

天然纤维增强的地质聚合物和水泥基复合材料：综述

玛法-莫拉诺-博卡奇尼，埃厄鲁利亚-阿德弗斯-雷达，朱迪思-卡马戈

所属单位：德国材料科学与工程系

摘要：在建筑和工业应用中使用生态材料有助于将新技术的环境影响降到最低。在这种情况下，水泥和地质聚合物部门正在考虑将天然纤维作为开发复合材料的可持续加固材料。天然纤维是可再生的、可生物降解的、无毒的，而且与合成纤维相比，它们表现出有吸引力的机械性能。然而，它们的亲水特性使它们容易吸收大量的水分，从而使它们与基体的润湿性差，削弱了纤维-基体界面。因此，天然纤维的改性和功能化策略，以定制界面特性，并改善水泥和地质聚合物基复合材料的耐久性和机械行为，变得非常重要。本文回顾了对天然纤维进行的物理、化学和生物预处理，其结果以及对水泥和地质聚合物复合材料的纤维-基质界面的影响。此外，本文还讨论了用于此类复合材料的天然纤维的降解机制。本综述最后提出了结论和建议，以便进行进一步的深入研究。

关键词：地质聚合物；纤维；复合材料；相间；表面处理

A Review on Natural Fiber-Reinforced Geopolymer and Cement-Based Composites

Marfa Molano Boccaccini, Eyerusalem Adefrs Redda, Judith Camargo

Affiliation: Department of Materials Science and Engineering, Germany

Abstract: The use of ecological materials for building and industrial applications contributes to minimizing the environmental impact of new technologies. In this context, the cement and geopolymer sectors are considering natural fibers as sustainable reinforcement for developing composites. Natural fibers are renewable, biodegradable, and non-toxic, and they exhibit attractive mechanical properties in comparison with their synthetic fiber counterparts. However, their hydrophilic character makes them vulnerable to high volumes of moisture absorption, thus conferring poor wetting with the matrix and weakening the fiber-matrix interface. Therefore, modification and functionalization strategies for natural fibers to tailor interface properties and to improve the durability and mechanical behavior of cement and geopolymer-based composites become highly important. This paper presents a review of the physical, chemical and biological pre-treatments that have been performed on natural fibers, their results and effects on the fiber-matrix interface of cement and geopolymer composites. In addition, the degradation mechanisms of natural fibers used in such composites are discussed. This review finalizes with concluding remarks and recommendations to be addressed through further in-depth studies in the field.

Keywords: Geopolymers; fibers; composites; interphases; surface treatments

引言：

混凝土是世界上生产和使用最多的建筑材料。它既便宜又坚固，但也有环境方面的缺点。水泥生产行业对二氧化碳的排放有明显的贡献。水泥生产需要高温，大约1400摄氏度，随之而来的是高能量的分散和排放。在石灰石煅烧和化石燃料燃烧过程中，每生产一吨水泥所释放的二氧化碳量约为1吨。因此，有必要找到一种生态友好的混凝土替代品，以减少温室气体排放。对节能

建筑和工业材料的需求刺激了包含天然纤维和更环保的基质的复合材料的发展。许多文献已经报道了使用天然纤维带来的重大好处，包括生物降解性、可再生性、低密度、相对较高的比强度特性、减少工具磨损（对加工设备的磨损较小）和低成本。另一方面，地质聚合物正获得越来越多的关注，因为它们可以在低温下生产，并由工业废料制成，如粉煤灰（火力发电站的副产品）和无机铝硅酸盐材料，如偏高岭土（煅烧的高岭土）。

地质聚合物是一类相对较新的建筑材料。地质聚合物不需要硅酸钙水凝胶,而是利用二氧化硅和氧化铝前体的缩聚作用来达到卓越的强度水平。地质聚合物材料通常是用硅酸铝原料和主要由钠或钾的碱性物质和水玻璃组成的活化液合成的。地质聚合物的创新之处在于可以在室温下硬化,不需要高的处理温度,从而减少了二氧化碳的排放,代表了水泥的一种生态友好的创新替代品。这项技术在不同的应用领域受到越来越多的关注,如耐火过滤器、用于热和声隔离的轻质板、低成本陶瓷和防火结构。

在这种情况下,天然纤维已被提议作为其他(合成)加固元素的一种具有环境吸引力的替代物来开发地质聚合物复合材料。在这方面,文献报道了用未经处理的棉花、剑麻和椰壳纤维加固的粉煤灰地质聚合物的压缩强度有所提高。Kriven等人也报道了与未经处理的复合材料相比,用碱处理的竹纤维和碱处理的黄麻织品增强的偏高岭土地质聚合物的拉伸和弯曲强度有所提高。此外,观察到的这些纤维在地质聚合物基体上的印记表明,处理后的界面粘合力得到了增强。此外,研究人员有动力开发替代方法,通过用天然纤维加固水泥复合材料来减少其生产中的碳足迹。然而,天然纤维用于水泥和土工合成物的主要缺点是木质素-海藻素化合物中的极化羟基含量高,导致其抗吸湿性差、尺寸稳定性低(收缩和膨胀)、耐火能力低。因此,一些研究集中于评估通过对纤维进行有针对性的表面改性来提高天然纤维的性能和与水泥基和地质聚合物基体的兼容性的策略。鉴于纤维处理对复合材料技术成功的重要性,所提出的方法和不同的结果促使我们准备本评论文章。因此,本文并不打算对迄今为止开发的所有天然纤维增强水泥基或地质聚合物复合材料进行全面审查。本文只是回顾了天然纤维的预处理对水泥和地质聚合物基复合材料界面的影响。

植物纤维与水泥和地质聚合物基质之间的界面附着力

一、影响界面附着力的一般因素

在以波特兰水泥为基础的基质中,植物纤维通常会受到三种不同作用的影响,对其与基质的粘附力产生负面影响。

(i) 由于纤维的水膨胀过程,纤维/基体界面的脱粘。

(ii) 逐步的碱水解,从纤维的无定形区(半纤维素和木质素)的降解开始,最后是结晶的纤维素微纤维的脱纤。

(iii) 由于水泥水化产物(主要是氢氧化钙)沉积在纤维表面和腔体中,导致纤维矿化。

关于土工合成物,天然纤维降解的机制及其对老化土工合成物性能的影响仍未得到广泛研究。只有少数研究人员解决了这个问题。Ye等人最近进行的一项研究认为,纤维中较高的纤维素含量会导致偏高岭土基复合材料的结构更加密集和延展性破坏。然而,较高浓度的半纤维素和木质素不仅降低了抗压和抗折强度,而且还增加了基体的孔隙率。用20%的纯半纤维素增强的地质聚合物的FTIR光谱显示,在1610 cm^{-1} 左右出现了一个与羧酸阴离子(COO^-)有关的新峰。他们把这个峰与土工合成物的不良性能联系起来,因为半纤维素的碱性降解产生的羧酸降低了土工合成物的程度,减少了土工合成过程所需的碱性环境。在另一项研究中,Alshaaer等人在环境条件下对用未改性的马弗纤维增强的偏高岭土地质聚合物进行了20个月的老化研究。他们发现,老化后的抗折强度增加了近12%,因此,元高岭地质聚合物合成的高碱性条件并没有使丝瓜纤维降解。

二、植物纤维水分对复合材料的影响

植物纤维固有的极性-亲水特性是其成功用于加固水泥和地质聚合物基体的主要限制之一。植物纤维对水分的敏感性可以用细胞壁中OH基团的可及性来解释。纤维素、半纤维素和木质素在其表面含有不同数量的羟基,例如,半纤维素(基本无定形)拥有最高含量的羟基,可与吸附的水分子相互作用,其次是木质素,它完全无定形,但其特点是羟基的浓度较低。在纤维素的情况下,位于结晶部分(主要在微纤维的核心)的OH基团被认为是不可访问的,它们不参与与吸附的水分子的氢键。然而,存在于无定形纤维素区的OH基团,一般位于微纤维的表面,可以与吸附的水发生作用。因此,包含在细胞壁无定形区域的OH基团负责植物纤维的吸湿和尺寸不稳定。然而,一些研究表明,由膨胀引起的植物纤维的尺寸膨胀在纤维的横截面上更占优势(40-60%),而其纵向膨胀约为2-3%。一些调查集中在水分对用植物纤维加固的水泥复合材料的影响上。当植物纤维的膨胀和收缩在界面区域引起应力时,就会发生降解过程,导致纤维周围的基体出现微裂现象。据报道,吸收到植物纤维亲水基团上的水分子形成大量的氢键,在纤维和基体之间形成物理屏障,导致界面附着力减弱和纤维脱胶。一般来说,纤维含水量的增加会导致弹性模量和强度的降低,并伴随着最终复合材料中大的空隙的形成和主要的纤维拉脱失效模式。

三、植物纤维的碱性降解

植物纤维的无定形成分在暴露于碱性环境中时会发生不同程度的降解。Wei等人将水泥基质中植物纤维的碱性降解总结为四个步骤：(i)木质素的降解和部分半纤维素的降解；(ii)半纤维素的完全降解，导致纤维壁的完整性和稳定性丧失；(iii)纤维素微纤维的剥离；以及(iv)纤维素微纤维的失效，因此导致植物纤维的完全降解。在这方面，一些研究报告称，由于纤维素纤维链的半纤维素和无定形区域的分解，碱性水解会影响纤维-基体界面区的完整性丧失，从而损害植物纤维增强水泥复合材料的机械性能和耐久性。此外，当碱性侵蚀进行时，水化水泥产品如C-S-H和氢氧化钙渗透到纤维的细胞壁。值得注意的是，Singh等人检测到在氢氧化钙溶液中碱性侵蚀的程度比在氢氧化钠环境中更严重，即使考虑到后者表现出更高的pH值。这表明钙离子的存在导致了由于矿化过程的额外降解。另一项值得注意的调查研究了将硅灰和低钙粉煤灰作为波特兰水泥的部分替代物来制备用植物纤维加固的复合材料。该研究的目的是评估由于添加补充性胶凝材料而对基体碱度的影响。他们观察到加入硅灰的基体的碱度降低，与加入低钙粉煤灰所显示的有限的碱度降低形成对比。此外，Wei等人指出，加入偏高岭土可以在一定程度上阻止水泥复合材料中植物纤维的矿化和碱水解。

对水泥和地质聚合物复合材料中改性天然纤维-基质界面的研究

多年来，人们提出并开发了不同的方法来评估复合材料中纤维-基质界面的特性。在本节中，将简要介绍几种常用的技术，这些技术有助于获得关于改性纤维的物理和化学特性以及基于界面特性的复合材料的机械行为的知识。

扫描电子显微镜(SEM)提供了与复合材料中界面结合有关的定性分析。在这方面，SEM技术一般用于表征天然纤维的表面形态；断裂机制，如纤维拔出、脱粘和失效表面的纤维断裂；以及纤维-基体界面的微结构。根据接受预处理的纤维的微结构的改变，与基体的粘附力可能会降低。观察主要是基于检测光滑或粗糙的表面、纤维的退化以及材料从基体沉积到纤维上。人们普遍认为，粗糙的表面会增加锚定点的数量，从而提供更好的与基体的机械连锁。与天然纤维降解有关，一些关于水泥复合材料的调查报告显示，天然纤维通过碱性侵蚀而降解，特别是在富含钙离子的水泥基体中。此外，在水泥复合材料中，氢氧化钙沉积在天然纤维的表面并进入其腔体，导致纤维矿化、脆化和复合材料延展性的丧失。

关于界面区，纤维周围的基体的微观结构是另一个重要的关注点。当界面区形成密集的微观结构时，可能会发生纤维断裂机制，而“更开放”的微观结构可能会诱发纤维拔出而失效。此外，纤维周围的界面空隙被认为是一种尺寸不稳定，导致与基体的结合力降低。关于天然纤维的热、化学和生物处理对纤维-水泥基质界面的影响，一些研究已经收集了定性的证据。在热处理的问题上，已经观察到角化增加的包装伴随着纤维腔体的减少，从而降低了纤维的吸水能力，增强了尺寸稳定性。此外，Ballesteros等人发现，角化阻止了水泥水化产物在纸浆处理的纤维腔内的渗透。相反，Ferreira等人发现，对咖喱和黄麻纤维进行角化处理会造成分层，并降低纤维与基体的结合。

就天然纤维的热处理而言，Wei等人指出，将剑麻纤维在通风炉中加热到150℃ 8小时，阻止了矿化过程，其中没有发现氢氧化钙在纤维腔内沉积或空隙的迹象。他们从XRD中得出的分析认为，热处理会导致更高的结晶度，从而防止石化过程。另一方面，热处理可能导致纤维表面粗糙度增加，这归因于杂质的去除，导致更好的机械互锁。

谈到化学处理，也有人指出，诸如硅烷组和NaOH溶液等化学制剂往往会使植物纤维表面粗糙化。前一种处理方法被证明在干燥和纤维壁微纤维的裂解过程中引起纤维表面的条纹，而后一种处理方法通过去除非纤维素多糖而发挥作用。此外，当化学制剂与天然纤维基团以及水泥水化产物发生反应时，纤维-水泥基质界面的致密化机制就会发生。例如，用润湿剂(2-乙基己醇)处理椰壳纤维可能会有效地改善纤维-基质的粘合强度，这是由于化学改性的椰壳纤维与水泥产品反应，在处理过的纤维上形成了一个蝉状的胶结层。

此外，Ferreira等人观察到碱性处理的剑麻纤维的粗糙度明显增加，导致更高的摩擦拉力，从而引起纤维的脱纤。他们还剑麻纤维进行了混合预处理(角化+苯乙烯-丁二烯聚合物涂层)，在拉力测试中观察到纤维表面的一些纤维化和剥落效应。这些发现证实了改性纤维增强水泥复合材料比未改性的复合材料性能更高。该小组将增强的界面结合归因于聚合物涂层提供的化学锚定和角化过程提供的纤维结构的紧密包装之间的协同组合。然而，应根据纤维和基体的化学性质仔细选择偶联剂，因为一些研究强调在某些化学处理的情况下，复合材料的性能较低。例如，Tonoli等人指出，用硅烷剂(氨丙基三乙氧基硅烷)处理的桉树纸浆纤维在水泥基复合材料的老化周期中呈现出加速矿化和更高的脆性。关于用菌

种对天然纤维进行生物处理, Kazemi等人观察到, 沉积在甘蔗渣纸浆纤维表面的纤维素增加了其粗糙度, 并阻止了水泥水化产物渗透到腔体中, 导致了强大的界面和增强的耐久性。

与天然纤维的碱性处理对土工合成物的影响有关的报告有矛盾的结果。一方面, Janne等人揭示了用碱性处理的麻蕉纤维增强的粉煤灰地质聚合物显示了纤维-基体界面的改善, 而Sankar等人检测到用碱性处理的菲克和黄麻纤维增强的偏高岭地质聚合物的界面有缺口。他们还指出了一个主要的拉出纤维机制, 裂缝通过基体的传播在处理过的纤维周围发生偏转, 从而证实了弱界面的存在。相应地, Ribeiro等人对用水洗竹纤维和碱处理竹纤维加固的偏高岭土基聚合物进行了比较研究。SEM显微照片显示, 复合材料的断裂面上有被拉出的水洗竹纤维的印记, 从而证实了与用碱处理的竹纤维增强的地质聚合物复合材料相比, 其机械性能更高。

相反, 化学处理, 如用甲醛等化学剂浸渍羊毛纤维, 导致在偏高岭土聚合物复合材料中具有良好的纤维界面性能。这一点得到了被拉出处理的纤维的纤维印记的支持。此外, Malenab等人发现, 在废弃的麻蕉上进行 $Al_2(SO_4)_3$ 涂层处理可以增强与粉煤灰地质聚合物基体的界面结合。有人认为, 在废旧麻蕉纤维上观察到的 $Al(OH)_3$ 表面沉积物可能提供了与基体的额外锚定点。也有研究表明, 以前在未处理的增强复合材料中观察到的界面间隙在废麻纤维上的 $Al_2(SO_4)_3$ 涂层处理后得到了改善。

结论

能够改善上述纤维的机械和物理性能的预处理方法主要包括化学制剂, 如氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钙($Ca(OH)_2$)、硫酸铝($Al_2(SO_4)_3$)、硅烷组、2-乙基己醇、丁苯橡胶、异氰酸酯、甲醛和醋酸纤维素生物聚合物。角化、水热和热处理被讨论为用于改性天然纤维的常用方法。纤维预处理的组合, 如在聚合物涂层之前的角化, 显示了对水泥复合材料的协同效应。

总的来说, 用这些改性的天然纤维加固的地质聚合物和水泥复合材料表现出了良好的结构性能, 如界面强度、热稳定性和增加的机械性能。在这种情况下, 主要对抗压强度、抗弯强度和劈裂拉伸强度进行了研究, 令人惊讶的是, 对复合材料断裂韧性的测量关注较少。此外, 纤维的表面改性倾向于减少吸水能力和固化时间。此外, 改性纤维呈现出与纤维断裂、纤维拉出以及与水泥石和地质聚合物基体脱粘有关的失效机制。

分析这些文献, 显然应该更多地关注天然纤维在地

质聚合物基体中的降解机制, 因为据推测, 水泥文献中提到的植物纤维的典型矿化过程在地质聚合物复合材料中还没有报道。这可能是意料之中的, 因为矿化通常是由水化产物的沉积引起的, 可能是氢氧化钙, 而地质聚合物基质主要由铝硅酸盐材料组成。事实上, 如果从纤维中释放出高浓度的多糖化合物, 水泥基质的水化可以被天然纤维的存在所延缓。此外, 未来需要对纤维增强的地质聚合物在室内特别是室外应用的耐久性进行研究, 以便从目前基于合成纤维的复合材料转向基于天然纤维作为增强剂的替代方法。

参考文献:

- [1]Biagiotti, J.; Puglia, D.; Kenny, J.M. A review on natural fiber-based composites—part I: Structure, processing and properties of vegetable fibers. *J. Nat. Fibers* 2004, 1, 37 - 68.
- [2]Tonolo, N.; Boccaccini, A.R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. *Ceram. Int.* 2017, 43, 14545 - 14551.
- [3]Davidovits, J. Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005. *Geopolym. Inst.* 2005, 1, 9 - 15.
- [4]Korniejenko, K.; Frączek, E.; Pytlak, E.; Adamski, M. Mechanical Properties of Geopolymer Composites Reinforced with Natural Fibers. *Procedia Eng.* 2016, 151, 388 - 393.
- [5]Alomayri, T.; Low, I. Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites. *J. Asian Ceram. Soc.* 2013, 1, 30 - 34.
- [6]Sá Ribeiro, R.A.; Sá Ribeiro, M.G.; Sankar, K.; Kriven, W.M. Geopolymer-bamboo composite—A novel sustainable construction material. *Constr. Build. Mater.* 2016, 123, 501 - 507.
- [7]Agopyan, V.; Savastano, H.; John, V.M.; Cincotto, M.A. Developments on vegetable fiber-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. *Cem. Concr. Compos.* 2005, 27, 527 - 536.
- [8]Santos, S.F.; Tonoli, G.H.D.; Mejia, J.E.B.; Fiorelli, J.; Savastano, H., Jr. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. *Materiales de Construcción* 2015, 65, 41.
- [9]Kalia, S.; Kaith, B.; Kaur, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polym. Eng. Sci.* 2009, 49, 1253 - 1272.