

高分子磁性材料的研究近况

曹民千 赵张勇 张亦弛

冯 产

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092) (青岛伦敦杜普斯有限公司,青岛 266022)

摘要 综述了高分子磁性材料的发展和研究近况。用化学合成方法可得到结构多样的高分子磁性材料,这些材料具有较好的磁性能、力学性能、光性能及电性能,在超高频装置、高密度存贮材料、吸波材料、微电子工业和宇航工业等需要轻质磁性材料的领域有很好的应用前景。

关键词 高分子磁性材料 高分子磁性化合物 有机金属磁体 复合型 结构型 电荷转移络合物

随着社会发展和科技进步,强铁磁性材料和亚铁磁性材料已经在各领域进行应用,如雷达和卫星通信磁性器件、军事隐形材料、探测太空反物质磁谱议、核磁共振成像试验仪器、磁性无摩擦轴承发电机、磁悬浮列车、各种先进的医疗器械、扩音器械、磁性麦克风、磁性数据存储材料、微电子器件、磁发动机等领域^[1]。

由于传统磁性材料必须经过高温冶炼才能得到应用,而且因为密度大,精密加工成型很困难,加工过程中的磁损耗很大等原因,使得传统磁性材料在高新技术和尖端科技应用受到很大限制。高分子磁性材料因为其结构种类呈现多样性,较适合通过化学方法合成^[2]得到磁性能与力学性能、光性能、电性能均较好的综合性能。这类磁性材料还具有磁损耗小和特轻质磁性等特点,很适合应用在超高频装置、高密度存贮材料、吸波材料、微电子工业和宇航等领域。

1 高分子磁性材料的分类

高分子磁性材料主要分为复合型和结构型两大类,是以高分子树脂为基体,再加入各种磁粉加工成型而制得的具有一定强度和磁性的复合材料体系。高分子基体树脂可根据综合理化性能^[3]的实际需要和成本情况选用不同的聚合物种类,磁性主要靠具有磁性的填充物质而得到。磁性塑料是高分子磁性材料中用得比较多的一种材料,它是以塑料为粘结剂的磁性体,俗称塑料磁铁^[4],带有塑料和磁性材料的特性,具有机械加工性能好、易成型、生产效率高的优点,可成型形状复杂的制品,且尺寸比较精确。磁性塑料制品脆性小,磁性稳定、易于装配,对实现电磁设备的小型化、轻量化、精密化和高性能化起着关键的作用。

2 复合型高分子磁性材料

复合型高分子磁性材料分为树脂基铁氧体类高分子共混磁性材料和树脂基稀土填充类高分子共混磁性材料两类,简称为铁氧体类高分子磁性材料和稀土类高分子磁性材料,目前以铁氧体类高分子磁性材料为主。

2.1 铁氧体类高分子磁性材料

与烧结磁铁相比,铁氧体类高分子磁性材料具有质轻、柔韧、成型后收缩小、制品设计灵活等特点,可制成薄壁或复杂形状的制品,可连续成型、批量生产,可加入嵌件而无需后加工,可进行双色成型和整体成型,可通过变更磁粉含量来

控制磁性能,有极好的化学稳定性。缺点是磁性较稀土类高分子磁性材料差,如果大量填充磁粉则影响制品强度。铁氧体类高分子磁性材料主要用于家用电器、日用品、电传、复印机、遥控设备、传感器、计算机等。

2.2 稀土类高分子磁性材料

填充稀土类磁粉制作的高分子磁性材料属于稀土高分子磁性材料。稀土类高分子磁性材料因受价格、资源的影响目前产量还不小。它与烧结型稀土类磁铁相比,虽然在磁性和耐热性方面较差,但其成型性和力学性能优良,组装和使用方便,废品率低,这是烧结磁铁所无法比拟的。稀土类高分子磁性材料的磁性虽不如稀土类烧结磁铁,但优于铁氧体类烧结磁铁,其力学强度、耐热性能和磁性能均优于铁氧体类高分子磁性材料。稀土类高分子磁性材料的加工性能较出色,可以满足电子工业对电子电气元件小型化、轻量化、高精密度和低成本的要求,可应用于小型精密电机、通讯设备传感器、继电器、仪器仪表、音响设备等多种领域,将成为今后高分子磁性材料发展的方向。

总之,复合型高分子磁性材料具有质轻、价廉、容易成型加工等特点,可以制成尺寸精度很高而且形状很复杂的元件,可广泛应用在试验仪器、电子产品、日用家电、办公自动化设施、计量、通讯、控制装置等领域,还可制成用于细胞分离、固定酶、免疫因子测定等领域的磁性聚合物微球和生物导弹,甚至还能广泛用于 DNA 分离及核酸杂交等领域。

3 结构型高分子磁性材料

从对传统磁体的研究中可以得知,在显示出顺磁性或铁磁性的物质中,原子或分子必须具有稳定的固有磁矩,即这些原子、离子和分子的电子壳层中必须具有未成对电子,以使体系电子保持总自旋不为零。传统的磁体通常是由带有未成对 d 层或 f 层电子的过渡金属及其氧化物或稀土元素组成。通常的高分子材料是共价键结合,并不具有未成对电子,因此不具有顺磁性或铁磁性,但某些芳香族自由基和烯炔自由基具有大的正原子或负原子自旋密度^[6],通过分子自旋离域和自旋极化,这些自由基在晶体中形成正反自旋区域相间分布,当正自旋密度远大于负自旋密度就可出现铁磁耦

合而显示出磁性。

结构型高分子磁性材料是指高分子材料本身具有强磁性的材料,目前大多数结构型高分子磁性材料只有在低温下才具有铁磁性,这类材料目前尚处于理论研究阶段。但这一类高分子磁性材料与传统的磁铁相比具有很多优点:①结构多样,易于用化学方法对分子进行剪裁而改变其磁性;②磁性性能多样;③可以将磁性和其它如力学性能、光性能、电性能等特性相结合;④可以用常温或低温方法合成;⑤易于加工成型,可以制成许多传统磁体难以实现的器件;⑥密度低。这些特点使结构型高分子磁性材料作为新型光电功能材料具有广阔应用前景。

结构型高分子磁性材料目前主要的研究种类有具有高自旋多重度的高分子磁性材料、含自由基的高分子磁性材料、热解聚丙烯腈磁性材料、含富勒烯的高分子磁性材料、含金属的高分子磁性材料、多功能化的高分子磁性材料等。

3.1 高自旋多重度的结构型高分子磁性材料

1968年,Mataga提出了高自旋多重度模型^[7],指出由间位取代的三线态二苯卡宾组成的大平面交替键将出现铁磁耦合,从此人们开始设计和合成这类高自旋的分子。高自旋分子具有大量能进行铁磁耦合的单电子,设计和合成这类分子必须克服的问题是在分子中如何保留多重态间的键的相互作用。未成对电子的铁磁耦合使得高自旋高分子材料具有较高的自旋量子数。A. Rajca等制备了一种具有很大磁矩、在低温下具有磁有序状态的带交联结构的高密度自由基有机共轭高分子^[8],它由带有不相等的自旋量子数的大环结构交联形成:大环的自旋量子数为2,交联键的自旋量子数为1/2,在这种高度交联的聚合物中,与有效磁矩相关的平均量子数约为5000,在温度为10 K以下时,在很小的外加磁场下就会进行缓慢的重新排列。

3.2 含自由基的结构型高分子磁性材料

一种方法是使有机自由基形成有序结构并形成自旋体系,表现出铁磁性。设计高分子材料的分子结构、通过氢键使自由基相互连接可得到磁有序状态^[9]。第一个通过氢键组合自由基形成的结构型高分子磁性材料是1994年合成的^[10],有 α 和 β 两种晶体机构,之后也制备了几种类似结构的苯基硝基硝氧基自由基衍生物。

另一种方法是使有机自由基稳定并呈现铁磁性有序。聚二乙炔衍生物合成的结构型高分子磁性材料比聚乙炔衍生物合成的结构型高分子磁性材料更稳定,更能呈现铁磁性。将含有自由基的单体聚合,通过高分子链的传递作用使自由基中的自旋电子发生耦合,从而宏观表现为具有磁性。1987年制备的第一个高分子磁性单体分子中具有两个聚合反应键^[11]和两个带有吸 α 环的亚硝酰稳定自由基,可用超交换模型从理论上分析这种含自由基高分子磁性材料的磁性来源。

3.3 热解聚丙烯腈磁性材料

在900~1100℃时热解聚丙烯腈会得到含有结晶相和

无定型相、具有中等磁饱和强度($M_s = 15 \text{ G/g}$)的黑色粉末。其中结晶相能起磁化作用,其 M_s 可达150~200 G/g,剩磁 M_r 为15~20 G/g,电子的自旋浓度为 $1 \times 10^{23} \text{ spin/cm}^3$ 。粗制品电导率 $\sigma_{15} = 1 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,经磁选后的精制品电导率 $\sigma_{200} = 1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3.4 含富勒烯的结构型高分子磁性材料

在1991年发现了第一个软铁磁性的结构型高分子磁性材料 C_{60} TDAE_{0.86},TDAE是四(二甲氨基)乙烯,其 $T_c = 16.1 \text{ K}$ 。这个结构型高分子磁性材料的矫顽力为零,即完全没有磁滞现象,是一个非常软的结构型高分子磁性材料。此后人们不断对TDAE- C_{60} 的晶体结构、导电性、电子自旋进行研究并提出很多种理论假说对其进行多方面解释,主要有自旋玻璃态模型、超顺磁性、巡游铁磁性等。也有人合成了含有 C_{70} 的类似结构物质,但其在4 K以上没有明显铁磁性,到目前为止这类含富勒烯的结构型高分子磁性材料还是含有 C_{60} 的性能较好,如二茂铁-3-氨基苯 C_{60} ($T_c = 19 \text{ K}$)。

3.5 含金属的结构型高分子磁性材料

1967年McConnel提出的可能呈现铁磁性的链结构模型,是由电子给体和电子受体组成的离子晶体,如果呈线形排列,只要电子给体或电子受体中有一基态为三线态,通过电荷转移所产生的双自由基就也为三线态,电子自旋呈平行排列而获得宏观铁磁性。该模型中设计的有机磁体是在1985年由Miller等第一次实现的含铁结构型高分子磁性材料,该材料在4.8 K以下是铁磁体。此后人们又陆续合成了具有相似结构的结构型高分子磁性材料。

在设计和合成这一类含金属的结构型高分子磁性材料过程中,有机金属化学起了很大的作用,这些磁体是通过传统的有机化学的方法制备的,而不象无机磁体那样需要高温冶炼的过程,而且这些磁体可溶解在有机溶剂中,有的已置备成薄膜磁体。

从结构上看,由不同基团构成的结构型高分子磁性材料有一维和二维结构,而不同基团间的相互作用也不同,通过给体和受体之间的相互作用可以制备电荷转移络合物,通过共轭键可以形成共轭高分子,而通过氢键、范德华力等可以组装成超分子结构。按不同的结构组成,含金属的结构型高分子磁性材料可分为有机金属配合物与电子受体形成的电荷转移络合物、单金属或双金属离子组成的有机磁体、通过热解含金属的高分子得到的磁体、由金属离子和自由基组成的有机磁体等,其中电荷转移络合物是研究最多的一类有机磁体,是基于电子给体和电子受体之间的电荷相互作用达到长程有序的。

3.6 光致磁性转变高分子磁性材料

磁性材料所具有的单电子和有序态等特征往往与光学性能或电学性能相关,这就使得制备同时具有磁性和光电性能的材料成为可能。这种多功能材料有很大应用前景。

依靠氢键自组装将超分子阳离子与导电盐相结合,在氨基和冠醚氧原子^[12]之间形成氢键作用。虽然N原子和O

原子之间的氢键作用与 N—O 键相比很弱,但也足够使冠醚在体系中有序地排列。离子的有序排列使得体系具有半导体的性质,同时体系的磁性能被认为是海森堡反铁磁性链的模型。

光致磁性转变高分子磁性材料具有一维 π 电子体系结构,因为其开环和闭环的光异构体在开环结构时不具有磁性,而闭环结构时具有铁磁性分子间交换作用,所以带有这种结构片断的高分子具有光致磁性转变性能。

据报道,普鲁士蓝结构的分子磁体具有光诱导磁化性能。而且这种性能不止局限于普鲁士蓝结构,有些其它物质也有光诱导磁化性能。研究发现, $\text{Mn}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($x \approx 2$) 在蓝光照射条件下会使磁化率增加,而且这种光诱导效应是完全可逆的。当加热至 250 K 以上时,物质会回到基态,即光照之前状态。有人合成了含有非线性光学学生色团杂化分子高分子磁体,并研究了磁性和非线性光学性能之间的相互影响,报道了光致变色高分子磁体在表现铁磁性有序的同时,也具有光致变色性质。

4 结语

高分子磁性材料的研究已经取得了很大的进展,但它目

前还不能像传统磁性材料一样得到系统应用和多领域的规模化、产业化加工制造。高分子磁性材料除了具有传统的磁性能外,还有很多在无机磁性材料中从来没有观察到的新品种和结构。

高分子磁性材料的相关理论和相应解释还不太成熟,还有待于进一步研究和开发,这对高分子材料科学、复合材料科学和物理学等领域的人员无疑会带来更新的挑战。

参考文献

- 1 郭军,等. 化工时刊,2003,17(1):22
- 2 王国建. 高分子合成新技术. 北京:化学工业出版社,2004.
- 3 邢其毅,等. 基础有机化学. 北京:高等教育出版社,1993.
- 4 王敏. 磁性塑料开发前景佳. 塑胶工业,2002.
- 5 孙酣经. 化工新材料. 北京:化学工业出版社,2004.
- 6 McConnel H M. J Chem Phys,1963,29:1910
- 7 Miller J S, et al. Science,1988,240:40
- 8 Rajca A, et al. Science,2001,294:1503
- 9 Matsushita M W, et al. J Am Chem Soc,1997,119:4369
- 10 Sugawara T, et al. J Chem Soc Commun,1994(14):1723
- 11 Korshak Y V, et al. Nature,1987,326:370
- 12 Akugatawa T, et al. J Am Chem Soc,2002,124:8903

RECENT SITUATION IN THE RESEARCH OF MAGNETIC POLYMER MATERIAL

Cao Mingan, Zhao Zhangyong, Zhang Yichi

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Feng Chan

(Qingdao London Durex Co., Ltd., Qingdao 266022, China)

ABSTRACT The development and recent situation of magnetic polymer materials are summarized. Magnetic polymer materials of various structures can be obtained by chemical synthesis. These materials have good magnetism, mechanical properties, optical properties and electronical properties. They have great applied potential in some fields which require magnetic materials with low density, such as ultrahigh frequency equipment, high density memory materials, microwave-absorbing materials, micro electronics industry and space navigation industry.

KEYWORDS magnetic polymer material, magnetic polymer compound, organometallic magnet, composite style, structural style, charge-transfer complex

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商:十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂;抗氧剂:1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商:三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商:核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售:POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址:北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话:010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处:东圃商业大厦 A-802(510660)

电话:020-82580538 82580439

上海湖盟化工公司:中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话:021-62164991 51272622