

赤泥改性磷酸铝木材胶黏剂的制备与阻燃性能研究

林李建¹, 平力文¹, 侯颖洁¹, 吴晓倩¹, 胡振光^{1,2*}

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541006;

2. 南宁市桂工教育科技有限公司, 广西 南宁 530001)

摘要:木材为可再生生物基材料, 其易燃性存在严重火灾隐患。针对环保型木材胶黏剂的需求与缓解铝工业固废赤泥(RM)堆存压力, 采用水热法将氢氧化铝[Al(OH)₃]与磷酸(H₃PO₄)合成了磷酸铝胶黏剂(ALPO), 通过将不同掺量的 RM 引入磷酸铝胶黏剂体系, 制备胶合板, 运用多尺度表征手段, 对赤泥磷酸铝胶黏剂(RMALPO)胶合板体系进行研究。胶黏剂在 3% 的 RM 掺量下有效提升胶合强度; 热重分析表明, 胶合板残余质量比纯木纤维高出 44.97%, 表明 RMALPO 木材体系的热稳定性增强。

关键词:硅酸盐; 木质胶水; 无机胶水; 胶合机理; 固体废物

中图分类号: TQ433

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0280-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.046

Preparation and flame-retardant properties of red mud-modified aluminum phosphate wood adhesive

LIN Li-jian¹, PING Li-wen¹, HOU Ying-jie¹, WU Xiao-qian¹, HU Zhen-guang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guigong Education Technology Co., Ltd., Nanning 530001, China)

Abstract: Wood is a renewable bio-based material, but its flammability poses a serious fire hazard. To address the demand for environmentally friendly wood adhesives and alleviate the storage pressure of red mud (RM), a solid waste from the aluminum industry, aluminum phosphate adhesive (ALPO) was synthesized via a hydrothermal method using aluminum hydroxide [Al(OH)₃] and phosphoric acid (H₃PO₄). Plywood was prepared by incorporating different amounts of RM into the ALPO adhesive system. The red mud-modified aluminum phosphate adhesive (RMALPO) plywood system was studied using multi-scale characterization techniques. The adhesive effectively improved the bonding strength at an RM content of 3%. Thermogravimetric analysis showed that the residual weight of the plywood was 44.97% higher than that of pure wood fiber, indicating enhanced thermal stability of the RMALPO wood system.

Key words: silicate; wood adhesive; inorganic adhesive; bonding mechanism; solid waste

胶合板作为我国消费量最大的人造板产品, 因其木材利用率高、强度高、变形小、收缩率低、耐破坏性好等特点, 被广泛应用于建筑、家具、地板、室内装饰、飞机、包装等诸多领域^[1]。2024 年中国人造板总产能达到 3.62 亿 m³/a, 同比增长 8.41%^[2], 主要产品包括胶合板、刨花板和纤维板 3 大类别, 其中胶合板同比增长 7.8%。人造板由于工艺简单、性能优异, 在国民经济建设与社会生活中占据着重要地位。人造板因其强度高、尺寸稳定性好, 广泛应用于家具制造、建筑模板、室内装饰等领域。人造板工业用胶黏剂主要为脲醛树脂、酚醛树脂等醛类胶黏剂。

在人造板生产领域, 胶黏剂的应用占据核心地位, 其中以脲醛树脂与酚醛树脂为代表的醛基类胶黏剂占据主导。据行业数据统计, 仅在 2021 年, 我国人造板制造业对醛类胶黏剂的需求量便达到了约 1 541 万 t。这一用量不仅在整个木材加工行业的胶黏剂消耗总量中占比高达 92%, 同时也约为全国胶黏剂生产总量的 2/3, 充分体现了醛类胶黏剂在人造板工业中的关键作用与广泛应用。甲醛作为醛类胶黏剂的核心成分, 因具备致癌与致畸的双重风险, 长期暴露将对人体健康造成严重危害, 故被列为我国有毒化学品优先管控目录中的第二位。在当代社会经

收稿日期: 2026-03-18; 修回日期: 2026-06-29

基金项目: 赤泥铁资源制备电池级磷酸铁关键技术研究(桂科 AB24010018)

作者简介: 林李建(2001-), 男, 硕士生, 研究方向为化学工程, 13599556528@163.com; 胡振光(1975-), 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为稀有稀土绿色冶金、材料、环境化学工程, 通讯联系人, 2300614015@qq.com。

济持续发展的背景下,民众生活品质稳步提升,对居住空间的健康要求愈发关注,其中,人造板生产中广泛应用的胶黏剂,其环保安全性能更是成为衡量产品质量的关键指标之一。

磷酸盐胶黏剂因其无毒、制备简单、成本低且热稳定性卓越,成为甲醛基胶水的有前景替代品^[3]。磷酸铝胶黏剂以其优良的耐热性、良好的粘接性能以及在高温条件下的稳定性,在木材工业特殊应用场合中受到关注,尤其适用于有耐火、耐水需求的结构用胶合板。目前,为提高磷酸铝胶黏剂的综合性能,已有研究尝试添加硼酸(BA)作为固化剂可有效降低固化温度并改善抗吸潮性^[4];引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等聚合物则可通过氢键作用与磷酸铝结合,提高胶合强度^[5];添加氧化锌(ZnO)或氧化镁(MgO)能够显著降低胶黏剂的固化温度^[6],并改善其吸湿性能。旨在协同提升胶合性能并赋予材料更多功能性。

赤泥(RM)是一种固体工业废弃物,是铝业拜耳工艺的碱性副产品。每生产一吨 Al_2O_3 (氧化铝),会产生 1.5~2.5 t RM,全球库存已超过 50 亿 t^[7]。随着国家环保政策的完善和民众防控意识的提升,这些废弃物已占据大量填埋场空间^[8]。因此,为了避免环境风险,找到一种环保的工业固体废弃物应用仍是一大挑战^[9-10]。

RM 主要由 Al_2O_3 和 SiO_2 (二氧化硅)组成,同时含有其他成分,如 CaO (氧化钙)、 Fe_2O_3 (氧化铁)、 Na_2O (氧化钠)和 K_2O (氧化钾)。研究证实,掺入 RM 的地质聚合物表现出高强度和优异的耐久性,这表明 RM 中的铝硅酸盐相参与反应,能够产生良好的效果^[10-11],RM 有活跃的 Fe_2O_3 以及稳定的铝硅酸盐骨架^[12]。

若能将 RM 与磷酸铝胶黏剂有效结合,发挥协同增效作用,有望进一步提升胶层交联密度与综合性能^[13-15]。目前,将 RM 用于磷酸铝胶黏剂改性的研究尚不多见。鉴于此,本研究将 RM 作为添加剂,制备 RM/磷酸铝胶黏剂,系统探讨 RM 添加量对胶黏剂性能及其所制备胶合板理化性能的影响,旨在为开发综合性能优良、环境友好的胶合板用胶黏剂提供新途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

以杨木单板为原料制备胶合板(RMAPW)。用于制备磷酸铝胶黏剂(ALPO)的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_3PO_4

(浓度为 85%)购自安徽泽升科技股份有限公司,氧化铁(Fe_2O_3)购自山东科源生化有限公司用作固化剂,赤泥(RM)购自广西平果县某铝厂。

1.2 仪器设备

万能力学试验机、T-4 黏度杯、傅里叶红外光谱仪(赛默飞 Nicolet iS20)、扫描电子显微镜(Hitachi S-3400N)、同步热分析 TG-DTG (NETZSCH STA 449F5)、X 射线衍射仪(荷兰 XPert3 Powder)。

1.3 方法

1.3.1 赤泥预处理

进行物理预磨处理,干燥后经粉碎机粉碎过 200 目标标准筛,再使用 700℃煅烧 3 h。

1.3.2 赤泥铝磷酸盐无机胶黏剂和人造板的制备

采用水热法合成赤泥磷酸铝胶黏剂(RMALPO)。首先,按照实验设计要求,精确称量一定量的 85% 磷酸溶液,经去离子水稀释后配制成浓度为 60% 的磷酸溶液,随后将其转移至三口圆底烧瓶内,开启搅拌装置并调节至适宜转速。待体系温度稳定在室温区间后,向上述磷酸溶液中分批加入氢氧化铝粉末,期间持续进行机械搅拌以促进反应均匀进行。由于反应过程中会释放热量,需控制搅拌速率避免体系温度骤升,待反应热效应完全释放后,将反应混合物加热至 85℃,在此温度下维持剧烈搅拌 20 min;随后进一步升温至 115℃,并继续保持高速搅拌约 30 min,直至反应混合液呈现出均一透明的粘稠状态,此时可停止加热及搅拌操作。将所得 ALPO 与 Fe_2O_3 (质量分数 1.5%)、RM 混合进行粘合剂样品制备,每个单板层涂覆 100 g/m² 的粘合剂,用于制备胶合板的重复样品。按设定将双面涂胶量共计 200 g/m²,将胶黏剂均匀喷涂于单板胶合面,随后静置晾晒 15 min。待涂胶面达到适宜状态后,采用交叉铺层的方式进行组坯。组坯完成后进行热压工序,在热压压力为 1.2 MPa、热压时间为 1 min/mm、热压温度 160℃的条件下热压,制备 3 层结构胶合板。本研究中的 RM 以 0%、1%、3%、5% 质量分数合成,分别称为 RMALPO-0、RMALPO-1、RMALPO-3、RMALPO-5。胶合板命名为 RMAPW-0、RMAPW-1、RMAPW-3、RMAPW-5。

1.3.3 物理力学性能测试

根据中国国家标准 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》,使用万能拉伸试验机(MTS, USA)以 10 mm/min 的恒定速度测试尺寸为 100 mm×25 mm(L×W)的胶合板的粘结强度。

1.3.4 材料表征方法

采用外科手术刀对胶合界面处截取包含胶黏剂渗透区的样本。将此样本经研磨处理成细微粉末,并在充分干燥后妥善储存。研究中将运用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对所采集的胶合层样品进行光谱学表征与分析。采用压片法制备样品,以 $4\text{ cm}^{-1}/\text{s}$ 的速率进行数据采集,扫描次数 32 次,扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。采用 X 射线衍射仪(XRD)对获取的胶合层样品进行分析。采用铜靶 X 射线管和衍射束单色仪测量样品。数据采集波数区间为 $2\theta = 5\sim 80^\circ$,速率为 $10^\circ/\text{min}$,扫描次数 32 次。在 15 kV 加速电压下,利用扫描电子显微镜和能谱仪分析了试样的微观结构。通过热重分析仪对获得 RMAPW 的热重分析,在氮气气氛下以 $10^\circ/\text{min}$ 的加热速率,在 $20\sim 600^\circ\text{C}$ 的范围内。

2 结果与讨论

2.1 RMAPW 的粘接强度以及内结合强度变化分析

随着 RM 添加量的增加,胶黏剂黏度呈现先降低后增加的变化趋势,如图 1 所示,煅烧后 RM 为细小的固体粉末,RM 提供天然孔隙基础,其颗粒分散在胶黏剂液相中,会直接增加内部摩擦力和流动阻力,使黏度上升。RM 中的活性二氧化硅(SiO_2)以及氧化铁(Fe_2O_3)等,可以参与磷酸铝胶黏剂反应。它们可能与磷酸铝网络通过 $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$ 等键合,形成更复杂、更致密的硅铝磷酸盐复合凝胶网络,从而增加胶黏剂黏度并使板材的内部结构强度。

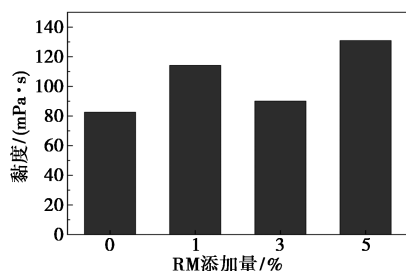
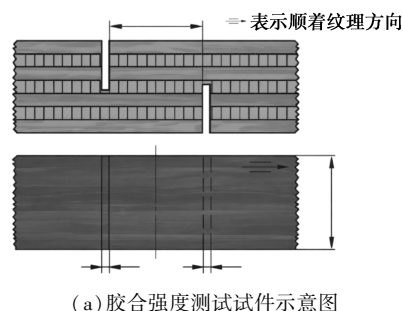
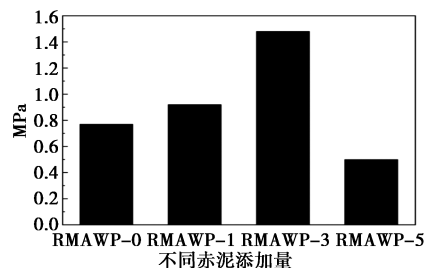


图 1 室温下不同 RM 添加量 RMAPW 黏度

胶合强度测试见图 2(a),胶合板的内结合强度柱状图见图 2(b)。样品的强度(IB)随着不同 RM 比例的使用出现先增加后降低的变化趋势。与 APW 板材样本的 0.77 MPa 相比,RMAPW-3 增加至 1.49 MPa。高于国标 GB/T 9846—2015《普通胶合板》的 I、II 类胶合板标准。



(a) 胶合强度测试试件示意图

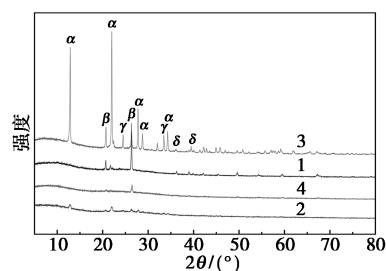


(b) 内结合强度

图 2 胶合强度分析

2.2 胶黏剂表征

图 3 为不同 RM 填料的 ALPO 的 XRD 曲线。如图所示,在 P/Al 摩尔比 2.8:1.0 的实验条件下,所制备的磷酸铝胶黏剂经固化后形成的晶体相为六方晶系的 $\text{Al}(\text{HPO}_4)_3$ (PDF#44—0724)。通过 X 射线衍射图谱分析可见,该物质的各衍射峰均呈现出较为尖锐的特征,这一现象揭示了目标产物具有高度完善的结晶结构。与此同时衍射图谱中还检测到另一种磷酸铝(即 ALPO_4 , PDF#84—0854)的特征峰。该 ALPO_4 同样属于六方晶系,在其衍射峰中,(012)晶面的衍射峰(对应 $2\theta = 26.339^\circ$)强度显著高于其他晶面的反射信号,表现出明显的优势。这一结果表明,在晶体生长过程中,该 ALPO_4 晶粒存在沿(012)晶面方向的择优取向生长现象,导致其特定晶面的发育程度远高于其他晶面。随着 RM 的加入,组分中出现了六方晶系的 ALPO_4 (PDF#15—



α : $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, PDF#44—0724; β : ALPO_4 , PDF#84—0854;

γ : ALPO_4 , PDF#15—0254; δ : SAPO-11 , PDF#47—0613

1—RMAPW-0; 2—RMAPW-1; 3—RMAPW-3; 4—RMAPW-5

图 3 不同 RM 添加 ALPO 的 XRD 图

0254), 其 $2\theta = 12.965^\circ$ 处出现衍射峰, 各峰峰形尖锐, 产物结晶完整。以及 SAPO-11 (PDF #47—0613) 特征衍射峰^[16]。

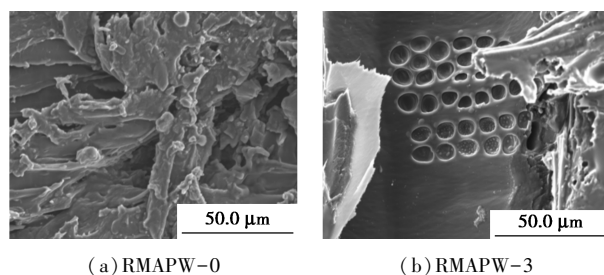
2.3 APW 的表征与热稳定性

2.3.1 APW 胶合面 SEM 分析

图 4(a) 为 RMAPW-0 截面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。胶黏剂充分渗透并完全覆盖了木材表面原有的粗糙结构, 形成了一个连续、致密的界面层。该界面层呈现出显著的微/纳米分级结构特征: 其基本构成单元为通过 AlO_4 与 PO_4 四面体桥接形成的 Al—O—P 键合网络。在界面能驱动下, 形成了多层次的片层状组织^[17]。

在该分级结构的片层间隙内, 均匀分布着一个连通的亚微米级孔隙网络。分析表明, 这些孔隙主要源于热压过程中胶黏剂缩聚反应及木材内部所释放水分的逸出通道, 其存在有助于缓解固化收缩产生的内应力, 从而避免宏观裂纹的产生, 提升了界面结构的完整性。该界面层, 其形成依赖于两种结合机制: 机械互锁: 胶黏剂深入木材表面的天然纹孔与凹槽, 产生坚实的锚固效应; 化学键合: 胶黏剂中的极性官能团与木材纤维素或木质素表面的羟基之间形成了密集的氢键网络, 并可能进一步生成更稳定的 C—O—P 共价键。紧密的微观结构与强界面结合, 可用于解释该木质复合材料获得优异宏观力学性能的微观机理。

图 4(b) 为 RMAPW-3 截面的 SEM 图像, 在经过煅烧后, RM 中含有的大量无定形且活性较高的 SiO_2 , 并非完全惰性与板材中的极性官能团结合形成硅羟基 (—Si—OH)。在胶黏剂体系中, 这些硅羟基成为活跃的反应位点。它们会与磷酸铝胶黏剂中的磷酸根 (PO_4^{3-})、以及 RM 自身溶出的铝离子 (Al^{3+}) 发生反应, 形成 Si—O—P 和 Si—O—Al 化学键。在微观上构建了一个三维的硅铝磷酸盐无机凝胶网络^[18]。调控孔隙结构的形成 SiO_2 的含量和活性直接影响凝胶网络的交联密度。网络越致密, 留下的孔隙结构就越规则、越稳定。RM 中的氧化铝 (Al_2O_3) 提供了额外的铝源, 与 SiO_2 共同构建网络骨架, 增强了整体性。RM 中的碱性氧化物在初期迅速提高了局部 pH, 极大地活化了二氧化硅表面, 使其更容易溶解并参与缩聚反应。RM 中的 Fe_2O_3 等成分, 也可能掺杂进入网络或以其颗粒形式存在。这些纳米级 SiO_2 颗粒具有很高的表面能, 为了降低体系能量, 它们会自发地聚集、组装^[19]。



(a) RMAPW-0

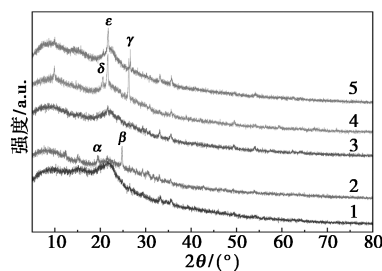
(b) RMAPW-3

图 4 扫描电子显微镜图

表面张力使得这种组装在微观上趋向于形成球形, 因为球形是相同体积下表面积最小的形状, 最为稳定。球体表面的细微纹理和内部的斑点, 可能是其多级孔结构, 为其他颗粒提供包裹与支撑。这种高表面积、单分散的二氧化硅微球, 均匀分布在胶黏剂中, 能有效提升力学性能。同时, 其多孔结构可能有利于应力分散和水分迁移。说明 RM 的加入不仅仅是物理填充, 有可能引入了能改变胶黏剂本征固化路径和微观结构的化学反应组分。

2.3.2 XRD 分析

图 5 为杨木单板及 3 种不同 RM 掺量 APW 胶层的 X 射线衍射图谱。杨木单板在 2θ 为 16.26° 、 22.50° 和 34.82° 处存在明显的衍射峰, 分别对应于纤维素 I 型的 (101)、(002) 和 (040) 晶面。所有胶合板样品中纤维素 (002) 晶面的衍射峰均位于 $22.40^\circ \sim 22.50^\circ$ 之间, 与杨木单板的峰位 (22.50°) 基本一致^[20]。这表明在本研究采用的条件下, ALPO 胶黏剂的引入未显著影响木材纤维素结晶区的结构。



α : $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, PDF#14—0546; β : SiP_2O_7 , PDF#22—1320;
 γ : AlPO_4 , PDF#11—0500; δ : $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$, PDF#15—0599;
 ϵ : SAPO, PDF#39—0181
 1—纯木; 2—RMAPW-0; 3—RMAPW-1; 4—RMAPW-3;
 5—RMAPW-5

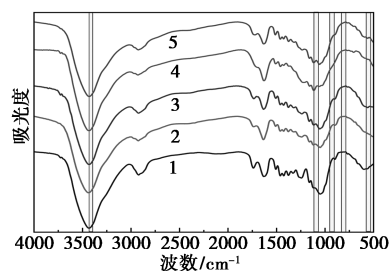
图 5 杨木单板及不同 RM 掺量 APW 胶层的 X 射线衍射图谱

随着 RM 掺量从 1% 增至 5%, 在 $2\theta = 19.3^\circ$ 、 21.9° 、 24.7° 和 26.6° 附近激发出了一系列强度递增且峰形锐化的新衍射峰。其中, 19.3° 附近的峰对应

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (PDF#14—0546), 24.7° 的峰对应焦 SiP_2O_7 (PDF#22—1320), 26.6° 附近的峰为 AlPO_4 (PDF#11—0500) 晶相。在 20.8° 附近的峰为 $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (PDF#15—0599), 而 21.9° 附近的强峰则确证了 SAPO (PDF#39—0181) 杂化晶相的生成。同时, 原本处于无定形状态的低聚磷酸盐信号随缩聚反应的进行而减弱, 表现为基线弥散程度的下降, 标志着体系成功实现了从离散低聚态向高交联杂化网络的结构演变。所有改性样品中均未检测到明显的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相, 表明 RM 中的铁组分亦可能以非晶态形式融入了无机主干网络。这种由非晶态硅铝向 SAPO 三维杂化网络演变的相变机制, 对复合体系的性能产生了增益效应, 其键能与结构刚性不仅大幅跃升了胶层的本体内聚强度, 更为界面机械锚固提供了强有力的微观结晶学支撑。

2.3.3 FT-IR 分析

图 6 为不同 RM 浓度改性前后木材的傅里叶红外光谱(FT-IR)。图谱显示, 木纤维的吸收峰值主要出现在波数 3 347、2 900、1 740、1 650、1 245、1 052、609 cm^{-1} , 分别是多糖 O—H 的相关剪切振动、蜡 C—H 的对称拉伸振动、C=O 的半纤维素拉伸振动、C=C 的木质素对称拉伸振动、纤维素和半纤维素 O—C—O 的非对称拉伸振动、C—O 木质素的拉伸振动以及 C—H 的拉伸振动。与纯净木纤维相比, O—C—O 的振动峰值位于 1 245 cm^{-1} 几乎在沉积物中消失, 表明木纤维中纤维素和半纤维素的水解。RMAPW 的 FT-IR 特征峰主要出现在 3 424、1 626、1 094、819、458 cm^{-1} 处, 这些峰分别归属于 O—H 键的伸缩和弯曲振动、Si—O—T (T 为 Al 或 Si) 键的拉伸振动、以及 Si—O—Al 和 Si—O 键的弯曲振动, 在与 H_3PO_4 反应后的 FT-IR 光谱在 912、800 和 527 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这些峰分别归属于 Si—O—P 键的弯曲振动、Si—O—Si 键的拉



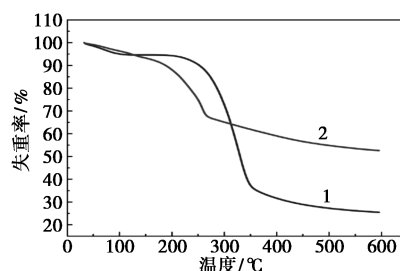
1—纯木; 2—RMAPW-0; 3—RMAPW-1; 4—RMAPW-3; 5—RMAPW-5

图 6 不同 RM 浓度改性前后木材的 FT-IR 光谱

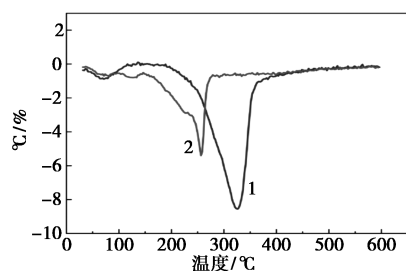
伸振动和 Al—O—P 键的拉伸振动^[21-22]。Si—O—P (约 920 cm^{-1}) 特征吸收带的出现, 以及 1 000 cm^{-1} 附近出现宽强峰, 属于 P—O—Al 的不对称伸缩振动。新峰的形成证明 RM 并非惰性填料, 其表面的 Si—O—Al 等结构在酸性条件下断裂, 并与磷酸根反应标志着 RM 中的硅氧网络与磷酸发生了反应, 转变为了 Si—O—P、Si—O—Si 和 Al—O—P 结构, 从而实现了 RM 颗粒与磷酸铝基体的化学键合^[23-24]。

2.3.4 热稳定性分析

采用热重分析法评价了对照木材和 RMAPW 在空气气氛下的热稳定性, TG 和 DTG 曲线如图 7 所示, 从 TG-DTG 曲线可以看出, 对照木材和 RMAPW 的热降解主要有 3 个阶段, 0~130 $^\circ\text{C}$ 为第 1 阶段, 属于杨木纤维 (Wood) 中水分与胶黏剂吸附水的蒸发阶段, 质量损失为 5.39%, 130~327 $^\circ\text{C}$ 为第 2 阶段, 是木材主要成分半纤维素、纤维素和木质素的热解阶段, 在此阶段, RMAPW 和 Wood 的 TG 曲线均急剧下降, 不同的是 RMAPW 的 TG 曲线向低温方向移动, 由原始的 327 $^\circ\text{C}$ 变为 RMAPW 的 256 $^\circ\text{C}$ 。由 XRD 图可知应是铝正磷酸盐 (AlPO_4) 和亚硫酸铝 $[\text{Al}(\text{PO})_3]_3$ 莫来石在加热过程中形成, 胶黏剂分子间发生缩聚反应所致, 为 AIPO 的硬化过程; 结果表明, RM 的添加可以加速木材的降解, 降低木材的分解温度, 保护木材内部的基体, 木材的 T_{max} 降低, DTG 峰形变尖锐, 同时峰面积和强度显著降低。这表明 RM 的添加使剩余可热解组分的反应性更趋均一, 从而提高了材料在高温下的结构保持能力, 327~600 $^\circ\text{C}$ 最后 1 个阶段是木材的碳化阶段, 杨木纤维质量损失为 75%。从图 7(a) 中可以看出, RMAPW 具有更高的残炭率。当 RM 用量为 3% 时, 改性木材的残炭率高达 52.68%, 远高于对照 Wood。证明在 APW 热降解过程由于生成的磷酸盐的催化作用, 在木材表面形成了大量的碳, 阻止了木材内部的分解和燃烧, 具有良好的催化成炭能力, 物理屏障、延迟分解、催化协效, 促进基体形成稳定炭层^[25]。增加残余炭量、一方面, 成炭量越多, 可燃挥



(a) TG 曲线



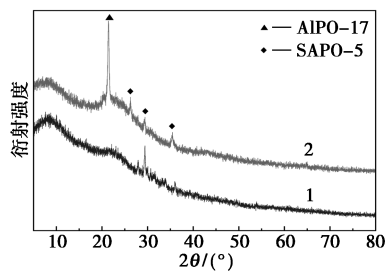
(b) DTG 曲线

1—纯木;2—RMAPW-3

图 7 TG 曲线和 DTG 曲线

发物生成量越少,增强炭层稳定性。另一方面,主分解峰面积和强度的降低,说明可热解物的反应性更趋均一,因此,RM 可以作为木材防火改性的有效阻燃填料。

对烧后 APW 进一步分析其铝磷酸盐晶体的形成,对图 8 中的 XRD 燃烧 Wood 和燃烧 RMAPW 进行分析。纤维显示典型的 101 ($2\theta = 14.01^\circ$) 和 002 纤维素的($2\theta = 22.38^\circ$)晶面。57 纤维在 600℃ 氮气氛中烧断后,101 晶面消失,结晶度降低,表明形成了无定形碳。在 600℃ 烧除的 RMAPW-3 中观察到 $2\theta = 21.464^\circ$ 衍射峰和 35.96° 附近的衍射峰,这与 SAPO-5 (PDF #49-0659) 和 AlPO-17 (PDF #47-0606) 晶体相似^[26]。残渣不仅由无定形碳和铝磷酸盐化合物组成,而且还含有 SAPO-5 和 AlPO-17 晶体,这将大大提高 APW 的耐火性^[16,27]。



1—纯木;2—RMAPW-3

图 8 600℃ 氮气 Wood 与 RMAPW-3 残留物 XRD

3 结论

(1) 本研究以大宗工业固废赤泥部分替代传统化工填料,不仅提升了胶合板的力学与功能特性,而且为赤泥的高附加值资源化利用提供了切实可行的新途径,符合绿色制造与可持续发展理念。

(2) 当赤泥添加量为 3% 时,复合胶黏剂表现出最佳的综合性能。所制备胶合板的室内结合强度达

到 1.49 MPa,较未改性胶合板提升,并满足国标 GB/T 9846—2015《普通胶合板》的标准要求。

(3) 改性胶合板表现出较好的耐水性与热稳定性提高,这为扩大 RMAPW 产品的应用范围提供基础。

参考文献

- [1] Hughes M. Plywood and other veneer-based products [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015: 69-89.
- [2] 梅长彤. 中国人造板工业的发展历程与未来展望[J]. 中国人造板, 2024, 31(3): 29-38.
- [3] Wang J, Shan H, Wu Y, et al. Room-temperature curing high-strength, water-resistant, flame-retardant adhesive based on aluminum dihydrogen phosphate and gelatinized starch cross-linking[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306: 141441.
- [4] 庄标榕. 改性磷酸铝胶黏剂与木质材料胶合机理及性能研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2020.
- [5] 侯鑫均, 魏微, 李德宏, 等. 胶合板用改性磷酸铝胶黏剂的制备与应用[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2021, 50(3): 377-382.
- [6] 艾兵, 包予佳, 张世超, 等. 氧化锌和氧化镁对磷酸盐胶黏剂吸潮性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(z2): 72-74.
- [7] Li W, Wang W, Wu D, et al. Mechanochemical treatment with red mud added for heavy metals solidification in municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 398: 136642.
- [8] Hu W, Nie Q, Huang B, et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 186: 799-806.
- [9] Power G, Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1/2): 33-45.
- [10] Ye N, Chen Y, Yang J, et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 101: 123-130.
- [11] Wang W, Zammarano M, Shields J R, et al. A novel application of silicone-based flame-retardant adhesive in plywood[J]. Construction and Building Materials, 2018, 189: 448-459.
- [12] Wang L, Sun N, Tang H, et al. A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis[J]. Minerals, 2019, 9(6): 362.
- [13] Hamdani S, Longuet C, Perrin D, et al. Flame retardancy of silicone-based materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4): 465-495.
- [14] Gardelle B, Duquesne S, Rerat V, et al. Thermal degradation and fire performance of intumescent silicone-based coatings[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(1): 62-69.
- [15] Wang S, Jin H, Deng Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289: 125136.
- [16] Chen T, Xie Y, Cai L, et al. Mesoporous aluminosilicate material with hierarchical porosity for ultralow density wood fiber composite (ULD_WFC) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 3888-3896.

- [17] Xiang Y, Xin L, Deetz J D, *et al.* Reaction mechanisms of the initial oligomerization of aluminophosphate [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(18): 2902–2910.
- [18] Morris J H, Perkins P G, Li S. The relationship between the adhesion of aluminum dihydrogen phosphate and silica complex and the crystal form of aluminum dihydrogen phosphate [J]. *Inorganic Salt Industry*, 1980, (5): 53–55.
- [19] Wang K, Fu Y Q, Song J L, *et al.* Preparation of aluminum phosphate-coated nano-silica and its effect on the flame retardancy of PAN nanofibers [J]. *Plastics Science and Technology*, 2025, 53(10): 13–17.
- [20] Wang Z, Wen Y, Zhao S, *et al.* Soy protein as a sustainable surfactant to functionalize boron nitride nanosheets and its application for preparing thermally conductive biobased composites [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 137: 239–247.
- [21] Akech S R O, Harrison O, Saha A. Removal of a potentially hazardous chemical, tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride, from water using biochar as a medium of adsorption [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 12: 196–210.
- [22] Walkley B, Nicolas R S, Sani M, *et al.* Phase evolution of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ gels in synthetic aluminosilicate binders [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(13): 5521–5535.
- [23] He Y, Liu L, He L, *et al.* Characterization of chemosynthetic $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ geopolymers [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 10908–10912.
- [24] Tchakouté H K, Fotio D, Rüschler C H, *et al.* The effects of synthesized calcium phosphate compounds on the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 163: 776–792.
- [25] Wang F, Wang Q, Wang X. Progress in research on fire retardant-treated wood and wood-based composites: A Chinese perspective [J]. *Forest Products Journal*, 2010, 60(7/8): 668–678.
- [26] Zhong S, Song S, Wang B, *et al.* Fast preparation of ERI-structure AlPO_4 -17 and SAPO -17 in the presence of isomorphous and heterogeneous seeds [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 263: 11–20.
- [27] Lin H, Liu H, Li Y, *et al.* Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures [J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 144: 106425. ■

(上接第 274 页)

- [14] 王菁, 杨冰冰, 陈蕾, 等. 无卤阻燃母粒及其改性纤维的制备和性能研究 [J]. *合成纤维工业*, 2024, 47(1): 23–27.
- [15] 李湘, 方松刚, 徐娟, 等. 聚乙烯基阻燃母粒的制备及其在木塑复合材料中的应用 [J]. *塑料工业*, 2025, 53(6): 139–143, 168.
- [16] Konrad G, Laurent C, Yongjun M. Thiazolium-containing poly(ionic liquid)s and ionic polymers [J]. *Polymers and Ionic Liquids*, 2014: 67–77.
- [17] Zhang W, Kochovski Z, Bernhard V, *et al.* Crosslinked 1,2,4-triazolium-type poly(ionic liquid) nanoparticles [J]. *Polymer*, 2016, 107: 509–516.
- [18] 李艳伟. 咪唑基离子液体改性三聚氰胺阻燃硬质聚氨酯泡沫的研究 [J]. *现代化工*, 2013, 33(4): 71–74.
- [19] Xu D, Zhou M, Qian X. The influence of poly lactic acid's crystalline behavior and the compatibility by poly(ionic liquid) [C].

(上接第 279 页)

- [10] Li X, Zhang Y, Wang J. Preparation and properties of isocyanate modified SIS hot-melt pressure-sensitive adhesive for high temperature application [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 35(15/16): 1689–1705.
- [11] 蹇磊. 增黏树脂对改性 SIS 型热熔压敏胶性能的影响 [J]. *中国建筑防水*, 2021, 41(8): 12–15.
- [12] 吕国松, 张广彬. 高密度聚乙烯自粘胶膜防水卷材的研制 [J]. *中国建筑防水*, 2014, (21): 30–33.
- [13] Park S H, Lee J H, Kim Y C. Rheological and adhesive properties of SIS-based HMPSAs modified with polar functional monomers [J]. *Polymer Testing*, 2022, 106: 107562.
- [14] Han L, Chen G, Zhang L. Effect of graft modification on the thermal and aging resistance of SIS-based hot-melt pressure-sensitive adhesives [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 192: 111958.
- [15] Garcia M, Rodriguez L, Martinez J. Weather resistance of modified SIS hot-melt pressure-sensitive adhesives for outdoor construction applications [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120987.

Mechatronics and Intelligent Materials III: Trans Tech Publications, 2013: 334–337.

- [20] Guo P, Zhang H, Liu X, *et al.* Counteranion-mediated intrinsic healing of poly(ionic liquid) copolymers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 2105–2113.
- [21] 马恩庆, 周俏, 郭立颖. 酸性离子液体催化合成生物基共聚酯 PEHF [J]. *塑料科技*, 2025, 53(11): 7–11.
- [22] Renjith S, Talasila P, Sudha J. Bio-based ionic liquid crystalline quaternary ammonium salts: Properties and applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4126–4133.
- [23] Chen X, Ding Y, Li Y, *et al.* Modification of polylactide by poly(ionic liquid)-b-polylactide copolymer and bio-based ionomers: Excellent toughness, transparency and antibacterial property [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221: 1512–1526. ■
- [16] 张广彬. 高分子防水卷材用自粘胶的制备及性能研究 [J]. *中国建筑防水*, 2011(9): 6–8, 18.
- [17] Kim J H, Lee S W, Park J Y. Effect of isocyanate-based crosslinker on the thermal stability and adhesion properties of SIS hot-melt pressure-sensitive adhesives [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 89: 234–241.
- [18] Liu Y, Chen W, Wang L. Improvement of weather resistance of SIS-based HMPSAs by grafting with maleic anhydride and ethylene glycol diglycidyl ether [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106328.
- [19] Zhang Q, Li M, Zhao J. Influence of grafting degree of SIS-g-MMA copolymer on the rheological and adhesive properties of hot-melt pressure-sensitive adhesives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(36): 52187.
- [20] 陈晨, 李娟, 张宏伟. 异氰酸酯改性 SIS 热熔压敏胶的耐老化性能研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(5): 68–74.
- [21] Zhou Y, Wang H, Chen F. Preparation of SIS-based HMPSAs with enhanced high and low temperature resistance by composite modification of IPDI and TiO_2 [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 368: 131345. ■