

秸秆/氯氧镁水泥无机轻质复合材料制备与性能

王健, 肖俊华, 左迎峰*, 关鹏飞, 李文豪, 吴义强*

(中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要: 以氯氧镁水泥(MOC)为主料, H_2O_2 为发泡剂, MnO_2 为激发剂, 硬脂酸钙为稳泡剂, 聚丙烯酰胺为增稠剂, 添加稻秸秆, 制备出秸秆/MOC 无机轻质复合材料。探讨了秸秆尺寸和添加量对秸秆在浆料中的分散性及对秸秆/MOC 复合材料力学强度、韧性、抗裂性、吸水性的影响规律。结果表明, 秸秆尺寸和添加量对秸秆在浆料中的分散性、强度有较大影响, 当秸秆尺寸 $\leq 250 \mu m$ 、秸秆与 MOC 的质量比为 0.9% 时, 秸秆分散性最好, 制得秸秆/MOC 复合材料的压缩强度(11.26 MPa)、弯曲强度(3.97 MPa)最大, 抗裂性最佳。SEM 分析表明, 未经处理的秸秆与基体间的胶结状况差, 存在弱界面层, 当掺入秸秆尺寸过大或添加量过多时, 秸秆/MOC 复合材料中单位体积内被引入了较多的弱界面胶合部分, 进而影响了复合材料的整体性能。

关键词: 氯氧镁水泥; 轻质复合材料; 秸秆尺寸; 秸秆添加量; 界面情况

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-3162-10

Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites

WANG Jian, XIAO Junhua, ZUO Yingfeng*, GUAN Pengfei, LI Wenhao, WU Yiqiang*

(College of Material Science & Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: The rice straw/magnesium oxychloride cement (MOC) inorganic light composites were prepared with hydrogen peroxide solution as the foaming agent, MnO_2 as the excitation agent, calcium stearate as the stabilizing foam agent, polyacrylamide as the thickening agent. The effect of straw size and adding quantity on the dispersion of straw in the slurry and its effect on the strength, toughness, crack resistance and water absorption of straw/MOC composites were discussed. The results show that the straw size and the amount of addition have a great influence on the straw dispersion and strength of straw/MOC composites. When the straw size is smaller than $250 \mu m$ and the quantity is 0.9% mass ratio of straw to MOC, the straw dispersion is the best, the compressive strength (11.26 MPa), bending strength (3.97 MPa) and anti-crack of straw/MOC composites are the largest. SEM analysis show that there are weak layer between straw and the matrix because the poor cementing quality. When the straw size is too large or straw quantity is too much, per unit volume of the straw/MOC composites will be introduced more weak interfacial bonding part. As a result, the overall performance of the sample will be affected.

Keywords: magnesium oxychloride cement; light mass composites; straw size; straw addition quantity; interface condition

我国是农业大国, 每年农作物秸秆产量超过 7 亿吨, 稻、麦秸秆约占 4 亿吨^[1], 其中大部分被农民私自焚烧处理, 不仅没有有效利用这种生物质原料, 还引发了严重的空气污染。美国麦迪逊林产品实验

收稿日期: 2017-11-10; 录用日期: 2018-01-16; 网络出版时间: 2018-02-06 13:28

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180205.002>

基金项目: 林业专利产业化引导项目(林业专利 2016-11); 中南林业科技大学青年基金重点项目(QJ2017002A); “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAD24B03); 国家林业公益性行业科研重大专项(201204704); 湖南省科技人才计划项目(2016TP1013); 湖南省科技创新平台(2016RS2010)

通讯作者: 左迎峰, 博士, 副教授, 研究方向为生物质复合材料及胶黏剂改性 E-mail: zuoyf1986@163.com
吴义强, 博士, 教授, 研究方向为农作物资源利用、生物质复合材料、木材科学 E-mail: wuyq0506@126.com

引用格式: 王健, 肖俊华, 左迎峰, 等. 水泥秸秆/氯氧镁无机轻质复合材料制备与性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3162-3171.
WANG Jian, XIAO Junhua, ZUO Yingfeng, et al. Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3162-3171 (in Chinese).

室^[2]与伊利诺伊大学研究人员^[3]曾对作物秸秆进行了分析,发现秸秆复合其他材料制备人造板是完全可行的。亦有统计指出^[4],如果全国稻、麦秸秆总量的5%能被利用起来,便可制造约 $2\times 10^7\text{ m}^3$ 的人造板,当前已有一些企业开始以秸秆制备人造板,而2014版《环境保护综合名录》首次将脲醛胶、酚醛胶和三聚氰胺甲醛胶等纳入“高污染、高环境风险”产品中,使现有的秸秆板制造产业受到巨大冲击,如何转型促进秸秆应用产业的需求极为迫切。鉴于秸秆纤维与木纤维的诸多相似点,以秸秆代木作为填料,对资源丰富的Mg系材料进行增强将是一个较好的选择。

氯氧镁水泥(MOC)脆性大、易开裂、低耐水性等缺陷一直制约着它的使用和发展,目前常用的处理工艺是添加草酸、磷酸、复盐或其他外加剂^[5-6]来提高制品韧性、抑制开裂。而范诗建等和王建恒等^[7-8]分别应用稻壳纤维和玉米纤维改性MOC制备了墙体材料,研究发现,植物纤维的适当掺入能有效改善产品的脆性和韧性,但所制备出的MOC材料在强度、保温性能等方面始终不够理想。故本研究在肖俊华等^[9-10]优质MOC发泡保温材料的基础上,复合添加秸秆,拟制备出集轻质、高强、耐火、保温等多优良性能于一体的新型墙体材料。Filho等^[11]曾在探究椰子纤维对无机水泥作用时发现,植物纤维的尺寸和添加量会影响其在基体中的分布均匀性和胶合情况,进而影响复合材料的稳定性、力学强度和吸水率等。因此,本研究采用单因素实验法探究秸秆尺寸和添加量对秸秆/MOC无机轻质复合材料性能的影响,旨在制备出性能优良的秸秆/MOC复合材料,并为该相关新型建筑墙体研究提供技术指导与理论支持。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

轻烧MgO,工业级,含有85.2%MgO、1.4%

CaO、3.8% SiO₂、0.3% Al₂O₃、0.2% Fe₂O₃和9.1%烧失量,辽宁省发达矿业有限公司;六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O)和七水硫酸镁(MgSO₄·7H₂O),工业级,山东裕丰化工有限公司;H₂O₂,质量分数为30wt%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;MnO₂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硬脂酸钙(C₃₆H₇₀O₄Ca),化学纯,温州市化学用料厂;聚丙烯酰胺((C₃H₅NO)_n),阴离子型,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;稻草秸秆,江苏连云港保丽森实业有限公司提供。秸秆尺寸加工方式:先将原料在100℃烘箱中烘干至恒重,再通过锤式粉碎机加工,最后用筛网进行筛选,分别选取 $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ (≥ 60 目)、 $250\sim 425\text{ }\mu\text{m}$ (40~60目)、 $425\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ (30~40目)、 $600\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ (20~30目)、 $850\sim 2\,000\text{ }\mu\text{m}$ (10~20目)五种尺寸的稻秸秆进行相关试验,不同尺寸的稻秸秆如图1所示;超纯水,实验室自制。

1.2 秸秆/MOC复合材料制备

在制备MOC材料的过程中,加入适量的秸秆,制备秸秆/MOC复合材料。为了使制品的均匀度好,稻秸秆在发泡剂之前加入体系并使用数显直流无级调速搅拌器混合均匀(SXJQ-1,郑州长城科工贸有限公司);此外,由于秸秆/MOC复合材料属于韧性纤维增强脆性基体复合材料,一般临界纤维含量较小,因此初期秸秆选用量暂定为0.7%^[12](与MOC无机胶料的质量比,下同)。秸秆/MOC复合材料具体制备方法如图2所示。MgCl₂·6H₂O、MgSO₄·7H₂O和水以2.3:1.0:3.6的质量比配成大量Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻离子溶液备用,将MgO粉、0.6%剂量稳泡剂与秸秆纤维混合均匀后加入盐水并搅拌均匀,再加入MnO₂和0.15%增稠剂,搅拌5~10 min,迅速加入0.8%的H₂O₂(以上均是与MOC无机胶料的质量比),高速

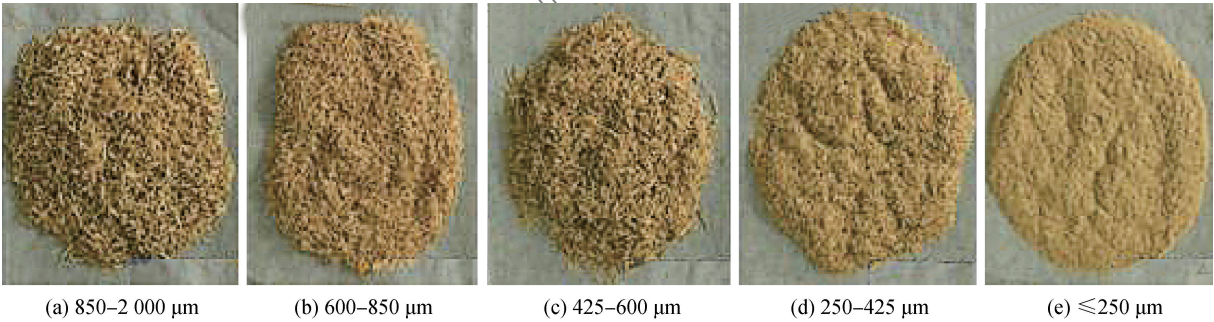


图1 五种不同尺寸稻秸秆的外观形貌

Fig. 1 Appearances of five different rice straw stalks

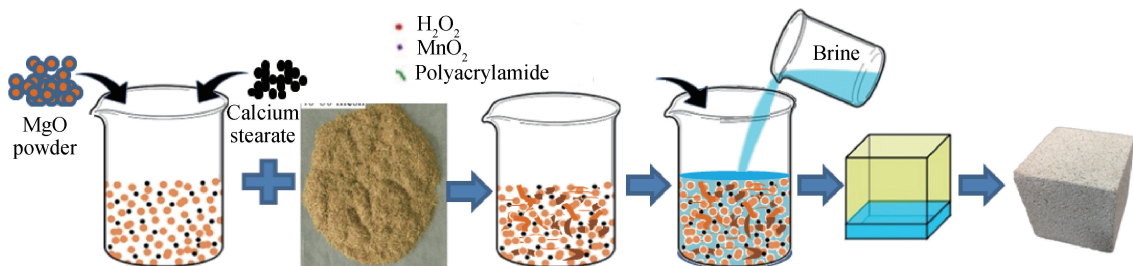


图2 秸秆/氯氧镁水泥(MOC)复合材料制备流程

Fig. 2 Preparation process of straw/magnesium oxychloride cement(MOC) composites

搅拌 10 s 后制得秸秆/MOC 浆料；将此浆料置于模具中并在恒温恒湿箱中进行静停发泡，24 h 后脱模，再在室温下(温度 25℃，相对湿度大于 60%)养护 3 天，即制得秸秆/MOC 复合材料；在恒温鼓风干燥箱中 103℃ 左右温度下干燥至恒重(DZF-300，北京恒丰场伟科技有限公司)，最后进行性能检测。

1.3 性能测试与表征

压缩强度测定：秸秆/MOC 复合材料作为建筑墙体的潜在应用材料，须考虑材料的承压性能。参照 GB/T 5486—2008^[13] 制备尺寸为 40 mm × 40 mm × 40 mm (精密推台锯，MJ-90，沈阳新宇木工机械厂)的试样，干燥至恒重后，用万能力学试验机(MWW-100，济南耐而试验机有限公司)以 10 mm/min 的速度加压，记录压缩变形值直至试件被破坏。记录载荷值 $P(N)$ 。试样的压缩强度 $\sigma = P/S$ (MPa)，其中 S 为受压面积(mm^2)。

弯曲强度测定：参照 GB/T 5486—2008^[13] 制备尺寸为 160 mm × 40 mm × 40 mm 的试样(精密推台锯，MJ-90，沈阳新宇木工机械厂)，干燥至恒重后，采用万能力学试验机，两支点间距为 100 mm，以 10 mm/min 的速率匀速加载，得到的弯曲强度 $R = 3PL/2bh^2$ (MPa)，其中 P 为破坏载荷(N)， L 为间距(mm)， b 为厚度(mm)， h 为宽度(mm)。

吸水率测定：参照 GB/T 5486—2008^[13] 取干燥后的抗压试件，称重记为 $M_0(g)$ ，在 20℃ ± 5℃ 的水中浸泡 24 h，取出试件用毛巾擦干水分后进行称重，记为 $M_g(g)$ ，则该复合材料的吸水率为 $W_R(\%) = (M_g - M_0)/M_0$ 。

分散性测定：参照 GB/T 21120—2007^[14] 和 CECS 38—2004^[15] (纤维混凝土结构技术规程)，采用水洗分析法评价秸秆的分散性，即搅拌完毕后取 500 g 秸秆/MOC 复合浆料 3 组，将秸秆与 Mg 系无机胶凝材料水洗分离，烘干至恒重后称重取平均

值，再同 500 g 复合浆体中秸秆含量的理论值进行比较。若与理论值的相对误差不超过 15%，则说明分散性合格。

韧性测定：参照 DBJ 01—63—2002^[16] 采用压折比(复合材料抗压强度与抗弯强度的比值)来评价复合材料的韧性，压折比越小，表明抗变形能力越好，韧性越强，反之越差。

抗裂性测定：参照文献[17-18]和 GB/T 50010—2010^[19]，通过裂缝条数及面积裂缝密度来评价秸秆/MOC 无机轻质复合材料的抗裂性，即在某一截面上统计的裂缝累计长度与该横截面积之比(l/S)，操作方法如下：制备尺寸为 40 mm × 40 mm × 40 mm 的试样，在 103℃ 左右干燥至恒重后，选裂缝最多的一面，数码相机(Canon EOS 7D，佳能(中国)有限公司)拍照，并用软件数出可见裂缝条数和测量裂缝的长度，精确至 1 mm(若一条裂缝分叉以后算作两条裂缝)。

SEM 分析：取秸秆/MOC 复合材料试样喷金镀膜后在美国 PEI 公司 Quanta 450 型 SEM 下观察，测试电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 秸秆尺寸对秸秆分散性和秸秆/MOC 力学性能的影响

表 1 为不同尺寸秸秆在浆体中的分散性。可以看出，样本浆料中秸秆洗出量与理论值偏差均小于 15%，说明五种不同尺寸的秸秆在浆料中的分散性合格。但秸秆在浆料中的分散性随其尺寸变化有明显差异，当秸秆尺寸减小时，浆料中秸秆洗出量与理论值的偏差也相应减小。

由于样品取自上层浆料，大尺寸秸秆由于表皮存在成块疏水层和较小比表面积浮于浆料上层^[20]，因此秸秆尺寸较大时(425 ~ 2 000 μm)，秸秆洗出量高于理论值；尺寸较小时(250 ~ 425 μm)，秸秆

表 1 不同尺寸稻秸秆在浆体中的分散性

<i>S_s</i> /μm	<i>S_{mf}</i> /%	<i>S_m</i> /g	<i>S_{mad}</i> /g	<i>T_{sm}</i> /g	<i>D</i> /%
850—2000	0.7	500	3.69	3.42	+7.9
600—850	0.7	500	3.57	3.42	+4.4
425—600	0.7	500	3.54	3.42	+3.5
250—425	0.7	500	3.31	3.42	−3.2
≤250	0.7	500	3.36	3.42	−1.8

Notes: *S_s*—Straw size; *S_{mf}*—Mass ratio of straw to MOC; *S_m*—Sample mass; *S_{mad}*—Straw mass after drying; *T_{sm}*—Theoretical straw mass; *D*—Deviation.

表皮被破坏, 比表面积增大, 故混合后沉积于浆料的下层, 导致秸秆洗出量小于理论值; 当秸秆尺寸更小时(≤250 μm), 秸秆必须受力才能在浆料里运动(沉浮), 因此在搅拌静置后能均匀悬浮于浆料中, 秸秆洗出量最接近理论数值。综上, 秸秆尺寸越小, 秸秆洗出量与理论值越接近, 秸秆分散性越好。

秸秆尺寸影响了其在浆料中的分散性, 使试样均匀度发生改变, 因此力学性能也会变化。图 3 为五种不同尺寸秸秆制得的秸秆/MOC 复合材料的力学强度。可以发现, 当秸秆尺寸为 850~2 000 μm 时, 秸秆/MOC 复合材料的压缩强度仅为 8.79 MPa, 甚至低于空白试样, 弯曲强度为 2.36 MPa。而随着秸秆尺寸的减小, 秸秆/MOC 复合材料的压缩强度和弯曲强度不断提高。当秸秆尺寸≤250 μm 时, 秸秆/MOC 复合材料的压缩强度为 10.7 MPa, 比掺入 850~2 000 μm 秸秆时增强了 21.7%, 比空白试样增强了 11.3%, 而弯曲强度达到 3.89 MPa, 比空白试样提高了 97.5%。数据表明, 秸秆能显著增强秸秆/MOC 复合材料的弯曲强度, 且秸秆尺寸越小试样弯曲强度越高; 大尺寸秸秆对秸秆/MOC 复

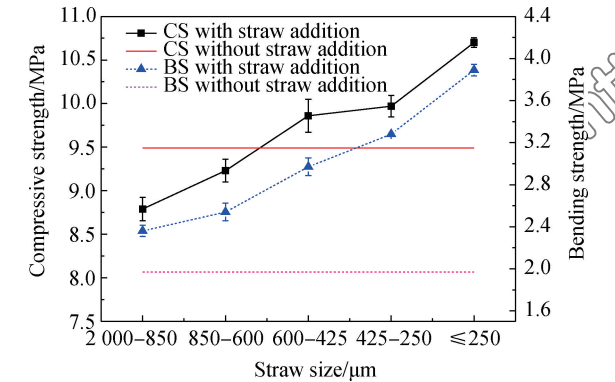


图 3 秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料压缩强度(CS)和弯曲强度(BS)的影响

Fig. 3 Effects of straw size on compressive strength(CS) and bending strength(BS) of straw/MOC composites

合材料试样的压缩强度有负面影响, 细小秸秆则能增强压缩强度。

图 4 为不同尺寸秸秆制备秸秆/MOC 复合材料试样的微观孔泡结构。可以发现, 未掺秸秆时试样孔径大小趋于一致, 而掺入秸秆尺寸较大(850~2 000 μm)时, 秸秆周边的 MOC 基体内出现许多大气孔和穿孔现象, 对秸秆/MOC 复合材料试样整体力学性能有很大的负面影响; 随着秸秆尺寸减小, 秸秆/MOC 复合材料试样中可见秸秆数量减少甚至最后未见秸秆, 试样中 MOC 基体孔泡结构状况良好, 没有危害试样性能的孔结构产生^[21]; 此外, 秸秆作为一种韧性材料, 它能够有效传递和吸收制品受力时的破坏应力, 提高试样的弯曲强度^[11]。印证了掺入秸秆尺寸与试样压缩强度、弯曲强度间的变化关系。

2.2 秸秆尺寸对秸秆/MOC 韧性和吸水性的影响

图 5 为秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料折压比的影响。可以看出, 秸秆的掺入能有效减小秸秆/MOC 复合材料的折压比, 参照 DBJ 01—63—2002^[22], 说明秸秆/MOC 复合材料试样的韧性显著增强, 且随着秸秆尺寸减小, 试样的折压比不断下降, 当秸秆尺寸≤250 μm 时, 折压比为 2.75, 比空白试样减小了 42.8%。图 6 为秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料抗裂性的影响。可知, 掺入秸秆尺寸为 850~2 000 μm 的秸秆/MOC 复合材料试样平均可见裂纹数为 2 条, 秸秆尺寸为 425~600 μm 时, 可见裂纹条数为 1 条, 秸秆尺寸为≤425 μm 时, 无裂缝出现。由于秸秆/MOC 无机轻质材料的破坏多是内部微观开裂演变为细小裂纹, 最后形成宏观裂缝而导致材料最终破坏的过程, 具有明显的多尺度特征^[23], 因此随着掺入秸秆尺寸减小, 微裂纹的产生受到限制, 裂缝尖端的扩展也得到抑制, 最后表现为试样无可见裂缝形成, 有效提高了试样性能, 也印证了掺入的秸秆尺寸变化时, 秸秆/MOC 复合材料的力学性能随之变化的规律。

图 7 为添加不同尺寸的秸秆时, 秸秆/MOC 复合材料吸水率的变化。可以发现, 试样吸水率仅在秸秆尺寸从 850~2 000 μm 减小到 600~850 μm 时出现略微增加, 之后试样吸水率基本保持不变, 说明秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料耐水性影响较小。可能是由于大尺寸秸秆表层具有成块的疏水蜡质层, 一定程度上遏制了秸秆对水分的吸收; 而尺寸小的秸秆被破碎的较为彻底, 无成块疏水层, 因此浸泡后能完全吸水, 导致了秸秆/MOC 复合材料

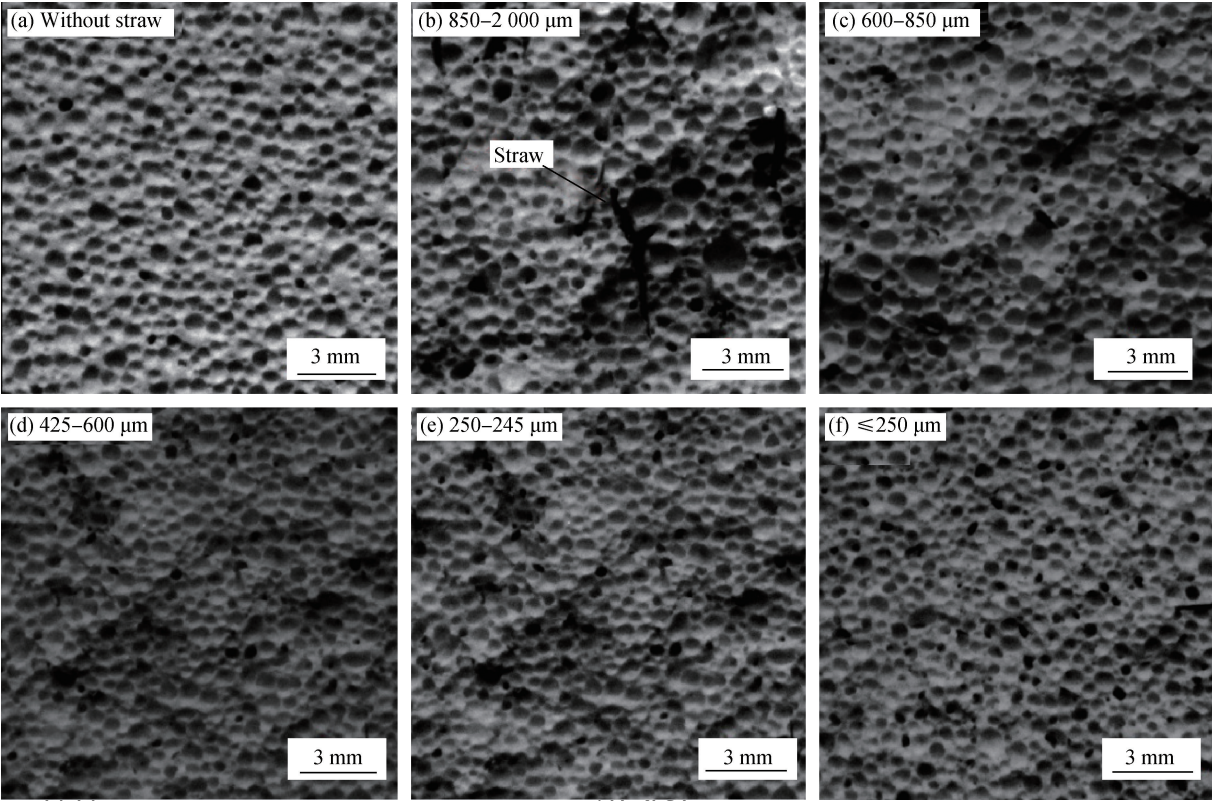


图 4 添加不同秸秆尺寸时秸秆/MOC 复合材料的微观孔结构
Fig. 4 Micropore structure of straw/MOC composites with different straw sizes

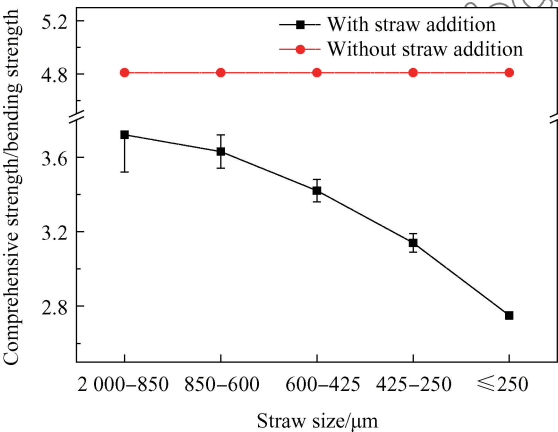


图 5 秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料折压比影响
Fig. 5 Effect of straw size on comprehensive strength/bending strength of straw/MOC composites

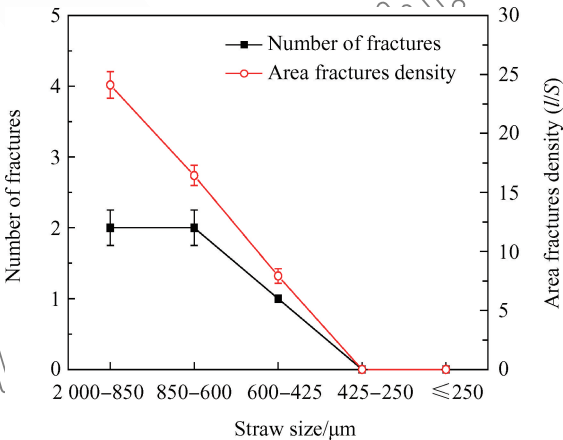


图 6 秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料抗裂性影响
Fig. 6 Effect of straw size on crack resistance of straw/MOC composites

试样的吸水率略微增加。

2.3 秸秆添加量对秸秆分散性和秸秆/MOC 力学性能的影响

表 2 为秸秆掺入尺寸 $\leq 250\ \mu\text{m}$ 时不同添加量秸秆在浆料中的分散性。可以发现, 五种不同添加量的秸秆在浆料中分散性均合格, 但随着秸秆掺入量的增加, 实际洗出量与理论值之间的偏差越来越

大, 这是因为秸秆具有较强的亲水性, 在吸收浆料中水分后降低了浆料流动性, 所以秸秆添加量越大, 浆料的流动性越小, 进而影响了秸秆的均匀分布, 降低了分散性。此外, 细小秸秆在水洗实验过程中的损失对秸秆洗出量的变化也有一定影响。

由于秸秆与 MOC 基体性状不一, 而秸秆也未经特殊处理, 因此秸秆添加量会影响秸秆/MOC 复

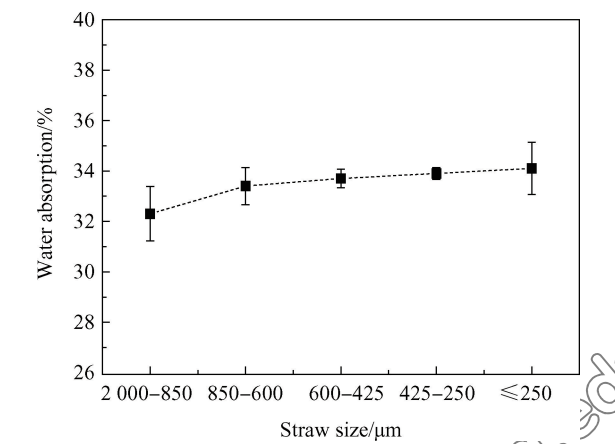


图 7 秸秆尺寸对秸秆/MOC 复合材料吸水率影响
Fig. 7 Influence of straw size on water absorption rate of straw/MOC composites

表 2 不同添加量时秸秆在浆体中的分散性
Table 2 Dispersion of rice straw with different straw mass fraction in slurry

$S_{mf}/\%$	$S_s/\mu\text{m}$	S_m/g	S_{mad}/g	T_{sm}/g	$D/\%$
0	≤250	500	0	0	0
0.5	≤250	500	2.42	2.45	-1.2
0.7	≤250	500	3.36	3.42	-1.8
0.9	≤250	500	4.26	4.39	-3.0
1.1	≤250	500	5.17	5.39	-4.1
1.3	≤250	500	6.00	6.36	-5.7

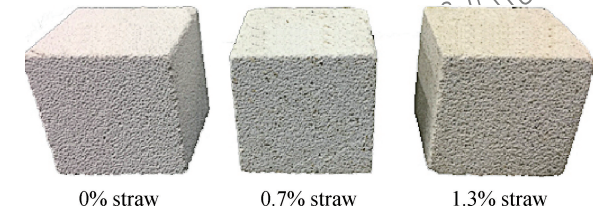


图 8 不同秸秆添加量下秸秆/MOC 复合材料的表观颜色变化
Fig. 8 Variation of the surface color of straw/MOC composites with different straw contents

合材料表观性状。对不同秸秆掺量的秸秆/MOC 复合材料试样观察结果如图 8 所示。可知, 未掺秸秆时 MOC 无机轻质材料颜色为茶白色; 添加 0.7% 秸秆的秸秆/MOC 复合材料, 由于基体把秸秆完全包裹^[22], 颜色没有明显变化; 而添加 1.3% 秸秆时, 秸秆/MOC 复合材料颜色被秸秆颜色影响, 表现为芥子色。说明秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料表观颜色有一定影响, 秸秆添加量越多, 试样最终越偏向于秸秆颜色。

秸秆添加量对分散性的影响会使试样的强度发生变化, 秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料试样强

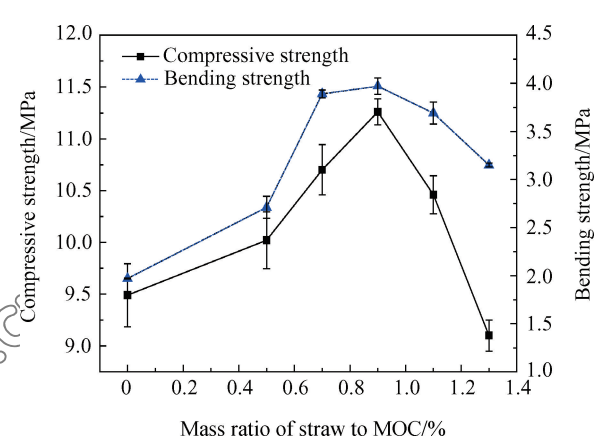


图 9 秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料压缩强度和弯曲强度影响
Fig. 9 Influence of straw content on compression strength and bending strength of straw/MOC composites

度影响如图 9 所示。可知, 秸秆添加量由 0% 增加至 0.9% 时, 秸秆/MOC 复合材料试样压缩强度和弯曲强度不断增强, 在 0.9% 时分别取得最大值, 为 11.26 MPa 和 3.97 MPa, 比空白试样分别提高了 18.7% 和 101.5%; 当秸秆掺入量超过 0.9% 后, 秸秆/MOC 复合材料试样压缩强度和弯曲强度随掺入量的增加反而减小, 添加量超过 1.3% 时, 秸秆/MOC 复合材料试样压缩强度甚至低于空白试样强度。这种现象是因为秸秆与基体间存在界面黏结力、机械啮合力等, 秸秆在秸秆/MOC 复合材料中形成了一种乱向支撑体系^[8], 所以秸秆/MOC 复合材料试样在受力破坏过程中, 秸秆能够传递和吸收部分破坏能量, 增大破坏载荷, 提高秸秆/MOC 复合材料的力学强度; 但秸秆添加量大于 0.9% 后, 由于秸秆引入了过多的秸秆/基体界面, 界面脱黏负效应大于秸秆增强的正效应而导致强度随添加量增加而降低。图 10 为不同秸秆添加量时秸秆/MOC 复合材料试样的微观结构。可以发现, 秸秆适量添加时秸秆/MOC 复合材料试样孔泡结构良好, 而秸秆添加量过大时, 制品内由于秸秆含量过大而易产生聚集, 在秸秆聚集处容易引发气孔塌陷^[23] 和并孔现象, 因此秸秆/MOC 复合材料的力学强度也由此而降低, 刚好能印证了前面秸秆添加量对试样的强度影响规律。

2.4 秸秆添加量对秸秆/MOC 韧性和耐水性的影响

不同秸秆添加量的秸秆/MOC 复合材料制品韧性及抗裂性结果如图 11 和图 12 所示。从图 11 可以看出, 秸秆添加量从 0% 增加到 0.7% 时, 秸

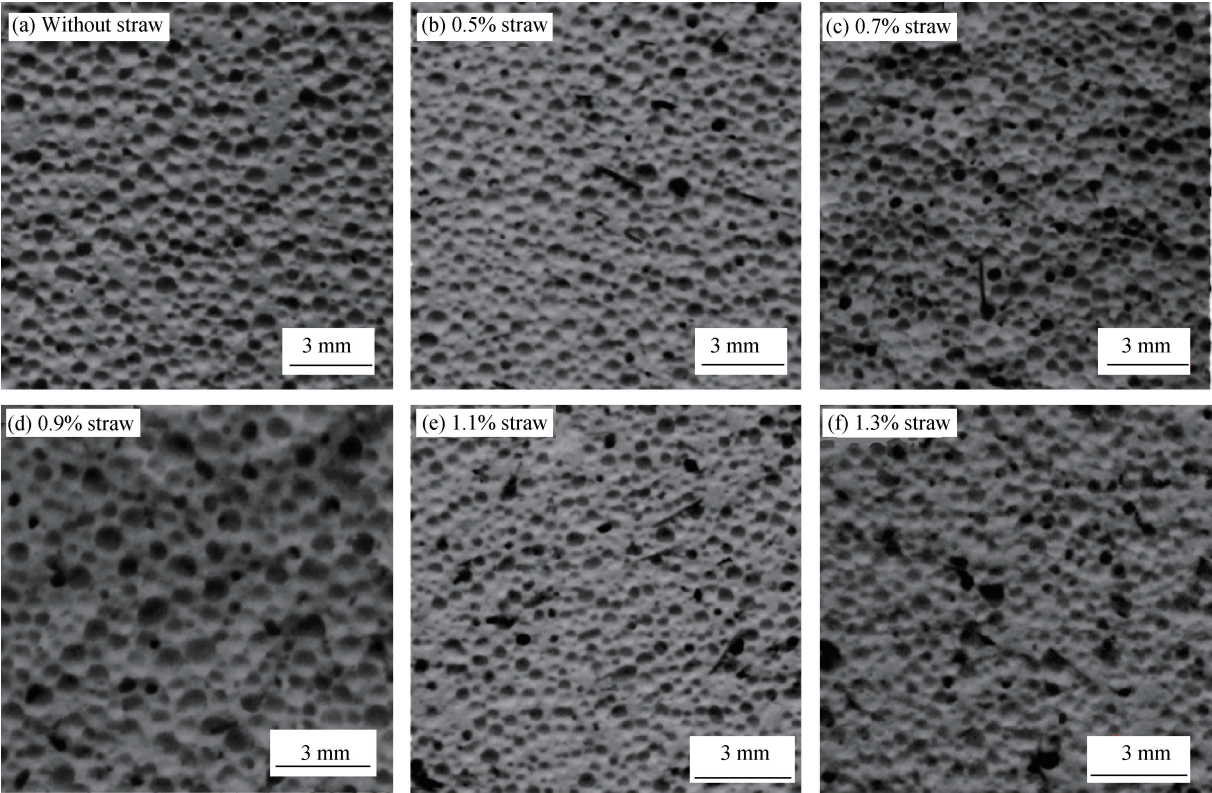


图 10 不同秸秆添加量时秸秆/MOC 复合材料试样的微观结构(秸秆与 MOC 的质量比)

Fig. 10 Micropore structure of straw/MOC composites with different straw proportion(mass ratio of straw to MOC)

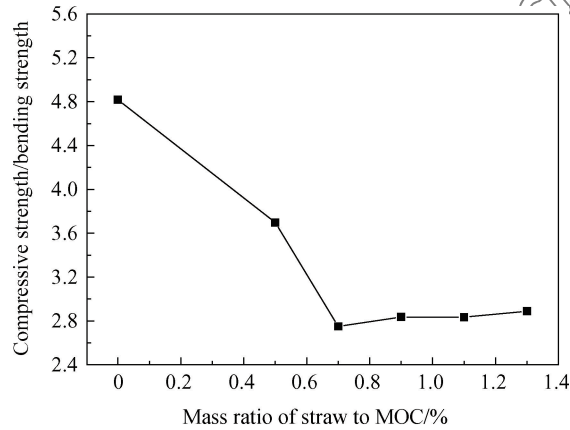


图 11 秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料折压比的影响

Fig. 11 Influence of straw content on the comprehensive strength/bending strength of straw/MOC composites

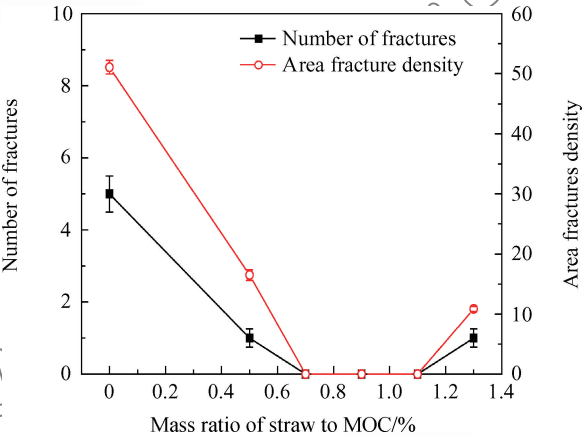


图 12 秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料抗裂性的影响

Fig. 12 Influence of straw content on the crack resistance of straw/MOC composites

秆/MOC 复合材料的折压比不断减小,表明试样韧性不断增强,当添加量为 0.7% 时试样折压比最小,随后试样的折压比随秸秆继续添加而缓慢变大,这是由于韧性秸秆的适量添加让其在秸秆/MOC 复合材料中形成了支撑体系,使试样受力时能量被传递与吸收,显著提高了试样的弯曲强度,因此秸秆/MOC 复合材料试样韧性得到了极大改善。与之相对应的,秸秆/MOC 复合材料抗裂性亦在秸秆

为 0% 至 0.7% 间时随掺入量增加而提高,当秸秆掺入量为 0% 时,试样的裂缝数高达 5 条,面积裂缝密度为 51.07 (l/S),秸秆添加量在 0.7% 至 1.1% 间时未出现裂缝,而秸秆掺量继续增加时试样表面又出现裂缝。说明秸秆添加量较少时,秸秆/MOC 复合材料试样中部分缺陷所产生的裂纹绕开秸秆后发展成裂缝;秸秆掺量适中时,秸秆分布均匀,能够阻止裂缝的生长和扩散,提高试件强

度和抗裂性, 因此秸秆/MOC 复合材料试样没有出现裂缝。同时由于裂缝对弯曲强度的影响大于压缩强度, 秸秆对试样的弯曲强度增强效果更显著, 刚好与韧性增强相吻合; 秸秆掺量过多时, 秸秆分散性差, 试样内部均匀度不佳, 容易出现结构缺陷, 导致秸秆/MOC 复合材料试样强度、韧性和抗裂性的降低。

秸秆纤维素分子中含有大量羟基而具备很强的吸水性, 因此秸秆添加量的多少会影响秸秆/MOC 复合材料的吸水性。图 13 为秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料吸水率的影响。可以看出, 秸秆/MOC 复合材料试样吸水率随着秸秆添加量的增加而增大。当秸秆添加量由 0% 增加至 0.9% 时, 秸秆/MOC 复合材料试样吸水率由 31.47% 缓慢增加至 34.48%, 添加量大于 0.9% 时, 试样吸水率显著增大。这是由于秸秆添加量较小时, 秸秆能被 Mg 系胶凝材料很好的包裹住, 水分难以渗透进去; 而秸秆添加量较多时, 秸秆在浆体中分散性变差, 基体不能完全包裹秸秆, 导致秸秆吸附大量水分使秸秆/MOC 复合材料试样吸水率提高。

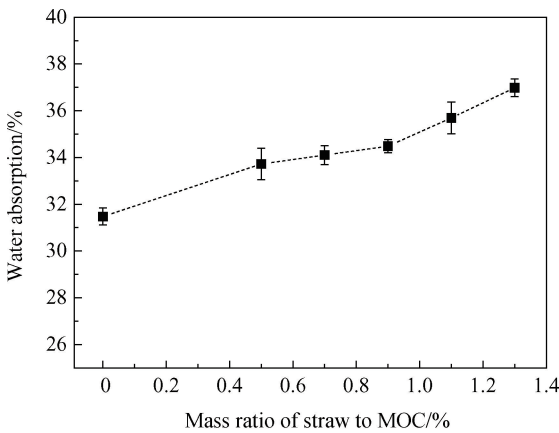


图 13 秸秆添加量对秸秆/MOC 复合材料吸水率的影响

Fig. 13 Influence of straw content on water absorption rate of straw/MOC composites

2.5 秸秆与 MOC 基体的结合状况

由前文分析可知, 秸秆/MOC 复合材料的吸水性、力学强度及韧性等性能可能与秸秆/基体界面状态关联密切。图 14 为 425~600 μm 的秸秆制得秸秆/MOC 复合材料试样中的秸秆拔出状况和秸秆与基体的胶结状态。从图 14(a)可以看出, 秸秆/MOC 复合材料试样断裂后, 秸秆从试样的一端被拔出而非从基体的断裂面被折断, 且拔出的秸秆表面光滑, 未见基体材料黏附其上, 说明秸秆与基体

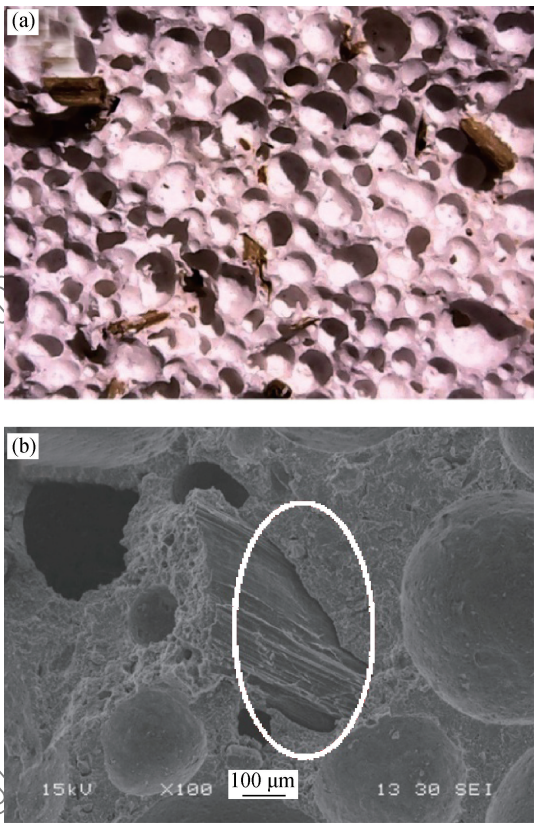


图 14 425~600 μm 的秸秆与 MOC 基体的拔出状况(a)和秸秆与 MOC 基体的胶结界面(b)

Fig. 14 Condition of sample pulled out between 425~600 μm straw and MOC matrix (a) and cementation interface of straw and MOC matrix (b)



图 15 秸秆/MOC 复合材料断裂过程

Fig. 15 Fracture process of straw/MOC composites

材料间的结合较差。由图 14(b)也发现, 秸秆与 Mg 系胶凝材料界面^[24]间存在空隙。图 15 为秸秆/MOC 复合材料的折断过程。由于秸秆表面光滑蜡质层的存在^[25], 使秸秆与基体间存在弱界面层, 难以紧密黏合, 当微小裂纹产生并扩延至秸秆周边时, 秸秆从断面的一面拔出, 没有充分发挥植物纤维所具备的阻裂效应。因此通过对秸秆或基体改性来提升它们之间的胶结界面, 能进一步增强秸秆/MOC 复合材料性能。综上所述, 界面改性研究对于此类材料的性能改善有着广阔的研究空间和重要的研究价值。

3 结 论

以氧化镁水泥(MOC)无机轻质材料为基础,复合添加稻秸秆,制备了秸秆/MOC复合材料;探讨了秸秆尺寸和添加量对秸秆在浆体中的分散性和秸秆/MOC复合材料力学强度、韧性、抗裂性、吸水性的影响。

(1) 秸秆尺寸很大程度上影响了秸秆分散性和秸秆/MOC复合材料试样性能。随着秸秆尺寸的减小,秸秆分散性、秸秆/MOC复合材料试样微观结构变好,力学强度、韧性和抗裂性显著提高,而吸水性略有上升,当秸秆尺寸 $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ (≥ 60 目)时,秸秆/MOC复合材料的综合性能最佳。

(2) 秸秆尺寸 $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ (≥ 60 目),秸秆添加量由0%增加至0.9%时,秸秆/MOC复合材料试样的力学性能随秸秆添加量的增大而提高,当秸秆添加量为0.9%时,秸秆/MOC复合材料试样微观结构最佳,压缩强度和弯曲强度分别达到最大值,为11.26 MPa和3.97 MPa;当秸秆添加量大于0.9%时,秸秆/MOC复合材料试样强度随添加量的增加而降低。

(3) 秸秆/MOC复合材料中秸秆与基体间的胶结界面差,严重损害了试样的力学强度,因此通过对秸秆或基体改性来增强结合界面,提高其性能,是今后有机/无机复合材料的研究重点。

参考文献:

- [1] 王栋,朱晓冬,刘冰,等.人造板饰面用稻草秸秆漂白工艺优化[J].林业科技开发,2013,27(2):84-87.
WANG D, ZHU X D, LIU B, et al. Bleaching technology optimization for decorative rice straw[J]. China Forestry Science and Technology, 2013, 27(2): 84-87 (in Chinese).
- [2] ROWELL R M. Composites from agric-based recoured resources in: Proceedings of the use of recycled wood and paper in building application[C]//Proceeding NO. 7286, Forest Product Society. Madison: 1996: 217-222.
- [3] YOUNGQUIST J A, ENGLISH B E, SPELTER H, et al. Agricultural fibers in composition panels[C]//Proceedings of the 27th international particleboard/composite materials symposium. Pullman: Washington State University, 1993: 30.
- [4] 吴义强,李新功,左迎峰,等.农林剩余物无人造板研究进展[J].林业工程学报,2016,1(1):8-15.
WU Y Q, LI X G, ZUO Y F, et al. Research status on the utilization of forest and agricultural biomass in inorganic wood-based panel[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(1): 8-15 (in Chinese).
- [5] 中国建筑材料联合会.建材工业“十三五”发展指导意见[J].混凝土世界,2016(10):8-19.
China Building Material Federation. “13th Five-year” building materials industry development guidance[J]. China Concrete, 2016(10): 8-19(in Chinese).
- [6] 同振甲,何艳君.镁水泥改性及制品生产实用技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
YAN Z J, HE Y J. Practical technology of magnesium cement modification and products production[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006(in Chinese).
- [7] 范诗建,常铮,陈兵.稻壳纤维改性磷酸镁水泥基复合材料试验研究[J].河北工业大学学报,2015,44(4):115-118.
FAN S J, CHANG Z, CHEN B. Experimental study on properties of magnesium phosphate cement based composites modified by rice husk fiber[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2015, 44(4): 115-118(in Chinese).
- [8] 王建恒,田英良,徐长伟,等.玉米秸秆掺量对氯氧镁水泥复合保温材料性能的影响[J].新型建筑材料,2016,43(5):87-90.
WANG J H, TIAN Y L, XU C W, et al. Effects of corn straw content on the properties of magnesium cement composite building materials[J]. New Building Materials, 2016, 43(5): 87-90(in Chinese).
- [9] 肖俊华,左迎峰,吴义强,等.镁系无机胶黏剂的抗卤性研究[J].材料导报,2016,30(s2):320-322+348.
XIAO J H, ZUO Y F, WU Y Q, et al. Research on anti-halogen modification of magnesium-based inorganic adhesive[J]. Materials Review, 2016, 30(s2): 320-322 + 348 (in Chinese).
- [10] 肖俊华,左迎峰,吴义强,等.硅丙乳液对镁系无机胶黏剂性能和微结构的影响[J].材料导报,2017,31(18):49-54+76.
XIAO J H, ZUO Y F, WU Y Q, et al. Effect of silicone-acrylic emulsion on properties and microstructure of Mg-based inorganic adhesive[J]. Materials Review, 2017, 31(18): 49-54+76 (in Chinese).
- [11] FILHO R D T, SCRIVENER K, ENGLAND G L, et al. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2000, 22(20): 127-143.
- [12] 金漫彤,朱聪颖,金赞芳.秸秆土聚物保温建筑材料工艺及界面结构分析[J].农业工程学报,2015,31(4):332-338.
JIN M T, ZHU C Y, JIN Z F. Analysis of process and interface structure of straw geopolymer building material with heat preservation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(4): 332-338 (in Chinese).
- [13] 中国国家标准化管理委员会.无机硬质绝热制品试验方法:GB/T 5486—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for inorganic rigid thermal insulation;

- GB/T 5486—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 水泥混凝土和砂浆用合成纤维: GB/T 21120—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. Standardization Administration of the People's Republic of China. Synthetic fibres for cement, cement mortar and concrete: GB/T 21120—2007 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [15] 中国工程建设标准化协会. 纤维混凝土结构技术规程: CECS 38—2004[S]. 北京: 中国计划出版社, 2005. China Association for Engineering Construction Standardization. Technical specification for fiber reinforced concrete structures: CECS 38—2004 [S]. Beijing: China Planning Press, 2005 (in Chinese).
- [16] 北京市建设委员会. 外墙外保温用聚合物砂浆质量检验标准: DBJ 01—63—2002[S]. 北京: 北京城建科技促进会, 2002. Beijing Municipal Construction Committee. Quality examination standard on polymer modified mortar exterior thermal insulation systems for out-wall: DBJ 01—63—2002 [S]. Beijing: Beijing Urban Construction Technology Promotion Association, 2002 (in Chinese).
- [17] 郭伟, 秦鸿根, 陈惠苏, 等. 分形理论及其在混凝土材料研究中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 1362-1368. GUO W, QIN H G, CHEN H S, et al. Fractal theory and its application in the study of concrete materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(7): 1362-1368 (in Chinese).
- [18] ONIFADE I, BIRGISSON B. Damage and fracture characterization of asphalt concrete mixtures using the equivalent micro-crack stress approach[J]. Construction and Building Materials, 2017, 148: 521-530.
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构设计规范: GB/T 50010—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011. Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Code for design of concrete structures: GB/T 50010—2010[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011 (in Chinese).
- [20] 左迎峰, 吴义强, 吕建雄, 等. 工艺参数对无机胶黏剂稻草板性能的影响[J]. 林业工程学报, 2016, 1(4): 25-32. ZUO Y F, WU Y Q, LV J X, et al. Effect of process parameters on the properties of rice straw board with inorganic adhesive[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(4): 25-32 (in Chinese).
- [21] 付菁菁, 何春霞, 常萧楠, 等. 麦秸秆/聚丙烯发泡复合材料的热稳定性与微观结构[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 469-476. FU J J, HE C X, CHANG X N, et al. Thermo-stability and microstructure of wheat straw/polypropylene foamed composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 469-476 (in Chinese).
- [22] 王裕银, 李国忠, 柏玉婷. 玉米秸秆纤维/脱硫石膏复合材料的性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 94-99. WANG Y Y, LI G Z, BAI Y T. Performance of corn straw fibre/desulfurization gypsum composite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 94-99 (in Chinese).
- [23] 王敏, 何春霞, 常萧楠, 等. 4种生物胶与麦秸秆制备复合材料性能比较[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2625-2633. WANG M, HE C X, CHANG X N, et al. Comparison on properties of composites prepared by four kinds of biological glues and wheat straw[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2625-2633 (in Chinese).
- [24] 聂孙建, 张效林, 丛龙康, 等. 界面改性对麦秸秆纤维/聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1783-1790. NIE S J, ZHANG X L, CONG L K, et al. Effect of interface modification on the properties of wheat fiber/polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1783-1790 (in Chinese).
- [25] 潘明珠, 杜俊, 甘习华, 等. 稻秸皮层硅物质的分布及超微构造[J]. 农业工程学报, 2016, 32(4): 309-314. PAN M Z, DU J, GAN X H, et al. Distribution and ultra-structure of silica on rice straw surface[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(4): 309-314 (in Chinese).