

文章编号:1007-9629(2023)03-0244-07

改性竹纤维增强水泥基复合材料的力学特性

曾晓东, 尹健*, 黄中怡, 左中和, 熊曜

(中南林业科技大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘要:采用碱液预处理和纤维素纳米纤维(CNFs)接枝改性竹纤维(BF),通过力学性能和微观结构测试,分析了BF的改性机理,并研究了不同的BF改性方法对竹纤维水泥基复合材料(BFRC)力学特性的影响.结果表明:碱液预处理和CNFs接枝改性均能在一定程度上改善BFRC的抗压强度;CNFs接枝容量为40 g/m²时,BFRC的抗折强度和抗冲击强度均高于单一碱液预处理;碱液预处理去除了BF表面大部分半纤维素、果胶以及部分木质素、蜡状物,增加了其表面粗糙度,而CNFs接枝改性修饰了BF表面的原始缺陷,减少了水泥基体的孔隙率.

关键词:竹纤维;纤维素纳米纤维;接枝改性;力学性能

中图分类号:TU528.572

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.004

Mechanical Properties of Modified Bamboo Fiber Reinforced Cement Matrix Composites

ZENG Xiaodong, YIN Jian*, HUANG Zhongyi, ZUO Zhonghe, XIONG Yao

(College of Civil Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Bamboo fiber (BF) was modified by alkali pretreatment and grafting of cellulose nanofibers (CNFs). The modification mechanism of BF and the effect of different BF modification method on the mechanical properties of bamboo fiber reinforced cement matrix composite (BFRC) were analyzed by mechanical properties and microstructure tests. The results show that alkali pretreatment and grafting modification of CNFs can improve the compressive strength of BFRC to a certain extent. When the grafting content of CNFs is 40 g/m², the flexural strength and impact strength of BFRC are higher than that of single alkali pretreatment. Alkali pretreatment removes most of the hemicellulose, pectin and part of the lignin and wax on the BF surface and increases its surface roughness, while grafting modification of CNFs modifies the original defects on the BF surface and reduces the porosity of the cement matrix.

Key words: bamboo fiber; cellulose nanofiber; grafting modification; mechanical property

竹纤维(BF)为天然植物纤维,具有良好的生物降解性和较高的生态稳定性^[1],被用于取代传统合成纤维来加固水泥基体,不仅能够提高水泥基材料的抗拉强度、抗冲击强度和断裂韧性^[2],而且工程经济效益显著^[3].然而,长期服役于水泥基体的碱性环境中,BF易发生降解和矿化^[4-5],同时其表面亲水性较强,纤维吸水膨胀和干燥收缩会削弱其与水泥基体间的结合^[6].因此,开展BF改性研究是提高竹纤维水

泥基复合材料(BFRC)性能的必要手段.

国内外常用的植物纤维改性方法有^[7-9]:物理法、化学法及生物法等.Ariawan等^[10]采用热处理改性洋麻纤维,降低了不饱和聚酯复合材料的吸水率.Shang等^[11]将碱液改性的秸秆纤维掺入水泥基体中,能够消除其对水泥水化的抑制作用,并提高复合材料的力学性能.Zegaoui等^[12]利用硅烷偶联剂改性大麻纤维,提高了聚合物基体的抗弯强度和热稳定性.

收稿日期:2022-01-26; 修订日期:2022-06-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178262);湖南省科技创新计划资助(2020RC4049);湖南省教育厅科学研究项目(19C1901)

第一作者:曾晓东(1996—),男,江西丰城人,中南林业科技大学硕士生.E-mail:2575855035@qq.com

通讯作者:尹健(1970—),男,湖南洞口人,中南林业科技大学教授,博士生导师,博士.E-mail:csuyj700930@163.com

Liu等^[13]通过原位合成沉积法将纳米SiO₂接枝于黄麻纤维表面,提高了纤维的拉伸强度.Iucolano等^[14]采用酶处理改性大麻纤维,提升了纤维的结晶度并增强了石膏板的机械性能.这些研究中,鉴于物理法的高能耗和需依赖高精密的仪器设备,生物法需严格控制微生物的生长环境,化学法相对可操作性较强,但目前化学法侧重于单一因素改性植物纤维,未结合多因素耦合改性分析研究.

综上,本文拟采用碱液预处理和纤维素纳米纤维(CNFs)接枝改性,研究BF改性对BFRC力学特性的影响及其界面改性机理.

1 试验

1.1 原材料

水泥(C)为P·O 42.5水泥;粉煤灰(FA)为Ⅰ级粉煤灰;硅灰(SF)产自湖北武汉;BF长15 mm;细骨料为0.075~1.18 mm天然河砂;减水剂(WRA)为聚羧酸高效减水剂,减水率(质量分数,本文涉及的组成、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)为20%;消泡剂(D)为有机硅消泡剂.改性试剂采用市售HHZL-10型蒸馏水(DW)、分析纯NaOH及无水乙醇(C₂H₆O)、硅烷偶联剂(KH560)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30)和CNFs,其中CNFs的密度为1.6 g/cm³,液态固含量为2%.水泥、粉煤灰和硅灰的化学组成见表1.竹纤维的主要性能参数见表2.

表1 水泥、粉煤灰与硅灰的化学组成
Table 1 Chemical compositions of C, FA and SF

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
C	62.55	21.89	5.58	2.86	2.89	0.87	2.26	0.83
FA	7.56	48.42	29.93	6.83	1.65	1.24	1.27	1.32
SF	0.89	93.40	0.57	2.45	0.14		0.56	

表2 竹纤维的主要性能参数
Table 2 Main performance parameters of BF

Density/ (g·cm ⁻³)	Average diameter/ mm	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Elongation at break/%
1.3~1.5	0.18	350~800	25~45	2.5~5.8

1.2 BF的改性方法

1.2.1 碱液预处理

处理步骤为:先配制2 mol/L的NaOH溶液3 110 mL,加入170.00 g BF,充分浸泡10 h;接着将BF取出,并用清水冲洗至上层悬浮液pH值为7左右;然后将鼓风干燥箱加热至60℃,放入冲洗干净的BF,干燥12 h至绝干,得到碱液预处理竹纤维ABF.

1.2.2 CNFs接枝改性

接枝改性步骤为:先称取400.00 g C₂H₆O、40.00 g KH560、10.00 g DW,在1 200 r/min的剪切速率下磁力搅拌20 min,制得KH560水溶液;接着将2.22 g PVP K30粉末加入KH560水溶液中,在1 200 r/min的剪切速率下磁力搅拌15 min,制得KH560混合溶液;然后分别称取20.00、40.00、60.00 g CNFs乳液,分批次添加至KH560混合溶液中,在1 500 r/min的剪切速率下磁力搅拌20 min,制得不同溶度的KH560/CNFs混合溶液;最后取平铺面积为1 m²的ABF,将KH560/CNFs混合溶液均匀喷涂至ABF表面,得到接枝容量分别为20、40、60 g/m²的CNFs接枝改性BF,并将其分别记为AC₂₀BF、AC₄₀BF和AC₆₀BF.

1.3 试件的制备

试件的配合比 $m(\text{水泥}):m(\text{硅灰}):m(\text{粉煤灰}):m(\text{砂}):m(\text{水})=15:3:2:60:10$,除基准组试件(CM)未添加BF外,其他试件的BF体积掺量均为1.0%.基准组试件的减水剂、消泡剂用量分别为0.4%、0%;未改性BF、ABF、AC₂₀BF、AC₄₀BF、AC₆₀BF制备的试件分别记为UBFRC、ABFRC、AC₂₀BFRC、AC₄₀BFRC、AC₆₀BFRC,其减水剂、消泡剂用量分别为1.3%、0.1%.立方体抗压试件、抗折试件、抗冲击试件尺寸分别为70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm、40.0 mm×40.0 mm×160.0 mm和 $\phi 152.0 \times 63.5$ mm.试件成型24 h后拆模,并标准养护至7、28 d.

1.4 试验方法

根据JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》,测试了试件的立方体抗压强度.根据GB 17671—1999《水泥胶砂强度检测方法(ISO法)》,测试试件的抗折强度.抗冲击强度测试参照美国纤维混凝土委员会提出的纤维增强混凝土的性能测试方法^[15],自行设计落锤冲击试验,重锤直径为100.0 mm、质量为4.10 kg,冲击高度为500 mm,相关参数计算式为:

$$W_1 = N_1 mgh \quad (1)$$

$$W_2 = N_2 mgh \quad (2)$$

$$\Delta W = W_2 - W_1 \quad (3)$$

$$\beta = (N_2 - N_1) / N_1 \quad (4)$$

式中: W_1 、 W_2 、 ΔW 为初裂、终裂和裂后耗能,N·m; N_1 、 N_2 为初裂和终裂冲击次数; m 为落锤质量,kg; g 为重力加速度,取值9.81 m/s²; h 为冲击高度,m; β 为冲击延性比^[16].

采用Tescan Mira LMS场发射电子显微镜(SEM),观察试件抗冲击断裂后的界面微观形貌,并结合X射线能谱(EDS)测试CNFs接枝改性BF表面

特定区域的元素组成与含量;采用 Thermo Scientific Nicolet iS20型傅里叶红外光谱测试仪(FTIR)对BF改性前后表面官能团的变化进行分析。

2 结果与分析

2.1 立方体抗压强度

BF改性方法对BFRC抗压强度的影响见图1。由图1可见:相比于基准组试件CM,除试件UBFRC的抗压强度显著降低外,其他改性组BFRC的抗压强度略有减小;与试件UBFRC相比,碱液预处理改性后,试件ABFRC的7、28 d抗压强度分别提高了8.6%、7.2%;采用CNFs对ABF表面进行接枝改性后,BFRC的7、28 d抗压强度随着CNFs接枝容量的增加先增大后减小,试件AC₄₀BFRC的7、28 d抗压强度最大,且相比试件ABFRC分别提高了3.1%、4.7%。这是因为BF结构高度中空,易在水泥基体中引入原始孔隙,同时在水泥基体碱性环境中,BF表面的半纤维素、木质素和果胶产生的溶解物会阻碍水泥水化^[11],从而导致BFRC的抗压强度显著降低;碱液预处理能够有效减小其抑制作用,改善BFRC的抗压强度;经过接枝改性喷涂至ABF表面的CNFs能够修饰纤维的表面缺陷^[13],减少水泥基体中的原始孔隙,从而进一步改善BFRC的抗压强度;过量的CNFs易脱落于水泥基体内部并阻碍水泥水化,从而减弱CNFs对BF与水泥基体界面增强的正效应。

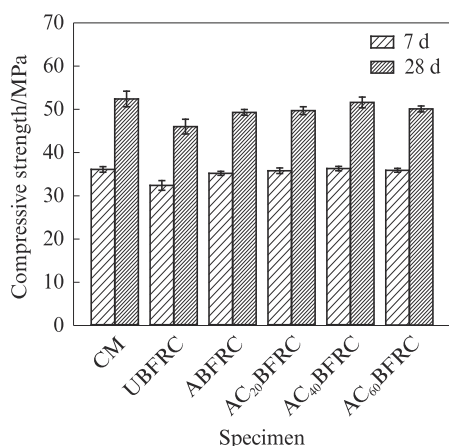


图1 BF改性方法对BFRC抗压强度的影响

Fig. 1 Effects of BF modification methods on compressive strength of BFRC

2.2 抗折强度

BF改性方法对BFRC抗折强度的影响见图2。由图2可见:所有试件的抗折强度均随着龄期的增长而增大;与基准组试件CM相比,试件UBFRC的7、28 d抗折强度分别提高了3.6%、7.2%;试件ABFRC

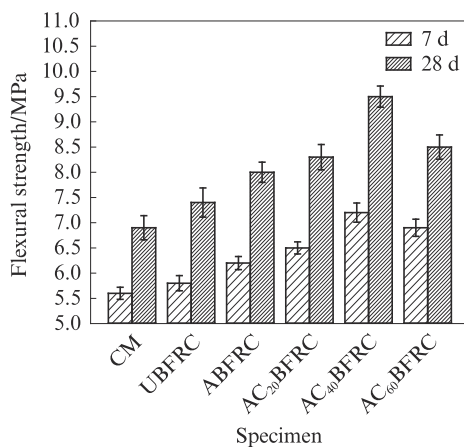


图2 BF改性方法对BFRC抗折强度的影响

Fig. 2 Effects of BF modification methods on flexural strength of BFRC

的7、28 d抗折强度比试件UBFRC分别提高了6.9%、8.1%;接枝改性后,BFRC的抗折强度均随着CNFs接枝容量的增加先增大后减小,其中试件AC₄₀BFRC的7、28 d抗折强度最大,且比试件ABFRC分别提高了16.1%、18.8%。这是因为BF的添加增强了水泥基体的断裂韧性,且随着龄期的增长,BF吸收的水分逐渐向水泥基体中迁移,促进了其后期的水泥水化,从而提高了水泥基体的抗折强度;碱液预处理增加了BF表面的粗糙度,增强了BF与水泥基体界面间的机械咬合作用,从而提高BFRC的抗折强度;CNFs接枝改性弥补了ABF表面的原始缺陷,改善了其与水泥基体界面间的黏结强度,并进一步增强了BFRC的抗折强度;过量的CNFs易在BF表面堆积,影响界面间的应力传递,从而减小CNFs接枝改性对BFRC抗折强度的增强作用。

2.3 抗冲击性能

28 d龄期BFRC的冲击破坏形态见图3。由图3可见:所有试件在冲击破坏过程中均经历了弹塑性、裂缝出现、裂缝开展及破裂4个阶段^[17];基准组试件CM表面多为单一裂缝,一裂即碎,属于脆性破坏;BFRC表面多为“三叉型”或“十字型”裂缝,随着冲击次数的增加,试件表面初始裂缝周围伴有微小裂缝产生,并逐渐向边缘扩展直至试件破碎,属于延性破坏;试件AC₄₀BFRC表面的微裂缝数量最多,与其承受的冲击次数最大相一致。

BF改性方法对28 d龄期BFRC抗冲击性能的影响见图4。由图4可见:基准组试件CM的各项冲击强度参数均最小;试件UBFRC的 W_1 和 W_2 比基准组分别提高了60.7%、147.5%;试件ABFRC的 W_1 和 W_2 比试件UBFRC分别提高了16.3%、19.4%;

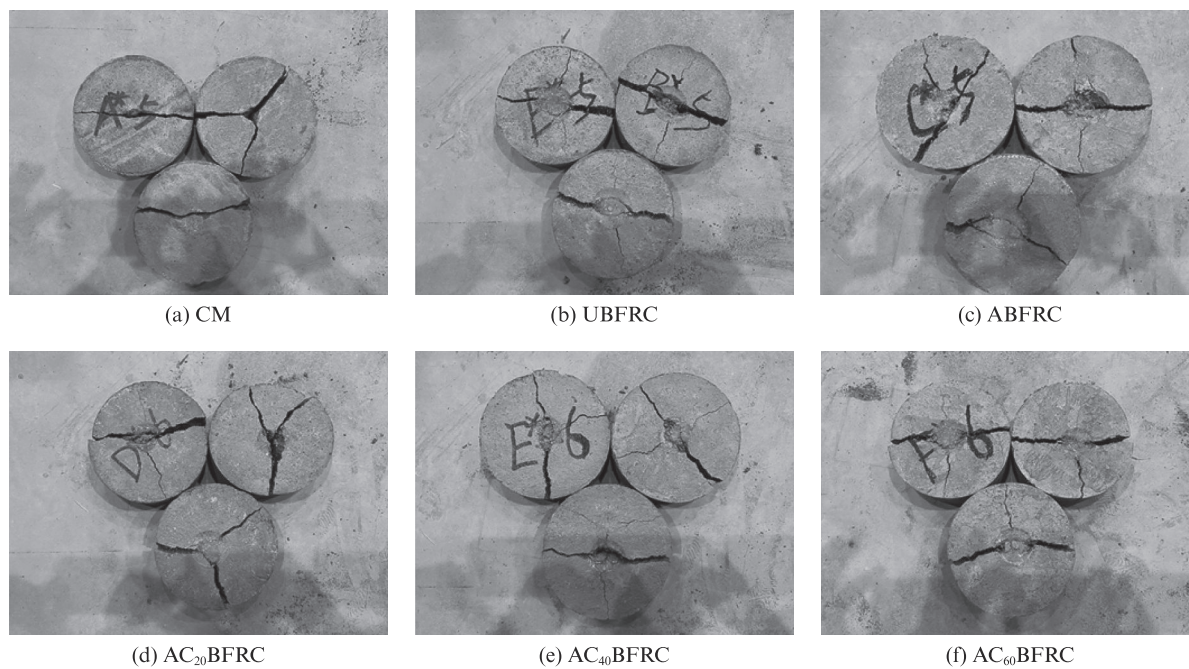


图3 28 d龄期BFRC的冲击破坏形态

Fig. 3 Impact failure patterns of BFRC at 28 d

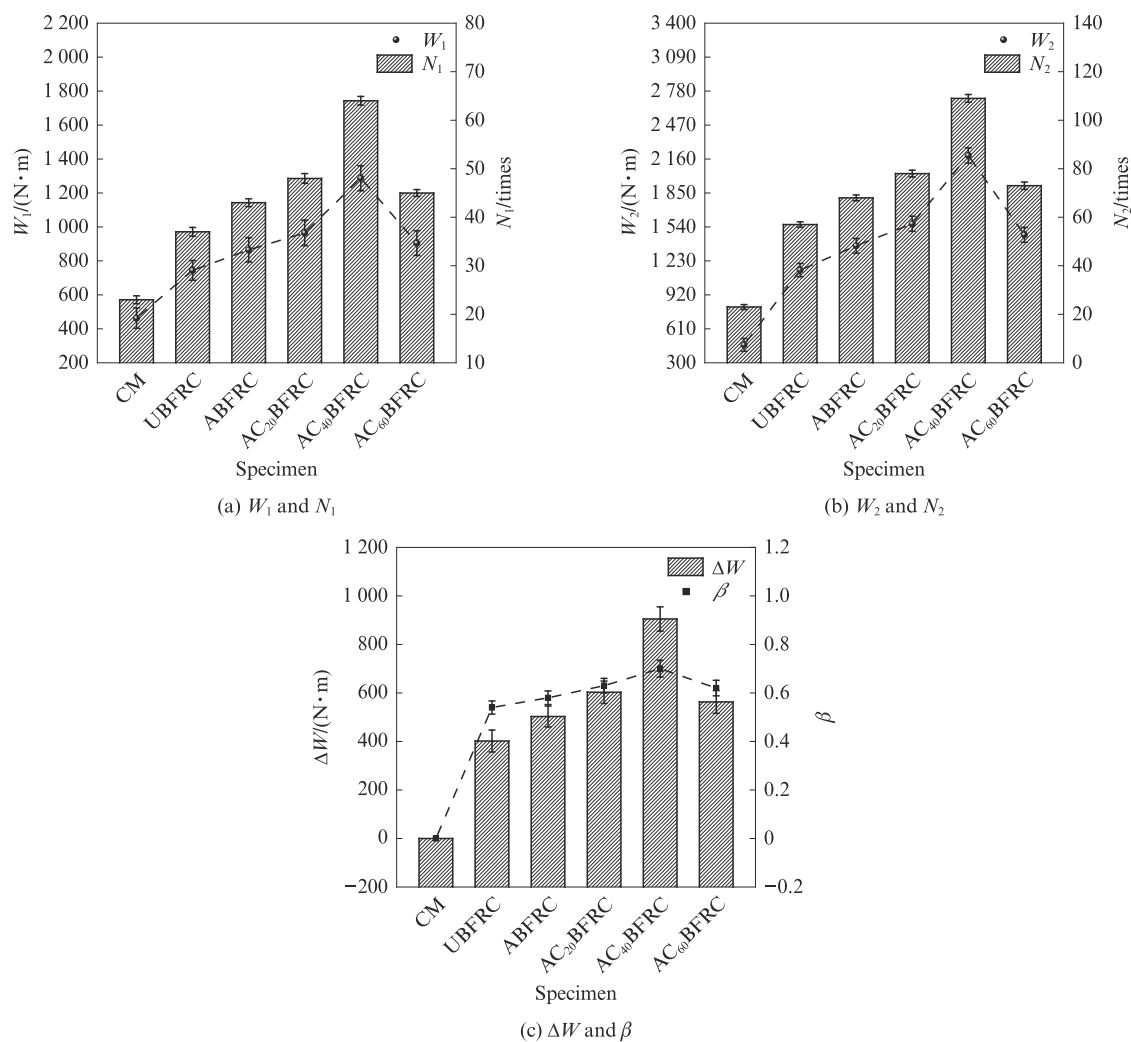


图4 BF改性方法对28 d龄期BFRC冲击性能的影响

Fig. 4 Effects of BF modification methods on impact performance of BFRC at 28 d

CNFs接枝改性后,BFRC的 W_1 和 W_2 均随CNFs接枝容量的增加先增大后减小,其中试件AC₄₀BFRC的 W_1 和 W_2 达到最大,且比试件ABFRC分别提高了48.8%、60.2%;基准组的 ΔW 和 β 均为0;BFRC的 ΔW 、 β 与 W_1 、 W_2 的变化趋势一致,其中试件ABFRC的 ΔW 和 β 比试件UBFRC分别提高了25.1%、7.4%,试件AC₄₀BFRC比试件ABFRC分别提高了79.9%、20.7%。这是因为BF具有微配筋的作用,能与水泥基体产生协同效应,并在开裂面之间承担“桥接”应力,从而增强BFRC的抗冲击韧性; ΔW 和 β 的值越大,表明BFRC抵抗冲击破坏的能力越强;碱液预处理和CNFs接枝改性较好地改善了BF与水泥基体间的界面相容性,从而提高了BFRC的抗冲击性能。

2.4 改性机理分析

2.4.1 微观形貌和元素分析

28 d龄期BFRC断裂界面的SEM照片见图5。由图5可见:基准组内部含有较多絮状和片状水化硅酸钙(C-S-H)凝胶,基体较为密实;BF的掺入,其周围产生的絮凝状碱性溶解物阻碍了水泥水化,减弱了其与水泥石体的界面黏结强度;经碱液预处理后,BF表面的粗糙度明显增加,增强了其与水泥基体间的黏结性;CNFs接枝改性后,纤维在受力拔脱、拔断时,表面存在明显的脱皮现象,表明CNFs接枝改性有效提高了BF与水泥基体的界面结合强度;随着CNFs接枝容量的增加,其在BF表面逐渐发生团聚,阻碍了界面间的应力传递。

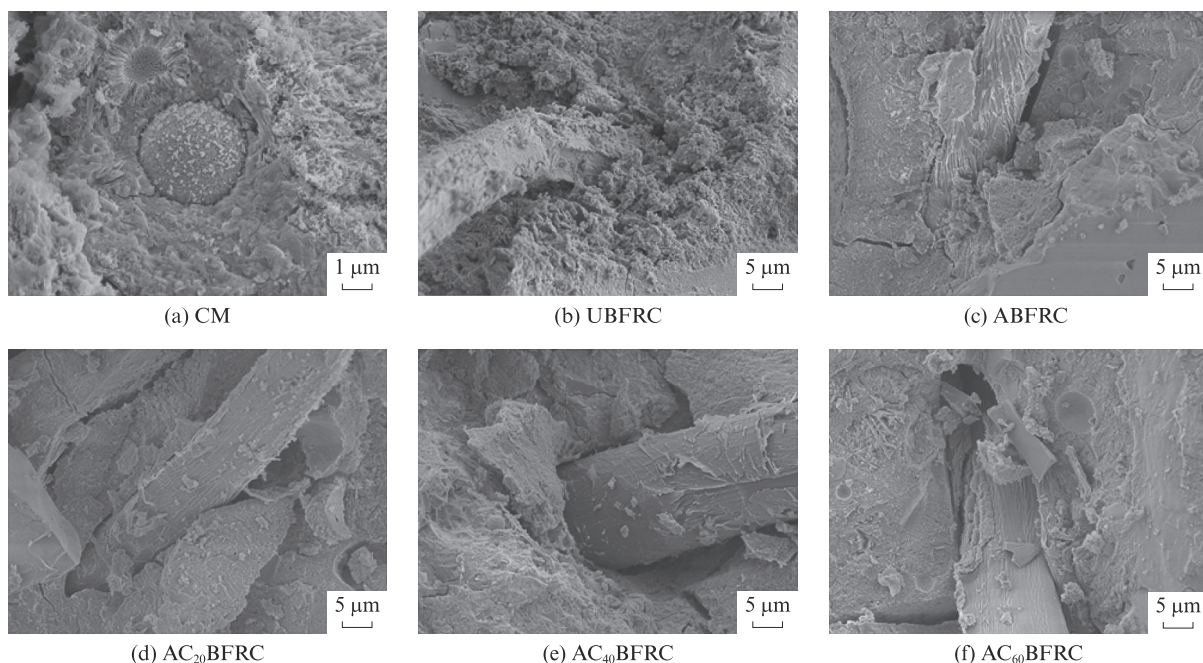


图5 28 d龄期BFRC断裂界面的SEM照片

Fig. 5 SEM images of fracture interface of BFRC at 28 d

CNFs接枝改性BF的SEM-EDS结果见图6。由图6可见:改性BF表面沉积物主要为C、O和Si元素;随着CNFs接枝容量的增加,O、Si元素含量逐渐减小,C元素含量不断增加。这是因为C元素含量与CNFs接枝容量呈正比;CNFs表面的羟基与KH560水解生成的硅醇基脱水缩合生成Si—O—C键,当KH560/CNFs混合液喷涂至BF表面时,硅醇基与BF表面的羟基二次缩合,O元素被逐渐消耗,其相对含量不断减小;随着KH560/CNFs混合液浓度的增加,改性BF表面单位面积的CNFs不断增多,KH560相对含量逐渐减少,因此Si元素含量不断降低。综上,证实了改性BF表面沉积物为CNFs。

2.4.2 红外光谱分析

BF和改性BF的红外光谱图见图7。由图7可见:3 300 cm^{-1} 处为纤维素、半纤维素和木质素中羟基的伸缩振动峰;2 900 cm^{-1} 处为木质素和蜡状物中C—H的伸缩振动峰;1 735 cm^{-1} 处为半纤维素和果胶中碳基的伸缩振动峰;1 260 cm^{-1} 处为木质素中C—O的伸缩振动峰;1 060 cm^{-1} 处为纤维素和半纤维素中C—O—C的伸缩振动峰^[18]。与BF相比,ABF在1 735 cm^{-1} 处的吸收峰基本消失,在2 900 cm^{-1} 和1 260 cm^{-1} 处的吸收峰明显减小,表明碱液预处理能有效去除BF表面的大部分半纤维素、果胶以及部分木质素、蜡状物。由3 660~3 010 cm^{-1} 羟基的特征峰面积可知,表面羟基基数的排序为AC₄₀BF<BF<ABF,这是因为碱液

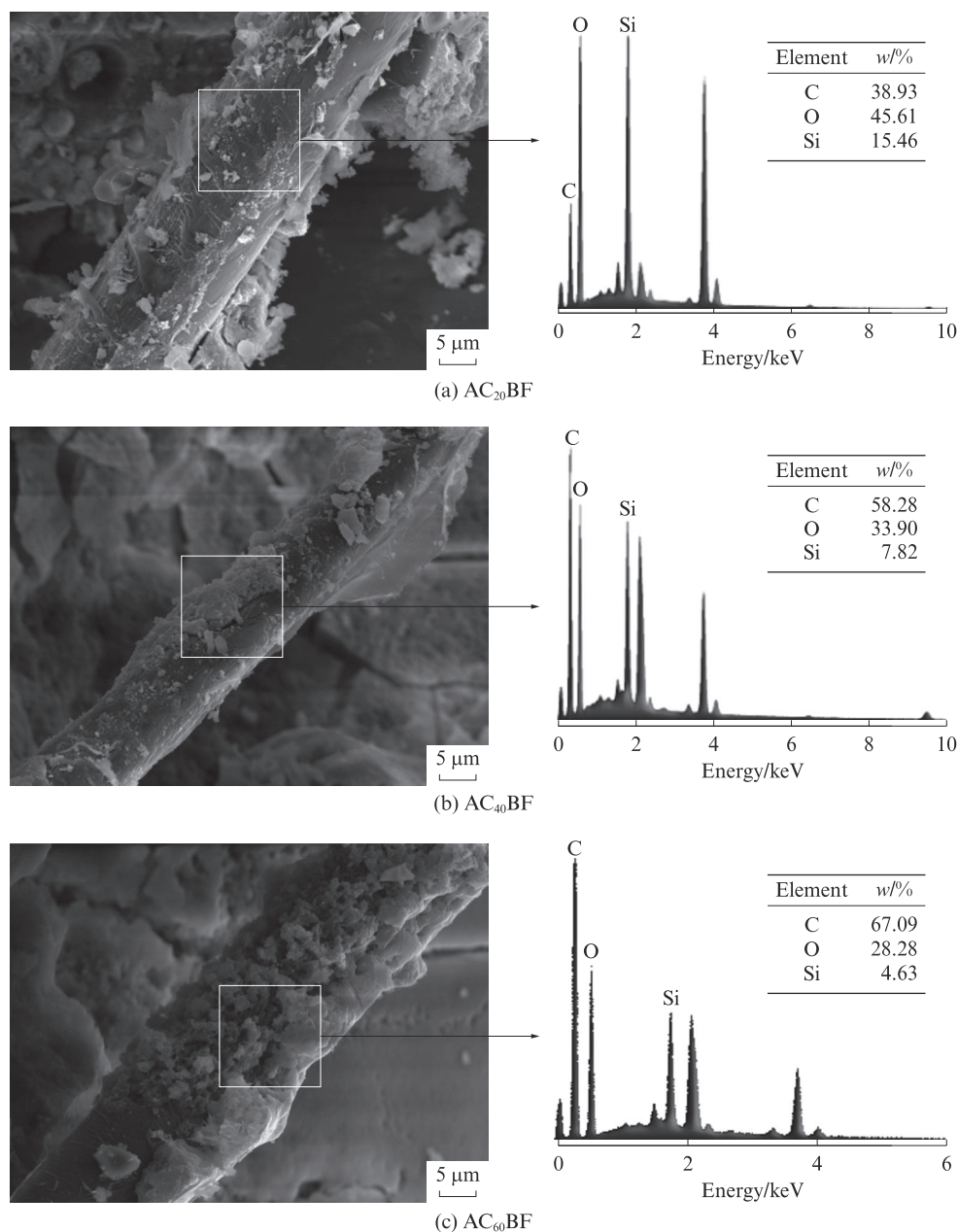


图6 CNFs接枝改性BF的SEM-EDS结果

Fig. 6 Results of SEM-EDS of grafting modification of BF with CNFs

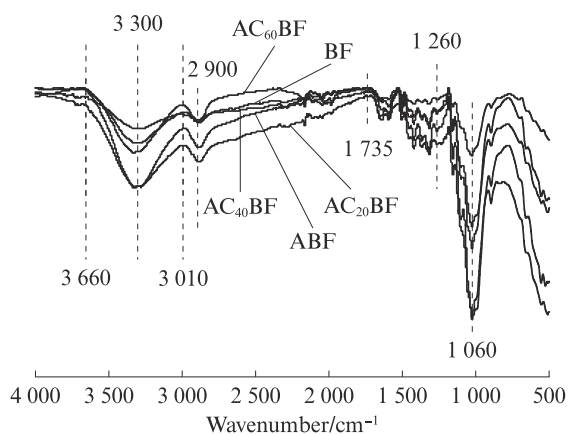


图7 BF和改性BF的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of BF and modified BF

预处理使BF内部带有羟基的纤维素裸露出来,增加了纤维表面的羟基数量,通过CNFs接枝改性, KH560/CNFs混合溶液中KH560水解生成的硅醇基与ABF表面的羟基发生反应,降低了纤维表面的亲水极性.因此,碱液预处理和CNFs接枝改性相结合降低了BF表面的反应活性,增强了BF与水泥基体的界面相容性,其改性效果明显优于单一的碱液预处理.

3 结论

(1)碱液预处理和纤维素纳米纤维(CNFs)接枝改性竹纤维(BF)对竹纤维水泥基复合材料(BFRC)

的抗压强度、抗折强度、抗冲击强度具有不同的增强效果,当CNFs接枝含量为40 g/m²时,BFRC的各项强度参数达到最大值。

(2)碱液预处理和CNFs接枝改性增强了BF与水泥基体之间的黏结强度,且CNFs能够修饰BF表面的原始缺陷,减少水泥基体的孔隙率,从而提高BFRC抵抗冲击破坏的能力,改善其冲击破坏形态。

(3)碱液预处理去除了BF表面大部分半纤维素、果胶以及部分木质素、蜡状物,增加了其表面粗糙度;接枝改性将CNFs沉积于BF表面,降低了BF表面的亲水极性,碱液预处理和CNFs接枝改性相结合具有更优异的改性效果。

参考文献:

- [1] YU Y, WANG H K, LU F, et al. Bamboo fibers for composite applications: A mechanical and morphological investigation[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(6):2559-2566.
- [2] WANG L, CHEN S S, TSANG D, et al. Value-added recycling of construction waste wood into noise and thermal insulating cement-bonded particleboards [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125:316-325.
- [3] SILVA E J, MARQUES M L, VELASCO F G, et al. A new treatment for coconut fibers to improve the properties of cement-based composites-combined effect of natural latex/pozzolanic materials[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2017, 12:44-51.
- [4] SAVASTANO H, SANTOS S F, RADONJIC M, et al. Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2009, 31(4): 232-243.
- [5] FILHO R, SILVA F, FAIRBAIRN E, et al. Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates[J]. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(6):2409-2420.
- [6] TROEDER M L, RACHINI A, PEYRATOUT C, et al. Influence of chemical treatments on adhesion properties of hemp fibres[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 356(1): 303-310.
- [7] 刘俊霞,海然,张茂亮,等. 植物纤维增强生土材料结构与性能[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(6):1068-1072.
LIU Junxia, HAI Ran, ZHANG Maoliang, et al. Structure and properties of stabilized earth materials modified by plant fiber [J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(6): 1068-1072. (in Chinese)
- [8] 韩士群,杨莹,周庆,等. 蒸汽爆破对芦苇纤维及其木塑复合材料性能的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2017, 41(1):136-142.
HAN Shiqun, YANG Ying, ZHOU Qing, et al. Effects of steam explosion on reeds fiber and the properties of reed wood-plastic composites[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science)*, 2017, 41(1):136-142. (in Chinese)
- [9] TANAS F, ZNOAG M, TEAC C, et al. Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications—A review. I. Methods of modification[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(1):5-31.
- [10] ARIAWAN D, SALIM M S, TAIB R M, et al. Interfacial characterization and mechanical properties of heat treated non-woven kenaf fibre and its reinforced composites [J]. *Composite Interfaces*, 2018, 25(2):187-203.
- [11] SHANG X Y, YANG J W, SONG Q, et al. Efficacy of modified rice straw fibre on properties of cementitious composites [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276:124184.
- [12] ZEGAOU A, MA R, DAYO A Q, et al. Morphological, mechanical and thermal properties of cyanate ester/benzoxazine resin composites reinforced by silane treated natural hemp fibers [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(5): 1219-1228.
- [13] LIU X, CUI Y H, HAO S J, et al. Influence of depositing nano-SiO₂ particles on the surface microstructure and properties of jute fibers via in situ synthesis[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 109:368-375.
- [14] IUCOLANO F, LIGUORI B, APREA P, et al. Evaluation of bio-degummed hemp fibers as reinforcement in gypsum plaster[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 138:149-156.
- [15] SHAH S P, DANIEL J I, AHMAD S H, et al. Measurement of properties of fiber reinforced concrete [J]. *ACI Materials Journal*, 1988, 85(6):583-593.
- [16] 王国超,王伯听,赵建宇,等. 钢纤维增强自应力混凝土冲击功统计分析[J]. *混凝土*, 2016(2):70-73.
WANG Guochao, WANG Boxin, ZHAO Jianyu, et al. Statistical analysis of impact energy on steel fiber reinforced self-stressing concrete[J]. *Concrete*, 2016(2):70-73. (in Chinese)
- [17] 李少伟,周梅,张莉敏. 自燃煤矸石粗骨料特性及其对混凝土性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(2):334-340, 380.
LI Shaowei, ZHOU Mei, ZHANG Limin. Properties of spontaneous combustion coal gangue coarse aggregate and its influence on concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(2):334-340, 380. (in Chinese)
- [18] GANAN P, CRUZ J, GARBIZU S, et al. Stem and bunch banana fibers from cultivation wastes: Effect of treatments on physico-chemical behavior [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(4):1489-1495.