

上浆处理对 PVA 纤维增强水泥基 复合材料力学性能的影响

王 贺^a, Arain Muhammad FAHAD^a, 张华鹏^b

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 为提高水泥基复合材料的韧性, 通过在高强聚乙烯醇纤维表面上浆的方式, 调控高强聚乙烯醇纤维与水泥之间的界面粘结状态, 考察了上浆前后和上浆量对水泥基复合材料抗压和抗弯性能的影响。结果表明: 高强聚乙烯醇纤维表面上浆后, 2% 体积掺量聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的抗压强度稍有增加, 抗弯强度有一定程度下降, 但抗弯断裂应变和抗弯断裂能大幅度提高, 抗弯时受拉侧呈现多裂纹开裂模式; 上浆率过高或过低, 水泥基复合材料抗弯韧性均有下降。

关键词: 纤维增强水泥基复合材料; 高强聚乙烯醇纤维; 上浆处理; 韧性; 力学性能

中图分类号: TS03

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 06-0790-06

0 引 言

水泥材料是当代应用最为广泛的建筑材料, 但水泥抗拉强度低、韧性差和开裂后裂缝宽度难以控制等缺点, 大大影响了水泥建筑结构的耐久性和使用寿命^[1-2]。为克服水泥的这些缺点, 以高强高模聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 纤维为典型代表的纤维增强水泥基复合材料应运而生。国内外学者根据断裂力学和微观力学原理, 对纤维、水泥基体及其界面进行有效设计, 从而实现对复合材料的断裂韧性和裂纹扩展特征的控制, 通过应变硬化和多微细裂纹扩展来提高水泥基复合材料的韧性^[3-5]。由于增强水泥基复合材料具有高韧性、低开裂、多微细裂纹开裂等特征, 因此该材料在水泥结构工程修复、水泥面层设计、道路桥梁等多种领域具有广阔应用前景。

已有研究表明, 纤维的几何特征 (细度、长度、长径比)、纤维的力学性质、水泥基体的配方、纤维体积

掺量以及纤维和水泥基体之间的界面结合等因素对纤维增强水泥基复合材料的加工性能和力学性能均有影响^[6]。Li 等^[7]研究表明 PVA 纤维经过特殊油剂处理后 PVA 纤维和水泥基体之间的粘合力降低, PVA 纤维增强水泥基复合材料 (engineered fiber reinforced cementitious composites, ECC) 的极限断裂应变增加, 裂缝宽度减小。目前国内还没有关于 PVA 纤维经过特殊油剂表面处理的研究报道。当前大部分国内 PVA 纤维增强水泥基复合材料均采用日本可乐丽公司的高强高模 PVA 纤维。由于国产高强高模 PVA 纤维没有采用合理的表面处理和界面调控方案, 导致国产高强高模 PVA 纤维对水泥基复合材料增韧效果不佳, 大大限制了国产高强 PVA 纤维在水泥基复合材料上的产业化应用^[8-10]。

纤维增强水泥基复合材料的界面调控包括基体改性、纤维表面处理和过渡层设计等多种方法。本文选用聚丙烯酸酯/聚氨酯水性乳液上浆剂, 研究上浆处理后国产 PVA 纤维的表面性质及对 PVA 纤维增强水泥基复合材料力学性能的影响, 为国产高强 PVA

纤维在增强水泥基复合材料中的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

主要原料:直径 35 μm 国产高强高模 PVA 纤维(安徽皖维集团), AEO-9 表面活性剂(苏州天申化学有限公司), NaOH(杭州高晶精细化工有限公司), 聚丙烯酸酯/聚氨酯水性乳液上浆剂(上海光易化工有限公司), REC15(日本可乐丽公司)。

1.2 纤维表面处理

用 2 g/L AEO-9 表面活性剂、1 g/L NaOH 配置清洗液, 浴比:1:10, 水温:85 $^{\circ}\text{C}$, 时间:30 min, 清洗 4 次, 并烘干。预处理目的是除去 PVA 纤维表面纺丝油剂和杂质。

配制 50 g/L 的聚丙烯酸酯-聚氨酯共聚型水性浆料, 采用双辊轧车对纤维进行上浆处理, 得到经过不同上浆处理的 PVA 纤维。处理条件:浴比:1:5, 浸渍时间 10 min, 浸轧压力:0.5 kg/cm^2 , 采用一浸一轧和两浸两轧两种浸轧方式。未上浆 PVA 纤维表面清洗后烘干温度 100 $^{\circ}\text{C}$, 时间 30 min。上浆时烘干温度:120 $^{\circ}\text{C}$, 烘焙时间:10 min。上浆处理后分两组测定 PVA 纤维表面上浆率, 每组有 3 个试样, 测定 PVA 平均上浆率。

1.3 PVA 纤维增强水泥基复合材料试件的制备

将水、水泥、粉煤灰、硅灰、精细砂质量比为 1.0:2.0:2.1:0.1:0.8 的水泥中掺入 2% 体积分含量的 PVA 纤维, 采用 NJ-160A 型水泥胶砂搅拌机(浙江省上虞市土工仪器有限公司)搅拌混合, 制备 PVA 纤维增强水泥基复合材料试件, 试件自然养护 28 d 后测试其力学性能。抗压试件尺寸为 70.7 mm \times 70.7 mm \times 70.7 mm(高 \times 厚 \times 长), 三点弯曲试件尺寸为 40 mm \times 40 mm \times 160 mm(高 \times 厚 \times 长)。

单纤维抽拔测试试块的制备:锯出脱模试样包含 1 根纤维的小样品, 把脱模试样切割成 5 mm \times 3 mm \times 10 mm(高 \times 厚 \times 长)的水泥试块, 其中纤维埋入水泥的长度 $L \leq 4$ mm, 以确保完全脱粘。

1.4 测试与表征

通过表面接触角仪(JY-82B, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司)测试处理后纤维的浸润性, 控制液体滴出体积为 30 μL , 接触角的范围为 0 \sim 180 $^{\circ}$ 。用单纤维电子强力仪(LLY-06A/B, 莱州市电子仪器

有限公司)分析处理后纤维力学性能, 量程 100 cN, 隔距长度为 10 mm, 拉伸速度为 10 mm/s。场发射扫描电子显微镜(S4800 FESEM, 日本 Hitachi 公司)观察 PVA 纤维的表面形貌, 选择加速电压为 3.00 kV, 放大倍数 2000。根据 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》进行抗压试验, GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》进行三点弯曲试验。用 500 kN 万能材料试验机(WE-30, 无锡建筑材料仪器机械厂)对试件进行压缩和三点弯曲试验。压缩试验测试条件:加荷速度为 1.20 kN/s。三点弯曲试验测试条件:加载位移速率为 0.05 kN/s。在单纤维抽拔试验测试中, 使用 10 N 测力传感器测量纤维的抽拔力, 加载速率为 0.06 mm/s, 将埋置纤维的水泥试块一段粘合在样品台上, 将纤维自由端用强力胶水粘合到两块铝片之间, 将铝片夹持到试验机夹头中, 纤维自由纤维长度最大为 1 mm。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯醇纤维的表面形貌

测定通过一浸一轧和二浸二轧后聚乙烯醇纤维的上浆率, 其测试结果见表 1。经过两道浸轧后, 纤维上浆率增加。

表 1 聚乙烯醇纤维上浆率

聚乙烯醇纤维 上浆处理方式	上浆前纤维 干重/g	上浆后纤维 干重/g	上浆率/%
一浸一轧	25.00	25.40	1.60
二浸二轧	25.00	25.60	2.40

为了观察上浆处理后 PVA 纤维表面的形貌, 对改性前后 PVA 纤维纵向和横截面进行了扫描电镜测试试验, 其扫描电镜照片如图 1 和图 2 所示。图 1(a)是未上浆的 PVA 纤维表面形貌, 有竖状条纹和沟槽, 且附着一些形状各异的杂质颗粒, 纤维表面比较粗糙。图 1(b)、图 1(c)分别是一浸一轧和二浸二轧上浆后的 PVA 纤维表面形貌, 由图 1 可以看出, 经过上浆剂的处理后, PVA 纤维表面没有了竖状沟槽, 表面附着了一层浆膜。从图 2 可以看出上浆剂处理对 PVA 纤维截面形貌影响不大。

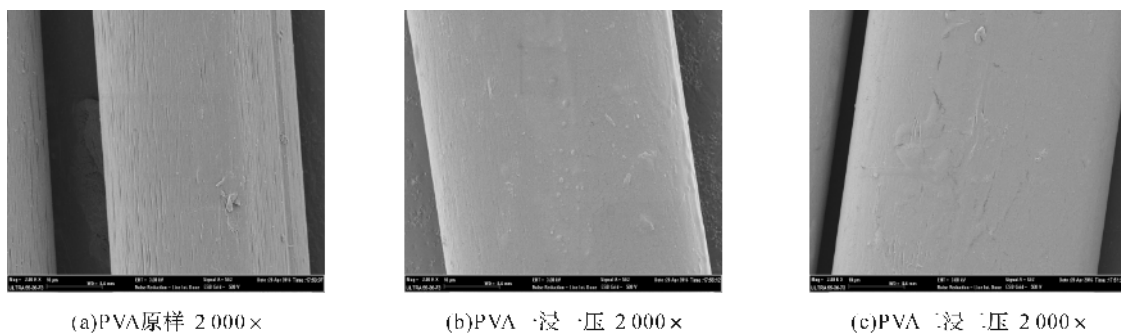


图1 上浆前后 PVA 纤维表面 SEM 照片

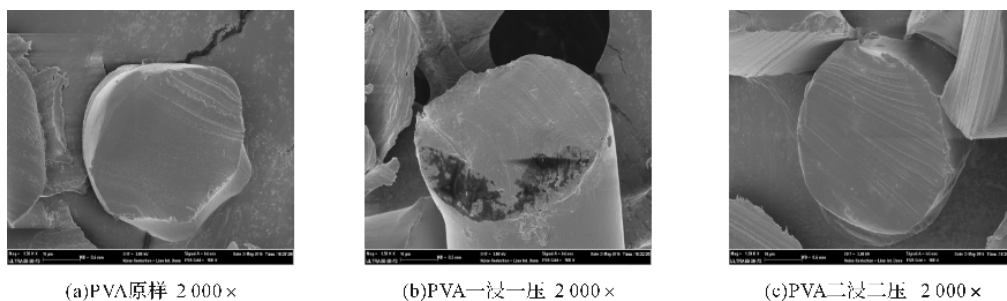
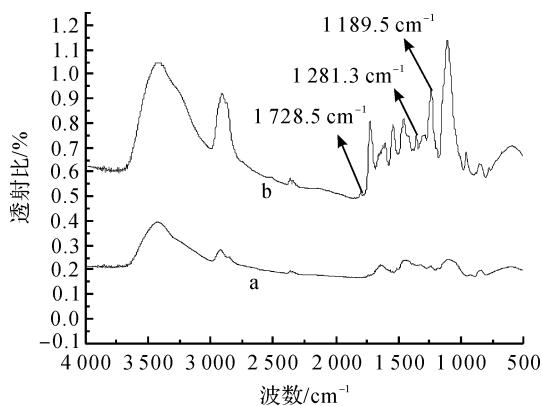


图2 上浆前后 PVA 纤维截面 SEM 照片

测试上浆前后 PVA 纤维的 FTIR 图,如图 3 所示。由图 3(b)可以看出上浆后的 PVA 纤维在波长 1728.5 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰,在波长 1281.3 cm^{-1} 和 1189.5 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{O}$ 吸收特征峰,说明改性 PVA 纤维表面引入了一定量的羰基。



a. 未改性 PVA 纤维; b. 改性 PVA 纤维

图3 上浆前后 PVA 纤维的 FTIR 图

测试未上浆和经过上浆处理后 PVA 纤维表面接触角变化情况,其结果如图 4 所示。由图 4 可看出随着上浆率的增加,PVA 纤维的接触角总体呈上升的趋势,且二浸二轧比一浸一轧上升趋势更明显,接触角越大,纤维越疏水,且均小于 90° ,纤维上浆处理后均表现出一定亲水性^[11],因此 PVA 纤维经过改性,可以适当降低纤维亲水性。

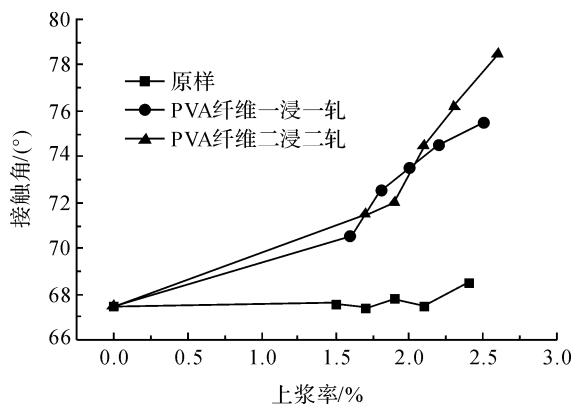


图4 PVA 纤维接触角测试

2.2 聚乙烯醇纤维的力学性能

测试上浆前后聚乙烯醇纤维力学性能,其结果见表 2。由表 2 分析可知,上浆后高温(120°C 、 10 min)烘干时,通过一浸一轧和二浸二轧上浆处理对聚乙烯醇纤维力学性能影响不大,与未上浆处理(100°C 、 10 min)相比,上浆后纤维拉伸强度稍有下降,模量稍有下降,断裂伸长率稍有增加,这主要与 PVA 纤维的上浆烘干条件有关,在保证上浆剂在纤维表面成膜良好的情况下,尽可能降低烘干温度,可以保证纤维的力学性能,尤其是模量的下降。国产未上浆 PVA 纤维和日本可乐丽增强水泥用 PVA 纤维(REC15)相比力学性能还有一定差距。

表 2 上浆前后聚乙烯醇纤维力学性能变化

纤维样品	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa	断裂伸 长率/%
未上浆	1.30	1200.1	31.5	5.65
上浆后 (一浸一轧)	1.31	1191.6	30.7	5.85
上浆后 (二浸二轧)	1.31	1190.5	30.8	5.91
REC15 (日本可乐丽)	1.32	1600.3	41.1	6.00

2.3 聚乙烯醇纤维增强水泥的抗压强度

为了测试聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的抗压强度,其结果见表 3。表 3 表明,经过上浆处理的 PVA 纤维增强水泥基复合材料的抗压强度均较未上浆处理的稍高,一浸一压方式处理的 PVA 纤维增强水泥基复合材料较二浸二轧方式的稍高。其原因主要在于,经过上浆处理后,PVA 纤维与水泥之间的粘结力发生变化,比未上浆处理的界面粘结力稍低一些,从而一定程度上遏制了压缩裂纹的扩展,提高了 PVA 纤维增强水泥基复合材料的抗压强度。

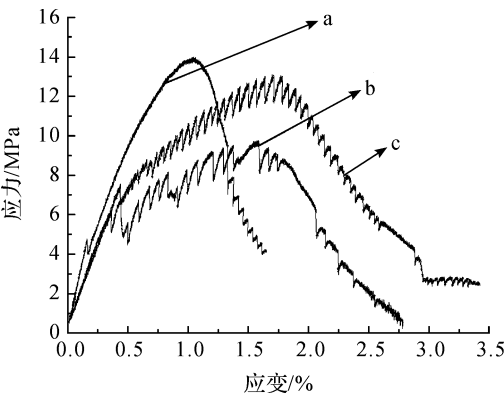
表 3 聚乙烯醇纤维增强水泥基
复合材料试样抗压强度

纤维样品	抗压强度/MPa	
	平均值	标准差
未上浆	49.3	1.17
上浆后(一浸一轧)	52.1	1.95
上浆后(二浸二轧)	50.5	1.55

2.4 聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的抗弯性能

为了分析聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的弯曲力学性能,测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,曲线 c 与曲线 b 的断裂应变相近且都大于曲线 a,曲线 c 的极限应变最大。曲线 a 的抗弯强度大于曲线

b 和曲线 c。图 5 表明 PVA 纤维通过二浸二轧上浆处理,其纤维增强水泥基复合材料试样的抗弯强度有所降低,但其极限断裂应变明显提高。图 5 中曲线的纵横坐标所围面积大小可表征纤维增强水泥基复合材料的弯曲断裂能的大小,由图 5 可知:上浆处理后 PVA 纤维增强水泥基复合材料的抗弯断裂能增加,韧性变好。由于水泥抗压强度远大于抗拉强度,因此弯曲时受拉侧首先出现裂纹,裂纹进一步扩展至受压侧,造成水泥的弯曲破坏。为了观察聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的弯曲断裂形态,用相机拍摄其裂纹扩展特征,如图 6 所示。从图 6 中可看出经上浆处理后,试样弯曲时受拉侧裂纹数增加,主裂纹也从一条提高到三条以上,裂纹变细变密。这种均匀分布的微裂纹可以缓和主裂纹尖端的应力集中或者使主裂纹分岔、偏转,从而增加裂纹扩展单位长度所产生的表面积,释放主裂纹的部分应变能,有效的抑制裂纹扩展,提高材料韧性,部分材料的弹性应变能转换为微裂纹的新生表面能^[12-13]。微裂纹的存在,降低了材料的弹性模量,故一般情况下,宏观裂缝与微裂纹作用,在一定程度上改善韧性的同时往往也造成了材料强度的略微下降。



a. PVA 原样;b. PVA 纤维一浸一轧;c. PVA 纤维二浸二轧

图 5 聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的
弯曲力学性能曲线

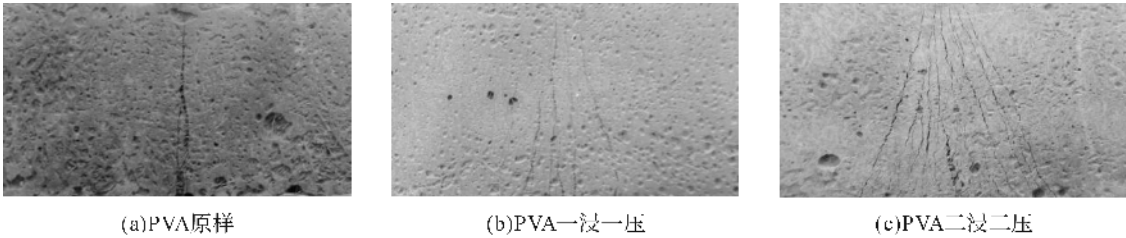
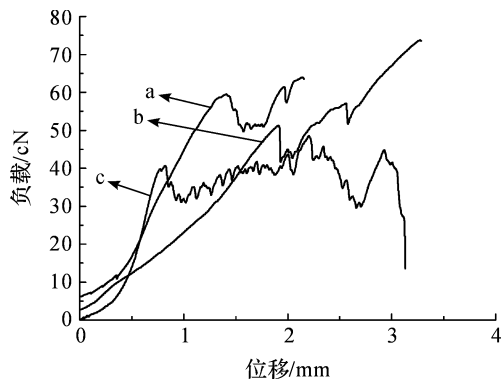


图 6 聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料的弯曲断裂形态

2.5 PVA 单纤维抽拔试验结果分析

为了测试 PVA 纤维与水泥基体的粘结力,对 PVA 纤维进行了抽拔测试试验,其结果如图 7 所示。测试 PVA 纤维抽拔力学性能,其结果见表 4。结合图 7 和表 4 可知,未处理的 PVA 原样具有很强的化学粘结和摩擦粘结,界面强度将近达到 3 MPa,且纤维脱粘需要的能量为 2.8 J/m^2 ,达到最大值。其原因为 PVA 纤维具有很强的亲水性,纤维与水泥基体周围发生强的水化反应,形成了很强的界面强度,纤维与水泥基体之间有很强的粘结力,纤维脱粘所消耗的能量也很大。PVA 纤维经过一浸一轧和二浸二轧的浸轧方式处理,上浆率不断地提高,纤维的界面强度和脱粘能量也不断地降低,降低了 20%~40%。原因为上浆剂可以降低 PVA 纤维表面的亲水性,使纤维与水泥基体之间的化学粘结降低,降低了纤维的粘合能力,导致了界面强度的降低。



a. PVA 原样; b. PVA 纤维一浸一轧; c. PVA 纤维二浸二轧

图 7 聚乙烯醇纤维的抽拔测试曲线

表 4 聚乙烯醇纤维抽拔力学参数

PVA 纤维样品	界面强度 τ_0/MPa	脱粘能量 $G_d/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	滑移硬化 系数 β
原样	2.9	2.8	0.7
一浸一轧处理样	2.3	2.5	0.6
二浸二轧处理样	1.7	1.8	0.5

由图 7 和表 4 可知,未处理的 PVA 纤维在脱粘后,发生了很强的滑移硬化效应,但是在 PVA 纤维通过一浸一轧和二浸二轧的上浆剂处理后,上浆率也不断的提高,滑移硬化系数不断减少,使得在抽拔纤维过程中,纤维的负载不断地减少,直到纤维断裂。经过二浸二轧上浆剂处理后,在纤维脱粘后,发生较弱滑移硬化效用,由于纤维与水泥基体的滑移摩擦未超过 PVA 纤维的拉伸强度,导致纤维完全被抽拔出来。

3 结 论

a) 高强 PVA 纤维经过上浆后表面包覆一层浆膜,该浆膜一定程度降低了高强 PVA 纤维的表面亲水性。120 $^{\circ}\text{C}$ 、10 min 上浆烘干处理对纤维力学性能影响不大。

b) 上浆处理后,2% 体积掺量的高强 PVA 纤维增强水泥基复合材料的压缩强度稍有上升,弯曲断裂极限应变和弯曲断裂能明显增加,但弯曲强度有一定程度的下降,上浆处理可以明显增加高强 PVA 纤维增强水泥基复合材料的抗弯韧性,改善水泥的裂纹扩展特征。

c) 上浆处理后,纤维增强水泥基复合材料在保证一定的抗弯强度时,纤维与水泥基体有较低的界面强度和脱粘能量,纤维与水泥之间容易脱粘,并得到滑移摩擦较大的互补能量,提高了纤维增强水泥基复合材料的韧性。

参考文献:

- [1] LI V C, WANG S, WU C. Tensile strain-hardening behavior of polyvinyl alcohol engineered cementitious composite (PVA-ECC)[J]. ACI Material Journal, 2001, 98(6): 483-492.
- [2] KANDA T, LI V C. Interface property and apparent strength of high-strength hydrophilic fiber in cement matrix[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, 1998, 10(1): 5-13.
- [3] YANG E H, LI V C. Tailoring engineered cementitious composites for impact resistance [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(8): 1066-1071.
- [4] 李艳,程格格,刘泽军. 聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料单轴受压强度与变形特性分析[J]. 工业建筑, 2017, 47(4): 122-126.
- [5] 王浩宇,田稳苓. 聚乙烯醇纤维水泥基复合材料的力学性能及抗冻性能试验研究[J]. 工业建筑, 2017, 47(1): 123-125.
- [6] 曹明莉,许玲,张聪. 高延性纤维增强水泥基复合材料的微观力学设计、性能及发展趋势[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 632-642.
- [7] LI V C, WU C, WANG S, et al. Interface tailoring for strain-hardening polyvinyl alcohol-engineered cementitious composite (PVA-ECC)[J]. ACI Material Journal, 2002, 99(5): 463-472.
- [8] 郑唯宁,张建雷,李立顶,等. 聚乙烯醇纤维水泥基复合

- 材料研究进展[J]. 青海交通科技, 2016(2):22-24.
- [9] 彭明强, 李国友, 范磊, 等. 国产 PVA 纤维用于高韧性纤维增强水泥基复合材料的试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2016(2):58-62.
- [10] 赵颖, 王悦. 基体组成对 PVA 纤维增强水泥砂浆弯曲性能的影响[J]. 北方交通, 2015(7):93-96.
- [11] 杨忠. 聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料力学性能试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2015(4):45-48.
- [12] 田砾, 史建丽, 赵铁军, 等. 应变硬化水泥基复合材料高温后弯曲韧性研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4):111-114.
- [13] 潘钻峰, 汪卫, 孟少平, 等. 混杂聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料力学性能[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2015, 43(1):33-40.

Effect of Sizing Treatment on the Mechanical Properties of PVA Fiber Reinforced Cement-based Composite Material

WANG He^a, Arain Muhammad FAHAD^a, ZHANG Huapeng^b

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To enhance the toughness of cement-based composite materials, the bonding strength of interface between high-strength polyvinyl alcohol and cement is adjusted and controlled by means of surface sizing with high-strength polyvinyl alcohol fiber. On this basis, comparison of the compressive property and flexural property of cement-based composite material is made before and after sizing, and the influence of sizing amount on the compressive and flexural properties is analyzed. The results show that, by surface sizing with high-strength polyvinyl alcohol fiber, the compressive strength of cement-based composite material reinforced with 2% volume fraction polyvinyl alcohol fiber is slightly enhanced, the flexure strength is reduced considerably, but the bending failure strain and bending fracture energy are largely improved, and the tensile side cracks; both excessively high and low sizing percentages will lead to reduction in the flexural toughness of cement-based composite material.

Key words: fiber reinforced cement-based composite material; high-strength polyvinyl alcohol fiber; sizing treatment; toughness; mechanical properties

(责任编辑: 唐志荣)