

Mechanical Properties of Polyacrylate Emulsion Modified Rice Husk-Cement Composites

Fuqin Han¹, Tiehua Lin¹, Chunwei Wang^{2*}

¹College of Science, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

²Heilongjiang Provincial Highway Bureau, Harbin Heilongjiang

Email: hanfuqin@sina.com, chunweiwang1965@163.com

Received: Feb. 24th, 2015; accepted: Mar. 5th, 2015; published: Mar. 12th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Composite materials were manufactured with crushed rice husk reinforced cement. Rice husk-cement composites were modified by different dosage of polyacrylate emulsion. 5% sodium silicate solution treated on rice husk and adding 0.6 kg/m³ polyvinyl alcohol fibers' impact on the mechanical properties of rice husk-cement composites were studied. The cement composites were characterized using Fourier transform infrared, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and then the modification mechanism were explored. The results showed that: polyacrylate emulsion can effectively improve the mechanical properties of rice husk-cement composites; the mechanical properties of cement composites had been greatly improved with 5% sodium silicate solution treated on rice husk; polyvinyl alcohol (PVA) fibers had the tendency to conglomeration and the poor dispersion in the cement, its mechanical properties were not enhanced.

Keywords

Rice Husk, Polyacrylate Emulsion, Polyvinyl Alcohol Fiber, Cement Composite

聚丙烯酸酯乳液改性稻壳 - 水泥复合材料力学性能

韩福芹¹, 林铁华¹, 王春伟^{2*}

*通讯作者。

¹东北林业大学理学院, 黑龙江 哈尔滨

²黑龙江省公路局, 黑龙江 哈尔滨

Email: hanfuqin@sina.com, * chunweiwang1965@163.com

收稿日期: 2015年2月24日; 录用日期: 2015年3月5日; 发布日期: 2015年3月12日

摘要

利用粉碎后的稻壳增强水泥制得复合材料。采用5%硅酸钠溶液对稻壳进行预处理以及向复合材料中添加0.6 kg/m³的聚乙烯醇纤维, 选择不同掺量的聚丙烯酸酯乳液对该稻壳 - 水泥复合材料进行改性, 研究它们对稻壳-水泥复合材料力学性能的影响。采用傅里叶红外、X射线衍射、扫描电子显微镜等手段对水泥复合材料进行表征, 进而探寻其改性机理。结果表明: 聚丙烯酸酯乳液能有效地提高稻壳 - 水泥复合材料力学性能; 用5%硅酸钠溶液处理稻壳后, 复合材料的力学性能得到大幅度提高; 聚乙烯醇纤维具有成团倾向, 在水泥基体中分散性不好, 没有充分发挥其增强效果。

关键词

稻壳, 聚丙烯酸酯乳液, 聚乙烯醇纤维, 水泥复合材料

1. 引言

随着经济快速发展以及人民生活质量提高, 自上世纪 90 年代以来, 人们开始追求绿色建筑材料。绿色建筑材料具有无毒无味、高强、安全、吸声隔音、耐水防火、轻质以及保温节能等优点[1]。其中植物纤维-水泥复合材料就具备上述优点。我国是一个农业大国, 农作物秸秆资源十分充足。将植物纤维应用在建筑复合材料中既合理利用资源, 又保护了环境, 能提高其使用价值。植物纤维水泥-复合材料的应用已得到许多学者的重视[2]-[6]。但是植物纤维对水泥有阻凝作用, 与水泥界面相容性较差, 经过处理能提高植物纤维与水泥的相容性[7] [8]。通过碱处理后能减少植物纤维中的阻凝成分, 有效地改善植物纤维与水泥结合的界面, 同时复合材料的力学性能得到提高[9]。作为一种亲水性纤维, 聚乙烯醇(PVA)纤维容易与水泥基复合材料界面粘结性好; 其结构式中具有与水泥水化产物中羟基结合形成氢键的-C-OH 基团。其分子链上的-C-OH 基团可与水泥水化产物中的羟基形成氢键结合, 聚乙烯醇纤维的非圆形截面和分子结构特点是提高其与水泥基体界面黏结的有利条件[10]。聚丙烯酸酯乳液(Polyacrylate emulsion)具有分子量大、干燥成膜快、对于多种基材粘接性能好、透明度高、耐候耐水性好和无污染等优点, 有利于提高水泥砂浆的强度[11]。本文利用聚丙烯酸酯乳液对稻壳-水泥复合材料进行改性, 然后进行力学性能测试, 用 FT-IR, XRD, SEM 对其进行表征, 并对其改性机理进行分析。

2. 材料与方法

2.1. 原料及实验仪器

哈尔滨本地的稻壳; P.O42.5R 早强型普通硅酸盐水泥(天鹅牌); 山东日照广大化工有限公司生产的聚丙烯酸酯乳液(指标见表 1); Na₂SiO₃; 山东泰安同伴纤维有限公司生产的 PVA 纤维(性能指标见表 2)。

2.2. 稻壳 - 水泥复合材料的制备

设定复合材料的密度为 1200 kg/m³。首先将粉碎后的稻壳(小于 5 mm)投入搅拌机中, 同时将作用于

稻壳的聚丙烯酸酯乳液配置成一定浓度的水溶液(水灰比为 1:3, 配置各种助剂溶液的水量总和即为此工艺条件下的需水量), 在搅拌的过程中, 利用喷雾器均匀喷洒在稻壳表面, 然后将水泥投入到搅拌机中与稻壳混合搅拌, 至各原料搅拌均匀即可。铺装成型后, 在 2.5 MPa 压力下冷压成 420 mm × 400 mm × 15 mm 的材料, 并保压 72 h。在室温下自然养生 28 d (定期向复合材料喷水), 切割进行力学性能测试及样品表征。实验中样品编号 1~8 原料含量见表 3 所示, 样品编号 9~16 号原料含量分别对应上表 1~8 号的原料含量, 但用 5% 硅酸钠溶液处理; 5% Na₂SiO₃ 溶液处理为稻壳浸泡在 5% Na₂SiO₃ 溶液中 24 h 后, 然后用冷水冲洗直至将残留在稻壳中的处理液及水溶性生成物完全除去, 最后烘干。

2.3. 稻壳 - 水泥复合材料性能测试

稻壳 - 水泥复合材料静曲强度、弹性模量、密度按照水泥木屑板 JC411/T-2007 标准测试; 将稻壳 - 水泥复合材料泡在无水乙醇中, 机械破坏后研磨成粉末, 干燥后在室温下在日本理学 D/MAX 2200 VPC 上进行测定(扫描速度 4°/min, 扫描范围 10°~70°); 将稻壳 - 水泥复合材料泡在无水乙醇中, 机械破坏后研磨成粉末, 干燥后, 用 KBr 压片制样, 在 Nicolet MAGNA-IR560 型上进行测定, 扫描范围 400 cm⁻¹~4000 cm⁻¹; 稻壳 - 水泥复合材料用机械破坏后, 选取无机机械印记的试样, 喷金后在 QUANTA200 型下进行微观形貌观察。

3. 结果与讨论

3.1. 力学性能分析

图 1 和图 2 分别为不同条件下复合材料的抗折强度和弹性模量。由图 1 和图 2 可以看出, 随着聚丙

Table 1. Main indexes of PAE

表 1. 聚丙烯酸酯乳液的主要指标

	固含量/%	pH 值	平均粒径/nm	粘度/MPa.s
聚丙烯酸酯乳液	47	7.0~9.0	125	500~1500

Table 2. Performance index of PVA fiber

表 2. PVA 纤维的性能指标

	直径/μm	长度/mm	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa
PVA 纤维	20	6	≥1200	35

Table 3. The content of rice husk-cement composites

表 3. 稻壳 - 水泥复合材料的原料含量

编号	水泥/g	稻壳/g	PAE/g	PVA
1	2400	600	-	-
2	2400	600	64	-
3	2400	600	192	-
4	2400	600	320	-
5	2400	600	-	0.6 kg/m ³
6	2400	600	64	0.6 kg/m ³
7	2400	600	192	0.6 kg/m ³
8	2400	600	320	0.6 kg/m ³

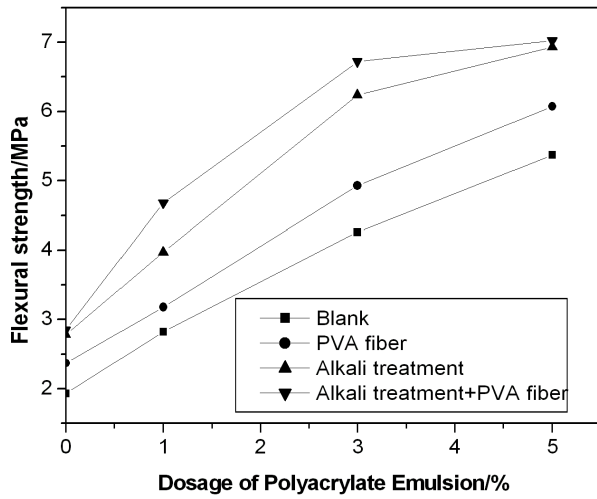


Figure 1. The effect of dosage of PAE on the composites of Flexural Strength

图 1. PAE 掺量对复合材料抗折强度的影响

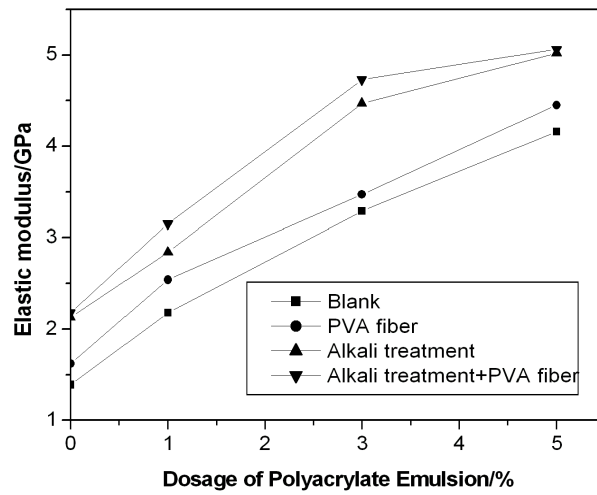


Figure 2. The effect of dosage of PAE on the composites of Elastic Modulus

图 2. PAE 掺量对复合材料弹性模量的影响

烯酸酯乳液掺量的增加，复合材料的力学性能逐渐增加，0%~3%之间力学性能得到了明显改善，抗折强度从 1.93 MPa 增长到 6.72 MPa，弹性模量从 1.39 GPa 增长到 4.73 GPa；3%~5%之间力学性能有所增加，增长幅度不大，抗折强度从 6.72 MPa 增长到 7.02 MPa，弹性模量从 4.73 GPa 增长到 5.06 GPa。聚丙烯酸酯乳液的加入可以改变水泥的结构。作为一种多相非均质结构，水泥中存在大量的凝胶孔、毛细孔和大空隙。聚丙烯酸酯乳液颗粒很小，平均粒径只有 100 nm 左右，加入到水泥基复合材料中，能填充空隙达到降低空隙率的目的。聚合物成膜后，长链高分子能更好地把稻壳和水泥胶结在一起，同时其本身的柔韧性，赋予复合材料很好的韧性，故复合材料的力学性能得以提高。

水泥水化的 pH 在 12 左右，而稻壳中含有许多糖类物质，这些糖类物质不利于水泥的水化，甚至引起水泥不凝[12]。用 5%的硅酸钠处理稻壳后，稻壳表面的蜡质层发生水解，破坏了其堡垒作用，使稻壳表面变得粗糙不平，出现一些沟槽，有利于胶钉作用形成，大大提高了复合材料的力学性能。

加入 PVA 纤维后复合材料力学性能没有显著性增强, 可能是因为 PVA 纤维在水泥基体中具有成团倾向, 分散性不好, 没有起到增强纤维的增强效果; PVA 纤维含有许多羟基, 与水泥基材料粘结力强, 能一定程度地控制水泥基体中的裂缝, 改善水泥基体的微观结构, 力学性能还是有一定的增强效果。

3.2. FT-IR 分析

图 3 为 7、11 和 16 号稻壳-水泥复合材料的 FT-IR 谱图。在 470 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 处的吸收峰可能分别是 Si-O 和 Al-O 伸缩振动的硅酸盐和铝酸盐组。在 1634 cm^{-1} 和 3434 cm^{-1} 处有强烈的吸收峰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成有关。随着工艺条件的改变, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成有关的 H_2O 和 OH 的伸缩振动峰不断增强。由于在 C-S-H 凝胶的形成过程中 SiO_4^{2-} 聚合度的变化, Si-O 键的不对称收缩从 940 cm^{-1} 向高波数 1033 cm^{-1} 发生迁移。早期由于钙矾石的形成, 在 1100 cm^{-1} 出现酯类 C=O 键的吸收峰, 说明在聚合物中存在丙烯酸酯类的特征吸收峰。碳酸盐的特征振动峰分别在 1465 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 出现。在 870 cm^{-1} 的吸收峰与 C_2S 和 C_3S 相和 $\nu_2(\text{CO}_3)$ 是一致的。这可能是因为金属羧酸盐在水泥中的混合物的形成。在 1465 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处的吸收峰与水泥中的 C-S-H 存在相关。在 1635 cm^{-1} 和 3445 cm^{-1} 处的吸收峰是由于水泥中硫酸钙以钙矾石的形式存在。在 1421 cm^{-1} 处的吸收峰表明碳酸根的存在。其它水化产物形成相关的基团的特征振动峰没有明显变化。

3.3. XRD 分析

图 4 为 7、11 和 16 号稻壳 - 水泥复合材料的 XRD 谱图。预期的水化产物在图中可以明显看到。随着工艺条件的改变, 水化产物 XRD 衍射峰强度改变。通过硅酸钠处理后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度增强, 它能很好促进水泥的水化; 加入 PVA 纤维后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰强度减弱, PVA 纤维能与 Ca^{2+} 相结合, 减少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量。另外有一定量的碳酸钙生成可能是因为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化造成的。在 C_3S 相中, 其衍射峰与碳酸钙的衍射峰相重叠; 但是经过碱处理和加入 PVA 纤维后, C_3S 的衍射峰强度有所降低。二氧化硅的衍射峰可能有部分来自稻壳。聚丙烯酸酯乳液掺加到稻壳-水泥复合材料中, 没有新的物质生成。

3.4. SEM 分析

图 5(a) 为不做任何处理的扫描电镜图片。复合材料有缝隙存在, 二者结合不是很好。图 5(b) 为加入体积掺量为 0.6 kg/m^3 的 PVA 纤维的扫描电镜照片, PVA 纤维附着在水泥基体中, 起到了一定的增强作

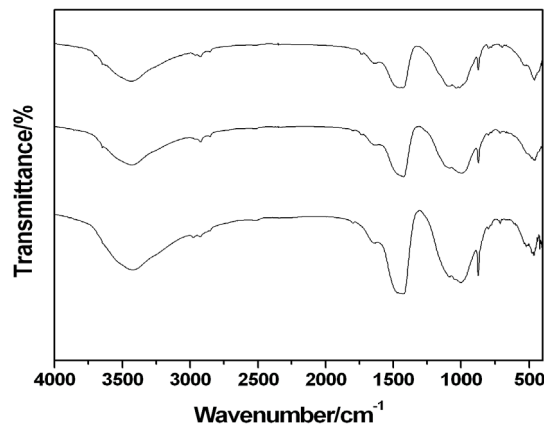


Figure 3. The infrared spectra of rice husk-cement composites

图 3. 稻壳 - 水泥复合材料的红外光谱图

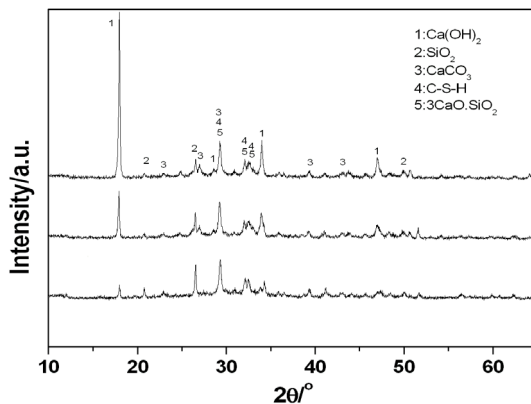


Figure 4. XRD patterns of rice husk-cement composites
图 4. 稻壳 - 水泥复合材料的 XRD 谱图

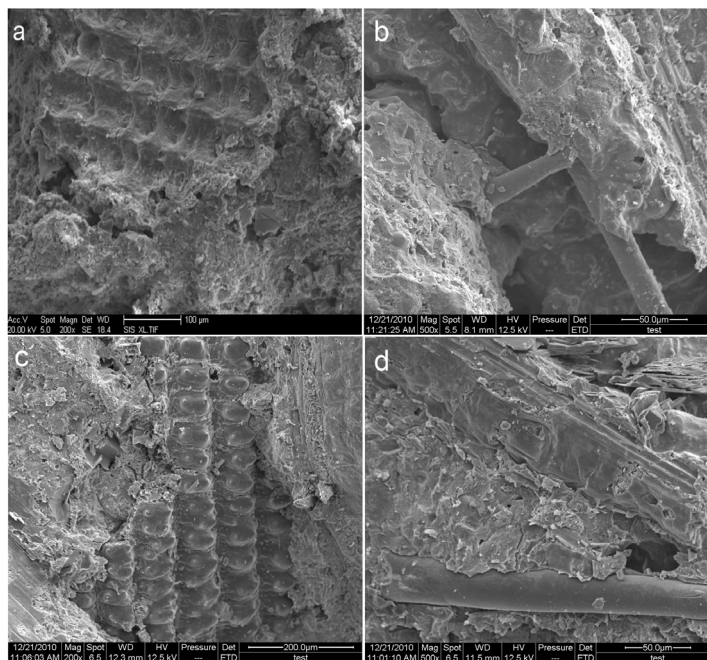


Figure 5. SEM micrographs of rice husk-cement composites
图 5. 稻壳 - 水泥复合材料的扫描电镜照片

用。图 5(c)为稻壳用硅酸钠处理后的图片，可明显观察到稻壳被水泥完全包埋，结合得比较紧密，角质层最外面的蜡质层发生水解，破坏了角质层的堡垒作用，使稻壳表面变得粗糙不平，出现一些沟槽，有利于胶钉作用形成，提高了水泥复合材料性能。图 5(d)为硅酸钠处理后并加入 PVA 纤维的图片，聚丙烯酸酯乳液在水泥基体中形成网状结构，该网状结构有效地控制裂缝，改善了稻壳和水泥的结合状况，复合材料性能得到提高。

4. 结论

聚丙烯酸酯乳液能填充在水泥复合材料的空隙中，并降低其收缩率，能在复合材料中形成网状结构，提高其力学性能。用 5% 硅酸钠溶液处理稻壳后，角质层最外面的蜡质层发生水解，破坏了角质层的堡垒作用，使稻壳表面变得粗糙不平，出现一些沟槽，有利于胶钉作用形成，所以复合材料的力学性能得到

大幅度提高；PVA 纤维具有成团倾向，在水泥基体中分散性不好，没有充分发挥其增强效果。

致 谢

感谢黑龙江省交通运输厅科技项目基金(2012-43)对本文的资助。

参考文献 (References)

- [1] 孙成栋 (2000) 植物纤维水泥复合板. *建筑石膏与凝胶材料*, **6**, 25-27.
- [2] 李国忠, 于衍真, 司志明 (1997) 植物纤维增强水泥基复合材料的性能研究. *硅酸盐通报*, **3**, 42-45.
- [3] 叶颖薇, 冼定国, 冼杏娟 (1998) 竹纤维和椰纤维增强水泥复合材料. *复合材料学报*, **15**, 92-98.
- [4] 刘彦龙, 刘学艳, 唐朝发 (2004) 无机胶粘剂植物纤维建筑复合材料. *东北林业大学学报*, **32**, 107-108.
- [5] 肖力光, 李会生, 张奇志 (2005) 秸秆纤维水泥基复合材料性能的研究. *吉林建筑工程学院学报*, **22**, 1-6.
- [6] 刘一星, 韩景泉, 张显权 (2009) 水泥基麦秸碎料复合材的制备工艺研究. *建筑材料学报*, **12**, 369-374.
- [7] Lin, X., Silsbee, M.R., Roy, D.M., et al. (1994) Approaches to improve the properties of wood fiber reinforced cementitious composites. *Cement and Concrete Research*, **24**, 1558-1566.
- [8] Blankenhorn, P.R., Blankenhorn, B.D., Silsbee, M.R., et al. (2001) Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of wood fiber-cement composites. *Cement and Concrete Research*, **31**, 1049-1055.
- [9] Thiruchitrambalam, M., Athijayamani, S., Athiyamurthy, S., et al. (2010) A review on the fibre-reinforced polymer composites for the development of roselle fibre-reinforced polyester composites. *Journal of Natural Fibers*, **7**, 307-323.
- [10] Akers, S.A.S., Studinka, J.B., Meier, P., et al. (1989) Long term durability of PVA reinforcing fibers in a cement matrix. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, **11**, 79-91.
- [11] 薛妍, 宋传红, 毛翠竹 (2004) 聚丙烯酸甲酯微乳液改性水泥砂浆. *化学建材*, **20**, 58-60.
- [12] Wei, Y.M. and Tomita, B. (2001) Effects of five additive materials on mechanical and dimensional properties of wood cement-bonded boards. *Journal of Wood Science*, **47**, 437-444.