

APPLICATION OF RAMAN MICROSCOPY TO EVALUATION OF AGING EFFECT ON MICROMECHANICS OF CONCRETE REINFORCED WITH PET STRIPS

Grant project of the Czech Science Foundation No. 106/05/2618

Main investigator: Vladimír Machovič ¹⁾

Joint investigators: Pavel Kuklík ²⁾ and František Kolář ³⁾

Scientific collaborators: Lubomír Kopecký ²⁾, Jiří Němeček ²⁾ and Jaroslava Svítlová ³⁾

¹⁾ *Institute of chemical technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic*

²⁾ *Faculty of Civil Engineering Czech Republic, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Czech Republic*

³⁾ *Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic*

ABSTRACT

Poly(ethylene terephthalate) (PET) fibres have been used as a dispersed micro-reinforcement in a cementitious matrix. The micro-reinforcement in the fibre reinforced concrete absorbs tensile strain and prevents formation of microcracks originating from concrete shrinkage. The present work has been aimed at studying the effects of aging PET fibres by alkali hydrolysis and temperature cycles on the compressive and flexural strength of the PET-cement composite. Using differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and water vapour sorption, chemical changes of PET fibres after their degradation have been characterized together with their effect on mechanical properties of the fibres and the resulting PET-cement composite. It has been found that the flexural strength of the composite has been increased by alkali hydrolysis of PET fibres in sodium hydroxide. A new application, the Raman microspectroscopy mapping technique, was successfully used to study of the interfacial transition zone (ITZ) around polyethylene terephthalate (PET) reinforcement in concrete. Waste from PET bottles has been used in form of fibers as a reinforcing element in Portland cement concrete. Raman spectra represent the compositional variation of the cement matrix within the distance range of 5 to 65 μm from the PET fibre. The Raman band at 357 cm^{-1} corresponding to the vibrations of Ca-O bond at $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was used for quantitative distribution of portlandite within the ITZ area. The most intensive band of portlandite occurs at the distance from 0 to 30 μm from the PET fibre. Raman spectroscopy has been completed with nanoindentation and environmental scanning electron microscopy (ESEM) in combination with microanalysis (EDX), and electron diffraction (EBSD-OIM). The contact zone is characterized by a higher porosity (both air and water pores) and occurrence of newly formed mineral phases – portlandite, hydrocarbonate, ettringite, and lower Ca^{2+} saturated C-S-H gels.

KEYWORDS: Raman spectroscopy, composite materials, poly(ethyleneterephthale), cement matrix, PET fiber/cement matrix, interfacial transition zone

CONCLUSION

- A new application of the Raman microspectroscopy mapping technique and nano-indentation, ESEM/EDX/EBSD-OIM analyses to the investigation of the interfacial transition zone (ITZ) as a cross-over element between polyethylene terephthalate (PET) reinforcement and concrete mass has been presented.
- The width of ITZ in PET reinforced concretes varies from 20 to 40 μm . This statement has been based on micromechanical properties, on chemical variability in composition of cement paste, on mineralogy, and on structural arrangement of freshly formed mineral phases.
- The structural, mineralogical and chemical variability in the phase and mineral composition of ITZ is zonal with radial arrangement of the mineral phases (ettringite, Ca-carbonates) formed freshly at the boundary.
- The specific feature of ITZ is increasing volume of porosity in contrast to bulk concrete. The porosity seems to be partially caused by hydrophobic behavior of the PET surface. Two types of pores (water and air) have been distinguished. Water pores of an irregular shape are filled with portlandite, ettringite and calcite formed freshly from segregated water rich in Ca^{2+} ions. They are formed in micro-shear zones of the

material. The air pores have a radial shape and are filled with thin incrustation of ettringite and Ca-carbonates on their inner surfaces. The C-S-H gels of ITZ are thus lower Ca^{2+} saturated and do not form the C_3S -H gels like in the bulk paste.

- Good correlations between the spatial distribution of selected components (types of C-S-H gels, mineralogy and porosity) and E-modulus have been found.
- Chemical and thermal degradation of PET fibres used as micro-reinforcement in a cementitious matrix have been studied. Before addition to the cementitious matrix, the fibres were either alkali hydrolyzed with NaOH or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under elevated temperature, or laboratory-aged using various temperature cycles. This treatment should have simulated aging of PET fibres in concrete in the course of its hydration and weathering.
- Infrared spectroscopy has revealed that the alkali hydrolysis induces scission of polymeric chains into smaller fragments of ethyleneglycol and terephthalic acid, and increases the content of hydroxyl groups on the PET fibre surface. The thermal aging of PET fibres has increased the content of carboxyl groups and in some cases also hydroxyl groups.
- DSC in combination with infrared spectroscopy was used for determination of the degree of crystallization and content of the *trans* and *gauche* conformation isomers in the original and modified PET fibres. The PET fibre crystallinity determined using DSC is lower in all aged samples except for the sample alkali hydrolyzed with NaOH. For all modified samples, the total content of the total and amorphous *trans* isomers after the degradation has decreased compared to the original PET fibres. The content of *gauche* isomers has increased in the thermally aged samples, whereas a moderate decrease has been observed for the alkali hydrolyzed samples.
- Young's modulus of the degraded PET fibres and the stress before breakage increases with increasing content of the *trans* isomers in the amorphous fraction of PET fibres, whereas the *gauche* and crystalline *trans* contents follow a reverse trend.
- The degraded PET fibres with a higher content of the amorphous *trans* isomers and lower content of the *gauche* isomers, namely the alkali hydrolyzed fibres, have about 90% strength of the original fibre. The fibres aged by the temperature cycles with about 65–77 % strength of the original PET fibre contain a higher amorphous fraction.
- The fibres attacked by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaOH show a higher ability for H_2O sorption than the original fibre thanks to an increased fibre surface and formation of hydroxyl and carboxyl groups on the

fibre surface. Similar trend has been observed for the content of micropores determined by carbon dioxide sorption.

- Porosity of the PET-cement composite decreases with the PET fibre addition and with modification of their surface by alkali hydrolysis.
- The three-point bending has shown that a 2 wt% admixture of PET fibres in cement markedly increases its maximum flexural strength and modulus. The highest strength has been obtained for the cement composite reinforced with the fibres alkali hydrolyzed with NaOH. It can be assumed that the chemical degradation increases adhesion of the fibre to the cementitious matrix in the interfacial transition zone, and thus improves mechanical properties of the PET fibre reinforced cement composite. It is expected that this easy chemical modification of the PET fibre surface will provide very sturdy while cheap concretes reinforced with recycled polymeric fibres.
- The extensometer Ulman I, enabling measurement of micromechanical and chemical properties of PET fibers directly in cement matrix, has been tailored. It was found, that original PET fibers placed in the cement matrix

REFERENCES

- Kopecký, L., Machovič, V., Němeček, J., Kolář, F., Svítlová, J. and Bittner, Z.: 2006, Raman spectroscopy and microstructural study of ITZ in concretes reinforced by PET flakes, The Tenth East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, August 3-5, Bangkok, Thailand.
- Kopecký, L., Němeček, J., Kuklík, P., Bittner, Z. and Machovič, V.: 2007, Interfacial transition zone of cementitious binder between polymer reinforcement and concrete, *Stavební obzor* 16, 271–273.
- Kopecký, L., Němeček, J., Bittner, Z., Škvára, F. and Machovič, V.: 2007, Different development of ITZ as a crucial factor for mechanical properties and durability in geopolymers and Portland cement concrete. - 27 - 3, SEMC 2007, 10 - 12. 9. 2007, Cape Town, South Africa.
- Kuklík, P., Kopecký, L. and Němeček, J.: 2005, Polyethylene terephthalate strips as a soil reinforcement, UnB Brasília, Brazil, November 2005, (invited lecture).
- Litoš, J. and Kuklík, P.: 2008, Effect of the polymeric fibers on voluminous changes on shrinking concrete pastes, *Stavební obzor*, (in press).
- Machovič, V., Kopecký, L., Němeček, J., Kolář, F., Svítlová, J., Bittner, Z. and Andertová, J.: 2008, Raman micro-spectroscopy mapping and microstructural and micromechanical study of interfacial transition zone in concrete reinforced by polyethylene terephthalate fibres, *Ceramics-Silikáty* 52 (1), 54–60.
- Machovič, V., Andertová, J., Kopecký, L., Černý, M., Borecká, L., Příbyl, O., Kolář, F. and Svítlová, J.: 2007, PET fiber-reinforced cement-based composite, CHISA 2007 - 54, 15.10-18.10. 2007, Srní (Šumava), CD-ROM (full text lectures).

- Machovič, V., Andertová, J., Kopecký, L., Černý, M., Borecká, L., Příbyl, O., Kolář, F. and Svítlová, J.: 2008, Effect of aging of PET fibre on the mechanical properties of PET fibre reinforced cement composite, *Ceramics-Silikáty* 52(3), 172–182.
- Machovič, V., Kolář, F., Procházka, P.P., Kuklík, P., Svítlová, J., Novotná, M. and Javůrková, I.: 2005, Infrared and Raman spectroscopy of cement Conference of Nicolet spectrometers users, Hrotovice 19.9.-21.9. 2005, (lecture).
- Machovič, V., Kolář, F., Procházka, P.P., Pešková, Š. and Kuklík, P.: 2006, Raman spectroscopy study of interfacial transition zone in cement composite reinforced by polymer and basalt fibres, *Acta Geodyn. et Geomater.*, vol. 3, No. 2 (142), 63–67.
- Machovič, V., Kopecký, L., Kolář, F. and Svítlová, J.: 2006, Raman microspectroscopy and microstructural study of ITZ in concretes reinforced by PET fibres, *Chemické Listy* 100, 633–634.
- Machovič, V., Kopecký, L., Němeček, J., Kolář, F., Svítlová, J. and Andertová, J.: 2007, Structural characterization of PET fiber-reinforced cement-based composite, CHISA 2007 - 54. 15.10-18.10. Srní (Šumava), CD-ROM (full text lectures).
- Machovič, V., Kopecký, L., Němeček, J., Kolář, F. and Svítlová, J.: 2006, Raman microspectroscopy and microstructural study of ITZ in concretes reinforced by PET fibers, Abstract of the XVIIIth Slovak spectroscopic conference, October 15-18, Spišská Nová Ves, Slovakia.
- Procházka, P.P. and Machovič, V.: 2006, Nanomechanical study of stress changes in fiber reinforcement of underground structures, First Euromediterranean Symposium on Advances in Geomaterials and Structures, 3-5 May 2006, Hammamet, Tunisia.
- Procházka, P., Machovič, V., Kolář, F. and Kuklík, P.: 2005, Chemomechanical properties of FRC based on non-traditional fibers, Int Symposium on Innovation and Sustainability of Structures in Civil Engineering. Nanjing: Southeast University, 2090–2100.
- Procházka, P., Machovič, V. and Kolář, F.: 2005, Raman microspectroscopy of cement - steel interfaces during hydration, 19th Mining Congress and Fair, Izmir: University of Izmir, 2005, 91–100.
- Procházka, P., Machovič, V. and Kolář, F.: 2005, Raman microspectroscopy of cement - steel interfaces during hydration, ICCE-12 [CD-ROM], New Orleans: University of New Orleans.
- Procházka, P.P., Machovič, V., Kolář, F. and Pešková, Š.: 2005, Raman spectroscopy study of interfacial transition zone in concretes reinforced by PP/PE and basalt fibres, ICCE-12, ed. Hui, D., August Tenerife, Spain, CD.
- Procházka, P.P., Machovič, V., Kolář, F. and Kuklík, P.: 2005, Chemomechanical properties of FRC based on on-traditional fibers, International Symposiums on Innovation & Sustainability of Structures in Civil Engineering-Including Seismic Engineering, Nanjing from 20 to 22 November 2005, (lecture).

POUŽITÍ RAMANOVY MIKROSKOPIE PRO POSOUZENÍ VLIVU STÁRNUTÍ NA MIKROMECHANICKÉ ZMĚNY BETONU VYZTUŽENÉHO POLYETHYLENTEREFTÁLÁTOVÝMI VLÁKNY (PET)

Vladimír Machovič, Pavel Kuklík, František Kolář, Lubomír Kopecký,
Jiří Němeček a Jaroslava Svítlová

ABSTRAKT:

Polyetylen tereftalátová (PET) vlákna byla použita jako rozptýlená mikrovýztuž v cementové matici. Mikrovýztuž ve vláknobetonech absorbuje tahová namáhání a brání vzniku mikrotrhlin vznikajících při smršťování betonu. Tato práce je zaměřena na studium vlivu stárnutí PET vláken alkalickou hydrolyzou a pomocí teplotních cyklů na pevnost cementového kompozitu v tlaku a ohybu. Pomocí DSC, infračervené spektroskopie a sorpce vodní parou a byly charakterizovány chemické změny PET vláken po jejich degradaci a jejich vliv na mechanické vlastnosti PET vláken a výsledného kompozitu PET-cement. Bylo nalezeno, že pevnost kompozitu v ohybu se zvýšila po alkalické hydrolyze PET vláken hydroxidem sodným. Pro studium přechodové zóny mezi PET vláknem a cementovou maticí bylo s úspěchem použito mapování Ramanovou spektroskopií. Jako mikrovýztuž byla použita vlákna vyrobená z odpadních PET lahví a jako matrice byl použit portlandský cement. Ramanovou spektroskopií byly sledovány strukturní změny cementové matrice ve vzdálenosti 5 – 65 μm od PET vláken. Pás při 357 cm^{-1} odpovídající vibraci Ca-O vazby v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byl použit pro stanovení jeho kvantitativní distribuce v přechodové zóně. Nejintenzivnější pásy portlanditu se vyskytovaly ve vzdálenosti 0 – 30 μm od PET vláken. Výsledky Ramanovy spektroskopie byly doplněny výsledky elektronové mikroskopie (ESEM) v kombinaci s mikroanalýzou (EDX) a elektronovou difrakcí (EBSD-OIM). Kontaktní zóna vykazovala vyšší porozitu a výskyt nově vzniklých minerálních fází – portlandit, hydrouhlitan, ettringit a C-S-H gely.

ZÁVĚRY:

- Stárnutím PET vláken alkalickou hydrolyzou a teplotními cykly dochází ke štěpení polymerních řetězců na menší fragmenty ethylenglykolu a kyseliny tereftalové za vzniku OH a COOH skupin na povrchu vláken.
- Youngův modul degradovaných PET vláken roste s rostoucím obsahem *trans* izomerů v amorfním podílu PET vláken, zatímco u obsahu *gauche* a krystalických *trans* je trend opačný.
- Alkalicky hydrolyzovaná PET vlákna vykazovala asi 90% pevnosti původního vlákna, vlákna stárnutá při teplotních cyklech mající asi 60 – 80 % pevnosti původních PET vláken.
- Přídavek PET vláken k cementu významně zvyšuje jeho maximální pevnost a modul. Nejvyšší pevnost dosáhl cementový kompozit vyztužený vlákny, které byly alkalicky hydrolyzovány hydroxidem sodným. Touto cestou se zvyšuje adheze vláken k cementové matici snižuje se její porozita. Touto chemickou modifikací povrchu PET vláken lze získat pevné betony vyztužené PET vlákny.
- Mikrovýztuž z PET vláken, která byla stárnutá teplotními cykly snižovala pevnost cementového kompozitu ve srovnání s mikrovýztuží s původních PET vláken.
- Byl vyroben extenzometr Ulman I umožňující stanovení mikromechanických a chemických vlastností PET vláken přímo v cementové matici kompozitu Ramanovou spektroskopií. Bylo nalezeno, že původní vlákna v cementové matici nevykazovala významné mikromechanické změny a chemickou degradaci po 100 dnech hydratace cementu.
- Alkalicky hydrolyzovaná PET vlákna vykazovala asi 90% pevnosti původního vlákna, vlákna stárnutá při teplotních cyklech mající asi 60 – 80 % pevnosti původních PET vláken.
- Přídavek PET vláken k cementu významně zvyšuje jeho maximální pevnost a modul. Nejvyšší pevnost dosáhl cementový kompozit vyztužený vlákny, které byly alkalicky hydrolyzovány hydroxidem sodným. Touto cestou se zvyšuje adheze vláken k cementové matici snižuje se její porozita. Touto chemickou modifikací povrchu PET vláken lze získat pevné betony vyztužené PET vlákny.
- Mikrovýztuž z PET vláken, která byla stárnutá teplotními cykly snižovala pevnost cementového kompozitu ve srovnání s mikrovýztuží s původních PET vláken.
- Byl vyroben extenzometr Ulman I umožňující stanovení mikromechanických a chemických vlastností PET vláken přímo v cementové matici kompozitu Ramanovou spektroskopií. Bylo nalezeno, že původní vlákna v cementové matici nevykazovala významné mikromechanické změny a chemickou degradaci po 100 dnech hydratace cementu.