

应用理论

磁粉并用对磁性丁腈橡胶胶料性能的影响

梁琳, 张寒珠, 张保岗, 丁乃秀*, 刘光烨

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042)

摘要:以铁氧体磁粉和钕铁硼(NdFeB)磁粉为磁性填料制备磁性丁腈橡胶(NBR)胶料,研究两种磁粉单用和并用对胶料性能的影响。结果表明,两种磁粉单用时,采用NdFeB磁粉制备的磁性NBR胶料的磁性能更优异。两种磁粉并用时,随着NdFeB磁粉用量的增大,胶料的硬度增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/10时达到最大;胶料的剩余磁感应强度和最大磁能积先增大后减小,在铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/30时最大,分别为0.197 T和7.3 kJ·m⁻³。

关键词:铁氧体磁粉;钕铁硼磁粉;并用;磁性丁腈橡胶;磁性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺⁷

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)04-0260-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.04.0260



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

磁粉是磁性橡胶制备过程中最重要的填料,其性能的好坏直接影响着磁性橡胶性能的优劣。目前市面上常见的磁粉大致可以分为两类:铁氧体磁粉^[1]和金属磁粉^[2]。铁氧体磁粉是由氧化铁与某些二价金属化合物生成的二元或三元氧化物;金属磁粉包括铁钴、铁镍、铁锆、铁钨、钕铁硼(NdFeB)、铁铝镍和铝镍钴的金属混合物粉末,均为强磁性物质。铁氧体磁粉价格低廉,具有较好的温度稳定性和耐腐蚀性能,但是磁性能相对较弱;NdFeB磁粉具有较强的磁性能,相同条件下饱和磁感应强度(B_s)及最大磁能积 $[(BH)_{\max}]$ 均明显高于铁氧体磁粉,但是温度稳定性能和耐腐蚀性能较差,并且价格较高,因此市场上未能大范围推广应用^[3]。

实际工业生产中,需要在控制成本的基础上尽量提高磁性橡胶制品的磁性能^[4],为了满足这一要求,可以将两种磁粉混合加入橡胶中,通过调整并用以达到制品要求。

本工作研究磁粉并用对磁性丁腈橡胶(NBR)物理性能和磁性能的影响,以期为磁性橡胶磁粉

的选择提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号2865C, 德国朗盛公司产品;炭黑N550, 青岛卡博特化工有限公司产品;铁氧体磁粉和NdFeB磁粉, 莱阳昌誉密封有限公司提供;均匀流动剂ZN-2, 青岛乐智云联合创新科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

S(X)-160A型两辊开炼机, 上海轻工机械技术研究产品;SK-1608型平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;GT-TCS-2000型电子拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品;7017型热空气老化箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Permagraph电脑控制的永磁磁滞回线自动测量仪, 德国玛格力磁电有限公司产品。

1.3 试验配方

试验配方(用量/份):NBR 100, 炭黑N550

作者简介:梁琳(1997—),女,山东烟台人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子功能复合材料的应用研究。

*通信联系人(nxding1717@163.com)

引用本文:梁琳,张寒珠,张保岗,等.磁粉并用对磁性丁腈橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(4):260-265.

Citation: LIANG Lin, ZHANG Hanzhu, ZHANG Baogang, et al. Effect of magnetic powder blending on properties of magnetic NBR compound[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(4): 260-265.

30,磁粉 变品种、变用量,氧化锌 5,硬脂酸 1,均匀流动剂ZN-2 5,偶联剂 8,增塑剂 10,防老剂 2,硫黄 1.5,促进剂DM 1。

1[#]—7[#]配方铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用分别为700/0,0/700,700/5,700/10,700/20,700/30,700/40。

1.4 试样制备

开炼机辊温调节为40~50℃,生胶塑炼2 min,待均匀包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、均匀流动剂等小料,包辊混炼2 min,之后加入炭黑N550混炼5 min,将磁粉分批少量多次加入,混炼10 min,最后加入硫化体系混炼3 min。随后将辊距调至1 mm,打三角包薄通5次后下片,下片时间约2 min。

混炼胶在室温下停放16 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃/12 MPa×10 min。

1.5 性能测试

将硫化胶片裁成直径为25 mm、厚度为2 mm的圆片,采用Permagraph电脑控制的永磁磁滞回线自动测量仪,按照GB/T 11209—1989测试胶料的磁滞回线,气隙为0 mm。

胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 磁粉种类对磁性NBR胶料磁性能的影响

填充不同种类磁粉的磁性NBR胶料充磁和退磁曲线如图1所示, J 为磁极化强度, H 为磁场强度。

从图1可以看出,填充铁氧体磁粉和NdFeB磁粉的磁性NBR胶料的充磁和退磁曲线均属于硬磁材料特征曲线。在充磁过程中,填充NdFeB磁粉的胶料具有较高的饱和磁感应强度;在退磁过程中,随着磁场强度的减小,填充NdFeB磁粉的胶料的退磁速率较为平缓,而填充铁氧体磁粉的胶料的退磁速率经过一段平坦期后迅速下降。

充磁和退磁曲线与横轴包围的闭合面积可以表征最大磁能积^[5]。在磁粉用量相同的情况下,填充NdFeB磁粉的胶料的充磁和退磁曲线与横轴包围面积更大,说明其具有更高的最大磁能积;当磁

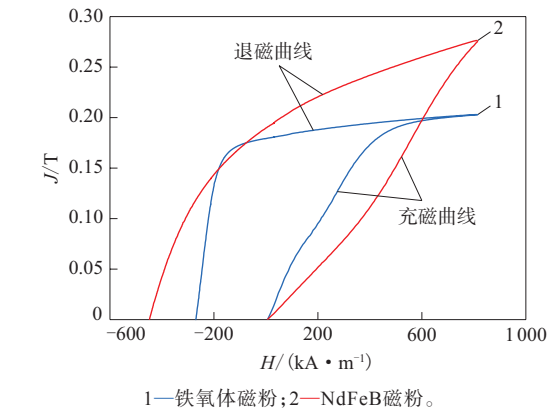


图1 填充不同种类磁粉的磁性NBR胶料充磁和退磁曲线
Fig.1 Magnetization and demagnetization curves of magnetic NBR compounds with different kinds of magnetic powder

场强度降为零时,填充NdFeB磁粉的胶料的剩余磁感应强度(B_r)更高。

综合分析可得,常温下填充NdFeB磁粉的NBR胶料具有更优异的磁性能。

2.2 两种磁粉并用对磁性NBR胶料性能的影响

2.2.1 物理性能

两种磁粉并用比对磁性NBR胶料物理性能的影响如表1所示。

表1 两种磁粉并用比对磁性NBR胶料物理性能的影响
Tab.1 Effect of blending ratios of two kinds of magnetic powder on physical properties of magnetic NBR compounds

项 目	配方编号					
	1 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	77	77	77	78	79	79
拉伸强度/MPa	7.6	8.0	8.5	7.7	7.1	6.4
拉断伸长率/%	29	27	27	26	31	31
撕裂强度(直角形)/(kN·m ⁻¹)	14	16	18	17	17	16
120℃×72h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+10	+11	+14	+13	+11	+13
拉伸强度变化率/%	+90	+104	+85	+59	+112	+96
拉断伸长率变化率/%	-25	-33	-30	-35	-30	-38

从表1可以看出:随着NdFeB磁粉用量的增大,磁性NBR胶料的硬度增大,但增长趋势缓慢;与未添加NdFeB磁粉的胶料相比,添加40份NdFeB磁粉的胶料的邵尔A型硬度仅增大2度。这主要是因为NdFeB磁粉的加入降低了胶料中弹性橡胶含量,因此胶料的硬度增大,但由于NdFeB磁粉粒径较大,比表面积较小,与橡胶结合的界面积较小,

因此胶料的硬度增幅较小。

从表1还可以看出,随着NdFeB磁粉用量的增大,胶料的拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/10时达到最大。拉伸强度和撕裂强度主要取决于橡胶的交联程度以及填料在橡胶基体中的分散情况,少量粒径较大的NdFeB磁粉与铁氧体磁粉混合可以提高磁粉在橡胶基体中的分散程度,达到均匀分散的效果,因此少量添加NdFeB磁粉可以提高胶料的拉伸强度和撕裂强度;当NdFeB磁粉用量较大时,橡胶分子链间的距离增大而导致其相互作用力减小,胶料抵抗外力的能力减弱,同时较大的磁粉颗粒聚集体会造成应力集中^[6],使局部应力迅速增大,造成橡胶分子链断裂和胶料裂纹扩展,胶料的拉伸强度和撕裂强度随之降低。

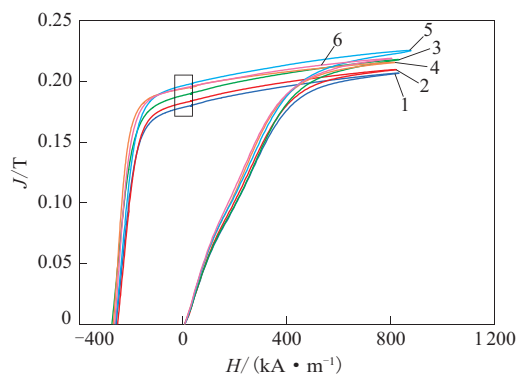
经120℃×72 h热空气老化后,胶料的硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小。NBR属于老化交联型橡胶,在热空气老化过程中橡胶大分子链交联密度增大^[7],胶料变硬而逐渐失去弹性,内部橡胶分子链交联反应占主导^[8],大分子链三维网络结构更加稳固,抵抗外力侵入的作用更强。

2.2.2 常温磁性能

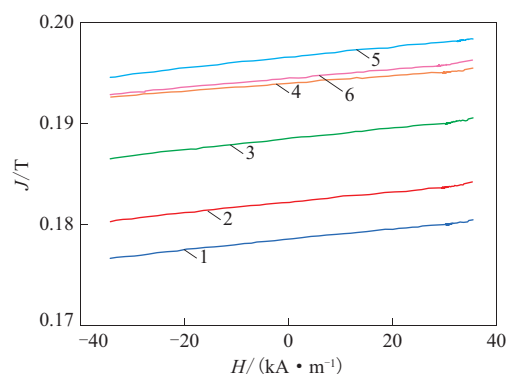
常温下,两种磁粉并用比对磁性NBR胶料充磁和退磁曲线的影响如图2所示。

从图2(a)可以看出:不同铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比的磁性NBR胶料的退磁曲线均不存在明显异常的拐点^[9],说明铁氧体磁粉与NdFeB磁粉可以获得较好的混合效果;铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/30时胶料的最大磁能积最大,为7.3 kJ·m⁻³。

从图2(b)可以看出,随着NdFeB磁粉用量的增大,胶料的剩余磁感应强度呈现出先增大后减小的变化趋势,在铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/30时达到最大,为0.197 T。这主要是因为NdFeB磁粉粒径较大,少量添加时可以与铁氧体磁粉混合均匀,在橡胶基体中达到较好的分散效果,因此胶料的剩余磁感应强度随着NdFeB磁粉用量的增大而增大;当NdFeB磁粉用量较大时,NdFeB磁粉在橡胶基体中不能良好分散,有一部分会浮出橡胶表面,其以单颗粒和结合铁氧体以



(a) 全图



(b) 磁场强度为零时放大图

配方编号: 1—1[#]; 2—3[#]; 3—4[#]; 4—5[#]; 5—6[#]; 6—7[#]。

图2 两种磁粉并用比对常温下磁性NBR胶料充磁和退磁曲线的影响

Fig. 2 Effect of blending ratios of two kinds of magnetic powder on magnetization and demagnetization curves of magnetic NBR compounds at room temperature

多颗粒聚集体的形式脱落,导致胶料内部磁粉含量减小,磁体密度降低^[10],因此剩余磁感应强度降低。

2.2.3 高温磁性能

高温(120℃)下,两种磁粉并用比对磁性NBR胶料充磁和退磁曲线的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着NdFeB磁粉用量的增大,高温下磁性NBR胶料的剩余磁感应强度先增大后减小,与常温下磁性NBR胶料有相同的变化规律。当磁性橡胶中同时含有NdFeB磁粉和铁氧体磁粉时,铁氧体磁粉颗粒会倾向于聚集到NdFeB磁粉的两端形成聚集体^[11]。高温下,磁畴的转动会使磁粉颗粒内部磁场方向与外加磁场方向一致,从而抵消磁性能的损失^[12]。当NdFeB磁粉用量

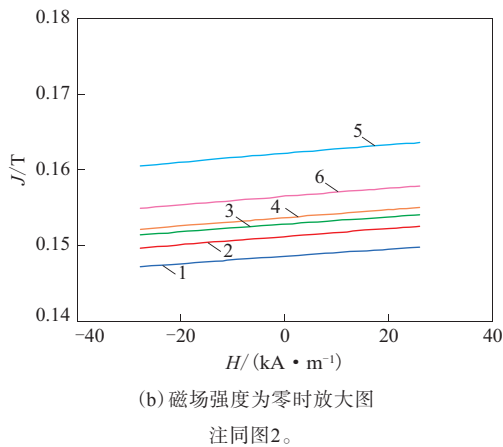
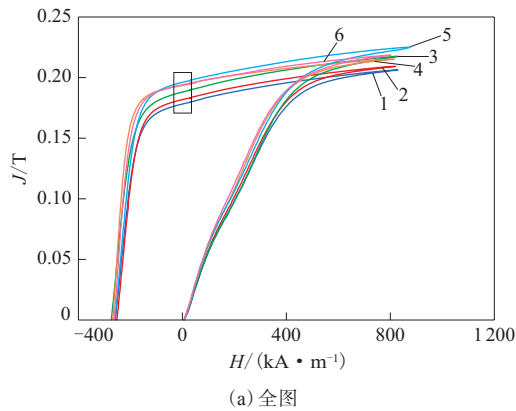


图3 两种磁粉并用比对120 °C下磁性NBR胶料充磁和退磁曲线的影响

Fig. 3 Effect of blending ratios of two kinds of magnetic powder on magnetization and demagnetization curves of magnetic NBR compounds at 120 °C

较小时,其与铁氧体磁粉形成的聚集体较少,因而磁畴转动相对容易;当NdFeB磁粉用量较大时,一方面聚集体较多,磁畴转动困难,另一方面NdFeB磁粉高温下的磁性能不稳定,耐高温性能较差,因而导致胶料的磁性能损失较大。

2.3 老化、恒温时间和温度对磁性NBR胶料磁性能的影响

为进一步探讨磁性NBR胶料的磁性能变化规律,将胶料置于热空气老化箱内于120 °C下老化72 h,然后测试胶料的常温磁性能,结果如图4所示。

从图4可以看出,老化后各配方胶料的剩余磁感应强度差别不大,而铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/30(6#配方)的磁性NBR胶料仍具有最优磁性能。

取磁性能最佳的6#配方胶料,分别置于机头

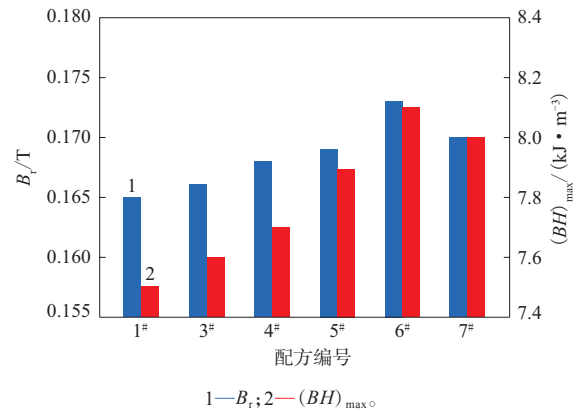
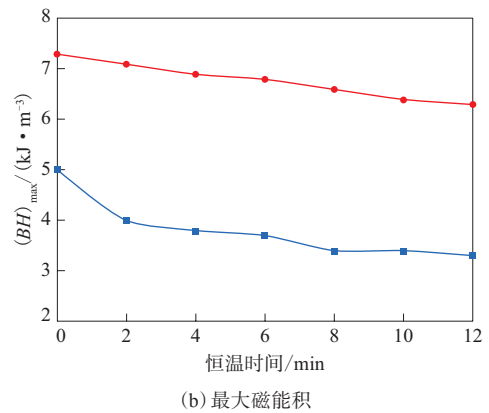
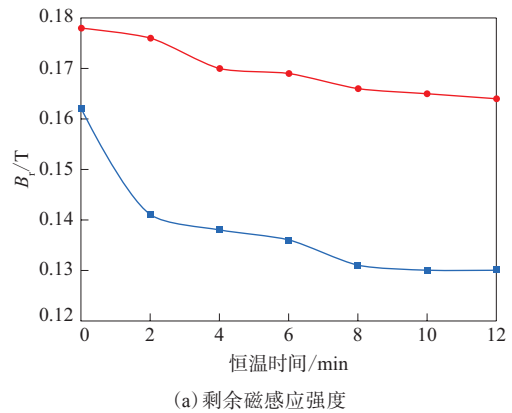


图4 老化后磁性NBR胶料的磁性能
Fig. 4 Magnetic properties of magnetic NBR compounds after aging

(120 °C)内和热空气老化箱(120 °C)内恒温一段时间,测试其磁性能变化规律,结果如图5所示。

从图5可以看出,退磁过程与时间有一定联系,机头内恒温直接测量的磁性NBR胶料的剩余



■—机头内恒温; ●—老化箱内恒温。

图5 恒温时间对磁性NBR胶料磁性能的影响
Fig. 5 Effect of constant temperature time on magnetic properties of magnetic NBR compound

磁感应强度和最大磁能积在接触高温的瞬间迅速减小,剩余磁感应强度减幅为12.7%,最大磁能积减幅为20%,之后在高温环境中随着时间的延长胶料的剩余磁感应强度和最大磁能积缓慢减小,直至趋于定值,最终剩余磁感应强度减幅为19%,最大磁能积减幅为34%。剩余磁感应强度与磁性橡胶的致密度及磁粉晶粒间的交换耦合作用有密切关系^[13],高温下,磁性橡胶内部磁粉晶粒会异常长大,晶粒间的交换耦合作用减弱,因此磁性橡胶的磁性能大幅降低;高温恒温一段时间,磁性橡胶的致密度由于橡胶基体受热膨胀而下降^[14],但此过程较为缓慢,宏观表现为磁性橡胶的磁性能缓慢下降。

从图5还可以看出,机头内恒温直接测量的胶料的磁性能低于老化箱内恒温后冷却测量的胶料。可能的原因为高温下橡胶内部磁粉晶粒无序取向,当恢复为常温时,晶粒也会恢复一定的秩序排列,但无法恢复至高温前的状态,因此老化箱内恒温的胶料经冷却后磁性能有所回复,比直接在高温下测量高,但无法达到高温之前的状态。

选取6#配方胶料,测试其不同温度下的磁性能,结果如图6所示。

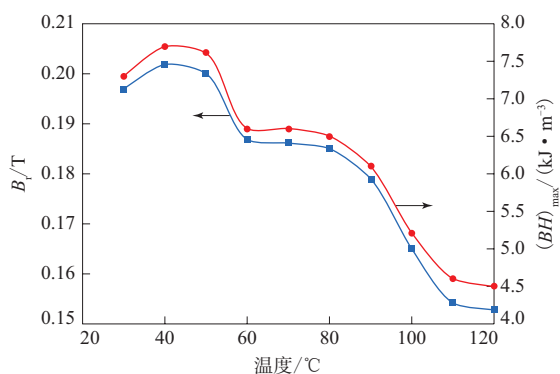


图6 温度对磁性NBR胶料磁性能的影响

Fig. 6 Effect of temperatures on magnetic properties of magnetic NBR compounds

从图6可以看出,随着温度由室温逐渐升高至120℃,磁性NBR胶料的磁性能呈现出先提高后降低最后趋于稳定的变化规律,其在40℃时具有最高的磁性能,剩余磁感应强度为0.202 T,最大磁能积为7.7 kJ·m⁻³。温度稍高于室温,胶料内部的磁粉颗粒比在室温状态下要活跃,更容易在外加磁场时发生磁畴转动,与外加磁场方向相一致,因

此胶料的剩余磁感应强度有所增大;温度进一步升高时,单畴磁粉颗粒与多畴聚集体之间相互作用加剧^[15],二者随外磁场方向转动困难,因此胶料的磁性能随温度的升高有所下降。

3 结论

(1) 两种磁粉单用时,采用NdFeB磁粉制备的磁性NBR胶料的磁性能更优异。

(2) 两种磁粉并用时,随着NdFeB磁粉用量的增大,磁性NBR胶料的硬度增大;胶料的拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/10时最大;胶料的剩余磁感应强度和最大磁能积先增大后减小,在铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/30时最大,剩余磁感应强度为0.197 T,最大磁能积为7.3 kJ·m⁻³。

(3) 磁性NBR胶料的剩余磁感应强度和最大磁能积在接触高温瞬间大幅减小,之后随恒温时间的延长缓慢减小至趋于稳定;恢复常温后,胶料的磁性有所回复,但无法达到经历高温之前的状态。

(4) 40℃时,磁性NBR胶料可以获得最优磁性能,铁氧体磁粉/NdFeB磁粉并用比为700/30的胶料的剩余磁感应强度为0.202 T,最大磁能积为7.7 kJ·m⁻³。

参考文献:

- [1] 田友峰,柯玉超,孙卫华,等.多极磁性橡胶编码器的制备与性能研究[J].橡胶工业,2020,67(12):890-893.
TIAN Y F, KE Y C, SUN W H, et al. Preparation and performance of rubber multipole magnetic encoder[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(12):890-893.
- [2] 沈建东,殷海刚,徐道鹏,等.导电橡胶发热芯材的研制[J].橡塑技术与装备,2019,45(24):45-48.
SHEN J D, YIN H G, XU D P, et al. Development of conductive rubber heating core[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2019, 45(24):45-48.
- [3] 刘晓亚,李玉平,胡连喜,等.NdFeB粘结磁体材料研究新进展[C].2011全国粉末冶金学术会议暨海峡两岸粉末冶金技术研讨会论文集.广州:中国有色金属学会,中国金属学会,中国机械工程学会,2011:73-83.
- [4] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRÜCK E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient[J]. Advanced Materials, 2011, 23(7):821-842.

- [5] ANGADI V J, MANJUNATHA K, PRAVEENA K, et al. Magnetic properties of larger ionic radii samarium and gadolinium doped manganese zinc ferrite nanoparticles prepared by solution combustion method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 529: 167899.
- [6] 吴其晔. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 232-239.
- [7] 祝孝天, 吕秀凤, 张保生, 等. 丁腈橡胶耐磨密封制品的关键性能优化[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 697-703.
- ZHU X T, LYU X F, ZHANG B S, et al. Optimization of key properties of wear resistant NBR sealing product[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 697-703.
- [8] 阙刚, 彭旭东, 沈明学, 等. 丁腈橡胶热空气老化力学性能分析及贮存寿命预测[J]. 润滑与密封, 2018, 43(2): 18-25.
- QUE G, PENG X D, SHEN M X, et al. Mechanical properties analysis and storage life prediction of nitrile butadiene rubber in hot air aging[J]. Lubrication Engineering, 2018, 43(2): 18-25.
- [9] 钟喜春, 黄有林, 刘云鹤, 等. NdFeB磁粉对粘结NdFeB/锆铁氧体复合磁体性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(10): 41-44.
- ZHONG X C, HUANG Y L, LIU Y H, et al. Effects of NdFeB powder on the magnetic properties of bonded NdFeB/Sr-ferrite hybrid magnets[J]. Electronic Components and Materials, 2012, 31(10): 41-44.
- [10] 刘桂明, 查五生, 刘锦云, 等. 不同粘结剂对粘结NdFeB磁体磁性能和抗压强度的影响[J]. 四川有色金属, 2008(3): 17-19.
- LIU G M, ZHA W S, LIU J Y, et al. The effects of different binder on magnetic properties and compressive strength of bonded NdFeB magnets[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2008(3): 17-19.
- [11] O' SULLIVAN J, RAO X L, COEY J M D. Magnetic coupling of the composite mixtures $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ and $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Fe}$ [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(8): 5124-5126.
- [12] MATSUYAMA Y, KOBAYASHI H, MITAMURA T. Positive temperature coefficient of magnetization characteristic for composite plastic-bonded magnet composed of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{SrO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. 日本セラミックス協会学術論文誌, 2004, 112(1302): 65-69.
- [13] SEPEHRI-AMIN H, OHKUBO T, GRUBER M, et al. Micromagnetic simulations on the grain size dependence of coercivity in anisotropic Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Scripta Materialia, 2014, 89(1): 29-32.
- [14] ZHAI F Q, SUN A Z, YUAN D. Epoxy resin effect on anisotropic Nd-Fe-B rubber-bonded magnets performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3): 687-690.
- [15] 史新伟, 李杏瑞, 黄金亮, 等. 不同基体粘结NdFeB磁体的磁性能及稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z3): 427-430.
- SHI X W, LI X R, HUANG J L, et al. Research of the magnetic properties and the stability of the bonded NdFeB magnets based on different matrix[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(z3): 427-430.

收稿日期: 2022-12-16

Effect of Magnetic Powder Blending on Properties of Magnetic NBR Compound

LIANG Lin, ZHANG Hanzhu, ZHANG Baogang, DING Naixiu, LIU Guangye

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Magnetic nitrile butadiene rubber (NBR) compounds were prepared with ferrite magnetic powder and NdFeB magnetic powder as magnetic fillers. The effects of the two magnetic powders used alone and their blends on the properties of the compounds were studied. The results showed that when the two kinds of magnetic powder were used alone, the magnetic properties of the magnetic NBR compound prepared by NdFeB magnetic powder were better. When the two kinds of magnetic powder were applied together, with the increase of the dosage of NdFeB magnetic powder, the hardness of the compound increased, and the tensile strength and tear strength first increased and then decreased, reaching the maximum values when the blending ratio of ferrite magnetic powder/NdFeB magnetic powder was 700/10. The residual magnetic induction intensity and the maximum magnetic energy product of the compound first increased and then decreased with the increase of the dosage of magnetic powder, and the maximum values were 0.197 T and $7.3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, when the blending ratio of ferrite magnetic powder/NdFeB magnetic powder was 700/30.

Key words: ferrite magnetic powder; NdFeB magnetic powder; blending; magnetic NBR; magnetic property