黏剂–水泥基材料界面黏附的不利影响^[70–72]。近年来,越来越多的研究学者通过分子动力学(MD)模拟,从分子或原子层面揭示异相物质间的界面相互作用。Hou 等^[73–75]发现,水分子通过 Ca–O 离子对和氢键相互作用在 C–S–H 界面上表现出相对稳定的状态,破坏了胶黏剂与 C–S–H 界面的离子对和氢键作用,盐溶液中的侵蚀性离子的存在加剧了这种削弱作用^[76],归因于被吸引到 C–S–H 表面的钠离子通过形成水合离子簇在界面区域积累了更多的水分子,侵蚀性离子加速劣化排序为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 、 NaCl 、 Na_2SO_4 ,如图 4 所示。根据黏附功计算公式,胶黏剂–水和基体–水 2 个新的界面将会形成,导致黏附功显著下降,见式(3)。**Bahraq** 等^[77–78]根据 MD 模拟并配合黏附功方程计算表明,当含水率为 12% 时,胶黏剂与基体黏附功下降可超过 95%。此外,环氧树脂、聚氨酯和硅酮

在水解过程中均会导致其力学性能退化。**Tam** 等^[79]证实潮湿环境中界面区域环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)相比干燥环境降低了 41%,导致胶黏剂在黏附界面区域发生软化,进一步削弱了界面应力的有效传递。不同有机胶黏剂在水环境中黏附劣化程度取决于氢键相互作用强弱。通常来说,环氧树脂极性远强于聚氨酯,与基材能形成更多氢键,其在水分及盐溶液中劣化机制得到了更多关注。研究结论可以为聚氨酯黏附体系在相同环境下的劣化机制提供有效的参考。

$$\begin{aligned} W_{\text{ABW}} &= W_{\text{AW}} + W_{\text{BW}} - W_{\text{AB}} \\ &= 2(\sqrt{\gamma_{\text{B}}^{\text{d}}\gamma_{\text{W}}^{\text{d}}} + \sqrt{\gamma_{\text{B}}^{\text{p}}\gamma_{\text{W}}^{\text{p}}} + \sqrt{\gamma_{\text{A}}^{\text{d}}\gamma_{\text{W}}^{\text{d}}} + \\ &\quad \sqrt{\gamma_{\text{A}}^{\text{p}}\gamma_{\text{W}}^{\text{p}}} - \sqrt{\gamma_{\text{A}}^{\text{d}}\gamma_{\text{B}}^{\text{d}}} - \sqrt{\gamma_{\text{A}}^{\text{p}}\gamma_{\text{B}}^{\text{p}}}) \end{aligned} \quad (3)$$

式中: W_{AW} 和 W_{BW} 为胶黏剂–水界面和基材–水界面黏附功; $\gamma_{\text{W}}^{\text{d}}$ 和 $\gamma_{\text{W}}^{\text{p}}$ 为水表面自由能的非极性分量和极性分量。

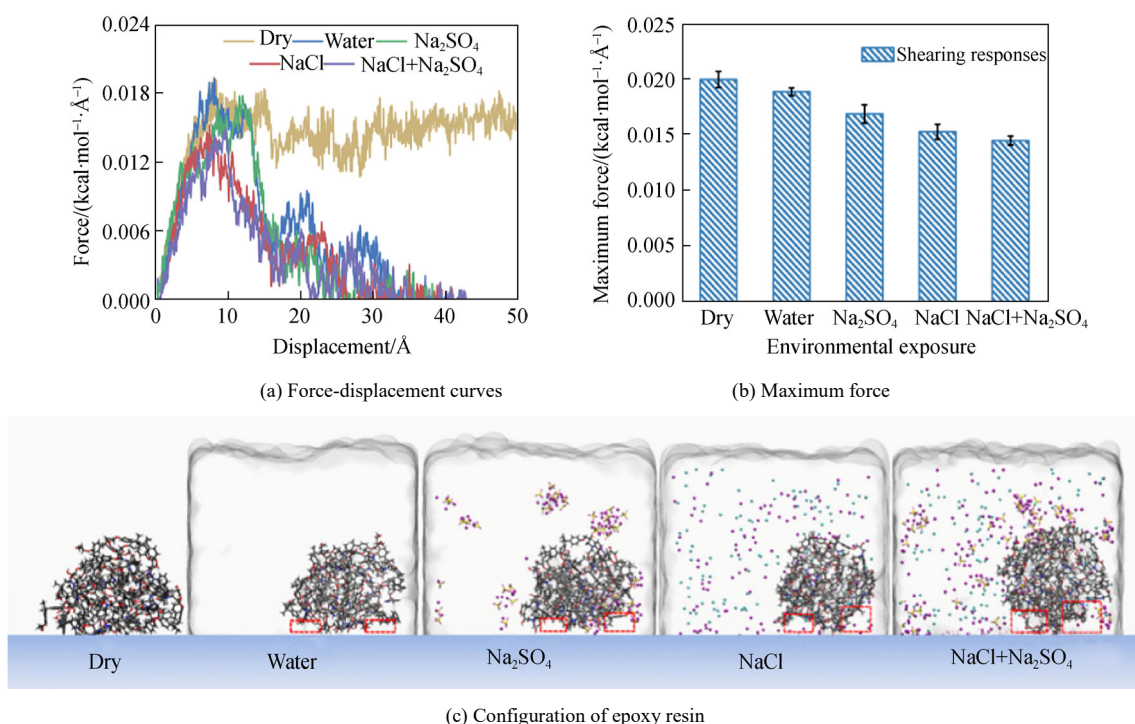


图 4 环氧树脂在不同侵蚀溶液中的分子动力学模拟^[74]
Fig. 4 MD simulation of epoxy resin in different aggressive conditions^[74]

3.2 胶黏剂老化

考虑到有机胶黏剂通常为热固性树脂的物理化学本质,胶黏剂老化是其与水泥基材料界面黏附失效的另一个重要因素。目前大多数研究集中在湿热老化对黏附的影响^[80],其主要影响因素水分已在上节分析,本节主要讨论胶黏剂受紫外老化和热老化

作用对黏附性能的影响。紫外线辐射对聚合物的影响主要包括辐射交联和辐射降解。在辐射交联过程中,胶黏剂中的大分子链受到辐射能量作用,生成自由基,这些自由基进一步反应交联,生成三维网状结构;而辐射降解包括光氧降解和热氧降解,两者均为自由基链式反应^[81–82]。在降解过程中,紫外

线或高温条件下的氧化作用会导致聚合物主链断裂, 形成小分子产物和不稳定的自由基, 从而引起胶黏剂性能的劣化。例如, 薛恒潇^[49]研究发现紫外辐射 28 d 后, SE 聚氨酯灌封胶黏附强度完全丧失, 推测聚氨酯发生自由链式反应, 伴随 CO_2 气体产生, 由此导致 SE 聚氨酯灌封胶内部结构泡沫化, 从而丧失黏附强度。辐射交联老化后的胶黏剂材料通常表现出脆性增加^[83], 使界面在外力作用下更容易产生裂纹, 甚至引发裂纹扩展, 从而对界面黏附性能产生不利影响。另外, 胶黏剂老化过程受温度影响显著^[84]。在应用于无砟轨道或桥面混凝土修补的实际工况中, 胶黏剂服役环境温度可达 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表面温度甚至超过 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[85], 这将显著降低胶黏剂的服役寿命。根据 Arrhenius 时温等效原理, 刘巧斌^[86]计算出橡胶在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的服役寿命相比 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可缩短近 100 倍。因此, 有机胶黏剂 T_g 同样影响界面黏附的长期耐久性。当环境温度超过胶黏剂 T_g 时, 胶黏剂从玻璃态转变为橡胶态, 刚性降低, 更容易出现蠕变和松弛行为, 导致局部应力集中, 从而降低黏附强度^[87]。通常, 在 3 种常见的胶黏剂中, 环氧树脂的玻璃化转变温度最高, 硅酮胶最低。因此, 硅酮胶黏剂在服役过程中更易受到老化作用的影响, 其应力松弛行为值得特别关注。

3.3 振动荷载

通过拉伸强度和断裂伸长率等关键指标选择合适的胶黏剂, 修复体系能够避免因静载超过脱黏阈值应力而导致的界面滑移和失效。然而, 基础设施混凝土结构可能长期处于高周疲劳应力作用, 如高速列车振动荷载等, 一般而言, 由于低应力疲劳荷载远低于设计规范中的外部载荷, 其单独作用不会直接导致混凝土基材或胶黏剂破坏^[88], 但胶黏剂和基材力学性能不相容会导致黏附界面在高周疲劳荷载下发生疲劳损伤^[89]。例如, 仅仅经过 30 万次剪切疲劳加载后, 多种类型的聚氨酯胶黏剂的最大黏附力保留率仅为 70% 左右^[49]。Meshgin 等^[90-91]通过 9 个月的双剪试验表明, 混凝土-FRP 界面处的环氧树脂发生了蠕变, 作者指出剪应力与抗剪强度比值是影响混凝土-FRP 界面长期性能的主要因素。此外, 振动荷载耦合湿热环境等不利工况显著加速了界面脱黏。Zhou 等^[67]研究表明, 单独的硫酸盐侵蚀环境下暴露 4 周时, 界面断裂韧性损失 50.9%, 而持续荷载和水分耦合作用相同时间导致混凝土-环氧树脂界面断裂韧性损失高达 77.6%。

4 黏附提升技术措施

为进一步增强有机胶黏剂与水泥基材料的黏附耐久性, 工程界和学术界提出了具有多种作用机制的黏附增强方式, 且主要在胶黏剂使用时应用。此外, 由于基础设施养护维修材料用量大, 对成本敏感, 主要聚焦经济且适用的方式改性胶黏剂或者处理基材表面以提升黏附性能。

4.1 增加黏附面积

增加黏附面积的一个重要方式是增加界面粗糙度, 可对基材表面进行凿毛、喷砂和高压水枪射流冲刷, 这也是工程上广泛应用的技术手段。除此之外, 一些先进的技术方式逐渐被学者提出。例如, Dai 等^[92]提出了通过碳化的方式, 在水泥基材料表面上原位生长微纳米碳酸钙晶体提高界面粗糙度, 基材与胶黏剂黏附强度提高达 112.2%。如前所述, 提高机械咬合作用最有效的方式是保证胶黏剂能更好渗透水泥基材料, 这同时也是增强黏附面积最有效的手段。根据修正的 Lucas-Washburn 方程, 在基材孔隙结构难以改变的情况下, 尽可能降低胶黏剂黏度并延长可操作时间, 可以增强渗透深度, 但这需要和胶黏剂特殊应用场景如修补快速固化的实际需要平衡、比选主控指标, 并确保稀释剂、增韧剂等添加剂的引入不会显著降低胶黏剂固化后的力学性能^[93]。增加微界面厚度与胶层越薄越强的现象并不矛盾。胶层厚度的变化尺度通常最小为 0.1 mm , 而水泥基材料与胶黏剂的微界面厚度一般在 $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 因此, 从厚胶层中含有微裂纹与孔洞等缺陷的角度, 难以跨越尺度进行统一解释^[94]。

4.2 保留极性基团

有机胶黏剂与基材的极性是影响黏附的关键因素之一。有机胶黏剂本身的羟基、醚氧基和异氰酸基等极性基团可以克服胶黏剂分子于相邻界面的电磁吸引力, 因此更高极性组分的胶黏剂更容易获得较高的黏附强度^[42, 50]。例如, Xia 等^[95]通过界面强化细胞 (Interfacial strengthening cells) 保留了胶黏剂固化过程中的活性羟基, 从而实现了与基材长期黏附有效性。通过多羟基环氧预聚体改性 DGEBA, 也能将环氧树脂在潮湿基材界面黏附强度提高近 1 倍^[17]。相较于有机胶黏剂的改性, 对水泥基材料引入极性基团的研究较为少见。不同于用于金属或纤维基材的等离子改性技术手段^[96], 水泥基材料的表面处理成本较高, 且其本身表面自由能极性分量可达 $20\sim 40\text{ mJ/m}^2$, 占总表面能的比例在 20%~50% 之间^[97], 这一比例高

于常见的金属和纤维材料^[98–99]。

4.3 引入共价键

化学键的键能远高于氢键，因此能更有效地提高黏附强度。在胶黏剂和水泥基表面黏附前预先涂覆硅烷偶联剂，是增加化学键数量和提高黏附强度的常用方法之一。Zhou 等^[100]使用硅烷偶联剂对界面过渡区改性处理，以增强钢纤维与水泥基体之间的界面结合。这种方法通过在钢纤维上涂覆硅烷偶联剂层，实现了硅酸盐链的交联，从而与水泥基体形成有效的化学键合，使得钢纤维的拔出能增加了 83.5%。相较于氢键，共价键不易受到水环境的影响，因此使用硅烷偶联剂增加化学键合也能够提高黏附的耐久性。Choi 等^[101]采用斜剪试验方法测试了环氧树脂和硅烷处理混凝土在含水环境中的黏附耐久性，发现硅烷处理组在抵抗水对黏附性能的有害影响方面表现更好。XPS 谱中 O 1s 和 Si 2p 电子轨道的反卷积显示桥连 Si 和 O 原子的增加，这表明硅烷与水泥浆体之间共价键形成^[102]。

4.4 增强两相润湿

部分研究者关注到了在黏附过程中增强胶黏剂润湿效果的积极作用。例如，升高温度能够一定程度上增强黏附。Dai 等^[103]研究表明，在 90 °C 时黏附强度相较于 60 °C 时可提高 3~5 倍，这是因为温度

升高促进了胶黏剂与基材之间的接触和扩散。相关结论可以通过温度增强聚氨酯与水泥基材料微界面厚度的现象得到证实，这一过程与机械咬合作用密切相关^[47]。结合热力学黏附机理，优化基材黏附界面的表面自由能可以为有机胶黏剂提供更好的润湿条件。Song 等^[104]通过水性聚氨酯提高纤维表面能至 61.0 mN/m 以增强纤维界面润湿，水性聚氨酯涂层通过极性相似性相容性以及多次物理化学反应，成功构建了稳定的纤维-环氧树脂界面层。需要明确的是，这与增强基材表面极性以增强氢键作用并不相悖。事实上，氢键和疏水作用共同驱动黏附过程，只是疏水作用为主要驱动力，这也是基材表面涂敷硅烷偶联剂所增强的界面黏附常被忽视的机制^[105]。因此，焓-熵补偿过程确保了带疏水官能团的有机胶黏剂-水泥基材料相互作用，这表明需要在极性(焓优化)和疏水(熵优化)胶黏剂官能团之间进行权衡。在这个基础上，Bahraq 等^[106]发现通过石墨烯基纳米材料(GO)预润湿基材界面可增加黏附力，这可归因于 GO 片层中官能团的亲水性，导致水分子与环氧分子之间的界面区域变少。Cheng 等^[107]通过在苯环上接枝羟基，实现了不同基材上的超强水下黏附，从图 5 可见，无论是苯环结构还是极性基团都是胶黏剂分子的重要官能团。

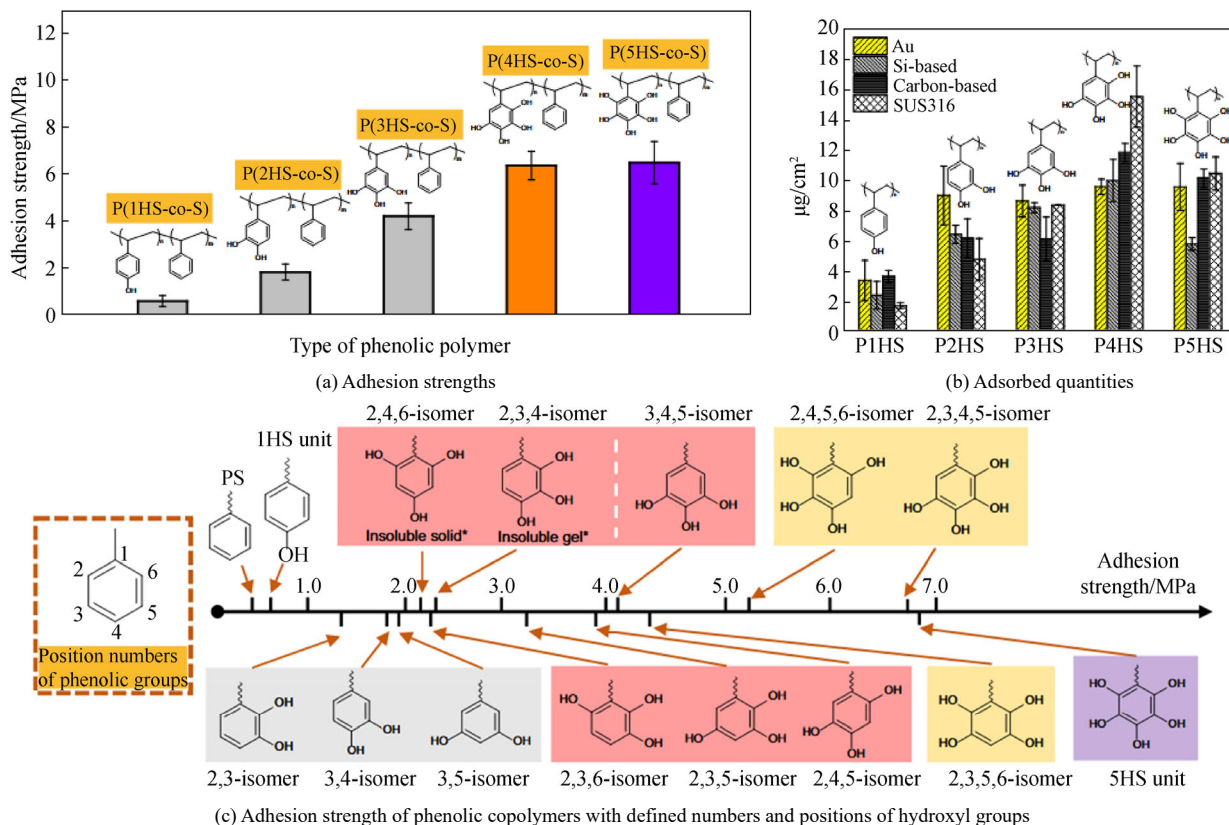


图 5 具有不同苯酚取代模式的酚醛聚合物的水下黏附强度^[107]

Fig. 5 Underwater adhesion strength of phenolic polymers with various phenol-substitution patterns^[107]

5 结论及展望

5.1 结论

有机胶黏剂作为基础设施混凝土结构加固、性能保持和性能提升的关键工程材料,在长期服役过程中面临界面力学性能退化甚至脱黏不利现象,极大影响了混凝土结构服役寿命和结构安全。从黏附机制的来源和驱动力综述现有研究对有机胶黏剂应用场选择和技术改进具有现实意义。

1) 有机胶黏剂与水泥基材料的黏附机制主要从机械咬合作用、分子间相互作用和热力学相互作用3个角度考虑。相比界面粗糙度,有机胶黏剂渗透水泥基材料可以更好促进机械咬合作用。在未界面修饰情况下,有机胶黏剂和基材之间形成的氢键主导了分子间相互作用。另外,胶黏剂和基材的疏水相互作用有效驱动了界面黏附过程。

2) 水分是造成有机胶黏剂和水泥基材料界面脱黏的主导因素,由水分子夺取了界面黏附过程形成的氢键所导致,且侵蚀性离子会加速这一劣化过程。此外,水分及老化作用使有机胶黏剂的力学性能逐渐退化,进一步削弱了界面黏附性能,环境温度与振动荷载亦会加剧黏附性能的退化。

3) 通过界面凿毛、射流处理以及涂覆硅烷偶联剂,可以显著提高有机胶黏剂与水泥基材料之间的黏附强度,主要通过改变基材的表面粗糙度、表面张力和表面活性基团。通过降低有机胶黏剂经时黏度和增加胶黏剂分子结构中的极性基团含量,并进一步提升胶黏剂与基材两相润湿也能有效增强界面黏附强度。

5.2 展望

国内外学者已从多尺度对有机胶黏剂与水泥基材料之间的黏附性能进行了广泛研究,并在黏附机理和提升技术手段方面取得了显著成果,然而在微纳尺度上对黏附驱动力的研究相对滞后,特别是在与金属材料黏附机制的比较中尚有差距。胶黏剂与水泥基材料在环境适应性方面仍存在一些亟待解决的问题,这对其长期应用的可靠性提出了更高要求:

1) 尽管研究者们进一步理解了机械咬合作用的机制和明确了分子间相互作用的对应关系,但是需要进一步分析机械咬合作用和分子间相互作用对分别黏附的贡献。从热力学驱动分子间黏附机制角度来看,如何优化设计胶黏剂分子结构值得深入探索。

2) 现有研究通常将宏观尺度的黏附强度和纳观尺度氢键等分子间相互作用直接联系,忽略了黏

附界面介观尺度力学性能的重要影响。因此,基于水泥基材料物相组成特点,建立黏附界面介观尺度力学性能表征方法,及其与宏观黏附强度和纳观化学组成的量化关系需进一步明确。

3) 有机胶黏剂在耦合工况下的界面黏附退化机制尚不明确。振动荷载、温度与水分之间的耦合作用如何加速有机胶黏剂与水泥基材料脱黏仍需进一步研究。此外,在服役条件下界面黏附作用的经时损伤规律有待深入探索,以便识别有机胶黏剂在加固和提升水泥基材料结构耐久性方面的关键参数,为基础设施混凝土结构长寿命服役提供技术支持。

参考文献:

- [1] 潘教峰, 万劲波. 构建现代化强国的十大新型基础设施[J]. 中国科学院院刊, 2020, 35(5): 545-554.
PAN Jiaofeng, WAN Jinbo. Bull Chin Acad Sci, 2020, 35(5): 545-554.
- [2] 雷东移, 李明昂, 张鹏, 等. 水泥基材料多尺度抗裂增韧机理研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2876-2889.
LEI Dongyi, LI Ming'ang, ZHANG Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 2876-2889.
- [3] 郑新国, 张旭, 刘相会, 等. CRTSII型板式无砟轨道水泥沥青砂浆充填层服役现状[J]. 铁道建筑, 2024, 64(4): 19-22.
ZHENG Xinguo, ZHANG Xu, LIU Xianghui, et al. Railw Eng, 2024, 64(4): 19-22.
- [4] 叶丹玫, 孙振平, 郑柏存, 等. 聚合物改性水泥基修补材料的研究现状及发展措施[J]. 材料导报, 2012, 26(7): 131-135.
YE Danmei, SUN Zhenping, ZHENG Bocun, et al. Mater Rev, 2012, 26(7): 131-135.
- [5] 龚爽, 林福宽, 栗淼, 等. 固化与试验温度对环氧树脂及表层嵌贴CFRP-混凝土界面粘结性能的影响[J]. 复合材料学报, 2022, 39(11): 5512-5524.
GONG Shuang, LIN Fukuan, SU Miao, et al. Acta Mater Compos Sin, 2022, 39(11): 5512-5524.
- [6] AL-BAYATI G, AL-MAHAIDI R, KALFAT R. Torsional strengthening of reinforced concrete beams using different configurations of NSM FRP with epoxy resins and cement-based adhesives[J]. Compos Struct, 2017, 168: 569-581.
- [7] WANG W Z, ZHAO W Q, ZHANG J J, et al. Epoxy-based grouting materials with super-low viscosities and improved toughness[J]. Constr Build Mater, 2021, 267: 121104.
- [8] LI C, BAI J R, JIANG Y, et al. Investigating the seepage control and plugging capabilities of polyurethane-cement composites: A comprehensive study on material properties[J]. Constr Build Mater, 2024, 416: 135191.
- [9] 夏慧芸, 杨浩田, 卢昌杰, 等. 路面裂缝用聚硅氧烷密封材料研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 814-820.
XIA Huiyun, YANG Haotian, LU Changjie, et al. Chem Ind Eng Prog, 2023, 42(2): 814-820.
- [10] AHMED O, VAN GEMERT D, VANDEWALLE L. Improved model for plate-end shear of CFRP strengthened RC beams[J]. Cem Concr Compos, 2001, 23(1): 3-19.

- [11] JIANG F X, YANG Q R, WANG Y T, et al. Insights on the adhesive properties and debonding mechanism of CFRP/concrete interface under sulfate environment: From experiments to molecular dynamics[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121247.
- [12] AHRENS A, BONDE A, SUN H W, et al. Catalytic disconnection of C–O bonds in epoxy resins and composites[J]. *Nature*, 2023, 617(7962): 730–737.
- [13] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 354–362.
- [14] XUE K L, WU Q, ZHANG P B, et al. Equol-based epoxy resin as an ideal substitute for the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)[J]. *Polym Degrad Stab*, 2024, 227: 110856.
- [15] YUAN Q, WANG Z, YAO H, et al. Comparative study of reactive diluents with different molecular structures on the curing properties of epoxy adhesives and the interface bonding properties with mortar[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2023, 126: 103473.
- [16] 曹银龙, 于桢琪, 冯鹏, 等. 纤维增强环氧/乙烯基树脂复合材料性能优化与劣化机制研究进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(3): 1179–1191.
- CAO Yinlong, YU Zhenqi, FENG Peng, et al. *Acta Mater Compos Sin*, 2024, 41(3): 1179–1191.
- [17] 元强, 王攢, 姚灏, 等. 活性改性剂合成及其对环氧胶黏剂力学与界面粘接性能的影响[J]. *材料导报*, 2024, 38(11): 296–303.
- YUAN Qiang, WANG Zan, YAO Hao, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(11): 296–303.
- [18] HUANG Y Z, TIAN Y Z, LI Y Y, et al. High mechanical properties of epoxy networks with dangling chains and tunable microphase separation structure[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(77): 49074–49082.
- [19] HUANG H, PANG H, HUANG J H, et al. Influence of hard segment content and soft segment length on the microphase structure and mechanical performance of polyurethane-based polymer concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 284: 122388.
- [20] CHENG B X, GAO W C, REN X M, et al. A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications[J]. *Polym Test*, 2022, 107: 107489.
- [21] 刘长伟, 史颖, 马驰, 等. 异氰酸酯硬段对聚氨酯结构及性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(3): 79–84.
- LIU Changwei, SHI Ying, MA Chi, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 2021, 37(3): 79–84.
- [22] 黄方林, 董宇航, 冯帆, 等. 不同温度下钢-改性聚氨酯混凝土界面黏结滑移性能试验研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(10): 3949–3960.
- HUANG Fanglin, DONG Yuhang, FENG Fan, et al. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2023, 54(10): 3949–3960.
- [23] 李秋义. 聚氨酯改性水泥基材料研究进展[J]. *聚氨酯工业*, 2024, 39(1): 13–17.
- LI Qiuyi. *Polyurethane Ind*, 2024, 39(1): 13–17.
- [24] 张超, 潘旺, 方宏远, 等. 聚氨酯泡沫注浆修复材料泡孔结构特征及抗压性能研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(3): 229–242.
- ZHANG Chao, PAN Wang, FANG Hongyuan, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(3): 229–242.
- [25] 刘亨. 无砟轨道基沉降发泡聚氨酯浆材修复机制及抬升技术研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2020.
- LIU Ting. Study on repair mechanism and lifting technology of foamed polyurethane slurry for ballastless track subgrade settlement [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020.
- [26] 曹卓颖, 侯勇, 杜鹏, 等. 隧道衬砌背后小尺寸空洞用聚氨酯注浆材料探究[J]. *建筑材料学报*, 2024, 27(7): 645–652.
- CAO Zhuoying, HOU Yong, DU Peng, et al. *J Build Mater*, 2024, 27(7): 645–652.
- [27] 安桂磊, 陆春, 陈博涵, 等. 硅酮密封胶体系中增塑剂扩散性能分子动力学模拟[J]. *中国胶粘剂*, 2024, 33(6): 23–34.
- AN Guilei, LU Chun, CHEN Bohan, et al. *China Adhes*, 2024, 33(6): 23–34.
- [28] 郭鑫, 陈素文. 考虑 Mullins 效应的硅酮胶本构模型[J]. *力学学报*, 2023, 55(6): 1308–1318.
- GUO Xin, CHEN Suwen. *Chin J Theor Appl Mech*, 2023, 55(6): 1308–1318.
- [29] 许里杰, 鲁滨滨, 周建庭. 透明超疏水 SiO₂/硅酮胶复合涂层的制备及性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(7): 1334–1339.
- XU Lijie, LU Zhenzhen, ZHOU Jianting. *Fine Chem*, 2019, 36(7): 1334–1339.
- [30] YUAN Q, ZHONG F W, ZHANG K, et al. Laboratory simulation on airborne chloride transport behaviors in cracked mortar under drying-wetting conditions[J]. *J Build Eng*, 2024, 89: 109318.
- [31] 杨斌, 魏涛, 李珍. 混凝土裂缝用环氧树脂灌浆材料及其标准[J]. *新型建筑材料*, 2008, 35(4): 71–74.
- YANG Bin, WEI Tao, LI Zhen. *New Build Mater*, 2008, 35(4): 71–74.
- [32] 刘娜, 刘玉亭, 周进俊, 等. 不同聚合物体系在潮湿基面的粘结性研究[J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(9): 56–59.
- LIU Na, LIU Yuting, ZHOU Jinjun, et al. *New Build Mater*, 2017, 44(9): 56–59.
- [33] 王文雷. 铁路桥梁梁端间弹性体伸缩缝基层粘结性能探讨[J]. *铁道建筑*, 2016, 56(11): 31–33.
- WANG Wenlei. *Railw Eng*, 2016, 56(11): 31–33.
- [34] 李海川, 许金余, 邵式亮, 等. 道康宁硅酮密封胶在机场混凝土道面灌缝中的应用[J]. *新型建筑材料*, 2006, 33(4): 60–62.
- LI Haichuan, XU Jinyu, SHAO Shiliang, et al. *New Build Mater*, 2006, 33(4): 60–62.
- [35] 谭社会, 靳昊, 易忠来. 高速铁路无砟轨道嵌缝材料修复技术研究[J]. *铁道建筑*, 2015, 55(11): 108–112.
- TAN Shehui, JIN Hao, YI Zhonglai. *Railw Eng*, 2015, 55(11): 108–112.
- [36] VAN LIJSEBETTEN F, MAIHEU T, WINNE J M, et al. Epoxy adhesives with reversible hardeners: Controllable thermal debonding in bulk and at interfaces[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(31): e2300802.
- [37] WESTERMAN C R, MCGILL B C, WILKER J J. Sustainably sourced components to generate high-strength adhesives[J]. *Nature*, 2023, 621(7978): 306–311.
- [38] 王信刚, 周镇, 赵华, 等. 环氧树脂修复水泥基材料微裂缝的渗透机理[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(6): 1200–1207.
- WANG Xingang, ZHOU Zhen, ZHAO Hua, et al. *J Build Mater*, 2021, 24(6): 1200–1207.
- [39] TATAR J, BRENKUS N R, SUBHASH G, et al. Characterization of adhesive interphase between epoxy and cement paste via Raman spectroscopy and mercury intrusion porosimetry[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 88: 187–199.

- [40] TATAR J, TAYLOR C R, HAMILTON H R. A multiscale micromechanical model of adhesive interphase between cement paste and epoxy supported by nanomechanical evidence[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 172: 679–689.
- [41] TATAR J, HAMILTON H R. Comparison of laboratory and field environmental conditioning on FRP-concrete bond durability[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 122: 525–536.
- [42] AWAJA F, GILBERT M, KELLY G, et al. Adhesion of polymers[J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(9): 948–968.
- [43] HAGITA K, MURASHIMA T, MIYATA T, et al. Model based on the river meander curve for simulating the adhesion of cross-linked polymers to rough surfaces[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(8): 3862–3872.
- [44] SADOWSKI Ł, ŻAK A, HOŁA J. Multi-sensor evaluation of the concrete within the interlayer bond with regard to pull-off adhesion[J]. *Arch Civ Mech Eng*, 2018, 18(2): 573–582.
- [45] ZHANG S H, LI Q Y, YUAN Q, et al. Effect of roughness on bonding performance between Portland cement concrete and magnesium phosphate cement concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 323: 126585.
- [46] ILANGO N K, GUJAR P, NAGESH A K, et al. Interfacial adhesion mechanism between organic polymer coating and hydrating cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 115: 103856.
- [47] 唐建辉, 白银, 陈徐东, 等. 温度对水性聚氨酯-混凝土宏观微观粘特性的影响[J]. *材料导报*, 2024, 38(4): 107–112.
TANG Jianhui, BAI Yin, CHEN Xudong, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(4): 107–112.
- [48] 贾晶晶, 李敏, 顾轶卓, 等. E51 环氧树脂固化过程表面张力测试方法与变化规律[C]//第十五届全国复合材料学术会议论文集(上册). 哈尔滨, 2008: 517–521.
- [49] 薛恒潇. 环境因素下无砟轨道灌缝胶低温粘附机理及衰变规律[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
XUE Hengxiao. Low temperature adhesion mechanism and decay law of joint sealant for ballastless track under environmental factors [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [50] WEI H Y, XIA J, ZHOU W L, et al. Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings[J]. *Compos Part B Eng*, 2020, 193: 108035.
- [51] PLETINCX S, FOCKAERT L L I, MOL J M C, et al. Probing the formation and degradation of chemical interactions from model molecule/metal oxide to buried polymer/metal oxide interfaces[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2019, 3: 23.
- [52] PANG B, ZHANG Y S, LIU G J, et al. Interface properties of nanosilica-modified waterborne epoxy cement repairing system[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(25): 21696–21711.
- [53] MIYATA T, SATO Y K, KAWAGOE Y, et al. Effect of inorganic material surface chemistry on structures and fracture behaviours of epoxy resin[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1898.
- [54] DJOUANI F, CONNAN C, DELAMAR M, et al. Cement paste-epoxy adhesive interactions[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(2): 411–423.
- [55] DJOUANI F, CHEHIMI M M, BENZARTI K. Interactions of fully formulated epoxy with model cement hydrates[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2013, 27(5/6): 469–489.
- [56] ZHENG H P, PANG B, JIN Z Q, et al. Durability enhancement of cement-based repair mortars through waterborne polyurethane modification: Experimental characterization and molecular dynamics simulations[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 438: 137204.
- [57] FU H, WANG P G, ZHENG H P, et al. Bionic repair protective coatings with high toughness and bond strength based on anionic waterborne polyurethane-modified cement[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 444: 137861.
- [58] HOSSEINI E, ZAKERTABRIZI M, HABIBNEJAD KORAYEM A, et al. Orbital overlapping through induction bonding overcomes the intrinsic delamination of 3D-printed cementitious binders[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9466–9477.
- [59] DU J P, BU Y H, SHEN Z H. Interfacial properties and nanostructural characteristics of epoxy resin in cement matrix[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 164: 103–112.
- [60] PICARD L, PHALIP P, FLEURY E, et al. Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures[J]. *Prog Org Coat*, 2015, 80: 120–141.
- [61] QIN R Y, SCHREIBER H P. Adhesion at partially restructured polymer surfaces[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 1999, 156(1–3): 85–93.
- [62] DUAN S C, CUI J X, HU J Y, et al. Research on the adhesion mechanism and compatibility of acrylate composite polyurethane binder-aggregate based on surface free energy theory[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 438: 137236.
- [63] DROUT R J, KATO S, CHEN H Y, et al. Isothermal titration calorimetry to explore the parameter space of organophosphorus agrochemical adsorption in MOFs[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(28): 12357–12366.
- [64] PAUL B K. Classical vs. nonclassical hydrophobic interactions underlying various interaction processes: Application of isothermal titration calorimetry[J]. *Chem Phys Impact*, 2022, 5: 100104.
- [65] THENG B K G. Clay-polymer interactions: Summary and perspectives[J]. *Clays Clay Miner*, 1982, 30(1): 1–10.
- [66] JANI P K, FARIAS B V, JAIN R K, et al. Isothermal titration calorimetry reveals entropy-driven bisphenol A epoxy resin adhesion to metal oxide surfaces[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(5): 2130–2141.
- [67] ZHOU A, BÜYÜKÖZTÜRK O, LAU D. Debonding of concrete-epoxy interface under the coupled effect of moisture and sustained load[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 80: 287–297.
- [68] LUO Q, LI Y Y, ZHANG Z, et al. Influence of substrate moisture on the interfacial bonding between calcium silicate hydrate and epoxy[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 320: 126252.
- [69] YU Z C, ZHOU A, NING W Y, et al. Molecular insights into the weakening effect of water on cement/epoxy interface[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 553: 149493.
- [70] GUJAR P, HIRSHIKESH H, ANNABATTULA R K, GHOSH P. Structural to interfacial fracture transition in epoxy coated hydrating cement[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 310: 125128.
- [71] ZHOU A, QIN R Y, CHOW C L, et al. Structural performance of FRP confined seawater concrete columns under chloride environment[J]. *Compos Struct*, 2019, 216: 12–19.
- [72] 唐建辉, 陈徐东, 白银, 等. 干湿界面状态下混凝土-环氧胶泥复合体黏结损伤演化过程[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 2877–2885.
TANG Jianhui, CHEN Xudong, BAI Yin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(11): 2877–2885.

- [73] WANG P, DUAN Y Y, ZHENG H P, et al. Molecular structure and dynamics of water on the surface of cement hydration products: Wetting behavior at nanoscale[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 611: 155713.
- [74] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 146: 106489.
- [75] WANG P, YANG Q R, WANG M H, et al. Theoretical investigation of epoxy detachment from C-S-H interface under aggressive environment[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120232.
- [76] YAPHARY Y L, YU Z C, LAM R H W, et al. Molecular dynamics simulations on adhesion of epoxy-silica interface in salt environment[J]. *Compos Part B Eng*, 2017, 131: 165–172.
- [77] BAHRAQ A A, OBOT I B, AL-OSTA M A, et al. Molecular-level investigation on the effect of surface moisture on the bonding behavior of cement-epoxy interface[J]. *J Build Eng*, 2022, 61: 105299.
- [78] BAHRAQ A A, AL-OSTA M A, BAGHABRA AL-AMOUDI O S, et al. A nanoscale adhesion mechanism of cement-epoxy interface under varying moisture conditions: A molecular dynamics study[J]. *Surf Interfaces*, 2022, 35: 102446.
- [79] TAM L H, ZHOU A, WU C. Nanomechanical behavior of carbon fiber/epoxy interface in hygrothermal conditioning: A molecular dynamics study[J]. *Mater Today Commun*, 2019, 19: 495–505.
- [80] 李玥, 叶林, 赵晓文. 碳纤维增强环氧树脂复合材料盐雾腐蚀行为及其老化分子机制[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(5): 91–97.
LI Yue, YE Lin, ZHAO Xiaowen. *Polym Mater Sci Eng*, 2023, 39(5): 91–97.
- [81] WANG H C, FENG P, LV Y D, et al. A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance[J]. *Prog Org Coat*, 2020, 149: 105892.
- [82] 杨慧, 王相鹏, 郑津, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的老化机理[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2017, 56(3): 370–377.
YANG Hui, WANG Xiangpeng, ZHENG Jin, et al. *J Xiamen Univ Nat Sci*, 2017, 56(3): 370–377.
- [83] 易锦华. 环氧树脂热氧损伤的分子动力学模拟[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
YI Jinhua. Molecular dynamics simulation of thermal oxidative damage of epoxy resin [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.
- [84] SMA I, ÜNALDI S, AYAD M, et al. Laser shock adhesion testing of thermally aged epoxy coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2024, 195: 108603.
- [85] 王鑫, 贡照华, 丁宇, 等. 反射隔热材料对纵连无砟轨道温度和力学影响研究[J]. *铁道学报*, 2022, 44(8): 93–98.
WANG Xin, GONG Zhaohua, DING Yu, et al. *J China Railw Soc*, 2022, 44(8): 93–98.
- [86] 刘巧斌. 加速试验方法与智能算法在车用橡胶可靠性评估中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
LIU Qiaobin. Research on application of accelerated test method and intelligent algorithm in reliability evaluation of vehicle rubber [D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [87] FAYSAL R M, BHUIYAN M M H, AL MOMIN K, et al. A review on the advances of the study on FRP-Concrete bond under hygrothermal exposure[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 363: 129818.
- [88] XU Y Q, YUAN Q, DE SCHUTTER G, et al. Detecting the damage of concrete subjected to fatigue load coupled with freeze-thaw cycles using alternating current electric impedance spectroscopy[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 142: 105224.
- [89] WANG B, WU X H, SUN Z Y, et al. Experimental investigation on low-velocity impact behavior of CFRP wraps in presence of concrete substrate[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 301: 124103.
- [90] MESHGIN P, CHOI K K, REDA TAHA M M. Experimental and analytical investigations of creep of epoxy adhesive at the concrete-FRP interfaces[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2009, 29(1): 56–66.
- [91] CHOI K K, MESHGIN P, REDA TAHA M M. Shear creep of epoxy at the concrete-FRP interfaces[J]. *Compos Part B Eng*, 2007, 38(5/6): 772–780.
- [92] DAI Y Q, LAN Y, WEN R J, et al. Doubling the coating-substrate pull-off strength by growth of CaCO₃ nano-crystals[J]. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145763.
- [93] MI X Q, LIANG N, XU H F, et al. Toughness and its mechanisms in epoxy resins[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 130: 100977.
- [94] 龙浩. 胶接体系界面的跨尺度力学行为研究[D]. 北京: 北京大学, 2022.
LONG Hao. Study on cross-scale mechanical behavior of bonding system interface [D]. Beijing: Peking University, 2022.
- [95] XIA Y G, GU W C, ZHANG Q, et al. Enhancing resistance to corrosion and fouling using epoxy coatings with superhydrophobic cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(2): 2412379.
- [96] WU Y C, WANG T L, FAY J D B, et al. Silane effects on adhesion enhancement of 2K polyurethane adhesives[J]. *Langmuir*, 2023, 39(51): 19016–19026.
- [97] YUAN Q, XIE Z L, TIAN Y, et al. The driving force of water absorption in cementitious materials: An analysis of surface-free energies and pore structure[J]. *J Mater Res Technol*, 2024, 30: 4714–4724.
- [98] LIANG Y C, ZHANG X H, WEI X H, et al. Contribution of surface roughness and oxygen-containing groups to the interfacial shear strength of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *New Carbon Mater*, 2023, 38(6): 1116–1126.
- [99] BÓNOVÁ L, ZAHORANOVÁ A, KOVÁČIK D, et al. Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 331: 79–86.
- [100] ZHOU A, YU Z C, WEI H N, et al. Understanding the toughening mechanism of silane coupling agents in the interfacial bonding in steel fiber-reinforced cementitious composites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(39): 44163–44171.
- [101] CHOI S, MAUL S, STEWART A, et al. Effect of silane coupling agent on the durability of epoxy adhesion for structural strengthening applications[J]. *Polym Eng Sci*, 2013, 53(2): 283–294.
- [102] STEWART A, SCHLOSSER B, DOUGLAS E P. Surface modification of cured cement pastes by silane coupling agents[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(4): 1218–1225.
- [103] DAI B W, LIU Q, JIN F, et al. Adhesion behaviors and kinetics at silicone foam/metal interfaces[J]. *Polym Degrad Stab*, 2024, 225: 110772.
- [104] SONG X, ZHOU C, LIU L, et al. Hyperbranched bio-based waterborne sizing coating for enhancing the wettability of carbon fibre and interfacial adhesion of fibre/epoxy composites[J]. *Polymer*, 2024, 315: 127852.
- [105] PANG B, QIAN J J, ZHANG Y S, et al. 5S multifunctional intelligent coating with superdurable, superhydrophobic,

- self-monitoring, self-heating, and self-healing properties for existing construction application[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(32): 29242–29254.
- [106] BAHRAQ A A, AL-OSTA M A, OBOT I B, et al. Improving the adhesion properties of cement/epoxy interface using graphene-based nanomaterials: Insights from molecular dynamics simulation[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104801.
- [107] CHENG B H, YU J H, ARISAWA T, et al. Ultrastrong underwater adhesion on diverse substrates using non-canonical phenolic groups[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1892.

Research Progress on the Adhesion Mechanisms between Organic Adhesives and Cement-Based Materials

XIE Zonglin^{1,2}, ZHONG Fuwen^{1,2}, XIANG Gongkun^{1,2}, WANG Mao³, JIA Guiliang⁴, YUAN Qiang^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China; 2. National Engineering Research Center of High-speed Railway Construction Technology, Changsha 410075, China; 3. China Railway Jinan Bureau Group Co., Ltd; Jinan 25000, China; 4. China Railway Shanghai Group Co., Ltd., Shanghai, 200071, China)

Extended Abstract

Concrete infrastructure in China has entered a large-scale phase of maintenance and repair, with organic adhesives being essential materials for enhancing structural durability. Enhancing the long-term effectiveness of adhesion between these adhesives and cementitious materials is crucial for extending the service life of concrete structures. This study reviews the primary types of organic adhesives used for infrastructure repair work, including epoxy resins, polyurethanes, and silicone adhesives, and discusses the performance advantages of their various applications. The adhesion mechanisms are determined in terms of mechanical interlocking, intermolecular interactions, and thermodynamic interactions, identifying the main sources and driving forces behind adhesion. The degradation mechanisms of interfacial adhesion under moisture, salt solutions, adhesive aging, and cyclic load coupling are analyzed. Finally, the study summarizes various techniques for enhancing interface adhesion, providing insights and innovative approaches for the design of organic adhesives and adhesion durability. The main conclusions are as follows:

The adhesion mechanism of organic adhesives to cement-based materials is primarily considered from three perspectives: mechanical interlocking, intermolecular interactions, and thermodynamic interactions. Compared to the roughness of the interface, the penetration of organic adhesives into the cement-based material promotes mechanical interlocking more effectively. In the absence of interface modification, hydrogen bonds formed between the adhesive and the substrate dominate the intermolecular interactions. Moreover, hydrophobic interactions between the adhesive and the substrate play a significant role in driving the interface adhesion process.

Moisture is the predominant factor responsible for debonding at the interface between organic adhesives and cement-based materials. Moisture molecules replace the hydrogen bonds formed during the adhesion process, while aggressive ions accelerate the degradation of adhesion. Furthermore, moisture and aging effects gradually degrade the mechanical properties of the organic adhesives, weakening the interfacial adhesion strength. Environmental temperature and vibration loads also contribute to the deterioration of adhesion performance.

Techniques such as interface roughening, jet treatment, and coating with silane coupling agents can significantly enhance the adhesion strength between organic adhesives and cement-based materials. These methods primarily alter the surface roughness, surface tension, and surface-active groups of the substrate. Additionally, reducing the viscosity of the organic adhesive over time, increasing the content of polar groups in the adhesive molecular structure, and improving the wetting of both the adhesive and substrate phases can further strengthen the interface adhesion.

Summary and Prospects Both domestic and international scholars have conducted extensive research on the adhesive performance between organic adhesives and cement-based materials from a multi-scale perspective. Significant progress has been made in understanding adhesion mechanisms and enhancement techniques. However, research on the driving forces of adhesion at the micro-nano scale remains relatively underdeveloped, especially when compared to the adhesion mechanisms observed with metal materials. Furthermore, there are still several pressing issues regarding the environmental adaptability of adhesives and cement-based materials, which demand higher standards for their long-term reliability in practical applications. Although researchers have gained a deeper understanding of the mechanism of mechanical interlocking and clarified the corresponding intermolecular interactions, there is still a need to further analyze the individual contributions of mechanical interlocking and intermolecular interactions to overall adhesion. From a thermodynamically driven molecular adhesion mechanism perspective, optimizing the molecular structure of adhesives remains an area worth exploring. Existing studies typically link macroscopic adhesion strength directly with intermolecular interactions at the nano-scale, such as hydrogen bonds, while overlooking the important role of the mesoscopic mechanical properties

of the adhesive interface. Therefore, it is essential to develop a method for characterizing the mesoscopic mechanical properties of the adhesive interface, taking into account the phase composition characteristics of cement-based materials. Furthermore, a more thorough understanding of the quantitative relationship between these properties, macroscopic adhesion strength, and nano-scale chemical composition is needed. The degradation mechanisms of interfacial adhesion of organic adhesives under coupled working conditions remain unclear. How factors such as vibration loads, temperature, and moisture coupling accelerate debonding of organic adhesives from cement-based materials requires further investigation. In addition, the time-dependent damage behavior of interface adhesion under service conditions should be explored in greater detail. This research is crucial for identifying key parameters that can enhance the durability of concrete structures, thereby providing technical support for ensuring the long service life of infrastructure.

Keywords organic adhesives; cement-based materials; interface; adhesion mechanisms