DOI:10.12326/j.2096-9694.2023149

胶合板用氯氧镁胶黏剂的改性工艺与性能研究

王 颖，王慧珊，吕少一，张龙飞，彭立民
（中国林业科学研究院木材工业研究所，北京 100091）

摘要：为了提高氯氧镁胶黏剂制备胶合板的胶合强度及耐水性能，采用磷酸和纳米二氧化硅作为改性剂，分析单一和复合添加改性剂后氯氧镁胶黏剂及其制备胶合板的各项性能。结果表明：磷酸和纳米二氧化硅的加入可以改善氯氧镁胶黏剂的物理力学性能，且两种改性剂在合适比例下复合添加的效果优于单一添加。当同时添加磷酸和纳米二氧化硅，两者添加量（以MgO质量计）分别为1%和3%时，改性氯氧镁胶黏剂的软化系数可达到0.95。傅立叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪和扫描电子显微镜分析结果表明，两种改性剂并没有与氯氧镁胶黏剂发生化学反应，而是通过改变518相晶体的状态和纳米级颗粒填充孔隙，阻止518相晶体水解，抑制$Mg(OH)_2$生成，使其具有更致密的结构。改性优化氯氧镁胶黏剂制备的胶合板的干、湿态胶合强度可达到1.51、1.25 MPa，满足GB/T 9846—2015《普通胶合板》≥0.70 MPa的要求。

关键词：氯氧镁胶黏剂；磷酸；纳米二氧化硅；518相；胶合强度；耐水性能
中图分类号：TS653 文献标识码：A 文章编号：2096-9694（2024）04-0044-07

Modification and Performance of Magnesium Oxychloride Adhesive for Plywood

WANG Ying，WANG Huishan，LYU Shaoyi，ZHANG Longfei，PENG Limin
（Research Institute of Wood Industry，Chinese Academy of Forestry，Beijing 100091，China）

Abstract: To improve the bonding strength and water resistance of plywood made with magnesium oxychloride adhesive, phosphoric acid and nano-silicon dioxide were used as modifiers. The properties of magnesium oxychloride adhesive and plywood prepared by adding single and composite modifiers were analyzed. The results show that the modification with phosphoric acid and nano-silica can improve the physical and mechanical properties of magnesium oxychloride adhesive. The effect of the composite of the two modifiers with an optimal proportion is better than that of either one single modifier. When phosphoric acid and nano-silica are added at the same time with a ratio of (calculated by MgO mass) 1% and 3% respectively, the softening coefficient of the modified magnesium oxychloride adhesive can reach 0.95. The analysis results from Fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer, and scanning electron microscope show that the modifier does not chemically react with the magnesium oxychloride adhesive, but changes the state of 518 phase crystals and the filling of pores by nano-particles, which prevents the hydrolysis of 518 phase crystals, inhibits the generation of $Mg(OH)_2$, and

收稿日期：2023-09-11；修改日期：2023-11-20
基金项目：“十四五”国家重点研发计划课题“木质制品表面绿色装饰材料制备及应用”（2022YFD2200703）。
作者简介：王颖（1999—），女，博士研究生。Email: wying@caf.ac.cn
通讯作者：彭立民，男，研究员。Email: penglm@caf.ac.cn

forms a denser structure. The dry and wet bonding strengths of plywood prepared with optimal modified magnesium oxychloride adhesive can reach 1.51 and 1.25 MPa, which meets the requirement of ≥0.70 MPa of GB/T 9846—2015 *Plywood for general use*.

Key words: magnesium oxychloride adhesive (MOA); phosphoric acid; nano silica; 518 phases; bond strength; water resistance

为了满足人造板产品环保性能要求，近年来无醛胶黏剂的制备与应用成为研究热点，其中包括无机镁质胶黏剂。氯氧镁胶黏剂（magnesium oxychloride adhesive，MOA）是目前应用最广泛的镁质胶黏剂，但存在一定缺陷，如耐水性差、脆性大等，目前应用于单板类胶接的研究较少[1-2]。为了扩大氯氧镁胶黏剂的应用范围，大多采用引入添加剂的方法。在水泥、混凝土等建筑领域，HUANG 等[3]采用少量的磷酸提高氯氧镁水泥浆体的力学强度，形成致密的结构；LUO 等[4]利用羟基乙酸吸附到氧化镁水合层表面形成羟基乙酸镁螯合物，阻止氯氧镁胶黏剂与水接触，有效阻止 518 相的分解。在纳米材料中，纳米二氧化硅被广泛使用，其可以与氢氧化钙反应产生更多的硅酸钙水合物，促进形成更致密的微结构，从而改善材料的力学性能[5-6]。

笔者团队开展了胶合板用无机环保胶黏剂的研究，在探明氯氧镁胶黏剂应用于胶合板的胶接机理的基础上，在前期试验中获得了氯氧镁胶黏剂的优化配比，制备的胶合板湿态胶合强度为 0.68 MPa[1]。本研究采用磷酸和纳米二氧化硅对氯氧镁胶黏剂进行改性研究，探寻改性剂添加方式和添加量的影响，旨在开发一种高性能的氯氧镁胶黏剂胶合板，为后续应用研究提供理论基础。

1　材料与方法

1.1　试验材料

轻烧氧化镁：白色粉末，密度为 3.580 g/cm^3，纯度为 99%，活性氧化镁质量分数为 89%。无水氯化镁：白色粉末，密度为 2.32 g/cm^3，纯度为 98%。磷酸：透明黏稠液体，密度为 1.685 g/cm^3。纳米二氧化硅：白色蓬松粉末，粒径 7~40 nm，比表面积 300 m^2/g，纯度为 99.8%。均外购。

速生毛白杨（*Populus tomentosa* Carr.）单板：规格为 400 mm（长）×400 mm（宽）×1.9 mm（厚），含水率 10% 左右。选取 50 块无明显缺陷的单板，由河南宏达木业有限公司提供。

1.2　主要设备与仪器

恒温恒湿箱、超声破碎仪（SONICS 1500）、木材力学万能实验机（5582 型）、傅里叶变换红外光谱仪（Tensor 27）、X 射线衍射仪（D8 Advance 型）、全自动比表面积及孔径分析仪（NOVA1200e）、扫描电子显微镜（S-4800 型）等。

1.3　试验方法

1.3.1　氯氧镁胶黏剂合成　在查阅相关研究的基础上，并结合笔者初步试验结果，确定原料配比为：n(MgO)∶n($MgCl_2$)∶n(H_2O)=6∶1∶16。添加剂用量（按 MgO 质量计）比例通过查阅文献和初步试验确定，列于表 1，按单一或复合加入方法，共制备 8 组改性氯氧镁胶黏剂。

表 1　氯氧镁胶黏剂的配比

Tab.1　Proportion of MOA

组号	n(MgO)∶n($MgCl_2$)∶n(H_2O)	H_3PO_4用量/%	纳米SiO_2用量/%
MOA-0	6∶1∶16	0	0
MOA-1	6∶1∶16	1	0
MOA-2	6∶1∶16	0	3
MOA-3	6∶1∶16	1	1
MOA-4	6∶1∶16	1	3
MOA-5	6∶1∶16	1	5
MOA-6	6∶1∶16	0.5	1
MOA-7	6∶1∶16	0.5	3
MOA-8	6∶1∶16	0.5	5

首先，将一定量的纳米 SiO_2 加入蒸馏水中，使用 SONICS 1500 超声破碎仪，在超声波功率为 600 W 的条件下处理时间 5 min；然后，将无水 $MgCl_2$ 粉加入到 SiO_2 溶液中，室温静置 10 min；接着，依次添加 H_3PO_4 和 MgO 粉末，边加入边搅拌，使用搅拌器恒速搅拌 10 min；最后，将溶液倒入模具中，固化后从模具中取出，自然养护 7 d。

1.3.2 胶合板制备 杨木单板经涂胶、组坯、冷压，制备三层胶合板。双面施胶量为400 g/m²，在1.5 MPa压力下加压48 h后卸压，养护13 d后进行性能测试。

1.4 性能测试

1.4.1 氯氧镁胶黏剂性能

1）力学性能

① 参照GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法（ISO法）》测试抗折强度和抗压强度。抗折强度和抗压强度试样规格分别为40 mm×40 mm×160 mm和20 mm×20 mm×20 mm，各15个。

② 依据浸水7 d后与浸水前两次测得的抗压强度之比计算软化系数，表征胶黏剂的耐水性能[7]。

2）组成与构造

① 采用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR）对样品进行分析测定，结合图谱分析特征峰。

② 采用X射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD）对样品进行相组成成分及定量分析测定。样品研磨成200目的粉末，在40 kV和40 mA的条件下测试，速率为4° /min，采用0.02° 每步的步长，扫描范围为10° ~80° 。重复测试3次取平均值。

③ 采用全自动比表面积及孔径分析仪（Brunauer-Emmett-Teller，BET），对氯氧镁胶黏剂的微观孔隙结构分布进行测试分析。

④ 在10 kV加速电压下，用扫描电子显微镜对氯氧镁胶黏剂断裂表面的微观形貌进行观察。

1.4.2 胶合板性能

1）胶合性能

参照GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》对改性氯氧镁胶黏剂胶合板进行干、湿态胶合强度（Ⅲ类）测试。胶合强度试样尺寸为100 mm×25 mm×6 mm，每组干、湿态胶合强度试件各15个。

2）耐水性能

① 强度保留系数：胶合板试样的湿态胶合强度和干态胶合强度之比[8]。

② 浸渍剥离：参照GB/T 17657—2022对胶合板试样进行浸渍剥离（Ⅱ类）测试。

2 结果与讨论

2.1 氯氧镁胶黏剂性能

2.1.1 力学性能 制备的氯氧镁胶黏剂的抗折强度如图1a所示。磷酸或纳米二氧化硅单一添加、两者复合添加均对氯氧镁胶黏剂的抗折强度具有改善效果，其中MOA-1、MOA-3和MOA-4的抗折强度相对较高，分别为10.77、9.59和13.76 MPa，比未改性试样分别提高了63.2%、45.3%和108.5%。说明磷酸的单一添加效果优于二氧化硅的单一添加，而两者以合适比例复合添加的效果优于单一添加。

氯氧镁胶黏剂的抗压强度如图1b所示。经改性处理，氯氧镁胶黏剂的整体抗压强度提高，MOA-3、MOA-4的抗压强度分别提高至75.51、85.38 MPa，比未改性试样MOA-0（49.60 MPa）分别提高了52.3%和72.1%，说明磷酸和纳米二氧化硅的加入可以提高氯氧镁胶黏剂的抗压强度。但两者复合添加比例不当时（如MOA-5、MOA-6），对氯氧镁胶黏剂抗压强度的提升作用反而弱于单一添加（如MOA-1、MOA-2）。

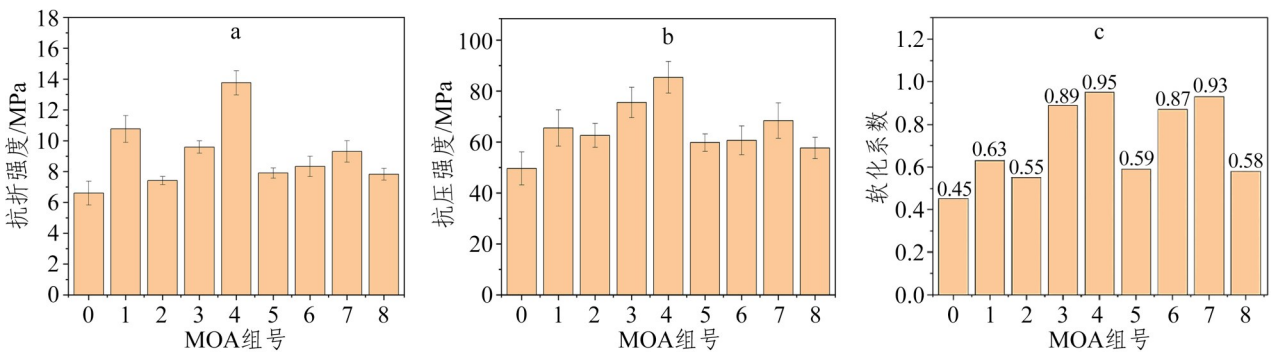


图1 氯氧镁胶黏剂的抗折强度(a)、抗压强度(b)和软化系数(c)

Fig.1 Flexural strength (a), compressive strength (b), and softening coefficient (c) of unmodified and modified MOA

氯氧镁胶黏剂的软化系数见图1c。软化系数数值越大，氯氧镁胶黏剂的耐水性能越高[9]。加入磷酸和纳米二氧化硅的试样MOA-3和MOA-4，软化系数分别提高至0.89和0.95，比MOA-0分别提高了97.7%和111.1%，耐水性能显著增强。

综上，由图1结果可知，改性氯氧镁胶黏剂的耐水性能和抗折抗压强度均提高，且MOA-4的耐水性能和力学强度最好，表明磷酸和纳米二氧化硅的复合加入有效改善氯氧镁胶黏剂的性能。

2.1.2　组成与构造

2.1.2.1　特征峰分析　通过FTIR测试来分析改性氯氧镁胶黏剂基团的变化。自然养护MOA试样的红外光谱图如图2a所示。其中518相晶体的吸收峰主要在3 750~3 250 cm^{-1}区间出现宽的吸收带，在3 695 cm^{-1}和3 614 cm^{-1}处的峰来自518相晶体的Mg–OH伸缩振动。在3 422 cm^{-1}处的宽吸收带是由518相晶体内结晶水分子的伸缩振动产生，1 654 cm^{-1}处的吸收带是518相晶体内结晶水分子的弯曲振动产生[10]。图2a中所有MOA试样光谱都包含从3 600~3 000 cm^{-1}的O–H基团振动的特征吸收带和在1 654 cm^{-1}的光谱峰，意味着存在结晶水。改性试样与对照试样MOA-0的吸收峰无明显变化，说明改性剂对MOA胶的物相组成没有产生影响，改性剂与MOA胶之间没有发生化学反应。

浸水7 d后MOA试样的红外光谱图如图2b所示。与图2a对比可知，泡水后对照试样在3 698 cm^{-1}处的吸收峰明显变大，而518相晶体的特征峰大量消失变得不明显，说明浸水后其内部的518相晶体水解，生成$Mg(OH)_2$；而改性试样在泡水前后均保留了明显的518相特征峰，说明改性剂的加入可以有效抑制518相晶体的水解，提高氯氧镁胶黏剂的耐水性能和力学性能。

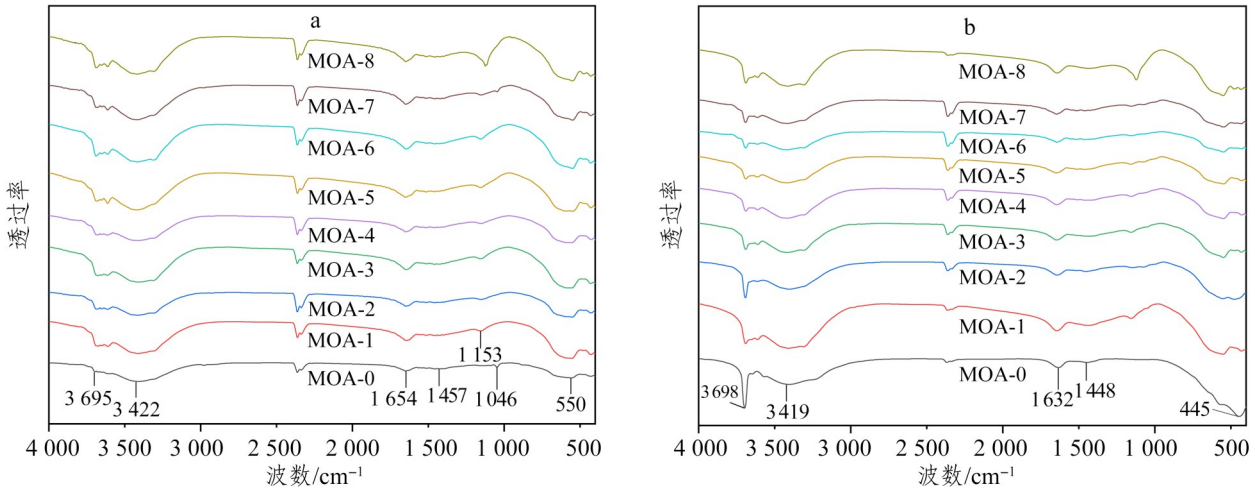


图2　自然养护(a)和浸水7天后(b)MOA的红外光谱图

Fig.2　Infrared spectra of MOA after 7 days in natural environment(a) and soaking in water (b)

2.1.2.2　物相组成分析　氯氧镁胶黏剂浸水前和浸水7 d后的XRD相组成，如图3、图4所示。

氯氧镁胶黏剂的主要成分是518相、$Mg(OH)_2$、MgO和$MgCO_3$。从图3中可以看出，浸水前未改性对照试样MOA-0中518相是主要相，$Mg(OH)_2$衍射峰相对较高。而改性试样中MOA-4的518相特征峰强度最高，与对照试样MOA-0中518相的含量相当。添加改性剂后，MgO的比例增加，而$Mg(OH)_2$的比例减少，说明磷酸和纳米二氧化硅的加入延缓了MOA的水化，虽然没有增加518相的含量，但可以显著阻止$Mg(OH)_2$的生成。

浸水7 d后MOA试样的相组成如图4所示，$Mg(OH)_2$代替518相成为主要相，518相特征峰不再明显，表明经过7 d浸水，518相晶体大部分水解转化为$Mg(OH)_2$，这也是MOA胶耐水性差的原因。对照试样MOA-0的518相含量从75%下降至13%，而改性试样MOA-5和MOA-4的518相含量仍保持在42%和37%，表明纳米二氧化硅和磷酸两种改性剂的协同作用，可以有效降低518相晶体的水解。

2.1.2.3　孔隙结构分析　通过BET测得MOA-0和MOA-4试样的吸附等温线如图5所示。

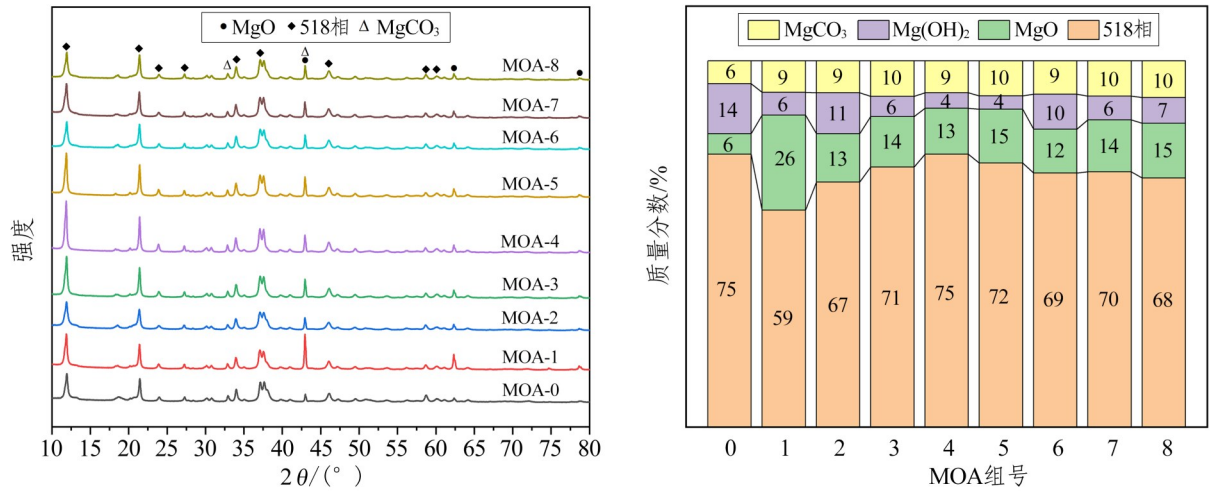


图3 自然养护7天MOA的XRD图

Fig.3 XRD diagram of MOA after 7 days in natural environment

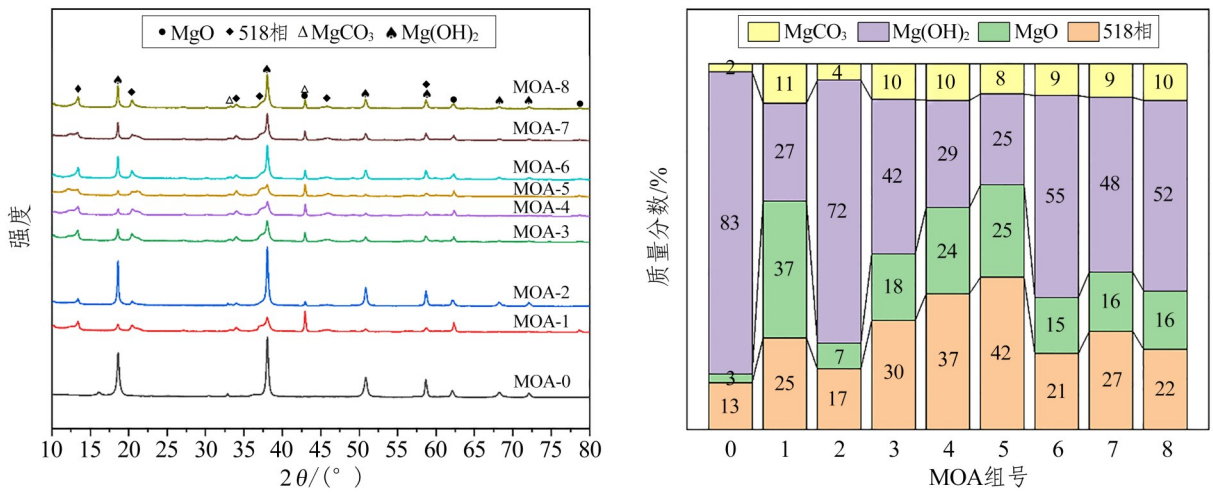


图4 浸水7天后MOA的XRD图

Fig.4 XRD diagram of MOA after 7 days of soaking in water

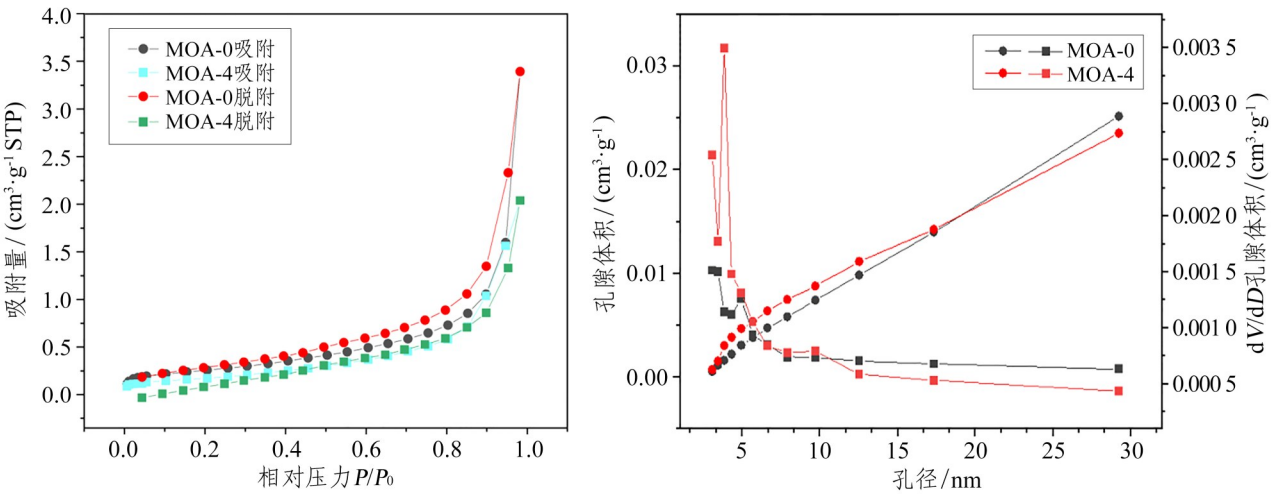


图5 MOA-0和MOA-4试样的氮气吸附图

Fig.5 Nitrogen adsorption diagram of MOA-0 and MOA-4

从图 5 中可以看出，对照试样 MOA-0 的吸附量高于改性试样 MOA-4，表明其内部结构更疏松。BET 测试结果表明，MOA-0 试样的比表面积为 10.453 m^2/g，总孔体积为 0.064 5 cm^3/g，说明其内部有较多微小孔隙，水分子更容易通过孔隙进入。而改性试样 MOA-4 的比表面积为 10.450 m^2/g，总孔体积降低为 0.034 5 cm^3/g，说明改性 MOA 胶黏剂的内部孔隙明显减少，结构更加致密，因此其力学强度更高。

2.1.2.4　微观形貌　自然养护 7 天的 MOA 试样断面扫描电镜图如图 6 所示。

从图 6（a1、a2）中可以看出，未改性试样的晶体细长、表面疏松，有不规则的孔，显示出松散和无序的结构，若氯氧镁胶黏剂中产生的孔隙较多，会使材料的强度降低，加剧制品的吸潮返卤[11]。而改性试样（b1、b2）的断裂面变得更加连续，有更致密的结构，样品基质中的微孔更小。相较于未改性试样的针棒状 5 相晶体，改性试样中出现较多的凝胶状的 5 相晶体，由于凝胶状形态的存在降低了硬化浆体的孔隙率，硬化样品变得致密，可以防止水轻易渗透[12]。氯氧镁胶黏剂的微观结构越致密，自身强度和抗水渗透性就越好，形成的凝胶可以通过阻止水进入的互锁机制来提高 518 相在水中的稳定性，晶体向空间缝隙延伸交错生长、相互搭接形成密集的结晶网络，使得改性氯氧镁胶黏剂的抗折抗压强度提高。

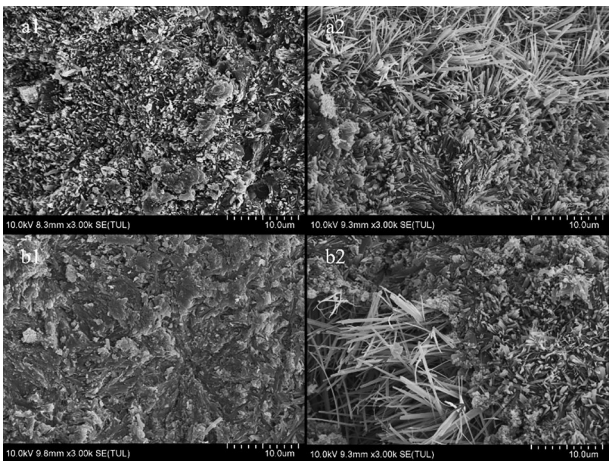


图 6　自然养护 7 天 MOA-0（a1、a2）和 MOA-4（b1、b2）的 SEM 图

Fig.6　SEM images of MOA-0 (a1, a2) and MOA-4 (b1, b2) naturally maintained for 7 days

2.2　改性氯氧镁胶黏剂胶合板性能

根据胶黏剂的各项性能选取 MOA-0～MOA-4 和 MOA-7 制备胶合板，试板的性能检测结果如图 7 所示。

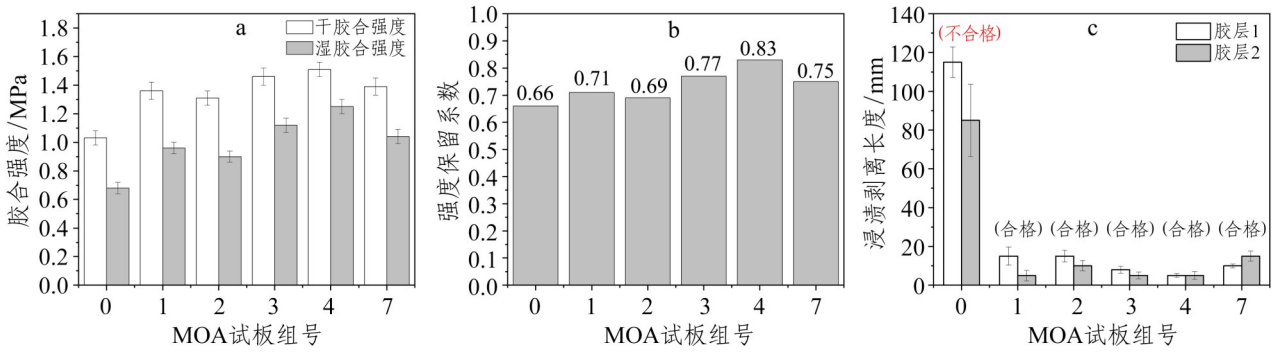


图 7　MOA 胶合板的胶合强度(a)、强度保留系数(b)和浸渍剥离长度(c)

Fig.7　Bond strength (a), strength retention coefficient (b), and immersion peeling (c) of MOA plywood samples

2.2.1　胶合性能　试板的干、湿态胶合强度测试结果如图 7a 所示。对照未改性 MOA-0 试板的干、湿态胶合强度分别为 1.03、0.68 MPa，而改性 MOA-4 试板的干、湿态胶合强度提高到了 1.51、1.25 MPa，比对照未改性试板分别提高了 52.4% 和 83.8%，满足 GB/T 9846—2015《普通胶合板》杨木胶合板 ≥0.70 MPa 的要求。其原因是改性剂的加入促进了致密微结构的形成[13]，改变了 518 相晶体的状态；同时，由于改性剂对 MOA 胶的延缓作用，MOA 在木材中连续的水化阶段加强了两者之间的相互作用。MOA-3、MOA-4 和 MOA-7 试板的干、湿胶合强度均高于 MOA-1、MOA-2 试板，说明纳米二氧化硅和磷酸两种改性剂复合添加的效果优于单一添加。

2.2.2 耐水性能 试板的强度保留系数如图7b所示。改性MOA试板的强度保留系数均大于对照未改性MOA试板。其中，MOA-4试板的强度保留系数最大为0.83，比对照MOA-0试板增加了25.8%；单一添加磷酸（MOA-1）和单一添加纳米二氧化硅（MOA-2）试板的强度保留系数分别为0.71和0.69，比对照MOA-0试板分别增加了7.6%和4.5%。表明改性剂复合添加的效果优于单一添加。

试板的浸渍剥离测试结果如图7c所示。对照MOA-0试板的同一胶层浸渍剥离长度大于胶层长度的1/3（100 mm），为不合格试板；改性试板的浸渍剥离长度均小于胶层长度的1/3，均合格。其中MOA-4经热水浸泡后再干燥几乎没有剥离，证明改性剂可以有效改善氯氧镁胶黏剂胶合板的耐水性能。

3 结论

1）磷酸和纳米二氧化硅作为改性剂加入，可以增强氯氧镁胶黏剂的耐水性能，同时提高抗折和抗压强度。两种改性剂复合添加的效果优于单一添加，当同时添加1%磷酸和3%纳米二氧化硅时，氯氧镁胶黏剂的软化系数可达到0.95，耐水性能增强。

2）FTIR、XRD、BET和SEM分析结果表明，磷酸和纳米二氧化硅并没有与氯氧镁胶黏剂发生化学反应，而是使其内部结构更致密，通过改变518相晶体的状态，使纳米级颗粒填充孔隙，可以阻止518相晶体水解，并抑制$Mg(OH)_2$生成。

3）氯氧镁胶合板湿态胶合强度的变化与其内部518相含量的变化一致，改性氯氧镁胶黏剂及其制备胶合板的耐水性能显著提高。添加1%磷酸和3%纳米二氧化硅制备的氯氧镁胶黏剂胶合板的干、湿态胶合强度可达到1.51、1.25 MPa，强度保留系数为0.83，Ⅱ类浸渍剥离测试合格，符合GB/T 9846—2015《普通胶合板》的要求。

参考文献：

[1] 王慧珊，吕少一，王颖，等. 胶合板用氯氧镁胶黏剂制备工艺的初步研究[J]. 木材科学与技术，2024，38(1): 66-72.
WANG H S, LYU S Y, WANG Y, et al. Preliminary study on preparation of magnesium oxychloride adhesive for plywood[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2024, 38(1): 66-72.

[2] WANG Y, WANG H S, ZHANG L F, et al. Optimization of raw-material ratios and curing temperature of magnesium oxychloride cement[J]. Construction and Building Materials, 2024, 435: 136795.

[3] HUANG T J, YUAN Q, DENG D H. The role of phosphoric acid in improving the strength of magnesium oxychloride cement pastes with large molar ratios of $H_2O/MgCl_2$[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 97: 379-386.

[4] LUO X R, FAN W Q, LI C Q, et al. Effect of hydroxyacetic acid on the water resistance of magnesium oxychloride cement[J]. Construction and Building Materials, 2020, 246: 118428.

[5] CHITHRA S, SENTHIL KUMAR S R R, CHINNARAJU K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 794-804.

[6] ZHANG G, XIA H, NIU Y, et al. Microstructure refinement and affected zone reinforcement for internal curing cement paste by composite microgel with nano silica[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 138: 105013.

[7] CHEN X, ZHANG T, BI W, et al. Effect of tartaric acid and phosphoric acid on the water resistance of magnesium oxychloride (MOC) cement[J]. Construction and Building Materials, 2019, 213: 528-536.

[8] 吴丹妮. 木材用镁质胶黏剂的制备与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.

[9] 曹锋, 乔宏霞, 李双营, 等. 生物质硅改性氯氧镁水泥复合材料的力学性能与作用机制[J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5859-5870.
CAO F, QIAO H X, LI S Y, et al. Mechanical properties and mechanism of magnesium oxychloride cement composites modified by biomass silicon [J]. Journal of Composites:, 2023, 40(10): 5859-5870.

[10] ZHOU W G, YE Q Q, SHI S Q, et al. A strong magnesium oxychloride cement wood adhesive via organic–inorganic hybrid[J]. Construction and Building Materials, 2021, 297: 123776.

[11] 王丰景. 氯氧镁水泥胶凝材料增强及耐水改性研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2021.

[12] TAN Y N, LIU Y, GROVER L. Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56: 69-74.

[13] HU C L, XU B W, MA H Y, et al. Micromechanical investigation of magnesium oxychloride cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2016, 105: 496-502.

（本文编校 向 琴）