第 49 卷第 11 期
2021 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 11
November，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210362

基于聚乙烯纤维表面改性的超高性能混凝土应变硬化机理

张 贵[1]，朋改非[1]，类泽灏[1,2]，牛旭婧[3]，丁 宏[4]，蒋雨恒[5,6]，范玉春[4]

(1. 北京交通大学土木建筑工程学院，中国 北京 100044；2. 都柏林大学圣三一学院，土木工程系，爱尔兰 都柏林 D02 PN40；3. 中国矿业大学(北京) 力学与建筑工程学院，中国 北京 100083；4. 北京建工新型建材有限责任公司，中国 北京 100015；5. 中国科学院大学国家纳米科学中心，中国科学院纳米科学卓越创新中心，中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室，中国 北京 100190；6. 北京大学纳米化学研究中心，中国 北京 100871)

摘 要：采用不同浓度硅烷偶联剂(SCA)溶液对憎水的聚乙烯纤维(PE 纤维)进行表面改性处理，用表面改性后的 PE 纤维制备超高性能混凝土(UHPC)，测定其直拉应变硬化与开裂行为。结果表明：对于低水胶比(0.18) UHPC，掺有 3%浓度 SCA 溶液改性 PE 纤维得到了较好的应变硬化效果，多缝开裂效果更为显著。改性 PE 纤维影响 UHPC 应变硬化的机理是，附着在 PE 纤维表面的硅烷偶联剂官能团与基体之间建立较强的化学粘结力，其中的自由羟基(—OH)与基体中水化产物 C–S–H 发生缩合反应，羟基(—OH)与 $Ca(OH)_2$ 中的 Ca^{2+}之间发生配位化合作用。

关键词：超高性能混凝土；应变硬化；聚乙烯纤维；表面改性；机理
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2346–09
网络出版时间：2021–10–11



Strain-Hardening Mechanism of Ultra-High Performance Concrete Based on Polyethylene Fiber Surface Modification

ZHANG Gui[1], *PENG Gaifei*[1], *LEI Zehao*[1,2], *NIU Xujing*[3], *DING Hong*[4], *JIANG Yuheng*[5,6], *FAN Yuchun*[4]

(1. Faculty of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. Department of Civil Engineering, Trinity College Dublin, The University of Dublin, Dublin D02 PN40, Ireland; 3. School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 4. Beijing Construction Engineering Group, Advanced Construction Materials Limited Liability Company, Beijing 100015, China; 5. Chinese Academy of Science Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchy Fabrication, Chinese Academy of Science Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology and University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 6. Center for Nanochemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Strain-hardening and cracking behavior of UHPC incorporating hydrophobic polyethylene (PE) fibers modified at different concentrations of silane coupling agent (SCA) solution were investigated. The results indicate that for UHPC with a low water binder ratio (0.18), the fiber modified with 3% SCA solution has a better strain-hardening behavior and a more significant multi-cracking behavior. The mechanism for the effect of the surface modification of PE fibers on the strain-hardening of UHPC is due to an effective chemical bonding between the functional groups of SCA attached on the surface of PE fibers and matrix, in which the free hydroxyl group condenses with C–S–H, and the hydroxyl group forms a complexation bond with Ca^{2+} in $Ca(OH)_2$.

Keywords: ultra-high performance concrete; strain-hardening; polyethylene fiber; surface modification; mechanism

超高性能混凝土(UHPC)是一种具有优异力学性能和耐久性能的超高性能水泥基复合材料，将其应用于结构工程中，结构的承载力、耐久性和服役年限将大幅提升，而且每增加 1 MPa 抗压强度所消耗的胶凝材料用量低于普通混凝土[1]，经济效益和生态效益显著。然而，当外加荷载导致 UHPC 在服

收稿日期：2021–05–06。　修订日期：2021–07–15。
基金项目：北京市自然科学基金项目(8212013，8172036)和国家自然科学基金项目(51878032)。
第一作者：张 贵(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：朋改非(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–05–06.　**Revised date:** 2021–07–15.
First author: ZHANG Gui (1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: guizhang@bjtu.edu.cn
Correspondent author: PENG Gaifei (1966–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: gfpeng@bjtu.edu.cn

役期间开裂时，若不限制其开裂裂纹的宽度，有害介质会渗透至混凝土内部、成为钢筋混凝土腐蚀的潜在威胁，带来结构安全隐患。因此，如果 UHPC 也具有类似高韧性水泥基复合材料(ECC)的应变硬化行为和多缝开裂效果，UHPC 结构承载开裂时的裂纹宽度将大大减小，抗渗透性显著提升，而且这种多缝开裂效果可使 UHPC 在一定条件下发生自愈合[2]。同时，UHPC 结构也将具有更高的延性和耗能能力，在承受冲击荷载、风荷载以及地震荷载更显优势，对提升 UHPC 结构安全与耐久性，保障生命财产安全具有重要意义。

聚乙烯纤维(PE 纤维)的抗拉强度高于 2.4 GPa，是制备超高韧性水泥基复合材料的常用纤维。但其本身属于一种非极性烯烃，憎水性表面使得其与高强基体的粘结力相对较弱。为实现 PE 纤维与基体的良好粘结，He 等[3]利用纳米碳纤维与 PE 纤维在水溶液中的疏水性作用及相互之间的强吸引力，使纳米碳纤维包裹在 PE 纤维表面，纤维的界面摩擦力提高 20%，UHPC 的极限拉应变由 1.9%提升至 2.3%。Lu 等[4]采用臭氧氧化 PE 纤维，将羟基嫁接到 PE 纤维表面，臭氧分别氧化 30 min 与 60 min 后，纤维与基体的界面强度从 2.35 MPa 增至 3.13 MPa 与 3.38 MPa，相应试件的极限拉应变由 2.1%增至 3.2%与 4.9%。类似地，利用氧化石墨烯处理 PE 纤维表面也有较明显的效果[5]，氧化石墨烯增加了纤维表面的亲水性、粗糙度和化学活性，处理后的 PE 纤维与基体之间的界面粘结强度由 2.33 MPa 提高至 3.99 MPa，试件的极限拉应变由 3.75%增至 6.39%，提升 70.4%。

由上可知，经碳纳米纤维、氧化石墨烯和臭氧处理的 PE 纤维，与基体有较好的粘结强度，相应混凝土的极限拉应变改善效果明显。相比上述 3 种表面改性材料，硅烷偶联剂(SCA)是一种广泛采用的表面改性剂，其不仅可在金属与金属之间构建有效的化学粘结[6]，也可在无机纤维和混凝土基体之间构建起良好的化学粘结[7−8]，根源在于其可控的水解速率和较高的交联度[9]。Casagrande 等[9]将硅烷偶联剂在醋酸酸化的乙醇溶液中水解，再将经丙酮、NaOH 溶液清洗后的钢纤维分别在 0.1%、0.5%和 1.0%浓度的硅烷偶联剂溶液中进行功能化处理，最后利用 0.1 mol/L $Ca(OH)_2$ 溶液清洗功能化后的钢纤维得到改性钢纤维。结果表明，0.1%浓度硅烷偶联剂溶液对钢纤维与 UHPC 基体之间的界面粘结强度略有改善，0.5%和 1.0%浓度硅烷偶联剂溶液则有显著改善，粘结强度分别提升 7.5%、30.4%和 35.6%。Liu 等[10]将 NaOH 清洗后的镀铜钢纤维分别利用 1%、3%和 5%浓度的硅烷偶联剂溶液改性处理，发现 5%浓度的硅烷偶联剂溶液改性端勾钢纤维后，UHPC 的能量吸收能力最高，比基准组提高了 13.8%。可见，适宜浓度的硅烷偶联剂溶液对钢纤维表面也具有良好的改性效果。然而，在 UHPC 基体中掺入硅烷偶联剂改性的 PE 纤维尚未见报道。

本工作采用 1%、3%、5%浓度的硅烷偶联剂溶液(KH902)对 PE 纤维进行表面改性处理，探索掺表面改性 PE 纤维对 UHPC 拉伸应变硬化行为的影响，并分析产生这种影响的机理。

1　实验

1.1　原材料

水泥为 P·II 52.5R 型早强硅酸盐水泥；矿物掺合料包括硅灰(SF)和矿粉(GGBFS)。其他原材料包括石灰石粉(LP)、石英粉(QP)和河砂(RS)，石灰石粉中的 $CaCO_3$ 质量分数超过 99%，粒径 1~10 μm；石英粉中 SiO_2 的质量分数超过 95%，粒径 50~300 μm；河砂细度模数为 2.93。减水剂为粉状聚羧酸减水剂，减水率为 30%。

纤维采用 PE 纤维，长度为 18 mm，直径 0.024 mm，抗拉强度为 3.0 GPa。表面改性剂为硅烷偶联剂 KH902，化学组分为 γ-氨丙基甲基二乙氧基硅烷，纯度 97%。拌合水为普通自来水。

1.2　纤维表面处理

将蒸馏水和表面活性剂按质量比为 10:1 混合均匀，装入超声容器中；再将 PE 纤维置入超声容器中，加热至 25 ℃，并超声振动 30 min，以除去 PE 纤维表面的灰尘和油脂。将得到的 PE 纤维放入装有适量蒸馏水的超声容器中，超声振动 10 min。然后将 PE 纤维取出，分别浸入 1%、3%和 5% (按质量计)的硅烷偶联剂(KH902)溶液中，在室温下搅拌 10 min；取出 PE 纤维，置于室内条件下干燥 6 h，再将 PE 纤维置于烘箱中固化 48 h (固化温度为 55 ℃)，以保证偶联剂与纤维牢固结合。

1.3　试件制备

混凝土配合比见表 1，UHPC 的水胶比为 0.18；另设置 0.32 水胶比的试件，以比较不同水胶比条件下纯 PE 纤维的作用效果，其中石英粉细骨料取代 50% (按质量计)级配良好的河砂，提升基体的匀质性。采用搅拌量为 60 L 的双轴强制式混凝土搅拌机，先将全部的干料(水泥、硅灰、矿粉、石灰石粉、

石英粉、河砂)搅拌 2 min，然后加入减水剂干粉搅拌 1 min，使干料与干粉充分混合均匀，再缓慢加入全部水搅拌 30 s，最后将纤维均匀分散加入，搅拌均匀，拌合物的扩展度控制在(450±20) mm。

搅拌完成后，浇筑入模，依靠混凝土自身流动性使其向试模的另一侧自然流淌，待试模装满后置于振动台振动 30 s。振动结束后，用抹刀刮平，编号并覆盖塑料薄膜，置于标准养护室养护 48 h 后拆模，将试件放置入 90 ℃热水中养护 3 d 后，再标养至 7 d。

表 1 混凝土配合比

Table 1 Mix proportions of concrete

Sample No.	W/B ratio	Mix proportion/(kg·m^{-3})								*w*(SCA solution)/%
		Cement	SF	GGBFS	LP	QP	RS	Water	PE fiber	
SCA18-0	0.18	638	136	543	146	229	229	264	20	
SCA32-0	0.32	638	136	543	146	229	229	409	20	
SCA18-1	0.18	638	136	543	146	229	229	264	20	1
SCA18-3	0.18	638	136	543	146	229	229	264	20	3
SCA18-5	0.18	638	136	543	146	229	229	264	20	5

Water binder ratio W/B=Water/(Cement+SF+GGBFS+LP), SCA18-0 represents the 0.18 water binder ratio UHPC incorporating PE fiber modified by 0% concentration SCA solution, others similarly. *w* is mass fraction.

1.4 测试方法

1) 抗压强度。根据国家标准规范《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T50081—2019)[11]中的规定进行立方体抗压强度试验，试件尺寸 100 mm×100 mm×100 mm，加载速率 1.0 MPa/s，每组 3 个试件。

2) 直接拉伸。采用狗骨状试件，控制位移加载，加载速率为 0.1 mm/min，每组 3 个试件。其中，能量耗散能力 g_{se}(能量密度)定义为在应变硬化过程中单位体积内的能量耗散[12]，以式(1)计算。

$$g_{se}=\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon_{tu}}\sigma(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{W_s}{A\times h} \tag{1}$$

式中：能量耗散能力 g_{se}，kJ/m^3；W_s 为直拉试件受拉区域承载至峰值应力时对应外荷载所做的功，kJ；A 为与外荷载方向垂直的直拉试件受拉区域的横截面面积，m^2；h 为与外荷载方向平行的直拉试件受拉区域的高度，m。

3) 形貌(SEM)。将 PE 纤维粘贴在导电胶上，放入喷镀仪中进行喷金处理。用 JEOL-7001F 型电子场发射扫描电镜二次电子成像模式下对各样品进行观察，加速电压 10 kV。

4) 外观。用 XTZ-CT 三目连续变倍体视显微镜与显微粒度分析系统观察拉断的狗骨状试件断面。

2 结果与讨论

2.1 未改性的纯 PE 纤维混凝土

2.1.1 抗压强度 0.32 和 0.18 水胶比的混凝土抗压强度值见图 1。由图 1 可知，水胶比为 0.32 时，混凝土(SCA32-0)的抗压强度值为 72.3 MPa；当水胶比为 0.18 时，混凝土(SCA18-0)的抗压强度值达到 120.0 MPa，满足 UHPC 对抗压强度的基本要求。

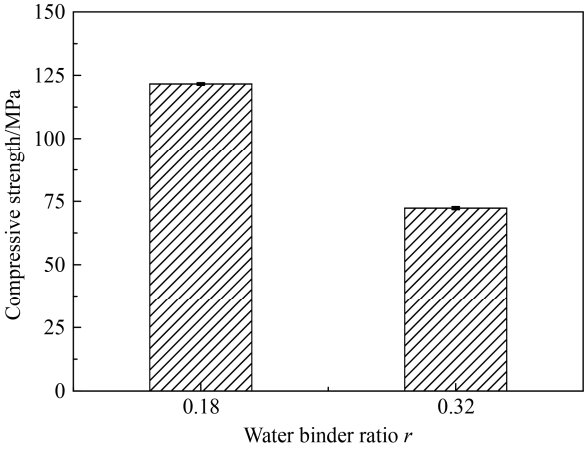
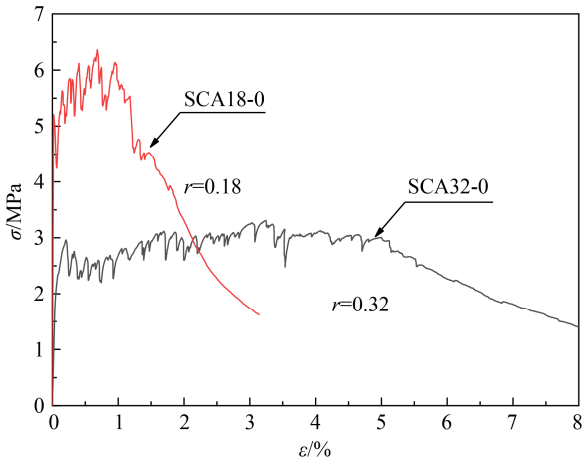


图 1 混凝土 28 d 抗压强度

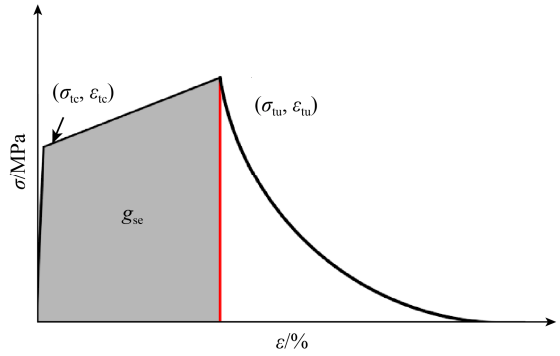
Fig. 1 Compressive strength of concrete at 28 d

2.1.2 纯 PE 纤维混凝土的直拉力学行为 典型的混凝土应变硬化曲线见图 2a。从图 2a 可以看出，2 种强度等级的混凝土均呈现一定的应变硬化特征，0.32 水胶比混凝土的应变硬化特征显然优于 0.18 水胶比的混凝土。混凝土应变硬化曲线模型见图 2b[12]。图 2b 中初裂拉应力 σ_{tc}、峰值拉应力 σ_{tu}、以及峰值拉应力所对应的极限拉应变 σ_{tu} 和能量耗散能力 g_{se}，反映混凝土的直拉特性。不同水胶比混凝土的直拉特性指标见表 2。从表 2 可以得出，随水胶比的降低，混凝土的初裂拉应力和峰值拉应力

均有所增加，与基体强度的提升呈正相关；但混凝土所呈现的应变硬化效果，却未随基体强度的增加而升高，UHPC 的极限拉应变值较低，为 1.28%。由此表明，虽然基体强度有所增长，相应的应变能力却并未提升，故纯 PE 纤维对 UHPC 的应变硬化贡献是有限的。



(a) For specimens with r=0.18 or 0.32



(b) Schematic diagram of a typical stress-strain curve

图 2　直拉试件应力–应变曲线

Fig. 2　Stress-strain (σ–ε) curve of direct tensile test

表 2　直拉试件应力应变特征值

Table 2　Characteristic values of stress and strain of direct tensile specimens

Sample No.	Initial crack stress/MPa	Ultimate stress/MPa	Ultimate strain/%	Energy/ (kJ·m^{-3})
SCA18-0	5.20	6.11	1.28	14.1
SCA32-0	2.65	3.11	3.24	91.0

由 0.32 与 0.18 水胶比试件的直拉应变硬化效果可以看出，在 0.32 水胶比试件中纯 PE 纤维与基体之间的界面粘结与基体的强度是匹配较好的，这种界面粘结使得 PE 纤维充分发挥了抗裂作用，0.32 水胶比试件呈现了明显的应变硬化行为。在 0.18 水胶比试件中，纯 PE 纤维与基体之间的界面粘结虽然随基体强度的提高会有所提高。然而，受限于纯 PE 纤维的憎水性特点，这种提高是颇为有限的，以至于在直拉过程中 PE 纤维并没有充分发挥出抗裂作用，致使 0.18 水胶比混凝土直拉硬化的应变范围明显小于 0.32 的。可见，有必要对 PE 纤维与基体之间的界面粘结进行增强，更好地发挥 PE 纤维的优越力学性能，改进 0.18 水胶比 UHPC 的直拉应变硬化行为。

2.1.3　破坏断面显微分析　　根据 Qi 等[13]的研究，从微观上分析纤维与混凝土基体的粘结特性，其破坏形式分为以下 3 种：

1) 界面过渡区破坏。当界面的剪切强度超过界面过渡区的强度时，会发生界面过渡区破坏。纤维从基体中拔出时，纤维表面会附着有少量的混凝土基体碎屑。

2) 纤维表面划痕破坏。当混凝土基体和界面过渡区足够强时，界面间的相对滑移导致混凝土基体在纤维表面刮擦，在纤维表面留下划痕，此时发生纤维表面划痕破坏。

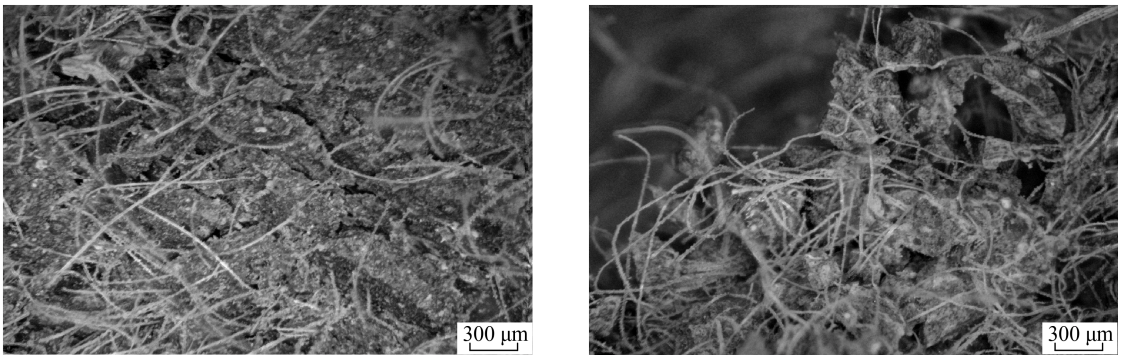
3) 混凝土基体破坏。当界面过渡区强度足够强时，与纤维表面粘结的混凝土基体在破坏时被大量连带拔出，其厚度大于界面过渡区厚度。

通过光学显微镜观察受拉试件破坏断面(见图 3a 和图 3b)发现，水胶比为 0.18 的混凝土直拉试件断面的 PE 纤维表面仅附着极少量的混凝土碎屑，且混凝土破坏断面齐整；水胶比为 0.32 的混凝土断面处混凝土基体结构被破坏，基体碎块被 PE 纤维连带拔出，呈现出一种松散的蜂窝状。上述结果表明，低水胶比混凝土的基体强度较高，但 PE 纤维与基体之间的界面粘结相对较弱，PE 纤维主要呈拔出状态，发生了界面过渡区破坏。因此，对于低水胶比的 UHPC，PE 纤维与基体之间的界面粘结需进一步增强，以更好地发挥出 PE 纤维自身的力学性能优势。

2.2　PE 纤维表面改性后的 UHPC 应变硬化行为

分别采用 1%、3%与 5%浓度的硅烷偶联剂溶液进行 PE 纤维表面改性，然后用于制备 UHPC，相应的 UHPC 直拉应力–应变曲线见图 4，开裂效果见图 5，直拉特性指标见表 3。

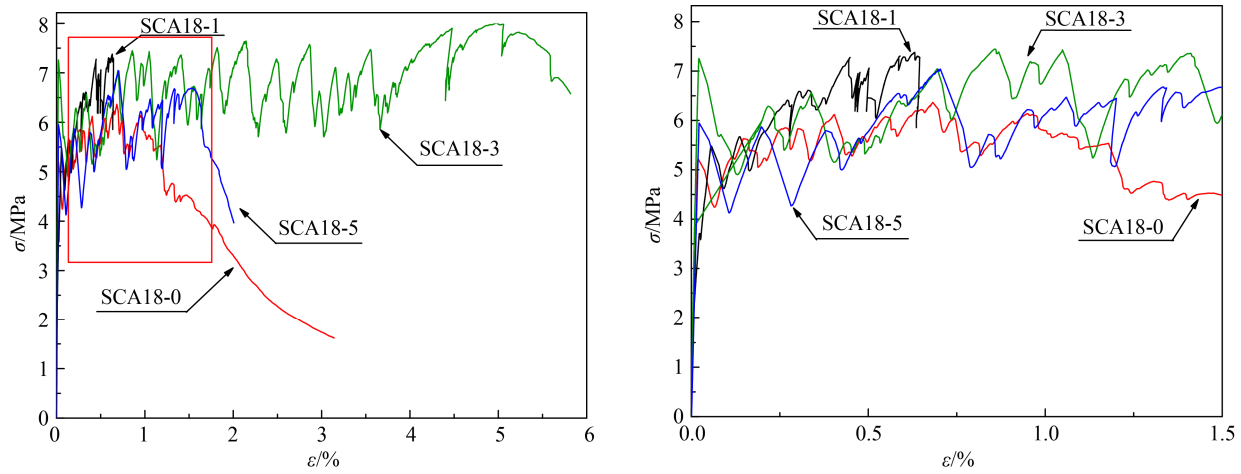
由图 4 可以看出，纤维表面改性显著影响混凝土应变硬化行为。相比基准组 SCA18-0 的 6.11 MPa 峰值拉应力和 14.1 kJ/m^3 能量耗散能力，经过 1%、3%、5%浓度硅烷偶联剂溶液改性的 UHPC，峰值



(a) r=0.18 (b) r=0.32

图 3 直拉试件断面微观形貌

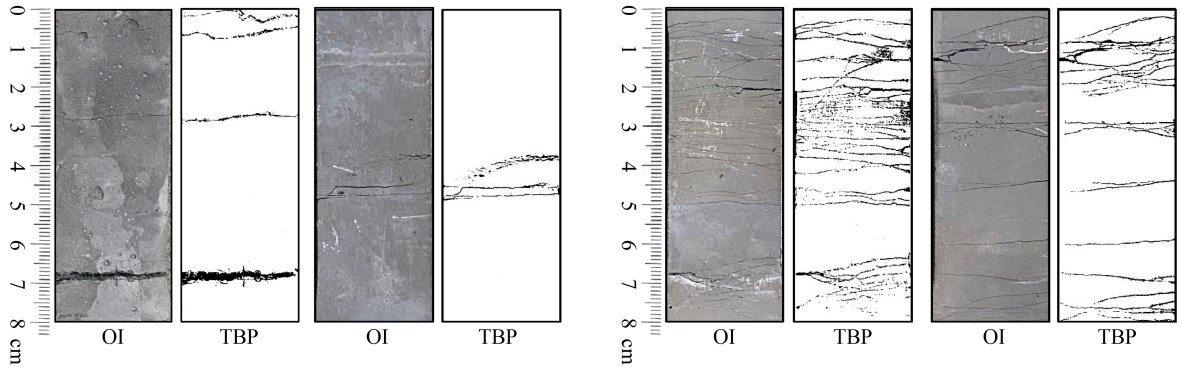
Fig. 3 Microscopic morphology at fractured surfaces of specimens after direct tension



(a) Full stress-strain curves of UHPC (b) Enlargement of the section marked in Fig. 3(a)

图 4 掺不同浓度 SCA 溶液改性 PE 纤维的 UHPC 应力 σ–应变曲线 ε

Fig. 4 Stress σ-strain ε curves of UHPC incorporating PE fibers modified with different concentrations of SCA solution



(a) 0% (b) 1% (c) 3% (d) 5%

OI means original image; TBP means threshold binarization processing.

图 5 掺不同浓度 SCA 改性纤维的 UHPC 裂纹扩展

Fig. 5 Crack development of UHPC incorporating fibers modified with different concentrations of SCA

拉应力分别达 7.39、8.01 MPa 与 7.04 MPa，相应提高了 1.21 倍、1.31 倍与 1.15 倍；能量耗散能力分别为 35.6、338 kJ/m^3 与 38.6 kJ/m^3，相应增加 2.52 倍、23.97 倍与 2.74 倍。当硅烷偶联剂溶液浓度为 3%时，UHPC 的拉应变值最大，为 5.06%，比基准组提升了 3.95 倍。利用阈值二值化方法处理失效后的直拉

试件，由图 5 可以看出，掺入纯 PE 纤维的 UHPC 直拉试件呈现典型的主裂缝破坏形态，而掺入表面改性 PE 纤维的 UHPC 直拉试件呈现多缝开裂效果。其中，经过 3%浓度硅烷偶联剂溶液改性的 UHPC 多缝开裂效果最佳，裂纹数目为 31 条，未经纤维表面改性处理的 UHPC 直拉试件只有 4 条裂纹，5%浓度硅烷偶联剂溶液改性的 UHPC 直拉试件裂纹也只有 19 条。因此，经过 3%浓度硅烷偶联剂溶液改性的纤维混凝土应变硬化效果最佳，裂纹数量最多，极限拉应变最大。

表 3　掺改性纤维直拉试件的应力应变特征值

Table 3　Characteristic values of stress and strain of direct tensile specimens

Sample No.	Initial crack stress/MPa	Ultimate stress/MPa	Ultimate strain/%	Energy/ ($kJ·m^{-3}$)
SCA18-0	5.20	6.11	1.28	14.1
SCA18-1	5.08	7.39	0.63	35.6
SCA18-3	7.26	8.01	5.06	337.6
SCA18-5	5.95	7.04	0.70	38.6

2.3　PE 纤维表面改性对应变硬化行为影响的机理分析

2.3.1　硅烷偶联剂改性机理　　硅烷偶联剂的化学式为 $NH_2(CH_2)_3CH_3Si(OCH_2CH_3)_2$，记为 Y—Si—OR，其中 OR 代表—$(OCH_2CH_3)_2$ 基团，其与水混合后发生水解[14]；其中—OR 部分将被 H_2O 中的羟基(—OH)取代，生成硅烷醇分子 Y—Si—OH，记为硅烷醇分子 A。—OR 部分与 H_2O 中的 H^+结合，形成独立的醇分子 R—OH，如式(2)所示。同时，硅烷醇分子 A 彼此之间还会发生缩合反应，生成聚合物，如式(3)。

$$Y—Si—OR+H_2O→Y—Si—OH+R—OH \quad (2)$$

$$Y—Si—OH+Y—Si—OH→ Y—Si—O—Si—Y+H_2O \quad (3)$$

最终，硅烷偶联剂水解形成的硅烷醇分子 A 及其聚合物将依靠有机分子间的静电吸附和分子纠缠作用而富集在 PE 纤维表面，形成有机分子膜，完成对 PE 纤维表面的官能化处理。

随着水泥水化的进行，附着于 PE 纤维表面的硅烷醇分子 A 还可与水泥水化产物 C—S—H 凝胶表面的羟基发生缩合[15–17]，形成—Si—O—Si—键合系统[18]，同时，由若干个硅烷醇分子 A 缩合产生的醇聚合物还与 C—S—H 之间进行桥接偶联，如图 6 所示，C—S—H 表达式引自文献[19]。

此外，硅烷醇分子 A 的聚合物中所含羟基(—OH)还可通过与 $Ca(OH)_2$ (简称 CH)中的 Ca^{2+}之间发生配位化合作用而粘附在水泥浆体上(见图 7)。这种结合已在相关研究中得到了证实，如：将该类有机物添加到氢氧化钙溶液中[20]以及使用其他同族的硅烷偶联剂分子处理水泥基复合材料[9,15,17,21]，均实现了这种结合。

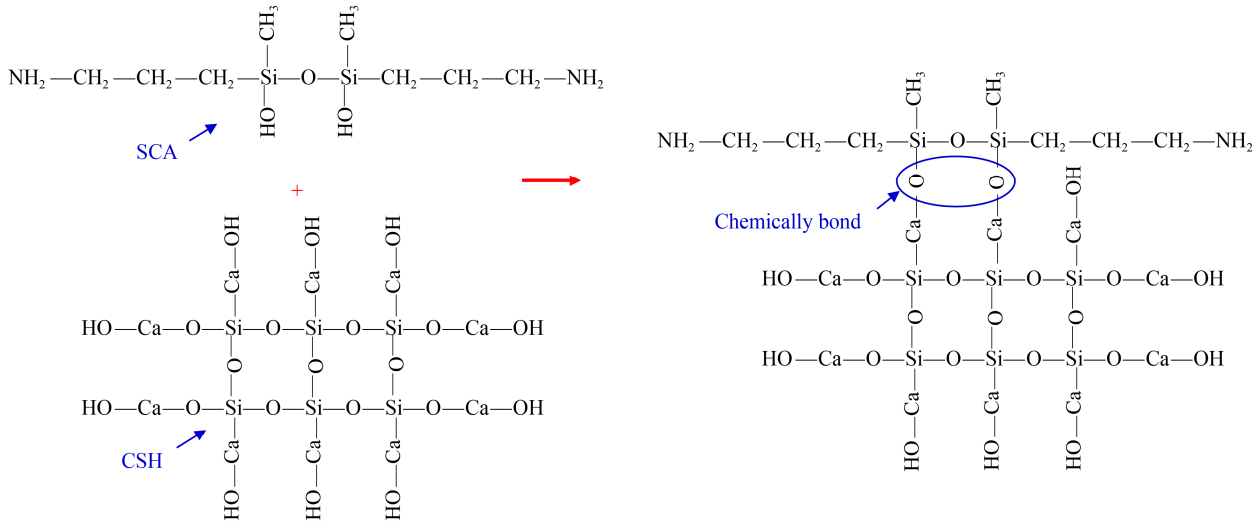


图 6　硅烷醇分子 A 的聚合物与 C–S–H 共价键合示意图

Fig. 6　Schematic diagram of covalent bonding between the silane alcohol molecules A' polymer and C–S–H

综上，PE 纤维经适宜浓度硅烷偶联剂溶液处理后，其表面覆盖层可与 UHPC 基体建立较强的化学粘结，此覆盖层与纤维作为一个整体，提高了 PE 纤维在 UHPC 高强基体里的桥接应力，达到了 PE 纤维与基体之间界面粘结增强的效果，进而改善 UHPC 应变硬化行为。

2.3.2 SEM 观察 图 8 为不同浓度硅烷偶联剂溶液处理后的 PE 纤维表面 SEM 照片。可以看出，未改性的纯 PE 纤维表面由于其挤压成型的加工工艺而产生纵横向的褶皱；经 3%和 5%浓度硅烷偶联剂溶液表面处理后，硅烷偶联剂逐渐覆盖纤维表面而呈浅灰色，遮盖了纤维表面原来存在的皱褶(图 8c~图 8f)，

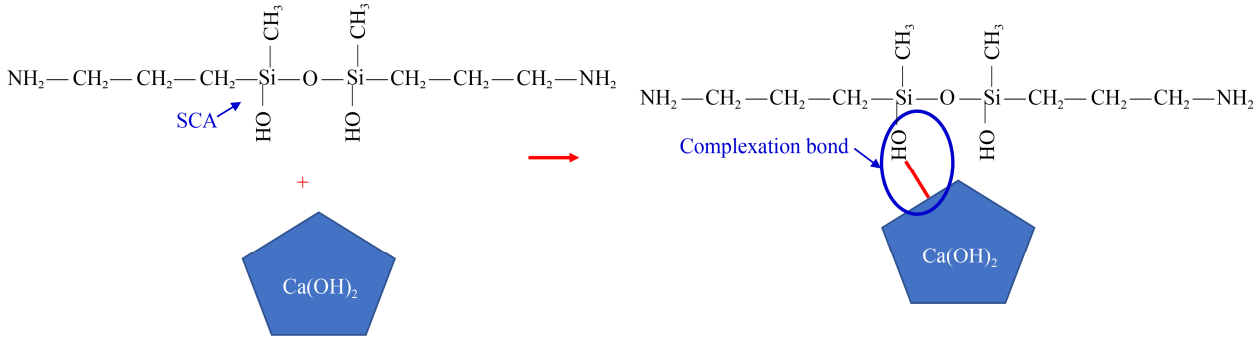
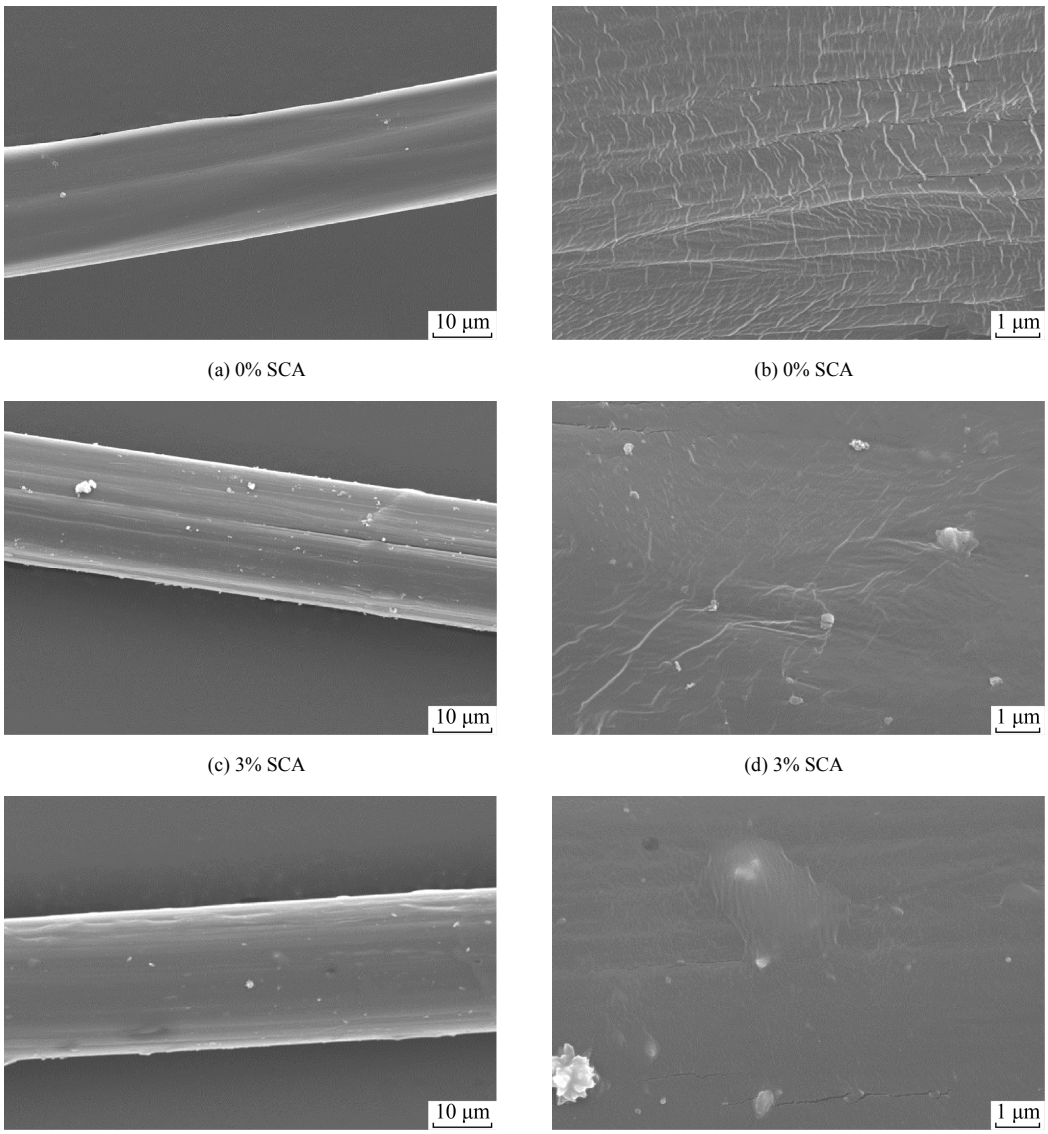


图 7 硅烷醇分子 A 的聚合物与 Ca^{2+}配位化合示意图

Fig. 7 Schematic diagram of complexation bond between silane alcohol molecules A' polymer and Ca^{2+}



(a) 0% SCA (b) 0% SCA

(c) 3% SCA (d) 3% SCA

(e) 5% SCA (f) 5% SCA

图 8 不同浓度 SCA 改性的 PE 纤维表面 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of surfaces of PE fiber modified with different concentrations of SCA

显示了此改性层的存在。随硅烷偶联剂溶液浓度的提高，可见的皱褶程度减弱，表明纤维表面形成的改性层逐渐加厚。然而，浓度过高的硅烷偶联剂溶液会造成硅烷偶联剂在纤维表面形成的覆盖层过厚，反而削弱了纤维与基体之间的界面粘结，导致5%浓度硅烷偶联剂溶液处理的 PE 纤维 UHPC 应变硬化效果劣于 3%浓度改性的 PE 纤维 UHPC。这表明 PE 纤维的界面改性效果取决于两个方面：其一是经过硅烷偶联剂处理后，在 PE 纤维表面形成硅烷偶联剂的覆盖层，此覆盖层与 UHPC 基体建立较强的化学粘结，由此增强了 PE 纤维与基体之间界面粘结；其二是此覆盖层的厚度不宜过大，厚度过大反而使界面粘结受到削弱，导致 UHPC 的应变硬化效果降低。

3　结论

1) 未经硅烷偶联剂溶液处理的纯 PE 纤维与较高水胶比(0.32)的普通基体之间的界面粘结与基体强度匹配较好，混凝土基体碎块被 PE 纤维连带拔出，纤维以基体粘结与附着砂浆的破坏为主，纤维混凝土具有显著的应变硬化行为；但 PE 纤维与低水胶比(0.18) UHPC 高强基体的界面粘结相对于基体强度而言显得较弱，直拉破坏时纤维被拔出，以界面破坏为主，应变硬化特征被削弱。

2) 采用 3%和 5%浓度的硅烷偶联剂溶液分别进行 PE 纤维表面改性，显著改善了 PE 纤维 UHPC 应变硬化行为和多缝开裂效果。经过 3%浓度硅烷偶联剂溶液改性的纤维混凝土应变硬化效果较好，极限拉伸应变较高，多缝开裂效果更为显著。

3) 硅烷偶联剂处理 PE 纤维产生表面改性作用的机理是，附着在 PE 纤维表面的硅烷偶联剂官能团与基体之间建立较强的化学粘结力。其中，自由羟基与基体中水化产物 C–S–H 发生缩合反应，羟基(—OH)与 $Ca(OH)_2$ 中的 Ca^{2+}之间发生配位化合作用。

4) PE 纤维的界面改性效果取决于两方面，即：经过硅烷偶联剂处理后，在 PE 纤维表面形成硅烷偶联剂的覆盖层，此覆盖层与 UHPC 基体建立较强的化学粘结，由此增强了 PE 纤维与基体之间的界面粘结；界面覆盖层的厚度不宜过大，厚度过大反而削弱界面粘结，UHPC 的应变硬化效果降低。

参考文献:

[1] DAMINELI B L, KEMEID F M, AGUIAR P S, et al. Measuring the eco-efficiency of cement use[J]. Cem Concr Comps, 2010, 32: 555–562.

[2] LIU H Z, ZHANG Q, GU C S, et al. Influence of microcrack self-healing behavior on the permeability of engineered cementitious composites[J]. Cem Concr Comps, 2017, 82: 14–22.

[3] HE S, QIU J S, LI J X, et al. Strain hardening ultra-high performance concrete (SHUHPC) incorporating CNF-coated polyethylene fibers[J]. Cem Conc Res, 2017, 98: 50–60.

[4] LU Z Y, YIN R, YAO J, et al. Surface modification of polyethylene fiber by ozonation and its influence on the mechanical properties of strain-hardening cementitious composites[J]. Compos Part B: Eng, 2019, 177: 107446.

[5] LU Z Y, YAO J, LEUNG C K Y. Using graphene oxide to strengthen the bond between PE fiber and matrix to improve the strain hardening behavior of SHCC[J]. Cem Conc Res, 2019, 126: 105899.

[6] UETSUJIA Y, YAGI T, NAKAMURA Y. Interfacial adhesive strength of a silane coupling agent with metals: A first rinciples study[J]. Mater Today Commun, 2020, 25: 101397.

[7] 王晓东, 云斯宁, 张太宏, 等. 硅烷偶联剂表面改性玄武岩纤维增强复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(5): 77–83.
WANG Xiaodong, YUN Sining, ZHANG Taihong, et al. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(5): 77–83.

[8] BILBA K, ARSENE M A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites[J]. Compos Part A-Appl S, 2008, 39: 1488–1495.

[9] CASAGRANDE C A, CAVALARO S H P, REPETTE W L. Ultra-high performance fiber-reinforced cementitious composite with steel microfibres functionalized with silane[J]. Constr Build Mater, 2018, 178: 495–506.

[10] LIU T J, WEI H N, ZHOU A, et al. Multiscale investigation on tensile properties of ultra-high performance concrete with silane coupling agent modified steel fibers[J]. Cem Concr Comps, 2020, 111: 103638.

[11] GB/T50081—2019. 普通混凝土力学性能试验方法标准[S]. 2019.
GB/T50081—2019. Standard for test methods of mechanical properties of ordinary concrete[S] (in Chinese). 2019.

[12] YU K, DING Y, LIU J, et al. Energy dissipation characteristics of all-grade polyethylene fiber-reinforced engineered cementitious composites (PE-ECC)[J]. Cem Concr Comps, 2020, 106: 103459.

[13] QI J, WU Z, MA Z J, et al. Pullout behavior of straight and hooked-end steel fibers in UHPC matrix with various embedded angles[J]. Constr Build Mater, 2018, 191: 764–774.

[14] CASAGRANDE C A, JOCHEM L F, ONGHERO L, et al. Effect of partial substitution of superplasticizer by silanes in Portland cement pastes[J]. J Build Eng, 2020, 29: 101226.

[15] HE Y, ZHANG X, HOOTON R D. Effects of organosilane-modified

polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration properties of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2017, 132: 112–123.

[16] FENG H, LE H T N, WANG S, et al. Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars[J]. Constr Build Mater, 2016, 129: 48–60.

[17] LU Z, KONG X, LIU H, et al. Interaction of silylated superplasticizers with cementitious materials[J]. J Appl Pol Sci, 2016, 133(43): 44161–44171.

[18] CAI Y, HOU P, DUAN C, et al. The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents[J]. Constr Build Mater, 2016, 117: 144–151.

[19] LI G, WANG Z, LEUNG C K Y, et al. Properties of rubberized concrete modified by using silane coupling agent and carboxylated SBR[J]. J Clean Prod, 2016, 112: 797–807.

[20] FRANCESCHINI A, ABRAMSON S, MANCINI V, et al. New covalent bonded polymer-calcium silicate hydrate composites[J]. J Mater Chem, 2007, 17(9): 913–922.

[21] KONG X M, LIU H, LU Z B, et al. The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems[J]. Cem Conc Res, 2015, 67: 168–178.