

# 晶须及其在高分子材料中的应用

贾巧英, 马晓燕, 梁国正, 鹿海军

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要: 简要介绍了目前高分子材料改性中常用的晶须, 如钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须等, 主要对其在橡胶、热塑性弹性体、热塑性树脂以及热固性树脂中的应用作了详尽论述。

关键词: 晶须; 橡胶; 热塑性弹性体; 热塑性树脂; 热固性树脂

## 前言

随着科学技术的飞速发展, 高分子材料在各行各业中得到越来越广泛地应用, 但是其耐热性不足、尺寸稳定性欠佳、高温力学性能下降较快等缺陷限制了它在某些特殊场合的应用。晶须是近年发展起来的一种新型高性能针状单晶纤维增强材料, 其尺寸微细, 具有高强、高模、耐热性好等优点<sup>[1~3]</sup>。将晶须加入到高分子材料中, 不但能够解决上述问题, 还能大大改善材料的表面光洁度<sup>[4~6]</sup>。晶须增强高分子材料越来越受到人们的普遍关注, 现成为树脂基复合材料发展的新方向之一, 已广泛应用于空间和海洋开发、汽车和机械构件、精密零部件、建筑材料、医用材料等领域。本文对高分子材料改性中常用晶须及其改性高分子材料的研究情况作了概述。

## 1 晶须及其种类

### 1.1 晶须的特征

晶须是在人工控制条件下以单晶结构形式生长的尺寸细小(直径小于  $3\mu\text{m}$ )的高纯度针状纤维材料。晶须的直径细小, 原子排列高度有序, 内含缺陷较少, 其强度接近材料原子间键力的理论值, 是一种高性能的增强材料。与其它纤维状增强材料相比, 晶须具有两个明显特征, 外形特征与结构特征。

(1) 从外形上来说, 晶须的几何尺寸细小, 长径比较大。而材料内部出现结构缺陷的几率正比于其尺寸大小<sup>[3]</sup>, 由此不难推断出, 晶须是一种内含缺陷较少、强度很高的材料。故用作填充材料时, 晶须不但能起增强作用, 而且对基体材料的工艺性影响较小, 从而实现显微增强, 使所得制品各向同性、表面质量高。

(2) 结构上, 晶须是高纯度的单晶体, 原子排列高度有序, 结晶完善, 是一种高强度、高模量、耐热、耐磨的高性能新型增强材料。

### 1.2 晶须的种类

在高分子改性中所用的晶须主要有聚合物晶须、陶瓷晶须以及无机盐晶须。聚合物晶须包括

作者简介: 贾巧英(1975—), 女, 陕西韩城人, 中科院上海光学精密机械研究所在读博士研究生。1998年毕业于西北工业大学精细化工专业, 2002年3月获得硕士学位, 主要从事高性能树脂的改性研究工作。

自然界存在的天然晶须如天然纤维素晶须<sup>[7~9]</sup>,还有人工控制下生长的晶须,如聚甲醛晶须<sup>[10]</sup>和各种聚酯晶须<sup>[11]</sup>等。这些晶须的外观特征与其它晶须一样,呈微细的针状结构,表面光滑。它们是由聚合物链沿晶须轴向紧密堆砌而成的,有非常高的结晶度,是聚合物结晶体中物理、化学结构最完美的结晶形式,具有很高的强度、模量以及优良的耐热性,可用作聚合物基复合材料理想的增强材料。影响聚合物晶须生长的主要因素是溶液浓度、单体浓度以及搅拌速度。一般在弱极性溶剂、单体浓度小( $<5\%$ )、搅拌速度低(最好为零)情况下结晶聚合物才能以晶须的状态出现。陶瓷质晶须主要指各种氧化物、碳化物、氮化物及石墨等晶须,与其它晶须相比,这些晶须具有更高的强度、模量及耐热性等特点。无机盐晶须主要是指各种硫酸盐以及碳酸盐晶须等,它们具有较低的价格,更高的性价比,在聚合物改性中有着更为广泛的应用前景。下面就目前高分子材料改性中常用的晶须作简要介绍,其性能见表1。

表 1 晶须的性能

| 晶须                                      | 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 直径/<br>$\mu\text{m}$ | 长度/<br>$\mu\text{m}$ | 拉伸强度<br>$\text{GPa}$ | 比强度<br>$10^6/\text{cm}$ | 弹性模量/<br>$10^2\text{GPa}$ | 比模量<br>$10^8/\text{cm}$ | 莫氏<br>硬度 | 熔点<br>$^{\circ}\text{C}$ | 耐热性<br>$^{\circ}\text{C}$ |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|----------|--------------------------|---------------------------|
| SiC                                     | 3.15                              | 0.05~1.5             | 5~200                | 21                   | 66                      | 5.9                       | 19                      | 9        | 2690                     | 1600                      |
| ZnO                                     | 5.78                              | 0.2~3.0              | 10~300               | 10                   | 17                      | 3.5                       | 6.1                     | —        | 1720                     | 1300                      |
| $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ | 2.93                              | 0.5~1.0              | 10~30                | 8                    | 27                      | 3.9                       | 13                      | 7        | 1440                     | 1200                      |
| $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$    | 3.30                              | 0.2~0.5              | 10~100               | 7                    | 21                      | 2.8                       | 8.5                     | 4        | 1370                     | 1200                      |
| $\text{CaSO}_4$                         | 2.96                              | 1~4                  | 50~200               | 21                   | 71                      | 1.8                       | 6.1                     | 3~4      | 1450                     | 1200                      |
| $\text{CaCO}_3$                         | 2.86                              | 0.5~1.0              | 20~30                | —                    | —                       | —                         | —                       | —        | 1339                     | 800                       |
| BMS                                     | 2.30                              | 0.5~1.0              | 20~80                | 0.4                  | —                       | —                         | —                       | —        | —                        | 300                       |

BMS 为  $\text{MgSO}_4\cdot5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.1 钛酸钾晶须 钛酸钾晶须属于单斜晶系单晶体,化学通式为 $\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$ ,其结构随 $n$ 值的不同而不同,相应的性能也有很大差别,通常 $n$ 取2、4或取6。当 $n$ 为2或4时,其分子呈层状结构,钾离子位于层间具有很强的离子交换性,在阳离子交换方面有独特的应用价值,此外还可用于过滤、催化剂载体及吸附等方面。 $n$ 取6时,其分子主体呈隧道结构,钾离子处于隧道中间,结构稳定,具有优良的物理机械性能,广泛用于高分子材料、陶瓷、金属、摩擦材料及隔热、绝缘材料等方面<sup>[1,12,13]</sup>。

钛酸钾晶须最初作为耐热绝缘材料由美国杜邦公司在1958年前后开发的,后来又被制成耐热涂料用于导弹喷嘴上<sup>[13]</sup>。在七、八十年代,日本在这方面作了大量工作,取得了显著的成绩,其研究成果都以专利的形式公诸于世。90年代前后,包括中国在内的几个国家也相继涉足这一领域,并取得了一定的成果。作为高分子材料的补强增韧剂,钛酸钾晶须除了明显改善材料的耐磨、防滑及尺寸稳定性等性能外,由于硬度较低(莫氏硬度仅为4),对成型加工设备与模具的损伤小。目前,钛酸钾晶须已广泛用于PP、PVC、PA(尼龙)、PC(聚碳酸酯)、PES(聚醚砜)、PTFE(聚四氟乙烯)以及橡胶等的增强。

1.2.2 硼酸铝晶须 硼酸铝晶须属于正交系结构的晶体,是由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{B}_2\text{O}_3$ 以一定的比例结合而得到<sup>[14]</sup>。目前工业上所用的多是 $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{B}_2\text{O}_3$ 这种结构的晶须,它是通过人工控制得到的针状单晶纤维。这种晶须具有优异的力学性能以及耐磨、耐高温、耐腐蚀、绝缘、绝热等性能,而价格较低,只有碳化硅晶须的十分之一到三十分之一,是一种有很大市场潜力的新型晶须材料,主要用于

轻金属合金、陶瓷材料、树脂基复合材料以及涂料等的增强方面<sup>[14,15]</sup>。硼酸铝晶须首先由日本于1987研制成功,90年代初既建立了10t的生产车间。与此同时,我国的沈阳金属研究所和青海盐湖研究所也着手研究合成此晶须,目前已具备了相当的生产规模。增强高分子材料是当前硼酸铝晶须开发研究的热点之一,所用的基体包括PP、PE、PVC、PS、PC、PA、聚酞亚胺、聚酮、聚醚、聚苯硫醚等,所得复合材料具有很高的强度、刚度、耐磨性、耐冲击性、以及良好的滑动性等优点,广泛用作汽车刹车片、离合器的衬片、滑轮、轴承等,也可以做成体育运动器件。

1.2.3 氧化锌晶须 氧化锌晶须按其结构形态的不同可分为针状晶须和立体四角状晶须<sup>[16]</sup>。前者与其它针状晶须一样,主要用作复合材料增强剂。后者因其独特的结构,除了用于增强外,主要用于制备功能复合材料。如利用氧化锌自身的半导体特性,用于制造具有导电或电磁屏蔽等性能的电子元器件;借助氧化锌晶须的低体积电阻率、高密度与低的表现密度等性能,可制备出具有吸声减振性能的新材料<sup>[3,17]</sup>。

四角状氧化锌晶须(tetrapod-like zinc oxide whiskers)(简称T-ZnOw)是40年代发现的迄今为止唯一具有三维立体结构的晶须<sup>[17]</sup>。受其独特结构的影响,80年代中期以来,许多科研工作者对此进行了广泛而深入的研究,申请了一大批相关专利。在增强高分子材料方面,T-ZnOw因其高度规整的三维立体结构,可以将从中心伸出的4个针状体直接插入聚合物内部,制备得各向同性性更高的复合材料;而且,由于T-ZnOw是从4个不同的方向与聚合物接触,所以要达到同样的增强效果,所需量较少。

1.2.4 硫酸钙晶须 硫酸钙晶须不是一种严格意义上的晶须,内部存在结晶不完善的多晶体,由于其多项性能接近于晶须的性能,故研究者还是将其称之为晶须<sup>[18]</sup>。它属于石膏的深加工产品,所以又名石膏晶须,价格相当低廉,是目前晶须中价格最低的一种。硫酸钙晶须具有化学稳定性好、耐高温、对人体伤害小等性能,可以代替石棉使用<sup>[18,19]</sup>。与其它晶须相比,硫酸钙晶须的长径比更大,更适用于高分子材料的补强增韧,广泛用于塑料、橡胶、胶粘剂、涂料、水泥、造纸及摩擦材料等行业。

1.2.5 碳酸钙晶须 碳酸钙的晶型主要有方解石型、文石型和球霏石型,只有文石型碳酸钙具有晶须的特征<sup>[20]</sup>。文石型碳酸钙晶须是一种新型针状材料,其特点是强度高、模量高、隔热性好、线膨胀系数与高分子材料的相近,且与高分子基体的相容性好。用作高分子材料的补强增韧时,能明显改善体系的加工性能,得到高强度、高模量、尺寸稳定、耐热性优良的表面光滑制品,广泛应用于汽车塑料、电气部件制造、高光洁度结构部件制造等领域。

1.2.6 硫酸镁晶须 硫酸镁晶须是指水合碱式硫酸镁晶须,其分子式为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。与其它晶须材料相似,硫酸镁晶须也是一种尺寸细小的白色针状单晶纤维,具有优异的力学性能。此外,它还具有无毒、发烟量小、阻燃等特性<sup>[21,22]</sup>。将硫酸镁晶须添加到塑料、橡胶等基体中形成复合材料,晶须不但能够发挥补强增韧作用,还可有效实现阻燃,从而达到增强阻燃的双重效果<sup>[21~24]</sup>。这必将对防火性能要求越来越严格的建筑行业产生深远影响。

此外,碳化硅晶须<sup>[25]</sup>、氮化铝晶须<sup>[26]</sup>、硼酸镁晶须<sup>[27]</sup>以及氧化镁晶须<sup>[23]</sup>等都可以用来填充高分子材料,改善高分子材料的力学性能或赋予其以特殊性能,其中碳化硅晶须因价格太高而在很大程度上限制了它在高分子材料改性中的应用。

## 2 晶须在高分子材料改性中的应用

虽然早在60年代就出现了晶须增强塑料技术,但是受晶须制造技术及价格等因素的限制,直

到 80 年代廉价钛酸钾晶须出现后,晶须在高分子材料中的应用才得以推广。尤其是随着当前各种廉价晶须(如各种海洋无机盐晶须)的不断涌现,由于它们在性能价格方面更具竞争力,所以在高分子材料的改性研究中得到更为广泛的应用。晶须由于本身结构纤细,作为添加剂填充改性高分子材料时,可以在不增加熔体粘度的基础上实现显微增强,提高高分子材料的强度、刚度、韧性、耐热性、耐磨性等机械性能,制备各种轻质高强复合材料,可用于空间和海洋开发、汽车和机械构件、建筑材料和牙用材料等领域。

## 2.1 橡胶、热塑性弹性体

通用热塑性弹性体几乎都存在耐热性不足,耐磨性以及高温硬度、刚度欠佳等缺陷,而晶须材料却具有突出的高强度、硬度、耐高温等特性,若将两者有机结合在一起,将得到性能优异的热塑性弹性体复合材料。有关这方面的研究,目前已取得了一定的研究成果。

马克明等<sup>[28]</sup>将钛酸钾晶须分散到 A-90 氯丁橡胶中,发现晶须能显著提高橡胶复合材料的耐溶剂性能,且晶须的表面处理与否对材料的撕裂强度影响较大。当晶须含量为 15%(wt) 时,未表面处理的晶须使橡胶复合材料的撕裂强度从 84.9N/mm 下降到 78.0N/mm,经 KH550 偶联处理过的晶须却使复合材料的撕裂强度升至 101.2N/mm。西南交通大学的周祚万等<sup>[29]</sup>将 2~5 份氧化锌晶须添加到轮胎胎面胶中,发现胎面胶的磨耗下降达 20% 以上。通过纯橡胶体系与添加 15%(wt) 氧化锌晶须的橡胶体系的磨损性对比实验,发现磨损到一定程度后,纯橡胶试件表面出现大量的胶料堆积,而加有晶须的橡胶试件表面平整,仅露出一些晶须头。在 3000r/min 转速下,晶须复合体系的磨耗量由纯橡胶复合材料的 21mg 降至 9.4mg,摩擦系数提高了 30% 以上,可见晶须明显改善了橡胶材料的耐磨防滑性能。在 EP-热塑性弹性体中引入硫酸钙晶须,可提高复合材料的硬度、强度、阻燃性和抗老化性能,其中体系的邵氏硬度随晶须量的增加而增大,屈服强度在晶须含量为 (150) 份时比纯基体提高了 7.7 倍,体系的撕裂强度、阻燃性能以及抗老化性能都随晶须量的增大而增强<sup>[30]</sup>。此外,硫酸钙晶须还能显著提高了 EP 共混型热塑性弹性体热变性温度,且在其用量 < 80 份时,对基体的流变特性影响很小<sup>[18]</sup>。

## 2.2 热塑性树脂基体

晶须作为高分子材料的增强组元,研究应用最多的当属晶须增强热塑性高分子材料,它还是目前晶须研究应用的重点、热点之一。因为一方面晶须对基体的加工性能影响较小,此外,晶须还能够大幅度改善基体材料的机械强度、耐热性、抗氧化性或赋予材料某种特殊功能。所用基体材料包括通用塑料、工程塑料以及塑料合金。

西安交通大学的尚文字<sup>[29]</sup>等分别研究了轻质碳酸钙与晶须状碳酸钙对填充 PVC 材料和 PP 材料加工性能的影响。流变性能测试结果表明,当用轻质碳酸钙作填料时,两种基体的熔体粘度都随填料的增加而增大,表现为加工扭矩增大;而用晶须作填料时,PVC 基体的加工扭矩随晶须的填充量的变化有一极小值,PP 基体的扭矩虽然没有出现最小值,但比轻质碳酸钙填充体系的扭矩值小。究其原因在于晶须在剪切力的作用下容易产生定向排列,从而降低熔体粘度及加工扭矩。沈惠玲等<sup>[31]</sup>研究了界面改性剂及硫酸钙晶须对 PP 复合材料结晶性能的影响。结果表明,晶须在 PP 中起到了异相成核的作用,晶须的引入使复合材料的热变形温度得到明显提高;在含界面改性剂的复合体系中,晶须的增强作用、异相成核作用以及提高复合材料耐热性的效果更佳,且在晶须含量不高于 30phr 时,复合材料的拉伸强度随晶须用量的增加而增大,随后又呈下降趋势。Tjong 等<sup>[32]</sup>研究了钛酸钾晶须增强 PP 复合材料的形态与性能。通过复合材料形态结构、力学性能及热性能方面的分析测试,结果发现,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、耐热性、热氧化稳定性等都随晶须含量的增

加而增大, 而冲击性能却呈下降趋势; 偶联剂能明显改善晶须与基体之间的相容性, 提高两相之间的界面粘接能力, 从而使复合材料的综合性能得到进一步改善。文献<sup>[19]</sup>还报道了硫酸钙晶须增强 PP 复合材料, 所得复合材料的性能见表 2。

表 2 硫酸钙晶须增强聚丙烯的力学性能

| 晶须加入量<br>%(wt) | 抗拉强度<br>/MPa | 弯曲强度<br>/MPa | 缺口冲击强度<br>/J·m <sup>-1</sup> |
|----------------|--------------|--------------|------------------------------|
| 0              | 32.7         | 42.4         | 16.0                         |
| 10             | 34.4         | 58.3         | 9.7                          |
| 20             | 39.0         | 71.8         | 41.0                         |
| 30             | 40.8         | 75.5         | 106.0                        |

由上表可以看出, 复合材料的抗拉、抗弯强度随晶须含量的增加逐渐增大; 而其冲击性能在晶须含量不高于 10%(wt) 时, 却随晶须量的增加反而降低, 随后, 随晶须量的进一步增加又大幅上升, 最终得到高强、高韧的晶须改性复合材料。

人们在研究晶须补强增韧通用塑料的同时, 对晶须填充改性工程塑料也展开大量的研究工作, 已经取得了卓有成效的成果。Tjong 等<sup>[33]</sup>研究了钛酸钾晶须增强尼龙-6 复合材料。性能测试结果表明, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量随晶须加入量的增加而增大, 而冲击强度随晶须用量的加大反而下降。当晶须含量为 25%(wt) 时, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量分别比基体的提高了约 38%与 58.5%, 而冲击强度却下降了 20%~40%。对于该体系, 吕通建等的研究得出相同的结论<sup>[4]</sup>。Tjong 等<sup>[34, 35]</sup>还分别研究了钛酸钾晶须和硼酸铝晶须增强聚碳酸酯(PC) 复合材料。结果发现, 复合材料的模量随晶须含量的增加显著增大, 其拉伸强度在晶须含量小于 5%(wt) 时有所减小, 而后随晶须量的增加呈增大趋势。Ou 等<sup>[36]</sup>通过  $\epsilon$ -己内酰胺与钛酸钾晶须的原位复合反应制备出高强度、高模量的晶须增强尼龙复合材料。发现当经表面处理后的晶须含量为 15%时, 所得复合材料的拉伸强度达 86.03MPa, 拉伸模量为 31.96GPa, 冲击强度为 7.97J/m 比基体材料分别提高了 44.9%、75.8%、99.2%。接触角的测试表明, 改性晶须的表面能与尼龙的表面能相近, 从而使两者间存在化学键结合, 而未改性晶须的表面能远远高于尼龙的表面能, 故改性晶须可以在尼龙基体中分散均匀, SEM 也证实了这一点。专利<sup>[5]</sup>将硼酸铝晶须添加到脂肪族聚酮树脂中, 通过注射成型得到抗弯强度 180MPa, 弯曲模量 8.5GPa, Izod 冲击强度 112J/m 的试件, 可以用于制造高模、高抗冲、表面光滑的精密声学零部件。

除了对通用塑料、工程塑料的改性外, 晶须还可用来增强塑料合金。Shumsky 等<sup>[37]</sup>研究发现, 硼酸铝晶须对液晶聚酯/聚甲基丙烯酸甲酯(LCP/PMMA) 的流变性和力学性能有很大影响。当晶须含量 10%、LCP30%时, 体系的拉伸强度和拉伸模量分别比纯 PMMA 基体提高了 30%和 110%, 而加工性却没有什么变化, 此时体系的粘度与 PMMA 基体 220℃时的粘度相同。Tjong 等<sup>[38]</sup>研究了钛酸钾晶须对 ABS/聚碳酸酯合金的增强作用。结果发现, 合金体系的模量随晶须含量的增加而明显提高, 并与体系中 PC 含量有关。当 PC 量为 20%(wt) 时, 材料的拉伸强度随晶须含量的增加而显著增大, 其冲击强度却随晶须含量的增大而降低。Yu 等<sup>[39]</sup>研究了钛酸钾晶须的表面处理与添加量对其增强 PP/PA 共混物的介电性能和力学性能的影响情况。结果发现, 晶须的表面处理对材料的性能影响很大, 适宜的偶联剂可以大幅度提高复合材料的湿态介电稳定性; 复合材料的力学性能

与介电稳定性,在晶须用量不超过 20phr 时,随晶须量的增加而增强,之后随晶须量的增加出现下降。微观分析表明,晶须用量不超过 20phr 时,体系中 PP 为连续相,PA 为分散相,晶须均匀地分散在分散相 PA 中,其主要是因为表面改性过的晶须与极性 PA 分子之间存在较强的相互作用。

此外,晶须的一些特殊功能还可赋予复合材料相应的功能,如导热性、导电性、阻燃性、减振抗震性以及耐磨防滑性等。汪雨荻等人<sup>[2]</sup>用模压方法制备出 AlN/ 聚乙烯复合基板。发现填料 AlN 以晶须形式添加对复合材料热导率的提高最有利,其原因是当晶须添加到一定量时就可以在复合材料中形成连续的网络。吴华武等<sup>[4]</sup>以聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯为基体,水和甲苯为溶剂,将氧化锌晶须加入其中,制备出性能良好的导电膜,使材料的体积电阻由纯树脂的  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  降到了  $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。用碱式硫酸镁晶须填充聚丙烯时,晶须不但具有增强作用,同时还可使复合材料具有很好的阻燃性,且其阻燃效果优于通用的无机阻燃剂  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>[21]</sup>。Wang 等<sup>[4]</sup>研究发现,在 PEEK 中加入少量的 SiCw ( 1.25% ~ 2.5% ) ( wt ) 可以大大降低复合材料的摩擦系数,减少复合材料的磨损率。通过磨损面微观形貌 ( SEM ) 的分析,发现其原因主要是由于在对磨面上形成一层连续致密的坚固转移膜,从而提高了 PEEK 复合材料的耐磨性。有专利<sup>[42]</sup>报道说,将脂肪酸处理过的钛酸钾晶须或硼酸铝晶须添加到 PVC 中,可以制得断裂强度为  $2.74 \text{kg/mm}^2$ 、伸长率为 265% 的耐磨绝缘电线层。

### 2.3 热固性高分子材料

与晶须增强热塑性树脂基复合材料相比,晶须在热固性树脂中的研究报道相对较少。晶须均匀分散到热固性树脂 ( 如环氧树脂、聚酰胺树脂、氰酸酯树脂、不饱和聚酯树脂等 ) 中,可以得到满足印刷电路板要求的预浸料,适合制作壁薄、布线密度高、可靠性好的高产率、低成本多层印刷电路板<sup>[43]</sup>。将晶须和热固性树脂复合制备的绝缘漆涂覆到多层印刷电路板铜箔的软面一侧,能够提高铜箔与绝缘层压板之间的胶接强度以及导电层之间的绝缘性能<sup>[44,45]</sup>。晶须用于涂料中,除了提高涂层强度,还可增加其厚度,提高涂层的耐用性。有专利将晶须加入到光固化树脂中,经紫外光固化得到 5.2mm 厚的涂层<sup>[46]</sup>。

国内青岛化工学院的张文等<sup>[47]</sup>以环氧树脂、晶须、固化剂以及增塑剂等为原料,通过浇铸成型工艺制得晶须增强环氧树脂复合材料,研究了它的减振性能。结果发现,氧化锌晶须明显改善了材料的阻尼性能,得到阻尼性能很好的减振材料。其原因在于基体环氧树脂具有很高的反应活性,其固化物尺寸稳定性好,具有较高的强度与模量;补强剂氧化锌晶须具有高强度、高弹性模量,且尺寸细小的特性,可均匀分散于环氧树脂基体中形成晶须增强复合材料。李广宇等<sup>[48]</sup>研究了硫酸钙晶须对环氧树脂胶粘剂性能的影响,所得结果见表 3。

表 3 硫酸钙晶须对环氧胶粘剂粘结强度的影响

| 填 料        | 石英粉  | 氧化铝粉 | 沉淀<br>白炭黑 | 超细<br>硅酸铝 | 硫酸钙晶须 |      |          |      |      |      | 硫酸钙晶须 / 石英粉 |          |
|------------|------|------|-----------|-----------|-------|------|----------|------|------|------|-------------|----------|
|            |      |      |           |           | 未处理   |      | KH550 处理 |      |      |      | 未处理         | KH550 处理 |
| 填料用量 / phr | 20   | 20   | 20        | 20        | 10    | 20   | 30       | 10   | 20   | 30   | 10 / 20     | 10 / 20  |
| 拉伸强度 / MPa | 11.9 | 16.9 | 17.5      | 17.2      | 17.8  | 18.9 | 17.6     | 24.0 | 26.4 | 23.0 | 25.0        | 31.0     |
| 剪切强度 / MPa | 11.2 | 11.1 | 16.1      | 16.2      | 16.9  | 18.1 | 14.0     | 21.6 | 22.8 | 17.7 | 20.0        | 24.4     |

由上表可以看出,晶须可以提高胶粘剂的粘接强度,其增强效果优于普通粒状填料。随晶须填充量的增大,胶粘剂的拉伸、剪切强度均随之增强;但增大到一定程度后,胶粘剂的粘结强度下降。晶须

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的表面处理状况对粘接强度的影响很显著;晶须与粉状填料混合使用,具有协同效应,可以更大幅度地提高胶粘剂的粘接强度。

### 3 结语

目前,虽然晶须在高分子材料改性中的研究已经取得了较大进展,但仍存在很大不足,主要表现在以下几个方面。

(1) 晶须的制备技术不甚完善,晶须的造价偏高,限制了其进一步推广使用;

(2) 对晶须材料的表面性能知识了解欠缺,其表面处理方法主要沿用通用材料的偶联剂处理方法,影响了晶须与基体之间的界面粘接,使晶须的性能优势得不到充分发挥;

(3) 晶须在表面处理及其与基体混合过程中存在不同程度的折断现象,所以晶须与基体之间的复合工艺有待进一步探索研究;

(4) 晶须在高性能热固性树脂中的研究较少,有关这一方面的工作急待展开。

从上面分析可以看出,晶须具有极其优异的性能。若能使其优异性能在高分子材料的改性研究中得到充分发挥,开发制备出高性能的晶须增强复合材料,这无疑会对今后的国防工业以及建筑等国民经济的重要领域产生巨大影响。

### 参考文献:

- [1] 内田 盛野. 高物性新型复合材料. 石行, 朱立群, 等译. 北京: 航空工业出版社, 1992. 74.
- [2] 潘金生, 陈永华. 复合材料学报, 1995, 12(4): 1.
- [3] 袁建君, 方琪, 刘智恩. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 1.
- [4] 吕通建, 隗学礼, 赵宽放, 等. 工程塑料应用, 1995, 23(6): 5.
- [5] Shirakana Yukitatsu, Ogawa Shogo. JP, 11349801, 1999—12—21.
- [6] 葛铁军, 杨洪毅, 韩跃新. 塑料科技, 1997, (1): 16.
- [7] Favier V, Chanzy H, Cavaille J Y. Macromolecules, 1995, 28: 6365.
- [8] Chazeau L, Paillet M, Cavaille J Y. J Polym Sci B: Polym Phys, 1999, 37: 2151.
- [9] Chazeau L, Cavaille J Y, Perez J. J. Polym Sci B: Polym Phys, 2000, 38: 383.
- [10] Iguchi Masatoshi. Kobunshi, 1998, 47(1): 30.
- [11] Taesler Chr, Wittich H, Jurgens C, et al. J Appl Polym Sci, 1996, (61): 783.
- [12] 冯新, 吕家桢, 陆小花, 等. 复合材料学报, 1999, 16(4): 1.
- [13] 林启昭. 高分子复合材料及其应用. 北京: 中国铁道出版社. 1998, 26.
- [14] 孙新华. 化工新型材料, 1998, 26(4): 33.
- [15] 李武. 盐湖研究, 2000, 8(3): 40.
- [16] Fuller M L. J Appl Phys, 1994, 15: 164.
- [17] 邓建新, 李兆前, 艾兴. 材料导报, 1994, 8(5): 72.
- [18] 张立群, 耿海萍, 刘月星, 等. 合成橡胶工业, 1998, 21(2): 80.
- [19] 韩跃新. 矿产保护与利用, 1998, (1): 10.
- [20] 尚文宇, 谢大荣, 刘庆峰, 等. 中国塑料, 2000, 14(3): 24.
- [21] 吕通建, 于洋, 范平, 等. 中国塑料, 2001, 15(9): 66.
- [22] 袁俊生, 刘燕兰. 海湖盐与化工, 2000, 29(2): 5.
- [23] 廖明义, 隗学礼. 塑料科技, 1999, (6): 41.
- [24] 胡海青, 赵尧森, 王亚, 等. 塑料工业, 2001, 29(2): 46.
- [25] Avella M, Martuscelli E, Raimo M. J Mater Sci, 1997, 32: 2411.

- [26] 汪雨荻, 周和平, 乔梁, 等. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1031.
- [27] 李慧青, 张淑芬, 张旖, 等. 化工新型材料, 2001, 29(1): 16.
- [28] 马克明, 张凤玲. 沈阳航空工业学院学报, 2000, 17(4): 17.
- [29] 周祚万, 彭卫明, 邓海. 化工新型材料, 1998, 26(11): 13.
- [30] 韩跃新, 于福家, 杨洪毅. 非金属矿, 1997, (6): 28.
- [31] 沈惠玲, 赵梓年, 倪丽琴. 塑料, 2001, 30(4): 59.
- [32] Tjong S C, Meng Y Z. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 431.
- [33] Tjong S C, Meng Y Z. Polymer, 1998, 39(22): 5461.
- [34] Tjong S C, Meng Y Z. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 501.
- [35] Tjong S C, Jiang W. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 2247.
- [36] Qu Y C, Yang F, Chen J. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 2317.
- [37] Shumsky V F, Getmanchuk I P, Lipatov Y S. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 993.
- [38] Tjong S C, Jiang W. Polym Compos, 1999, 20(6): 748.
- [39] Yu D M, Wu J S, Zhou L M, et al. Compos Sci & Tech, 2000, 60: 499.
- [40] 吴花武, 黄红花. 功能材料, 1999, 30(4): 389.
- [41] Wang Q H, Xue Q J, Shen W C. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 2341.
- [42] Ohashi Masakazu; JP, 0982141, 1997—3—28.
- [43] Okano, Norio, Kobayashi, et al. USP, 5965245, 1999—10—12.
- [44] Tanabe Takahiro, Kobayashi Kazuhito, Takahashi Atsuyuki. JP, 11140229, 1997—11—6.
- [45] Urasaki, Naoyuki, Tsuyama, et al. USP, 5879568, 1999—3—9.
- [46] Ueno Takakuni, Tamura Yonikazu. EP, 781639, 1997—7—2.
- [47] 张文, 陈长勇, 金增平, 等. 青岛化工学院学报, 1998, 19(4): 361.
- [48] 李广宇, 付丽华, 何红波, 等. 热固性树脂, 1998, 13(4): 24.

## Whiskers and Their Applications in Polymer

JIA Qiao-ying, MA Xiao-yan, LIANG Guo-zheng, LU Hai-jun

(Department of Chemistry Engineering, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The whiskers, such as potassium titanate whisker, aluminum borate whisker, zinc oxide whisker et al, in polymer modifications were introduced generally and their applications in rubbers, thermoplastic elastomers, thermoplastic resins and thermoset resins were mainly reviewed in detail.

**Key words:** Whiskers; Rubbers; Thermoplastic elastomers; Thermoplastic resins; Thermoset resins

(上接第 56 页)

involved in materials as well as the viscoelastic relaxation processes of polymer chains under specific conditions. The rheological properties and specific viscoelastic relaxation mechanisms of intercalated, delaminated and end-tethered and exfoliated clay/polymer nanocomposites under the external force field were reviewed in this paper.

**Key words:** Polymer-based clay nanocomposites; Rheological properties; Viscoelastic relaxation mechanism