复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第3期 6月 2011年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0109-06

化学改性芳纶纤维增强水泥基复合材料的性能

张 水，李国忠*，陈 娟，宁 超，李宝佳
（济南大学 材料科学与工程学院，济南 250022）

摘 要： 采用化学改性法对芳纶纤维进行表面处理，研究了改性前后芳纶纤维对水泥基复合材料强度及抗冲击性能的影响。结果表明：芳纶纤维的掺入可以提高水泥砂浆的抗折强度和抗冲击性能，经化学改性后的芳纶纤维增强效果更加明显。当掺杂纤维的体积分数为1.0%时，化学改性前后芳纶纤维增强水泥砂浆试样与基准砂浆试样相比，其28天抗折强度分别提高了15.18%和23.85%，抗冲击韧性分别提高了276.74%和294.54%。采用SEM对芳纶纤维表面微观形貌及试样断口形貌进行了观察，利用XPS对改性前后芳纶纤维表面元素变化进行了研究，探讨了芳纶纤维对水泥砂浆的增强机制。

关键词： 化学改性；芳纶纤维；水泥基复合材料；抗冲击性能；增强机制

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Performance of chemical modified Kevlar fiber reinforced cement-based composites

ZHANG Shui, LI Guozhong*, CHEN Juan, NING Chao, LI Baojia
(School of Materials Science and Engineering, University of Ji′nan, Ji′nan 250022, China)

Abstract: A chemical modification was adopted to treat the surface of Kevlar fibers. The influences of the Kevlar fiber on the strength and shock resistance of cement-based composites before and after chemical modification were studied. The results indicate that chemical modification can obviously strengthen the enhancement effect of Kevlar fibers on the flexural strength and shock resistance of the cement mortar. When the fiber volume ratio is 1.0%, the flexural strength of the cement mortar reinforced by Kevlar fiber before and after chemical modification is increased by 15.18% and 23.85%, respectively, and the toughness of shock resistance is increased by 276.74% and 294.54%, respectively, compared with the reference with no fiber. The micro-morphology of Kevlar fibers and the fracture morphology of the samples were observed by SEM, and the changes of the elements on the surface of Kevlar fibers before and after modification were studied with XPS. The mechanism of Kevlar fibers in improving mortar's mechanical performance was discussed.

Keywords: chemical modification; Kevlar fiber; cement-based composites; shock resistance; reinforced mechanism

水泥砂浆具有抗压强度高、稳定性好、施工机械简单、成本低廉等优点，是应用最广泛的建筑材料之一。但由于其自身尚存在的一些缺陷，如抗折强度较低、脆性大，抗冲击和抗裂性能差等，使其使用功能和使用范围受到了一定限制[1-2]。纤维具有加工方便、成本低廉、质优、耐化学腐蚀等优点，当其作为增强材料掺入水泥砂浆中时，可有效提高砂浆的抗拉、抗弯及抗剪强度，限制砂浆早期由于离析、泌水、收缩等因素形成的原生裂隙的数量和尺度，提高砂浆的抗冲击韧性和断裂韧性[3-4]。目前用于改善水泥基材料性能的纤维主要有钢纤维、碳纤维、耐碱玻璃纤维、芳纶纤维、聚丙烯纤维等，其中芳纶纤维具有耐高温、耐腐蚀、比强度高、比模量高等优点，其抗拉强度相当于钢丝的5～6倍，弹性模量约为钢丝和玻璃纤维2～3倍，而密度只有钢丝的1/5左右，但其表面光滑、表面能低，缺乏有化学活性的官能团，且与基体的界面粘结性差，这些都限制了其使用范围[5-7]。当前针对芳纶纤维进行的表面改性技术，大致可分为化学改性和物理改性，其中化学改性是利用化学反应改善纤维

收稿日期： 2010-04-28；**收修改稿日期：** 2010-09-20
基金项目： 济南铁路局基金计划项目(G08013)
通讯作者： 李国忠，教授，主要从事新型墙体材料方面的研究 E-mail：mse_ligz@ujn.edu.cn

表面组成和结构，而物理改性则是借助物理作用提高纤维与基体之间的浸润性[8-9]。本文中采用化学改性方法对芳纶纤维进行表面处理，改善纤维与基体之间的界面粘结性能，研究了芳纶纤维对水泥砂浆抗折、抗压强度及抗冲击性能的影响，探讨了芳纶纤维对水泥砂浆的增强机制。

1　试　验

1.1　原材料

水泥采用山水集团有限公司生产的 42.5R 普通硅酸盐水泥，符合 GB 175—2007 标准要求；芳纶纤维选用烟台氨纶股份有限公司生产的纽士达 N601 型间位短切芳纶纤维，其横截面为圆形，长 15 mm，主要性能指标见表 1；砂为河砂，细度模数 2.8，含泥量<1.5(质量分数)，符合 JGJ 52—2006《普通混凝土用砂、石质量及检验方法》标准要求；粉煤灰取自山东某热电厂 Ⅰ 级粉煤灰，按照 GB/T 1596— 2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》标准对其进行检测，各项指标均符合要求；减水剂为山东省建筑科学研究院外加剂厂生产的萘系高效减水剂；实验用水为普通自来水。

表 1　芳纶纤维物理力学性能

Table 1　Physical mechanical properties of Kevlar fiber

Diameter/ μm	Density/ (kg·m^{-3})	Tensile strength/ GPa	Elastic modulus/ GPa	Ultimate elongation/ %
15	1440	2.8	132	2.4

1.2　试验方法

1.2.1　试验配比

水泥砂浆配比包括基准水泥砂浆 S0、芳纶纤维增强水泥砂浆 S0′、改性芳纶纤维增强水泥砂浆 S1～S4 三种水泥砂浆配比(见表 2)。其中：芳纶纤维掺量为纤维占水泥砂浆的体积分数，减水剂掺量为减水剂占胶凝材料的质量分数，胶凝材料包括水泥和粉煤灰，其中粉煤灰的取代水泥率为 20%。搅拌方法参照 GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》标准进行：先将芳纶纤维放入砂浆搅拌机内加水慢速搅拌 30 s，再将水泥、砂和粉煤灰倒入搅拌机内慢速搅拌 1 min，然后在 10 s 内将减水剂倒入搅拌机内，再快速搅拌 1.5 min。

1.2.2　化学改性

用二氯乙烷煮沸芳纶纤维 1 h，再用无水乙醇煮沸 1 h，最后用蒸馏水煮沸 1 h，取出芳纶纤维并放入烘箱，在 90 ℃条件下烘 3 h 待用。称 4.8 g NaH 加入到盛有 200 mL 二甲基亚砜的烧瓶中，反应温度控制在 60～70 ℃直至无气体放出，得到棕色表面处理液。在 30 ℃下将待用的芳纶纤维加入到处理液中进行酰胺键钠离子化，10 min 后加热溶液至 60 ℃。用 HCl 处理水溶液至中性，取出芳纶纤维用丙酮洗净并干燥[10]。

1.2.3　力学强度

抗折强度和抗压强度：参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》标准进行，在尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 试模中成型试样并标准养护至规定龄期。试样先进行抗折强度试验，折断后每截再进行抗压强度试验。

1.2.4　抗冲击性能

参照 ACI 544 标准推荐的实验方法，试样尺寸为 ϕ150 mm×64 mm，将试样置于标准养护箱(20 ℃，相对湿度 95%)养护 24 h 后脱模。试样抗冲击性能实验装置如图 1 所示，冲击锤质量 4.5 kg，下落高度 0.4 m，传力球直径 70 mm，测试挡板和试件间距 10 mm，传力球和试件同心，并在冲击锤的中线上，测试时，冲击锤自由下落。通过测试冲击韧性 W、继续吸收能量 ΔW 的能力来评价水泥砂浆的抗冲击性能，W、ΔW 按下式计算：

$$W = n_2 \times mgh \tag{1}$$

$$\Delta W = \Delta n \times mgh \tag{2}$$

表 2　芳纶纤维增强水泥砂浆配比

Table 2　Mix proportions of the cement mortars reinforced by Kevlar fiber

No.	Mass ratio of cement+fly ash, sand and water	Volume ratio of fiber to cement mortar /%	Content of water-reducer (by mass of cement and fly ash) /%
S0	1.00∶3.00∶0.36	0.0	0.5
S0′	1.00∶3.00∶0.36	1.0	0.5
S1	1.00∶3.00∶0.36	0.5	0.5
S2	1.00∶3.00∶0.36	1.0	0.5
S3	1.00∶3.00∶0.36	1.5	0.5
S4	1.00∶3.00∶0.36	2.0	0.5

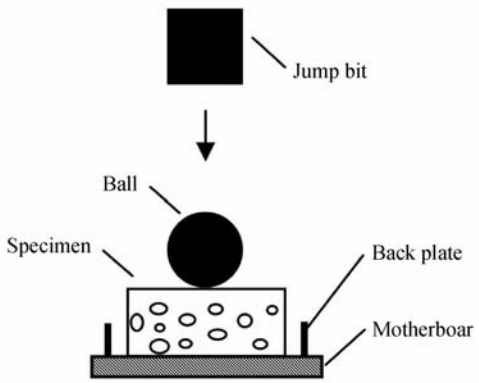


图 1　砂浆抗冲击实验示意图

Fig. 1　Illustration of the shock resistance test

式中：g 为重力加速度；m 为冲击锤的质量；h 为冲击锤的下落高度；$\Delta n = n_2 - n_1$，n_1 为出现第一条裂缝时的冲击次数，n_2 为试样破坏时的冲击次数。

1.2.5　微观形貌观察与分析

利用 SEM 对化学改性前后芳纶纤维表面的微观形貌及其增强砂浆试样的断口形貌进行观察；采用 XPS 对改性前后芳纶纤维表面元素进行分析。

2　结果与讨论

2.1　力学强度

表 3 列出了芳纶纤维增强水泥砂浆不同配比试样的抗压强度(σ_C)、抗折强度(σ_F)以及相应的 28 天压折比($\sigma_{C,28d}/\sigma_{F,28d}$)。可以看出，掺加芳纶纤维均提高了水泥砂浆的抗折强度，但经化学改性后的芳纶纤维其增强效果更加明显，当纤维掺量为 1.0%时，改性前后芳纶纤维增强砂浆试样 S0′、S2 的 28 天抗折强度与基准砂浆试样 S0 相比，分别提高了 15.18%和 23.85%。在试验掺量范围内，砂浆试样的抗折强度随改性芳纶纤维掺量的增加出现先增大后减小的现象，当改性芳纶纤维掺量为 1.5%时，其增强砂浆试样 S3 的抗折强度达到最大值，与基准砂浆试样 S0 相比，其 28 天抗折强度提高了 29.40%。芳纶纤维的掺入在一定程度上提高了水泥砂浆的抗压强度，但在试验测定的范围内提高幅度并不大。试样 S0′、S1～S4 的 28 天压折比在掺入芳纶纤维后有了一定降低，这说明芳纶纤维的掺入降低了水泥砂浆的脆性。

表 3　芳纶纤维增强水泥砂浆 3 天、28 天抗压强度、抗折强度及 28 天压折强度比

Table 3　Compressive strength (σ_C), flexural strength (σ_F) and the ratio of 28 d compressive strength to flexural strength ($\sigma_{C,28d}/\sigma_{F,28d}$) of the cement mortars reinforced by Kevlar fiber

No.	σ_F/MPa		σ_C/MPa		$\sigma_{C,28d}/\sigma_{F,28d}$
	3 d	28 d	3 d	28 d	
S0	4.11	7.38	22.15	42.56	5.77
S0′	4.83	8.50	22.88	43.02	5.06
S1	4.65	8.42	23.00	43.15	5.12
S2	5.18	9.14	23.18	44.31	4.85
S3	5.40	9.55	23.25	45.08	4.72
S4	5.27	9.23	22.72	44.58	4.83

2.2　抗冲击性能

对芳纶纤维增强水泥砂浆不同配比试样进行抗冲击试验，结果见表 4。可以看出，掺加芳纶纤维显著提高了水泥砂浆的抗冲击韧性，但经化学改性后的芳纶纤维对水泥砂浆抗冲击韧性的作用效果更加明显，当纤维掺量为 1.0%时，改性前后芳纶纤维增强砂浆试样 S0′、S2 的抗冲击韧性较基准砂浆试样 S0 分别提高了 276.74%和 294.54%。在试验掺量范围内，改性芳纶纤维增强砂浆试样的抗冲击韧性和初裂后继续吸收能量的能力，随纤维掺量的增加呈先增大后又减小的趋势，当纤维掺量为 1.5%时，改性纤维增强砂浆试样 S3 的抗冲击韧性和初裂后继续吸收能量的能力最好，分别为基准砂浆试样 S0 的4.91倍和 3.66 倍。

表 4　芳纶纤维增强水泥砂浆抗冲击试验结果

Table 4　Shock resistance for the cement mortars reinforced by Kevlar fiber

No.	n_1	n_2	Δn	W/(N·m)	ΔW/(N·m)
S0	50	56	6	989	106
S0′	198	211	13	3726	230
S1	180	189	9	3337	159
S2	205	221	16	3902	283
S3	253	275	22	4856	388
S4	238	256	18	4520	318

Note: n_1—Number of blows at first crack; n_2—Number of blows at failure; W—Toughness of shock resistance; ΔW—Absorption of energy after the first crack.

水泥砂浆抗冲击能力的好坏，由砂浆瞬时能承受的最大冲击力和砂浆吸收、传递冲击能量的多少来评价。在砂浆中掺入适量的芳纶纤维可增大砂浆的抗折强度和抗压强度，通过提高自身强度使砂浆的抗瞬时最大冲击力得到提高。同时，芳纶纤维的掺入提高了砂浆的韧性，在砂浆受到冲击时，体系

中的纤维可吸收大量的能量，即使脆性的砂浆基体受到破坏，纤维仍具有一定的载荷传递效应。

2.3　芳纶纤维对水泥砂浆的增强机制

适量的芳纶纤维在水泥砂浆中能均匀分布并呈三维乱向分布状态，在砂浆内形成支撑体系，能有效防止和抑制骨料离析，减少沉降裂缝的形成。同时，大量均匀分布在砂浆中的单丝纤维可承受砂浆因收缩而产生的拉应力，减少塑性收缩裂缝及干燥收缩裂缝。在裂缝的发展过程中，纤维可以削弱或消除引起裂缝的拉应力，降低裂缝尖端的应力集中作用，在一定程度上防止了裂缝发展及连通裂缝的出现。在水泥基体开裂破坏过程中，由于纤维界面脱粘、拉长、拔出等需要吸收很大的能量，同时纤维的柔性缓冲可消耗部分外界冲击的能量，因而可改善砂浆的抗冲击性能。

芳纶纤维的掺入提高了水泥砂浆的抗折强度，改善了砂浆的抗冲击性能，但化学改性前后芳纶纤维对砂浆的增强效果又有明显的不同。为研究改性前后芳纶纤维对水泥砂浆增强效果的差异，利用 SEM 和 XPS 对改性前后芳纶纤维微观形貌及元素变化进行了观察和分析，结果见图 2 和表 5。

从图 2(a)中可以看到，改性前芳纶纤维表面比较光滑，仅纤维轴向存在少量沟槽或凸棱，纤维比表面积较小，表面能较低。经化学改性后，纤维表面粗糙度明显增大(见图 2(b))，纤维与基体材料的接触面积增大，有利于纤维与基体的机械啮合及界面吸附。

表 5　改性前后芳纶纤维表面元素的原子分数

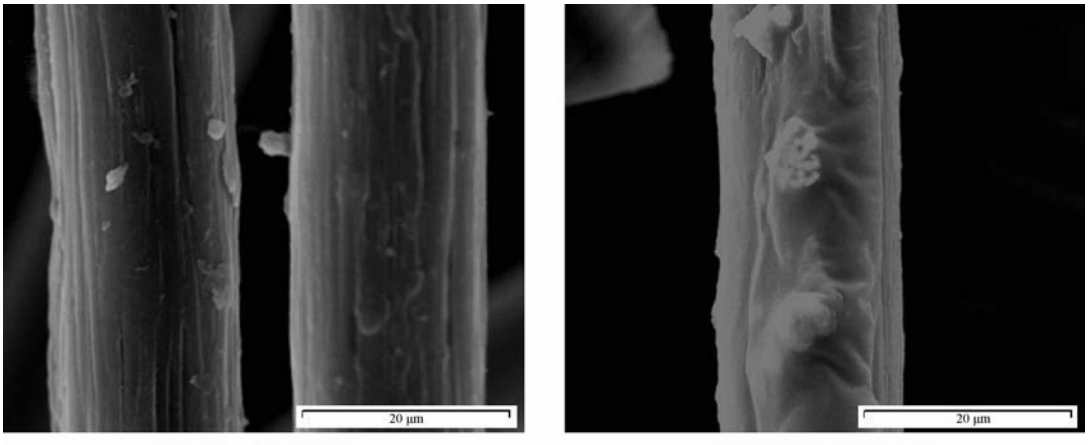
Table 5　Atom fraction of the surface element of the Kevlar fiber before and after modification

Type	C/%	O/%	N/%
Non-modification	78.05	13.41	8.54
Chemical modification	77.21	15.24	7.55

由表 5 可知，经化学改性后，芳纶纤维表面的氧含量高于改性前纤维的氧含量。改性后芳纶纤维表面的氧含量从改性前的 13.41% 增大到 15.24%，增大幅度达 13.65%。通常来讲，芳纶纤维表面的氧含量增加，极性官能团增加，可改善芳纶纤维与砂浆的浸润性，进而提高复合材料的界面性能。

用二氯乙烷、无水乙醇及蒸馏水对芳纶纤维进行清洗，可清除覆着在纤维表面的有机物质，除去纤维表面的弱界面层，使纤维表面条纹清晰，表面粗糙度增大，有利于纤维与基体的机械啮合及界面吸附。而利用 NaH 与二甲基亚砜反应生成的二甲基亚硫酰钠对芳纶纤维进行表面处理，使纤维表面酰胺键钠离子化，可改善纤维的表面组成和结构，使纤维表面产生活性点，并将空气中的氧引入到纤维表面，增加了纤维表面的极性基团数，可提高纤维与基体之间的界面粘结性能。

为了进一步研究化学改性前后芳纶纤维与水泥基体之间的界面结合状况，对砂浆试样破坏后的断口形貌进行 SEM 分析，结果如图 3 所示。可以看出，在改性前芳纶纤维增强水泥砂浆试样断口处，



(a) Unmodified fibers　　(b) Chemical modified fiber

图 2　芳纶纤维表面微观形貌

Fig. 2　Micromorphology on the surface of Kevlar fibers

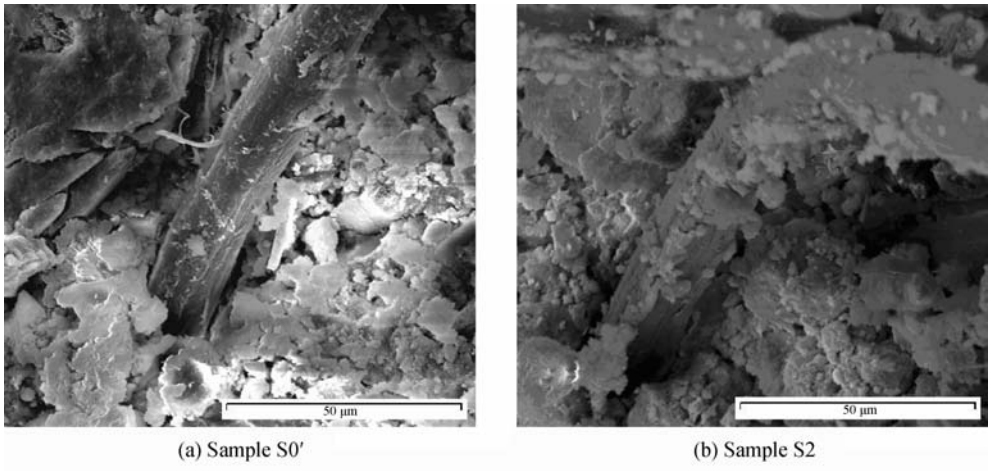


图 3　化学性前后芳纶纤维增强水泥砂浆的微观结构

Fig. 3　Microstructures of the Kevlar fiber-reinforced cement mortar before and after chemical modification

纤维表面比较光滑，只有少量的水化产物附着在上面(见图 3(a))；而经化学法改性后的芳纶纤维，其表面几乎全部被水化产物所包覆(见图 3(b))，这说明化学改性后芳纶纤维与水泥基体的界面粘结性能更好。化学改性增大了芳纶纤维的表面粗糙程度和极性官能团，使纤维的表面能和反应活性增大，改善了芳纶纤维的浸润性，提高了其与水泥基体的机械啮合力及界面吸附力。

一般认为，在脆性基体中掺入纤维，在复合材料结构形成和受力破坏的过程中，纤维能够有效提高复合材料受力前后阻止裂缝发生与发展的能力，从而达到纤维增强与增韧的目的。但从纤维间距理论考虑，当纤维掺量过少时，纤维的有效间距大于临界纤维间距，对复合材料的增强效果并不明显。从复合材料理论考虑，当纤维掺量过多时，不但会增加材料搅拌、成型时的困难，而且还会造成纤维在基体中分布不均匀，使复合材料在没有纤维或者纤维数量较少的地段形成新的薄弱地带，从而导致复合材料体内应力分布配置不能达到均衡状态而产生新的应力集中[11]。因此，只有当纤维的掺量合适并能均匀分布于复合材料之中时，纤维对基体材料才能起到较好的增强、增韧及阻裂效果。从本文中试验结果来看，当改性芳纶纤维掺量为 1.5%(体积分数)时，砂浆可获得较高的抗折强度和较好的抗冲击韧性。

3　结　论

(1) 芳纶纤维的掺入提高了水泥砂浆的抗折强度，经化学改性后的芳纶纤维其增强效果更加明显。纤维掺量为 1.0%(体积分数)时，化学改性前后芳纶纤维增强砂浆试样与基准砂浆试样相比，28 天抗折强度分别提高了 15.18%和 23.85%。芳纶纤维的掺入减小了水泥砂浆的压折强度比，降低了砂浆的脆性。

(2) 掺加芳纶纤维可以改善水泥砂浆的抗冲击性能，纤维掺量为 1.0%(体积分数)时，化学改性前后芳纶纤维增强砂浆试样的抗冲击韧性，较基准砂浆试样分别提高了 276.74%和 294.54%；纤维掺量为 1.5%时，改性芳纶纤维增强砂浆试样的抗冲击韧性和初裂后继续吸收能量的能力较好，分别为基准砂浆试样的 4.91 倍和 3.66 倍。

(3) 纤维在水泥砂浆中呈三维乱向分布并形成支撑体系，可有效限制砂浆因离析、收缩等因素形成的原生裂缝的发生和发展，从而减小原生裂缝的数量和尺度。在水泥基体开裂破坏过程中，纤维可吸收部分外界冲击能量，改善砂浆的抗冲击性能。

参考文献：

[1] 张礼和，谈慕华，马一平，等. PP 纤维水泥界面粘接与抗干缩开裂性能研究 [J]. 建筑材料学报，2001，18(1)：17-21.
Zhang Lihe，Tan Muhua，Ma Yiping，et al. Study on interface bonding of PP fiber-cement and antishringkage performance [J]. Journal of Building Materials，2001，18(1)：17-21.

[2] Wan Y Z，Wang Y L，He F，et al. Mechanical performance of hybrid bismaleimide composites reinforced with three-dimensional braided carbon and Kevlar fabrics [J]. Composites，2007，38(2)：495-504.

[3] Nelson P K，Li V C，Kamada T. Fracture toughness of microfiber reinforced cement composites [J]. Journal of

Materials in Civil Engineering，2002，14(5)：384-391.

[4] 刘丽芳，王培铭，杨晓杰. 聚丙烯纤维参数对水泥砂浆抗干缩开裂性的影响 [J]. 建筑材料学报，2005，8(3)：239-243.
Liu Lifang，Wang Peiming，Yang Xiaojie. Effects of characteristics of polypropylene fiber on anti-dry-shrinkage cracking property of cement mortar [J]. Journal of Materials in Civil Engineering，2005，8(3)：239-243.

[5] 王　杨，李　鹏，于运花，等. 芳纶纤维的磷酸表面处理及其树脂基复合材料界面性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：7-12.
Wang Yang，Li Peng，Yu Yunhua，et al. Interfacial properties of phosphorous acid modified Kevlar fiber reinforced epoxy resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(3)：7-12.

[6] 周正刚，李　敏，蒋诗才. Kevlar 织物 NH_3 等离子体表面改性研究 [J]. 航空材料学报，2009，29(3)：83-87.
Zhou Zhenggang，Li Min，Jiang Shicai. Study on NH_3 plasma surface modification of Kevlar fabric [J]. Journal of Aeronautical Materials，2009，29(3)：83-87.

[7] 熊　佳，黄　英，王琦洁. 高性能纤维的发展和应用 [J]. 玻璃钢/复合材料，2004(5)：49-52.
Xiong Jia，Huang Ying，Wang Qijie. Development and application of high performance fiber [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite，2004(5)：49-52.

[8] 袁海根，曾金芳，杨　杰，熊艳丽. 芳纶表面改性研究进展 [J]. 高科技纤维与应用，2005，30(2)：26-33.
Yuan Haigen，Zeng Jinfang，Yang Jie，Xiong Yanli. The review of surface modification of aramid fibers [J]. Hi-tech Fiber & Application，2005，30(2)：26-33.

[9] 路向辉，王吉贵. 芳纶纤维表面处理技术的发展概况 [J]. 塑料工业，2007，35(S1)：84-86.
Lu Xianghui，Wang Jigui. General situation of development of surface treatment technology for aramid fiber [J]. China Plastics Industry，2007，35(S1)：84-86.

[10] 袁海根，王汝敏，艾　涛. 表面处理对 Kevlar 纤维复合材料界面结合强度的影响 [J]. 化学推进剂与高分子材料，2005，3(5)：38-41.
Yuan Haigen，Wang Rumin，Ai Tao. Effect of fiber surface treatment on interface binding strength of Kevlar composites [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials，2005，3(5)：38-41.

[11] 龚　益，徐至钧. 纤维混凝土与纤维砂浆施工应用指南[M]. 北京：中国建材工业出版社，2005：69-72.