文章编号：1006－544X(2001)03－0271－05

纤维增强氯氧镁复合材料增强体系改性研究

陈旭东[1]，翁 睿[2]

（1. 桂林工学院材料与化学工程系，广西桂林 541004；2. 武汉工业大学材料科学与工程学院，湖北武汉 430070）

摘 要：选用中碱 B17 玻璃纤维布及天然植物纤维网格织物作为氯氧镁水泥制品的增强材料。利用表面活性剂脲醛树脂胶液、聚醋酸乙烯酯乳液处理玻纤，经耐老化、防潮效果等实验研究表明，氯氧镁水泥的最佳基础配比为 m（MgO）：V（$MgCl_2$）＝1 000 g∶450 mL，ρ（$MgCl_2$）为 1.24 g/mL；稀释 10%（w_B）的脲醛树脂作表面活性剂浸润玻纤，在氯氧镁水泥中掺入防水剂 w（$K_3 \cdot XY_6$）2%～3%，制成的复合材料，玻纤与水泥的浸润角最小，弯曲强度较高（72.23～77.53 MPa），软化系数最高（0.93），强度保留率达 95%。用天然植物纤维网格织物制成的增强氯氧镁复合材料，浸润角较小，软化系数较高（0.71～0.89），强度保留率高（89%～98%）。表面活性剂能使玻璃纤维与氯氧镁水泥有更好的粘接；该活性剂既是防护层，又使起着骨架作用的玻璃纤维不被碱蚀；防水剂的掺入，改变了氯氧镁基体材料的结构组成和晶体形貌，从而延长了制品的耐候性，改善了制品变形翘曲问题。

关键词：纤维增强氯氧镁复合材料；防水剂；粘接；耐水性

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A①

作为无机复合材料的一种——纤维增强氯氧镁复合材料，它的基体材料（氯氧镁水泥）由索瑞尔 1867 年研究开发出来，具有凝结硬化快、强度高、粘接力强、成型方便等优点，但是其耐水性差、返卤、翘曲较严重，无法广泛使用。20 世纪中期国内外学者力图用外加剂来改善水泥的硬化体系性能[1～4]，使该材料从单一的轻型屋面材料发展到复合地板、琉璃瓦、浴缸、风管等众多品种[3,4]。延长其使用寿命的关键问题是提高抗水性能，国内外均有研究成果报道[5～10]，主要是关于添加剂的类型。然而对于添加剂如何改善氯氧镁水泥抗水性机理的解释较少，增强材料方面的研究也不多。本文意在增强材料方面，结合有机高分子聚合物的优越性能和最新开发的防水剂（$K_3 \cdot XY_6$）[10]，重点探索用表面处理剂对玻纤浸润后，通过测试材料的弯曲强度，了解增强材料抗碱蚀的效果；另外在加入防水剂后制品在潮湿环境中使用，其软化系数变化，力学性能保留率等；进一步探讨此种胶凝复合材料的耐老化性改善机理，以提高氯氧镁复合材料的耐侯性。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

脲醛树脂（UF，工业品）；聚醋酸乙烯酯（veova，工业品）；防水剂（$K_3 \cdot XY_6$）；滑石粉；白粉，NaH_2PO_4。拉力试验机（XL－250A 型）；电子扫描显微镜（SEM）；板材裁割机；热空气老化试验箱（LD－65－1 型）。

1.2 基体材料

卤水（水氯镁矿石溶液）；菱苦土（辽宁大石

① 收稿日期：2000－11－02；修订日期：2000－12－25
基金项目：国家重点攻关项目子专题“镁混凝土包装构件改性研究”资助
作者简介：陈旭东（1977－），男，陕西商南人，助教，复合材料专业。

桥市巷口县高庄村生产)。为了有效地使用镁质胶凝材料，需要解决两个问题：一要加速 MgO 的溶解；二要降低体系的过饱和度，有效途径是提高水化产物的溶解度或迅速形成复盐。用氯化镁溶液代替水作 MgO 的调和剂能很好解决上述问题。

1.3 增强材料

由于未处理的玻纤易受基体的碱蚀，于是目前一些生产单位采用绿色增强材料——天然植物纤维。为了作对比实验，本课题选用市场销售的如下两种增强材料：中碱 B17 玻璃纤维布（0.2 mm 厚）、天然抗碱纤维网格织物[11]。

1.4 试样制备

1.4.1 **试样配方** 添入合适的、适量的改性剂，选择有机活性剂对基体和增强材料进行改性，各项参数如表 1 所示。它们的预期作用各不相同：无机添加剂是分散氧化镁，使其生成不溶于水的高强度氯氧镁复盐，并生成不溶性的磷酸盐，以增加潮湿状态下的强度；而有机添加剂则是填充空隙，封闭吸附水的通道；络合物的作用则使材料中的络合物周围产生高聚物的疏水保护层，减少氯离子和水分子的接触，使结晶接触点不易溶解，起到防水防潮的作用，避免强度损失[12]。

1.4.2 **工艺流程** 本实验采用手糊工艺（如图 1）制备 10 组板材，然后用电锯按拉力实验机 XL－250A 型的测试规格裁制成试样条，测其最大弯曲应力 P。按如下公式[13]求得材料的最大弯曲强度：

$$\sigma_{max} = 3Pl/2bh^2$$

式中：σ_{max}—最大弯曲强度，MPa；P—破坏载荷，kN；l—跨距，cm；b—试样宽度，cm；h—试样厚度，cm。

2 结果与讨论

2.1 SEM 解析

复合材料基体材料对增强材料的浸润程度直

表 1 试样配方体系设计

Table 1 The design of sample formula

增强材料	序号	处理剂	稀释比 (m_B: $m_水$)	胶凝时间 /min	浸胶比*	m (MgO)/V ($MgCl_2$) /(g·mL^{-1})	ρ($MgCl_2$) /g·mL^{-1}	改性剂 种类	改性剂 用量 w_B/%
中碱玻璃纤维	K	—	—	—	—	1 000:450	1.24	—	—
	A	脲醛树脂	—	30	11/14	1 000:450	1.22	滑石粉	10
	B	脲醛树脂	9:1	—	11/14	1 000:450	1.24	滑石粉,白粉	10
	C	脲醛树脂	9:1	—	11/14	1 000:450	1.23	$K_3 \cdot XY_6$	2 ~ 3
	D	白乳胶液	3:1	—	11/14	1 000:450	1.20	滑石粉 NaH_2PO_4	10 < 3
抗碱网格织物	E	—	—	—	—	1 000:450	1.20	—	—
	F	—	—	—	—	1 000:450	1.22	—	—
	G	—	—	—	—	1 000:450	1.24	—	—
	H	—	—	—	—	1 000:450	1.26	—	—

* 浸胶比是指树脂胶液质量/玻纤质量

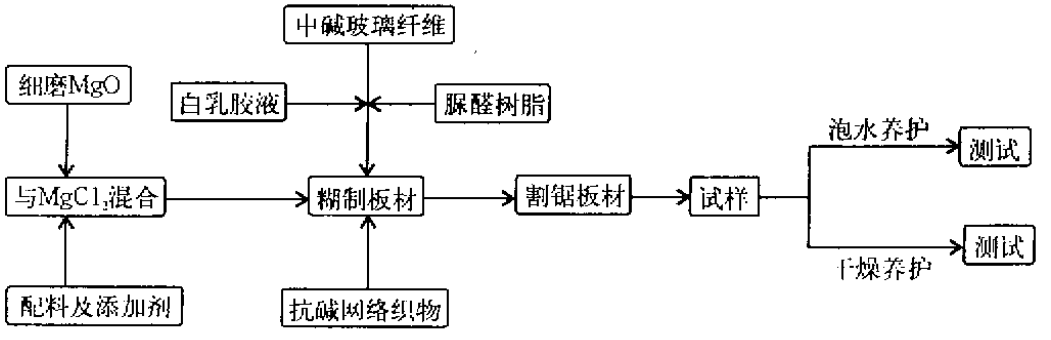

图 1 制样工艺

Fig. 1 Processure

接影响材料的综合性能[14]。然而在氯氧镁复合材料中，氯氧镁水泥对增强材料的碱蚀造成起骨架作用的玻纤失去应力传递能力。其破坏机理[15]如下：

$$-Si-OR + H_2O \rightarrow Si-OH + R^+ + OH^-$$

$$-Si-OR-Si- + OH^- \rightarrow -Si-OH + -Si-O^-$$

$$-Si-O^- + H_2O \rightarrow -Si-OH + OH^-$$

式中：R，R^+分别代表碱金属原子、离子。碱性吸附水不断重复破坏玻纤中的 SiO_2 网络骨架，致使玻纤的强度下降，糊制板材的力学性能随之大幅度的降低。这里用高分子聚合物浸润玻纤，在碱性条件下，它们发生一系列化学反应，如皂化反应，自交联反应，偶联剂的特性作用等，这些化学作用不但能保护玻纤不被碱蚀，同时聚合物向基体空隙渗透，这种渗透作用可以使被粘物表面处于润湿状态，增加玻纤与基体之间的粘接。当然浸润也与被粘材料有关，为了观察不同胶粘剂对玻纤的浸润性。用 SEM（电子扫描电镜）进行拍照，观察到材料间的界面浸润角各不相同（图 2）。

由于浸润角越小，固体与液体粘接越好。用 SEM 观察到（图 2）虽然天然纤维能抗碱蚀，使气硬 50 d 的试样 E，F，G，H 强度高于空白试样 K 的强度（表 2），但天然纤维的浸润角略大于玻纤布的浸润角（图 2a、b）。因此初始强度（气硬 28 d）中，试样 A 的强度高于试样 E，F，G，H 强度（表 2）。另外，表面活性剂的特性作用，改善了材料中界面间的浸润体系，使未经处理的玻纤布与水泥浸润角大于 90°（图 2a），浸润不佳；而处理过的玻纤与水泥的浸润角小于 90°（图 2c－e），浸润良好。可见用树脂胶液明显改变了固液体系的浸润，增大了纤维与水泥之间的接触面积，减小了氯氧镁基体与玻纤增强体之间的界面张力，致使试样 A，B，C，D 的强度高于试样 K 的强度；其中，试样 C（图 2e）不但用 UF 胶液处理了玻纤，还用防水剂 $K_3 \cdot XY_6$ 改善了基体的固化体系，因此在本实验中试样 C 的综合效果较理想（表 2）。

2.2　增强材料抗老化分析

2.2.1　抗碱天然纤维网格织物　试样 E，F，G，H 都是用抗碱天然纤维网格织物糊制成。这 4 组试样基体相同，但 $MgCl_2$ 的密度不同，只有试样 G 效果较理想。即 $MgCl_2$ 的最佳密度为 1.24 $g \cdot mL^{-1}$；另外，从实验结果中还可以看出，抗碱纤维网格织

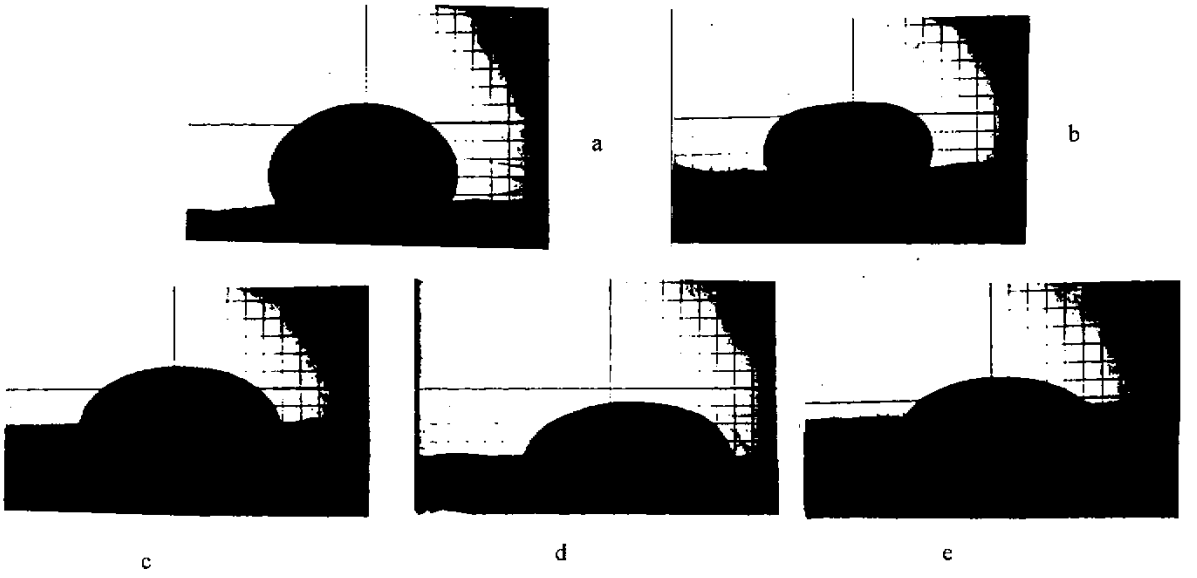

图 2　增强材料与水泥的浸润角 SEM 照片

Fig. 2　The SEM of reinforced material with cement

a—K 号样（玻纤未处理）；b—G 号样（天然植物纤维网格织物）；c—D 号样；d—B 号样；e—C 号样

表 2 不同改性剂处理玻纤与天然纤维的耐老化效果比较

Table 2 The comparison of the aging resisting effects on glass fibers different modifiers and the natural fibre

序号	弯曲强度/MPa			软化系数	强度保留率
	气硬 28 d	气硬 50 d	浸水 21 d	浸水 21 d	气硬 50 d
K	49.28	31.45	20.70	0.42	0.64
A	84.78	80.48	53.67	0.63	0.95
B	77.09	73.98	63.98	0.83	0.96
C	77.53	73.41	72.23	0.93	0.95
D	66.57	60.32	52.14	0.38	0.91
E	42.85	38.18	32.50	0.75	0.89
F	41.71	40.62	30.70	0.74	0.97
G	43.25	42.56	38.63	0.89	0.98
H	41.84	40.51	29.84	0.71	0.97

物的强度保留率普遍比中碱玻纤（除外加防水剂）的强度保留率要高（表 2）。并且它们的软化系数高达 0.71 ~ 0.89. 说明抗碱天然纤维也能在一定程度上改善氯氧镁复合材料中的骨架（增强材料）受碱蚀的弱点。

2.2.2 中碱玻璃纤维布 从表 2 中看出试样 A，B，C，D 的强度都明显高于空白试样 K，说明其增强材料经过树脂胶液处理后效果好，强度为 52.14 ~ 84.78 MPa，而空白试样强度最高仅为 49.28 MPa。

由于所用处理剂不同，得出试验结果也不同。试样 A，B 和 C 是用脲醛树脂胶液处理玻纤，而试样 D 是用白乳胶液（聚醋酸乙烯脂）处理玻纤。从表中看出不同时期的试样 A，B，C 强度都高于试样 D 的强度，因此脲醛处理玻纤的效果较理想。这是因为在合成脲醛[16]反应中，尿素与甲醛首先生成含羟基有弱酸性的羟甲醛，反应式：$NH_2—CO—NH_2 + HCHO \rightarrow NH_2—CO—NH—CH_2OH$，而羟甲醛中的弱酸性很好地中和了基体内弱碱性，这样就降低了基体对玻纤碱性腐蚀程度。另外脲醛是热固性树脂，经过浸润的中碱玻纤被固化的胶液包覆后不易被基体碱蚀，同时也堵塞了大量的毛细输水通道，故其强度较高。而处理剂白乳胶浸润玻纤的效果不尽人意。

在本试验中也探索采用不同工艺对材料性能的影响。试样制备过程中，试样 A 是直接用工业用浓度的脲醛进行糊制；试样 B 是对脲醛进行稀释，结果试样 B 的技术参数较 A 令人满意。同时，玻纤被浸润后，试样 A 中浸胶的玻纤胶凝 30 min 后再糊制，而试样 B 是浸胶后立即糊制，浸胶的玻纤胶凝一段时间后，热固性树脂胶液在室温（夏季）30℃以上固化较快，让其固化后再糊制，明显影响玻纤、胶液与基体的粘接，从而强度下降，防水、防潮性能也大幅度降低。试样 B 的软化系数高达 0.83，而试样 A 的软化系数仅为 0.63，因此对玻纤处理用的工业脲醛最好经过一定程度的稀释，玻纤在浸胶后立即糊制，这样树脂就起双重作用：一是固化后包覆玻纤不易被碱蚀；二是液态下的树脂胶液有利于封闭、填充氯氧镁基体内部的输水通道，提高材料的耐候性。

2.3 防潮效果分析

由表 2 看出，试样 C 防老化的综合效果较好。这组试样用脲醛处理玻纤的同时，又在基体中加了防水剂（$K_3 \cdot XY_6$）。它们起双重作用，使材料的防水防潮效果尤为突出。其浸水 21 d 软化系数由空白试样的 0.42 提高到 0.93；汽硬 50 d 后强度保留率为 95%。在保留原基体水化相 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$，即 5·1·8 相，同时又新生成 $MgCO_3$ 化合物和 $K_2Mg(X \cdot Y_6) \cdot 7H_2O$ 络合物，可以认为它们是提高氯氧镁复合材料耐水性的主要原因。它以块状形式存在，改变了氯氧镁基体材料的结构组成和晶体形貌，与 5·1·8 相紧密胶结，从而使原棒状晶体结构保持稳定；同时基体中的结晶接触点的数目也相对稳定，因而强度损失减少，基本上解决了氯氧镁复合材料的防潮性问题。

2.4 经济效益评估

虽然同样密度的增强材料天然抗碱纤维网格织物的强度比玻纤强度要高，但是抗碱网格织物的价格是同样密度玻纤的 1.5 ~ 2 倍，然而经过树脂胶液处理的中碱玻纤比抗碱网格织物的效果更胜一筹。脲醛树脂胶液仅 840 元/t，而浸胶比：玻纤/胶液 = 14/11，也就是说中碱玻纤加上树脂胶液的总成本远没有抗碱网格织物的高。

3 结 论

（1）氯氧镁水泥的最佳基础配比：$m(MgO)/V(MgCl_2)$ = 1 000 g/450 mL；$MgCl_2$ 密度为 1.24 $g \cdot mL^{-1}$。

（2）掺入防水剂可以提高复合材料的防水防潮性。尤其是掺入 $w(K_3 \cdot XY_6)$ 2% ~ 3%后，改变了氯氧镁基体材料的结构组成和晶体形貌，耐水性得到很大改善。

(3) 利用有机聚合高分子化合物能使玻纤与氯氧镁水泥紧密结合。表面活性剂提高了水泥浸渍玻纤的能力，增强了两者之间的粘接；另外液态下的脲醛树脂胶液（UF 胶液）又很好地封闭、填充了 5·1·8 结晶相的毛细孔，阻碍了连孔成网，减少了入水通道，从而使其软化系数由 42% 提高到 93%。白乳胶液处理效果不理想。

(4) 天然植物纤维网格织物利于环保，耐老化性好；中碱玻纤在不同时期强度比前者要高，这就决定两者应用范围的差异。

参考文献：

[1] 翁端，马燕合. 环境材料发展与展望——第三届国际环境材料大会综述 [J]. 材料导报，1998，12 (1)：1 ~ 4.

[2] 刘江龙，丁培道，左铁镛. 环境协调材料的现状与发展 [J]. 材料导报，1995，9 (3)：6 ~ 11.

[3] 国家建材局技术情报标准研究所. JC 473 - 92 玻璃纤维增强水泥和混凝土 [S]. 1983. 11.

[4] 王　金，张　良. 纤维水镁石在增强水泥制品中的应用 [J]. 混凝土与水泥制品，2000，(1)：42 ~ 43.

[5] Matkovicetal B. 改良的镁氧水泥 [A] . 第六届国际水泥化学会议论文集（第二卷）[C]. 1972. 198.

[6] 贺克强. 菱镁材料添加剂 [J]. 化学建材，1996，(3)：19 ~ 20.

[7] 胡海临. 氯氧镁水泥抗水性的近期研究 [J]. 硅酸盐通报，1989，(1)：34 ~ 38.

[8] 唐尔焯，崔可浩. 氯氧镁水泥浆体水化相及其对强度指标影响初探 [J]. 武汉工业大学学报，1988，(1)：26 ~ 27.

[9] 马　振，吴书鸿 . 一种脲醛胶粘剂的设计 [J]. 木材加工业，1990，4 (2)：7 ~ 12.

[10] 翁　睿，刘　宁，刘雄亚. 玻纤增强氯氧镁复合材料 [J]. 复合材料学报，1998，15 (4)：28 ~ 32.

[11] 邹维前，刘方龙. 植物纤维复合材料原理与特性 [J]. 复合材料学报，1987，4 (1)：87 ~ 91.

[12] 周祖福. 复合材料学 [M]. 武汉：武汉工业大学出版社，1997.60.

[13] 欧阳国恩，欧国荣. 复合材料测试技术 [M]. 武汉：武汉工业大学出版社，1993.114 ~ 116.

[14] 王佩玲. 添加剂改善氯氧镁水泥抗水性机理的初步探讨 [J]. 上海硅酸盐 ，1990，(1)：31 ~ 33.

[15] 闻荻江. 复合材料原理 [M]. 武汉：武汉工业大学出版社，1992.19 ~ 37.

[16] 赵玉庭，姚希曾. 复合材料聚合物基体 [M]. 武汉：武汉工业大学出版社，1992.144 ~ 153.

The study of changing property of glass fiber reinforced magnesium oxychloride composite material

CHEN Xu-dong，WENG Rui

(*Department of Material and Chemical Engineering*，*Guilin Institute of Technology*，*Guilin* 541004，*China*)

Abstract：By choosing the natural woven fabric and the B17 glass fiber drapery as reinforced materials of the fiber reinforced magnesium oxychloride composite material，Surfactants (veova and UF) was used to retreat the glass fiber. After modification，with the help of SEM and strain-experiment，the results were analyzed in aging and water-resistance. The study showed that the best base design of magnesium oxychloride cement is m (Mgo)：V ($MgCl_2$) = 1 000 g:450 mL；the density of magoxide is 1.24 g·mL^{-1}. As the surface active agents，thinning 10% (w_B) UF can intensively bone glass fiber and cement. The samples of composite material were made of magnesium oxychloride cement which was put into the reagent of water-proof Web (K_3·XY_6) 2% ~ 3%. The angle of impregnant is small between glass fiber and cement，the tenacity of deformation is higher (72.23 ~ 77.53 MPa)，the rate of softening is biggest (0.93)，the reserve rate of tenacity reaches 95%. The nutural woven fabric was reinforced magnesium oxychloride composite material. The actives act not only as protection but also antalkaline. The water-proof changes structure and crystalloid appearance of base materials，prolonging the age of composite material，modifying deformation of material.

Key words：glass fiber；natural woven fabric；surfactant；water-proof