

矿用氯丁橡胶电缆护套配方的研究

王振金¹ 易智敏¹ 傅晓媛² 李华斌¹

1. 湖南华菱线缆股份有限公司 湖南 湘潭 411104

2. 中南大学 湖南 长沙 410017

摘要: 本研究选用硬脂酸、粉煤灰、萨博非、和硅烷偶联剂Si-69在配方中的用量作为探究变量,通过分析两次正交试验混炼氯丁橡胶护套的配方样品的检测数据,得出四个探究变量与三个检测指标之间联系。得到变量对断裂伸长率的影响大小顺序为硬脂酸 > 粉煤灰 > 萨博非 > Si-69; 变量对拉伸强度的影响大小顺序为硬脂酸 > Si-69 > 粉煤灰 > 萨博非。为了得到合适的矿用电缆氯丁橡胶护套的配方,进行了多次配方优化,最终优化后得到的配方组成为: 氯丁橡胶胶料(CR322): 100份; 石蜡: 5份; 聚乙烯蜡: 5份; 硬脂酸: 1.5份; 沉淀白炭黑: 20份; 粉煤灰: 35份; 氧化镁: 4份; 萨博非: 12份; 超细滑石粉: 45份; 氯化石蜡: 7.5份; DOP: 6份; 永固黄: 1.3份; 氧化锌: 5份; Na-22: 0.5份; Si-69: 1份。产品在氯丁橡胶含胶量在40.19%。使用该配方混炼出的样品得到的检测结果如下: 成品的拉伸强度11.98 MPa, 抗撕强度为7.89N/mm, 断裂伸长率573%。结果表明该配方生产的氯丁橡胶护套胶料的加工性能和机械性能均达到生产要求。

关键词: 氯丁橡胶; 配方; 拉伸强度; 断裂伸长率

1 前言

氯丁橡胶具有优异的拉伸、抗撕和抗冲击性能,对许多极端环境表现出优异的耐受性,比如耐酸碱、耐油和耐高低温。如: 矿用电缆和船用电缆的外护套的制作上^[1]。

我国电缆行业正在快速发展,很多进口的电缆不断国产化。但此一此高端的产品,一直若于技术无法突破。例如高端采煤机电缆均采用美国虎牌,电缆试用寿命可达一年,而国产电缆平均使用寿命只有3个月左右。通过对美国虎牌电缆的核心技术是护套性能,公司高价外购款料试验成功,电缆在客户端试用1年仍在正常运营。然该料价格贵,且不稳定、加工工艺难。通过开展课题研究,设计出满足工艺要求、性能达到设计规范的技术指标的氯丁橡胶护套配方。

2 实验部分

2.1 试验仪器

本次试验所用仪器可分为一般仪器和重型设备。

一般仪器有: 割胶刀片、刷子、剪刀、刻度尺、记号笔、硫化仪隔热专用手套、大小不一的不锈钢盆、密封袋、药匙、注射器、称量纸、滴管、实验记录本等。实验所用的重型设备见2.2氯丁橡胶的胶料配方试验

本次论文中以粉煤灰^[3]代替碳酸钙,再以硬脂酸、粉煤灰、萨博非和Si-69为变量设计正交试验。

粉煤灰的组成中含有约45%的二氧化硅,与补强剂萨博非的主要成分相似,所以,粉煤灰在橡胶中可以同时

起到补强和填充的作用。过筛360目的粉煤灰可以直接代替碳酸钙用于填充橡胶制品中^[5]。

萨博非: 一种粒度细至纳米级的橡胶补强剂,其粒度可以达到20000目以上,能够起到缩短硫化时间,降低门尼粘度并提高绝缘性能的作用,在以往实验中没有见到使用的最优值^[6]。

Si-69; 一种硅烷偶联剂,化学名为双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物。Si-69是配方中的偶联剂,起到提高硫化程度、降低门尼粘度、改善焦烧程度并改善压延和压出性能^[7]。

2.2 正交试验的设计

根据正交表设计正交试验,正交表示根据数学原理得出的有均衡搭配性的排列表,其均衡搭配性体现在能均衡的分散在水平搭配的各个试验方案中。本次正交试验的评价指标有三: 拉伸强度、断裂伸长率和抗撕强度。正交因素确定为硬脂酸、粉煤灰、萨博非和Si-69的用量。

因素水平如下:

硬脂酸用量为0.5、1.0、1.5和2.0; 粉煤灰用量为25、35、45和55;

萨博非用量为: 10、15、20和25; Si-69用量为: 0.4、0.7、1.0和1.3。

配方中非变量的试剂配比见表2-1,配方中变量的配比见表2-2。

表2-1 非变量试剂配比表

试剂名称	用量(份)	用途
CR322	100	原胶
沉淀白炭黑	20	补强剂
超细滑石粉	45	填充剂
氯化石蜡	7.5	阻燃剂
氧化镁	4	稳定剂
DOP	6	增塑剂
石蜡	5	软化剂
聚乙烯蜡	5	增塑剂
Na-22	0.5	促进剂
氧化锌	5	氧化剂
永固黄	1.3	着色剂

表2-2 一次正交试验变量用量表

编号	硬脂酸	粉煤灰	萨博非	Si-69
配方1	0.5	25	10	0.4
配方2	0.5	35	15	0.7
配方3	0.5	45	20	1
配方4	0.5	55	25	1.3
配方5	1	25	15	1
配方6	1	35	10	1.3
配方7	1	45	25	0.4
配方8	1	55	20	0.7
配方9	1.5	25	20	1.3
配方10	1.5	35	25	1
配方11	1.5	45	10	0.7
配方12	1.5	55	15	0.3
配方13	2	25	25	0.7
配方14	2	35	20	0.4
配方15	2	45	15	1.3
配方16	2	55	10	1

2.3 实验步骤

氯丁橡胶配方物料的混炼，分类将试剂药品盛放并混匀，便于混炼橡胶。

将物料分为四组混匀，依次加入，分组如下：

第一组：氯丁橡胶生胶；第二组：硬脂酸、氧化镁、聚乙烯蜡；第三组：氯化石蜡、粉煤灰、DOP和永固黄、萨博非、超细滑石粉、沉淀白炭黑；第四组：Na-22、氧化锌、Si-69。

将氯丁橡胶塑炼至包辊，加入第二组小料当包辊的氯丁橡胶变滑时，加入第三组小料，橡胶能够重新包辊，混炼5 min。加入最后一组小料继续混炼5 min。为保证混炼均匀，切下来的物料进行翻胶操作。当料加完后采用打三角包和打卷的方式打包6~8次，这样能够使混炼更加均匀。

2.4 实验结果检测指标

用经过165℃下600s硫化的样品用冲片机冲压出3片试

样，冲片模型选择宽度为6mm的模型，对试样编号1、2、3，分别用台式测厚计测出样品最薄处的厚度并记录。样品需要放在恒温室内恒温，然后开动拉力试验机测出试样断裂时的拉力和伸长长度，伸长长度需要用记号笔在样品上标出2.5厘米的距离，拉力试验机开动时手持刻度尺测。拉力试验机的运行速度预先设定为是500 mm/min。根据定义计算出试样的拉伸强度和断裂伸长率。

3 结果与讨论

3.1 断裂伸长率实验结果分析

3.1.1 断裂伸长率技术质量检测数据直观分析

通过直观分析比较各个变量的影响能力，通过计算平均值和极差得到的断裂伸长率的两次直观分析结果见表3-1。

表3-1 一次实验断裂伸长率直观分析表

所在列	水平1	水平2	水平3	水平4	实验值
变量	硬脂酸	粉煤灰	萨博非	Si-69	(%)
实验1	1	1	1	1	540.00
实验2	1	2	2	2	486.00
实验3	1	3	3	3	393.00
实验4	1	4	4	4	293.00
实验5	2	1	2	3	393.33
实验6	2	2	1	4	346.67
实验7	2	3	4	1	500.00
实验8	2	4	3	2	333.33
实验9	3	1	3	4	473.33
实验10	3	2	4	3	520.00
实验11	3	3	1	2	486.67
实验12	3	4	2	1	453.33
实验13	4	1	4	2	493.33
实验14	4	2	3	1	440.00
实验15	4	3	2	4	506.67
实验16	4	4	1	3	426.67
均值1(%)	428.00	475.00	490.00	483.33	
均值2(%)	393.33	448.17	456.50	449.83	
均值3(%)	493.33	471.58	426.58	433.25	
均值4(%)	466.67	376.58	451.58	424.92	
极差5(%)	100.00	98.42	63.42	58.42	

由断裂伸长率直观分析表得出的结论：

(1) 由直观分析表得到的极差，硬脂酸对断裂伸长率的影响大于其他变量，Si-69用量对断裂伸长率的影响明显小于其他变量。两次实验根据极差得出的变量对断裂伸长率的影响顺序一致，变量对断裂伸长率的影响大小顺序为：硬脂酸 > 粉煤灰 > 萨博非 > Si-69。

3.1.2 断裂伸长率技术质量检测数据效应分析

(1) 硬脂酸用量对断裂伸长率的影响

图3-1表示硬脂酸用量在0.5~2时断裂伸长率的变化情况，由图可见，0.5~1.0份使用量和1.5~2.0份使用量时断裂伸长率的变化比较平稳，但是1.0~1.5份使用量时发生了突升。

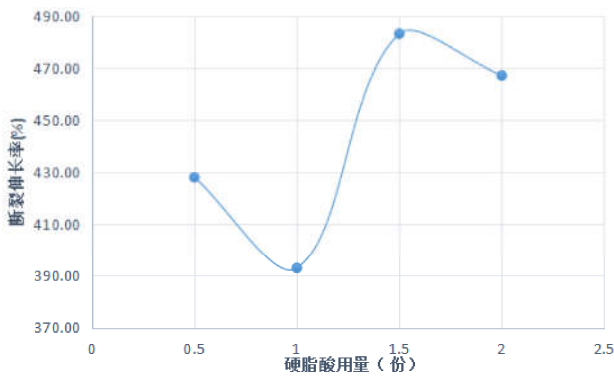


图3-1 硬脂酸用量—断裂伸长率的变化关系

(2) 粉煤灰用量对断裂伸长率的影响

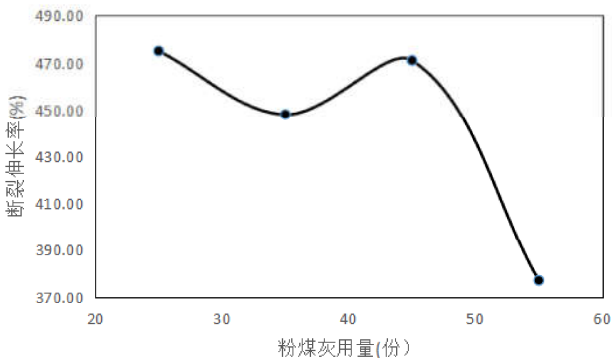


图3-2 粉煤灰用量—断裂伸长率效应曲线

图3-2是粉煤灰用量在25~55时断裂伸长率的变化情况，由图可见，用量在40~45份之间存在一个突变点。

(3) 萨博非用量对断裂伸长率的影响

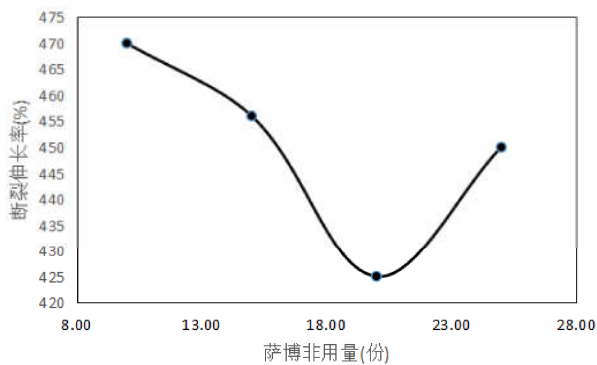


图3-3 萨博非用量—断裂伸长率效应曲线

图3-3是萨博非用量在10~25时断裂伸长率的变化情况，由图可见，萨博非对断裂伸长率的影响是，随着萨博非用量的增加，断裂伸长率下降到425%后回升，萨博非在20份时断裂伸长率最差，最低值为425%。在实验范围内，断裂伸长率的最大值为470%。

(4) Si-69用量对断裂伸长率的影响

图3-4所示为Si-69用量在0.4~1.3时断裂伸长率的变

化情况，由图可知，随着Si-69用量的增加，断裂伸长率呈下降趋势，在实验范围内，断裂伸长率的最大值为483%，最小值为404%。

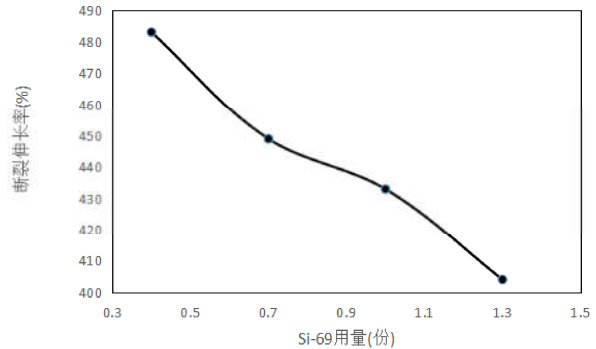


图3-4 Si-69用量—断裂伸长率效应曲线

3.2 拉伸强度实验结果分析

3.2.1 拉伸强度技术质量检测数据直观分析

拉伸强度的直观分析见表3-2。

表3-2 一次实验拉伸强度的直观分析表

所在列	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	平均值
变量	硬脂酸	粉煤灰	萨博非	Si-69	
实验 1	1	1	1	1	10.53
实验 2	1	2	2	2	9.6
实验 3	1	3	3	3	9.78
实验 4	1	4	4	4	8.85
实验 5	2	1	2	3	10.08
实验 6	2	2	1	4	8.91
实验 7	2	3	4	1	7.53
实验 8	2	4	3	2	10.17
实验 9	3	1	3	4	10.07
实验 10	3	2	4	3	11.78
实验 11	3	3	1	2	11.05
实验 12	3	4	2	1	8.71
实验 13	4	1	4	2	9.46
实验 14	4	2	3	1	9.62
实验 15	4	3	2	4	10.37
实验 16	4	4	1	3	8.97
均值 1	9.69	10.04	10.22	9.10	
均值 2	9.17	9.98	9.46	10.07	
均值 3	10.40	9.68	10.10	10.15	
均值 4	9.61	9.18	9.41	9.55	
极差	1.23	0.86	0.81	1.05	

由直观分析表可得出的结论：

(1) 根据直观分析所得的极差，硬脂酸用量对拉伸强度影响较大，粉煤灰和萨博非用量对拉伸强度的影响相当，Si-69对拉伸强度的影响比粉煤灰和萨博非大，但比硬脂酸小。两次直观分析所得变量对拉伸强度的影响顺序是一致的。实验变量对拉伸强度的影响 硬脂酸 > Si-

69 > 粉煤灰 > 萨博非。

(2) 硬脂酸在1.5份时拉伸强度最好, 此时的拉伸强度为10.40MPa; 粉煤灰在25份时拉伸强度最好, 此时的拉伸强度为10.04Mpa; 萨博非在10份时拉伸强度最好, 此时的拉伸强度为10.22MPa; Si-69在1份时拉伸强度最好, 此时的拉伸强度为10.15MPa。

3.2.2 拉伸强度技术质量检测数据效应分析

(1) 硬脂酸用量对拉伸强度的影响

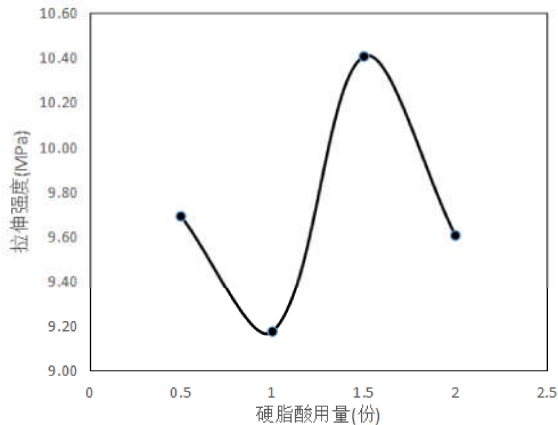


图3-5 硬脂酸用量—拉伸强度效应曲线

图3-5脂酸用量在0.5~2.0时橡胶拉伸强度发生的变化, 硬脂酸用量的增大导致了拉伸强度下降后表现出上升趋势, 整个变化范围不大, 呈现出不稳定的变化。硬脂酸用量为1时达到最低点, 最低点后拉伸强度又表现为上升, 1.5份以后表现为下降。

(2) 用量对拉伸强度的影响

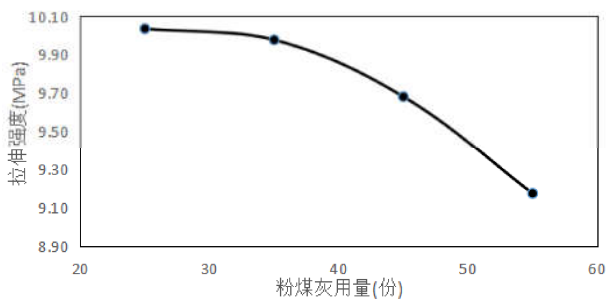


图3-6 粉煤灰用量—拉伸强度效应曲线

图3-6表示粉煤灰用量在25份到55份时拉伸强度的变化, 如图所示, 随着粉煤灰用量的增加, 拉伸强度呈下降趋势, 35份之前下降趋势平缓。当粉煤灰用量大于35份后下降趋势明显, 所以实际生产中粉煤灰用量应该控制在不超过35份。

(3) 萨博非用量对拉伸强度的影响

图3-7表示的是萨博非用量在10~25时拉伸强度的变化。拉伸强度随着萨博非用量呈现不规则的变化。在萨

博非用量在12~16时的实验表明, 萨博非用量在14份的时, 拉伸强度达到最低点。

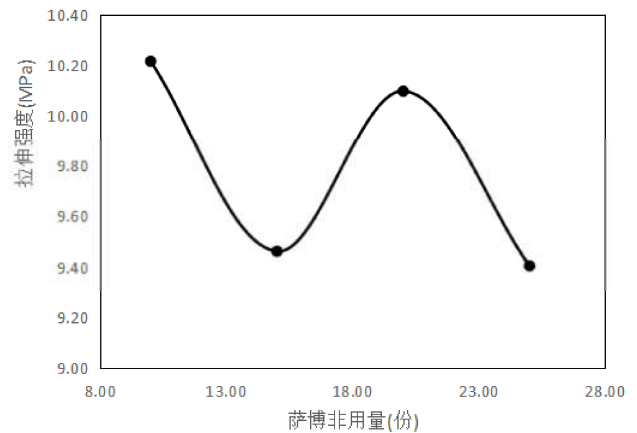


图3-7 萨博非用量—拉伸强度效应曲线

(4) Si-69用量对拉伸强度的影响

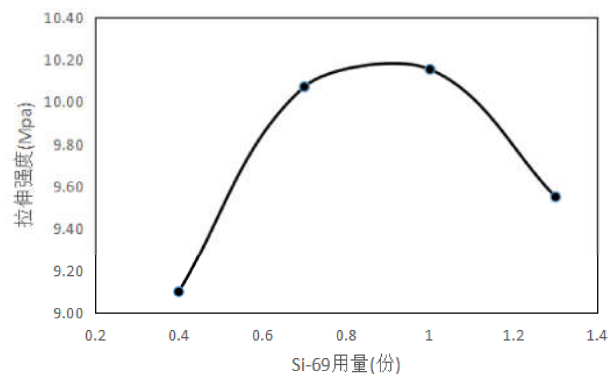


图3-8 Si-69用量与拉伸强度的效应曲线

图3-8表示的是Si-69用量在0.4~0.7时拉伸强度的变化情况。随着Si-69用量的增加, 拉伸强度先增加后减小, 在0.9时达到最大。拉伸强度的整个变化范围不大, Si-69作为一种硫化促进剂, 整体对拉伸强度的影响不明显。

4 结论

经过两次正交试验, 测试其拉伸强度、断裂伸长率进行分析, 得出以下结论:

(1) 硬脂酸、粉煤灰、萨博非和Si-69都会对橡胶的拉伸强度产生影响, 在实验范围内, 对拉伸强度的影响顺序是: 硬脂酸 > Si-69 > 粉煤灰 > 萨博非。

(2) 在实验范围内, 硬脂酸对拉伸强度的影响表现为首先随着硬脂酸用量加大而降低, 硬脂酸用量为1时达到最低点, 最低点后拉伸强度又表现为上升。实验范围内, 粉煤灰对拉伸强度的影响表现为随着粉煤灰用量的增加, 拉伸强度呈下降趋势, 35份之前下降趋势平缓。当粉煤灰用量大于35份后下降趋势明显。实验范围内,

萨博非对拉伸强度的影响是不规律变化的,但是实验结果显示,萨博非用量在14份以下结果拉伸强度较好。实验范围内,Si-69对拉伸强度的影响表现为随着Si-69用量的增加,拉伸强度先增加后减小,在0.9时达到最大。拉伸强度的整个变化范围不大,Si-69作为一种硫化促进剂,整体对拉伸强度的影响不明显。

(3)硬脂酸、粉煤灰、萨博非和Si-69都会对橡胶的断裂伸长率产生影响,在实验范围内,对断裂伸长率的影响顺序是:硬脂酸>粉煤灰>萨博非>Si-69。

(4)在实验范围内,硬脂酸对断裂伸长率的影响表现为随着硬脂酸用量的增加,断裂伸长率增加,在硬脂酸用量超过1.0份是,拉伸强度随着硬脂酸用量增加变化明显。在实验范围内,粉煤灰与断裂伸长率之间的关系表现为随着粉煤灰用量的增加,断裂伸长率上升至最高点回落,最大断裂伸长率处的粉煤灰用量为41份。在实验范围内,萨博非对断裂伸长率的影响表现为随着萨博非用量的增加,断裂伸长率先减小,到最低值后略有回升。在实验范围内,Si-69对断裂伸长率的影响表现为随着Si-69用量的增加,断裂伸长率减小。

(5)优化配方如下:氯丁橡胶胶料(CR322):100份;氧化镁:4份;石蜡:5份;聚乙烯蜡:5份;硬脂

酸:1.5份;沉淀白炭黑:20份;粉煤灰:35份;萨博非:12份;细滑石粉:45份;氯化石蜡:7.5份;DOP:6份;永固黄:1.3份;氧化锌:5份;Na-22:0.5份;Si-69:1.0份。产品氯丁橡胶含胶量在40.19%。

(6)最终配方的拉伸强度为11.98Mpa、断裂伸长率为573%、抗撕强度为7.89N/mm。最终配方满足应用需求,并适用工厂目前设备开展生产。

参考文献:

- [1]蒋峰.耐热氯丁橡胶电缆护套配方研制[J].世界橡胶工业,2004,31(6):23-26.
- [2]谢富霞.粉煤灰在橡胶工业中的应用[J].塑料技术,1994(2):9.
- [3]谢建中.粉煤灰制橡胶填料的研究[J].矿产保护与利用,1995(3):43.
- [4]J.A.Caballero*,J.A.,Conesa.Kineticstudyofthepyrolysisofneoprene[J].Journalofanalyticalandappliedpyrolysis,2005,74:231-237.
- [5]王作龄.橡胶百科(四十四)[J].世界橡胶工业,2011,38(11):46-47.
- [6]电线电缆专业技术人员培训教材编审委员会.混橡工艺学[M].北京:机械工业出版社,1987.