



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102775755 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201210268473. 0

C09C 1/22 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 31

C09C 3/10 (2006. 01)

H01F 1/42 (2006. 01)

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)西
源大道 2006 号

(72) 发明人 刘孝波 詹迎青 赵睿

(74) 专利代理机构 成都行之专利代理事务所

(普通合伙) 51220

代理人 温利平

(51) Int. Cl.

C08L 71/10 (2006. 01)

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/18 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料及其
制备方法

(57) 摘要

一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料及其制备方法,属于磁性高分子材料技术领域。本发明以聚芳醚腈(PEN)为有机基体,以羰基铁粉($\text{Fe}(\text{CO})_5$)为无机填料,经共混、造粒得到复合磁性材料。首先对羰基铁粉进行表面改性,在羰基铁粉表面生成一层邻苯二甲腈预聚物。经过表面改性的羰基铁粉由于表面包裹了一层富含氰基的有机物,能够提高羰基铁粉无机填料与聚芳醚腈树脂基体的界面粘合力,从而使得聚芳醚腈和羰基铁粉复合后具有高强度磁性能的同时保留聚芳醚腈优异的力学性能。本发明在保持复合材料良好的机械性能的前提下能够填充尽量多的羰基铁粉,从而提高复合材料的磁饱和强度,改善无机填料与高分子之间的相容性而弥补了加工性不足。

1. 一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料,包括聚芳醚腈树脂基体和羰基铁粉无机填料,其中聚芳醚腈树脂基体占复合磁性材料的质量百分比为 60%~90%,羰基铁粉无机填料占复合磁性材料的质量百分比为 10%~40%;所述羰基铁粉无机填料由羰基铁粉经表面改性而成,具体包括羰基铁粉和包覆于羰基铁粉表面的邻苯二甲腈预聚物,其中邻苯二甲腈预聚物由邻苯二甲腈单体熔融预聚而成。

2. 根据权利要求 1 所述的聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料,其特征在于,所述羰基铁粉无机填料中,羰基铁粉的质量分数为 97.56~538.46 份,生成邻苯二甲腈预聚物的邻苯二甲腈单体的质量分数为 78.05~107.70 份。

3. 一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤 1:对羰基铁粉进行表面改性;

在熔融状态的邻苯二甲腈单体中加入羰基铁粉,同时加入 4,4-二氨基二苯砜固化剂,在 200℃下预聚反应 10 分钟,然后将反应生成物—表面改性的羰基铁粉冷却、烘干待用;其中邻苯二甲腈单体的质量份数为 78.05~107.70 份,羰基铁粉的质量份数为 97.56~538.46 份,4,4-二氨基二苯砜固化剂用量占邻苯二甲腈单体与羰基铁粉质量和的 2%;

步骤 2:聚芳醚腈树脂基体和羰基铁粉无机填料共混、造粒;

将步骤 1 所得表面改性的羰基铁粉作为无机填料,与聚芳醚腈树脂基体经共混、造粒,得到聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料;其中聚芳醚腈树脂基体占复合磁性材料的质量百分比为 60%~90%,羰基铁粉无机填料占复合磁性材料的质量百分比为 10%~40%。

一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于磁性高分子材料技术领域,涉及聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 磁性高分子材料,是人类在不断开拓磁与高分子聚合物(合成树脂、橡胶)的新应用领域的同时,而赋予磁与高分子的传统应用以新的涵义和内容的材料之一。与传统的磁性材料如铁氧体磁铁、稀土类磁铁和铝镍钴合金磁铁等相比,高分子磁性材料克服了硬且脆、加工性差得缺点,成为了近年来高分子领域的研究热点。高分子磁性材料因具有比重轻、容易加工成尺寸精度高和复杂形状的制品,还能与其它元件一体成型等特点,被广泛用于航空航天、汽车、彩电、计算机、复印机等领域。在计算机软驱电机、复印机显影辊、定影辊、汽车集成仪表、机械手、机器人的控制元件等方面,磁性塑料已经取代了传统烧结磁体。因此研制磁性能和综合性能良好的高分子复合材料将对电子工业和航天等领域的材料设计拓展具有非常重要的意义。

[0003] 磁性高分子材料可分为本征型和复合填充型两种,但前者由于其本身磁性较小难以实现实际应用。对于后者,由于填充了强磁性无机粒子可大幅度提高高分子磁性,但往往导致磁性粒子与基体树脂的界面作用力和力学强度的下降。因此本专利目的在于增强磁性无机粒子与高分子基体树脂的界面相容性,从而在获得强磁性高分子复合材料的同时能够保持基体树脂的高力学强度。聚芳醚腈(Polyarylene ether nitriles, PEN)是一类侧链上具有腈基的半结晶聚合物,其出色的化学性能(抗辐射、不易燃烧及发烟量低)、力学性能、耐热性、热稳定性及成型加工性能,使得 PEN 可广泛应用于航空航天、电子封装、机械制造、汽车零件等领域。以聚芳醚腈为基体树脂研究的高分子体系得到了广泛的研究并有相关的专利报道,如:申请号为 200610038381.8 “的聚芳醚腈的工业化生产方法”、申请号为 200910302012.9 的“聚芳醚腈玻纤复合材料及其制备方法”、申请号为 201010264014.6 的“聚芳醚腈/碳纳米管薄膜及其制备方法”以及申请号为 201010236798.1 的“一种聚芳醚腈和三氧化二铝复合的绝缘导热材料及其制备方法”等。但以此种特种高分子材料为基体材料的高强度磁性高分子材料还未见文献报道。

发明内容

[0004] 本发明提供一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料及其制备方法。本发明以聚芳醚腈为有机基体,以高磁性的羰基铁粉($\text{Fe}(\text{CO})_5$)为无机填料,首先以邻苯二甲腈预聚物作为有机改性剂对羰基铁粉进行表面改性,以提高有机基体与无机填料的相容性,然后将表面改性后的羰基铁粉与聚芳醚腈树脂共混造粒得到聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料。经过表面改性的羰基铁粉由于表面包裹了一层富含氰基的有机物,能够大幅度提高羰基铁粉无机填料与聚芳醚腈树脂基体的界面粘合力,从而使得聚芳醚腈和羰基铁粉复合后具有高强度磁性能的同时保留聚芳醚腈优异的力学性能。

[0005] 本发明技术方案如下：

[0006] 一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料，包括聚芳醚腈树脂基体和羰基铁粉无机填料，其中聚芳醚腈树脂基体占复合磁性材料的质量百分比为 60%~90%，羰基铁粉无机填料占复合磁性材料的质量百分比为 10%~40%。所述羰基铁粉无机填料由羰基铁粉经表面改性而成，具体包括羰基铁粉和包覆于羰基铁粉表面的邻苯二甲腈预聚物，其中邻苯二甲腈预聚物由邻苯二甲腈单体熔融预聚而成。

[0007] 上述聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料，在所述羰基铁粉无机填料中，羰基铁粉的质量分数为 97.56~538.46 份，生成邻苯二甲腈预聚物的邻苯二甲腈单体的质量分数为 78.05~107.70 份。

[0008] 一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料的制备方法，包括以下步骤：

[0009] 步骤 1：对羰基铁粉进行表面改性。

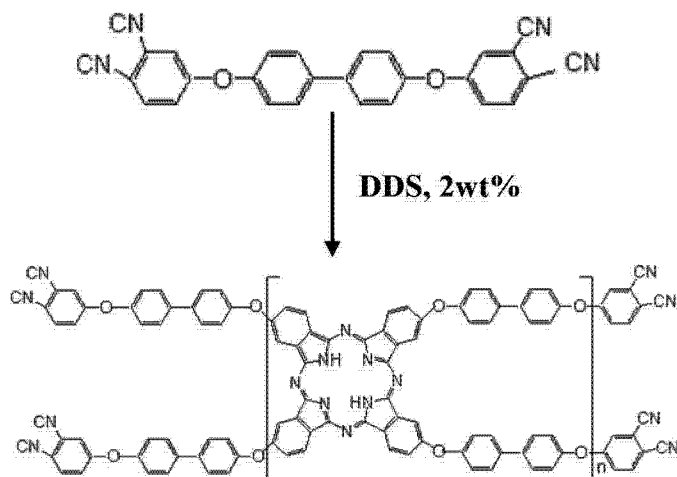
[0010] 在熔融状态的邻苯二甲腈单体中加入羰基铁粉，同时加入 4,4'-二氨基二苯砜固化剂(DDS)，在 200℃下预聚反应 10 分钟，然后将反应生成物—表面改性的羰基铁粉冷却、烘干待用；其中邻苯二甲腈单体的质量份数为 78.05~107.70 份，羰基铁粉的质量份数为 97.56~538.46 份，4,4'-二氨基二苯砜固化剂用量占邻苯二甲腈单体与羰基铁粉质量和的 2%。

[0011] 步骤 2：聚芳醚腈树脂基体和羰基铁粉无机填料共混、造粒。

[0012] 将步骤 1 所得表面改性的羰基铁粉作为无机填料，与聚芳醚腈树脂基体经共混、造粒，得到聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料；其中聚芳醚腈树脂基体占复合磁性材料的质量百分比为 60%~90%，羰基铁粉无机填料占复合磁性材料的质量百分比为 10%~40%。

[0013] 需要进一步说明的是，步骤 1 对羰基铁粉进行表面改性时，邻苯二甲腈单体预聚反应生成邻苯二甲腈预聚物的反应式为：

[0014]



[0015] 生成的邻苯二甲腈预聚物包覆于羰基铁粉表面，得到表面改性的羰基铁粉(即前述的羰基铁粉无机填料)。熔融预聚反应时加入的固化剂 DDS 本身不参加反应，只是起到一个加速固化的作用。聚芳醚腈树脂基体占复合磁性材料的质量百分比为 60%~90%，羰基铁粉无机填料占复合磁性材料的质量百分比为 10%~40%。当无机填料量达到 40% 时，磁性材料的磁饱和强度达到最佳。

[0016] 本发明以聚芳醚腈为有机基体，以高磁性的羰基铁粉($\text{Fe}(\text{CO})_5$)为无机填料，经共

混、造粒得到聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料。但本发明并非是将羰基铁粉和聚芳醚腈进行简单的共混、造粒,而是首先对羰基铁粉进行表面改性:即在羰基铁粉表面生成一层邻苯二甲腈预聚物。根据相似相溶的原理,经过表面改性的羰基铁粉由于表面包裹了一层富含氰基的有机物,能够大幅度提高羰基铁粉无机填料与聚芳醚腈树脂基体的界面粘合力,从而使得聚芳醚腈和羰基铁粉复合后具有高强度磁性能的同时保留聚芳醚腈优异的力学性能。与不经表面改性的羰基铁粉和聚芳醚腈简单混合造粒所得复合磁性材料相比,本发明在保持复合材料良好的机械性能的前提下能够填充尽量多的羰基铁粉,从而提高了复合材料的磁饱和强度,同时改善无机填料与高分子之间的相容性而弥补了加工性不足。

具体实施方式

[0017] 一种聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 步骤1:对羰基铁粉进行表面改性。

[0019] 在熔融状态的邻苯二甲腈单体中加入羰基铁粉,同时加入4,4-二氨基二苯砜固化剂(DDS),在200℃下预聚反应10分钟,然后将反应生成物-表面改性的羰基铁粉冷却、烘干待用;其中邻苯二甲腈单体的质量份数为78.05~107.70份,羰基铁粉的质量份数为97.56~538.46份,4,4-二氨基二苯砜固化剂用量占邻苯二甲腈单体与羰基铁粉质量和的2%。

[0020] 步骤2:聚芳醚腈树脂基体和羰基铁粉无机填料共混、造粒。

[0021] 将步骤1所得表面改性的羰基铁粉作为无机填料,与聚芳醚腈树脂基体经共混、造粒,得到聚芳醚腈和羰基铁粉复合磁性材料;其中聚芳醚腈树脂基体占复合磁性材料的质量百分比为60%~90%,羰基铁粉无机填料占复合磁性材料的质量百分比为10%~40%。

[0022] 按照表1的配料比,并按照本发明提供的制备方法,制备出四种样品。

[0023] 表一:样品配料比

[0024]

原料 样品编号	PEN与Fe(CO) ₅ (改性后)质量比	聚芳醚腈(份)	邻苯二甲腈(份)	羰基铁粉(份)
1	90:10	800	78.05	97.56
2	80:20	800	88.88	227.23
3	70:30	700	90.32	338.71
4	60:40	700	107.70	538.46

[0025] 表二:样品性能测试结果

[0026]

	饱和磁化强度(emu/g)	断裂伸长率(%)	拉伸强度(MPa)	弹性模量(MPa)
样品1	18.6	5.53	90.2	3347

样品 2	39.0	5.22	86.6	3574
样品 3	60.1	5.02	64.1	4117
样品 4	81.5	3.57	63.1	4403

[0027] 需要强调和进一步说明的是：1、对羰基铁粉进行表面改性时，熔融预聚反应的温度为 200℃下，反应时间为 10 分钟。2、聚芳醚腈树脂基体和羰基铁粉无机填料共混、造粒时，宜采用高速混合机进行共混，采用双螺杆挤出机在 330~350℃ 温度下熔融挤出造粒，注射成型。