

应用理论

偶联剂对磁性丁腈橡胶磁性能的影响

刘旭¹, 梁琳², 刘奕麟², 丁乃秀², 张保岗^{2*}

[1. 中化国际石油(天津)有限公司, 天津 300041; 2. 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: 分别选用2种硅烷偶联剂和4种钛酸酯偶联剂制备磁性丁腈橡胶(NBR), 研究偶联剂对磁性NBR磁性能的影响。结果表明: 添加钛酸酯偶联剂的胶料的磁性能优于添加硅烷偶联剂的胶料, 其中添加钛酸酯偶联剂A13的胶料的磁性能最优; 随着偶联剂用量的增大, 胶料的剩磁(B_r)、内禀矫顽力(H_{CJ})和最大磁能积 $[(BH)_{max}]$ 先增大后减小, 矫顽力(H_{CB})无明显变化规律; 当钛酸酯偶联剂A13用量为磁粉用量的1%时, 胶料具有最优的磁性能: B_r 0.224 T, H_{CB} 165 kA·m⁻¹, H_{CJ} 279 kA·m⁻¹, $(BH)_{max}$ 9.7 kJ·m⁻³。

关键词: 偶联剂; 磁性丁腈橡胶; 磁性能

中图分类号: TQ330.38⁺⁷

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)04-0250-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0250



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

磁性橡胶因兼具橡胶的韧性和磁性材料的磁性而引起了人们的广泛关注, 在电子、汽车配件、航空航天等领域均有应用^[1]。现代工业的发展对磁性橡胶产品提出了小型化、轻量化和高磁性能的要求^[2], 因此不断提高磁性橡胶的磁性能是工业化发展的趋势。

磁性丁腈橡胶(NBR)主要包含磁粉和NBR 2个组分。磁粉因表面含有羟基而属于亲水的极性物质, NBR因分子侧链含有极性极强的氰基而属于疏水的强极性物质。在磁性NBR的制备过程中, 主要采用偶联剂来实现两者的联结^[3], 偶联剂分子的一端可以与磁粉表面的含氧基团结合, 另一端可以与橡胶大分子链产生物理和化学联结^[4], 从而实现磁粉与橡胶间的界面结合, 促进磁粉在橡胶基体中的分散。目前工业生产中常用的偶联剂有硅烷偶联剂^[5]、钛酸酯偶联剂、锆酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂^[6-7]等, 其中硅烷偶联剂的结构通式为Y-R-Si(OR)₃(R为烷基, Y为

有机官能团), 钛酸酯偶联剂分子的结构通式为(RO)_m-Ti-(OX-R-Y)_n(OX为含氧基团)。经偶联剂处理后, 磁粉因表面接枝偶联剂分子而由亲水性变为疏水性^[8], 与橡胶基体间的界面结合作用加强, 同时偶联剂分子的空间结构也对磁粉起到了固定作用, 使得磁粉在橡胶基体中的分散效果更好。偶联剂分子与磁粉表面相结合, 对磁粉表面的缺陷量、磁粉聚集体形成、磁畴大小以及磁畴旋转程度等都会产生影响, 因此偶联剂的种类也会对磁性NBR的磁性能产生一定的影响。

本工作选用2种硅烷偶联剂和4种钛酸酯偶联剂, 系统地研究偶联剂对磁性NBR的常温和高温磁性能的影响, 旨在为磁性NBR用偶联剂的选择提供指导。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号为2865C, 德国朗盛公司产品; 炭

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51972185)

作者简介: 刘旭(1974—), 男, 山东潍坊人, 中化国际石油(天津)有限公司高级工程师, 学士, 主要从事石油化工领域的研究工作。

*通信联系人(zbg0302@163.com)

引用本文: 刘旭, 梁琳, 刘奕麟, 等. 偶联剂对磁性丁腈橡胶磁性能的影响[J]. 橡胶工业, 2024, 71(4): 250-255.

Citation: LIU Xu, LIANG Lin, LIU Yilin, et al. Effect of coupling agents on magnetic properties of magnetic NBR[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(4): 250-255.

黑N550, 青岛卡博特化工有限公司产品; 磁粉(铁氧体), 莱阳昌誉密封有限公司提供; 硅烷偶联剂Si69和KH550, 市售品; 钛酸酯偶联剂A13, 青岛乐智云联合创新科技有限公司产品; 钛酸酯偶联剂ZJ101, 广州市中杰化工科技有限公司产品; 钛酸酯偶联剂TM931和TM200S, 扬州天扬助剂有限公司产品; 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所产品; 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-7016-AR型气压自动切片机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; Permagraph型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 配方

基本配方(用量/份)为: NBR 100, 磁粉 800, 炭黑N550 30, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 偶联剂 变品种/变量, 均匀剂ZN-2 5, 增塑剂DOS 10, 防老剂RD 2, 硫黄 1.5, 硫化剂DCP 1.5, 助交联剂TAIC 2.5, 促进剂MBTS 1。

偶联剂种类试验中, A1, A2, A3, A4, A5, A6配方分别采用偶联剂Si69, KH550, A13, ZJ101, TM931, TM200S, 偶联剂用量(偶联剂与磁粉的用量比, 下同)为1%。

偶联剂用量试验中, 偶联剂用量分别为0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%和3%。

1.4 试样制备

将开炼机辊温调节为40~50℃, 加入生胶, 塑炼2 min; 塑炼胶均匀包辊后加入氧化锌和硬脂酸等小料, 混炼2 min; 加入炭黑, 混炼5 min; 将磁粉分批少量多次加入, 混炼10 min; 加入硫化体系, 混炼3 min, 打三角包、薄通5次后下片, 下片时间控制在1 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的小圆片, 采用Permagraph型永磁磁滞回线自动测量仪, 温度分别设置为室温和高温(120℃), 按

照标准程序测试充磁与退磁曲线。

2 结果与讨论

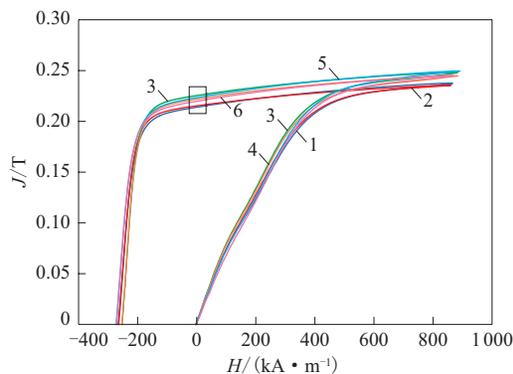
2.1 偶联剂种类对磁性NBR磁性能的影响

2.1.1 常温磁性能

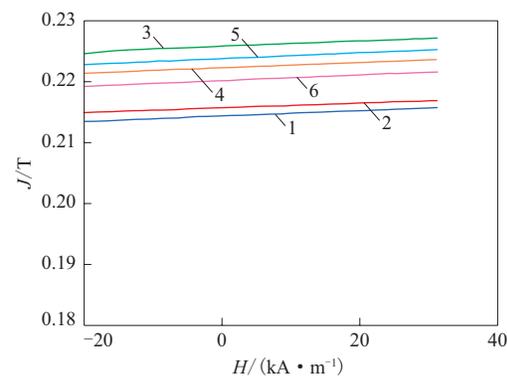
添加不同种类偶联剂的磁性NBR的常温充磁与退磁曲线如图1所示, 其中 J 为磁极化强度, H 为磁场强度。

添加不同种类偶联剂的磁性NBR的常温磁性能如图2所示, 其中 B_r 为剩磁, H_{CB} 为矫顽力, H_{C1} 为内禀矫顽力, $(BH)_{max}$ 为最大磁能积。

从图1和2可以看出: 添加不同种类偶联剂的胶料具有相似的充磁与退磁曲线, 充磁与退磁过程区别不大; 添加钛酸酯偶联剂的胶料的 B_r 大于添加硅烷偶联剂的胶料, 添加钛酸酯偶联剂A13的胶



(a) 充磁与退磁曲线



(b) 局部曲线放大

偶联剂: 1—Si69; 2—KH550; 3—A13; 4—ZJ101;
5—TM931; 6—TM200S。

图1 添加不同种类偶联剂的磁性NBR的常温充磁与退磁曲线

Fig. 1 Magnetization and demagnetization curves of magnetic NBR with different coupling agents at room temperature

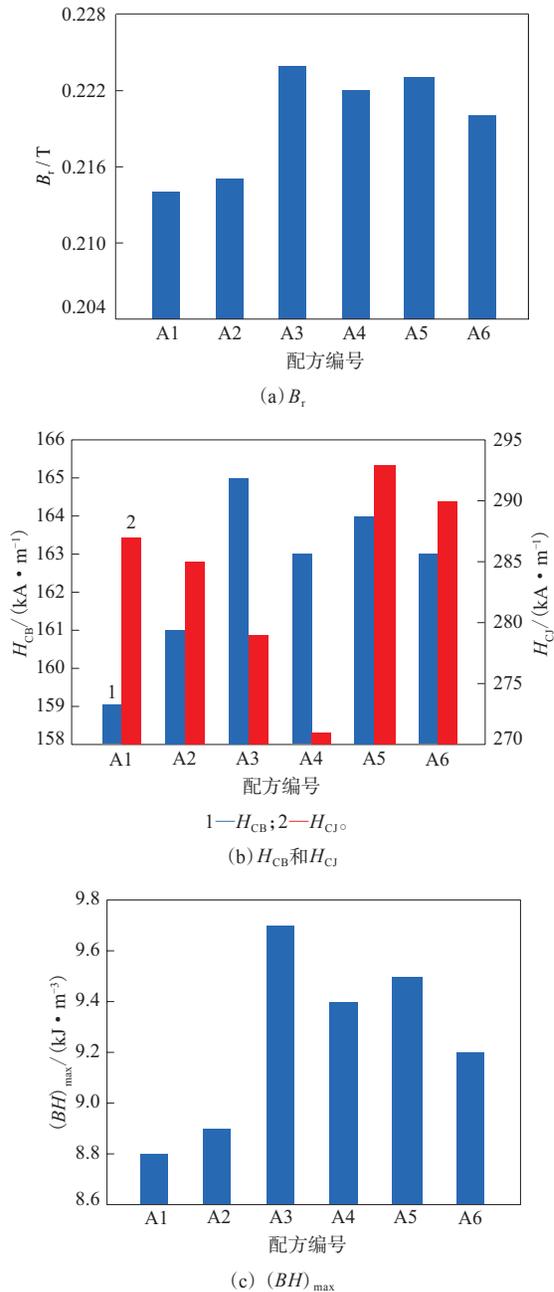


图2 添加不同种类偶联剂的磁性NBR的常温磁性能
Fig. 2 Magnetic properties of magnetic NBR with different coupling agents at room temperature

表1 添加不同偶联剂的磁性NBR的常温及高温磁性能对比

配方编号	B_r / T		H_{CB} / (kA·m ⁻¹)		H_{Cl} / (kA·m ⁻¹)		$(BH)_{max}$ / (kJ·m ⁻³)	
	常温	高温	常温	高温	常温	高温	常温	高温
A1	0.214	0.162	159	123	287	305	8.8	5.0
A2	0.215	0.166	161	125	285	300	8.9	5.2
A3	0.224	0.174	165	131	279	288	9.7	5.8
A4	0.222	0.165	163	129	271	300	9.4	5.6
A5	0.223	0.172	164	129	293	308	9.5	5.6
A6	0.220	0.160	163	120	290	301	9.2	5.7

料具有最大的 B_r ,为0.224 T。

从图2还可以看出,添加不同种类偶联剂的胶料的 H_{CB} 和 $(BH)_{max}$ 变化趋势与 B_r 一致,而 H_{Cl} 有其独特的变化规律,添加钛酸酯偶联剂TM931的胶料的 H_{Cl} 最大,为293 kA·m⁻¹。分析认为,磁粉表面接枝硅烷偶联剂后呈直链状结构^[9],在外界磁场作用下发生磁畴转动相对容易,撤去外界磁场后,由于磁粉表面的直链枝状硅烷偶联剂空间位阻相对较小,磁畴会相对容易的恢复外加磁场前的无序排列状态,因此添加硅烷偶联剂的胶料的 B_r 较小。经钛酸酯偶联剂处理的磁粉表面接枝上多枝状结构,空间位阻较大,但由于外加磁场能量很高,多枝状结构不足以抵抗,因此添加钛酸酯偶联剂的胶料的充磁过程与添加硅烷偶联剂的胶料几乎显示不出差别;当撤去外界磁场后,磁粉表面的多枝状结构的大空间位阻会大大阻碍磁畴的旋转,使磁粉内部磁畴的排列难以恢复至外加磁场前的无序状态,因此添加钛酸酯偶联剂的胶料的 B_r 和 $(BH)_{max}$ 较大。由于钛酸酯偶联剂的加入较好地保持了磁粉晶粒的微米级尺寸^[10],使磁粉晶粒尺寸的一致性提高,因此胶料的 H_{CB} 得以提高。

综合磁性NBR的磁性能各项数据可以看出,与添加硅烷偶联剂的胶料相对比,添加钛酸酯偶联剂的胶料的磁性能更优异,因此磁性NBR的制备最好选用钛酸酯偶联剂,其中以钛酸酯偶联剂A13为最佳。

2.1.2 高温磁性能

添加不同偶联剂的磁性NBR的常温及高温(120 °C)磁性能对比如表1所示。

从表1可以看出,高温下添加不同偶联剂的胶料的 B_r , H_{CB} 和 $(BH)_{max}$ 均明显小于常温下, H_{Cl} 略大于常温下,高温下各项磁性能的变化趋势均与常温下基本相同。对比高温下各组胶料的磁性能,

从整体来看, 仍然是添加钛酸酯偶联剂胶料的磁性能优于添加硅烷偶联剂的胶料, 其中添加钛酸酯偶联剂A13的胶料的磁性能最优, 其高温下的磁性能分别为: B_r 0.174 T, H_{CB} 131 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$, H_{CJ} 288 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max}$ 5.8 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

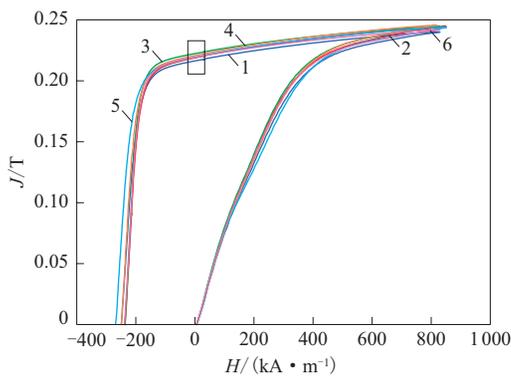
2.2 偶联剂用量对磁性NBR磁性能的影响

2.2.1 常温磁性能

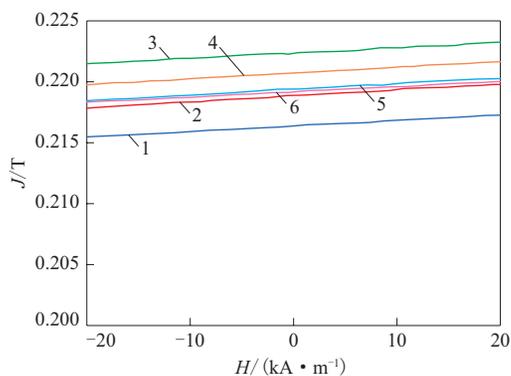
在磁性NBR的制备过程中, 偶联剂的加入使磁粉与橡胶基体之间产生联结, 从而使橡胶基体中可以填充大量的磁粉以获得相对较高的磁性能, 因此需要探讨偶联剂最佳用量。

根据偶联剂种类的试验结果, 确定选用钛酸酯偶联剂A13考察偶联剂用量对磁性NBR磁性能的影响。

不同偶联剂用量的磁性NBR的常温充磁与退磁曲线如图3所示, 磁性能如图4所示。



(a) 充磁与退磁曲线

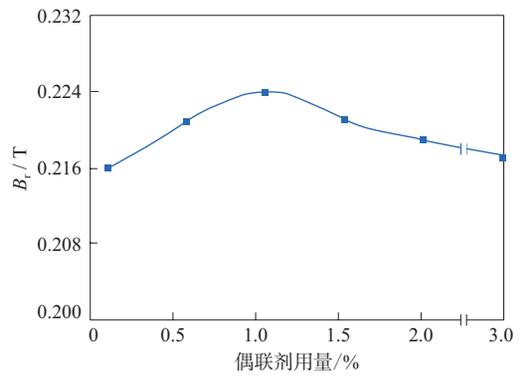


(b) 局部曲线放大

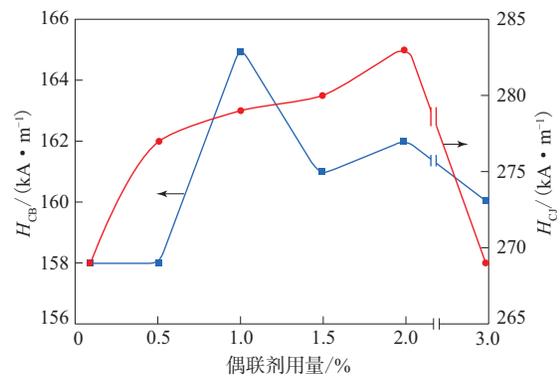
偶联剂用量/%: 1—0.1; 2—0.5; 3—1; 4—1.5; 5—2; 6—3。

图3 不同偶联剂用量的磁性NBR的常温充磁与退磁曲线

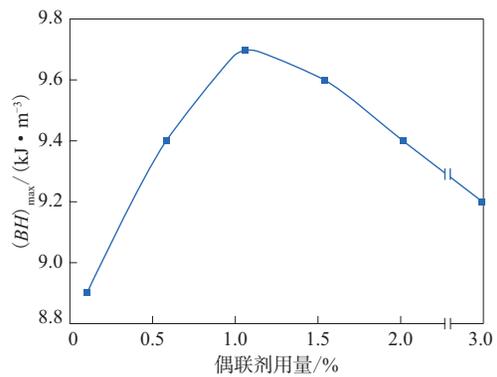
Fig. 3 Magnetization and demagnetization curves of magnetic NBR with different dosages of coupling agent at room temperature



(a) B_r



(b) H_{CB} 和 H_{CJ}



(c) $(BH)_{\max}$

图4 不同偶联剂用量的磁性NBR的常温磁性能

Fig. 4 Magnetic properties of magnetic NBR with different dosages of coupling agent at room temperature

从图3和4可以看出: 不同偶联剂用量的胶料具有相似的充磁与退磁曲线; 随着偶联剂用量的增大, B_r 呈现出先增大后减小的趋势, 在偶联剂用量为1%时, B_r 达到最大, 为0.224 T。分析认为: 偶联剂的加入可以在磁粉表面附上一层薄膜, 起到润滑剂的作用^[11], 在外界磁场的作用下磁粉晶粒易于发生沿磁场方向的旋转和取向, 因此适量偶联剂的加

入有助于提高磁性NBR的磁性能。偶联剂用量小于1%时,磁粉表面不能完全被偶联剂包覆,达不到润滑表面的作用;偶联剂用量超过1%时,由于偶联剂属于无磁性物质,加入量过多相当于稀释了磁粉在磁性NBR中的密度,会造成磁性能的下降,另外磁粉表面包覆了多层偶联剂分子层,在橡胶基体中难以均匀地分散,造成磁体密度的下降,也会造成 B_r 的损失。综上所述,只有当偶联剂的用量恰好能够在磁粉表面均匀地形成偶联剂单分子层薄膜,即为磁粉用量的1%时,磁性NBR才会具有最大的 B_r ,这与赵旭东等^[12]的研究结论一致。

从图4还可以看出:随着偶联剂用量的增大, H_{CB} 无明显的变化规律, H_{CJ} 和 $(BH)_{max}$ 先增大后减小;当偶联剂用量为1%时,胶料具有最优的磁性能, B_r 为0.224 T, H_{CB} 为165 kA·m⁻¹, H_{CJ} 为279

kA·m⁻¹, $(BH)_{max}$ 为9.7 kJ·m⁻³;当偶联剂用量为2%时,胶料具有最大的 H_{CJ} ,为283 kA·m⁻¹。分析得出,磁粉表面只有附着单分子层的偶联剂分子,才能较好地改善磁粉粒子的表面状态^[13],提高磁粉间的润滑性,从而使磁粉在橡胶基体中良好分散,起到增加磁体密度的作用,因此偶联剂用量为1%时磁性NBR具有最大的 $(BH)_{max}$ 。 H_{CJ} 主要与磁粉粒子表面缺陷有关^[14],偶联剂用量为2%时磁性NBR具有最大的 H_{CJ} ,这可能是由于添加2%磁粉用量的偶联剂正好能够弥补磁粉表面的缺陷,使其晶粒表面处于一个较平滑的状态。

2.2.2 高温磁性能

不同偶联剂用量的磁性NBR的常温及高温(120℃)磁性能对比如表2所示。

从表2可以看出:高温下胶料的 B_r , H_{CB} 和 $(BH)_{max}$

表2 不同偶联剂用量的磁性NBR的常温及高温磁性能对比
Tab.2 Comparison of magnetic properties of magnetic NBR with different dosages of coupling agent at room temperature and high temperature

偶联剂 用量/%	B_r /T		$H_{CB}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$		$H_{CJ}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$		$(BH)_{max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$	
	常温	高温	常温	高温	常温	高温	常温	高温
0.1	0.216	0.164	158	117	269	290	8.9	5.1
0.5	0.221	0.173	158	125	277	297	9.4	5.4
1	0.224	0.176	165	133	279	309	9.7	5.9
1.5	0.221	0.171	161	129	280	305	9.6	5.7
2	0.219	0.167	162	122	283	300	9.4	5.7
3	0.217	0.165	160	120	269	298	9.2	5.5

均较常温下明显减小, H_{CJ} 有所增大;随着偶联剂用量的增大,高温下磁性能变化趋势为先提高后降低,偶联剂用量为1%时胶料具有最优磁性能。高温下磁粉晶粒受热而异常长大,表面偶联剂分子运动加剧,晶粒间的交换耦合作用减弱^[15], B_r , H_{CB} 和 $(BH)_{max}$ 迅速减小;偶联剂分子运动加剧的同时也增大了其与磁粉表面联结的机会,使得磁粉晶粒表面的缺陷得以减少,因此磁性NBR的 H_{CJ} 较常温下有所增大。

3 结论

(1) 常温下当偶联剂用量为1%时,添加不同种类偶联剂的磁性NBR具有相似的充磁与退磁曲线,添加钛酸酯偶联剂的胶料具有更优的磁性能,其中添加钛酸酯偶联剂A13的胶料的 B_r 最大,为0.224 T;添加钛酸酯偶联剂TM931的胶料的 H_{CJ} 最大,为293 kA·m⁻¹。

(2) 常温下添加钛酸酯偶联剂A13时,随着偶联剂用量的增大,磁性NBR具有相似的充磁与退磁曲线,胶料的 B_r 和 $(BH)_{max}$ 先增大后减小,在偶联剂用量为1%时,胶料具有最优磁性能: B_r 0.224 T, H_{CB} 165 kA·m⁻¹, H_{CJ} 279 kA·m⁻¹, $(BH)_{max}$ 9.7 kJ·m⁻³。 H_{CJ} 主要与磁粉表面缺陷有关,偶联剂用量为2%时胶料的 H_{CJ} 最大,为283 kA·m⁻¹。

(3) 与常温下相比,高温下磁性NBR的 H_{CJ} 增大, B_r , H_{CB} 和 $(BH)_{max}$ 均减小。

参考文献:

- [1] 胡伯平,饶晓雷,钮萼,等. 稀土永磁材料的技术进步和产业发展[J]. 中国材料进展,2018,37(9):653-661,692.
- HU B P,RAO X L,NIU E, et al. Technology progress and industrial development of rare earth permanent magnet materials[J]. Materials China,2018,37(9):653-661,692.
- [2] 徐彦红,徐健富,王再学,等. 磁性橡胶的研究现状及其发展前景

- 景[J]. 高分子通报, 2018(5): 28-33.
- XU Y H, XU J F, WANG Z X, et al. Research status and future development of magnetic rubbers[J]. Polymer Bulletin, 2018(5): 28-33.
- [3] LAUKE B. Determination of adhesion strength between a coated particle and polymer matrix[J]. Composites Science & Technology, 2006, 66(16): 3153-3160.
- [4] 石磊. 增强硫化橡胶与金属粘接的表面处理技术[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(3): 33-38.
- SHI L. Surface treatment technology for enhancing adhesion between vulcanized rubber and metal[J]. Development and Application of Materials, 2017, 32(3): 33-38.
- [5] LI D D, YAN X T, CONG P L, et al. Silane coupling agent grafted graphene oxide and its modification on polybenzoxazine resin[J]. Composite Interfaces, 2017, 24(7): 635-648.
- [6] 张晓, 范志康. 偶联剂及其处理工艺对粘结磁体性能的影响[J]. 电工材料, 2004(2): 25-28.
- ZHANG X, FAN Z K. Effect of coupling agent and process on properties of bonded Magnet[J]. Electrical Engineering Materials, 2004(2): 25-28.
- [7] MALLAKPOUR S, MADANI M. A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 86: 194-207.
- [8] OTAIGBE J U, KIM H S, XIAO J. Effect of coupling agent and filler particle size on melt rheology of polymer-bonded Nd-Fe-B magnets[J]. Polymer Composites, 1999, 20(5): 697-704.
- [9] LIU J L, LIU P, ZHANG X K, et al. Fabrication of magnetic rubber composites by recycling waste rubber powders via a microwave-assisted in situ surface modification and semi-devulcanization process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 73-79.
- [10] 宋杰. Sm₂Co₁₇基放电等离子烧结磁体的微观结构与磁性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- SONG J. Study on microstructure and magnetic properties of Sm₂Co₁₇ based discharge plasma sintered magnet[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [11] SPELIOTIS T, NIARCHOS D, SKUMRYEV V, et al. Effect of post deposition annealing on the hysteresis loops of sputtered NdFeB films[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 272-276: 877-879.
- [12] 赵旭东, 许启明, 金丹, 等. 磁粉表面改性处理对粘结NdFeB磁体性能的影响[J]. 热加工工艺, 2008, 37(22): 70-71, 74.
- ZHAO X D, XU Q M, JIN D, et al. Effect of magnetic powder surface modification treatment on properties of bonded NdFeB magnet[J]. Hot Working Technology, 2008, 37(22): 70-71, 74.
- [13] 张涛, 孙爱芝, 姚修楠. 粘结剂对模压成型各向异性粘结NdFeB磁体表面磁粉吸附的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(3): 314-317.
- ZHANG T, SUN A Z, YAO X N. Effect of binder on surface magnetic powders attraction of die-upsetting anisotropic bonded magnets[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25(3): 314-317.
- [14] MACKIE A J, DEAN J S, GOODALL R. Material and magnetic properties of Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ permanent magnets processed by spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 765-770.
- [15] KRONMÜLLER H, GOLL D. Micromagnetic analysis of pinning-hardened nanostructured, nanocrystalline Sm₂Co₁₇ based alloys[J]. Scripta Materialia, 2002, 47(8): 545-550.

收稿日期: 2023-12-16

Effect of Coupling Agents on Magnetic Properties of Magnetic NBR

LIU Xu¹, LIANG Lin², LIU Yilin², DING Naixiu², ZHANG Baogang²

[1. Sinochem International Oil(Tianjin) Co., Ltd, Tianjin 300041, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China]

Abstract: In this paper, two kinds of silane coupling agents and four kinds of titanate coupling agents were used to prepare magnetic nitrile rubber (NBR), and the influence of coupling agents on the magnetic properties of magnetic NBR was investigated. The results showed that the magnetic properties of the compounds with titanate coupling agents were better than those with silane coupling agents, among which the magnetic properties of the compound added with titanate coupling agent A13 were the best. With the increase of the dosage of coupling agent A13, remanence (B_r), intrinsic coercivity (H_{CJ}) and maximum magnetic energy product $(BH)_{\max}$ increased first and then decreased, while coercivity (H_{CB}) had no obvious change pattern. When the dosage of coupling agent A13 was 1% of the dosage of magnetic powder, the compound had the optimal magnetic properties: B_r 0.224 T, H_{CB} 165 kA · m⁻¹, H_{CJ} 279 kA · m⁻¹, $(BH)_{\max}$ 9.7 kJ · m⁻³.

Key words: coupling agent; magnetic NBR; magnetic property