

竹材液化树脂发泡墙体材料的疏水改性研究

王盟盟^{1,2}, 刘乐群^{1,2}, 刘震涛^{2,3}, 赵莹², 孙思佳^{1,2}, 和晴晴^{2,3}

(1. 浙江农林大学, 浙江杭州 311300; 2. 浙江省林业科学研究院, 浙江杭州 310023; 3. 浙江工业大学, 浙江杭州 310004)

摘要: 为提高竹材液化产物制备高轻发泡墙体材料的防水性能, 分别采用添加疏水剂和表面涂布疏水涂料的方式进行疏水处理, 并评价疏水剂种类及其添加量对发泡材料性能的影响。结果表明, 在试样制备过程中添加疏水剂, 材料的压缩强度和疏水性能均可得到改善, 添加 3% 的 KH-550 或 5% 的 KH-560 时, 材料的疏水性达到疏水水平, 压缩强度达到 LY/T 2484—2015 的要求; 表面涂布疏水涂料对材料压缩强度无影响, 其疏水性接近超疏水水平。

关键词: 竹材液化发泡墙体材料; 改性; 疏水剂; 疏水涂层; 接触角; 表观密度; 性能; 微观结构

中图分类号: S795; TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2020) 01-0001-05

Hydrophobic Modification of Foamed Wall Material Made of Liquefied-Bamboo Resins

WANG Meng-meng^{1,2}, LIU Le-qun^{1,2}, LIU Zhen-tao^{2,3}, ZHAO Ying², SUN Si-jia^{1,2}, HE Qing-qing^{2,3}

(1. Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Academy of Forestry, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 3. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310004, Zhejiang, China)

Abstract: In order to improve waterproof performance of foamed wall materials made of liquefied bamboo resins, hydrophobic agents were selected to treat foamed wall materials by blending with other reagents during reaction process or spraying on material surfaces. Effects of the hydrophobic agents and their usage on properties of the material samples were evaluated. The results showed that compressive strength and hydrophobic performance of the samples were both improved by blending the hydrophobic agents with other reagents during the reaction process. When 3% of γ -aminopropyl triethoxysilane (KH-550) or 5% of γ -(2,3-epoxy propoxy) propyl trimethoxysilane (KH-560) were used, the hydrophobicity of the samples reached the hydrophobic level and the compression strength met the requirements of LY/T 2484—2015 *General technical requirements of liquified bamboo foamed composites*. When the hydrophobic agents were sprayed on the surfaces of the samples, the hydrophobicity of the samples could reach to super-hydrophobic level with little effect on the compressive strength.

Key words: foamed wall material made of liquefied-bamboo resins; modification; hydrophobic agent; hydrophobic coating; contact angle; apparent density; performance; micro structure

收稿日期: 2019-09-28; 修改日期: 2019-11-28

基金项目: 浙江省省属科研院所专项“竹木轻质墙材关键技术研究”(2017F30014); 浙江省省级标准研究项目“生物质泡沫制备技术规范”(SJ-BZ/2019090)。

作者简介: 王盟盟(1994—), 女, 硕士研究生。Email: 842752387@qq.com

责任作者: 刘乐群, 男, 教授级高级工程师。Email: llq234@sina.com

利用各种可再生资源制备轻质高强、保温隔热、节能降耗的新型墙体材料, 是国家大气环境治理和供给侧改革的迫切需求, 但是目前我国绿色建筑不足总建筑面积的 0.05%^[1], 具有高技术含量、成熟生产工艺、稳定质量的新型墙体材料占比不高。

笔者开展的利用竹材液化产物树脂制备高轻墙体发泡材料的研究,选用小径竹及竹材加工剩余物为原材料,通过原料液化、树脂化处理,制备树脂再进行发泡,制得一种具有一定耐水性能的高轻墙体材料,为发展绿色环保新型墙体材料开辟新径^[2-5]。

建筑墙体材料的防水防潮性能十分关键。目前已有许多研究涉及材料的防水剂及处理方法。如在木材、陶瓷等材料表面使用化学气相沉积方法,在材料表面沉积一层透明的硅纳米丝涂层,可以使材料表面超疏水^[6]。国内学者研究发现,添加 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),可改善硬质聚氨酯泡沫的耐水性能^[7];添加 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560),亦可降低聚氨酯发泡材料的吸水性^[8]。国内针对疏水涂层的研究,使用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)对微纳米二氧化硅(SiO_2)颗粒进行疏水改性,将改性后的 SiO_2 颗粒与有机硅烷混合,利用硅烷的水解、聚合在基体材料的表面,得到一层稳定的无氟超疏水复合涂层^[9];还有的利用溶胶-凝胶法,在低温下制备了稳定的超疏水涂层,将氟化硅溶胶、硅烷偶联剂 KH-560 和纳米 SiO_2 颗粒混合溶液,喷涂在玻璃基底上,不需其他额外的表面处理,就使涂层具有超疏水性^[10]。

笔者项目组在研究前期,制备出表观质量、表观密度和压缩强度等性能指标达到 LY/T 2484—2015《竹材液化发泡工程材料通用技术要求》的常温发泡材料^[11-13],为了进一步提高材料的耐水性能,综合考虑成本、制备工艺过程等诸多因素,笔者选择了多种疏水剂,通过添加或表面涂布疏水涂料的方式进行疏水处理,并探究疏水剂对发泡材料的性能影响,以期确定最佳性能的疏水剂及疏水处理方式,为防水防潮竹材液化发泡墙体材料的开发及应用,提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 主剂、助剂及配比

① 主剂:竹材液化产物树脂(黏度 2 Pa·s,实验室自制);② 助剂。增韧剂:聚醚多元醇 330;表面活性剂:聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯(TW-80)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10);发泡剂:正戊烷;

固化剂:对甲苯磺酸、磷酸;交联剂:二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。均为工业级,外购。

主剂与助剂的配比见表1。

表1 发泡墙体材料制备试剂配比

Tab.1 Reagent ratios of foamed wall material samples

名称	主剂	增韧剂	活性剂		发泡剂	交联剂	固化剂	
	树脂	聚醚多元醇	OP-10	TW-80	正戊烷	MDI	对甲苯磺酸	磷酸
配比	100	3.5	4.5	4.5	10	45	4.65	9.34

2)疏水剂:① 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),质量分数 99%;② γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560),质量分数 97%。均外购。

3) 疏水涂料: A. 改性 SiO_2 聚硅氧烷无氟超疏水涂料; B. 由氟化硅溶胶、KH-560 和纳米 SiO_2 颗粒混合制备的高稳定性超疏水涂料。均自制。

1.2 试验仪器

电热鼓风干燥箱、木材万能力学试验机、傅立叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、视频光学接触角仪等。

1.3 试样制备

1) 添加疏水剂:称取 140 g 树脂,按比例加入增韧剂、疏水剂 KH-550 或 KH-560(质量分数分别为 0%、1%、3%、5%、10%);再根据表 1 配比称取各试剂,高速搅拌混合均匀后倒入模具中,常温发泡 2 h,从模具中取出后常温熟化 12 h。

制备的试样尺寸为 20 cm×10 cm×10 cm。每种疏水剂添加量各制备 3 个试样。

2) 表面涂布疏水涂料:在未添加疏水剂的试样表面,分别喷涂两种疏水涂料,均喷涂三遍,喷涂量约 100 g/m²。再将试样置于 70 °C 烘箱中干燥 6 h。每种涂料试样各 3 个。

1.4 性能测试

1) 接触角:在同一样品上选取间距均匀的 4 个位置测量接触角,取平均值。

2) 表观密度:按照 LY/T 2484—2015《竹材液化发泡工程材料通用技术要求》规定方法进行测试,每种 3 个试样,取平均值。

3) 压缩强度:按照 LY/T 2484—2015 施加载荷,使压缩形变量达到 10%,计算试样在形变 10%范围内破坏时的最大载荷 $P_{\max}$ 及压缩强度。

4) 微观结构表征: ① 扫描电子显微镜表征表面形貌; ② 傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 测试, 扫描范围为 $500\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 添加疏水剂制备发泡材料的性能评价

2.1.1 接触角

接触角 $90^\circ\sim150^\circ$ 为疏水性材料, 大于 150° 处于超疏水水平。图 1 为添加不同疏水剂制备试样的静态接触角测试结果。

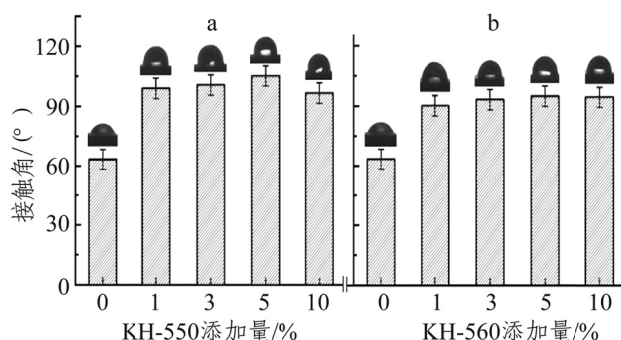


图 1 添加不同疏水剂制备试样的接触角

Fig.1 Contact angles of samples with different hydrophobic agents

图 1 显示, 添加两种疏水剂制备的试样, 接触角均大于对照试样, 表明材料的疏水性均有所改善。随着 KH-550、KH-560 添加量的增加, 试样的接触角均先增加后减小, 且以添加量为 5% 时的接触角最大; 在同样添加量下, 添加 KH-550 制备试样的接触角更大, 表明 KH-550 的疏水改性效果优于 KH-560。

2.1.2 表观密度

图 2 为添加不同疏水剂制备试样的表观密度测试结果。

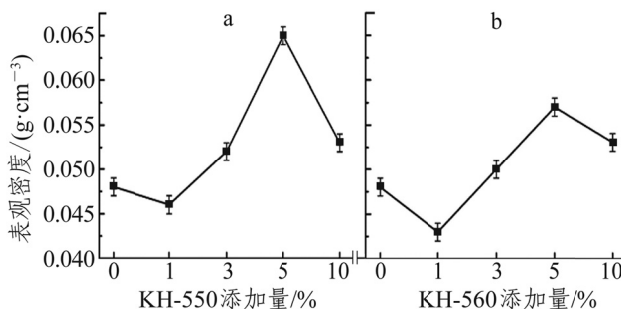


图 2 添加不同疏水剂制备试样的表观密度

Fig.2 Apparent densities of samples with different hydrophobic agents

图 2a、2b 显示, 添加 KH-550、KH-560 后, 材料的表观密度均呈现为先降再增的趋势, 以添加量 5% 时表观密度最大。这是由于加入疏水剂改善材料界面张力的同时, 影响材料的孔隙结构、孔径大小, 从而改变了材料的表观密度^[7-8, 14]。

总体上, 两种疏水剂制备试样的表观密度, 均达到 LY/T 2484—2015 中小于 0.15 g cm^{-3} 的要求。

2.1.3 压缩强度

图 3 为添加不同疏水剂制备试样的压缩强度测试结果。

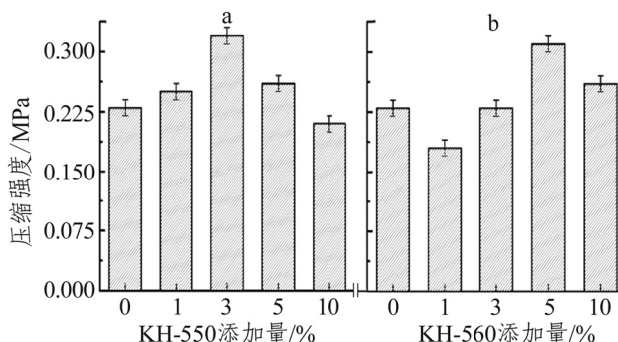


图 3 添加不同疏水剂制备试样的压缩强度

Fig.3 Compressive strength of samples with different hydrophobic agents

图 3a 显示, 随着 KH-550 添加量的增大, 试样的压缩强度先升后降, 在 KH-550 添加量 3% 时达到最高。其原因可能是端氨基类的硅烷偶联剂在调节界面张力时, 影响泡孔结构、孔径大小, 从而改变了材料的压缩强度^[7, 14]。

图 3b 表明, 随着 KH-560 添加量的增加, 试样的压缩强度呈降-升-降的变化趋势。这可能是由于疏水剂在降低表面张力的同时, 亦影响聚醚的自催化功能, 改变了聚醚多元醇对材料泡孔的增韧效果, 对泡孔结构产生作用, 从而影响材料的压缩强度^[7]。

总体上, 两种疏水剂制备试样的压缩强度均达到 LY/T 2484—2015 中大于 0.2 MPa 的要求。

2.2 表面涂布疏水涂料发泡材料的性能评价

图 4a 显示, 喷涂疏水涂料 A、B 的试样, 接触角均大于对照样, 其中喷涂涂料 B 试样的接触角为 144.1° , 接近超疏水水平。

图 4b 中, 涂布两种疏水涂料试样的表观密度均大于对照试样, 且涂料 B 试样的表观密度明显增大, 达到了 0.064 g cm^{-3} 。这是由于疏水涂料本身的密度

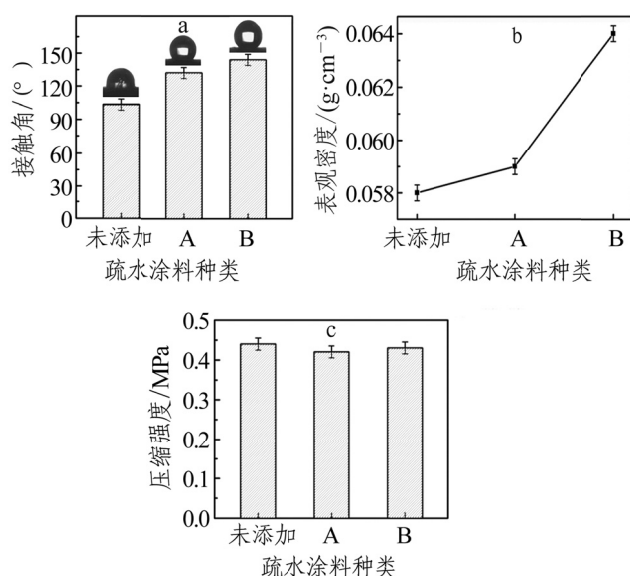


图4 涂布疏水涂料试样的性能检测结果

Fig.4 Performance of samples coated with hydrophobic agent A and B

大于样品,因而提高了样品整体的表观密度;而且涂料B的密度 1.02 g/cm^3 ,大于涂料A的密度 0.95 g/cm^3 ,所以涂料B处理试样的表观密度更大。

图4c显示,疏水涂料涂布与否,材料的压缩强度差距很小,说明表面喷涂疏水涂料,对材料的内部结构并未产生明显影响。

2.3 微观结构表征

2.3.1 扫描电镜分析

图5a显示,泡孔结构随着KH-550的添加量改变而变化,这是由于端氨基类的硅烷偶联剂作为一种表面活性剂,通过有效地调节界面张力来影响发泡^[7]。对照试样孔隙孔径较小,孔隙结构致密;添加1%的KH-550后,材料的孔径稍有增大,导致了表观密度的下降;添加量为3%时,试样的孔径继续增大,孔径大小均匀,泡孔结构完整,形态趋于球型,使得材料的压缩强度进一步提高;添加量为5%时,孔径进一步增大,并且伴随产生部分穿孔现象,导致压缩强度降低;而添加10%时,试样的孔隙结构出现坍塌,甚至闭孔现象,导致材料压缩强度的降低和表观密度的增大。由此可知,KH-550添加量为3%~5%时,孔隙结构较完整。

图5b所示为材料泡孔结构随着KH-560的添加量的变化。1%添加量时,孔径大小较对照试样变化不大,但是由于有穿孔,材料的表观密度和压缩强

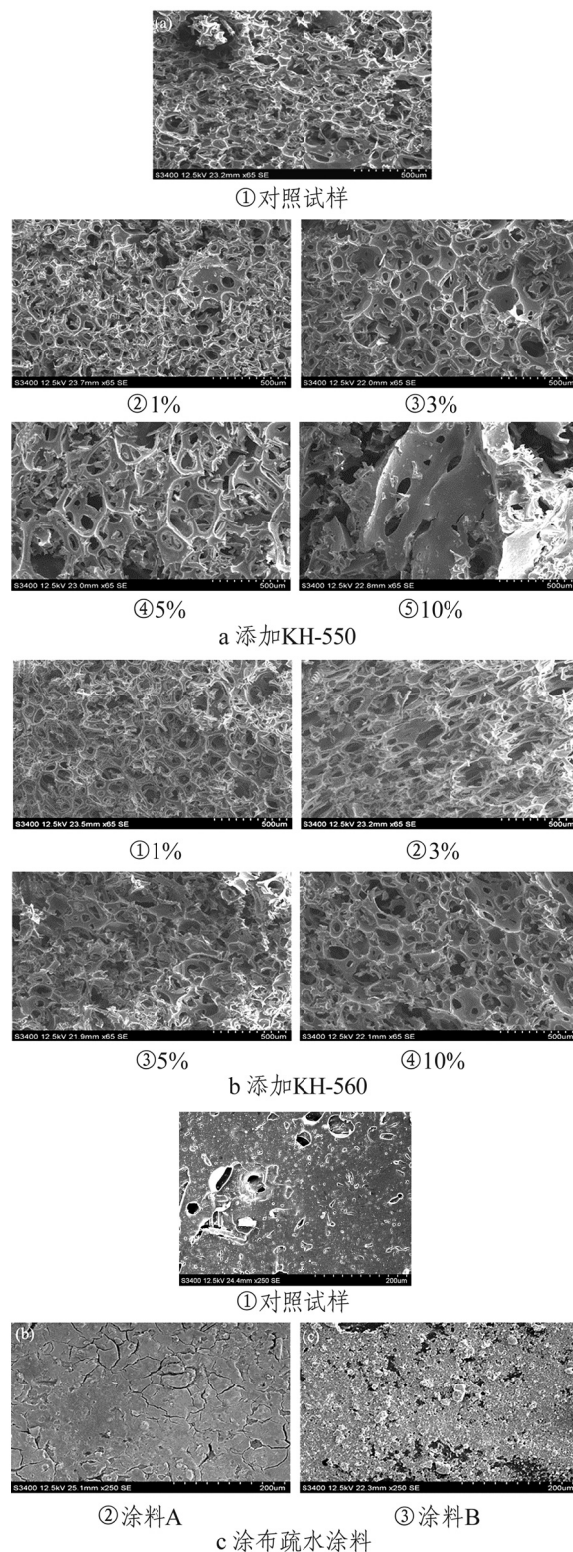


图5 不同疏水处理试样的电镜图

Fig.5 Scanning electron microscope of samples with different hydrophobic agents

度均有所下降;3%添加量试样的孔径增大,孔隙大小不太均匀,但相对于对照样有所改善;5%添加量试样的孔径继续变大,泡孔结构均匀完整,压缩强

度也进一步增大; 10%添加量试样的泡孔继续增大, 但出现部分穿孔现象, 导致其压缩强度降低。故 KH-560 的添加量为 5% 时, 材料的孔隙结构最优。

图 5c 中, A 涂料的 SiO_2 /聚硅氧烷复合涂层表面, 较对照试样表面更加粗糙, 这是由于大颗粒 SiO_2 和纳米 SiO_2 微球团聚在一起后, 被聚有机硅烷粘结在一块, 较均匀地分散, 形成了微米级的细小凸起, 构成了材料表面粗糙形貌。B 涂料试样的表面形貌能明显看到颗粒物的分布, 这是由于 KH-560 包覆着纳米 SiO_2 颗粒形成大颗粒, 混合着气相 SiO_2 颗粒分散在材料表面, 使材料表面的粗糙度进一步增加^[9-10]。

2.3.2 红外分析

图 6 为不同疏水改性处理试样的红外图谱。

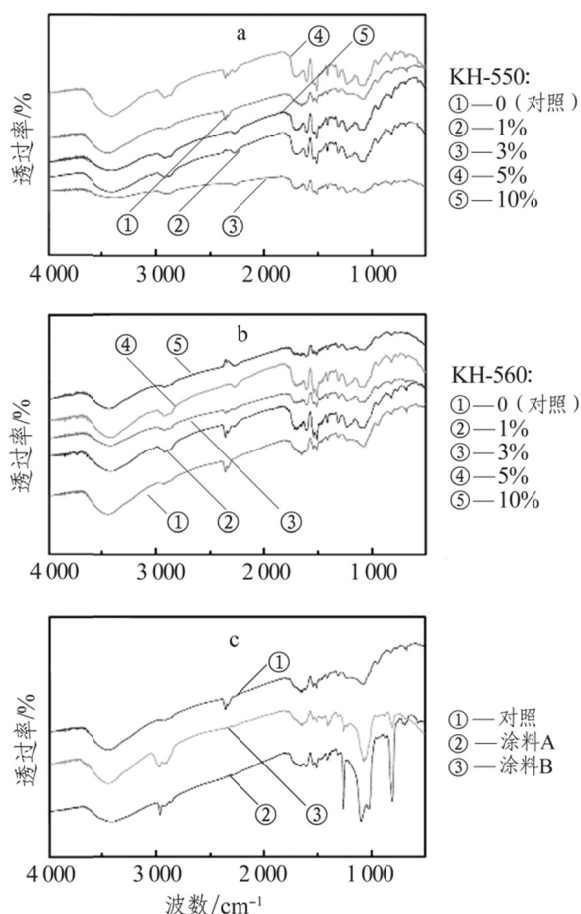


图 6 不同疏水处理试样的红外图谱

Fig.6 Infrared spectra of samples with different hydrophobic treatments

图 6a、6b 中, 疏水剂添加量的变化, 并没有增加峰数, 只是各峰值不同。随着 KH-550 添加量的增加, 试样的 J 值 (材料中氨基甲酸酯的相对浓度) 逐

渐增大, 且由整体吸收峰面积来看, 分子振动随之变强, 也表明硅烷在发泡材料内部参与了氢键的缔合^[7-8, 14]。

图 6c 显示, 通过对 SiO_2 改性, 其颗粒表面成功接上了具有疏水性、低表面能的 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 长链, 复合涂层内有机硅烷在水解和缩合过程中, 与改性 SiO_2 颗粒表面的硅羟基发生了缩合反应, 以 Si-O-Si 键将改性 SiO_2 颗粒衔接成网络结构, 从而赋予材料较强的疏水性。

涂布涂料 B 试样通过 Si-O-Si 键将改性 SiO_2 颗粒衔接成网络结构, 因而具有更强的疏水性能。

3 结论

1) 在发泡材料的制备过程中添加 KH-550 或 KH-560, 均可使材料的疏水性从亲水变为疏水平; 喷涂高稳定性超疏水涂料的试样, 接近超疏水性。

2) 无论添加 KH-550 或 KH-560, 还是表面喷涂疏水涂料, 试样的压缩强度均达到 LY/T 2484—2015 中 $>0.2 \text{ MPa}$ 的要求。添加 3% KH-550 或 5% KH-560 的试样, 压缩强度比对照试样分别提高了 38% 和 34%。表面喷涂疏水涂料, 对材料的压缩强度无明显影响。

3) 添加 3% KH-550 或 5% KH-560 时, 材料的泡孔结构最完整, 泡孔大小均匀, 疏水性和压缩强度均明显提升; 外部涂布疏水涂料时, 材料的疏水性改善效果更优。

参考文献:

- [1] 陈芷鹏, 杨云英, 李鉴铭, 等. 墙体材料的应用现状[J]. 低温建筑技术, 2019, 41(10): 12-15, 35.
CHEN Z P, YANG Y Y, LI J M, et al. Application status of wall materials[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2019, 41(10): 12-15, 35.
- [2] 刘乐群, 孙丰文, 刘杨, 钱华. 竹材液化制备墙体新材料的研究进展[J]. 木材工业, 2012, 26(1): 15-19.
LIU L Q, SUN F W, LIU Y, QIAN H. Overview of bamboo liquefaction research and its applications[J]. China Wood Industry, 2012, 26(1): 15-19.
- [3] 刘乐群, 王进, 钱华, 等. 竹材液化树脂发泡材料的性能测试及应用评价[J]. 木材工业, 2012, 26(4): 5-8.
LIU L Q, WANG J, QIAN H, et al. Performance of foaming material made with liquefied bamboo resin[J]. China Wood Industry, 2012, 26(4): 5-8.

(下转第 10 页)

3 结论

1) 采用杨木细刨花作表层、桉木粗刨花和 EPS 泡沫颗粒混合物作芯层, 制备的复合轻质刨花板表芯层密度差异显著, 性能达到 GB/T 4897—2015《刨花板》中 P2 型刨花板的要求, 可用于制作家具和室内装饰的非受力部件、墙体填充材料。

2) 为实现轻质刨花板的剖面密度梯度合理分布, 表芯层刨花树种搭配时, 表层采用易于压缩的杨木刨花, 芯层用具有一定抗压缩性能的桉木刨花, 制备的轻质板综合性能优良。

参考文献:

- [1] 郭文静. 人造板制造新技术及新产品开发[J]. 木材工业, 2016, 30(2): 29-32.
GUO W J. Development of new technology and new products for wood-based panels[J]. China Wood Industry, 2016, 30(2): 29-32.
- [2] 刘忠会. 新型木质材料在定制家居的应用及需求分析[J]. 中国人造板, 2018, 25(3): 1-5.
LIU Z H. Application and requirements analysis of new wooden materials in customized home products[J]. China Wood-Based Panels, 2018, 25(3): 1-5.

- [3] 罗书品, 高黎, 郭文静. 轻质刨花板研究进展[J]. 中国人造板, 2019, 26(1): 1-5.
LUO S P, GAO L, GUO W J. Review of research progress on low-density particleboard[J]. China Wood-Based Panels, 2019, 26(1): 1-5.
- [4] Barbu M C. Evolution of lightweight wood composites[J]. Pro Ligno, 2016, 11: 21-26.
- [5] Benthien J T, Ohlmeyer M. Influence of face-to-core layer ratio and core layer resin content on the properties of density-decreased particleboards[J]. Eur J Wood Wood Prod, 2016, 75(1): 55-62.
- [6] Benthien J T, Ohlmeyer M. Enhancement of low-density particleboard properties by core layer particle orientation[J]. Eur J Wood Wood Prod, 2017, 76(3): 1087-1091.
- [7] Schneider M, Stehle T, Benthien J T, et al. Stiffness modelling of particles in the core layer for the manufacturing of wood-reduced particleboard[J]. Eur J Wood Wood Prod, 2018, 76(3): 947-952.
- [8] Benthien J T, Ohlmeyer M, Schneider M, et al. Experimental determination of the compression resistance of differently shaped wood particles as influencing parameter on wood-reduced particleboard manufacturing[J]. Eur J Wood Wood Prod, 2017, 76(3): 937-945.
- [9] Wong E D, Zhang M, Wang Q, et al. Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard[J]. Wood Sci Technol, 1999, 33(4): 327-340.
- [10] Shalabafan A, Tackmann O, Welling J. Using of expandable fillers to produce low density particleboard[J]. Eur J Wood Wood Prod, 2015, 74(1): 15-22.

(本文编校 孟凡丹、向 琴)

(上接第5页)

- [4] 刘乐群, 钱华, 王进, 等. 竹材液化树脂发泡材料的性能与技术要求[J]. 木材工业, 2012, 26(5): 9-13.
LIU L Q, QIAN H, WANG J, et al. Properties and technical requirement of foaming material from liquefied-bamboo resin[J]. China Wood Industry, 2012, 26(5): 9-13.
- [5] 刘乐群, 王进, 张文福, 等. 竹材液化树脂发泡材料的降解性能和热老化性能评价[J]. 木材工业, 2012, 26(6): 4-8.
LIU L Q, WANG J, ZHANG W F, et al. Durability test of foaming material made from liquefied-bamboo resin[J]. China Wood Industry, 2012, 26(6): 4-8.
- [6] G R J Artus, S Jung, J Zimmermann, H P Gautschi, K Marquardt, S Seeger. Silicone nanofilaments and their application as superhydrophobic coatings[J]. Advanced Materials, 2006, 18(20): 2758-2762.
- [7] 代仕梅, 张天财, 高延敏. KH-550 对硬质聚氨酯发泡材料耐水性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2013, 36(2): 135-139.
- [8] 吕伟刚, 韩晓宇, 高延敏. KH-560 对硬质聚氨酯发泡材料阻水机理的研究[J]. 化学与黏合, 2011, 33(2): 45-48.
LU W G, HAN X Y, GAO Y M. The study on mechanism of water resistance of rigid polyurethane foam material with KH-560[J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(2): 45-48.
- [9] 徐兵兵, 黄月文, 王斌. 改性 SiO_2 /聚硅氧烷无氟超疏水涂层的制备及性能[J/OL]. 精细化工: 1-8[2019-09-23]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20190107>.
XU B B, HUANG Y W, WANG B. Preparation and performance of fluorine-free superhydrophobic coatings based on modified silica and polysiloxane [J/OL]. Fine Chemicals: 1-8[2019-09-23]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20190107>.

- [10] 王刚. 溶胶-凝胶法制备多功能超疏水涂层[D]. 南京: 东南大学, 2017.
WANG G. Preparation of multifunctional superhydrophobic coating by SOL-GEL method[J]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [11] 刘乐群, 汪洪根, 孙丰文, 等. 竹材液化树脂发泡材料发泡工艺的研究[J]. 木材工业, 2012, 26(3): 11-14.
LIU L Q, WANG H G, SUN F W, et al. Making foaming materials from liquefied bamboo resin[J]. China Wood Industry, 2012, 26(3): 11-14.
- [12] 刘杨, 刘乐群, 王宇红, 等. 竹材加工剩余物液化及液化产物制备发泡树脂的工艺研究[J]. 木材工业, 2012, 26(2): 10-13.
LIU Y, LIU L Q, WANG Y H, et al. Bamboo residues liquefaction and resinification from liquefied products[J]. China Wood Industry, 2012, 26(2): 10-13.
- [13] 方晶, 张文福, 刘乐群.《竹材液化发泡工程材料通用技术要求》行业标准解析[J]. 中国人造板, 2016, 23(6): 29-32, 39.
FANG J, ZHANG W F, LIU L Q. Interpretation of forest industry standard: general technical requirements of liquefied bamboo foamed composites[J]. China Wood-based Panels, 2016, 23(6): 29-32, 39.
- [14] 高延敏, 宋东坡, 张天才. γ -氨基丙基三乙氧基硅烷对水在硬质聚氨酯泡沫中扩散性能的影响[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2010, 24(5): 443-445.
GAO Y M, SONG D P, ZHANG T C. Effect of water diffusion performance in rigid polyurethane foam material with γ -ammonia propyl-triethoxysilane[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 24(5): 443-445.

(本文编校 向 琴)