

聚丙烯 (PP) 纤维的表面处理 对水泥砂浆抗硫酸盐腐蚀的影响

乔巴特, 侯赛尼

所属单位: 瑞士材料科学与工程系

摘要: 硫酸盐侵蚀是最复杂、最有害的化学腐蚀行为之一。硫酸侵蚀后, 混凝土会膨胀、开裂、溶解、剥落, 强度下降, 影响结构的耐久性。聚丙烯纤维 (PP) 因其良好的机械性能和抗化学腐蚀能力而被广泛用于各种混凝土结构中。然而, PP 纤维有很多缺点, 如表面光滑、亲水性差、分子链中缺乏活性基团、在水泥基材料中结块和分散性差。这些问题限制了它在水泥基材料中的应用。尽管使用硅烷偶联剂对 PP 纤维的表面进行改性是有效的, 但经过处理的 PP 纤维对水泥基材料的抗硫酸盐性能的影响并不明显。在这项研究中, 用硅烷偶联剂处理过的 PP 纤维被用来研究不同的水泥与沙子的比例 (C/S) 和处理过的 PP 纤维的用量对水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀性的影响。此外, 通过 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了混凝土的表观形态、质量损失率、抗弯强度、抗腐蚀系数和微观结构。结果显示, 改性后的 PP 纤维变得粗糙。纤维表面引入了活性基团, 这些活性基团很好地分散在砂浆中, 在水泥砂浆中形成了良好的网络分布结构, 从而减缓了 PP 纤维砂浆在硫酸钠溶液中的侵蚀速率。在 C/S 比为 1: 1, 处理后的纤维用量为 0.6% 时, 处理后的纤维砂浆表现出了良好的抗硫酸盐性能。此外, 单丝纤维浸泡试验表明, 在纤维表面沉积了一层硫酸钠晶体, 从而增加了纤维表面的粗糙度和纤维从水泥基体中的拔出力, 这一结果表明, 经过处理的 PP 纤维与水泥基体之间的界面附着力得到了改善, 进而使经过处理的 PP 纤维的抗硫酸盐侵蚀能力得到了提高。

关键词: 聚丙烯纤维; 表面改性; 水泥砂浆; 抗硫酸盐侵蚀性

Effect of Surface Treatment of Polypropylene (PP) Fiber on the Sulfate Corrosion Resistance of Cement Mortar

Jorbat MH, Hosseini M

Affiliation: Department of Materials Science and Engineering, Switzerland

Abstract: Sulfate erosion is one of the most complex and harmful chemical corrosion actions. Following sulfate erosion, concrete expands, cracks, dissolves, peels off, and decreases in strength, which affects the durability of structures. Polypropylene fiber (PP) is widely used in various concrete structures because of its good mechanical properties and chemical corrosion resistance. However, PP fiber has a number of shortcomings, such as a smooth surface, poor hydrophilicity, lack of active groups in the molecular chain, and agglomeration and poor dispersion in cement-based materials. These issues limit its application in cement-based materials. Although the use of a silane coupling agent to modify the surface of PP fiber is effective, the influence of treated PP fiber on the sulfate resistance of cement-based materials is not significant. In this study, a PP fiber treated with a silane coupling agent was used to examine effects of different cement-to-sand ratios (C/S) and dosages of the treated PP fiber on the sulfate erosion resistance of cement mortar. Furthermore, the apparent morphology, mass loss rate, flexural strength, corrosion resistance coefficient, and microstructure of the concrete were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results revealed that the PP fiber became rough after modification. Active groups were introduced on the fiber surface, which were well dispersed in the mortar and formed a good network distribution structure in the cement mortar, thereby slowing the erosion rate of the PP fiber mortar in a sodium sulfate

solution. At a C/S ratio of 1:1 and a treated fiber dosage of 0.6%, the treated fiber mortar has exhibited good sulfate resistance. In addition, the monofilament fiber immersion test revealed that a layer of sodium sulfate crystals was deposited on the fiber surface, thereby increasing the roughness of the fiber surface and the pull-out force of the fiber from the cement matrix, this result indicated that the interfacial adhesion between the treated PP fiber and cement matrix was improved, which in turn led to the improvement in the sulfate erosion resistance of the treated PP fiber.

Keywords: polypropylene fiber; surface modification; cement mortar; resistance to sulfate attack

引言:

混凝土是一种广泛使用的建筑材料。然而, 由于它的局限性, 包括较差的抗拉性能和较差的抗裂性, 直接影响到它的耐久性, 它在工程上的应用是有限的。硫酸盐侵蚀是最复杂和最有害的化学腐蚀作用之一。硫酸盐侵蚀后, 混凝土会膨胀、开裂、溶解、剥落, 强度下降, 影响结构的耐久性。另外, 混凝土在本质上是脆性和刚性的。混凝土的这种脆性随着抗压强度的增加而增加。高强度混凝土拥有比低强度混凝土更高的脆性。在过去的几十年里, 由于高层建筑的发展, 具有越来越高抗压强度的混凝土被用于结构应用, 当内部出现高应力集中时, 这就导致了裂缝的发展。为了克服这个问题, 具有高抗拉应变能力的混凝土, 即工程水泥基复合材料(ECC)已经被开发出来。

ECCs是一类具有高延展性和中等纤维含量的新一代高性能纤维增强水泥基复合材料。ECC在拉伸载荷下通过产生微裂缝表现出一种假的应变硬化行为。与普通混凝土的0.01%相比, ECC的拉伸应变能力在3-5%之间。工程水泥基复合材料的应变硬化行为吸引了它们在结构应用方面的潜力。ECC的纤维体积分数被限制在混凝土总体积的2%, 以保持复合材料的低渗透性。ECC的大应变能力是由于多个裂缝的发展, 而不是一个裂缝开口的连续增加。ECC的损伤容忍度和可控的裂缝宽度提高了基础设施的耐久性和适用性性能。ECC具有各种独特的性能, 包括优于其他纤维增强复合材料的拉伸性能。工程水泥基复合材料适用于结构性应用, 广泛用于桥面覆盖层和高层建筑的联接梁。

工程水泥基复合材料由于其紧密的裂缝宽度和紧密间隔的微观结构而具有很高的耐久性。ECCs在200天的环境暴露后仍能保持多重开裂和应变硬化行为, 延展性高于2%。与普通混凝土相比, 由于其低渗透性, 工程水泥基复合材料的长期耐久性性能很有吸引力。过去对工程水泥基复合材料的耐久性性能的研究是基于聚乙烯醇纤维增强的ECC或用聚乙烯纤维增强的ECC。为了开发一类新的ECC, 在本研究中用聚丙烯和玻璃纤维增强ECC, 并进行耐久性测试, 包括硫酸盐侵蚀、氯化物侵蚀、吸水率、吸收率和快速氯化物渗透试验, 以评估聚丙烯纤维和玻璃纤维对ECC耐久性性能的影响。

最近, 由于健康和经济方面的原因, 合成纤维作为水泥基材料的加固材料变得更有价值, 并作为石棉、钢和玻璃纤维的替代品。Sarvaranta和Mikkola报告说, 在不同的纤维中, 聚丙烯(PP)纤维加固混凝土是最有效的。PP纤维表现出多种优势, 包括成本效益、延展性、耐腐蚀性、良好的热稳定性(高熔点), 以及在混凝土的碱性环境中的高稳定性。Mustea等人认为, 每1立方米砂浆中1.0公斤PP纤维的用量代表了石膏砂浆的最佳值。Guo等人表明, PP纤维的合适用量是1.3公斤/米³。在此用量下, PP纤维不仅可以提高风化砂浆的施工性能, 还可以改善其基本的机械性能。Chajec等人报道, 在混凝土混合物中加入PP纤维并不能提高混凝土的抗压和抗拉强度。Ye等人报道, 加入1.5%的PP纤维可以提高混凝土的抗折强度。

此外, 由于聚合物的疏水性表面(即不吸水), 它不会干扰混凝土的水化反应。然而, PP链结构具有化学惰性和疏水性, 并且具有较低的表面能。当PP纤维被混合到混凝土混合物中时, 纤维会形成团块, 并且不能实现均匀分布。簇状的纤维往往会截留相当数量的空气, 对纤维增强混凝土的机械性能产生不利影响。因此, 为了扩大PP纤维混凝土的应用范围, 需要通过增加聚合物的表面粗糙度和在其表面引入极性基团来处理纤维表面, 从而改善纤维在混凝土中的分散性。目前, 对PP纤维存在许多表面处理方法, 如等离子体处理、表面氧化和蚀刻、光氧化表面处理和辐射接枝处理。

López-Buendía和Akand等人报道, 经化学处理的PP纤维的表面化学性能和形态得到改善, 纤维与混凝土之间的粘附性能以及纤维的表面粗糙度得到提高。与未经处理的纤维混凝土相比, 经处理的纤维增强混凝土复合材料的力学性能得到改善。Pietro和Zhang等报道, PP纤维改性可以显著改善(a)纤维在水泥砂浆基体中分散的均匀性, (b)纤维和混凝土基体之间的附着力, 以及(c)混凝土的韧性和裂缝。Denes和Li等人发现, 经过处理的PP纤维可以改善水泥基复合材料的机械性能(即抗弯强度和抗弯韧性)。Gang和Dai等人报告说, 加入处理过的PP纤维可以改善混凝土的抗冻融性、抗渗性和抗侵蚀性。经处理的纤维与混凝土有良好的粘附性, 并均匀地分散在混凝土中。它可以防止裂缝, 加强和增韧混

凝土, 并改善纤维和混凝土之间的界面性能。

然而, 这些方法有很多缺点, 如表面氧化; 用于提高附着力的蚀刻方法降低了纤维强度; 使用的化学试剂对环境非常有害; 设备的连续性程度和等离子体表面处理的稳定性较差。此外, 用于光氧化表面处理和辐射接枝处理的设备所需的投资非常高, 最佳工艺条件具有挑战性, 工业化生产也很困难。本文采用纳米级碳酸钙和硅烷偶联剂对PP纤维进行了改性。

对经过处理的PP纤维增强混凝土的研究主要集中在抗裂性、机械性能和抗渗性方面。然而, 经处理的PP纤维增强水泥复合材料的硫酸盐干湿循环耐腐蚀性能仍是未知数。因此, 在本研究中, 研究了处理后的PP纤维用量和不同的水泥与沙子的比例(C/S)对水泥砂浆的硫酸盐侵蚀的影响。参照表面观察、质量损失率和抗腐蚀系数, 讨论了经处理的PP纤维对水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀的机制。

材料和方法

原材料

实验使用的水泥是普通硅酸盐水泥(OPC), 强度等级为42.5。由于本实验使用的是细骨料, 即细度模数为2.7的天然河砂, 因此选择了粉状的萘系超塑化剂。PP纤维的直径和长度分别为50微米和19毫米。

PP纤维的表面改性

首先, 将PP纤维在无水乙醇中浸泡12小时, 清洗, 并干燥至恒定重量。其次, 将去离子水、无水乙醇和硅烷偶联剂按1: 9: 40的质量比混合在一起, 通过超声处理制备硅烷偶联剂溶液。首先, 将一定量的PP纤维在室温下60℃的硅烷偶联剂溶液中浸泡7小时, 然后用去离子水清洗并过滤, 在60℃的真空炉中干燥8小时, 并冷却到室温。接着, 将纤维放在干燥锅中, 干燥至恒定重量。用去离子水制备纳米碳酸钙分散液。首先, 将水、聚丙烯酸钠和纳米碳酸钙按400: 1.2: 7的质量比混合, 然后在80℃的混合器中搅拌1小时, 并称取一定量的硅烷偶联剂。将处理好的PP纤维加入到制备好的纳米碳酸钙溶液中, 用搅拌器在80℃下搅拌2小时, 搅拌完成后, 取出PP纤维, 用绝对乙醇清洗, 并干燥, 得到最终处理好的PP。

样品制备和测试方法

纤维增强水泥砂浆的制备。首先, 在搅拌机中加入沙子和水泥, 搅拌120秒, 然后加入纤维120秒, 再加入水和减水剂120秒, 制备完成后装入40毫米×40毫米×160毫米的模具中, 然后在室温下固化24小时。脱模后, 将试样放在温度为 20 ± 3 ℃、相对湿度大于90%的标准固化室中, 持续7天。总共制作了150套测试样品。样品暴露在5%的Na₂SO₄溶液中并固化30、60、90、120和150天后, 采用干湿循环浸泡法对样品进行了硫酸盐侵蚀试验。接下来, 将试验块在硫酸钠溶液中浸泡1天:

浸泡16小时, 自然干燥8小时, 每15天更换一次溶液。硫酸盐暴露后, 取出试样并在60℃下干燥。

分析和讨论

未处理和表面处理过的PP纤维的表征

未经处理的PP纤维表面是光滑的, 而经纳米CaCO₃-硅烷偶联剂处理的PP纤维表面是粗糙的, 白色的纳米CaCO₃细粒附着在纤维的表面。未处理的PP纤维的润湿角为137.2°。处理后, 润湿角下降到125.9°, 亲水性增加了8.9%, 表明未处理的PP纤维表现出较低的润湿性。这是因为, 在硅烷偶联剂-纳米碳酸钙的复合改性后, 纳米碳酸钙表面的一些羟基与聚丙烯酸钠反应, 产生亲水的羧基(COO⁻)。因此, 当与水接触时, 该纤维表现出良好的亲水性。傅立叶变换红外光谱显示, 经过处理的PP纤维表现出CH₂拉伸(2867.42 cm⁻¹)和C=C弯曲(810.34 cm⁻¹)的典型频段。PP纤维表面有C=O基团, 在3390和1721.12cm⁻¹处观察到强烈的振动峰。C=O基团有助于碳酸钙分子在接枝PP纤维表面的吸附, 表明处理后的PP纤维表面含有活性基团。未处理的PP纤维倾向于在水中不均匀地堆积和漂浮。经处理的PP纤维在水中均匀地分散开来。因为碳酸钙分子可以吸收水分子, 在水解后, 碳酸钙表面存在几个羟基, 这可以提高纤维的吸湿性能。因此, 接枝和包覆的PP纤维可以均匀地分散在水中。

随着处理过的PP纤维的C/S比和用量的不同, 试件表面的孔隙明显增加。经过150次硫酸盐循环后, 试件的边缘和角落都被损坏, 表面出现了节疤。此外, 随着干湿循环次数的增加, 硫酸钠在试件表面的积累逐渐增加。经过一段时间的侵蚀, 孔隙中的硫酸钠浓度高于配置的硫酸钠溶液的浓度, 产生了浓度差, 造成了试样的损坏。随着纤维用量的增加, 试块内部变得蓬松, 孔隙结构变大, 腐蚀液更容易进入。当孔隙结构松散时, 硫酸根离子与水泥中的氢氧化钙和水合铝酸钙反应, 形成埃特灵石, 引起体积膨胀。当硫酸盐浓度较高时, 石膏晶体沉淀, 固相体积增加124%, 由于水泥浆中的膨胀压力大, 导致水泥砂浆膨胀和开裂。当C/S收音机为1: 1, 纤维用量为0.6%时, 处理后的纤维与水泥基之间的结合更加紧密, 腐蚀性液体的侵入也减少。砂浆样品的完整性很好。

质量损失

在腐蚀溶液中, 不同C/S比的试样质量损失率相同, 试样的质量先增加后减少。经过120次湿-干循环的硫酸盐腐蚀试验, PP纤维含量为0.6%和0.9%的水泥砂浆试块的质量有所提高, 而经过150次循环, 所有样品的质量都有所下降。在120次循环后, 不同掺量的样品质量都有一定程度的下降。这是因为, 在侵蚀的早期阶段,

试样表面很致密, 硫酸盐溶液首先与表面的水泥砂浆反应。硫酸盐粘附在试样表面, 增加了试样的质量。随着侵蚀的进展, 越来越多的硫酸盐溶液进入试样, 并与内部水泥浆的水合物反应, 形成 ettringite。蚀石晶体析出, 砂浆质量得到改善。随着侵蚀时间的增加, 水泥石与硫酸盐反应的量减少, 蚀变石和石膏形成的增加导致了试件的膨胀和开裂。此外, 随着时间的推移, 硫酸盐侵入了试样的内部, 硫酸盐晶体从孔隙中析出。随着砌块表面的空洞进一步扩大, 砂浆的质量开始下降, 并观察到表面点蚀和纤维泄漏。

抗弯强度的抗腐蚀系数

随着干湿循环次数的增加, 试样的抗弯强度耐蚀系数先增加后减少, 然后趋于稳定。经处理的纤维的砂浆试样抗折强度的耐蚀系数大于未处理的纤维的耐蚀系数。在Na₂SO₄腐蚀过程中, C/S比为1: 1、1: 1.5和1: 2时, 经处理的PP纤维试样的抗弯强度的腐蚀系数大于比值为1.0时的腐蚀系数。在C/S比为1: 2时, 经处理的PP纤维的抗弯强度的抗腐蚀系数缓慢增加, 在60次循环后, 它下降得更快。C/S比越低, 纤维砂浆的抗硫酸盐腐蚀能力越弱。此外, 在处理过的PP用量为0.6%时, 处理过的PP纤维的抗弯强度系数最高, 而在处理过的PP纤维用量为1.5%时, 抗弯强度系数最低。随着处理过的PP纤维用量的增加, 纤维的表面积增大, 砂浆不能包住纤维, 导致弱界面的增加。当弱界面优于纤维的增强作用时, 砂浆的抗弯强度下降。此外, 纤维在水泥基复合材料中的均匀分散对其机械性能有关键性影响。如果纤维在水泥基材料中分散不均匀, 不仅会影响纤维增强水泥基复合材料的性能, 而且还会形成应力集中点, 最终成为腐蚀介质入侵的薄弱环节和突破口, 随后危及结构安全, 降低结构的使用寿命。经过处理的PP纤维均匀地分散在水泥砂浆中, 从而提高了试件的抗硫酸盐腐蚀性。

结论

为了解决PP纤维表面光滑、纤维在水泥砂浆中亲水性差、分散性差、基体粘结力不足等问题, 本研究用硅烷偶联剂处理了PP纤维的表面。通过视觉观察, 并通过抗折强度的阻力系数和显微分析, 分析了处理后的PP纤维对水泥砂浆抗硫酸盐性能的影响。本文的主要结论归纳如下:

1. 经硅烷偶联剂处理的PP纤维表面成功接枝了亲水基团。未处理的PP纤维和处理后的PP纤维的润湿角分别为137.2°和125.9°。处理后的PP纤维的亲水性增加了8.9%。

2. 含有经处理的PP纤维的水泥砂浆的抗折强度的腐蚀系数大于未含PP的水泥砂浆。当砂浆比例为1: 1, 纤维含量为0.6%时, 试样的质量损失率和抗折强度损失最低。

参考文献:

- [1] Marcos-Meson, V.; Fischer, G.; Edvardsen, C.; Skovhus, T.L.; Michel, A. Durability of Steel Fibre Reinforced Concrete (SFRC) exposed to acid attack - A literature review. *Constr. Build. Mater.* 2019, 200, 490 - 501.
- [2] Badagha, D.; Modhera, C.D. An experimental approach to investigate effects of curing regimes on mechanical properties and durability of different fibrous mortars. *Adv. Struct. Eng.* 2015.
- [3] Ranjith, S.; Venkatasubramani, R.; Sreevidya, V. Comparative Study on Durability Properties of Engineered Cementitious Composites with Polypropylene Fiber and Glass Fiber. *Arch. Civ. Eng.* 2017, 63, 83 - 101.
- [4] Shen, D.; Liu, X.; Zeng, X.; Zhao, X.; Jiang, G. Effect of polypropylene plastic fibers length on cracking resistance of highperformance concrete at early age. *Constr. Build. Mater.* 2020, 244, 117874.
- [5] Jorbat, M.H.; Hosseini, M.; Mahdikhani, M. Effect of Polypropylene Fibers on the Mode I, Mode II, and Mixed-mode Fracture Toughness and Crack Propagation in Fiber-reinforced Concrete. *Theor. Appl. Fract. Mech.* 2020, 109, 102723.
- [6] Bhogone, M.V.; Subramaniam, K.V.L. Early-age Tensile Constitutive Relationships for Steel and Polypropylene Fiber Reinforced Concrete. *Eng. Fract. Mech.* 2021, 244, 107556.
- [7] Zheng, Z.; Feldman, D. Synthetic fibre-reinforced concrete. *Prog. Polym. Sci.* 1995, 20, 185 - 210.
- [8] Yoo, D.Y.; Kim, M.J. High energy absorbent ultra-high-performance concrete with hybrid steel and polyethylene fibers. *Constr. Build. Mater.* 2019, 209, 354 - 363.
- [9] Mo, K.H.; Alengaram, U.J.; Jumaat, M.Z.; Liu, M.Y.J. Contribution of acrylic fibre addition and ground granulated blast furnace slag on the properties of lightweight concrete. *Constr. Build. Mater.* 2015, 95, 686 - 695.
- [10] Zhang, R.; Jin, L.; Tian, Y.; Dou, G.; Du, X. Static and dynamic mechanical properties of eco-friendly polyvinyl alcohol fiberreinforced ultra-high-strength concrete. *Struct. Concr.* 2019, 20, 1051 - 1063.
- [11] Sarvaranta, L.; Mikkola, E. Fibre mortar composites under fire conditions: Effects of ageing and moisture content of specimens. *Mater. Struct.* 1994, 27, 532 - 538.
- [12] Yew, M.K.; Mahmud, H.B.; Shafiq, P.; Yew, M.C. Effects of polypropylene twisted bundle fibers on the mechanical properties of high strength oil palm shell lightweight concrete. *Mater. Struct.* 2015, 49, 1221 - 1233.