

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2021172

地质聚合物木材胶黏剂研究进展

郑宇航¹, 宋子凡¹, 杨旋¹, 陈燕丹¹, 唐丽荣^{1,2}, 吕建华¹, 黄彪¹

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福建福州 350002; 2. 福建农林大学金山学院, 福建福州 350002)



摘要: 地质聚合物胶黏剂是一种新型环保无机聚合胶凝材料, 其特殊的三维网状结构使其具有卓越的力学性能, 但因脆性大、韧性差, 与木材相容性差, 地质聚合物作为木材胶黏剂的研究较少。阐述地质聚合物作为木材胶黏剂的可行性和改性处理研究进展, 分析地质聚合物木材胶黏剂应用于工业化生产的潜力。

关键词: 地质聚合物; 木材胶黏剂; 改性技术

中图分类号: TQ43 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2022) 04-0019-06

Research Progress of Geopolymer Wood Adhesives

ZHENG Yu-hang¹, SONG Zi-fan¹, YANG Xuan¹, CHEN Yan-dan¹,
TANG Li-rong^{1,2}, LYU Jian-hua¹, HUANG Biao¹

(1. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China;

2. Jinshan College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China)

Abstract: Geopolymer adhesive is a new type of inorganic polymeric cementitious material with environment friendly high performance. The unique three-dimensional network structure provides the geopolymer adhesive with strong mechanical properties. However due to the material characteristic of brittle and weak toughness, the geopolymer adhesive is less compatible with the wood. The research on geopolymer as wood adhesive is limited. In this paper, the feasibility of geopolymers as wood adhesives and the effect of modification on properties were reviewed. The potential of geopolymers replacing the aldehyde-based adhesives in producing wood-based composites was discussed.

Key words: geopolymers; wood adhesive; modification technology

随着环保要求趋严、产业结构升级, 绿色环保胶黏剂成为研究热点^[1-2], 无机矿物胶黏剂取代传统的合成胶黏剂生产胶合板显示出潜力^[3]。无机胶黏剂环保无污染、原材料丰富, 而且具有阻燃、耐老化、防水、防虫等优点^[4]。地质聚合物作为一

种新型环保无机胶凝材料, 用其胶接木材除了具备无机胶黏剂的特点, 还有凝结快、早期强度高、收缩率低等优点^[5-7]。本文概括地质聚合物木材胶黏剂的制备以及改性研究进展, 旨在为地质聚合物木材胶黏剂的研究提供参考。

收稿日期: 2021-12-10; 修改日期: 2022-04-03

基金项目: 福建省科技厅项目“传统正山小种专用燃料棒的研制与开发”(2021N0006); “竹产业‘碳减排’关键技术及其过程产物高值化开发”(2022N5014)。

作者简介: 郑宇航 (1998—), 男, 硕士研究生。Email: 943746354@qq.com

通讯作者: 黄彪, 男, 教授。Email: bhuang@fafu.edu.cn

1 地质聚合物概述

1.1 地质聚合物的构成与结构

“地质聚合物”是由法国科学家 Davidovits 在 20 世纪 70 年代提出来的, 描述固体硅铝酸盐在碱

性或酸性条件下通过聚合反应形成的一种无机胶凝材料^[8]。固体硅铝酸盐原材料低廉易得,包括天然矿物或工业固体废弃物,如偏高岭土^[9]、高岭土^[10]、矿渣^[11]、粉煤灰^[12]、秸秆^[13]、稻壳灰^[14]等。

碱基地质聚合物是由硅氧四面体和铝氧四面体通过氧桥交错连接而成的三维立体网络结构^[15]。Davidovits^[8]以硅铝量比为依据,将碱基地质聚合物的结构大致分为三类:聚硅铝酸盐(Poly-sialate, PS, $n(\text{Si})/n(\text{Al})=1$)、聚硅铝酸盐-硅氧(Poly-sialate-siloxo, PSS, $n(\text{Si})/n(\text{Al})=2$)以及聚硅铝酸盐-二硅氧(Poly-sialate-disiloxo, PSDS, $n(\text{Si})/n(\text{Al})=3$)。从图1可以看出:地质聚合物结构单元通过侧链上的不饱和氧与其他硅、铝四面体结合,架构随着硅铝量比的增加向三维方向伸展,具有一定的结晶形态^[16]。而酸基地质聚合物与碱基地质聚合物的区别在于硅氧键部分被磷氧键取代。

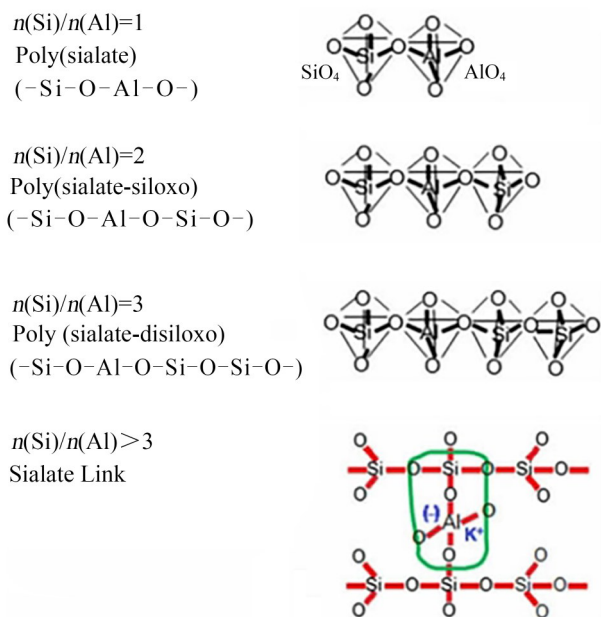


图1 碱基地质聚合物结构^[8]

Fig.1 Alkali-based geopolymer structures^[8]

1.2 地质聚合物胶黏剂的制备

制备地质聚合物的常见方法是用碱(碱金属氧化物等)激发硅铝酸盐材料,但也可以在酸性条件(磷酸、硫酸等)下激发^[17]。据Parera等^[18]报道,磷酸活化偏高岭土的抗压强度比碱活化产物高30%,但与碱激发相比,酸激发地质聚合物的研究比较少,技术相对不成熟,有待深入研究^[19]。

地质聚合物的反应分四个基本步骤^[20]: 1) 溶解固体硅铝酸盐氧化物MOH溶液(M为碱金属,钠或者钾); 2) 溶解铝和硅的复合物从粒子表面扩散到粒子间空间; 3) 形成凝胶相; 4) 凝胶硬化阶段。由此可知,地质聚合物即富含硅铝酸盐的矿物或者废弃物与碱性液体激发剂充分搅拌形成凝胶相的过程,地质聚合物的性能主要由硅铝酸盐和碱激发剂两部分所决定。易鸣等^[21]在采用碱激发制备偏高岭土地质聚合物的基础上,优化物料配比,制备的偏高岭土地质聚合物3 d抗压强度最高,达到53.7 MPa。魏威等^[22]采用正交试验探究碱激发剂等变量对粉煤灰地质聚合物力学性能的影响,粉煤灰地质聚合物的抗压强度随着激发剂掺量的减少而增大,水玻璃在激发剂中的占比与粉煤灰地质聚合物的抗压强度呈现正相关的关系。

2 地质聚合物木材胶黏剂的研究概况

我国对地质聚合物的研究起步较晚,目前的应用研究主要在陶瓷材料^[23]、涂料^[24-25]、建筑^[26-28]等领域,基础研究主要集中在地质聚合物的理论分析^[15]、反应机理^[29]和工艺条件^[30]等方面。

19世纪70年代,地质聚合物作为刨花板的防火涂层被应用在建筑产品(图2),这是地质聚合物与木材的首次结合^[31]; 1994年美国联邦航空管理局开始研究以地质聚合物复合材料作为机舱内部防火环保材料,用作地板、隔板、天花板等^[8]。19世纪末,由于地质聚合物纤维复合材料的强度高、热稳定性好,在国外被广泛应用于土木工程、汽车及航空工业等领域^[31-32]。

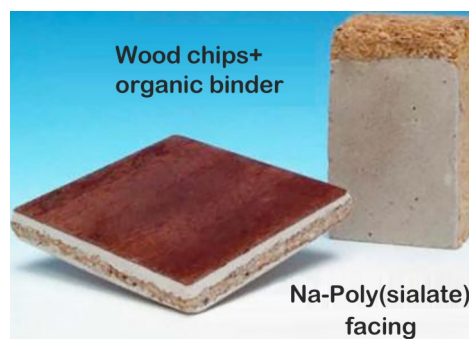


图2 地质聚合物防火刨花板^[31]

Fig.2 Geopolymer fire-proof particleboard^[31]

20世纪初,地质聚合物作为无醛胶黏剂生产木基复合材料显示出潜力^[33]。在2014年,Sarmin等^[34]讨论了将地质聚合物应用于木材胶黏剂生产多功能建筑复合材料的可行性,认为地质聚合物胶接木材的稳定性以及其绿色环保的特点,使其在人造板行业中具有潜在的应用前景。在2016年,Shalbafan等^[35]调整了制备地质聚合物原材料的比例等,通过自动粘接评估系统测试地质聚合物与木材的胶接性能,欧洲水青冈(*Fagus sylvatica*)胶合板的胶合强度达到2.2 MPa,仅比脲醛胶合板的低10%,验证了地质聚合物具有作为木材工业胶黏剂的潜力。2021年,潘大卫等^[36]总结了地质聚合物胶黏剂的性能、与木质材料复合类型以及在木质复合材料中的研究现状,并对今后地质聚合物作为木材胶黏剂的研究发展提出建议,包括界面结合机理、制备工艺的优化等,进一步证实了地质聚合物胶黏剂将逐步实现从研发阶段到实际生产的跃迁。

3 地质聚合物木材胶黏剂改性研究进展

有学者对地质聚合物在木材胶黏剂工业中的应用提出了质疑,主要是由于地质聚合物网络脆性强,界面相容性低^[37]。此外,因为地质聚合物与木材本身材质不同,在炎热和潮湿的条件下收缩和膨胀率也不同,胶合板样品的胶接界面可能发生开裂进而影响力学性能^[38]。因此,地质聚合物胶黏剂在木材工业的实际应用有限,地质聚合物或者木材的改性研究十分必要,主要包括原材料、碱激发剂、木材表面处理、有机-无机混合改性等对碱激发地质聚合物木材胶黏剂性能的影响。

3.1 原材料

由于原料的组分和粒径不同,地质聚合物的化学反应过程和性能各异^[39]。将偏高岭土(粉煤灰)与高岭土或者一些未煅烧过的矿物混合制作地质聚合物,可以缩短聚合时间,并且提高地质聚合物的抗压强度^[40]。Shaikh等^[41]解释,首选偏高岭土是因为其在碱性活化剂中的高溶解度和高机械强度。在木材工业应用方面,有学者发现偏高岭土与高岭土基胶黏剂比其他原材料更适用。Kua等^[42]用扫描电镜观察矿渣的形态(图3),发现其

为不规则的多角度颗粒状,比表面积较大,因而不利于地质聚合物的流动性,也意味着不利于地质聚合物往木材内部渗透。Allahverdipoorazar等^[43]发现,与其他材料地质聚合物胶黏剂相比,高岭土基胶黏剂更容易渗透到木材细胞腔。

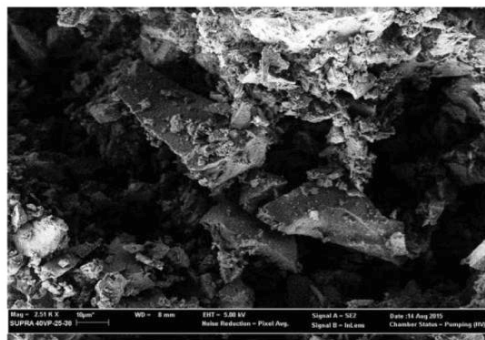


图3 矿渣的SEM图^[42]

Fig.3 The SEM diagram of the slag^[42]

在地质聚合物配方中使用部分硅粉代替高岭土(偏高岭土),能提升地质聚合物木材胶黏剂的胶合强度。Bahrami等^[44]用硅粉替代20%的硅铝酸盐(高岭土和偏高岭土)制备地质聚合物木材胶黏剂,杨木(*Populus spp.*)胶合板样品经过6 h的沸水浸泡,测得湿胶合强度为0.68 MPa。即使经过672 h的冷水浸泡,胶合板样品也没有脱胶,表明地质聚合物胶合的产品具有良好的耐水稳定性。Shalbafan等^[45]同样用硅粉替代20%的硅铝酸盐(粉煤灰、偏高岭土等)制备地质聚合物木材胶黏剂,制备欧洲水青冈(*Fagus sylvatica*)胶合板的胶合强度为2.5 MPa;硅粉加入量为硅铝酸盐质量的80%以上时,胶合板的胶合强度可达到4 MPa。

3.2 碱激发剂

地质聚合物胶黏剂的固化、力学性能等受碱的含量影响^[46]。彭辉等^[47]采用正交试验分析地质聚合物性能的影响因素,结果表明:激发剂浓度是影响地质聚合物力学性能的关键因素,聚合反应随激发剂浓度增大而加快;其次是激发剂模数,地质聚合物强度随激发剂模数增大而降低。

碱激发剂主要由水玻璃固体含量、化学碱混合组成。碱激发剂中 SiO_2 与 M_2O (M为碱金属,钠或者钾)量比越低,即水玻璃模数越低,碱的含量越高。碱含量的升高一方面是有利的,因为高碱度的活化剂溶液有利于偏高岭土中的硅铝酸

盐反应更加充分^[40]。Rees等^[48]使用 Na_2SiO_3 和 NaOH 混合溶液作为碱激发剂制备粉煤灰地质聚合物,利用原位傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)监测地质聚合物凝胶形成的动力学,利用官能团分析其加快胶凝相的原因,发现是碱浓度的增加使得Al和Si的溶解速率加快,加入 Na_2SiO_3 溶液会加快 Si-O-Si-O-Al 和 Si-O-Al 的形成,从而缩短固化时间。但过高的碱度会使水玻璃的流动性降低,不利于地质聚合物向木材渗透,反而会削弱反应聚合过程^[49],导致木材损坏,力学性能降低^[50]。

3.3 木材表面处理

表面处理通常分化学和物理处理,选择合适的表面处理非常重要^[51]。复合材料的表面通常用物理处理,通过机械打磨,获得不同的表面纹路和粗糙度,较高的表面粗糙度可能增强胶接性能^[52]。YE等^[53]通过砂纸打磨等增加木材表面粗糙度,提高了地质聚合物-欧洲云杉(*Picea abies*)和欧洲水青冈复合材料的界面胶合强度。邓穆玲等^[54]使用硅烷偶联剂对杨木单板进行表面涂刷处理,通过扫描电镜观察到木材表面形成了硅烷薄膜层,有利于地质聚合物在木材内部均匀的渗透,在质量分数10%的硅烷偶联剂KH550处理后,杨木胶合板的湿胶合强度提升了41.5%。PAN等^[55]使用氯化钙溶液处理杨木表面,在热压过程中氯化钙与地质聚合物迅速聚合形成钙化地质聚合物,有效地阻断过量碱液的渗透,消除了碱-木材弱界面层的不利影响,杨木胶合板的湿胶合强度从0.45 MPa提升到了0.87 MPa。

3.4 有机-无机混合改性

有机-无机的混合改性可连接两个或多个聚合物网络,实现互相渗透的同时,保持每种聚合物的原有特性,从而获得优于两种聚合物的综合性能^[56]。因此,目前的研究方向之一包括将各种有机物引入地质聚合物,并通过有机-无机混合改性技术增强地质聚合物的韧性等^[57]。

地质聚合物的一个主要缺点是固化所需的大量水会在固化和脱水过程中产生介孔结构,如果填料没有充分分散在基质中,沉淀物之间就会形

成约40%的孔隙(大部分为中孔),这将对地质聚合物的机械强度产生不利影响^[58]。Glad等^[59]通过添加硅烷偶联剂KH570,成功将地质聚合物的中孔隙率降低了一个数量级,并观察到有机材料形成的纳米膜和管道,这些纳米结构组成的网络框架容纳了多余的水分,并且减少了中孔的数量。当水分布在小孔隙中时,可以有效地成为地质聚合物骨架的一部分,大幅提高地质聚合物的力学性能。Pan等^[60]通过增韧剂水性聚氨酯(Waterborne polyurethane, WPU)与硅烷偶联剂KH550协同作用,将地质聚合物基质从微裂缝结构转变为更密集的形态;并且高弹性水性聚氨酯的掺杂使其在热压过程中有利于地质聚合物向木材渗透,因此在断裂界面的SEM图像上观察到了木材表面的纤维断裂(图4),机械连锁可能是地质聚合物与木材的结合机制之一。

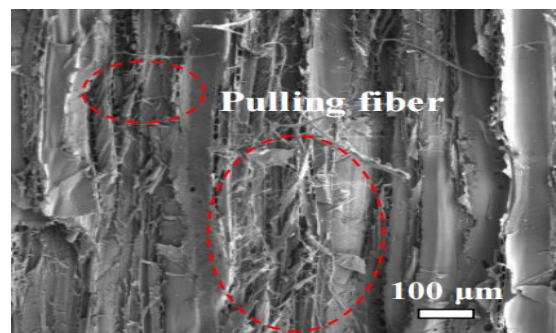


图4 干胶合强度试验断裂界面SEM图像^[60]

Fig.4 SEM image of the fracture interface after the dry bonding strength test^[60]

Shalbafan^[33]等使用硅烷偶联剂KH550改性硅灰制备地质聚合物木材胶黏剂,通过傅里叶红外光谱测试和扫描电镜等对界面结合机理进行分析,结果表明:胶合板的断裂发生在木材内部,进一步验证了地质聚合物与木材的结合机制可能为机械连锁,同时硅烷偶联剂KH550在热压时可以转化为硅醇,可能与木材表面产生化学连接。马苏等^[61]将偏高岭土作为主要原料,苯丙乳液为有机掺杂物,KH550为偶联剂,通过碱激发制备有机-无机改性地质聚合物木材胶黏剂。在两者协同作用下,偏高岭土地质聚合物中形成了韧性膜,虽然降低了地质聚合物本身的强度,但改善了复合材料本身的韧性,并提高了地质聚合物与木材间的界面相容性,让该胶黏剂兼备无机胶黏剂耐候

特性和有机胶黏剂高强度特性,杨木胶合板的胶合强度达到了3.6 MPa,相比纯地质聚合物的胶合强度提高了140%。

4 结语

地质聚合物原料来源广泛、容易制备,可赋予木质材料阻燃、防霉、防腐、防虫蛀等性能,将其应用于木材胶黏剂可从源头上解决甲醛污染问题,在取代传统胶生产胶合板方面显示出潜力。但是地质聚合物木材胶黏剂在工业化生产中尚未得到推广应用,主要存在以下问题。

首先在原材料方面,硅铝量比是影响地质聚合物强度的因素之一,硅粉的添加能提高地质聚合物胶黏剂的胶合强度,但是需要考虑成本问题。因此,优化物料配比提升地质聚合物胶黏剂性能的同时又控制成本,是实现从研发阶段到实际生产的重要前提。

其次在碱含量方面,地质聚合物存在后期泛碱的缺点,可能破坏木材的结构,但是在制备地质聚合物胶黏剂中,往往需要添加高含量的碱激发剂,因此控制碱的含量且能保持材料的性能,是面临的主要技术挑战。

参考文献:

- [1] 王海杰,李萌萌,关二旗,等.大豆蛋白基人造板胶黏剂改性技术研究进展[J].木材工业,2019,33(2): 25-29.
WANG H J, LI M M, GUAN E Q, et al. Review on R & D of modification technologies of soybean protein adhesives for wood-based panels[J]. China Wood Industry, 2019, 33(2): 25-29.
- [2] 马玉峰,龚轩昂,王春鹏.木材胶黏剂研究进展[J].林产化学与工业,2020,40(2): 1-15.
MA Y F, GONG X A, WANG C P. Research progress in wood adhesives[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2020, 40(2): 1-15.
- [3] JIN S C, LI K, LI J Z, et al. A low-cost, formaldehyde-free and high flame retardancy wood adhesive from inorganic adhesives: properties and performance[J]. Polymers, 2017, 9(10): 513.
- [4] 肖俊华,赖德明,海凌超,等.无机胶黏剂及其在人造板工业中的应用[J].中国人造板,2019,26(9): 6-12.
XIAO J H, LAI D M, HAI L C, et al. Inorganic adhesives and its applications in wood-based panels industry[J]. China Wood-Based Panels, 2019, 26(9): 6-12.
- [5] 杨征.地质聚合物应用现状及前景展望[J].当代化工,2017,46(7): 1476-1478.
YANG Z. Application status and prospect of geopolymers[J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(7): 1476-1478.
- [6] 占俊雄,卢金山,刘智勇,等.大宗固体废渣制备地质聚合物及其性能和应用研究进展[J].陶瓷学报,2021,42(1): 54-62.
ZHAN J X, LU J S, LIU Z Y, et al. Progress in the preparation, physical properties and applications of geopolymers from bulk solid wastes[J]. Journal of Ceramics, 2021, 42(1): 54-62.
- [7] Ricciotti L, Molino A, Roviello V, et al. Geopolymer composites for potential applications in cultural heritage[J]. Environments, 2017, 4(4): 91.
- [8] Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications[M]. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2008.
- [9] 郑娟荣,刘丽娜.偏高岭土地质聚合物合成条件的试验研究[J].郑州大学学报(工学版),2008,29(2): 44-47.
ZHENG J R, LIU L N. Experimental study on formation conditions of metakaolinite-based geopolymer[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2008, 29(2): 44-47.
- [10] ZHANG Z H, ZHU H J, ZHOU C H, et al. Geopolymer from Kaolin in China: an overview[J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 31-41.
- [11] 王梦婷,张惠灵,陈永亮,等.利用低硅铁尾矿制备地质聚合物的研究[J].中国矿业,2019,28(8): 170-176.
WANG M C, ZHANG H L, CHEN Y L, et al. Utilization of low-silicon iron tailings for the preparation of geopolymers[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(8): 170-176.
- [12] ZHUANG X Y, CHEN L, Komarneni S, et al. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 125: 253-267.
- [13] HUANG Y T, TAN J L, XUAN X X, et al. Study on untreated and alkali treated rice straw reinforced geopolymer composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 262: 124304.
- [14] HE J, JIE Y X, ZHANG J H, et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 37: 108-118.
- [15] 黎洁,谢贤,李博琦,等.地质聚合物研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(6): 141-148.
LI J, XIE X, LI B Q, et al. Overview of research on geopolymers[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 141-148.
- [16] 简家成,刘峥,杨宏斌,等.地聚物胶凝材料制备及应用研究现状[J].矿产综合利用,2014(3): 18-22.
JIAN J C, LIU Z, Yang H B, et al. Research on preparation and application status of geopolymers[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(3): 18-22.
- [17] 邢书银,田亮亮,王海霞,等.磷酸基偏高岭土地质聚合物研究[J].青海大学学报(自然科学版),2015,33(6): 30-35.
XING S Y, TIAN L L, WANG H X, et al. Study on phosphoric acid-metakaolin based geopolymer[J]. Journal of Qinghai University (Natural Science Edition), 2015, 33(6): 30-35.
- [18] Perera D S, Hanna J V, Davis J, et al. Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(19): 6562-6566.
- [19] LIU L P, CUI X M, QIU S H, et al. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers[J]. Applied Clay Science, 2010, 50(4): 600-603.
- [20] Xu H, Van Deventer J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59(3): 247-266.
- [21] 易鸣,吴大志,夏琳玲.偏高岭土地质聚合物的制备及其抗压强度研究[J].粉煤灰综合利用,2019,32(6): 31-35, 71.
YI M, WU D Z, XIA L L. Study on preparation and compressive strength of metakaolin geopolymer[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2019, 32(6): 31-35, 71.
- [22] 魏威,高彦斌,陈忠清,等.室温碱激发低钙粉煤灰地质聚合物配比试验研究[J].硅酸盐通报,2020,39(12): 3889-3896.
WEI W, GAO Y B, CHEN Z Q, et al. Experimental study on proportion of room temperature alkali-activated low-calcium fly ash

- geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(12): 3889-3896.
- [23] 李孟浩, 卢都友, 李款, 等. 地质聚合物基泡沫陶瓷材料的制备[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(11): 55-59.
- LI M H, LU D Y, LI K, et al. The preparation of geo-polymer based foam ceramic material[J]. New Building Materials, 2016, 43(11): 55-59.
- [24] 刘杰, 郑楠, 刘军海, 等. PDMS/地聚物杂化涂层的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 99-102.
- LIU J, ZHENG N, LIU J H, et al. Preparation and property study of PDMS/geopolymer hybrid coating[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(5): 99-102.
- [25] JIANG C H, WANG A Y, BAO X F, et al. A review on geopolymer in potential coating application: Materials, preparation and basic properties[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 32: 101734.
- [26] 张大旺, 王栋民. 地质聚合物混凝土研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 1519-1527, 1540.
- ZHANG D W, WANG D M. Research status of geopolymer concrete [J]. Materials Review, 2018, 32(9): 1519-1527, 1540.
- [27] 吴小媛, 张杨, 袁鹏, 等. 地质聚合物的研究进展与应用[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4032-4037.
- WU X H, ZHANG Y, YUAN P, et al. Research progress and applications of geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(12): 4032-4037.
- [28] WANG S, LI H Q, ZOU S, et al. Experimental research on a feasible rice husk/geopolymer foam building insulation material[J]. Energy and Buildings, 2020, 226: 110358.
- [29] 刘乐平, 谭华, 邓家喜, 等. 矿渣地质聚合物干粉材料的性能与反应机理[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(6): 36-40.
- LIU L P, TAN H, DENG J X, et al. Properties and reaction mechanism of blast furnace slag based geopolymer dry powder materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(6): 36-40.
- [30] 汪应玲, 罗绍华, 姜茂发, 等. 铁尾矿制备地质聚合物工艺条件[J]. 矿产综合利用, 2019(5): 121-126.
- WANG Y L, LUO S H, JIANG M F, et al. Process conditions for geopolymer from iron tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 121-126.
- [31] DAVIDOVITS J. 30 years of successes and failures in geopolymer applications: Market trends and potential breakthroughs[C]// Geopolymer 2002 Conference.
- [32] 郑娟荣, 覃维祖. 地聚物材料的研究进展[J]. 新型建筑材料, 2002, 29(4): 11-12.
- [33] Shalbafan A, Thoemen H. Geopolymer-bonded laminated veneer lumber as environmentally friendly and formaldehyde-free product: effect of various additives on geopolymer binder features[J]. Applied Sciences, 2020, 10(2): 593.
- [34] Sarmin S N, Welling J, Krause A, et al. Investigating the possibility of geopolymer to produce inorganic-bonded wood composites for multifunctional construction material - A Review[J]. BioResources, 2014, 9(4): 7941-7950.
- [35] Shalbafan A, Welling J, Hasch J. Geopolymers as potential new binder class for the wood based composite industry[J]. Holzforschung, 2016, 70(8): 755-761.
- [36] 潘大卫, 张杨. 地质聚合物与木质材料复合研究进展[J]. 山东林业科技, 2021, 51(6): 84-89.
- PAN D W, ZHANG Y. Research progress in the composite of geopolymers and wood materials[J]. Journal of Shandong Forestry Science and Technology, 2021, 51(6): 84-89.
- [37] Sá Ribeiro R A, Sá Ribeiro M G, Sankar K, et al. Geopolymer-bamboo composite - A novel sustainable construction material[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 501-507.
- [38] Gouny F, Fouchal F, Maillard P, et al. A geopolymer mortar for wood and earth structures[J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 188-195.
- [39] 王爱国, 王星尧, 孙道胜, 等. 地质聚合物凝结硬化及其调节技术的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(13): 5-14.
- WANG A G, WANG X Y, SUN D S, et al. Research progress on setting and hardening of geopolymers and their control[J]. Materials Reports, 2021, 35(13): 5-14.
- [40] Xu H, van Deventer J S J. Geopolymerisation of multiple minerals[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(12): 1131-1139.
- [41] Shaikh F U A. Review of mechanical properties of short fibre reinforced geopolymer composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 43: 37-49.
- [42] Kua T A, Arulrajah A, Horpibulsuk S, et al. Strength assessment of spent coffee grounds-geopolymer cement utilizing slag and fly ash precursors[J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 565-575.
- [43] Allahverdiipoorazar F, Shalbafan A, Berthold D. Geopolymer as a multifunctional mineral binder to produce laminated veneer lumber: effect of various aluminosilicate powder types on panels and geopolymer binder features[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2021, 79(2): 349-362.
- [44] Bahrami M, Shalbafan A, Welling J. Development of plywood using geopolymer as binder: effect of silica fume on the plywood and binder characteristics[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2019, 77(6): 981-994.
- [45] Shalbafan A, Welling J, Hasch J. Effect of aluminosilicate powders on the applicability of innovative geopolymer binders for wood-based composites[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2017, 75(6): 893-902.
- [46] Asadi M, Nemati A, Naghizadeh R, et al. Effect of temperature and activator molar of Na_2O to SiO_2 in the process of synthesis and microstructure of cement geopolymer[J]. Journal of Advanced Materials and Processing 2013, 2(1): 2-9.
- [47] 彭晖, 崔潮, 蔡春声, 等. 激发剂浓度对偏高岭土基地质聚合物性能的影响机制[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2952-2960.
- PENG H, CUI C, CAI C S, et al. Mechanism of activator concentration influencing properties of metakaolin-based geopolymer [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2952-2960.
- [48] Rees C A, Provis J L, Lukey G C, et al. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2007, 23(17): 9076-9082.
- [49] Heah C Y, Kamarudin H, Mustafa Al Bakri A M, et al. Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on Kaolin-based geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2012, 35: 912-922.
- [50] Mai C, Militz H. Modification of wood with silicon compounds. inorganic silicon compounds and Sol-gel systems: a review[J]. Wood Science and Technology, 2004, 37(5): 339-348.
- [51] Rotella G, Alfano M, Schiefer T, et al. Evaluation of mechanical and laser surface pre-treatments on the strength of adhesive bonded steel joints for the automotive industry[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30(7): 747-758.
- [52] Ghumatkar A, Budhe S, Sekhar R, et al. Influence of adherend surface roughness on the adhesive bond strength[J]. Latin American Journal of Solids and Structures, 2016, 13(13): 2356-2370.
- [53] YE H Z, Asante B, Schmidt G, et al. Interfacial bonding properties of the eco-friendly geopolymer-wood composites: influences of

(下转第31页)