



细菌纤维素增强水泥复合材料的制备及性能

吕淑珍¹, 陈 宁², 裴重华¹, 彭艳华¹, 黄太福¹

(1. 西南科技大学 四川省非金属复合材料与功能材料省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 绵阳师范学院 科技处, 四川 绵阳 621000)

摘要: 对细菌纤维素增强水泥复合材料进行研究, 探讨细菌纤维素含量、长度对水泥基复合材料抗折、抗压强度的影响以及细菌纤维素对水泥凝结时间和水化过程的影响。结果表明: 细菌纤维素的加入能明显改善水泥基复合材料力学性能, 细菌纤维素质量分数为 0.02% 是实验最佳掺量, 材料抗折、抗压强度分别提高了 20% 和 8%; 过长细菌纤维素将导致分散不均, 使浆体结构疏松; 细菌纤维素对水泥浆体 pH 值和凝结时间无明显影响; 细菌纤维素促进水化过程中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 凝胶生成。

关键词: 细菌纤维素; 水泥基复合材料; 力学性能

中图分类号: TB32, TB34, TM15

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)04-0057-04

Preparation and Properties of Bacterial Cellulose Reinforced Cement Composites

Lü Shuzhen¹, Chen Ning², Pei Zhonghua¹,
Peng Yanhua¹, Huang Taifu¹

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Technology Department, Mianyang Normal University, Mianyang 621000, China)

Abstract: The properties of bacterial cellulose reinforced cement composites were investigated. The analysis was focused on the influence of content and length of bacterial cellulose on strength, setting time and hydration of cement composites. The results showed that the flexural strength and compressive strength increased 20% and 8% respectively when the mass fraction of bacterial cellulose was 0.02%. There were less significant impact of bacterial cellulose on pH and setting time, but the bacterial cellulose accelerated the production of $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gel during hydration.

Key words: bacterial cellulose; cement composites; mechanical property

建筑材料的抗拉、抗折强度一直是建筑行业关注的热点, 特别是四川汶川“五一二”地震所引发的严重伤亡, 再次引起了人们对各种建筑质量的思索。减轻

建筑物自重, 增强建筑物抗折强度一直是研究的一个方向。目前, 用钢筋作为增强材料的混凝土极大地改善了混凝土的抗拉、抗折性能, 然而钢筋不耐腐蚀, 又进一步限制了钢筋混凝土的使用。尤其在较为恶劣的环境下, 钢筋锈蚀严重, 失去与混凝土的结合作用, 使结构无法保证预定的设计效果。

近年来, 纤维增强水泥、纤维增强混凝土等复合材料发展很快, 碳纤维、芳纶纤维、陶瓷纤维等已成为混凝土增强材料的主要研究对象, 其中碳纤维混凝土增强材料倍受人们关注^[1-4]。但是国内质量好的聚丙烯基碳纤维产品难以达到理想的试验性能, 如弹性模量、抗拉强度等指标较低^[5]。其次由于碳纤维表面具有疏水性, 在水泥浆体中很难均匀分散^[6]。细菌纤维素作为一种由微生物合成的超微纯纤维素, 不仅具备了碳纤维强度高、模量大等优点, 还具备了碳纤维所没有的高亲水性和黏稠性^[7], 对物体有着极强的缠绕结合能力^[8]。因此本文中采用细菌纤维素作为增强材料添加到水泥中, 改善水泥的抗折、抗压强度, 探讨细菌纤维素含量、长度对水泥基复合材料抗折强度的影响以及细菌纤维素对水泥凝结时间和水化过程的影响。

1 实验

1.1 基本原料

425# 普通硅酸盐水泥, 重庆腾辉地维水泥有限公司生产(水泥组分见表 1)。为研究的需要, 本实验样品中未掺石子和砂。

实验用细菌纤维素为溶胀的细菌纤维素凝胶经多次破碎得到。同时改变破碎时间和次数获得不同长度的纤维素。

1.2 水泥样品制备

制样和测试执行的标准为 GB/T 17671—1999、

表 1 水泥组分及物性

Tab.1 Chemical compositions and physical property of cement

$w/\%$											$\rho /$
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Cr_2O_3	MnO	BaO	$(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
20.2	5.28	3.52	60.96	2.78	4.79	0.58	1.19	0.07	0.08	0.05	2.97

收稿日期: 2011-04-20。

基金项目: 四川省科技厅科研项目, 编号: 08ZQ026-062。

第一作者简介: 吕淑珍(1962-), 女, 副教授, 主要研究方向无机非金属材料。E-mail: lvshuzhen@swust.edu.cn。

GB/T 1346—2001。首先称取一定量细菌纤维素,与实验所需水一起搅拌 30 s, 然后再加入称量好的水泥充分搅拌成浆体,使细菌纤维素均匀分布。将混合物装入模具振实,将表面抹平。在 20 ℃、相对湿度为 99% 的标准养护箱中养护 1 d 后脱模,再置于标准养护箱中养护,按照不同的设计龄期测试其强度等。表 2 为实验配比。

表 2 试样配比
Tab.2 Mix proportions of samples

试样编号	$l/\mu\text{m}$	$w/\%$	
		细菌纤维素	水泥
0		0	100
1	2	0.01	99.99
2	2	0.02	99.98
3	2	0.03	99.97
4	2	0.06	99.94
5	2	0.1	99.9
6	2	0.2	99.8
7	2	0.3	99.7
8	5	0.1	99.9
9	5	0.2	99.8
10	5	0.3	99.7

1.3 测试设备

日本 Hitachi TM1000 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌和分布状况;日本理学 D/max- γ B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试样品物相组成;深圳市新三思材料检测有限公司 CMT5105 型微机控制电子试验机测试样品抗折、抗压强度;成都世纪方舟科技有限公司 PHS-320 型实验室酸度计测试样品 pH 值;维卡仪测试样品凝结时间。

2 结果和讨论

2.1 细菌纤维素含量对抗压、抗折强度的影响

细菌纤维素含量是影响复合材料强度的关键因素,其含量越多,对基体增强作用越强。但细菌纤维素具有很强的持水能力,含量过多,将使水泥浆体稠度变大,反而不利于纤维本身的分散,且易产生大量孔洞,影响强度。图 1 是水与水泥质量比 (简称水灰比) 为 0.35 时不同细菌纤维素含量时水泥基复合材料 3、28 d 抗压、抗折强度曲线的对比图。考察样品编号为 0—7 号。

由图可知:当细菌纤维素质量分数为 0.01% 时,基体强度便明显增加,且随着含量的加大,强度持续增加,0.02% 时达到最大值。超过 0.02% 以后材料强度又迅速下降,尽管加入量达到 0.2% 时有所上升,但均未达到 0.02% 含量时的强度。因此实验中掺入细菌纤维素最佳质量分数为 0.02%,此时材料强度较纯水泥

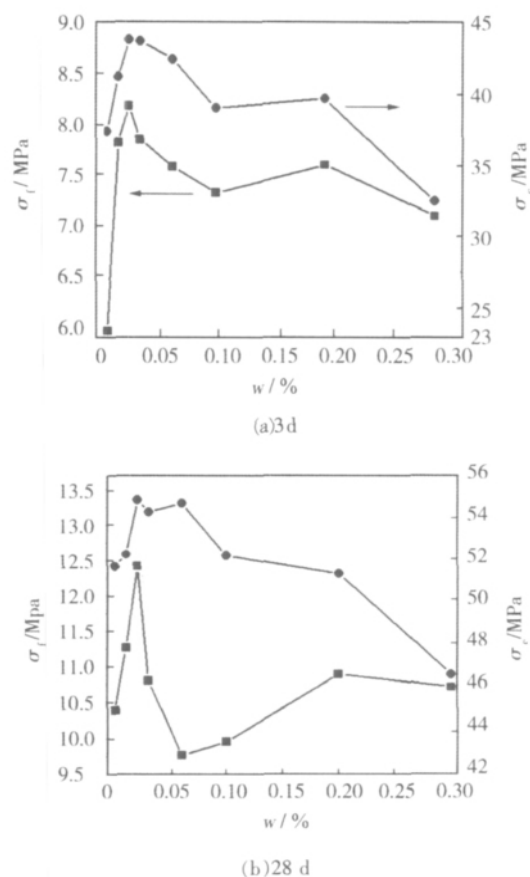


图 1 不同细菌纤维素含量时水泥基材料 3、28 d 抗压、抗折强度

Fig.1 Flexural strength and compressive strength of cement composites with different bacterial cellulose content

浆体相比抗折、抗压强度分别提高了 2、1 MPa,即分别提高了 20%和 8%。此外,纵观实验所考察的范围,除质量分数为 0.3%,其余各点的强度值均好于纯水泥浆体,进一步表明细菌纤维素的加入对水泥材料强度的改善是真实存在的。

图 2 为纯水泥及不同纤维长度的细菌纤维素增强水泥基复合材料水化 28 d 断面的扫描电镜 (SEM) 图像,细菌纤维素的质量分数为 0.02%。图中白色棒状物为细菌纤维素,絮状物为 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}(\text{C-S-H})$ 凝胶。可以看出:空白样品 (如图(a)) 中絮状 C-S-H 凝胶明显少于掺入细菌纤维素 (如图(b)) 的情况,且针状水化产物的发育也较后者缓慢。说明细菌纤维素的加入促进了水化产物的生成,使水化更加充分。众所周知,水泥水化的完整性以及水化产物特别是 C-S-H 凝胶的产率对水泥固化浆体强度有着直接关系,即水化越完全、C-S-H 凝胶越多,材料强度越高。因此初步估计正是由于细菌纤维素的加入提高了 C-S-H 凝胶的产率,使得材料强度高于纯水泥固化浆体。

2.2 细菌纤维素长度对抗压、抗折强度的影响

水泥是多孔体系,而细菌纤维素纤维是由微纤维束相互交织形成的超精细网络结构,因此纤维越长,与水泥接触机会越多,相互之间的作用就越强。但长

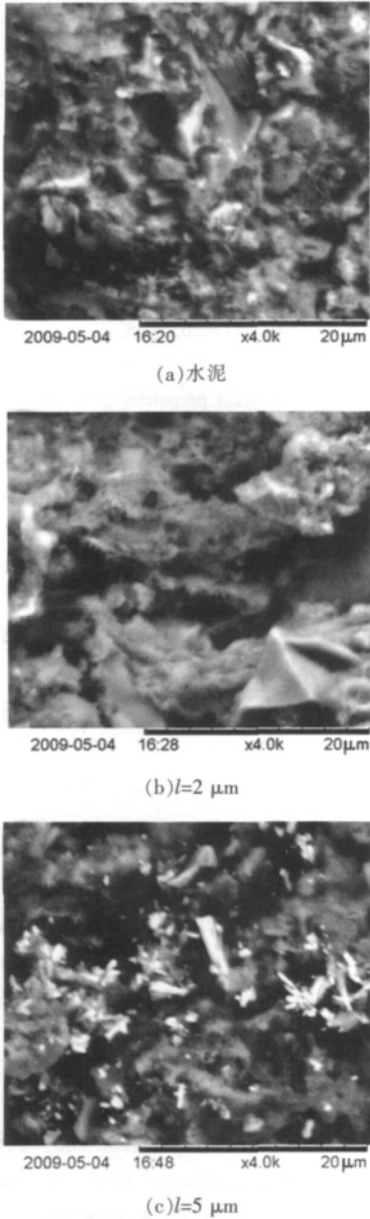


图 2 纯水泥及不同长度的细菌纤维素增强水泥基材水化 28 d 断面的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of cement and cement composites with different length of bacterial cellulose

度过大,纤维间极易缠结成团,分散较为困难,从而影响了复合效果。实验选用两种不同长度细菌纤维素对上述问题进行探讨。

图 3 为 5—10 号掺不同长度细菌纤维素的水泥基复合材料 28 d 抗压、抗折强度。显然,纤维长度 2 μm 细菌纤维素的掺入优于 5 μm 的情况,说明细菌纤维素长度对水泥基复合材料抗折、抗压强度的确有影响,选取合适的细菌纤维素长度对改善水泥材料强度性能很有帮助。对比水化浆体断面 SEM 图像(图 2 (b)、(c)),发现长度为 5 μm 的细菌纤维素在基体中分散极不均匀,与基体结合较差;而长度为 2 μm 细菌纤维素在基体中分散较好,且表面几乎完全被絮状水化产物包裹。另外基体的密实程度也不相同,很明显,

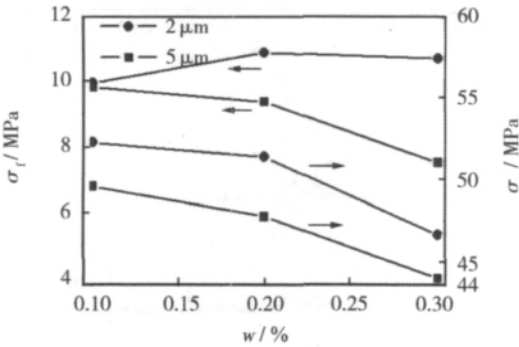


图 3 掺不同长度细菌纤维素的水泥基复合材料 28 d 抗压、抗折强度

Fig.3 Flexural strength and compressive strength of cement composites with different length of bacterial cellulose

掺长度为 5 μm 的细菌纤维素基体更为疏松,长度为 2 μm 的细菌纤维素因较多的絮状水化物填充基体空隙使得浆体密实度和强度较高。

2.3 细菌纤维素对水泥凝结时间的影响

当 pH 为 7.57 的生物质材料细菌纤维素加入到碱性水泥浆体中时,是否会因环境 pH 值的改变而对水泥浆体物理化学性质产生影响是一个值得考察的问题,因此本文中分别测试了细菌纤维素加入前后水泥浆体 pH 值的变化以及水泥凝结时间的变化,结果如表 3 所示。

表 3 水泥浆体 pH 值、凝结时间
Tab.3 pH and setting time of cement pastes

试样编号	pH	初凝 t/min	终凝 t/min
0	13.29	135	313
5	13.14	128	307
6	13.08	109	318

由表可知:加入细菌纤维素前后,水泥浆体 pH 值、凝结时间基本无明显变化,说明细菌纤维素的掺入对水泥 pH 值和凝结时间影响不大。

2.4 物相分析

采用 X 射线衍射分析方法对细菌纤维素增强水泥水化产物进行物相分析,结果如图 4 所示(图中曲线已归一化处理)。可以看出:掺入不同量得细菌纤维素增强水泥水化浆体具有相同的衍射峰,意味着细菌纤维素在水泥浆体中化学性质稳定,未与水泥发生化学反应生成新的物相。但仔细观察发现 C-S-H 的衍射峰强度随着细菌纤维素含量的增加而增大,且明显高于纯水泥浆体,说明细菌纤维素的加入对水泥水化过程确有影响,促使更多 C-S-H 凝胶生成。这与上述 SEM 观察结果一致,再次证明细菌纤维素确能改善水泥水化充分程度,从而提高水泥材料的抗压、抗折性能。

由此可见,细菌纤维素对水泥材料增强机理与碳纤维并不相同,并非依靠纤维材料与水泥之间的结合

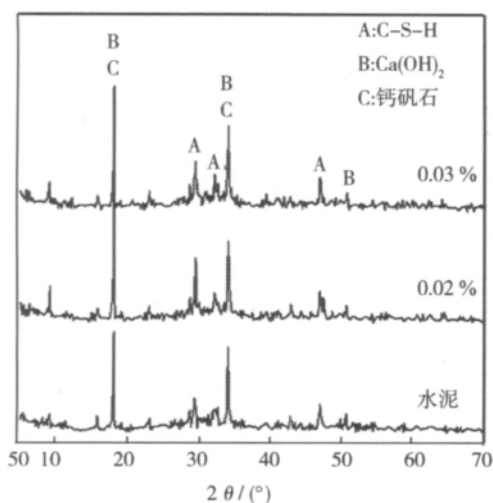


图 4 细菌纤维素增强水泥水化浆体的 X 射线衍射谱图
Fig.4 XRD patterns of bacterial cellulose reinforced cement composites

和摩擦来提高强度,而主要影响水化过程,促使产生更多的 C-S-H 凝胶,从而导致强度的提高。

3 结论

1)在细菌纤维素增强水泥的水化过程中,细菌纤维素能促使更多 C-S-H 凝胶生成;

2)细菌纤维素的质量分数为 0.02%是实验最佳掺量,此时水泥基材的抗折、抗压强度分别提高了 2、1 MPa,即分别提高了 20%和 8%;

3)细菌纤维素长度对水泥基复合材料水化浆体

强度影响明显,长度过大将导致分散不均,从而造成浆体结构疏松,致密度低;

4)细菌纤维素对水泥水化浆体 pH 值和凝结时间无明显影响。

参考文献 (References):

- [1] CAO Jingyao, CHUNG D D L. Carbon fiber reinforced cement mortar improved by using acrylic dispersion as an admixture[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 1 633-1 637
- [2] PARK S J, SEO M K, SHIMA H B, et al. Effect of different cross-section types on mechanical properties of carbon fibers-reinforced cement composites[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A366: 348-355
- [3] 姚武,陈兵,吴科如. 碳纤维水泥基材料的机敏特性研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 49-53
- [4] FU X L, LU W M, CHUNG D D L. Improving the bond strength between carbon fiber and cement by fiber surface treatment and polymer addition to cement mix[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26: 1 007-1 012
- [5] 谭志催,李悦,霍达. 碳纤维水泥基复合材料的应用发展现状[J]. 商品混凝土, 2007(1): 8-10
- [6] 王闯,李克智,李贺军. 短碳纤维在不同分散剂中的分散性[J]. 精细化工, 2007, 24(1): 1-4
- [7] 余冰,周红丽. 细菌纤维素的研究进展[J]. 生物技术通报, 2007(2): 87-89
- [8] SHINYA Hioki, KUNIHICO Watanabe, HIROSHI Ogya, et al. Preparation of disintegrated bacterial cellulose for improved additive retention in paper manufacture:JP, 09025202A2[P]. 1997-01-28

(上接第 44 页)

粉体材料;

2)通过导电硅藻土粉体电阻率测试,得出优化的工艺条件为:溶液温度 40 °C 反应 1 h、pH 为 1、 Sn^{4+} 与 Sb^{3+} 的物质的量比为 8:1、包覆率为 38%、700 °C 煅烧 1 h,所得样品电阻率电低为 $18 \Omega \cdot \text{cm}$;

3)样品 XRD、SEM、TEM、HRTEM 测试分析表明,在硅藻土表面可沉积 Sb-SnO_2 的纳米颗粒,并形成均匀包覆层,包覆层厚度约为 30 nm,为 Sb 掺杂的 SnO_2 金红石型晶体。

参考文献 (References):

- [1] 崔建涛,刘元晖. 硅藻土综合利用现状及发展前景[J]. 中国新技术新产品, 2009, 11(11): 37
- [2] 肖力光,赵壮,于万增. 硅藻土国内外发展现状及展望[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2010, 27(2): 26-30
- [3] KIM D W, KIM D S, KIM Y G, et al. Preparation of hard agglomerates free and weakly agglomerated antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticles by coprecipitation reaction in methanol reaction medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97(2-3): 452-457
- [4] CAO L Q, CHEN L P, CHEN X J, et al. Synthesis of smart core-shell polymer in supercritical carbon dioxide[J]. Polymer, 2006, 47(13):

4 588-4 595

- [5] ATSYMI W, YUKI S, TOSHIKI D, et al. Self-assembly of tin oxide nanoparticles: localized percolating network formation in polymer matrix[J]. Langmuir, 2006, 22(22): 9 260-9 263
- [6] 颜东亮,吴建青,钟焱. 锡掺杂氧化锡包覆氧化硅导电粉的制备与电性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 591-595
- [7] HU Peiwei, YANG Huaming. Controlled coating of antimony-doped tin oxide nanoparticles on kaolinite particles[J]. Applied Clay Science, 2009, 48(3): 368-374
- [8] 杨华明,胡岳华,张慧慧,等. $\text{Sb-SnO}_2/\text{BaSO}_4$ 导电粉末的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7): 776-781
- [9] 高新,杨清翠,李稳宏,等. 云母基浅色导电粉末的制备工艺[J]. 化学工程, 2005, 33(1): 40-43
- [10] 倪月琴,徐德顺,张毅,等. $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 导电粉末及其导电涂层的制备[J]. 化学工业与工程, 2008, 25(3): 194-198
- [11] 秦长勇,罗美芳,古宏晨,等. 制备工艺对 ATO 超细粉体导电性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(3): 261-264
- [12] 姚超,吴凤芹,林西平,等. 浅色导电云母粉研制[J]. 非金属矿, 2003, 26(4): 15-18
- [13] 毛庆珠,张青. 浅色导电粉末的研究[J]. 涂料工业, 1993(1): 8-11
- [14] 张建成,周跃,沈嘉祺. 影响 sol-gel 法制 SnO_2 膜的因素及膜特性[J]. 材料研究学报, 1998, 12(3): 239-241
- [15] 薄占满. 掺 Sb 二氧化锡半导体导电机理的实验探讨[J]. 无机材料学报, 1990, 5(4): 324-329