

硼酸铝晶须及其在聚合物基复合材料中的应用

胡晓兰 朱光明 梁国正

(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

文 摘 主要介绍了硼酸铝晶须的特性、制备方法及其在热固性树脂与热塑性树脂和医学中的应用研究概况,以及硼酸铝晶须的表面处理对复合材料性能的影响,并提出晶须的表面改性、材料的加工工艺及降低制造成本是今后发展的主要方向。

关键词 硼酸铝晶须,聚合物,复合材料,改性

Aluminum Borate Whiskers and Its Application in Polymer Matrix Composites

Hu Xiaolan Zhu Guangming Liang Guozheng

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnic University Xi'an 710072)

Abstract This paper gives an introduction of properties and preparation methods of aluminum borate whiskers and its application in thermosetting resin systems, thermoplastic resin systems and medicine. The effects of aluminum borate whisker surface treatment on composites properties are also discussed. Surface modification, manufacturing process of the material and cost-down will be main trend in future development.

Key words Aluminum borate whisker, Polymer, Composites, Modification

前言

不断发展的高新技术对材料使用性能的要求越来越高,在对新型复合材料的开发研究和性能改进过程中,作为重要增韧补强材料之一的晶须的研制和应用受到相当的重视,在目前研制的数种晶须中,硼酸铝晶须由于具有令人瞩目的高性能价格比而越来越受到人们的青睐。硼酸铝晶须的性能可与SiC晶须、Si₃N₄晶须等高性能晶须相媲美,且原料便宜,仅为SiC晶须或Si₃N₄晶须价格的1/10~1/30左右,制造工艺相对简单。目前在对硼酸铝晶须进行增韧补强作用的研究中,由于硼酸铝晶须同铝合金有着较好的相容性,其大部分的应用研究都是以硼酸铝晶须改性铝基材料进行的,对硼酸铝晶须改性聚合物基复合材料的研究还相对较少。

1 硼酸铝晶须的特性

硼酸铝晶须的晶体结构属正交系,其点阵参数 $a = 0.768 \text{ nm}$, $b = 1.498 \text{ nm}$, $c = 0.565 \text{ nm}$ ^[1],硼酸铝晶须的组成为 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$,它的种类较多,常见的一般为 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 三种,由于 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶须的性能较好,工业化晶须主要以 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶须为主。

硼酸铝晶须具有优良的物理性能和化学稳定性,由于晶须的尺寸极小,又是高纯材料,其内部很少甚至没有常见材料的空隙、位错、杂质等缺陷,因此其强度远高于一般尺寸的同种材料,事实上新制备的晶须,由于没有表面蚀坑、裂纹等缺陷,其强度接近晶体的理论强度。部分晶须纤维增强材料的性能列于表1^[2,3]。

收稿日期:2001-04-23;修回日期:2001-08-10

胡晓兰,1972出生,博士研究生,主要从事高分子材料和高聚合物复合材料的研究工作

表1 几种主要晶须及纤维的性能比较

Tab.1 Properties of whiskers and fibers

增强材料	密度 /g·cm ⁻³	直径 /μm	长度 /μm	抗拉强度 /GPa	弹性模量 /GPa	莫氏 硬度	线膨胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹	熔点 /°C	耐热性 /°C	
晶须	SiC	3.18	0.05~7	5~200	21	490	9	4.0	2 690	1 600
	Si ₃ N ₄	3.2	0.1~1.6	5~200	14	380		3.0	1 900	1 700
	K ₆ Ti ₁₃ O ₆	3.3	0.1~1.5	10~100	7	280	4	6.8	1 370	1 200
	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	2.93	0.5~1	10~20	8	400	7	4.2	1 950	1 200
	ZnO	5.78	5	2~300	10	350	4	4.0	1 720	
	MgO	3.6	3.0~10	200~300	1~8			13.5	2 850	2 800
	Al ₂ O ₃	3.96			21	430			2 040	
	CaSO ₄	2.69	1~4	100~200	20.5	178	3~4		1 450	
纤维	Kevlar	1.45			4	59~134			500	
	CF	1.74			3.1	230			450	
	GF	2.60			2.7	70			750	

近年来,由于钛酸钾晶须在制造成本上取得了较大突破,使其价格相对低廉,加之与聚合物的复合效果较好,在晶须改性聚合物基复合材料方面已开始大量应用。而硼酸铝晶须不仅与钛酸钾晶须具有同样相对低廉的价格,其性能还比钛酸钾晶须优异(见表1),它不仅比钛酸钾晶须具有较低的密度,其弹性模量和熔点均较钛酸钾晶须为高,同时硼酸铝晶须还具有较低的热膨胀系数。硼酸铝晶须的性能虽然较SiC晶须稍逊一筹,但比Kevlar纤维、碳纤维、玻璃纤维等的性能却好的多,而且硼酸铝晶须的价格与钛酸钾晶须、kevlar纤维、碳纤维、玻璃纤维等价格相当,约为几万美元/吨,而SiC晶须、Si₃N₄晶须的价格要高得多,约为10⁵\$/t~10⁶\$/t^[3]。用硼酸铝晶须制备的铝基复合材料在强度、模量、热膨胀方面可与SiC、Si₃N₄晶须增强铝基复合材料媲美,其在耐磨、减摩方面性能更好。将硼酸铝晶须加入聚合物基复合材料中,不仅可以使聚合物基复合材料的机械性能及耐磨、耐热等性能得到改善,同时还因它尺寸小,在制品中易分散均匀,使制品具有各向同性的性质,而且制品表面光滑,这使得硼酸铝晶须在这方面应用前景广阔。

2 硼酸铝晶须的主要制备方法

制备硼酸铝晶须的方法较多,从工艺上大致可以分为气相法、熔融法、烧结法、助熔法、高温熔剂法和水热法几种。气相法是利用卤化铝蒸气和氧化铝

宇航材料工艺 2002年 第2期

蒸气通过水蒸气在高温下反应制取硼酸铝晶须;熔融法是将氧化铝和氧化硼在高温下熔融、冷却生成硼酸铝晶须。Ogawa Junichi^[4]等人通过在1 200°C~1 600°C下加热氧化铝、氧化硼和0.1%~10%(质量分数)的氧化铁制得高长径比的硼酸铝晶须,在制备过程中Al₂O₃:B₂O₃的摩尔比为(9~1):(2.5~1)。由于气相法在工业生产中操作较困难,而熔融法的制备温度又太高,较难达到要求,工业生产硼酸铝晶须一般很少采用气相法和熔融法。

烧结法是将氧化铝和氧化硼的混合物在一定温度下烧结一定时间而得到硼酸铝晶须的方法。隗学礼等人^[5]用含铝化合物和含硼化合物为Al:B=(2~4.5):1(摩尔比,下同)时,加入20%~40%(质量分数)的硫酸盐或碱金属氯化物组成的烧结剂,在900°C~1 300°C下反应30 min至4 h,然后将反应产物水解、过滤、干燥,从而制得质量良好的硼酸铝晶须。

助熔法^[6~9]是在能提供氧化铝和氧化硼的化合物中加入助熔剂来制备硼酸铝晶须。氧化铝的提供物是能够在反应中转化成氧化铝的物质,反应中氧化铝全部参加反应,反应完成后不残留氧化铝,以保证硼酸铝晶须的纯度,这类物质可以是硫酸铝、硝酸铝、卤化铝、硫酸铝钠(钾)等。氧化硼的提供物是能够在反应中转化成氧化硼的物质,这类物质可以是氧化硼、硼酸、硼酸酐、四硼酸钠、焦硼酸钾等。反应

中加入助熔剂的作用主要是用来降低体系的熔融温度,对助熔剂的要求是其熔融时粘度低,能阻止生成的晶须分解,助熔剂一般可选用碱金属硫酸盐、卤化物、碳酸盐、硝酸盐等。有研究认为^[7,8],体系中加入一点杂质或添加剂(如镍、铅化合物等)有利于硼酸铝晶须的生成,对晶须产量的提高,长径比的提高均有益处。

赵铭妹等人^[1]应用高温熔剂法在 1 280℃ ~ 1 320℃下,氧化硼和氧化铝的配比为 1:4.5,熔剂加入量为 70%(质量分数)的条件下,恒温 9 h 反应制得硼酸铝晶须,在此最佳工艺条件下制得的晶须长径比为 50 ~ 100,他们的研究认为,反应温度、氧化硼和氧化铝的摩尔比及恒温时间为高温熔剂法制备硼酸铝晶须的主要影响因素。Wada H 等人^[9]在制备硼酸铝晶须的研究中发现,在加入一定的助熔剂,Al(OH)₃、H₃BO₃、KCl 在 B/Al = 1/2 ~ 3/7, KCl/(Al + B) = 10/10 ~ 40/10 时制备的硼酸铝晶须,质量不如当用 Al₂(SO₄)₃、H₃BO₃、K₂SO₄ 在 B/Al = 2/8, K₂SO₄/(Al + B) = 10/10 时而制得的硼酸铝晶须,且后者生产过程中无副产物生成。说明在晶须的生产制备过程中,含铝化合物的种类、含硼化合物的种类、B/Al 比例及助熔剂的种类、用量等都直接影响到晶须的质量和收率。

水热法制备硼酸铝晶须是首先制备硼酸铝凝胶,然后对凝胶进行水热处理,一般铝盐选择在水中溶解度较大的硫酸铝、硝酸铝等,硼盐则可以选择硼酸铵、硼砂等。Ogawa Junichi^[10]等人研究由氧化铝或含铝化合物、氧化硼或含硼化合物在 Al₂O₃ 与 B₂O₃ 的摩尔比为 (9 ~ 1):(2.5 ~ 1) 的条件下,和 0.1% ~ 10%(质量分数)的氧化铁先制成硼酸铝凝胶颗粒,然后加热凝胶颗粒而制得硼酸铝晶须,此晶须在塑料、金属、陶瓷中的分散性良好。文献^[6]报道将铝盐和硼盐配制成 8% ~ 10% 的浓度,在强力搅拌下生成凝胶,并通过数次过滤洗涤后,将呈中性的硼酸铝凝胶放入热压釜中,密闭加热到 450℃,同时排放过量的蒸气,压强保持在 35 MPa,在此条件下保压至室温,然后将料浆过滤,用热水洗涤、干燥得到硼酸铝晶须,晶须直径 1 μm ~ 5 μm,长度 20 μm ~ 200 μm,收率达到 96%。

中科院金属所采用液相生长法,以铝盐作铝源,以硼酸作硼源,加适量催化剂,在适当配比下混合,

在一定条件下进行化学反应,生成硼酸铝晶须,晶须的直径为 1 μm ~ 10 μm,长度为 100 μm ~ 300 μm,可以根据制备工艺条件调整晶须直径、长度^[11]。

3 硼酸铝晶须在聚合物中的应用研究

3.1 硼酸铝晶须的表面改性

硼酸铝晶须改性聚合物基复合材料性能的好坏,除与基体、晶须本身的性能,复合材料的加工工艺、设备等有关外,晶须的表面处理也是关键。目前,用硼酸铝晶须改性金属基(铝基材料为多)复合材料的界面问题已逐渐地成为研究晶须改性铝基复合材料的重点。而有关硼酸铝晶须改性聚合物基复合材料的相关界面问题的研究文献报道还相当少。

为了改善硼酸铝晶须和聚合物之间的界面粘附状况,一般多使用偶联剂改性硼酸铝晶须,其中,以硅烷偶联剂使用较多。Fujii Tadashi 等人^[12]在研究用硼酸铝晶须改性芳香族聚酰胺时,用硅酸酯和氨基硅烷处理晶须,然后水洗、干燥后使用。Kanabara Hajime^[13]研究的处理硼酸铝晶须的方法则是将 9Al₂O₃·2B₂O₃ 晶须在 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)的甲醇溶液中搅拌 15 min,分离、干燥后备用。虽然在应用硼酸铝晶须时大部分人都用硅烷偶联剂对晶须进行处理后使用,但偶联剂与晶须间的表面改性作用原理尚不清楚,改性效果也并不理想,目前的研究还不能使硼酸铝晶须的优异性能在聚合物基复合材料中得到充分发挥,在改善硼酸铝晶须和聚合物的界面状况方面尚需进行大量研究。

3.2 硼酸铝晶须在改性热固性树脂中的应用

将硼酸铝晶须填充到热固性树脂中,可以明显地改善树脂的机械性能、耐热性能、耐电解质腐蚀等性能。Tanabe Takahiro 等人^[14,15]用由双酚 A 和双酚 A 环氧树脂反应而成的线性环氧树脂(其分子量为 72 500),双酚 A 线性酚醛环氧,双酚 A 线性酚醛等组成的热固性树脂和硼酸铝晶须制成一种用于印刷电路板中的金属包覆材料。将这种材料包覆在铜箔上,在 140℃干燥 5 min,然后热压成板,其绝缘层的线膨胀系数只有 1.5 × 10⁻⁵/K,剥离强度达到 1.0 kN/m,同时还具有良好的抗热焊性能和耐电解质腐蚀性能。Yamamoto Kazunori 等人^[16]的研究也是利用环氧-酚醛树脂和硼酸铝晶须制成一种绝缘的树脂漆,用在制备薄且高密度的多层印刷电路板中。多层印刷电路板中加入硼酸铝晶须还可以提高聚合物

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

合材料还具有较高的硬度、良好的抗落重冲击性和外观,适合用于电话等家用产品的制造。

Kanbara Hajime 等人^[28]对硼酸铝晶须改性 PVC 树脂进行了研究,他们先将含水的 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶须用硅酸钠处理,干燥后形成硅胶层,然后再用 KH-550 处理晶须,之后将 125 份硼酸铝晶须、100 份 PVC、硬脂酸单甘油酯 0.5 份、聚乙烯蜡 0.5 份、顺丁烯二酸二丁基锡 3 份制成试样,试样性能及未添加硼酸铝晶须的性能见表 5。

表 5 硼酸铝晶须改性 PVC 性能
Tab.5 Properties of Al borate whisker modified PVC composites

材料	拉伸强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	单梁冲击强度 /J·m ⁻²
添加晶须	62	6.7	33
未添加晶须	45	3.1	62

有研究表明^[29],在硼酸铝晶须表面涂覆一层导电涂层(如氧化锡涂层),可使硼酸铝晶须显示导电性,这样就可以使硼酸铝晶须在不同导电性要求场合下满足不同的导电要求。由于硼酸铝晶须尺寸细小,可以均匀分布在制件中,因此使它可以用来制造精密细小零件。往合成树脂中加入一定量的硼酸铝晶须可以有效地改善复合材料的耐磨性,降低摩擦系数,同时还可以减小对磨材料的磨耗,在这方面已经有硼酸铝晶须改性齿轮、轴承等耐磨材料的应用^[30]。已经有研究表明,在高尔夫球的固体核心上涂覆一层由离子键树脂和硼酸铝晶须制成的混合物,可以使高尔夫球的耐冲击性和耐磨性得到明显提高^[31]。

有文献报道,将硼酸铝晶须加入到热塑性树脂中,对树脂的形态还会产生相当大的影响。Persson Anders L 等人^[32]在研究将硼酸铝晶须加入到丙烯腈/聚酰胺(SAN/PA6)树脂中对树脂形态的影响时发现,当体系中 SAN 为主体组分时,SEM 研究显示 PA6 与晶须呈连续相结构,即此时体系呈现共连续形态结构;而当体系中 PA6 为主体组分时,体系就没有出现共连续的结构形态,也即此时 SAN 相不连续。他们的研究还发现,晶须间的相互作用在 PA6 相中比在 SAN 相中强烈的多;当 SAN 为主体组分时,体

系的共连续结构形态在高剪切速率下不稳定, Persson 等人认为这是由于各组分的流变性不同造成的。Ljungqvist Nils 等人^[33]在研究硼酸铝晶须改性导电聚合物时,通过 SEM 研究分析发现,不导电的硼酸铝晶须加入到 POT(聚 3-辛基噻吩)/PVC、POT/LDPE、POT/PMMA 等树脂中,这些树脂体系均呈现两相结构形态;聚合物和填料晶须间的界面粘接、聚合物间的粘度比对体系的形态起着相当大的影响作用,这两个因素同样也影响着材料的导电性。他们的研究发现,硼酸铝晶须加入到 POT/LDPE 中,体系的形态发生改变,电导率增大几个数量级;而将硼酸铝晶须加入到 POT/PVC 中,材料的导电性几乎没有发生变化;但将硼酸铝晶须加入到 POT/PMMA 中,材料的导电性还稍有下降。

3.4 硼酸铝晶须在医学中的应用

在医学上,硼酸铝晶须可用于制造牙科复合材料, Kurata Shigeaki 等人^[34]用聚碳酸酯和硼酸铝晶须制备了一种用于牙科的水硬型凝结材料,他们将 40%(质量分数)的硼酸铝晶须加入到聚碳酸酯胶泥中,在聚四氟乙烯模具中室温硬化 30 min 制成产品试样,将试样置于 37℃ 水中 48 h 后,试样性能及未添加晶须的性能见表 6。

表 6 硼酸铝晶须对力学性能的影响
Tab.6 Properties of whisker modified composites

材料	压缩强度/MPa	间接拉伸强度/MPa
添加晶须	93	17.9
未添加晶须	64	5.3

唐立辉等人^[35]还研究用硼酸铝晶须改性几种主体为含末端烯键的丙烯酸酯类聚合物,发现用硼酸铝晶须改性后的树脂复合材料的径向拉伸强度和压缩强度均有提高。

4 展望

硼酸铝晶须是一种新型的高能性价比的晶须,在改性聚合物基复合材料的应用中,不仅可以提高复合材料的机械性能,改善耐磨损性、耐热性、表面状况及电性能等,已经在印刷电路板、光学传感件、声学零件、耐磨材料、家用产品等方面得到应用,随着对其改性复合材料研究的不断深入,应用前景是相当乐观的。

但是,由于对硼酸铝晶须与聚合物基体间的界面状况还不太了解,晶须的表面改性效果还不尽如人意,虽然它本身具有优良的性能,但现在还不能使硼酸铝晶须的优良性能在聚合物基复合材料中得到充分的发挥,复合改性后效果不显著,为此,还应对晶须的表面改性进行大力研究,综合考虑基体树脂和晶须材料表面之间的物理附着、缩水反应和配位反应,及采用多种相应的偶联剂进行复配可能是较为理想的方法。另外,晶须在使用中由于搅拌、混合、挤出注射等过程会造成折断,而晶须的长径比又是影响复合材料性能的关键因素,如何改进晶须——树脂基复合材料的加工工艺性,及进一步降低晶须的生产制造成本也是今后重要的研究方向。

参考文献

- 1 赵铭姝,翟玉春等.高温熔剂法制备硼酸铝晶须的研究.材料科学与工艺,1998;6(3):81
- 2 毕刚,王浩伟等.陶瓷质晶须及其在复合材料中的应用.材料导报,1999;13(5):55
- 3 冯新,吕家楨等.钛酸钾晶须在复合材料中的应用.复合材料学报,1999;16(4):1
- 4 Ogawa Junichi, Ri Takeoki. JP95 330 500
- 5 隗学礼等.发明专利申请公开说明书, CN1093 065
- 6 孙新华.硼酸铝晶须的应用与制备.化工新型材料, 1998; (4):33
- 7 Nagafune Masanori, Oka Keizo. JP94 122 600
- 8 Takagi Toichi, Aizawa Kazuhiro et al. JP93 254 999
- 9 Wada H, Sakane K et al. Synthesis of aluminum borate whiskers in potassium sulfate flux. J. Mater. Sci. Lett., 1991; 10 (18):1 076 ~ 1 077
- 10 Ogawa Junichi, Ri Takeoki. JP95 330 499
- 11 隗学礼等.硼酸铝晶须的研制.材料科学进展,

1991;5(3):276

- 12 Fujii Tadashi, Shirakawa Yoshitatsu. JP98 101 927
- 13 Kanabara Hajime, Yoshida Shuji. JP90 172 898
- 14 Tanabe Takahiro, Kobayashi Kazuhito et al. JP99 140 229
- 15 Tanabe Takahiro, Suzuki Takashi et al. JP99 207 868
- 16 Yamamoto Kazunori, Nakaso Shoji et al. JP98 287 833
- 17 Kyono Shigeo. JP95 330 869
- 18 Kanbara Hajime, Hata Hajime. JP90 166 134
- 19 Tamura Yorikazu, Hagiwara Tsuneo. PCT Int. Appl. WO 98 34 987
- 20 Suzuki Tooshiharu, Ozakik Tatsuhiko et al. JP98 06 346
- 21 Tabuchi Akira, Kadode Hiroyuki et al. JP95 331 003
- 22 Tada Heihachiro, Yukawa Takao et al. JP98 147 676
- 23 Osame Satoshi, Hata Hajime et al. JP94 212 037
- 24 Machida Ikuo, Yamada Katsuhiko. JP92 268 373
- 25 Takeda Tadashi, Kirikoshi Hiroshi. JP99 01 613
- 26 Ishii Kazuhiko, Shimaoka Goro et al. JP92 31 459
- 27 Okuzono Toahiaki. JP95 258 426
- 28 Kanbara Hajime, Hata Hajime et al. JP90 167 897
- 29 Morooka Seiji, Maeda Hideaki et al. JP94 116 100
- 30 Tsutsui Hideyuki, Kataoka Mari. JP97 87 533
- 31 Kawahata Hiroshi, Fukui Yasuhiro et al. JP98 225 532
- 32 Persson Anders L, Bertilsson Hams. Morphological effects in SAN-PA6 blends induced by aluminum borate whiskers. Compos. Interfaces, 1996;3(4):321 ~ 332
- 33 Ljungqvist Nils, Hjertberg Thomas et al. Enhanced conductivity in conducting polymer blends induced by aluminum borate whiskers. Compos. Interfaces, 1997;5(1):11 ~ 29
- 34 Kurata Shigeaki, Umemoto Kozo et al. JP93 201 824
- 35 唐立辉,陈萍等.硼酸铝晶须对不同树脂体系实验复合树脂力学性能的作用.牙体牙髓牙周病学杂志,1997;7 (2):120

(编辑 马晓艳)