

研究与应用

纳米蒙脱土对胶合板用硅酸钠 无机胶黏剂性能的影响

朱晓丹, 杨建铭, 龙柯全, 刘晓梅, 卿彦, 张新荔, 吴义强

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

摘要: 为改善硅酸盐类无机胶的性能, 将改性纳米蒙脱土(MMT)引入硅酸钠 Na_2SiO_3 基胶黏剂中, 用于压制胶合板。对胶合板的胶合强度、燃烧性能及胶黏剂热稳定性的检测结果表明: MMT 改性 Na_2SiO_3 胶的干胶合强度和热稳定性增强; 制备胶合板的阻燃性能增强。

关键词: Na_2SiO_3 基胶黏剂; 纳米蒙脱土; 胶合强度; 热稳定性; 阻燃性能

中图分类号: S782.39; S781.65; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2013)06-0017-04

Effect of Nano-Montmorillonite on Properties of Sodium Silicate Inorganic Adhesive for Plywood Manufacturing

ZHU Xiao-dan, YANG Jian-ming, LONG Ke-quan, LIU Xiao-mei,

QING Yan, ZHANG Xin-li, WU Yi-qiang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: In order to improve bond strength and fire retardant of inorganic adhesive based on sodium silicate for plywood manufacturing, modified nano-montmorillonite (MMT) was added to the adhesive. The results showed that MMT could improve bond strength and fire retardant of the plywood considerably. Thermal stability of inorganic adhesive increased. Compared with the control samples, the total heat release (THR), total smoke production (TSP), heat release rate (HRR) and CO production rate (COP) of the plywood also decreased.

Key words: sodium silicate inorganic adhesive; nano-montmorillonite (MMT); bond strength; thermal stability; fire retardant

随着人造板行业的迅猛发展, 消费者对人造板产品环保性能的要求日益提高, 开发非醛系环保型胶黏剂已成为人造板行业的研究热点。无机胶黏剂中的硅酸盐类胶, 由于具有环保、价格合理、生产工艺简单

等优点, 已被广泛应用于水泥、石膏、纸制品等的胶接。近年来, 硅酸盐类胶黏剂亦被用于制造阻燃、防霉等功能性人造板, 可采用冷压工艺, 具有节能减排的优势^[1-2]。但由于无机胶与人造板基材的极性差异, 使得硅酸盐胶存在胶接强度低、胶合应力大、胶结面较脆等缺陷^[1], 有待对硅酸盐胶黏剂进行改性, 提高其胶合强度。

纳米级蒙脱土(MMT)是一类具有特殊“三明治”型层状结构的天然纳米材料, 能够改善胶黏剂的

收稿日期: 2013-08-09; 修改日期: 2013-09-24

基金项目: 国家林业公益性行业科研重大专项(201204704); “十二五”国家科技支撑计划(2012BAD24B03); 湖南省自然科学基金项目(13JJ4085); 湖南省研究生科研创新项目资助(CX2013B346); 中南林业科技大学研究生科技创新基金项目(CX2013B08)。

作者简介: 朱晓丹(1990—), 女, 中南林业科技大学硕士研究生。

通讯作者: 吴义强, 男, 中南林业科技大学教授, 博士生导师。

热稳定性,增强聚合物的动态热机械性能^[3]。常温常压状态下的纳米级 MMT 易发生团聚,经过有机改性处理后则会分散,扩大其层间距,从而使材料获得更佳的性能^[4]。已有学者研究发现,添加少量有机蒙脱土,能提高环氧树脂的机械性能,改善基体材料的热稳定性,明显降低聚合物的热释放速率和总热释放量^[5-7]。

鉴于此,笔者将改性纳米级 MMT 引入硅酸盐木材胶黏剂中,采用冷压法制备桉木胶合板。通过分析 MMT 添加量对胶合板的胶合强度、燃烧性能的影响,及胶黏剂的热稳定性,以期对 Na_2SiO_3 基胶黏剂的改性和应用,提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 制胶原料 由三部分组成,均为外购。

A 组分:粘结物质,硅酸钠(Na_2SiO_3)溶液,透明粘稠液体,固体含量 48.1%。

B 组分:促进固化和改善黏度。① 聚乙烯醇(PVA)溶液,透明粘稠液体,黏度 44~50 mPa·s;② 氧化镁,淡黄色粉末;③ 氯化镁,白色结晶,均为化学纯。

C 组分:填料物质。淀粉;磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的质量分数 $\geq 98\%$,白色结晶。

2) 改性剂 纳米蒙脱土(MMT),粒径 70~80 nm,外购。

3) 单板 尾巨桉(*Eucalyptus urophylla* × *E. grandis*),广州某木制品公司提供,幅面 300 mm × 300 mm,厚度 2~3 mm,含水率 12%~13%。

1.2 试验装置

Y33-50500KN 型压机;MWD-W10 型万能力学试验机;TGA-Q500 型热重分析仪;锥形量热仪等。

1.3 试验方法

1.3.1 改性 Na_2SiO_3 胶的制备

1) Na_2SiO_3 胶的制备:在前期试验的基础上^[1-2],将 B 组分的 PVA、氯化镁、氧化镁按质量比 5:4:4 均匀混合;C 组分的淀粉、磷酸三钠按质量比 2:1 混合。A、B、C 三个组分按质量比 3:2:2 混合,加入一定量的自制耐水剂,均匀搅拌,配制成 Na_2SiO_3 胶。

2) 有机纳米级 MMT 的制备:在超声波作用下,将 50 g 的 MMT 粉末分散于 1 000 mL 蒸馏水中,加热至 60 ℃,用稀盐酸调节 pH 值 5~6。搅拌 30 min 后,加入 3 g 的十六烷基三甲基溴化铵,恒温搅拌 1 h,冷却至室温,离心分离;水洗后用 50% 乙醇水溶液洗涤,真空干燥,研磨、过筛后,得到有机纳米级 MMT。

3) Na_2SiO_3 胶的改性:根据已有研究^[3-7]和笔者前期探索试验,分别按胶黏剂质量分数的 4%、8%、12%、16%,将改性 MMT 添加至 Na_2SiO_3 胶中,均匀混合后,得到有机纳米 MMT 改性 Na_2SiO_3 胶。

1.3.2 制板工艺

分别使用改性前后的 Na_2SiO_3 基胶黏剂,制备 3 层桉木胶合板。施胶量 250 g/m² (双面),试板规格(长×宽×厚)300 mm×300 mm×5 mm;在前期试验的基础上,设定在压力 3 MPa 下,冷压 24 h。

1.4 性能测试

1) 胶合强度 根据 GB 9846.3-2004《普通胶合板通用技术条件》,检测胶合板试样的干、湿胶合强度。各条件下测试 12 个试样,取平均值。

干强度:分别在常温(28 ℃)与高温((100 ± 2) ℃干燥箱内加热 3 h)两种条件下检测。

湿强度:按照 II 类胶合板标准,在(63 ± 3) ℃水中浸泡 3 h,取出后在 28 ℃下冷却 10 min 进行检测。

2) 热重分析 检测胶黏剂的热稳定性。胶黏剂在常温下放置一周,研磨后过 40 目筛。称量 5~8 mg 样品置入坩埚内,由 40 ℃加热至 800 ℃,升温速率 10 ℃/min。保护气体为高纯氮气,气流量 50 mL/min。

3) 燃烧性能 采用锥形量热法,按照 ISO 5660-1:2002《对火反应试验-热释放、产烟量及质量损失率》进行测定。试样幅面 300 mm×100 mm,辐射强度 50 kW/m²,试样表面温度约为 760 ℃。

2 结果与分析

2.1 胶合板的胶合强度

图 1 为胶合板试样的干、湿胶合强度检测结果。胶合板的常温干强度和高温干强度,均先随着 MMT 添加量的增加逐渐上升,加入量为 8% 时,试样干胶合强度最高;当 MMT 加入量 > 8% 时,干胶合强度不

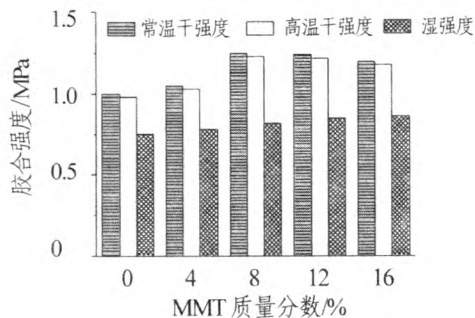


图 1 改性纳米蒙脱土添加量对试样胶合强度的影响

Fig. 1 Effect of nano-montmorillonite addition on bonding strength of plywood samples

增反而略降,但仍符合 II 类胶合板标准。说明 MMT 对 Na_2SiO_3 胶具有增韧、增强的效果。

主要原因是,纳米级 MMT 具有超大的比表面积、高径/厚比的独特层状纳米结构,使得纳米粒子与 Na_2SiO_3 胶之间产生交互影响区,在胶黏剂中起到交联点的作用,从而提高了无机胶的胶合强度^[8]。当 MMT 添加量超过 8% 后,蒙脱土片层之间的距离接近,粒子间因引力作用极易发生团聚,分散性和相容性均下降,且过多的 MMT 减小了胶黏剂与单板表面的接触面积,从而影响到胶合强度。

有机纳米 MMT 的添加对胶合板的湿胶合强度基本无影响,这与其他研究结果不一致^[9-10]。分析原因可能是:一方面, Na_2SiO_3 胶自身具有较优的耐水性,胶合板湿胶合强度高达 0.8 MPa,符合 II 类胶合板标准;另一方面,可能与本试验选定的 MMT 添加量对其影响不明显有关。

2.2 Na_2SiO_3 胶的热稳定性

固化后的 Na_2SiO_3 胶的热降解变化曲线,如图 2 所示。

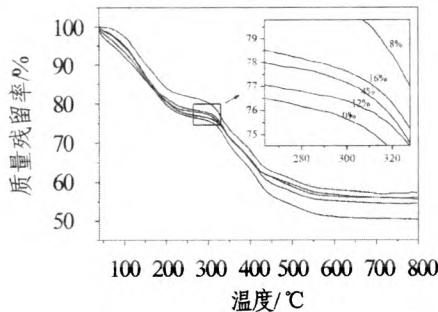


图 2 MMT 改性 Na_2SiO_3 胶的热降解曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of Na_2SiO_3 adhesive modified with MMT

从图 2 看出,未改性 Na_2SiO_3 胶主要有 80~220 °C 和 300~500 °C 两个失重区域。前者主要是水分子蒸发,及 PVA 发生分子间和分子内脱水所致,后者是 PVA 和淀粉分解导致。

改性 Na_2SiO_3 胶的 2 个失重区域与未改性胶类似,但质量下降趋势变缓,且最终质量残余率较高。MMT 添加量为 8% 时,改性胶的热稳定性最佳。这是因为纳米 MMT 的片层结构,使胶黏剂的渗透性降低,阻碍了部分挥发性物质向外扩散,从而提高了材料的热稳定性^[11]。

2.3 胶合板的燃烧性能

通过对胶合板胶合强度和 Na_2SiO_3 胶热稳定性的检测和分析,确定较适宜的纳米 MMT 添加量为 8%。在此添加量条件下,所制备胶合板的热释放速率(HRR)、热释放总量(THR),以及总烟产量(TSP)、CO 生成速率(COP)的变化趋势,见图 3、4。

1) 热释放速率(HRR)和热释放总量(THR)

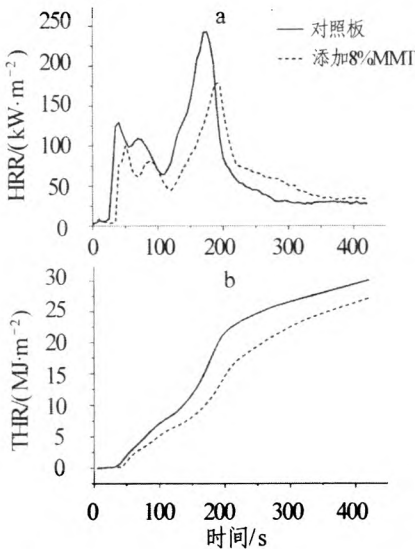


图 3 MMT 改性硅酸盐胶胶合板的 HRR、THR 曲线

Fig. 3 Heat release rate and total heat release curves of samples with Na_2SiO_3 adhesive before and after modification

图 3a 显示,对照板的 HRR 曲线有 2 个峰:第 1 个峰出现在 45 s 附近,对应于胶合板的有焰燃烧,峰值 117.13 kW/m^2 ;第 2 个峰出现在 180 s 附近,对应于胶合板胶层破裂时的燃烧,峰值 229.01 kW/m^2 。添加 8% MMT 的胶合板, HRR 曲线亦有 2 个峰,但峰值明显降低,且出现时间延后。这是因为燃烧时,纳米 MMT 促使胶合板燃烧表面形成炭层,有效阻碍

燃烧中的热传递,且其分解产物向火焰区扩散,减缓了挥发物产生的速率。

由图 3b 可知,采用 MMT 改性胶压制的胶合板,其 THR 曲线明显低于对照板。主要因为纳米 MMT 的片层结构对层间大分子产生了一定的阻隔保护作用^[12],有效减小火焰强度,使热分解生成可燃性挥发产物的速率和产量降低。

2) 总烟产量(TSP)和 CO 生成速率(COP)

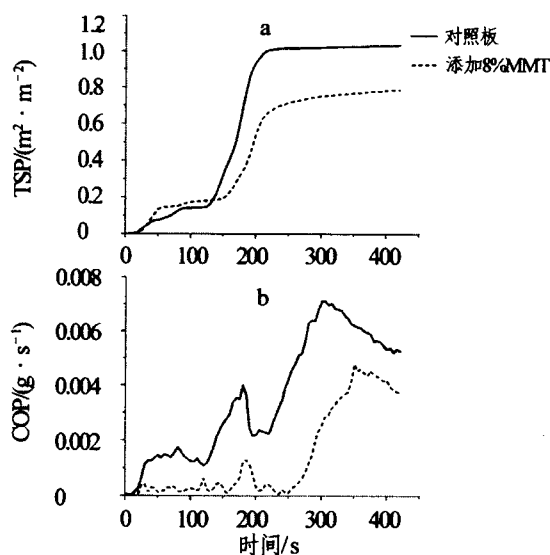


图 4 MMT 改性硅酸盐胶胶合板的 TSP 和 COP 曲线
Fig. 4 Total smoke production and CO production rate curves of samples with Na_2SiO_3 adhesive before and after MMT modification

图 4a 显示,对照胶合板的 TSP 燃烧至 180 s 左右趋于稳定;添加 8% 的 MMT 后,胶合板燃烧至 270 s 左右趋于稳定,达到最大值的时间大大延后,且 TSP 明显降低,表明 MMT 对胶合板燃烧时的烟气生成有抑制作用。这是由于纳米 MMT 具有极高的比表面积和径/厚比,及较强的吸附性,大量吸附胶合板燃烧生成的烟雾和气体。

从图 4b 看出,采用改性胶压制的胶合板,在燃烧中的 COP 曲线始终低于对照板,表明 MMT 可降低胶合板燃烧生成 CO 的量。原因与其 TSP 降低的机理相同。

3 结论

1) 有机纳米级 MMT 具有强化胶合界面的效果,可提高 Na_2SiO_3 胶对木材的胶合性能。在本试

验范围内,MMT 添加量为 8% 时,胶合板干胶合强度达到最大,符合 II 类胶合板标准要求。

2) 经纳米级 MMT 改性处理后, Na_2SiO_3 胶的最终质量残余率较高,胶体的热稳定性提高;采用改性胶压制胶合板的 HHR、THR、TSP 和 COP 均大幅降低,改性胶的阻燃抑烟作用显著。

3) 今后将重点研究 Na_2SiO_3 胶的胶合机理,改善其胶层脆性较大、固化周期较长的不足,以促进其在人造板行业的推广应用。

志谢:感谢中南林业科技大学木材科学与技术国家重点学科、湖南省竹木加工工程技术研究中心及湖南省普通高校生物质复合材料重点实验室提供试验条件。

参考文献:

- [1] 刘晓梅,吴义强,姚春花,等. Na_2SiO_3 基木材胶黏剂的胶合与阻燃特性[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 24-27.
- [2] 张新磊,吴义强,胡云楚,等. 人造板用反应型硅酸钠胶黏剂制备与性能研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 83-87.
- [3] Zhang J, Zhang H P. Study on the flammability of HIPS - montmorillonite nanocomposites prepared by static melt intercalation [J]. Journal of Fire Sciences, 2005, 23 (3): 193-208.
- [4] Yeh M H, Hwang W S, Cheng L R. Microstructure and mechanical properties of neoprene - montmorillonite nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10): 4777-4781.
- [5] 徐卫兵,何平笙. Epoxy/Clay 有机-无机纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (1): 6-11.
- [6] Lee J W, Lim Y T, Park O O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene /organoclay nanocomposites [J]. Polymer Bulletin, 2000, 45 (2): 191-198.
- [7] 刘向峰,张军,陆晓东,等. 原位聚合法 PS/蒙脱土复合材料燃烧性能的研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(12): 23-26.
- [8] 桂成胜,刘小青,吴頔,等. 钠基蒙脱土增强豆胶的耐水性研究[J]. 林产工业, 2012, 9(6): 23-25.
- [9] 吕文华,赵广杰. 木材/蒙脱土(MMT)纳米插层复合材料的制备构想[J]. 林业科学, 2005, 41(1): 181-188.
- [10] 吕文华,赵广杰. 杉木木材/蒙脱土纳米复合材料的结构和表征[J]. 北京林业大学学报, 2007, 29(1): 131-135.
- [11] Valera-Zaragoza M. Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6): 1319-1325.
- [12] 刘剑锋. 柱撑蒙脱土的合成及吸附性能研究[D]. 天津:天津大学, 2006.

(责任编辑 张一萍、姜征)