

无胶软木橡胶复合板工艺和性能研究

PHAM Van Man^{1,3}, 邱增处^{1*}, 郑林义², 韩文龙¹

(1. 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨陵 712100; 2. 陕西万林有限公司, 陕西 杨陵 712100;
3. 越南林业大学 木材科学与技术学院, 越南 河内)

摘 要:基于无胶胶合技术,研究了一种既综合软木和橡胶的优良性能,又没有合成树脂胶黏剂的新型绿色软木橡胶产品——无胶软木橡胶复合板。采用正交试验,并作方差与极差分析,结果表明,无胶复合板的最佳生产工艺参数为:热压温度 190℃,配坯密度 0.6 g·cm⁻³,软木大小为 40 目与 16 目混合颗粒,软木橡胶质量比为 2:3。
关键词:软木;橡胶;无胶胶合
中图分类号:TS653.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2015)01-0215-04

Processes of Self-bonding Cork Rubber Composite Board

PHAM Van Man^{1,3}, QIU Zeng-chu^{1*}, ZHENG Lin-yi², HAN Wen-long¹

(1. College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. Shaanxi Wanlin Co., Ltd, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. College of Wood Science and Technology, Vietnam Forestry University, Xuan Mai, Chuong My, Hanoi, Vietnam)

Abstract: A new type of environmental friendly composite made from cork and rubber was prepared based on adhesive-free technology. The composite combined the good performances both from rubber and cork. Technological parameters of making the composite were determined by orthogonal experiment: pressing temperature 170℃, green density 0.6 g·cm⁻³, cork types of mixed particles (1:1), cork rubber mass ratio 2:3.
Key words: cork; rubber; self-bonding

软木是一种珍稀资源,国外主要软木原料来自于栓皮櫟(*Quercus suber*),该树种产自地中海沿岸的国家和地区。我国主要的软木树种是栓皮栎(*Quercus variabilis*),主要产于我国秦岭及其延伸地带。我国软木年产量约为 5 万 t,其产品具有耐磨、耐水、抗老化、弹性好、密度低、隔热、吸音、抗震等优良特性,被广泛应用于家具、建筑以及航天领域^[1-4]。

橡胶具有减振、缓冲、增韧、隔音、防水、绝缘、密封等特殊功能。随着橡胶工业的发展,其生产过程中产生的边角余料和大量的废弃橡胶制品,所带来的环境、经济和资源再利用问题愈来愈突出。当前,

在世界范围内,每年约产生 1 500 万 t 以上的废弃橡胶,其中半数以上为各种机动车的轮胎,数量约有 7.5 亿只^[5],从上述数据可以看出,废旧橡胶的资源回收利用前景广阔。

国内对于软木性质和应用的研究很多,但将软木橡胶与无胶胶合技术结合进行研究较少,因此,本研究通过无胶软木橡胶复合板的最佳热压工艺参数的选定,旨在开发一种既能综合软木和橡胶的优良性能,又规避合成树脂胶黏剂毒性的新型绿色软木橡胶产品。一方面充分发挥软木和橡胶各自的特性,另一方面还能解决合成树脂胶黏剂带来的各种弊病,为实现工业化生产奠定研究基础^[6-8]。

收稿日期:2014-03-19 修回日期:2014-07-15
基金项目:西北农林科技大学校长基金“无胶湿法纤维板的研究”(A213020801)。
作者简介:PHAM Van Man,男,硕士研究生,研究方向:木材加工新技术。E-mail: vanmanvf@gmail.com
* 通信作者:邱增处,男,副教授,研究方向:木材科学。E-mail: qzengchu@163.com

1 材料与方法

1.1 材料

软木材料:栓皮栎 16 目、40 目软木粒子;橡胶粒子 18 目;浓盐酸:浓度 36.5%。

1.2 仪器设备

热压机:上海人造板机械厂生产,型号 QD88130;万能力学实验机,SANS 公司产,型号 CMT5504;垫片压缩回弹试验机,吉林大学机电设备研究所,JF300。

1.3 方法

1.3.1 试验工艺 工艺流程:备料→称重→搅拌均匀→铺装→热压→陈化→锯制试件→检测性能。

1.3.2 正交试验设计 在查阅相关文献资料和大量预试验的基础上,选择影响最为显著的工艺参数为因子和水平。温度因子(A),水平 190、180、170℃;密度因子(B),水平 0.6、0.65、0.7 g·cm⁻³;软木橡胶的质量比因子(C),水平 1:4、3:7、2:3;

软木大小因子(D),水平 40、16 目,40 目与 16 目混合。按 L₉(3⁴)正交表设计试验,每个试验重复 2 次。

固定因素:热压压力:低压压力 1~1.5 MPa,保压时间 2.5 min,高压压力 3~6 MPa,保压时间 5 min,板材规格为 350 mm×350 mm×3 mm。

1.3.3 性能检测 参照标准集成软木地砖试验方法 ISO3810^[10]、人造板及饰面人造板理化性能试验方法 GB/T17657-1999^[11] 和软木类地板 LY/T1657-2006^[12] 的要求,分别对试件进行密度、耐沸盐酸性能、耐沸水性能、抗拉强度、内结合强度、最初压痕、残余压痕等性能测试。

2 结果与分析

2.1 耐沸水和耐沸盐酸能力的结果

各个试件经沸水、沸浓盐酸蒸煮 0.5 h 后均无散解(表 1)。

表 1 试件性能检测结果

Table 1 The result of sample performance test

试验号	密度 /(g·cm ⁻³)	耐沸 水性能	耐沸 盐酸性能	抗拉强度 /MPa	内结合强度 /MPa	最初压痕 /%	残余压痕 /%
1111	0.699	不散解	不散解	0.395	0.2	23.65	11.95
1222	0.721	不散解	不散解	0.710	0.22	21.55	9.55
1333	0.780	不散解	不散解	0.664	0.24	25.95	10.30
2123	0.659	不散解	不散解	0.375	0.23	20.4	9.95
2231	0.711	不散解	不散解	0.252	0.2	17.95	8.25
2312	0.583	不散解	不散解	0.432	0.18	25.9	11.75
3132	0.596	不散解	不散解	0.375	0.23	18.9	10.60
3213	0.741	不散解	不散解	0.394	0.29	24.6	11.55
3321	0.800	不散解	不散解	0.378	0.23	21.5	13.90

2.2 各因素对抗拉强度的影响

由极差和方差分析(表 2、表 3)可知,温度对抗拉强度影响最为显著,其次为软木大小、密度、软木与橡胶的质量比对其影响不显著。主要原因:1)软木中所含大量软木脂、木素在高温催化下,活性增加,分子结构中的酚羟基、甲基、亚甲基等发生缩聚反应生成了胶黏结构,使软木颗粒粘结成板,同时软木颗粒所含多糖中的纤维分子水解,产生低分子的单糖和糠醛类物质,这些物质与木素聚合促进了软木间的自粘合;2)胶粉是一种交联网状的硫化橡胶颗粒,在加工成粉时的机械作用下,少部分硫—硫键和硫—碳键发生断裂,交联密度有所下降,且胶粉中仍存在一定量的不饱和键,采用高温热压,可以使交联密度重新增大并自粘结成型;3)高温情况下废旧橡胶的熔融性增大,增大与软木间的接触表面积,提高了软木橡胶间的相容性;4)软木颗粒较小,则比表

表 2 各因素对抗拉强度影响的极差分析

Table 2 Analysis of range on tensile strength

指标		温度 /℃	密度 /(g·cm ⁻³)	软木与橡胶 的质量比	软木 大小
抗拉强度	k1	0.59	0.38	0.41	0.34
	k2	0.35	0.45	0.49	0.50
	k3	0.38	0.49	0.43	0.48
	极差 R	0.21	0.11	0.08	0.16
因素主次	A D B C				
优选方案	A1 D2 B3 C2				

面积增大,可以提高软木橡胶间的相容性,同时,较大的软木粒子可提高软木间的自胶合,并易使橡胶粒子间交联网状热压成型(表 3)。

试验中预制的板件较薄,由于手工铺装造成的密度、厚度不均,且软木间橡胶相容性有限,致使抗拉强度低于标准 ISO3810 规定的合格软木板抗拉强度 0.8 MPa,但可作为软木装饰板的芯层材料使用。

表 3 各因素对抗拉强度影响的方差分析

Table 3 Analysis of variance on tensile strength

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	p 值	显著性
A 温度	2	0.20	0.10	6.57	0.0174	*
B 密度	2	0.04	0.02	1.22	0.3393	
C 软木与橡胶的质量比	2	0.02	0.01	0.68	0.5305	
D 软木大小	2	0.09	0.05	3.04	0.0982	(*)
误差	9	0.14	0.02			
总和	17	0.49				

注：* 表示显著($p<0.05$),(*)表示较显著($p<0.10$)。

抗拉强度最优组合:温度为 190℃、软木橡胶质量比为 2∶3、软木大小为混合颗粒、配坯密度为 0.7 g·cm⁻³(表 2)。

2.3 各因素对内结合强度的影响

各因素对内结合强度影响的方差分析(表 4,表

5)可知,温度、软木大小对内结合强度影响极显著,密度、软木与橡胶的质量比对其影响不显著(表 5),主要原因同抗拉强度。

内结合强度最优组合:温度为 170℃、软木橡胶质量比为 2∶3、配坯密度为 0.6 g·cm⁻³、软木大小为混合(表 4)。

表 4 各因素对内结合强度影响的极差分析

Table 4 Analysis of range on internal bond

指标		温度 /℃	密度 /(g·cm ⁻³)	软木与橡胶 的质量比	软木 大小
内结合强度	k1	0.220	0.220	0.223	0.210
	k2	0.203	0.227	0.227	0.210
	k3	0.250	0.223	0.223	0.253
	极差 R	0.047	0.007	0.004	0.043
因素主次		A D B C			
优选方案		A3D3B2C2			

表 5 各因素对内结合强度影响的方差分析

Table 5 Analysis of variance on internal bond

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	p 值	显著性
A 温度	2	0.006 711	0.003 356	8.39	0.008 8	* *
B 密度	2	0.001 378	0.000 689	1.72	0.232 6	
C 软木与橡胶的质量比	2	0.000 044	0.000 022	0.06	0.946 3	
D 软木大小	2	0.007 511	0.003 756	9.39	0.006 3	* *
误差	9					
总和	17					

注：* * 表示极显著($p<0.01$)。

2.4 各因素对最初压痕和残余压痕的影响

各因素对最初压痕的方差分析可知,软木与橡胶的质量比对最初压痕影响极显著,其次为密度,软木粒子大小对其影响较显著、温度对其有一定影响(表 1);各因素对残余压痕影响均不显著(表 9)。

表 6 各因素对最初压痕影响的极差分析

Table 6 Analysis of range on initial indentation

指标		温度 /℃	密度 /(g·cm ⁻³)	软木与橡胶 的质量比	软木 大小
最初压痕	k1	23.55	20.98	24.72	21.03
	k2	21.42	21.20	20.98	21.95
	k3	21.67	24.45	20.93	23.65
	极差 R	2.13	3.47	3.79	2.62
因素主次		C B D A			
优选方案		C3B1D1A2			

最初压痕最优组合:配坯密度为 0.65 g·cm⁻³、软木大小为 40 目、软木橡胶质量比为 3∶7、温度为 180℃(表 6)。残余压痕最优组合:配坯密度为 0.6 g·cm⁻³、温度为 180℃、软木橡胶质量比为 3∶7、软木大小为混合(表 8)。

表 8 各因素对残余压痕影响的极差分析

Table 8 Analysis of range on residual indentation

指标		温度 /℃	密度 /(g·cm ⁻³)	软木与橡胶 的质量比	软木 大小
残余压痕	k1	10.60	10.83	11.75	11.37
	k2	9.98	9.78	11.13	10.63
	k3	12.02	11.98	9.72	10.60
	极差 R	2.04	2.20	2.03	0.77
因素主次		B A C D			
优选方案		B2A2C3D3			

表 7 各因素对最初压痕影响的方差分析

Table 7 Analysis of variance on initial indentation

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	p 值	显著性
A 温度	2	16.32	8.16	2.51	0.135 8	[*]
B 密度	2	45.25	22.63	6.79	0.014 8	*
C 软木与橡胶的质量比	2	56.51	28.25	8.70	0.007 9	* *
D 软木大小	2	21.15	10.58	3.26	0.086 2	(*)
误差	9	29.22	3.25			
总和	17	168.45				

注:[*]表示有影响($p<0.25$)。

表 9 各因素对残余压痕影响的方差分析

Table 9 Analysis of variance on residual indentation

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	p 值
A 温度	2	13.04	6.52	1.32	0.3136
B 密度	2	14.53	7.26	1.47	0.2795
C 软木与橡胶的质量比	2	13.04	6.52	1.32	0.3136
D 软木大小	2	2.25	1.13	0.23	0.8002
误差	9	44.37	4.93		
总和	17	87.24			

根据软木类地板 LY/T 1657,表面不带涂料的软木板的最初压痕应 $\geq 10\%$,残余压痕 $\geq 2\%$ 。由于本试验中橡胶的弹性远远大于软木,且软木橡胶混合铺装不能充分混合,致使复合板密度厚度不均匀等原因,结果检测的最初压痕平均为 22% ,残余压痕平均为 11% ,大于纯软木地板标准要求。

2.5 最优工艺参数的确定和验证

试验结果显示无胶软木橡胶复合板的耐沸水、耐沸盐酸性能优异,密度成本是复合板的主要制约因素,因此将密度作为主指标,之后依次考虑抗拉强度、内结合强度、最初压痕和残余压痕、沸盐酸、耐沸水性能。通过综合分析,得出的实验室条件下无胶软木橡胶复合板的较优工艺参数为:热压温度 190°C ,配坯密度 $0.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,软木大小为40目与16目混合颗粒,软木橡胶质量比为 $2:3$ 。在此工艺参数下进行5次验证试验,所得无胶板性能良好,平均为密度 $0.623\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、抗拉强度 0.607 MPa 、内结合强度 0.257 MPa 、最初压痕 22.76% 、残余压痕 10.82% ,沸水、沸盐酸蒸煮不散解,表明该工艺具有可重复性。

3 结论与讨论

试验证实了软木与废弃橡胶粒子可直接共混,并在一定的温度压力条件下自粘合成板,其界面间有一定的相容性;热压温度对无胶软木橡胶复合板的抗拉强度、内结合强度影响最大,其次是软木粒子大小;软木与橡胶的质量比对无胶软木橡胶复合板的最初压痕影响极显著,其次为复合板的密度;软木粒子大小对其影响较显著、温度对其有一定影响;各因素对残余压痕影响均不显著。

正交试验较优热压工艺参数为:热压温度 190°C ,配坯密度 $0.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,软木大小40与16目共混,软木橡胶质量比 $2:3$ 。

无胶软木橡胶复合板的耐沸水、耐沸盐酸能力高于软木类地板标准要求,最初压痕、残余压痕低于软木类地板标准要求,主要是由于橡胶本身属性的影响;抗拉强度、内结合强度等性能低于软木类地板

标准要求,主要是由于材料相界面处的率先破坏。活化改性胶粉,改善软木与橡胶粒子间的界面结合,以提高胶合强度的工艺和胶结机理有待进一步研究。

参考文献:

[1] 郑志锋. 软木资源及其利用[J]. 云南林业, 2005, 26(3): 23-24.

[2] 杜子伟. 软木制品及应用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1989: 1-3.

[3] 曾新德. 我国软木工业的现状与发展策略[J]. 林业科技管理, 2001(4): 46-51.

[4] 郝齐凤, 雷亚芳. 软木及其主要产品的耐候性研究 [J]. 西北林学院学报, 2012, 27 (1) : 246-250.

HAO Q F, LEI Y F. Wetherability of cork and its main products [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27 (1) : 246-250. (in Chinese)

[5] 边远征, 李慧军. 浅议废弃轮胎综合利用[J]. 价值工程, 2010 (19): 239-240.

[6] 李坚著. 木质材料的界面特性与无胶胶合技术[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1989.

[7] 赵戈, 段新芳, 官恬, 等. 世界软木加工利用现状和我国软木工业发展对策[J]. 世界林业研究, 2004, 17(5): 25-28.

ZHAO G , DUAN X F, GUAN T, *et al.* Situation of cork utilization in the world and the development countermeasure of the china's cork industry [J]. World Forestry Research, 2004, 17(5): 25-28. (in Chinese)

[8] 武再彦, 邱增处, 任博文, 等. 软木无胶胶合工艺研究[J]. 西北林学院学报, 2013, 28(6): 178-181.

WU Z Y, QIU Z C, REN B, *et al.* Processes of self-bonding corkboard [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2013, 28(6): 178-181 (in Chinese).

[9] 晏文亮, 邱增处. 板坯密度对软木板热压过程中传热的影响 [J]. 西北林学院学报, 2012, 27(5): 212-216.

YAN W L, QIU Z C. Effects of density on the heat transfer of corkboard during hot-pressing [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27(5): 212-216. (in Chinese)

[10] 国家标准局. ISO3810-1987:集成软木地砖试验方法[S]. 北京: 标准出版社, 1987.

[11] 国家标准局. GB/T17657-1999:麦秸板及饰面人造板理化性能试验方法[S]. 北京: 标准出版社, 1999.

[12] 国家标准局. LY/T1657-2006: 软木类地板[S]. 北京: 标准出版社, 2006.