

磁性树脂基复合材料的研究进展

黄丽, 郑旖旎, 李效玉^{*}, 张金生

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 综合磁性树脂基复合材料的研究现状, 着重介绍了磁性树脂基复合材料的三大类: 粘结磁体、磁性高分子微球和磁性离子交换树脂的最新发展和研究状况。

关键词: 磁性树脂基复合材料; 粘结磁体; 磁性高分子微球; 磁性离子交换树脂

在现代科学技术迅猛发展中, 特别是在电子技术方面, 磁性材料得到了广泛的应用。研究物质的磁性, 开发新型磁性材料具有十分重要的意义。将磁粉混炼于塑料或橡胶中, 获得的高分子磁性材料相对密度轻, 且易加工成尺寸精度高和复杂形状的制品, 克服了原有磁性材料铁氧体磁铁、稀土类磁铁和铝镍钴合金磁铁硬而脆、加工性差, 无法制成复杂、精细形状制品的缺陷^[1], 在吴培熙、沈健主编的特种性能树脂基复合材料一书中做了较详尽的阐述。高分子磁性材料分为结构型和复合型两种。结构型磁性材料是指本身具有强磁性的高分子材料。复合型高分子材料是指由高分子物与磁性材料按不同方法复合而成的一类复合材料, 可分为粘结磁铁、磁性高分子微球和磁性离子交换树脂等不同类别, 从复合材料概念出发, 通称为磁性树脂基复合材料。本文主要介绍并讨论了磁性树脂基复合材料的最新研究及发展状况。

1 粘结磁铁^[1]

所谓粘结磁铁, 是指以塑料或橡胶为粘结剂与磁粉按所需形状结合而成的磁铁。按所用粘结剂不同, 分为橡胶型和合成树脂型两种, 前者为磁性橡胶, 后者为磁性塑料。粘结磁体的特性主要取决于磁粉材料, 并与所用的粘结剂、磁粉的填充量及成型方法有密切的关系, 评价粘结磁铁的技术指标有剩余磁通密度 B_r , 矫顽力 BH_c , 内禀矫顽力 iH_c 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 。

1.1 磁性橡胶

磁性橡胶所用的磁粉主要为铁氧体磁粉, Jahn 等^[2] 采用 SmCo_5 磁粉可以获得较高磁性能的磁性橡胶。将氧化铁和碳酸钡或碳酸锶, 在有钡或锶的氯化物存在条件下加热, 使其反应, 适当控制氯化物用量、原料氧化铁的粒度、冷却速度、时间等晶体生长条件, 可以获得六角平板状磁铅石型钡铁氧体或锶铁氧体单晶。采用这种单晶可以制得综合性能较优良的各向异性磁性橡胶。天然橡胶的适宜磁粉含量在 70% ~ 90% 之间。

磁性橡胶用的粘合剂包括天然橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶等。实验发现, 在大填充量时, 使用天然橡胶其综合性能比其它橡胶优越, 天然橡胶由于结构规整, 结晶性、自补强性能均较好, 适宜用来制作高磁通量的磁性橡胶。使用液态橡胶为原料制作磁性橡胶很有前途, 其工艺简便, 较少填充量就能获得干胶高填充量的磁性能。此外采用化学共混的方法可以将铁氧体粒子和聚合物基体制备具有优良性能的磁性纳米复合材料。

1.2 磁性塑料

1.2.1 磁性塑料原料的选择 磁性塑料是采用铁磁粉末与塑料混合成型制得的, 主要是由树脂、磁粉及助剂组成。(1)树脂在磁性塑料中主要起粘结剂的作用, 它将磁粉及各种助剂粘结起来, 赋予必要的加工

作者简介: 黄丽(1956—), 女, 教授, 主要从事功能复合材料的研究。

^{*} 通讯联系人

性和机械特性^[3]。粘结剂的使用类型由成型工艺决定,选择的的原则是:结合力大,粘结强度高,吸水率低,尺寸稳定性好^[4]。环氧树脂^[5,6] 粘结剂是粘结磁体中最常用的粘结剂,其缺点可以通过对固化剂的选择,采用优化工艺参数或合适的改性方法,在一定程度上加以克服或改善^[7]。(2)磁铁材料粉末分为铝镍铁永磁合金系、铁素体系^[8~10]、钕-钆系^[11~13]、钕-铁-硼系^[14~17]、钕-铁-氮系等种类。与烧结磁体不同,塑料磁体成型之后不再进行烧结,因此用于制造塑料磁体的磁粉必须反应完全、结晶完整,并达到一定的密度、细度。磁粉在加工过程中需经适当的退火处理,还需控制磁粉含水量及对其表面进行活化处理。(3)助剂:如增塑剂、润滑剂、稳定剂及表面处理剂等。硅烷或钛酸酯处理剂之类助剂的添加,提高了金属微粒和树脂的亲合性,同时改善流动性,使金属高填充量成为可能。

1.2.2 磁性塑料的种类 (1)铁氧体类磁性塑料 铁氧体类磁性塑料采用铁氧体为填充材料^[18]。铁氧体与热塑性树脂的复合一般采用加热熔融磁场成型法,如将尼龙^[19,20]和锶铁氧体混炼获得粘结磁铁。一般使用的树脂有 PA6、PA12、PP、PE、PS^[21]、PPS^[22]、PVC、环氧树脂和酚醛树脂等。此类磁性塑料可以作为磁性元件用于电机、电子仪器仪表、音响机械以及磁疗设备等领域。(2)稀土类磁性塑料 由于稀土类磁性塑料具有优良的磁性能、较好的韧性、成型性和可加工性,同时制作工艺简单,因而广泛应用于各种小型电子设备。稀土类磁性塑料分为稀土钆系磁性塑料(1:5 型 SmCo 系磁性塑料和 2:7 型 SmCo 系磁性塑料)和 Nd-Fe-B 系磁性塑料。于 1983 年发现了当今可得到的最强永磁体—NdFeB 之后, NdFeB 的发展异常迅速,2000 年全世界 NdFeB 产量已达到 15 万吨,据专家估计,未来 5 年为 55 万吨,保守估计为 35~45 万吨^[23,24]。

NdFeB 主要有以下几类^[4]:

单一型磁体:(1)各向同性粘结磁体主要是由熔体快淬法制备的 MQ 粉与粘结剂结合而成。目前,各向同性粘结 NdFeB 磁体的最大磁能积已达到 $96\text{kJ}/\text{m}^3$ (12MGOe)。(2)各向异性粘结 HDDR-NdFeB 磁体: HDDR-NdFeB 粘结磁体的磁性能比其各向同性粘结磁体的高 30%~100%,甚至更高,除需要在压制过程中对磁体施加取向磁场外,各向异性磁体的制备工艺与各向同性粘结磁体大致相同。这种磁体的反磁化过程包括晶粒内部的成核过程和晶粒之间的畴壁位移过程,矫顽力由两种反磁化过程共同作用决定。目前,实验室 HDDR-NdFeB 粘结磁体的 $(BH)_{\text{max}}$ 已达 $178\text{kJ}/\text{m}^3$ (22.3MGOe),工业中已生产出了 $136\text{kJ}/\text{m}^3$ (17MGOe)的各向异性磁体。

复合型磁体:这种磁体是用 NdFeB 粉与其它磁性粉末的混合体替代单一的 NdFeB 磁粉,与粘结剂掺合制备而成的磁体。刘颖等^[25]系统地研究了 NdFeB/AlNiCo、NdFeB/钕铁氧体复合粘结永磁的复合效应,结果表明,随着 NdFeB 含量的增加,塑料粘结 NdFeB/钕铁氧体复合材料的硬度和压缩强度降低,而磁性能升高;随着塑料含量增加,磁体的 B_r 、 bH_c 、 $(BH)_{\text{max}}$ 减小, iH_c 却增大。敬安晋、陈彪等^[26]在铁氧体、 α -FeNd₂Fe₁₄B 和 Fe₃BNd₂Fe₁₄B 纳米双相耦合永磁粉中分别加入 HDDR-NdFeB 各向异性永磁粉制成的粘结磁体可使 B_r 、 $(BH)_{\text{max}}$ 、 iH_c 提高。Kitazawa, A tsunori 等^[27]将 Sm₂Fe₁₇N_x 与 Nd₂Fe₁₄B 混合制得的复合粘结磁体 B_r 达 108T (108KGS), iH_c 为 19335kA/m (2429kOe), $(BH)_{\text{max}}$ 为 $200\text{kJ}/\text{m}^3$ (251MGOe)。最近,日本的 Yoshihiko Matsuyama 等将尼龙 12 处理过的各向同性的 NdFeB 磁粉与各向异性的锶铁氧体 $(\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ^[28] 磁粉相混合制备了温度系数较小,甚至为正值的粘结磁体。当 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 NdFeB 磁粉重量比为 3:7 时, β_{iH_c} 达 0.3175%/K。

目前 NdFeB 磁粉的制备方法主要有以下两种^[4]: MS 法首先由美国 GM 公司研制开发,这种方法的核心理技术是熔体快淬制造快淬薄带,将薄带破碎成磁粉便可以用于磁体的制备。MS 法的工艺流程为: Nd、Fe、B—Fe 及其它原材料→真空熔炼→NdFeB 母合金锭→熔体旋淬→破碎处理→晶化处理→磁选分级→各向同性磁粉。目前,这种磁粉在全球占统治地位。HDDR 法^[29~31]是生产高 H_c 的 NdFeB 磁粉的重要方法,该工艺首先由 Takeshita 等发现。它的工艺流程为:由主相、富 Nd 相及富 B 相组成的 NdFeB 合金铸锭块→暴露在氢气中,一个大气压(氢化)→在氢气中加热到 750~850℃(歧化)→在 750~850℃温度下,真空保温(脱氢)→冷却到室温(重组)→形成由主相、富 Nd 相及富 B 相组成的细晶粒微晶结构的 NdFeB 磁粉^[34] HDDR 法主要用于制备各向异性 NdFeB 磁粉^[35]。由 HDDR 过程制得的粉体制备的压塑型树脂

粘结磁体的磁性能可获得剩磁 $B_r = 1.05$, $(BH)_{\max} = 197 \text{ kJ/m}^3$ 。Morimoto 等^[39]的研究表明, 通过在 HDDR 中“再结合”这步的后阶段对合金进行淬火制得的半加工 HDDR 粉体在应用磁领域中有很高的取向。通过在热压前对毛坯进行彻底的脱氢可制备具有高剩磁的各向异性的热压磁体, $B_r = 1.13 \text{ T}$, $H_c = 1280 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 230 \text{ kJ/m}^3$ 。最近研究出一种新的生产工艺, 如改进颗粒大小的分布可把 NdFeB 永磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 提高到 444 kJ/m^3 (55MGOe), 而一般的 NdFeB 永磁材料的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 理论值为 512 kJ/m^3 (64MGOe), 可见目前研究的新进展已相当接近理论值了。

目前在 NdFeB 粘结磁体的粘结剂当中, 二茂金属高分子铁磁粉^[14]是一种新型的粘结剂, 与环氧树脂粘结 NdFeB 永磁的磁性能相比: (1) 二茂金属高分子铁磁粉用量降低, 用其粘结的磁体最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 、剩磁 B_r 、矫顽力 BH_c 升高, 内禀矫力 iH_c 略为下降; (2) 在含相同体积分数 NdFeB 磁粉情况下, 磁性高分子二茂金属高分子铁磁体比非磁性的高分子环氧树脂粘结永磁体的磁性能高; (3) 二茂金属高分子铁磁体粘结的 NdFeB 磁体与环氧树脂粘结的 NdFeB 磁体具有相同的温度稳定性。

一般粘结磁体制造工艺中涉及到的偶联剂有两类, 即钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂。实验及生产表明: 采用合适的偶联剂对磁粉进行预处理, 可以有效地提高粘结磁体的磁性能和力学性能; 经钛酸酯偶联剂处理过的粘结磁体, 其磁性能比硅烷偶联剂处理过的高, 且偶联剂用量较少; 但是, 经硅烷偶联剂处理过的粘结磁体压缩强度较高^[37]。

磁体的成型方法目前多采用压缩成型和注射成型法^[4]。注射成型法有广泛的应用前景, NdFeB 粘结磁体特别适合用在微型永磁电机中。另外, 在制备各向异性粘结磁体方面, 出现了热压成型法, 与通常的制备工艺不同之处在于, 在磁场中冲压时, 需要把填充在模具中的磁粉混合体加热到一定温度, 在树脂固化反应之前的短时间内进行磁场取向和压缩成型。用这种方法可获得的密度为磁粉密度的 78.1%, 取向度为 97.6% 的各向异性粘结磁体。日本爱知制钢公司用这种工艺得到的最大磁能积为 136 kJ/m^3 (17MGOe) 的磁体已上市, 日本住友金属工业公司也用这种工艺获得磁特性 $(BH)_{\max} = 162 \text{ kJ/m}^3$ (203MGOe), $B_r = 0.97 \text{ T}$ (97KGS), $iH_c = 95 \text{ kA/m}$ (120kOe), $H_k = 398 \text{ kA/m}$ (50kOe) 的各向异性粘结磁体。

NdFeB 粘结磁体的防腐是很重要的。目前防腐的方法^[4]主要有以下两种: (1) 预处理法: 实验发现经过处理的磁粉表面形成了致密的偶联单分子层膜, 隔绝空气和水, 不仅有效地阻止了 NdFeB 的氧化, 而且还提高了粘结 NdFeB 磁体的磁性能和强度。闻荻江等^[38]在预氧化及预氧化-还原处理改善 NdFeB 微晶磁粉的抗氧化性能中用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 预氧化法与预氧化-还原法处理磁粉, 在磁粉表面形成 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ 抗氧化膜, 成功地防止了环境氧化作用, 保证粘结磁体具有良好的磁性能。杨留栓等^[39]也进行了这方面的研究。(2) 防护涂层法: NdFeB 磁体的防腐蚀涂层主要有金属镀层、聚合物涂层和复合涂层。金属镀层: 是把 Ni、Zn、Al、NiP、NiFe、Cu、Cd、Cr、TiN、ZnN 等金属或化合物用电镀、化学镀(如镍碳螯合物树脂基复合材料^[40]、Co-B 树脂纳米复合材料^[41])或物理气相沉积法镀覆在磁体表面形成的保护层。离子镀、化学镀金属涂层可用于各种尺寸和形状的磁体, 离子镀金属涂层适用于小线度磁体。聚合物涂层: 用于 NdFeB 磁体的聚合物涂层, 其主要材料是树脂等高分子有机物, 如环氧树脂、聚丙烯酸酯^[42]、聚酰亚胺^[43, 44]、聚酰胺等, 涂覆工艺有喷涂法和电沉积法。用树脂作为涂层时, 最好先对磁体进行铬酸或磷酸锌处理, 以增大有机涂层的结合力。复合涂层: 能获得更高的抗腐蚀性能。谢原寿等^[45]在 NdFeB 粉末合金的多层电镀防护技术中采用多层电镀防护技术, 在 NdFeB 磁体表面先化学镀 CuNi 或 NiP 合金层, 再电镀双层 Ni, 构成 CuNi/NiP 高硫 Ni/半光亮 Ni 和 NiP/高硫 Ni/半光亮 Ni 两种保护镀层。结果表明, NiP 化学镀层对磁体有良好的封闭性能, 高镍镀层的电位低于半光亮 Ni 电镀层和 CuNi、NiP 化学镀层, 腐蚀可控制在高硫 Ni 层中横向进行, 起到极佳的防护作用。就目前而言, 由于粘结磁体中有导电性差的粘结剂组分存在, 一般采用聚合物或树脂-金属复合涂覆工艺较多。张万里等^[46]针对 NdFeB 粘结磁体的特殊表面特性, 先采用丙烯酸树脂高分子材料作隔离层, 再进行敏化活化处理可使基体表面形成均匀的活化催化中心, 进而使化学沉积 Ni-Cu-P 防护层均匀致密。(3) SmFeN 类磁性塑料^[1, 47] 1990 年, Coey 教授发现 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物在吸收一定 N 原子后可形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物, 且易磁化轴有易面变为易轴, 利用这种单轴方向异性, 可制成取向的高性能各向异性磁性塑料。在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉中加入 2.5% (质量份) 环氧树脂

脂,在 1.5T 磁场下用 $7.8 \times 10^2 \text{ MPa}$ 的压力成型,得到密度为 6.1 g/cm^3 的磁性塑料,其磁性能为: $B_r = 0.97 \text{ T}$, $iH_c = 0.85 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 155.2 \text{ kJ/m}^3$ 。经研究表明,给 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金添加各种过渡元素,不仅可改进晶化特性,而且可提高 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的磁性能。采用 HDDR 法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉,可获得高性能各向异性磁性塑料。日本做的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ^[48] 各向异性磁粉性能达到 $B_r = 1.34 \text{ T}$, $H_c = 684.6 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 241.2 \text{ kJ/m}^3$;以环氧树脂为基料的粘结剂做成各向异性粘结磁体性能达到 $B_r = 0.97 \text{ T}$, $H_c = 676.6 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 154.4 \text{ kJ/m}^3$,密度是 6.1 g/cm^3 。用质量分数为 70% HDDR- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$ 系粉末与质量分数为 30% $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的混合物制作的各向异性粘结磁体,其特性为: $B_r = 1.08 \text{ T}$, $iH_c = 967 \text{ kA/m}$, $BH = 200 \text{ kJ/m}^3$,密度 $d = 6.78 \text{ kg/m}^3$ 。 SmFeN ^[47] 磁性塑料具有高的磁特性,其耐热性和耐腐蚀性优于以往的磁性塑料,在汽车领域的应用非常有竞争力。所以,进一步研究 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金制备工艺,矫顽力机制和磁硬化机制,开发高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性塑料,将具有十分重要的意义。

(4) 纳米晶复合交换耦合永磁材料 纳米晶复合交换耦合永磁材料,也称交换弹簧磁体,是近几年发展起来的一类新型永磁材料,其具有优异的综合磁性能,具有新的磁硬化原理,即磁交换耦合磁硬化。董照远等^[49] 在实验室通过快淬 $\text{Nd}_{85}\text{Fe}_{78}\text{Co}_5\text{Nb}_1\text{B}_{65}$ ^[50] 合金、 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{V}_{15}\text{B}_{75}$ ^[51] 合金和 $\text{Nd}_{85}\text{Fe}_{75}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{Nb}_1\text{B}_{65}$ ^[52] 合金,分别得到粘结磁体的磁性能为: $B_r = 0.74 \text{ T}$, $iH_c = 4217 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 64 \text{ kJ/m}^3$; $B_r = 0.66 \text{ T}$, $iH_c = 780 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 69 \text{ kJ/m}^3$ 和 $B_r = 0.68 \text{ T}$, $iH_c = 6203 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 74 \text{ kJ/m}^3$ 。通过以上数据发现添加 Co、Nb、V、Zr 等元素可以细化晶粒,提高矫顽力和增强交换耦合作用,同时磁体具有较高的抗氧化性能。 NdFeB 纳米晶双相复合永磁材料的研究是当代材料研究的一个热点,将来很有可能成为新一代粘结磁体材料。各向异性粘结磁体将会是 NdFeB 纳米晶双相复合粘结永磁体的磁性能有重大突破的关键所在。

1.3 粘结磁性塑料的发展方向^[1]

稀土永磁材料的发展趋向为: (1) 开发性能相当于 Sm-Co 系磁体[$(BH)_{\max} = 25 \sim 30 \text{ MGOe}$] 的廉价稀土永磁体以满足较低要求的一些应用; (2) 开发一般条件下使用的高性能稀土永磁体[$(BH)_{\max} = 30 \sim 40 \text{ MGOe}$] 以满足较高质量器件的要求; (3) 开发高性能稀土永磁体, 进一步提高磁能积、矫顽力及居里温度, 以满足一些特殊器件的要求, 并使稀土永磁材料的制成品更加微型化; (4) 加强耐热、耐腐蚀稀土永磁体的开发, 完善涂层工艺研究, 以便能在复杂环境下正常工作; (5) 开发新型稀土永磁体, 弥补 NdFeB 系永磁体的不足, 获得更为廉价的高性能磁体; (6) 改善工艺, 降低成本; (7) 合理使用不同特点和级别的稀土永磁材料, 拓宽稀土永磁材料的应用领域。近几年, 随着纳米晶复合交换耦合永磁体的开发成功, 可用其制备出具有综合性能优异的粘结永磁材料, 从而成为粘结磁体的一个非常重要的发展方向。

2 磁性高分子微球^[53]

磁性高分子微球^[53~55] (其中胡书春等在这方面作了较全面的理论工作) 是指通过适当的方法使有机高分子与无机磁性物质结合起来形成的具有一定磁性及特殊结构的微球。就目前研究现状来看, 磁性高分子微球可分为 A、B、C 三类, A 类微球是以高分子材料为核, 磁性材料为壳层的核 P 壳式结构, B 类微球是内、外层皆为高分子材料, 中间层为磁性材料的夹心式结构, C 类微球是以磁性材料为核, 高分子材料为壳的核 P 壳式结构。

2.1 磁性高分子微球的制备

A 类磁性高分子微球的制备方法主要有化学还原法和种子非均相聚合法。种子非均相聚合法常用于制备核为复合聚合物的磁性高分子微球, 日本的 Lee 等^[56] 以单分散的 PS 为种子, St 为单体, 在 Fe_3O_4 磁流体存在的条件下制备出核为核桃壳形的 PS, 壳为 Fe_3O_4 的磁性高分子微球。用这种方法制备的磁性高分子微球不但具有一定的单分散性, 而且稳定性很好。

B 类磁性高分子微球的制备多采用两步聚合法。日本的 Furusawa 等^[57] 用 PS 和 $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂聚制得了以乳胶为壳的杂聚体, 然后在油酸钠 P 水分散体系中, 以这些杂聚体为种子, 与 St 单体聚合, 合成出了复合多层磁性高分子微球。两步聚合法制备的磁性高分子微球形状规则、大小均匀且具有较窄的尺

寸分布。

制备 C 类磁性高分子微球的主要方法有原位法、包埋法和单体聚合法。(1)原位法:Ugelstad 等^[58] 用原位法制备出了磁性高分子微球,并开发了系列商品化的产品 Dynabeads;(2)包埋法:Gupta 等^[59] 将磁性粒子与牛血清蛋白和棉籽油进行超声处理,然后加热得到外包牛血清蛋白的磁性微球。董聿生等^[60] 采用反相悬浮包埋技术合成了 50~300 目的多分散性磁性葡聚糖微球(MDMS);(3)单体聚合法^[61]:迄今为止,单体聚合法合成高分子磁性微球的方法主要有悬浮聚合、分散聚合、乳液聚合等。王强斌等^[62] 用改进的悬浮聚合法制备了表面含有羧基官能团的聚苯乙烯磁性微球,该微球具有良好的生物吸附活性。雷涵等^[63] 采用分散聚合法,以 Mn_2Zn 铁磁体为磁核,苯乙烯二丙烯酸共聚物为高分子壳层,合成了表面带羧基的磁性高分子微球。罗正平等^[64] 以 Fe_3O_4 为核,采用分散聚合法,合成了粒径为 0.5~2.0 μm 、单分散性好、磁含量可达 10% 的 PSt-P(St-MAA)磁性高分子微球。用分散聚合法还可以合成具有光导性和两亲性的磁性高分子微球。刘学涌等^[65] 在 Fe_3O_4 磁流体存在下,通过苯乙烯与聚氧乙烯大分子单体(MPEO)分散共聚制备两亲磁性高分子微球。高兰萍等^[66] 用 SDS 作乳化剂,制得了单分散性和稳定性都很好的磁性 P(St-AA-DVB)- Fe_3O_4 微球。乳液聚合法的最大弱点是产物中存在乳化剂等杂质限制了微球在生物医学领域的应用,因此人们又开发了无皂乳液聚合技术,它是一种不含乳化剂或仅含微量乳化剂的乳液聚合技术。Kondo 等^[67] 用两步无皂乳液聚合技术制备了热敏性的磁性 P(St-NIPAM-MAA)微球。

2.2 磁性高分子微球的应用

磁性塑料:磁性高分子微球实际上是树脂和磁粉的复合物,可用于加工复合型磁性塑料,其制品应用于电子电气、仪表、通讯、玩具、文具、体育用品及日常生活用品等领域。美国的 Tricot 和 Daniel 已经分别在各自的专利中报道了此类磁性塑料在复印、磁带和磁记录材料中的应用。与单纯以无机磁粉为填料的磁性塑料相比,磁性高分子微球类磁性塑料值得一提的特性:(1)磁粉与树脂的相容性好;(2)磁性塑料中磁粉的分散较为均匀;(3)成型加工流动性较好。要提高磁性高分子微球磁性塑料的磁粉含量可在制备磁性高分子微球时增加无机磁性粒子的用量,或者将磁性高分子微球与单纯的无机磁性粒子结合起来用做磁性塑料的填料。总的来说,磁性高分子微球在磁性塑料领域中的应用还处于起步阶段,进一步的研究仍在进行中。

固定化酶^[68]:在固定化酶体系中,磁性高分子微球可用作结合酶的载体,其固定化酶的方法大致可分为 4 类:(1)吸附法;(2)共价法;(3)交联法;(4)包埋法。任广智等^[69] 用磁性微球作载体,利用吸附法对脲酶进行了固定化研究。Kobayashi^[70] 利用 *N*-(2-氨基乙基)-、*N*-(6-氨基己基)-、*N*-(4-氨基丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷对粒径为 10~15nm 的超细 Fe_3O_4 微粒进行烷基硅烷化处理,然后固定化嗜热菌蛋白酶。

细胞分离:磁性微球作为不溶性载体,在其表面接上具有生物活性的吸附剂或其它配体(如抗体、荧光物质、外原凝集素)活性物质,利用它们与指定细胞的特异性结合,在外加磁场的作用下将细胞分离、分类以及对其种类、数量分布进行研究。目前,已有磁性微球用于动物细胞分离和人体细胞分离的报道,Poynton^[71] 用含有抗生素蛋白、植物凝集素等配体结合的磁性微球,进行骨髓中 T 细胞的分离,应用于白血病的治疗;Ghazarossion 等^[72] 利用多烷基胺、氨基葡萄糖磁性微球,以定向吸附法从血液中提取红细胞,其分离纯度可达到 99%。

靶向药物:为了提高药物的效用,减少其毒副作用,靶向药物(生物导弹)技术成为当今的热门课题,其原理是利用药物载体的 pH 敏、热敏、磁性等特点,在外部环境的作用下对病变组织实行靶向给药。先对磁性微球表面功能化,再以此微球作为药物载体,在外加磁场作用下,将药物载至预定区域,即可实现靶向给药的目的。Gupta^[73] 用磁性清蛋白微球作为亚德里亚酶素的载体,在老鼠体内实现了靶向给药。徐慧显等^[74] 用葡聚糖磁性微球固定化 L-天冬酰胺酶来治疗急性淋巴白血病,取得了良好的治疗效果。

2.3 磁性高分子微球的发展展望

就磁性高分子微球研究的进一步发展而言,以下几个问题是至关重要的:(1)发展和完善磁性高分子微球的制备方法;(2)深入研究磁性高分子微球的物理性质,进一步研究复合磁性高分子微球中的无机成分和有机成分对磁性的贡献以及无机成分与有机成分的磁相互作用,以期将功能设计与微球制备有机地

结合起来; (3) 研究兼具强磁响应性和高比表面积磁性高分子微球。 (4) 关于磁性高分子微球应用的进一步研究。此外, 磁性高分子微球作为磁性的有机-无机复合填料在塑料领域的应用, 可能为磁粉在塑料中的分散性差、加工过程中树脂的流动性差等问题找到解决途径, 使磁性塑料的加工变得更容易, 应用更广泛, 因此, 应加大力度开展磁性高分子微球在塑料领域的应用研究。

3 磁性离子交换树脂^[1, 75~77]

磁性离子交换树脂是一种新型的离子交换树脂, 也是一种新型的树脂基复合材料, 它是用聚合物粘稠溶液与极细的磁性材料混合, 在选定的介质中经过机械分散, 悬浮交联形成的微小的球状磁体。如用离子交换的方法合成聚苯乙烯树脂基铁氧体和铁钴氧体的磁体, 提供了一个用化学合成的方法来控制制件的大小和分布的好方法。磁性离子交换树脂的最大优点是可以用于大面积动态交换与吸附, 可以处理各种含有固态物质的液体, 使矿场废水中微量贵金属的富集, 生活和工业污水的分离净化等得到实现。提高磁粉与树脂基体的亲和力, 改善树脂的耐酸碱性, 开发高吸附容量磁性树脂, 将有助于最终实现这类新型离子交换与吸附树脂的实际应用。

4 结 语

粘结磁铁、磁性高分子微球和磁性离子交换树脂的发展推动了磁性树脂基复合材料的发展, 对其制备工艺的不断改进和性能的进一步研究与探索将获得综合性能更优异的磁性树脂基复合材料。

参考文献:

- [1] 吴培熙, 沈 健. 特种性能树脂基复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] Jahn L, Ivanov V, Schumann R, et al. J Magn Magn Mater, 2003, 256: 41~45.
- [3] 祝捷. 稀土, 2001, 22(6): 60~62.
- [4] 吕丽, 白书欣, 张 虹. 金属功能材料, 2002, 9(5): 8~12.
- [5] Kobayashi H, Tanaka H, Fujiwara H, et al. Synth Met, 2003, 133: 477~479.
- [6] Tomita M, Nagashima K, Herai T. Phys C, 2002, 372: 1216~1220.
- [7] 游敏, 郑小玲. 材料导报, 2002, 16(6): 52~54.
- [8] Rong L J, Masahiro L, Jiang J Z, et al. J Magn Magn Mater, 2003, 16~17.
- [9] Liu J R. J Magn Magn Mater, 2004, 1~6.
- [10] Sugimoto S, Maeda T, Book D, et al. Alloys Compd, 2002, 330: 301~302.
- [11] Jiang C B, Venkatesan M, Gallagher K, et al. J Magn Magn Mater, 2001, 236: 49~55.
- [12] Teliez B J C, Sato T R, Grossinger R, et al. J Magn Magn Mater, 2002, 238: 6~10.
- [13] Venkatesan M, Jiang C B, Coey J M D. J Magn Magn Mater, 2002, 242: 1350~1352.
- [14] 林万明, 解小玲, 赵浩峰. 粘接, 2003, 24(4): 28~30.
- [15] 林万明, 卫爱丽, 赵浩峰. 山西机械, 2003, 2(2): 3~5.
- [16] Box P O. China Rare Earth Inform, 2003, 9(3): 1~4.
- [17] 李晓竹, 冯宇, 石敏惠. 辽宁工程技术大学学报, 2003, 22(3): 360~361.
- [18] Ma B M, Herchenroeder J W, Smith B, et al. Magn Mater, 2002, 239: 418~419.
- [19] Garrell M G, Shih A J, Bao M M, et al. J Magn Magn Mater, 2003, 257: 32~43.
- [20] Garrell M G. MS Thesis. NC State University, 2002.
- [21] Naika R, Kroll E, Rodaka D, et al. J Magn Magn Mater, 2003: 1~3.
- [22] Garrell M G, Ma B M, Lara C E, et al. Intermag Eur, 2002, April 28~May 2, Amsterdam, Netherlands.
- [23] 李春梅, 张宗华, 高利坤. 云南冶金, 2003, 32(3): 12~15.
- [24] 熊家齐. 稀土, 2002, 23(1): 74~75.
- [25] 刘颖, 涂铭旌. 功能材料, 1995, 26(2): 168~175.
- [26] 敬安晋, 陈彪. 第四届全国磁性材料及元器件应用技术交流会议论文集, 1999, 66~67.
- [27] Kitazawa A. J Jpn Soc Powder Metall, 1997, 44(9): 839~842.
- [28] Slusarek B, Dudzikowski I. J Magn Magn Mater, 2002, 239: 597~599.

- [29] Igarashi K, Mori K, Morimoto K, et al. Proc 16th Int Workshop on Rare Earth Magn. Appl, Sendai, Jpn, 2000, 865 ~ 866.
- [30] Mishima C, Hamada N, Mitarai H, et al. Proc 16th Int Workshop on Rare Earth Magn Appl Sendai Jpn, 2000, 873 ~ 874.
- [31] Sugimoto S, Koike N, Book D, et al. Alloys Compd, 2002, 892 : 330 ~ 332.
- [32] Gut E O, Drazic G, Mishima C, et al. IEEE Tran Magn, 2002, 38 : 2958 ~ 2959.
- [33] Sugimoto S, Ohga S, Inomata K, et al. IEEE Tran Magn, 2002, 38 : 2961 ~ 2962.
- [34] 王建平, 曹伟青, 陈 柳, 等. 工程与技术, 2003, 54 ~ 55.
- [35] Sun A Z, Li Z W, Han J Z. J Rare Earth, 2003, 21(2) : 129 ~ 132.
- [36] Morimoto K, Niizumaa E, Igarashi K. J Magn Magn Mater, 2003, 265 : 345 ~ 351.
- [37] 张 虹, 白书欣, 韩晓静, 等. 磁性材料及器件, 2001, 4 : 13 ~ 16.
- [38] 闻荻江, 刘晓波. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(2) : 125 ~ 128.
- [39] 杨留栓, 史新伟, 黄金亮, 等. 中国有色金属学报, 2002, 12 : 67 ~ 69.
- [40] Goutfer W F, Korno H, Kaburagi Y. Synth Met, 2001, 118 : 33 ~ 38.
- [41] Ji T H, Shi H J, Zhao J G. J Magn Magn Mater, 2000, 212 : 189 ~ 194.
- [42] Hugues C, Bressy C, Bartolomeo P, et al. Eur Polym J, 2003, 39 : 319 ~ 326.
- [43] 高越友, 刘元锋, 胡建平. 金刚石与磨料磨具工程, 2001, 123 : 37 ~ 39.
- [44] Tsung S C. J Magn Magn Mater, 2000, 209 : 75 ~ 79.
- [45] 谢原寿, 柳全丰. 材料保护, 1998, 31(6) : 6 ~ 8.
- [46] 张万里, 彭斌, 蒋洪川, 等. 中国稀土学报, 2003, 21(3) : 350 ~ 353.
- [47] 李杰民, 崔春翔. 金属功能材料, 2002, 9(4) : 11 ~ 14.
- [48] 刘瑛. 电子工艺技术, 1999, 20(2) : 22 ~ 25.
- [49] 董照远, 朱明原, 金红明. 材料科学与工程学报, 2003, 21(3) : 441 ~ 445.
- [50] Xu H, Ni J S, Zhu M Y, et al. Tran Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(4) : 720 ~ 721.
- [51] 倪建森, 徐晖, 朱明源, 等. 第十一届全国磁学和磁性材料会议论文集. 中国长沙, 2002 : 218 ~ 219.
- [52] Ni J S, Xu H, Zhu M Y, et al. Tran. Nonferrous Met Soc, China, 2002, 12(4) : 723 ~ 724.
- [53] 胡书春, 周祚万. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4) : 616 ~ 619.
- [54] 马秀玲, 黄丽梅, 郑思宁, 等. 广州化学, 2003, 28(3) : 58 ~ 64.
- [55] 谢钢, 张秋禹, 李铁虎. 高分子通报, 2001, 38 ~ 45.
- [56] Lee J, Senna M. Colloid Polym Sci, 1995, 273 : 76 ~ 77.
- [57] Furusawa K, Nagashima K, Anzai C. Colloid Polym Sci, 1994, 272 : 1104 ~ 1106.
- [58] Ugelstad J, Ellingsen T, Berge A, et al. USP 4, 774, 265, 1998.
- [59] Gupta P K, Hong C T. Int J Pharm, 1998, 43 : 161 ~ 162.
- [60] 董聿生, 梁峰, 余向阳, 等. 色谱, 2001, 19(1) : 21 ~ 23.
- [61] Wang P H, Cai Y P. Eur Polym J, 2000, 36 : 2297 ~ 2300.
- [62] 王强斌, 古宏晨, 朱以华, 等. 化学世界, 2001(8) : 410 ~ 413.
- [63] 雷 涵, 邓 乐, 朱文杰. 高技术通讯, 2002, 75 ~ 80.
- [64] 罗正平, 张秋禹, 吴 昊, 等. 功能高分子学报, 2002, 15(2) : 147 ~ 151.
- [65] 刘学涌, 丁小斌, 郑朝晖, 等. 高分子学报, 2003, 1 : 104 ~ 108.
- [66] 高兰萍, 邱广明. 内蒙古师大学报(自然科学版), 1998, 27(4) : 302 ~ 303.
- [67] Kondo A, Kamura H, Higashitani K. Appl Microbiol Biotech, 1994, 60(4) : 419 ~ 420.
- [68] Alena S, Daniel H, Eva S, et al. J Chrom B, 2004, 800 : 27 ~ 32.
- [69] 任广智, 李振华, 何炳林. 离子交换与吸附, 2001, 17(2) : 152 ~ 158.
- [70] Kobayashi H, Matsunaga T. Colloid Interf Sci, 1991, 141(2) : 50 ~ 57.
- [71] Poynton C H, Christopher L. USP 4, 920, 061, 1990.
- [72] Ghazrossian V E, Kurn N, Ullman E F. EP 0, 230, 768.
- [73] Gupta P K, Hung C T. Int J Pharm, 1990, 59 : 57 ~ 58.
- [74] 徐慧显, 李民勤, 潘再群, 等. 生物化学杂志, 1996, 12(6) : 744 ~ 746.
- [75] Philip C S, Katya B. Water Research, 2002, 36 : 4009 ~ 4022.
- [76] 吴雪辉, 郭祀远, 李琳. 离子交换与吸附, 2001, 17(4) : 345 ~ 349.
- [77] Al M R, Haniri Z, Abu H J. Microchem J, 2003, 75 : 169 ~ 177.

Research Progress in Magnetic Resin Matrix Composites

HUANG Li, ZHENG Yi-mi, LI Xiao-yu^{*}, ZHANG Jin-sheng

(Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The recent research progresses in magnetic resin matrix composites were reviewed in this article. The magnetic resin matrix composites were classified into three kinds: bonded permanent magnet, magnetic polymer microspheres and magnetic ion exchange resins. These three aspects were related.

Key words: Magnetic resin matrix composites; Bonded permanent magnet; Magnetic polymer microspheres; Magnetic ion exchange resins

(上接第 104 页)

- [21] Brennan A B, Wilkes G L. *Polymer*, 1991, 32: 733 ~ 739.
- [22] Girard-Reydet E, Lam T M, et al. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 149 ~ 157.
- [23] Novak B M. *Adv Mater*, 1993, 5: 422 ~ 429.
- [24] Sungtak K, Sung H H, Chul R et al. *Polymer*, 2001, 42: 879 ~ 887.
- [25] Joseph R, Zhang S et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 1305 ~ 1312.
- [26] Ying G H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1179 ~ 1190.
- [27] Okada A, Kawasumi M, et al. *Polym Prepr*, 1987, 28: 447 ~ 448.
- [28] Kornmann X, Lindberg H, et al. *Polymer*, 2000, 42: 1303 ~ 1310.
- [29] Ole B, Russell V, et al. *Polymer*, 2002, 43: 4365 ~ 4373.
- [30] 中原佳子, 田中裕子. *色材*, 1988, 61(9): 488 ~ 492.
- [31] 胡幼华, 等. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(2): 29 ~ 33.

Application of Inorganic Nano-particals in Epoxy Resin Toughening

ZHANG Xiao-hua, XU Wei-jian

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Application of inorganic nano-particals in modifying polymer becomes a hot topic due to the superior composite properties of polymer nanocomposites. In this paper, the types of nano-particals utilized in epoxy resin toughening, the preparation methods of epoxy nanocomposites and their application are reviewed.

Key words: Inorganic nano-particals; Epoxy resin; Toughening