

NdFeB/ 酚醛树脂原位复合材料研究

Study of NdFeB/ Phenolic Resin *In situ* Composites

黄 丽, 郑旖旎, 李效玉

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

HUANG Li, ZHENG Yini, LI Xiaoyu

(College of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 采用原位聚合法制备了 NdFeB/酚醛树脂(PF)母料,并进一步制备了粘结磁体。采用红外分析了 NdFeB/PF 母料的结构,并用多种方法对粘结磁体的磁性能和力学性能进行了研究。研究表明:在原位制备过程中,PF 的聚合倾向于在 NdFeB 的表面进行,形成 PF 包覆的 NdFeB, NdFeB 磁粉进入了 PF 的生成体系,形成了海岛结构。比较三种工艺制备的磁体综合性能可知,采用 NdFeB/PF 母料粉料作粘结剂制备的磁体的综合性能最好。

关键词: NdFeB; 酚醛树脂; 原位; 粘结磁体; 结构分析; 性能分析

中图分类号: TB332; TM25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)12-0017-03

Abstract: The masterbatch of NdFeB/phenolic resin(PF) was prepared by *in situ* polymerization. Furthermore the bonded magnets were prepared. The structure of the composites was characterized by IR method. Many kinds of testing methods were used to study the magnetic and mechanical properties of the bonded magnets. The results showed that in the process of *in situ* polymerization PF inclined to polymerize on the surface of NdFeB to form NdFeB coated by phenolic resin. NdFeB magnetic powders entered the formation system of PF and the sea-island structure was formed. By comparison of overall properties of the bonded magnets prepared by three processes, the property of the bonded magnet in which NdFeB/PF masterbatch powders were used as the binder was the best.

Key words: NdFeB; phenolic resin(RF); *in situ*; bonded magnet; structure analysis; property analysis

塑料粘结 NdFeB 永磁材料是近年发展起来的一种新型永磁复合材料,由粘结剂与 NdFeB 永磁粉复合而成^[1]。它具有优异的磁性能、力学性能、良好的可加工性,使用越来越普及,市场需求显著增长^[2,3]。目前,已广泛应用于汽车、计算机外设、电子、办公自动化和其他电子器件中^[4,5]。粘结 NdFeB 磁体的 80% 用于 HDD, CDROM, DVDROM 的主轴电机和步进电机中,在诸如汽车和小型工具领域,其市场的需求还有很大的潜力^[6]。关于粘结 NdFeB 磁体,粘结剂的性能对磁体影响很大。为了满足不同领域对粘结磁体的需要,粘结剂凸现了它的重要位置^[7]。在文献中已有采用尼龙 1010^[8]、环氧树脂^[9-11]、PS^[12]、PPS^[13] 作为粘结剂的论述,但由于粘结剂本身的缺点,制得的磁体的力学性能、热稳定性和粘结性等都有待提高。如尼龙吸水性较大,尺寸稳定性稍差,制备的磁体密度和磁性能较低,不能满足实际使用需要;环氧树脂耐湿热老化性差,韧性不高,使制备的磁体耐热性较差;PS, PPS 制备的磁体易脆裂,韧性差等^[14]。酚醛树脂(PF)与其它热固性树脂相比,具有价格低廉,密度低,较高的热强度,工艺性能好等特点,但与 NdFeB 的粘结性较

差^[15-17]。采用原位聚合法制备 NdFeB/PF 母料,并用此母料制备粘结 NdFeB 磁体,从而制备出性能良好的粘结 NdFeB 永磁体,目前相关的报道较少。本实验采用原位聚合法制备 NdFeB/PF 母料,进而用此母料制备粘结 NdFeB 磁体,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 试剂和仪器

苯酚:化学纯,北京化工厂产品;甲醛:分析纯,天津化学试剂有限公司;氨水:分析纯,天津市文达稀贵试剂化工厂;改性剂:自制;偶联剂:KH550(-氨丙基三乙氧基硅烷),试剂级,市售;NdFeB 磁粉(粗粉 25~28 μm , 细粉 8~10 μm):BMS-4 国家磁性材料研究中心;芳烃改性酚醛树脂(905):山东莱芜树脂厂。

IR 测试采用 Nicolet-DXCFTIR 测试仪。制备磁体试样,采用 WE-30 型 30t 万能材料试验机;测定粘结 NdFeB 永磁体试样的磁性能,采用国产的 DYG-2 型多功能永磁测量仪,利用 PM100 型高场脉冲充磁机充磁,在 DGN-3 型磁滞回线自动测试仪上进行测定;

测量磁体质量采用 JY3002 型电子天平, 计算其密度; 测试弯曲强度和抗压强度采用英国 Instron 公司的万能材料试验机 (Instron-1185 型); 测试冲击强度采用冲击实验机 (XCJ-4); 对试样粘结形貌进行分析采用英国 Cambridge 公司的扫描电镜 (S-250mK3)。

1.2 NdFeB 的预处理

硅烷偶联剂 KH550 以 NdFeB 磁粉总量的 0.9% 溶解于乙醇中进行稀释, 把 NdFeB 磁粉以粗细为 33~67 混合后缓慢倒入硅烷溶液中, 充分搅拌。经偶联剂预处理的 NdFeB 磁粉于 45℃ 下经 72h 烘干。

1.3 NdFeB/PF 母料原位合成

将配比 1.3~1.4 (体积分数) 的甲醛和苯酚及一定量氨水、改性剂倒入带有回流冷凝器、温度计、搅拌器的三口烧瓶中, 并置于恒温水浴中, 升温、搅拌; 溶液升温到 50℃ 时, 保温 30~40min; 以一定速度升温到 85℃, 保温 20min; 以一定速度升温到 90~95℃, 保温 20min; 降温到 78℃, 调节 pH 值在 11 左右; 升温到 90℃, 保温 30min; 在上述升温过程中逐步加入适量 NdFeB。待体系温度降至 40℃ 以下, 减压脱水, 直到粘度达到所要求的范围, 出料得到黄黑色乳液状的 NdFeB/PF 母料。

1.4 配料及工艺条件

实验采用 A、B、C 三种不同工艺。A 工艺: 将 905 酚醛树脂粉末和经过预处理的 NdFeB 磁粉混合, 并用研钵研磨均匀; B 工艺: 将一定量自制 NdFeB/PF 母料和经过预处理的 NdFeB 磁粉混合均匀; C 工艺: 将自制 NdFeB/PF 母料烘干, 真空除去残留的溶剂, 研磨成粉料, 再和经过预处理的 NdFeB 磁粉混合均匀。

工艺条件: 模温为 180℃, 压力为 600MPa, 熔融时间为 3h, 保温保压时间为 2h。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为经过 KH550 处理的 NdFeB 磁粉的红外光谱图。图 2 为原位聚合的 NdFeB/PF 母料的红外光谱图。由图 2 可知, 2850cm⁻¹ 和 2912cm⁻¹ 处的吸收峰是 PF 分子中亚甲基的对称伸缩振动吸收峰和不对称伸缩振动吸收峰; 1479cm⁻¹ 和 2850cm⁻¹ 处的吸收峰表示酚羟基变形振动吸收峰和伸缩振动吸收峰^[18]。与图 1 比较, 3400cm⁻¹ 处出现的很强的吸收峰是 NdFeB 的伸缩振动吸收峰; 2950cm⁻¹, 2900cm⁻¹, 2800cm⁻¹ 三处是 NdFeB 的弯曲振动吸收峰; 1700cm⁻¹ 处是较强的 NdFeB 的偏移伸缩振动吸收

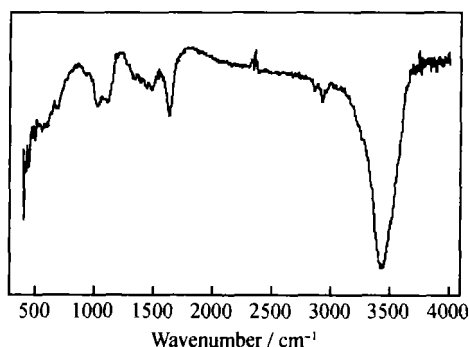


图 1 NdFeB 的红外光谱图

Fig. 1 IR curve of NdFeB

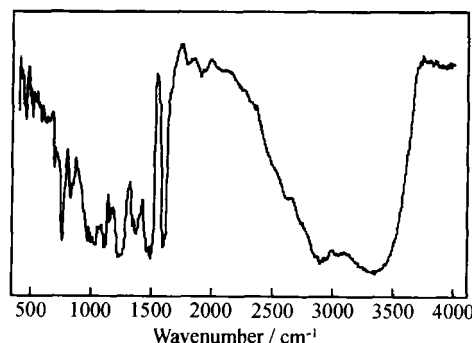


图 2 NdFeB/PF 原位母料的红外光谱图

Fig. 2 IR curve of NdFeB/PF *in situ* masterbatch

峰; 1380cm⁻¹ 处是 C-N 键的伸缩振动吸收峰; 920cm⁻¹ 处是 Si-O-金属键的伸缩振动吸收峰; 800cm⁻¹ 处是 Si-C 键的伸缩振动吸收峰。由此分析证实了产物为酚醛树脂, 且在酚醛树脂的生成过程中, NdFeB 磁粉进入了反应体系中, 即由原位聚合制得了 NdFeB/PF 母料, 同时也表明经过预处理的 NdFeB 和 PF 之间并没有产生新的键合作用, 只是一种物理的结合, 即微观结构中的 PF 包覆 NdFeB。

2.2 原位聚合法制备 NdFeB/PF 母料机理分析^[13]

在碱催化条件下制备热固性酚醛树脂, 采用提高甲醛量的办法, 使反应物充分得到反应, 游离酚含量降低, 固含量增加。本实验采用醛酚配比为 1.3~1.4, 此时合成的酚醛树脂具有最高的交联度^[17]。反应分别在不同的温度下进行。通过调节反应时间可达到改变树脂化学结构和物理性能的目的。在 90℃ 以上, 此时主要进行单体聚合, 分子链增长, 交联成体形结构, 粘度、密度变大。反应时间在这个阶段不宜太长, 因为 A 工艺阶段酚醛树脂本身不稳定, 进一步加热会逐步反应而形成不溶、不熔的交联高分子化合物, 过渡到 B 及 C 工艺阶段的树脂, 控制好时间和温度, 适时地加入 NdFeB 磁粉很重要。

由于磁粉本身具有较大的密度, 为防止其在树脂

聚合反应初期由于反应体系粘度过低而出现的沉降现象,应在合成酚醛树脂的 A 工艺阶段的后期或 B 工艺阶段的初期加入到体系中。因为 A 工艺初期的分子基本为线型或支链分子,此时体系的粘度不足以将磁粉悬浮住。随着温度的升高及反应时间的增加,反应进入到 A 工艺阶段的后期,体系粘度增加,则磁粉能够被搅拌浆带动进入到酚醛树脂的生成体系中去,进行到 B 工艺阶段,此时的酚醛树脂有足够的粘度粘住加入的磁粉使其参与到后续的反应中, NdFeB 磁粉进入了酚醛树脂的生成体系,形成了海岛结构, NdFeB 为岛, PF 为海。由此制得了 NdFeB/ PF 母料。

2.3 三种不同工艺制备的 NdFeB/ PF 磁体的形貌及性能比较

图 3 为三种不同工艺制备的 NdFeB/ PF 磁体的

SEM 图。图 3a 为 A 工艺的 SEM 图,反映了磁体断面的概貌,粗细磁粉交错排列,在压力和粘结剂作用下,粘结成较密实的磁体,有少许磁粉剥离现象。图 3b 为 B 工艺的 SEM 图,由于是将母料热熔状态下制备的磁体,对物料的温度和粘度要求很高,因而把母料和大量磁粉混合均匀是较难解决的问题,可以看出磁体断面处的粘结情况是磁粉分布有密有疏,但由于通过原位聚合得到的母料与大量磁粉间的界面亲和性比 A 工艺有所改善,相应力学性能和磁性能就稍有提高。图 3c 为 C 工艺的 SEM 图,由于是将制得的母料再次真空脱水除去残余溶剂,研磨成粉料,这样就改善了热熔母料和磁粉混合不均的问题,粘结状况改善了,因而得到的复合材料性能也进一步提高,这与表 1 显示的情况一致(图中的不规则小块状物为断面上的杂质)。

表 1 三种不同工艺制备的 NdFeB/ PF 复合材料的性能比较
Table 1 Comparison of NdFeB/ PF composites with three different processes

Process	Magnetic Br/ T	BH_{max}	Impact strength	Flexural strength	Compression	Density
		/(kJ m ⁻³)	/(kJ m ⁻²)	/ MPa	strength/ M Pa	/(g cm ⁻³)
A	0.749	107	28.75	32.7	89.2	7.62
B	0.752	112	30.76	34.1	90.5	7.63
C	0.755	121	33.68	35.5	93.8	7.63

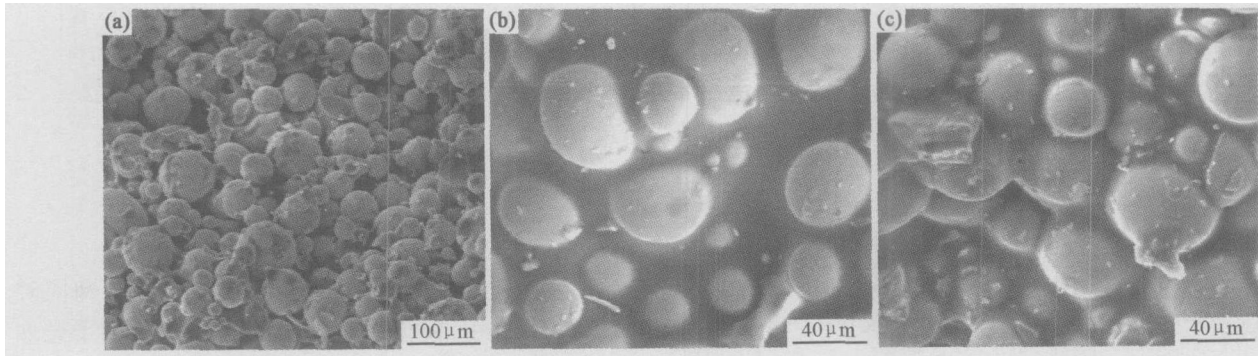


图 3 三种不同工艺制备的粘结 NdFeB/ PF 磁体的 SEM 图 (a) A 工艺; (b) B 工艺; (c) C 工艺
Fig. 3 SEM photographs of bonded NdFeB/ PF magnets by three different processes
(a) process A; (b) process B; (c) process C

3 结论

(1) 采用原位聚合的方法可制备 NdFeB/ PF 母料,并进一步制得了粘结永磁体材料。

(2) 在原位制备过程中, PF 的聚合倾向于在 NdFeB 的表面进行,形成 PF 包覆 NdFeB。在 PF 生成 B 工艺阶段加入的磁粉被包覆的较均匀。IR 表明经过预处理的 NdFeB 和 PF 之间没有产生新的键合作用,只是一种物理的结合,即微观结构中的 PF 包覆 NdFeB, NdFeB 磁粉进入了 PF 的生成体系,形成了海岛结构, NdFeB 为岛, PF 为海。

(3) 比较三种工艺制备的磁体综合性能,可以看出 C 工艺的最好,且界面粘结情况比 A 和 B 工艺都有所改善。

参考文献

[1] 吴培熙,沈健.特种性能树脂基复合材料[M].北京:化学工业出版社,2003.

[2] ZHU L Y , ITAKURAT M , TOMOKIYO Y, et al. Corroded microstructure of HDDR- NdFeB magnetic powders[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 279 : 353- 358.

参考文献

[1] BAMWENDA G, ARAKAWA H. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders[J]. Appl Catal A, 2001, 201(1): 181– 191.

[2] WANG Hui-yao, XU Pei, WANG Tian-min. The preparation and properties study of photocatalytic nanocrystalline nanoporous WO₃ thin films[J]. Materials and Design, 2002, 23(3): 331– 336.

[3] HIROSHI KOMINAMI , JUN-ICHI KATO , SHIN-YA MURAKAMI, et al. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities[J]. Catalysis Today , 2003, 84: 181– 189.

[4] 赵青, 常爱民, 简家文, 等. 改性溶胶-凝胶法制备 ZrO₂ 纳米晶粉及其团聚控制[J]. 中国粉体技术, 2003, (5): 13– 17.

[5] NAN Yao , XIONG Guo-xing, SHENG Shi-shan , et al. Ultrasound as a tool to synthesize nano-sized silica-alumina catalysts with controlled mesoporous distribution by a novel sol-gel process [J]. Catalysis Letters, 2002, 78(1– 4): 37– 41.

[6] OM ID ABOUALI, GOODARZ AHMADI. A model for supersonic and hypersonic impactors for nanoparticles[J]. Journal of Nanopartical Research, 2004, 7(1): 75– 88.

[7] 王俊中, 胡源, 陈祖耀. 超声化学制备纳米材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(8): 585– 589.

[8] 张宗权, 袁胜利, 扬宗立, 等. 磁控反应溅射不锈钢表面制备纳米 TiO₂ 薄膜及光催化活性研究[J]. 功能材料, 2004, 35(2): 166– 168.

[9] 严继民, 张启元, 高敬琼. 吸附与凝聚[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 167– 210.

[10] 郑占响, 李忠杰. 金属超微粉比表面积测试研究[J]. 沈阳工业大学学报, 1995, 17(3): 79– 83.

[11] DOI M, SAKA S, MIYAFUJI H, et al. Development of carbonized TiO₂-woody composites for environmental cleaning materials[J]. Sci Res Int, 2000, 6(1): 615– 621.

[12] 李廷盛, 尹其光. 超声化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995.

[13] GREGG S J, SING K S, ADSORPTION W. Surface area and porosity[M]. London: Academic Press, 1982.

[14] 刘振宇, 郑经堂, 王茂章. PAN 基活性炭纤维的氮吸附研究[J]. 物理化学学报, 2001, 17(7): 594– 599.

[15] ZHANG Zhi-bo, WANG Chen-chi, RAMA ZAKARIA, et al. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts [J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 10871– 10878.

[16] YOSHIKO TAKAHARA, JUNKO N, KONDO, et al. Mesoporous tantalum oxide characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition [J]. Chem Mater, 2001, 13: 1194– 1199.

[17] JAN H, SCHATTKA, DMITRY G, et al. Photocatalytic activities of porous titania and titania/zirconia structures formed by using a polymer gel templating technique [J]. Chem Mater, 2002, 14: 5103– 5108.

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2001060)
收稿日期: 2005-06-21; 修订日期: 2005-09-28
作者简介: 邹丽霞(1963–), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事纳米材料及光催化研究, 联系地址: 江西省抚州市东华理工学院应用化学系(344000)。

(上接第 19 页)

[3] WANG S C , LI Y. *In situ* TEM study of Nd-rich phase in Nd-FeB magnet[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 285 : 177– 182.

[4] 林万明, 解小玲, 赵浩峰. 永磁材料粘结剂的研究现状与应用[J]. 粘结, 2003, 24(4): 28– 30.

[5] BOX P O . Current status and trends on NdFeB magnetic materials[J]. China Rare Earth Inform, 2003 , 9(3) : 14– 15 .

[6] 李晓竹, 冯宇, 石敏惠. 钕铁硼永磁同步电动机的设计及优化[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2003 , 22(3) : 360– 361 .

[7] 吕丽, 白书欣, 张虹. 粘结 NdFeB 系磁体概述[J]. 金属功能材料, 2002 , 9(5) : 8– 12 .

[8] 刘颖. 高性能的尼龙 1010 粘结 NdFeB 永磁材料的制备[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 4– 8.

[9] KOBAYASHI H, TANAKA H, FUJIWARA H, et al . Electronic properties of BETS superconductors with magnetic anions (BETS= bis(ethylenedition) tetraselenafulvalene)[J]. Synthetic Metals, 2003 , 133 : 477– 479 .

[10] 沈文娟, 王宝奇, 王志刚, 等. 制备工艺对粘结 NdFeB 永磁体性能的影响[J]. 材料与表面处理, 2003, (9): 39– 41.

[11] 胡英鸽. 用工业酚制备热固性酚醛树脂的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2002, 24: 10– 11.

[12] NAIK R, KROLL E, RODAK D, et al . Magnetic properties of iron-oxide and (iron, cobalt)-oxide nanoparticles synthesized in polystyrene resin matrix[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 272– 276: 1239– 1241.

[13] 杨留栓, 史新伟, 黄金亮, 等. NdFeB 粘结磁体的使用温度及磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 67– 69.

[14] 李友清, 刘丽, 刘润山. 聚酰亚胺研究[J]. 精细石油化工进展, 2002, 4(3): 38– 43.

[15] 赵小玲, 齐暑华, 张剑, 等. 酚醛树脂改性研究的最新进展[J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15(5): 56– 60.

[16] 陈精明, 敖文亮, 吴晓卫, 等. 甲阶酚醛树脂的合成研究进展[J]. 热固性树脂, 2004, 19(6): 31– 34.

[17] REGHUNADHAN C P. Advances in addition-cure phenolic resins[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 491– 498.

[18] 李智, 詹茂盛, 肖威. PF/NBR/SiO₂ 三元杂化网络结构复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(3): 20– 24.

收稿日期: 2005-07-07; 修订日期: 2005-10-08
作者简介: 黄丽(1956–), 女, 教授, 主要从事功能复合材料的研究, 联系地址: 北京化工大学材料科学与工程学院(100029)。