



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95102029.3

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 3 月 27 日

B32B 5/28

[22]申请日 95.3.3

[30]优先权

[32]94.3.3 [33]ZA[31]94 / 1497

[71]申请人 南非原子能有限公司

地址 南非派林代巴

[72]发明人 彼得·安德瑞斯·布莱特·卡尔斯泰斯

[74]专利代理机构 北京市中原信达知识产权代理公
司

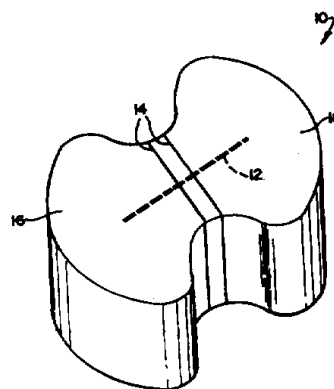
代理人 王达佐

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 15 页

[54]发明名称 复合材料制品

[57]摘要

一种生产复合材料、构件和 / 或铸件的方法, 这些材料、构件含有通过粘结增强材料使之加强或增强的粘结性基体或母体, 该方法包括将增强组分与处于可凝固状态的粘结性基体部分接触。使基体部分和增强组分接触着进行凝固, 由此使增强组分粘结到基体部分上。在与其它部分接触之前对增强组分进行表面氟化可以提高基体部分与增强组分粘结性能。



权 利 要 求 书

1. 一种生产复合材料、构件或铸件的方法, 这些材料、构件或铸件含有通过粘结增强材料使之加强或增强的粘结性基体或母体, 通过使增强组分与处于可凝固状态的粘结性基体部分接触, 使基体部分与增强组分接触着进行凝固; 由此, 使增强组分粘结到基体部分上还提供了提高基体部分与增强组分粘结性能的方法, 其特征不在于该方法包括在各部分彼此接触之前将增强组分表面氟化的步骤。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征不在于增强组分的表面氟化是通过将增强组分暴露于含氟气体中, 压力1—500kPa, 优选5—150kPa, 温度在0℃以上、增强组分材料的熔点以下而实现的。

3. 根据权利要求2的方法, 其特征不在于含氟气体含有5—20%体积氟化气和5—95%体积氧。

4. 根据权利要求1至3任一项的方法, 其特征不在于表面氟化可以使增强组分表面张力在20℃时至少40mN/m。

5. 根据权利要求1至4任一项的方法, 其特征不在于在增强组分表面氟化之后、与其它组分接触之前, 将增强组分用水或稀酸溶液处理, 使其表面的基团被水解或酸解。

6. 复合材料、构件和/或铸件, 其特征不在于含有通过粘结增强材料使之加强或增强的粘结性基体或母体, 该基体或母体含有与包含所述增强材料的增强组分接触着凝固的、并

粘結到其上的、可凝固的粘結性基體部分，增強組分具有基體部分粘結到那裡的氟化表面。

7. 根据权利要求6的复合材料、构件和/或铸件,其特征
在于凝结性母体具有相对低的抗张强度和/或低断裂韧
度,而增强组分却具有相对高的抗张强度。

8. 根据权利要求7的复合材料、构件和/或铸件,其特征
在于增强组分材料在室温下是固体,并且选自:

(i) 由聚乙烯或聚丙烯组成的脂肪族聚烯烃:

(ii)由聚对苯二甲酸乙酯(polyethene terephthalate), 聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethene terephthalate glycal), 聚碳酸酯, 和聚氯乙烯组成的共聚物;

(iii) 聚合共轭二烯和共聚物或嵌段共聚物,组成它们的单体选自 1,3-丁二烯,异戊二烯,2,3-二甲基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,3-丁基-1,3-辛二烯或苯基-1,3-丁二烯;

(iv) 聚合的乙烯基和取代的芳香化合物,其单体选自苯乙烯,1-乙烯基-萘,2-乙烯基-萘,3-甲基苯乙烯,4-正-丙基苯乙烯,4-环己基苯乙烯,4-十二烷基苯乙烯,2-乙基-4-苄基苯乙烯,4-对甲苯基苯乙烯和4-(4-苯基-正-丁基)苯乙烯;

(v) KEVLAR(商标名):

(vi) 碳：和

(vii) 玻璃。

9. 根据权利要求6至8任一项的复合材料、构件和/或

铸件,其特征在于增强组分为纤维形式,纤维长度为10—600mm,宽度为5—1000 μ m,纤维在基体或母体中的比例为2—85%体积。

10. 根据权利要求6至8任一项的复合材料、构件和/或铸件,其特征在于增强组分为玻璃,碳或塑料棒、棍、栅、筛、(编织)垫、网、网膜,成形的增强元件或纤维板。

11. 根据权利要求6至8中任一项的复合材料、构件和/或铸件,其特征在于增强组分作为表面层而被固定在基体部分上。

12. 根据权利要求11的复合材料、构件和/或铸件,其特征在于粘结性基体部分是管形的,增强组分给粘结性基体部分形成了粘结至其上的内和/或外套管。粘结至粘性部分的增强组分的表面是氟化的。

13. 根据权利要求6至12中任一项的复合材料、构件和/或铸件,其特征在于氟化的增强组分表面张力在20℃时至少40mN/m。

复合材料制品

本发明涉及一种其基体或母体由增强材料加强或增强的复合材料、构件(structure)和/或铸件(artifact)的生产方法。本发明也涉及这些复合材料、构件和/或铸件,特别是利用所述方法进行生产的。

根据本发明第一个方面,提供了一种生产复合材料、构件或铸件的方法,这些材料、构件或铸件含有通过粘结增强材料使之加强或增强的粘结性基体或母体,通过使增强组分与处于可凝固状态的粘结性基体部分接触,使基体部分与增强组分接触着进行凝固;由此使增强组分粘结到基体部分上;还提供了提高基体部分与增强组分粘结性能的方法,该方法包括在各部分彼此接触之前将增强组分表面氟化的步骤。

根据本发明第二个方面,提供了含有通过粘结增强材料使之加强或增强的粘结性基体或母体的复合材料、构件和/或铸件,该基体或母体含有与包含所述增强材料的增强组分接触着凝固的并粘结到其上的可凝固的粘结性基体部分。增强组分具有基体部分粘结到那里的氟化表面。

粘结性母体可以具有相对低的抗张强度和/或低断裂韧度,而增强组分却可以具有相对高的抗张强度。特别是母体

可以是粘结材料,如水泥、混凝土、水泥砂浆或类似的含水泥的可浇铸或可凝固的材料。

增强组分的材料在室温下是固体,可以选自:

(i) 脂肪族聚烯烃,例如,聚乙烯,和聚丙烯,以及其它聚合物如聚对苯二甲酸乙酯(polyethene terephthalate),聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethene terephthalate glycol),聚碳酸酯,和聚氯乙烯;

(ii) 聚合共轭二烯和共聚物或嵌段共聚物,组成它们的单体每个分子典型地含 4—12 个碳原子,优选为 4—8 个碳原子,如 1,3—丁二烯,异戊二烯,2,3—二甲基—1,3—丁二烯,1,3—戊二烯,3—丁基—1,3—辛二烯,苯基—1,3—丁二烯;

(iii) 聚合的乙烯基和取代的芳香化合物,其组成的单体如苯乙烯,1—乙烯基—萘,2—乙烯基—萘,和它们的烷基,环烷基,芳基,烷芳基,和芳烷基衍生物,其中结合的取代基的碳原子总数不超过 12,如 3—甲基苯乙烯,4—正—丙基苯乙烯,4—环己基苯乙烯,4—十二烷基苯乙烯,2—乙基—4—苄基苯乙烯,4—对甲苯基苯乙烯和 4—(4—苯基—正—丁基)苯乙烯;

(iv) 芳香族聚酰胺如 KEVLAR(商标名);

(v) 碳如石墨;和

(vi) 玻璃。

申请人不希望被理论所局限,而认为表面氟化涉及到通过用氟和其它基团替代某些化学官能团以改善增强组分

的光滑表面，即使增强组分表面官能化。用这种方法，表面的疏水性被改变并具有了负电性。这就增加了增强组分的可加工性，从而提高了凝结性母体的物理粘结作用。然而，还认为表面氟化是以得到与凝结性母体的化学键这样的方式改善凝结性母体的表面。据信，通过表面氟化活化了表面和在表面形成了游离基。这些游离基与混凝土中存在的氧反应形成凝结性基体与增强组分之间的化学键。形成的典型的游离基为 $-CF$ ，酰基氟等。它们与凝结性基体的反应缓慢，可用酸解或水解特别是无机酸解来加快反应。因此，可将纤维与稀无机酸溶液，例如盐酸溶液，接触如浸没。

在本发明的一个实施方案中，增强组分可以含增强材料微粒例如颗粒或纤维。特别是该增强组分可以是纤维形式。这种纤维长度可以是3—600mm特别是10—50mm，宽度可以是5—1000 μm 。纤维在基体或母体中的比例可以在很宽的范围内变化，但是期望通常为2—85%体积。典型地，这种纤维被制作成截面规则的连续单丝，如圆形，然后被切割成不连续的短纤维，或者是制作成细纤维化的薄膜或带。聚丙烯纤维以其在粘结性基体的碱性环境中的抗碱性能以及相对高的熔点和相对低的价格而被认为特别合适。

复合材料、构件或铸件可以通过将纤维与母体材料或凝结性基体部分混合来形成。当基体部分为可浇铸、可挤塑或可流动形式，如粉末、稀浆、糊或液体形式时，便可成形为如构件或铸件这样的产品，如通过浇铸或模压方式。在此之后，母体材料逐渐凝固，并将自己牢固地粘结在纤维上。因此，复

合材料、构件或铸件可以已知的方式成形,如预混合拌法、喷涂法、喷浆凝法制浆方法,手工敷设法和连续生产方法,将纤维均匀但随机地分布在复合材料、构件或铸件中。

在本发明的另一个实施方案中,增强组分可以是玻璃,碳如石墨,或塑料棒、棍、栅、筛、(编织)垫、网、网膜,成形的增强元件或纤维板。当为棒或棍形式时,增强组分可以相当短或长。当用垫时,可以是有孔眼的,如在南非使用的标有“LOKFLOR”商标的聚乙烯垫,它产自位于南非约翰内斯堡的 Dita 产品有限公司(Dita Products(Pty) Limited, 138 Axle Road, Devland, Johannesburg, south Africa)。当用网时,可以是浇铸或编织的。当用成形的增强元件时,可以是 X 或 Y 形截面的棒或棍。当用纤维板时,可以是编织或粘结的。而且,如果增强组分有上述氟化表面,那么它可以是任何其它适当的形状和尺寸。这样,增强组分便可置入凝结性母体中,它以可浇铸、可挤压或可流动形式存于母体材料中是有效的,因为在此之后,母体材料逐渐凝结,并将自己与增强组分牢固地粘结在一起。

在本发明更进一步的实施方案中,增强组分可以作为表面层而固定在基体部分上,用以增强基体部分,并形成复合构件或铸件。在这种情况下,凝结性基体可以和表面氟化的表面增强层接触着进行浇铸。特别是复合铸件可以是一根管子,其中,增强组分粘结到管形的粘结性基体部分,增强组分就给粘结部分形成了粘结至其上的内和/或外套管。粘结至粘性部分的增强组分的表面是氟化的。

在增强组分被粘结在一起之前,任何适当的方法都可以被用于氟化增强组分表面。“氟化”意思是增强组分的表面用含氟气体处理以提供粘结至所述表面的氟取代基。任何适当的氟化方法都可以被用于这一目的,例如美国专利 US 3,647,613; US 3,865,615; US 4,020,223; US 4,142,032; US 4,237,156; US 4,264,750; US 4,296,151; US 4,404,256; US 4,508,781; US 4,557,945; US 4,764,405; 和 US 4,818,619; 以及南非专利 85/9500 和 87/8240 中所述的氟化方法。

然而,优选的氟化方法是将增强组分暴露于含氟气体中,压力在 1—500kPa, 优选 5—150kPa, 温度在 0℃ 以上、增强组分材料的熔点以下,典型的为 20—100℃。含氟气体可以是氟(F_2)本身,氟化惰性气体如 XeF_2 , 或氟化卤素如 ClF_3 、 BrF_5 、 IF_7 等等。或用含氟气体与其它气体混合,如硫氧化物,氮氧化物,碳氧化物,卤素,卤间化合物,氮,氧,臭氧或它们的混合物,如空气。含氟气体在这种气体混合物中的比例可以在很宽的范围内变化。含氟气体可以占混合物体积的 0.1—99.9%, 典型的为 1—30%, 特别优选氟化气体(如 F_2)体积占 5—20% 和氧(O_2)体积占 5—95% 的混合气体。考虑到气体的输入和引出,其中气体混合物的压力控制、温度控制和组分控制,通常将在包含真空室的反应器中进行氟化。

特别是,氟化可以给被氟化的部分提供如表面张力, 20℃ 时至少 40mN/m。

现在,通过说明实施例及其下列工作实施例和附图来解释本发明:

在附图中,

图 1 是试验 2 中将试验样品用于纤维拉伸试验的三维图形;

图 2 是用图形表示试验 2 中干裂宽度与老化时间之间的关系;

图 3 是试验 2 中表面改性的聚丙烯纤维与未改性的聚丙烯纤维之抗剪结合力强度—拉伸距离比较曲线;

图 4 是表面改性的聚丙烯纤维在不同水泥/集料比例情况下,水与水泥之质量比为 0.42,其抗剪结合力强度—拉伸距离曲线;

图 5 是表面改性的聚乙烯纤维在不同水/水泥比例情况下,水泥与集料之质量比为 1:3,其抗剪结合力强度—拉伸距离曲线;

图 6 是用图形表示掺有表面改性的聚丙烯纤维的增强混凝土与普通混凝土和掺有表面未改性的聚丙烯纤维的增强混凝土的抗冲击试验的比较结果;

图 7 是用图形表示掺有表面改的聚丙烯纤维的增强混凝土与掺有表面未改的聚丙烯纤维的增强混凝土和普通混凝土或非增强混凝土的抗弯强度比较;

图 8 是掺有改性和未改性聚丙烯纤维的增强混凝土的抗弯强度—恢复曲线,纤维所占体积为 0.3%;

图 9 是掺有改性和未改性聚丙烯纤维的增强混凝土的

抗弯强度—恢复曲线，纤维所占体积为 2.0%；

试验 1

实施例 1 — 发明

将长度 500mm、直径 25 μ m 的聚丙烯纤维放在体积为 20L 的真空不锈钢反应容器中，然后充氟/氧氟化气体，F₂ : O₂ 体积比为 10 : 90，压力为 5kPa。纤维暴露在这种环境中 30 分钟以氟化其表面。然后抽空这种氟化气体并取出纤维。

将氟化纤维与含有下列成分的混凝土试验混合物混合，得到比例为 15kg 纤维对 1m³ 混凝土混合物，即纤维/混凝土体积比为 2:98 的均匀混合物。然后注入模具，振荡，使之密度为常量(即最大值)，然后使之凝固。所用模具尺寸为 300 $\times$ 75 $\times$ 75mm³；300 $\times$ 75 $\times$ 15mm³；300 $\times$ 75 $\times$ 12mm³。

成分	重量份数
集料(石头)	1
沙子	2
(卜特兰)水泥	1
水	1

实施例 2 — 对照

重复实施例 1 的试验只是其中的纤维没有被氟化。

实施例 3 — 发明

重复实施例 1 的试验只是其中的纤维被一定比例的聚丙烯网代替。通过用混凝土混合物半填充模具,将网面平置在与模具模截面相同的轮廓上,然后填满模具,该网用来增强模具中的混凝土粗坯。该网采用南非 Alnet (控股) 有限公司生产的以 'ALNET 80%' 商标出售的网。

实施例 4 — 对照

重复实施例 3 的试验只是其中的网没有被氟化。

模具中形成的试验立方块或粗坯固化后即 28 天和/或更长时间后被粉碎并用于其它试验。

对试验立方块进行的试验说明如下:

在氟化纤维或网与混凝土母体之间已明显出现牢固和充分的粘合。视情况而定切割该立方块,使之暴露出用肉眼规定得到的纤维或网,氟化纤维和网对混凝土的紧密结合,使暴露的纤维在不用手弄断时不能从混凝土母体中拽出。

相反地,当纤维或网不被氟化,类似的试验表现出纤维或网与混凝土之间没有可分辨的粘合,而且,露出的纤维可以不被破坏地轻易地从混凝土母体中拽出;

另外,使用氟化了的纤维或网比使用未氟化的纤维或网的立方块强度有明显增加。然而值得注意的是,尽管其抗张强度有所改善,但压缩强度没有变化,几乎与未加增强纤维或网的混凝土相同。

试验 2

本试验中所用原料都是商品,它们是:

— 聚丙烯纤维: 直接挤出的聚丙烯方形单丝, 0.5×1 .

3mm 矩形截面,19mm 长,比重 0.91,抗张强度 120MPa,裂断伸长率 14%;

— 粘结材料: 80%(重量)常规卜特兰水泥和 20%(重量)飞灰的混合物;

— 集料: 最大粒径为 9mm 的河卵石和干天然河沙。

聚丙烯纤维表面用下列方法改善: 将体积为 11m^3 的钢反应容器抽真空至 10kPa(绝压)。然后加入 20% F_2 80% N_2 混合气体,使绝压升至 30kPa(室温)。不引入氧气,反应器内残余气体中的氧用于氧—氟化反应。暴露时间为 30 分钟。

· 用作试验样品的普通混凝土和所有粘性基体部分在滚筒搅拌器内以下列比例和混合步骤制备。

混合比例(重量):

胶结料: 飞灰: 水: 精集料: 粗集料 = 0.8 : 0.2 : 0.42 : 1.5 : 1.5

混合步骤:

将全部石子和沙子放入搅拌器,搅拌 30 秒钟。加入 $1/3$ 水,再搅拌 1 分钟。用 2 分钟时间同时加入一半粘结料和另 $1/3$ 水。向搅拌器内逐渐加入全部纤维,使纤维粘性基体部分中充分包裹住或保证充分混合即纤维能均匀地分布。在该试验中,体积占 0.3%、1.0%和 2.0%的纤维用于制备改性聚丙烯('MPP')和非改性聚丙烯('UMPP')纤维增强混凝土('FRC')样品。将剩下的粘合材料和水用 2 分钟时间投入搅拌器。

将刚混合好物料浇入模具,弯曲试验 2 层,压缩试验 3

层,用直径 16mm,长 600mm 的圆直钢棍充分捣实,制成所有样品。浇铸后,样品在模具中放置 24 小时,然后从模具中取出并在 $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ 环境下水固化直到整个试验过程历时 28 天。

下列试验在硬化了的样品上进行:压直径 150mm,高 300mm(ASTM C—39)的圆柱样品;重物撞击直径 152mm,厚 53.5mm 的样品(ACI Committee 544 Report entitled ‘Measurement of Properties of Fiber Reinforced Concrete’, Title No. 85—M58, ACI Materials Journal, Nov—Dec 1988, Pg 583—593);弯曲 $100\times 100\times 350\text{mm}$ 棱柱形样品(ASTM C—1018),支点距 300mm。

约束收缩试验是用钢环/收缩试验进行的。在一个腰部环以厚钢环的木基圆柱模具中浇铸环形混凝土样品(直径 170/250mm,厚 40mm)。脱模后,环形样品的顶部和底部用硅橡胶封住,使其干燥(水分蒸发)只能通过样品的外部环形表面进行。样品在 $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ 中风干,样品上形成的裂痕的宽度和长度每 5 天测量一次以对粘性基体的破裂控制能力进行定量。

纤维抗拉试验在哑铃形试样上进行,如图 1 中标号 10 指示。试样厚度为 20mm,最大宽度可达 51mm。定做的聚甲基丙烯酸甲酯模具用于制备内含纤维的样品。纤维 12 埋在试样中间,双面塑料板 14 用于防止试样两个叶片 16 和 18 之间的粘合。24 小时后,从模具中取出试样,然后在 $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下水固化 28 天。拉伸试验采用 Monsanto(商标)机动拉力

计，拉长速率 10mm/分，并使用钢制 C 形钳对试样加载。粘附的抗剪结合力强度用下式计算：

$$T = P/(AL)$$

其中

P 为断裂前最大拉力；

A 为纤维的圆周长度；

L 为结合裂痕长度。

比较新 MPP 和 UMPP 纤维的 FRC 与普通混凝土的可加工能力是通过标准坍落试验确定，FRC 的流动时间是分别根据 ASTM C—143 和 ASTM C—995 反向坍落度筒试验确定。普通、MPP 纤维和 UMPP 纤维的混凝土的吸水性和表观孔隙度用 ASTM C—948 方法测量。

下列表中全部结果为 3 个样品试验计算后的平均值。

表 1:新普通混凝土、聚丙烯(‘PP’)纤维增强的混凝土和改性 PP 纤维增强的混凝土的可加工性

试验项目	纤维含量 (体积%)	坍落度 (mm)	流过反向坍落 度筒的时间(s)
普通混凝土	0	25	7.41
未加改性 PP 纤维增强的 混凝土	0.3	11	6.40
	2.0	8	10.75
改性 PP 纤维增强的 混凝土	0.3	14	9.46
	2.0	7	9.52

表 2: 普通、MPP 纤维和 UMPP 纤维混凝土的吸水性和
表观孔隙度

纤维体积含量	0%	0.3%	2.0%	M 0.3%	M 2.0%
吸水性	5.0%	5.2%	5.3%	4.6%	4.8%
表观孔隙度	8.3%	8.5%	8.8%	7.6%	8.0%

说明: M = 改性 PP 纤维增强的混凝土

表 3: 约束干燥收缩抗裂试验(43 天后观察)

试验项目	开裂总数	平均开裂 宽度(mm)	最大开裂 宽度(mm)	总开裂 长度(mm)
普通混凝土	3	0.24	0.37	129
UMPP 纤维 FRC	3	0.079	0.10	128
MPP 纤维 FRC	3	0.055	0.065	104

普通混凝土浇筑 8 天后开裂, PP 纤维和改性 PP 纤维增强的混凝土浇筑 13 天后开裂。

表 4: 胶结料/集料比例对改性 PP 纤维抗剪结合力强度的影响(水/胶结料 = 0.42)

胶结料/集料比例	1:1	1:2	1:3	1:5
抗剪结合力强度(MPa)	0.55	0.54	0.38	0.12

表 5:水/胶结料比例对改性 PP 纤维抗剪结合力强度的影响(胶结料/集料 = 1:3)

水/胶结料比例	0.25	0.42	0.50	0.65
抗剪结合力强度(MPa)	0.19	0.38	0.39	0.27

表 6:普通混凝土、改性和未改性 PP 纤维 FRC 的压缩强度

试验项目	普通混凝土	未改性 PP 纤维 FRC		改性 PP 纤维 FRC	
纤维体积含量	0%	0.3%	2.0%	0.3%	2.0%
压缩强度(MPa)	33.0	34.4	30.4	32.1	34.2

可以看出,与普通混凝土相比 UMPP 或 MPP 纤维的混凝土的坍落减少了。将纤维加到混凝土中通常会加劲混凝土混合物,因为具有大的长度直径比的纤维单丝具有大的比表面积并吸收一定量的混合水,因此降低了可加工性,特别是当在静止状态时如在坍落试验中。另一方面,当表面改性后,具有亲水表面的 PP 纤维可强力地吸收更多的水。同时,水也被吸收在胶结料微粒的表面。在纤维表面水的强力吸收导致介于纤维和胶结料微粒之间或它们本身之间的润滑作用。在动态条件下,润滑作用可被提高并且含纤维的混凝土显示良好的流动性。因此,当测定纤维混凝土的可加工性能时,通过反向坍落度筒试验的流动时间的动态试验比静态坍落试验更有效。从表 1 中可以看出,当与普通混凝土比较时,纤维混凝土的坍落损失度比它的流动时间的增加程度要高。

从表 2 可以看出,将纤维加到混凝土中,增加了材料的孔隙度和断续性,结果导致更大的吸水率和更大的表观孔隙度。当用 MPP 纤维时,FRC 的吸水率和表观孔隙度减小了,这主要是由于改性 PP 纤维和水泥基体之间较致密的界面结构及其紧密粘结使得其内部裂缝和空隙减少了。一般认为,在未改性 PP 纤维和混凝土之间存在一个松软层。

将纤维加到混凝土中大大减少了干裂。含纤维的混凝土的干裂宽度比普通混凝土小,纤维表面改性可以改进纤维控制断裂的能力,并在表 3 中得以证明。这可能是由于表面改性改善了 PP 纤维的裂缝的遮蔽能力而使 PP 纤维和混凝土基体更强的粘结。干裂宽度与老化时间的关系如图解 2 所示。

PP 纤维表面改性改进了 PP 纤维与粘性基体界面间的粘结,界面的抗剪结合力强度从 0.34MPa 增加到 0.38MPa。表面改性的 PP 纤维与未改性的 PP 纤维之抗剪结合力强度—拉伸距离比较曲线如图 3 所示。混合比例对界面结合的影响见表 4 和表 5,不同基体混合比例的抗剪结合力强度—拉伸距离比较曲线如图 4 和图 5 所示。可以看出,由于界面更密,高胶结料/集料比(富混凝土)有利于界面粘结。低水/胶结料比使混凝土的流动性变差,因此,混凝土基体覆盖纤维的能力减弱。高水/胶结料比情况下,混凝土基体更疏松,界面不能紧密粘结。因此,对于良好的界面粘结,水/胶结料比介于 0.4 和 0.5 之间最佳。

抗冲击试验结果如图 6 所示。较多的纤维体积有利于抗

冲击。通过表面改性而加强纤维和基体界面间的粘结有利于后断裂带的负载承受能力,而且在动态负载情况下,如重物坠落冲击,FRC表现出性能有所改善。

如图 7 所示,UMPP 和 MPP 纤维 FRC 与普通混凝土的抗弯强度基本相同,根据是 3 个样品的平均值。抗弯强度—恢复曲线几乎是线性的,如图 8 和图 9 所示,它们的根据仅仅是每种情况下 1 个试样。当 FRC 负载时,纤维与基体之间的摩擦受到限制可能是由于 MPP 纤维与混凝土之间的强力界面粘结;对 FRC 来说,具有较高延展性是最为重要的因素。

用扫描电镜(‘SEM’)研究 UMPP 和 MPP 的微观界面结构,观察从混凝土基体拉出后的 UMPP 和 MPP 纤维表面。较多的胶结水合产物粘接在 MPP 纤维表面,表现出强的界面粘结力,而 UMPP 纤维表面光滑,没有多少水合胶结糊粘结在上面。再检查 UMPP 和 MPP 纤维 FRC 的界表面,可以很容易地看到 MPP 纤维与基体之间建立了紧密和致密的界面粘结。

因此,本试验通常揭示以下内容:

— 通过纤维表面的化学改性改进了 PP 纤维与胶结基体之间的结合力。MPP 纤维增强混凝土的吸水性和表观孔隙度小于 UMPP 纤维增强混凝土的;与 UMPP 纤维相比 MPP 纤维表现出较高的裂缝遮蔽能力。

— PP 纤维与胶结基体之间的界面结合力改善了 12%(从 0.34MPa 到 0.38MPa)。由于 UMPP 和 MPP 纤维具

有相同的表面形状和光滑表面,结合力的增加可归功于化学键。高胶结料含量(富混凝土)基体有利于界面粘结,为得到较好的粘结,水/胶结料比的最佳范围在 0.4 到 0.5 之间。

— 当在混凝土中同样加入 MPP 纤维或 UMPP 纤维以控制干缩裂缝时,MPP 纤维比 UMPP 纤维具有更高的裂缝控制能力。

— 通过使用表面改性的 PP 纤维使 PP 纤维混凝土的压缩性能和抗冲击性能得到改善。

— SEM 观察显示,通过纤维表面改性,在 PP 纤维和胶结基体之间建立了更紧密和致密的界面粘结。

试验 3

实施例 1 — 有或没有水解的氟化

将长度为 120mm、截面积为 $0.5 \times 1.3\text{mm}$ 的聚丙烯纤维放入一只 2L、 50°C 的不锈钢反应容器中。将容器抽真空,然后充满氟/氧氟化气体, $\text{F}_2 : \text{O}_2$ 体积比为 10 : 90,具体压力和氟化(暴露)时间见表 7。

表 7

试验号	总压力(kPa)	暴露时间(min)
1	30	30
2	10	30
3	30	10
4	10	10

每种情况下有 3 种纤维被氟化。氟化完成后,将每种情况下

的纤维分别进行如下处理：

- 一种纤维保留不作进一步处理；
- 一种纤维浸没在 1 mole/l NaOH 溶液中 30 分钟；
- 一种纤维浸没在 5% V/V HCL 溶液中 30 分钟。

一定时间后，将纤维从溶液中取出，用水漂洗并干燥。以后，用与试验 2 相同的方法制备哑铃形粘性试样，并且除了试样是在约 21℃14 天水固化后进行试验外，用与试验 2 相同的方法进行纤维拉伸试验。所得结果列于表 8，表 8 表示粘性抗剪结合力强度与表面氟化方法间的相互关系。

表 8

PP 纤维表面氟化方法	粘性抗剪 结合力 强度(MPa)	标准偏差
F ₂ /O ₂ 10%；30KPa,30min；HCL 5% v/v	0.19	0.02
F ₂ /O ₂ 10%；30KPa,30min	0.28	0.06
F ₂ /O ₂ 10%；30KPa,30min；NaOH 1M	0.24	0.05
F ₂ /O ₂ 10%；10KPa,30min；NaOH 1M	0.22	0.01
F ₂ /O ₂ 10%；10KPa,30min；HCL 5% v/v	0.34	0.01
F ₂ /O ₂ 10%；10KPa,30min	0.29	0.001
F ₂ /O ₂ 10%；30KPa,10min；HCL 5% v/v	0.25	0.05
F ₂ /O ₂ 10%；30KPa,10min；NaOH 1M	0.23	0.08
F ₂ /O ₂ 10%；30KPa,10min	0.29	0.06
F ₂ /O ₂ 10%；10KPa,10min；NaOH 1M	0.26	0.08
F ₂ /O ₂ 10%；10KPa,10min	0.23	0.08
F ₂ /O ₂ 10%；10KPa,10min；HCL 5% v/v	0.16	0.05
未改性 PP 纤维	0.20	0.08

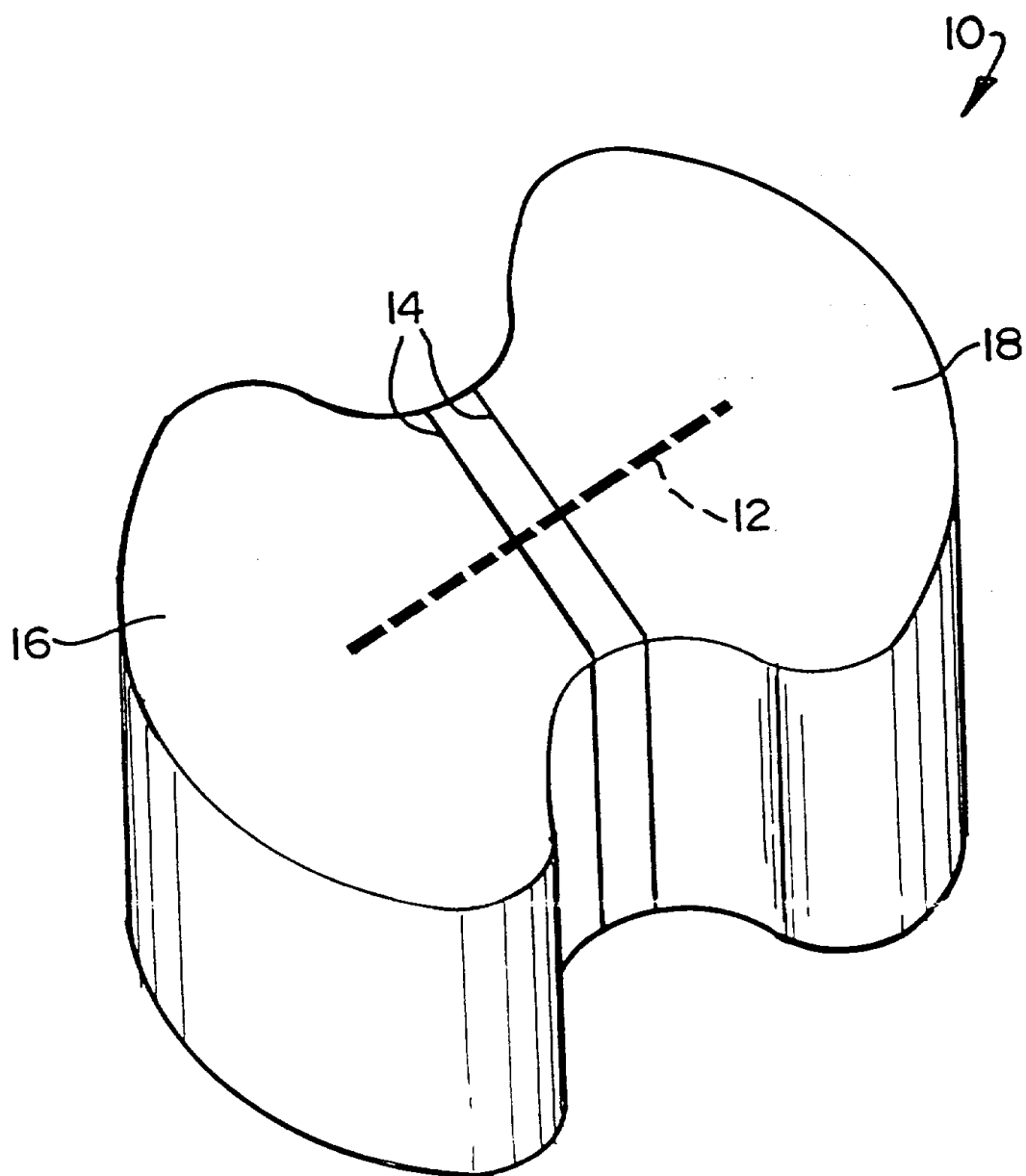


图 1

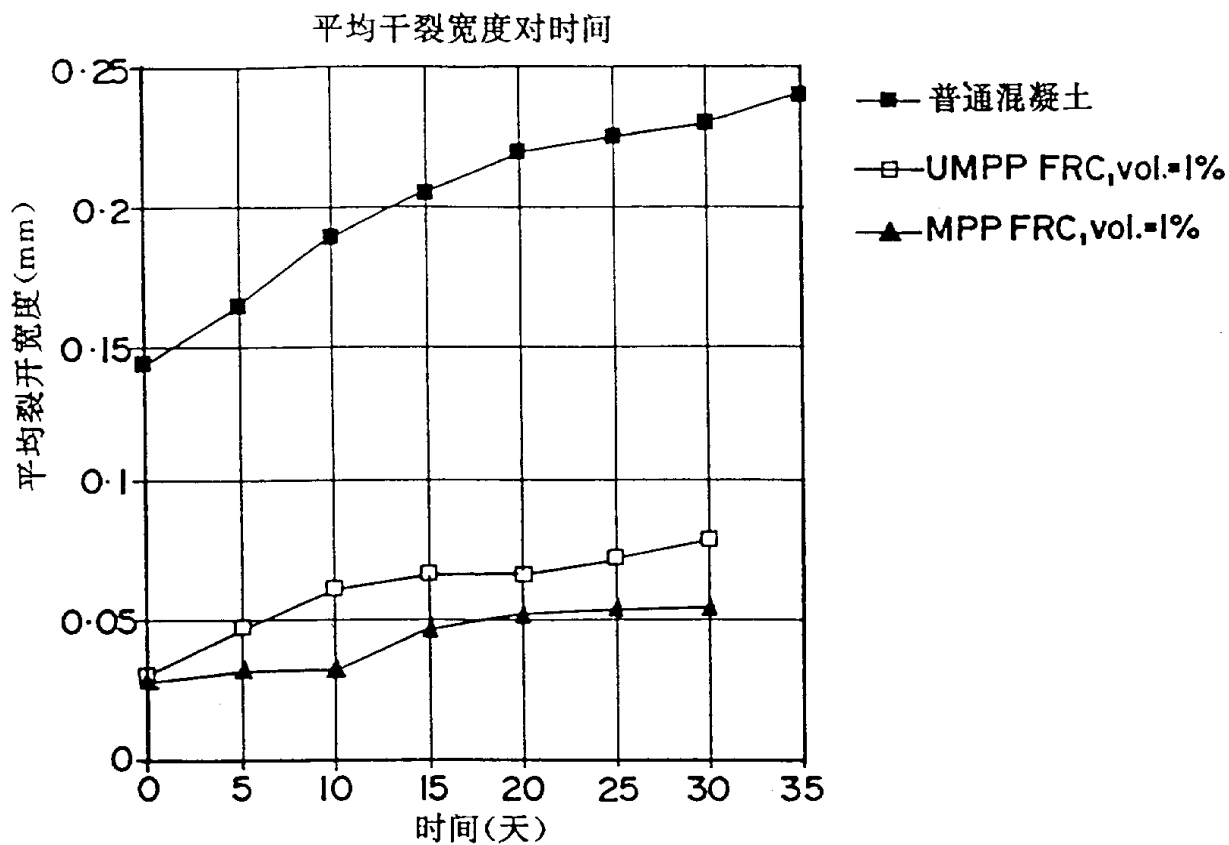


图 2

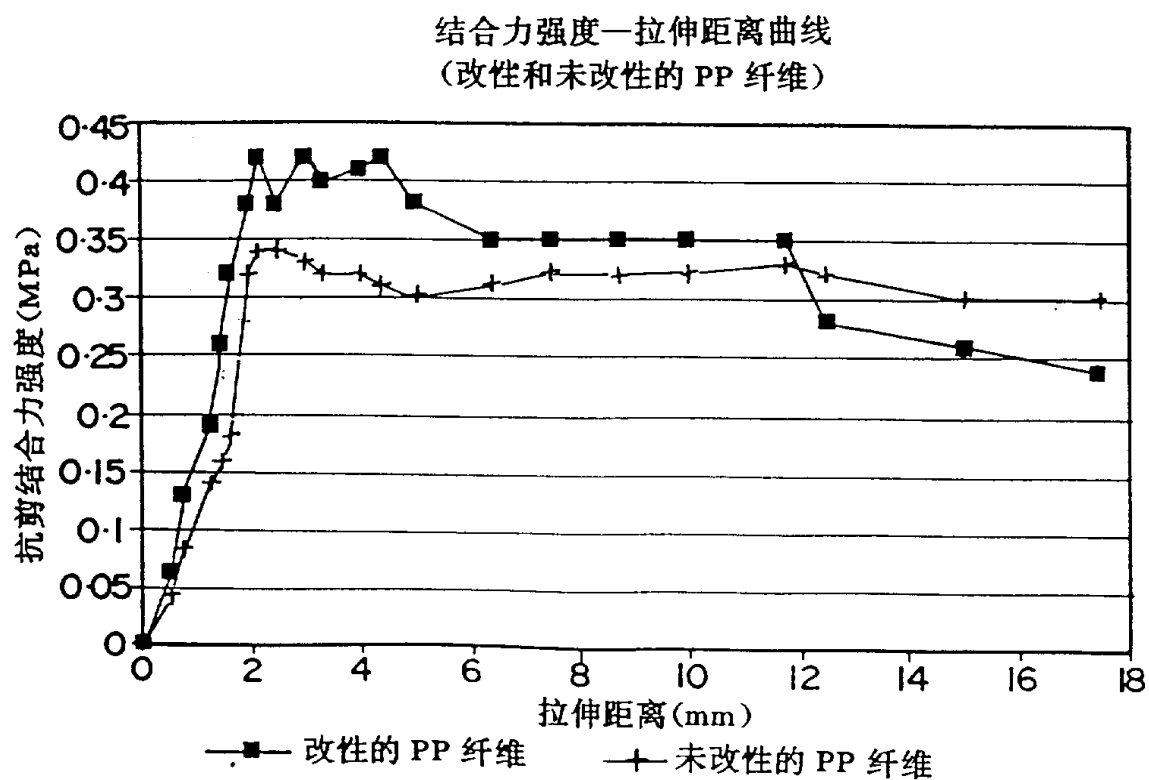


图 3

结合力强度—拉伸距离曲线
(不同的胶结料/集料比)

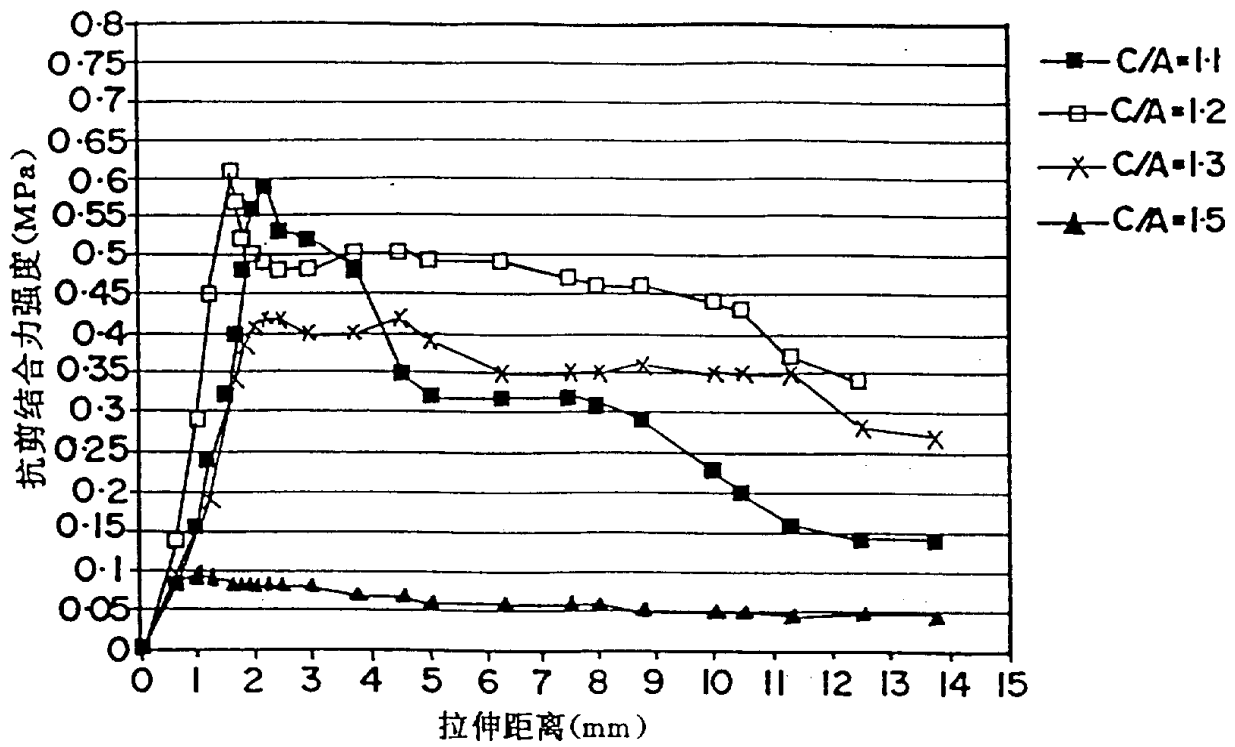


图 4

结合力强度—拉伸距离曲线

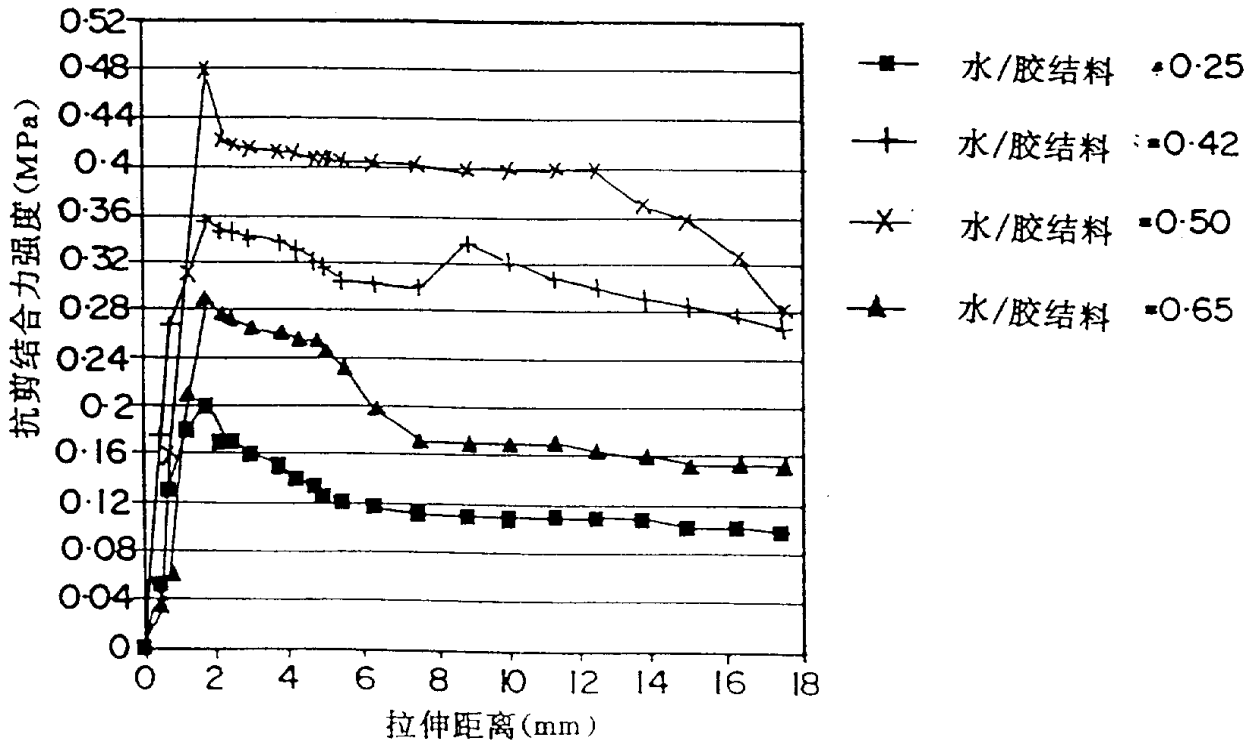


FIG 5

抗冲击试验结果

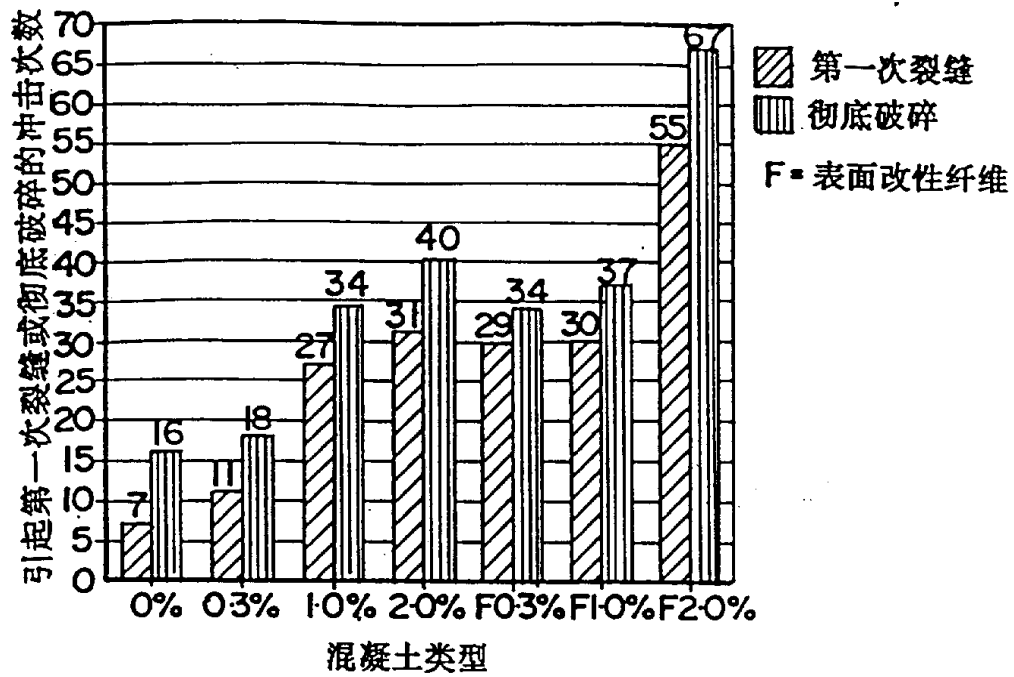


图 6

抗弯强度试验

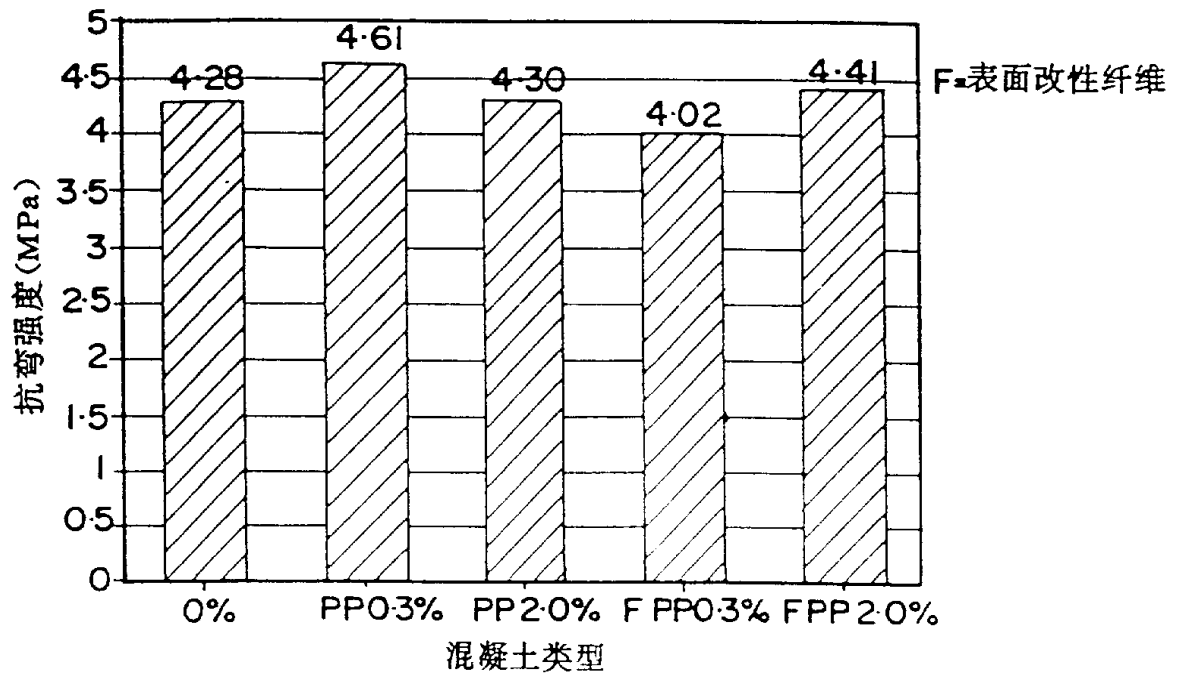


图 7

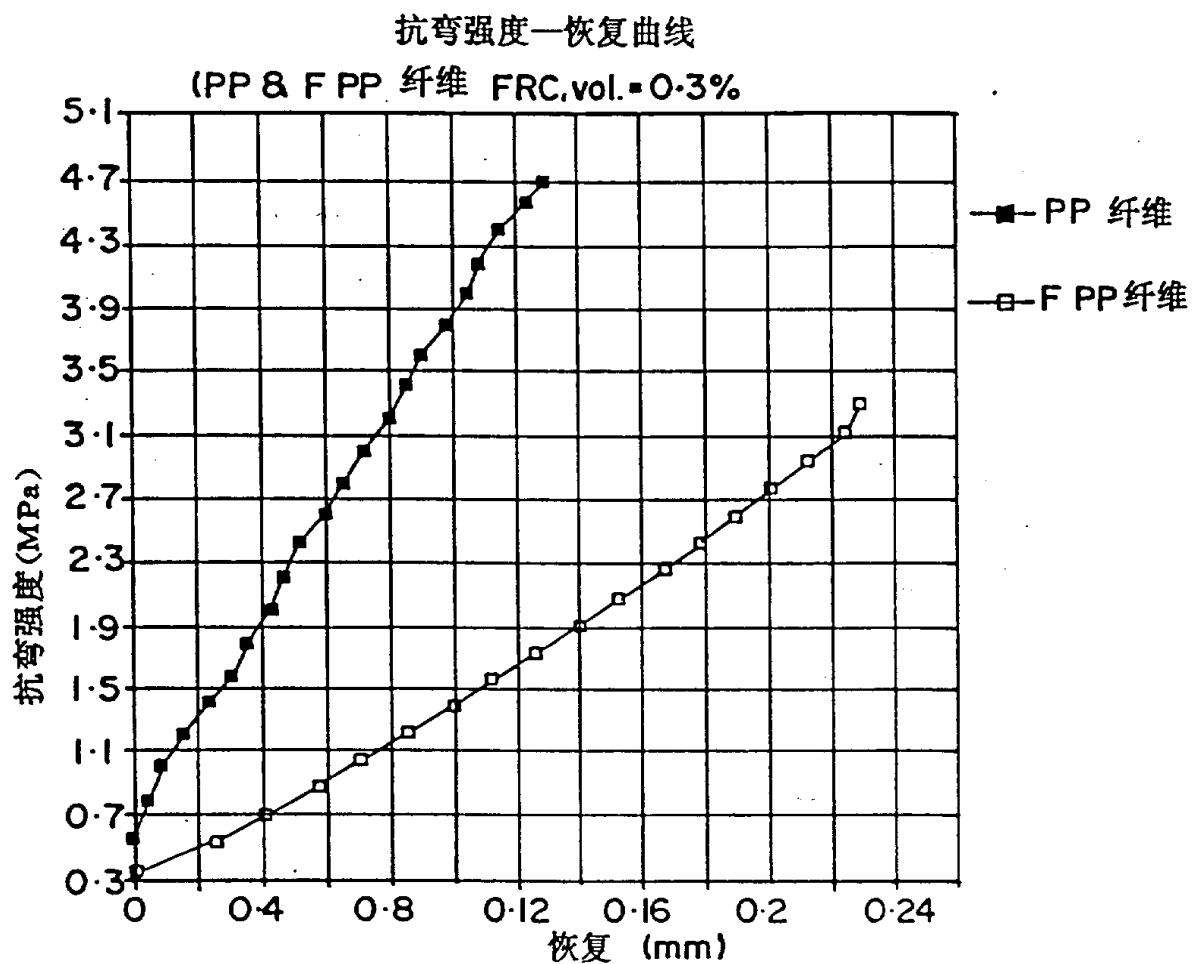


图 8

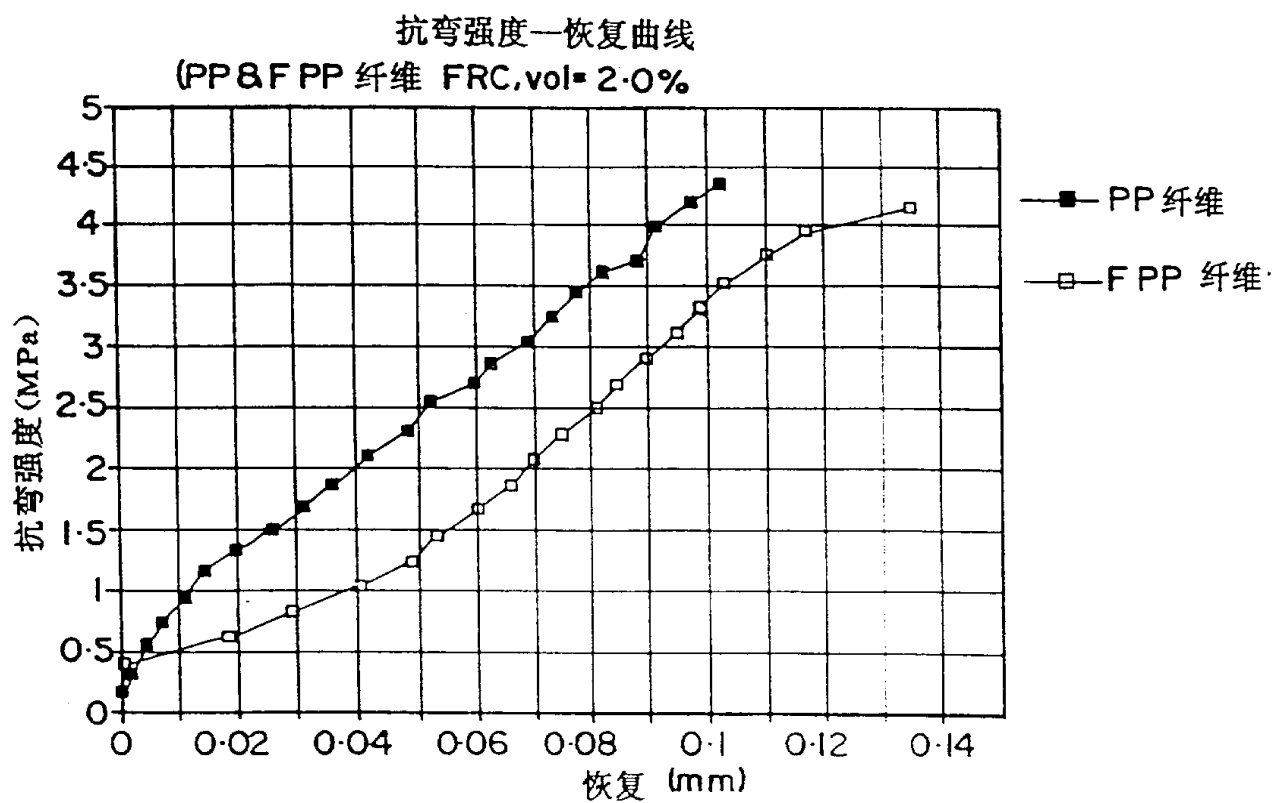


图 9