

新产品 新技术

四脚状氧化锌晶须的性能及其研究进展

陈 平¹, 陈红纳², 杨 军¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007;

2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 氧化锌晶须 (ZnOxide Whisker, 简称为 ZrOw) 是近年发展起来的一种具有特殊形貌和功能的新型材料。本文综合评述了 ZrOw 的性能、特征及研究进展, 并分析了其市场前景和发展趋势。
关键词: 新材料; 晶须; 氧化锌晶须

晶须是指以单晶形式生长的、形状类似短纤维, 而尺寸远小于短纤维的须状单晶体, 由于晶须在结晶时原子结构排列高度有序, 直径小到难容纳那种存在于大晶体中的缺陷, 如颗粒界面、空洞、位错及结构不完整等, 使晶须的强度接近完整晶体的理论值, 是一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂。

1 四脚状氧化锌晶须的结构与特性

氧化锌晶须有两种形态, 一种是纤维状晶须, 另一种是四脚状晶须 (Tetrapod-like zinc oxide whiskers, 简称 T-ZrOw)。

所谓四脚状氧化锌晶须是在 40 年代被发现的, 是晶须家族中唯一具有规整三维空间结构的晶须。从 80 年代中后期开始, 国内外开始对 T-ZrOw 在材料增强性能、抗老化性能以及导电性能等方面进行了深入的研究, 但它的确切完整形态直到二十世纪 90 年代才被揭示出来。T-ZrOw 为白色松软状物质, 呈立体四针状, 即晶须有一核心, 从核心径向方向展现出四根针状晶体, 每根针状体均为单晶体微纤维, 任两个针状体的夹角为 109°, 具有一种空间正四面体构型。晶须的 center 体直径 0.7 ~ 1.4 μm, 针状体根部直径 0.5 ~ 1.4 μm, 针状体长度 3 ~ 200 μm。电子衍射图像显示晶须具有位错小、晶格缺陷少的单晶性; 原子吸收光谱显示晶须杂质含量少, 氧化锌含量为 99.95%, 因此 T-ZrOw 近似于单晶。

表 1 T-ZrOw 的性能参数

性能参数	指标
化学式	ZnO
氧化锌含量 /%	≥ 99.99
形状	四针状
升华点 /℃	1720
固有体积电阻率 /(Ω · cm)	7.14
介电常数	8.55
拉伸强度 /MPa	10000
弹性模量 /MPa	35000
热膨胀系数 /(10 ⁻⁶ · °C ⁻¹)	4 × 10 ⁻⁶

T-ZrOw 由于晶体结构相当完全, 内部缺陷很少, 因此具有高强度、高模量、高增强、耐高温以及减震降噪等优良的功能, 作为涂料、塑料、陶瓷以及各种有机和无机复合材料的优质添加剂有着广泛的应用前景。它组成的复合材料呈各向同性, 性能远优于由单一纤维状晶须组成的复合材料, 比如利用它吸声吸波的特点而生产制造战机或导弹的材料, 就能达到“隐形”的目的。若发挥其优良的耐磨性, 就可使高档橡胶轮胎的使用寿命从 2 年延长至 5 年, 因此受到国际冶金材料界的追捧。

2 T-ZrOw 的应用和研究进展

2.1 增强复合材料

作为增强材料是研究晶须的最初和最主要的目的, 目前开发出来的晶须多数是利用其完整结构所带来的高强度和高模量, 来增强高分子、金属和陶瓷材料。其立体的晶型结构分散在基体中起骨架作用, 独特的三维空间结构使其与基体的抓

着力更大, 增强效果更显著, 使抗拉强度明显增加, 而且横向和纵向抗拉强度数值基本相同, 各向同性地加强基体材料的机械性能, 显著地改善基体强度和加工性能。因此用 ZrO_2 作增强材料, 在金属、高分子复合材料中有广泛的应用前景。

对 ZrO_2 /NR复合材料的实验研究表明, 表面改性后的 ZrO_2 对 NR具有显著的增强和抗老化作用, 其增强效果沿橡胶混炼剪切方向与垂直剪切方向几乎相同。表 2是在橡胶中加入 ZrO_2 后复合材料在互相垂直的两个方向上的力学强度。可以看出, ZrO_2 改性橡胶复合材料具有各向同性的增强效果。将 ZrO_2 用作泡沫硅橡胶增强体, 不仅提高补强效果, 还能明显提高硅橡胶的压缩应力—应变性能、应力松弛性能、压缩回弹性能。

表 2 $T-ZrO_2$ 对橡胶拉伸强度的影响

$W_{ZrO_2}/\%$	复合材料拉伸强度 /MPa	
	沿剪切方向	垂直于剪切方向
3	19. 21	19. 18
6	20. 12	20. 16
9	21. 20	21. 16
12	22. 13	22. 13

界面问题一直是复合材料中最被关注的问题之一。晶须与基体界面结合状态良好与否直接关系到复合材料整体性能。一般采用有机硅烷偶联剂或钛酸脂偶联剂预先对晶须进行处理, 或者直接将偶联剂加入到混料体系中, 改善界面状态, 使晶须与材料形成牢固的界面粘合。将钛酸钾晶须分散到 A90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% (W_b)时, 未表面处理的晶须使橡胶复合材料的撕裂强度从每毫米 84. 9N下降到 78N, 经 KH550偶联剂处理过的晶须使复合材料的撕裂强度升至每毫米 101. 2N。

用晶须增强复合材料时, 晶须的长径比对复合材料性能的影响至关重要, 因此在制备晶须增强复合材料时, 既要使晶须在基体中尽量均匀分布, 又要尽可能减少晶须的损伤, 才能制得性能优良的复合材料。因此如何使晶须少受损伤或免受损伤是一个非常重要的问题。有研究表明, 在用双螺杆挤出造粒时, 晶须进料位置由喂料口改为第一排气口, 可明显减少晶须的损伤, 螺杆组合方式、料筒温度及螺杆转速对晶须的损伤也有不同

程度的影响。

2. 2 耐磨及防滑材料

有研究表明, 高分子材料即使在很低的滑动速度下, 摩擦过程中材料表面的温度也超过了 100℃。在这样高的温度和表面摩擦张力、加载压力作用下, 裂纹一旦产生就会立即扩展, 当裂纹与裂纹相遇时, 就产生了表面剥离和脱落, 形成磨屑。与大多数高分子材料相比, ZrO_2 具有很好的耐热和导热性能, 在橡胶中加入 ZrO_2 可较好地分散因摩擦、磨损而产生的热量, 使胶料在磨损过程中表面温度不至于上升得太高, 降低胶料的磨耗量, 同时提高强度。日本专利报道, 将 ZrO_2 加入自行车刹车片材料中, 其雨天刹车距离由常规的 9. 6m缩短为 3. 2m。

表 3 ZrO_2 与天然橡胶复合材料的耐磨性能

$W_{ZrO_2}/\%$	磨耗量 /mg	磨耗系数比值
0	21. 5	1. 00
5	16. 6	1. 21
10	10. 5	1. 32
15	7. 4	1. 38
20	4. 2	1. 47

表 4 胎面胶 / ZrO_2 复合材料耐磨性能

$W_{ZrO_2}/\%$	磨耗值	
	纯胶	胎面胶
0	0. 1123	0. 1579
3	0. 0718	0. 1163
6	0. 0635	0. 1029
9	0. 0529	0. 1002

有研究表明, 在轿车子午线轮胎胎面胶中加入 3份左右 ZrO_2 可使硫化胶的磨耗量减小约 23%, 将 145 SR12LT规格的样胎于 100%负荷下运行 110h后, 胎面尚完好。

实验表明, 随着 ZrO_2 用量的增大, 硫化胶的阿克隆磨耗量减小; 当 ZrO_2 用量为 3份左右时, 磨耗量减小约 23%; 继续增大 ZrO_2 用量, 磨耗量反而增大。这是因为 ZrO_2 的用量过大, 分散较困难, 使剪切力增大, 断裂增多, 胶料的综合性能发挥不充分。

通过对 ZrO_2 /NR-SBR-BR复合材料的耐磨性能的研究发现, 经偶联剂表面处理的 ZrO_2 对提高橡胶材料的耐磨性能有良好的效果。在轮胎胎面胶中加入 3份标准配方的 ZrO_2 对轮胎进行改性, 不仅可以改善橡胶和轮胎的耐磨性能, 而且

可以提高轮胎的高速安全性和耐久性。有研究者在此基础上,对复合材料受磨表面和截面的微观形貌进行了研究,发现 NR-SBR-BR三元复合橡胶及其含 ZnOw的复合材料表面磨痕具有典型的分形特征,复合材料中 ZnOw含量增加,其分形维数值呈下降趋势,表明其磨损表面的粗糙度随 ZnOw含量增加而下降。由此他们提出可以用橡胶材料表面分形维数值的大小来判断磨损程度。

2.3 抗静电材料

高分子材料因其独特的绝缘性,给材料的使用带来了负面效应,即静电问题。橡胶类材料长时间受磨后表面会产生静电现象,大量积聚的静电荷使空气中的氧变成反应活性更高的臭氧,加速受磨表面材料的氧化破坏。ZnOw本身是 N型半导体,且具有四脚状三维结构,因此将其分散在基体中时邻接各针状部位相互搭接形成导电通路,从而高效地赋予材料抗静电性能。添加 ZnOw的橡胶复合材料借助 ZnOw的立体网络等导电方式可以及时分散摩擦过程中产生的静电荷,避免或减少臭氧的产生及其对材料的破坏作用。如添加 15% ZnOw的丁腈橡胶,其表面电阻和体积电阻分别比添加 50%明胶体系的表面电阻、体积电阻小一个数量级左右,完全可满足抗静电橡胶的指标要求。采用 ZnO作为抗静电添加剂,具有添加量少、效果稳定持久、各向同性和颜色可调的优点,在抗静电高分子复合材料领域中具有诱人的应用前景。

国外在利用 ZnOw制作高分子导电材料方面,存在的问题主要是 ZnOw在基体中分散不均,不利于导电网络的形成,而且对相关的工艺参数也研究得不细。国内有研究者以四针状氧化锌晶须为填料,以聚乙烯醇和聚甲基丙烯酸甲酯为基体,以水和甲苯为溶剂,进而制得了分散更加均匀、导电性能更好、表面更加平滑的导电膜。该复合材料的体积电阻率由树脂本身的 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 降到了 $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 适合作为抗静电材料。此外,对影响产品性能的重要工艺参数也进行了必要的测试和分析。

有研究者利用自制的 ZnOw制备了橡胶基抗静电复合材料,发现当 ZnOw的填充量为 20%时,复合材料表面电阻率达到 $1.7 \times 10^{10} \Omega$ 。他们还研究了 ZnOw的抗静电机理及聚氯乙烯/ZnOw抗静电复合材料的性能,当 ZnOw含量仅为 5%时,复合材料的表面电阻率就可达到 $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下,可以满足一般抗静电性的需要。

对 T-ZnOw增强环氧树脂复合材料的抗静电性研究表明,具有半导体性的 T-ZnOw在复合材料中,相互搭接形成导电通路,以价带传导方式传导电荷而起抗静电作用,加入体积分数为 5%的 T-ZnOw就可使其复合材料的体积电阻率下降 3 个数量级,而加入量达 30%时,已接近 T-ZnOw压实后的电阻率 ($10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)。

3 市场前景和发展趋势

日本松下电器产业株式会社最早掌握了 T-ZnOw的制备方法和装置,并实现了 T-ZnOw的广泛应用。西南交通大学首先发明 T-ZnOw的制备方法,使我国成为继日本后全球第二个可生产该晶须的国家。同时由中南大学的 T-ZnOw在国防、航天工业、电子、化工、交通等众多领域有着广泛的应用潜力和勿容置疑的市场前景。但我国在材料的复合工艺、提高材料的性能、降低材料的成本以及复合材料组分的品种、性能等领域的研究起步较晚,技术上与国外差距较大,有一些问题也亟需科技工作者们的关注。

1. 人们对 T-ZnOw生长机理的解释不统一,不能达成一致看法。探明 T-ZnOw的成核和生长机理,掌握控制晶须成长的工艺,是今后 T-ZnOw研究的重点。

2. 晶须的表面处理对其使用性能有非常重要的影响,从目前报导的文献来看,对于 T-ZnOw增强各种基体所适用的偶联剂的选用,基本上还处于逐个尝试、对比阶段,获得的数据不多。

3. 晶须的制备技术不完善,昂贵的价格限制了它的规模化应用;应当加强应用领域的扩大及生产成本的进一步降低。

欢 迎 加 入 中 国 橡 胶 市 场 信 息 网

<http://www.cmjnet.net.cn>