

# Effect of Thermal Oxidation on the Mechanical Properties of Nature Rubbers Filled with Strontium Ferrite

Jianfu Xu, Yanhong Xu\*, Zaixue Wang, Guiying Zhao, Yanbin Wei, Ji Ma, Qipeng Chen, Debao Chen, Xianglin Peng

Jiangsu Rubber Recycling Engineering R&D Center, Department of Materials Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou Jiangsu

Email: \*xuyanh@mail.xzcit.cn

Received: Dec. 1<sup>st</sup>, 2017; accepted: Dec. 14<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 21<sup>st</sup>, 2017

## Abstract

Rubber composites composed of nature rubber (NR) and strontium ferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) were prepared by conventional process. The effects of different contents (10, 25, 50, 100 phr) of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  on the physical and mechanical properties of as-prepared NR composites were investigated. And the effects of thermal oxidation on the properties of rubber composites were studied. The results show that mechanical properties of rubber composites increase first, and then decrease with the increase of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  amounts in NR. The mechanical properties of rubber composites have changed little, but the tensile strength and elongation at break of rubber composites without  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  decrease greatly after thermal oxidation in heat aging box at 70°C for 72 h. It implies that  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  has increased the properties of heat aging resistance of NR. It is expected to expand the application fields of NR.

## Keywords

Rubber Composites, Nature Rubber, Strontium Ferrite, Heat Aging Resistance

# 热氧化对锶铁氧体填充的天然橡胶力学性能影响

徐健富, 徐彦红\*, 王再学, 赵桂英, 位艳宾, 马 继, 陈启鹏, 陈德宝, 彭祥林

徐州工业职业技术学院材料工程学院, 江苏省橡胶循环利用研发中心, 江苏 徐州

Email: \*xuyanh@mail.xzcit.cn

\*通讯作者。

文章引用: 徐健富, 徐彦红, 王再学, 赵桂英, 位艳宾, 马继, 陈启鹏, 陈德宝, 彭祥林. 热氧化对锶铁氧体填充的天然橡胶力学性能影响[J]. 物理化学进展, 2017, 6(4): 142-147. DOI: 10.12677/japc.2017.64018

收稿日期: 2017年12月1日; 录用日期: 2017年12月14日; 发布日期: 2017年12月21日

## 摘要

将锶铁氧体添加到天然橡胶, 采用常规工艺制备出来橡胶复合材料, 研究了铁氧体添加量(10, 25, 50, 100 phr)对所得橡胶复合材料的物理机械性能研究的影响, 并研究了热空气对橡胶复合材料的物理机械性能影响。结果表明, 随着锶铁氧体添加量的增加, 橡胶复合材料的物理机械性能先增加后降低, 在热老化箱中70℃老化72 h老化后橡胶复合材料的物理机械性能变化很小, 而天然橡胶的拉伸强度和扯断伸长率急剧下降, 表明锶铁氧体的添加有利于提高天然橡胶的抗热氧化性能, 有望拓展天然橡胶应用范围。

## 关键词

锶铁氧体, 天然橡胶, 橡胶复合材料, 抗热老化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

橡胶磁性复合材料是一种结合了橡胶弹性和磁性填料的磁学性能的特殊智能材料[1], 具有密度小、柔软性好、易加工、可绕性好、保磁力大、导电、导热、可裁剪等, 制品形状多样, 可制成各种形状复杂的零件等优点, 因此在化学、材料、航空航天、医药生物中具有许多潜在的应用, 如阻尼装置, 仿生机器人的人造肌肉, 电磁干扰屏蔽系统和磁形状记忆聚合物和大的应变执行器等等[2] [3] [4] [5] [6], 近年来受到越来越多研究者的关注。铁氧体具有价格低和稳定性好, 从而成为其中最重要的材料, 如钕铁硼粉、镍锌铁氧体、锰锌铁氧体、铁酸钡、铁酸锶等由于其结构稳定、价格低廉被研究者添加到天然胶、丁基橡胶、丁腈橡胶等不同橡胶中, 磁性铁氧体的添加改变了弹性体的物理化学性能, 使得复合弹性体得到更为广泛的应用[7] [8] [9] [10]。尤其是锶铁氧体和钡铁氧体在标准条件下, 能够保留永久磁性耐湿、稀释剂、溶剂、盐、润滑剂、碱金属、有害气体, 成为无法取代最重要的硬磁材料。天然橡胶(NR)具有优良的回弹性、绝缘性、隔水性及可塑性等特性使其具有高抗拉强度、高的韧性和断裂伸长率等杰出的力学性能, 用途极其广泛。如果仅从加工工艺和力学综合性能考虑制备磁性橡胶时首选基体橡胶为天然胶[11]。但是由于NR具有不饱和双键, 所以NR是一种化学反应能力较强的物质, 光、热、臭氧、辐射等条件下都能促进橡胶的老化, 不耐老化是天然橡胶的致命弱点。

前期大量的文献报道制备的磁性复合材料虽然具有良好的磁学特性, 但是其物理机械性能通常会变差。为此本研究选择常见的锶铁氧体作为填料添加到天然橡胶中, 制备一种具有良好抗老化性能的磁性橡胶复合材料, 从而使之可以应用在更为广泛的技术领域。

## 2. 实验部分

### 2.1. 磁性橡胶配方与制备工艺

原材料: 天然橡胶 NR (重庆长寿捷圆化工有限公司), 防老剂 RD (安阳市金茂祥工贸有限责任公司),

促进剂 DM (上海成锦化工有限公司), 硬脂酸 SA (广州市诚壹明化工有限公司), 氧化锌 ZnO (临沂市源泉商贸有限公司), 硫磺 S (上海智孚有限公司), 锶铁氧体( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) (北矿磁材科技股份有限公司)。配方设计见表 1。

橡胶复合材料的制备工艺过程: 首先对锶铁氧体放入  $110^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中烘干 24 小时后, 备用; NR 经过切胶、塑炼和混炼操作: 将 NR 中加入防老剂 RD, 促进剂 DM, SA, ZnO,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (分几次加入) 后混炼均匀; 最后将 S 加入继续混炼, 每组配方的混炼过程在 30 min 内完成; 混联均匀后薄通下片、停放 24 h, 将称量好的胶料放入 25 t 平板硫化机上加压 15 MPa, 在温度  $150^{\circ}\text{C}$  硫化时间 10 min (根据各试样的硫化曲线中  $t_{90}$  的时间, 最后综合考虑, 确定试样的硫化时间)。硫化后的胶片放置 24 h 后按照测试标准制样[12], 进行物理机械性能测试[13]。

## 2.2. 实验所用设备

66O-1 型单刀切胶机(无锡市第一橡塑机械有限公司), X(S)K-160 开炼机(无锡市第一橡塑机械有限公司), JDL-2500N 电子式拉力机(江都市新真威试验机械有限公司), QLB-500D/Q 平板硫化机(无锡市第一橡塑机械有限公司), GT-M2000-A 无转子硫化仪(高铁科技股份有限公司), 邵尔氏 LX-A 橡胶硬度计(江都市真威试验机械有限公司), WHT-10A 测厚仪(江都市真威试验机械有限公司), RHL-225 热空气老化箱(南京五和试验设备有限公司)。

## 2.3. 性能测试

硫化特性按 GB/T16584 《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测定; 邵氏 A 型硬度按照 GB/T531.1-2008 进行测试; 拉伸性能按 GB/T528-2009 《硫化橡胶拉伸应力应变性能的测定》测试; 撕裂实验依据 GB/T529-2008 《硫化橡胶撕裂强度的测定》测试; 热老化试验按 GB/T3512-2001 《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测试; 在  $70^{\circ}\text{C}$  空气热老化试验箱中老化 72 h。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 硫化曲线

通过硫化仪对我们所制备的橡胶复合材料进行了硫化曲线测定, 结果如表 2 所示。

影响硫化特性的因素很重要的一点是焦烧时间  $t_{10}$ , 焦烧越长, 加工安全性就好, 从表 2 看出不加锶

**Table 1.** Compounding formulation for rubber composites

**表 1.** 制备橡胶复合材料的配方

Ingredients	Amounts (g)
NR	100
RD	0.5
DM	0.5
SA	1.5
ZnO	3
S	2.5
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$	0~100

\* $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{g}$  (samples): 0(1#), 10(2#), 25(3#), 50(4#), 100(5#).

铁氧体的空白试样(1#) $t_{10}$ 比添加了锶铁氧体后的时间都长,随着添加锶铁氧体量的增多, $t_{10}$ 逐步变小,相比之下未添加锶铁氧体的 NR(1#)加工性能最好。从表 2 中可以看出随添加的锶铁氧体量的增加,硫化时间  $t_{90}$  和  $t_{100}$  均逐渐减少。可见,硫化时间也随着锶铁氧体填充量的增加而逐渐变少,而加工性能逐渐变差。

### 3.2. 力学性能

从表 3 中可知随着添加磁粉的量从 10 增加 100 份(试样 2~5#),拉伸强度先增加后减小,但总体上和不加磁粉的 NR 复合材料(1#)的拉伸强度差不多;扯断伸长率规律也是如此,先增大后减小;2#试样的拉伸强度和扯断伸长率最大;撕裂强度呈增加趋势,5#试样的撕裂强度最大;300%定伸应力和邵氏硬度随着磁粉添加均呈增大趋势,这些结果与文献[11]报道的研究结果一致。

### 3.3. 老化后复合材料的性能

我们将橡胶复合材料按标准将裁好的各拉伸试样放入老化箱中,在循环热空气的作用下进行老化:70℃下保温 72 h,然后研究其老化后的物理机械性能,具体结果见表 4。

从表 4 中可以看出老化后橡胶复合材料的拉伸强度均降低,但是添加了磁粉的复合材料降低得较少,拉伸强度也比老化前降低,300%定伸应力比老化前增加,邵氏硬度也比老化前增加。直观的变化情况列于表 5,从表中可以看出天然橡胶的拉伸强度,扯断伸长率和 300%定伸应力老化前后变化比较大,相对而言,添加了磁粉的磁性橡胶变化较小,而且随着磁粉量从 10 份增加到 100 份时,拉伸强度和扯断伸长率的变化逐步减少。表明磁粉的添加有利于提高橡胶复合材料的抗热氧化性能,有利于改善天然橡胶在热空气中的使用性能。

**Table 2.** Vulcanization characteristics of rubber composites

**表 2.** 橡胶复合材料的硫化曲线特性

Samples	T/°C	$M_H$ /dNm	$M_L$ /dNm	$t_{10}$ /min	$t_{90}$ /min	$t_{100}$ /min
1#	150	3.78	0.12	5:03	12:07	17:43
2#	150	3.9	0.23	4:27	11:09	16:12
3#	150	4.48	0.18	3:56	9:54	15:32
4#	150	4.93	0.18	3:38	9:38	14:53
5#	150	11.2	0.24	3:17	8:21	12:45

**Table 3.** Mechanical properties of rubber composites

**表 3.** 橡胶复合材料的力学性能

试样	拉伸强度(MPa)	扯断伸长率(%)	撕裂强度(N/mm)	300%定伸应力(MPa)	硬度(邵尔 A)
1#	17.36	706	20.38	1.06	34
2#	21.49	732	23.36	1.79	37
3#	19.73	703	25.74	1.82	39
4#	17.48	678	29.38	2.11	47
5#	16.42	656	30.58	2.43	48

**Table 4.** Mechanical properties of rubber composites after hot-aging  
**表 4.** 老化后橡胶复合材料的物理机械性能

试样	拉伸强度(MPa)	扯断伸长率(%)	300%定伸应力(MPa)	硬度(邵尔 A)
1#	13.89	636	1.36	41
2#	18.40	662	1.98	41
3#	17.46	660	2.31	45
4#	17.03	641	2.51	48
5#	16.02	622	2.96	49

**Table 5.** The changes of mechanical properties of rubber composites after hot-aging  
**表 5.** 老化前后橡胶复合材料的物理机械性能变化

试样	拉伸强度变化率(%)	扯断伸长率变化率(%)	300%定伸应力的变化率(%)	$\Delta$ 硬度 (邵尔 A)
1#	-19.99	-9.92	28.30	7
2#	-14.38	-9.56	10.61	4
3#	-11.51	-6.12	26.92	6
4#	-2.57	-5.46	18.96	1
5#	-2.44	-5.18	21.81	1

#### 4. 结论

采用简单的工艺, 在天然橡胶基本配方中添加不同量的锶铁氧体填料, 制备出了具有良好物理机械性能的磁性橡胶复合材料, 锶铁氧体的填充提高了天然橡胶的结构和性能的稳定性, 同时也改善了天然橡胶的热空气氧化的物理机械性能, 且随着锶铁氧体添加量的增加, 物理机械性能在热空气氧化前后变化越小, 有利于改善天然橡胶在热空气的应用。

#### 基金项目

徐州市社会发展项目基金(KC15SH003); 徐州工业职业技术学院博士重点项目(1115088801040140); 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201613107014Y); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015B181)。

#### 参考文献 (References)

- [1] El-Ashar, D.E., Ahmed, N.M. and Agami, W.R. (2013) The Effect of New Ferrite/Kaolin Pigment on the Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber Composites. *Materials and Design*, **52**, 108-117. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.047>
- [2] Tian, Y., Liu, Y.Q., He, M.H., Zhao, G.Z. and Sun, Y.Y. (2013) High Damping Properties of Magnetic Particles Doped Rubber Composites at Wide Frequency. *Materials Research Bulletin*, **48**, 2002-2005. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.035>
- [3] Hao, Y., Wang, T., Wen, L., Huang, Y., *et al.* (Eds.) (2017) ICIRA 2017, Part I, LNAI 10462, 151-161.
- [4] Ge, Q., Luo, X., Iversen, C.B., Nejad, H.B., Mather, P.T., Dunn, M.L. and Qi, H.J. (2014) A Finite Deformation Thermomechanical Constitutive Model for Triple Shape Polymeric Composites Based on Dual Thermal Transitions. *International Journal of Solids and Structures*, **51**, 2777-2790. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.03.029>
- [5] Lefèvre, V., Danas, K. and Lopez-Pamies, O. (2017) A General Result for the Magnetoelastic Response of Isotropic Suspensions of Iron and Ferrofluid Particles in Rubber, with Applications to Spherical and Cylindrical Specimens.

*Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **107**, 343-364. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.06.017>

- [6] Ghodake, J.S., Kambale, R.C., Shinde, T.J., Maskar, P.K. and Suryavanshi, S.S. (2016) Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Co<sup>2+</sup> Substituted Nickel-Zinc Ferrites with the Emphasis on Initial Permeability Studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **401**, 938-942. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.11.009>
- [7] Choi, E., Youn, H., Park, K. and Jeon, J.-S. (2017) Vibration Tests of Precompressed Rubber Springs and a Flag-Shaped Smart Damper. *Engineering Structures*, **132**, 372-382. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2016.11.050>
- [8] Katiyar, M., Prasad, M., Agarwal, K., Singh, R.K., Kumar, A. and Prasad, E. (2017) Study and Characterization of E.M. Absorbing Properties of EPDM Ferrite Composite Containing Manganese Zinc Ferrite. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, **36**, No. 10. <https://doi.org/10.1177/0731684417690816>
- [9] Kruželák, J., Dosoudil, R., Sýkora, R. and Hudec, I. (2017) Rubber Composites Cured with Sulphur and Peroxide and Incorporated with Strontium Ferrite. *Bulletin of Materials Science*, **40**, 223-231. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1347-z>
- [10] Kruželák, J., Sýkora, R. and Hudec, I. (2015) Influence of Mixed Sulfur/Peroxide Curing System and Thermo-Oxidative Ageing on the Properties of Rubber. *Journal of Polymer Research*, **22**, 636-644. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0636-8>
- [11] Kruželák, J., Ušaková, M., Dosoudil, R., Hudec, I. and Sýkora, R. (2014) Microstructure and Performance of Natural Rubber Based Magnetic Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **53**, 1095-1104. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.886073>
- [12] 赵桂英, 王忠光. 高分子材料性能测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [13] 翁国文, 聂恒凯. 橡胶物理机械性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)