

文章编号:1674-2869(2019)04-0354-06

# 白泥在汽车密封条中的应用

周林波,汪艳\*,冯丽

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**使用硅烷偶联剂 Si69 对白泥进行表面改性,将改性白泥做为补强填料应用于汽车橡胶密封条中,并与白炭黑和碳酸钙等填料的补强效果进行了对比。研究了 Si69 的最佳质量分数及改性白泥对混炼胶硫化特性以及硫化试样的硬度、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、压缩永久变形和老化性能的影响。结果表明,用质量分数 2% 的 Si69 改性后的白泥对橡胶的补强效果最好,在等质量分别替代白炭黑和轻质碳酸钙使用时,硫化胶的各项性能均有所上升;在硫化胶性能保持不变的情况下可以增加改性白泥的填充量。

**关键词:**硅烷偶联剂 Si69;白泥;密封条;白炭黑;轻质碳酸钙

**中图分类号:**TQ325.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2019.04.010

## Application Research of White Clay in Automobile Sealing Strip

ZHOU Linbo, WANG Yan\*, FENG Li

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** White clay modified by coupling agent Si69 was used as the reinforced fillers for automobile rubber sealing strip. And its reinforcing properties were compared with those of the white clay modified with silica and calcium carbonate. The effects of white clay modified by different mass fractions of Si69 on vulcanization characteristics of mixed rubber and hardness, tensile strength, elongation at break, tearing strength, compression set and aging properties of vulcanized samples were investigated and the optimum mass fraction of coupling agent Si69 was decided. The results show that the white clay modified by coupling agent Si69 with mass fraction of 2% has the best reinforcing performances on the rubber. When Si69 respectively replace white carbon black or calcium carbonate with the same amount of addition, the performances of the vulcanized rubber improve. And the filling amount of white clay can be increased while the performance of the vulcanized rubber is not changed.

**Keywords:** coupling agent Si69; white clay; sealing strip; white carbon black; light calcium carbonate

白泥是燃煤电厂高铝粉煤灰提取氧化铝后的工业废弃物,其主要成分为非晶态  $\text{SiO}_2$  和少量未提取完的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>。李晓湘等<sup>[2]</sup>研究发现在白泥的微观结构中,球形颗粒占颗粒总数的 60% 以上(其中空心微珠占 38%~45%),再加上多孔玻璃体、磁珠、漂珠等结构,其总量达到 90% 以上。这些颗粒结构比表面积大,高温煅烧后,储藏了较高的能量,具有较高的表面活性,使其具备了做为填料的特性。但目前工业上一般将白泥用做水泥填料、

混合土等建材原料<sup>[3-5]</sup>,对其利用率十分有限。将白泥研制成补强填料,应用于橡胶生产中取代现有填料,既能降低产品成本,又能解决环境污染问题,提高白泥的综合利用率和价值。

白泥在酸法提铝工艺后,玻璃微珠结构被严重腐蚀,导致颗粒表面形貌不规整、结构疏松多孔,使其具备了相对密度小、易于磨细的特征,简单湿法球磨后即可制得超细化粉末,粉末粒径基本达到半补强级别<sup>[6]</sup>。但由于白泥颗粒表面含有

收稿日期:2018-12-06

作者简介:周林波,硕士研究生。E-mail:1264466312@qq.com

\*通讯作者:汪艳,博士,教授。E-mail:wangyan.wict@163.com

引文格式:周林波,汪艳,冯丽.白泥在汽车密封条中的应用[J].武汉工程大学学报,2019,41(4):354-359.

大量的硅羟基极性基团,表面呈亲水疏油性,导致其在胶料中浸润性差,不易分散<sup>[7]</sup>,大量填充不但起不到补强效果,而且会由于结团作用导致界面应力集中,使得机械性能下降。因此选用合适的改性剂对其进行化学改性,增加其在胶料中的分散性和相容性,能提高其补强效果。

改性剂中硅油、油酸钠、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等均在文献中有报道<sup>[8]</sup>。其中硅烷偶联剂效果最好,钛酸酯偶联剂次之<sup>[9]</sup>,改性剂加入的质量分数从1.5%~6%均有报道<sup>[10-12]</sup>。李彩霞等<sup>[13]</sup>用改性白泥替代白炭黑,在补强效果不变的情况下,白泥成本仅为白炭黑的40%左右。曹兰柱等<sup>[14]</sup>的研究表明将质量分数30%的炭黑替换为白泥能赋予硫化胶更好的力学性能。因此,本研究采用硅烷偶联剂Si69对白泥进行表面改性,使改性后的白泥能替代已有的补强填料应用到汽车密封条产品中,以此达到绿色生产,降低成本,废物回收的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

1.1.1 主要实验原料 三元乙丙橡胶(ethylene-propylene-diene monomer, EPDM)(4045 M,日本三井化学株式会社),白泥(龙华集团酸法提铝后的粉煤灰残渣),白炭黑(气相法,山东绿城化工有限公司),硅烷偶联剂Si69(东莞市绿伟塑胶制品有限公司),4,4'-二硫代二吗啉(4,4'-dithiodimorpholine, DTDM)和*N,N'*-四甲基二硫双硫羰胺(tetramethylthiuram disulfide, TMTD)(广州市力本橡胶原料贸易有限公司),2-巯基苯并噻唑(2-mercaptobenzothiazole, M)(青岛金兰化工有限公司),*N*-环己基-*N'*-苯基对苯二胺(*N*-cyclohexyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine, CPPD)(上海诸江化工有限公司,4010);其他药剂均为市售。

基础配方(以橡胶质量的质量分数计算):EPDM 4045 M, 100%;氧化锌, 5.0%;硬脂酸, 1.0%;防老剂CPPD 4010, 1.0%;聚乙二醇4000, 4.5%;炭黑N550, 120%;炭黑N774, 30%;石蜡油P300, 75%;轻质碳酸钙, 15%;白炭黑, 10%;硫化促进剂DTDM, 2.0%;硫化促进剂M, 1.0%;硫化促进剂TMTD, 1.1%;硫磺, 0.8%。

1.1.2 主要实验设备 KNM型快速研磨机(湘潭市仪器仪表有限公司),RZ/ZS标准振筛机(武汉洛克粉磨设备制造有限公司),X(S)K-Φ 160开放式炼胶机(江都市天源试验机械有限公司),无转子硫化仪(北京友深实验仪器厂),R-3202热压机(武

汉启恩科技发展有限公司),TY-4025冲片机(江都市天源试验机械有限公司),TYLX-A型硬度计(江都市天源试验机械有限公司),TCS-2000高铁拉力试验机(高铁检测仪器有限公司),真空干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)。

### 1.2 试验方法

1.2.1 白泥粉末制备 取适量白泥放入球磨罐中,加入适量的水和研磨陶瓷粒,球磨15 min,沉淀2 h后去掉上层清液,下层淤浆在70℃烘箱中烘干后取出敲碎,在自动振筛机上过筛20 min,取过48 μm孔径的过滤筛后的粉末装袋备用。

1.2.2 生胶混炼 按设定好的实验方案称量原料,按生胶→助剂→填料→硫化促进剂→硫磺的顺序依次在开炼机上开炼,混炼均匀后,打三角包薄通5次,下片停放8~12 h备用。

1.2.3 混炼胶硫化特性测定 用无转子硫化仪测定混炼胶在160℃温度下的硫化特性,记录焦烧时间 $t_{10}$ 、正硫化时间 $t_{90}$ 、最小转矩 $M_L$ 、最大转矩 $M_H$ 等实验数据。

1.2.4 硫化试样制备 设定热压机温度160℃,预热模具,温度恒定后,取适量的混炼胶铺入模具,在10 MPa压力下模压硫化。待冷却后在自动冲片机上用裁刀裁出标准拉伸和撕裂样条各10个,各取5个在恒温70℃的烘箱中老化后备用。

1.2.5 性能测试 硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 528—2009进行测试;硬度、撕裂强度、压缩永久变形分别按GB/T 531—2008、GB/T 529—2008、GB/T 1683—2018进行测试,老化性能按GB/T 3512—2001进行测试,老化条件为70℃老化70 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 未改性白泥对胶料性能的影响

2.1.1 硫化性能 配方1:基础配方;配方2:基础配方中的白炭黑替换为等质量的未改性白泥;配方3:基础配方中的轻质碳酸钙替换为等质量的未改性白泥。未改性的白泥对胶料硫化性能的影响见表1。

表1 未改性白泥对胶料硫化性能的影响

Tab. 1 Effect of unmodified white clay on vulcanization properties of rubber compounds

配方	$t_{10}$ / min	$t_{90}$ / min	$M_L$ / (N·m)	$M_H$ / (N·m)
1	3.17	7.58	0.35	1.68
2	2.39	6.17	0.29	1.55
3	2.38	7.02	0.38	1.72

由表 1 可知,相对于白炭黑和轻质碳酸钙,未改性的白泥可以缩短胶料的焦烧时间 $t_{10}$ 和正硫化时间 $t_{90}$ ,加快硫化速度,提高生产效率。白泥在替代白炭黑使用时,胶料最小转矩 $M_L$ 和最大转矩 $M_H$

均有所减小,这有利于早期充模过程,能有效改善制品的外观质量。

2.1.2 力学性能 未改性白泥对胶料力学性能的影响见表 2。

表 2 未改性白泥对胶料力学性能的影响  
Tab. 2 Effect of unmodified white clay on mechanical properties of rubber compounds

配方	邵氏硬度 / HA		拉伸强度 / MPa		断裂伸长率 / %		撕裂强度 / (kN/m)		压缩永久变形 / %
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	
1	75	78	7.20	7.85	350	265	26.35	22.57	45.26
2	75	80	6.74	7.61	325	246	25.17	20.61	41.51
3	77	82	7.22	8.27	366	292	25.32	24.55	45.63

由表 2 可知,未改性的白泥取代白炭黑使用时,老化前,胶料的硬度不变,但拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率、压缩永久变形下降明显;未改性白泥替代轻质碳酸钙使用时,胶料的硬度增大,拉伸强度和压缩永久变形基本不变,断裂伸长率提升了 4.3%,撕裂强度下降了 3.9%,这说明白泥在未改性时的补强效果劣于白炭黑,和轻质碳酸钙相当。老化后,使用未改性白泥补强的胶料,其拉伸强度相对未老化前上升幅度最大,而断裂伸长率则下降幅度最大,这说明未改性白泥补强胶料的耐老化性能不如使用白炭黑和轻质碳酸钙的胶料。

2.2 不同质量分数硅烷偶联剂 Si69 改性后的白泥对胶料性能的影响

配方:使用不同质量分数的硅烷偶联剂 Si69 对白泥进行改性,并将基础配方中的白炭黑替换为等质量的改性白泥。

2.2.1 硫化性能 改性白泥对胶料硫化性能的影响见表 3。

附在白泥表面,减弱白泥表面基团对硫化的促进作用,降低硫化促进剂和硫黄之间的有效碰撞<sup>[15]</sup>。最小转矩 $M_L$ 随白泥中 Si69 质量分数的增加小幅下降,这是由于 Si69 和白泥表面羟基反应,改善了白泥颗粒的结团行为,提高了白泥的分散程度。最大转矩 $M_H$ 随着白泥中 Si69 质量分数的增加先增大后减小,这可能是因为 Si69 和橡胶大分子链间发生了架桥反应,增加了偶联点的数量,使胶料交联密度增大, $M_H$ 相应升高,但随 Si69 质量分数的增加,过量的 Si69 与填料表面的活性基团以分子间的范德华力相互结合,减少了填料表面的活性点数量,进而导致胶料交联程度降低, $M_H$ 降低。

2.2.2 力学性能 改性白泥对胶料邵氏硬度的影响见表 4。

表 4 不同质量分数的 Si69 改性白泥对胶料邵氏硬度的影响

Si69 质量分数 / %	邵氏硬度 / HA		硬度变化值 / HA
	老化前	老化后	
0	75	80	+5
1	76	80	+4
2	74	78	+4
3	74	79	+5
4	73	79	+6
5	72	78	+6

表 3 不同质量分数的 Si69 改性后的白泥对胶料硫化性能的影响

Tab. 3 Effects of modified white clay with different mass fractions of Si69 on vulcanization of rubber compounds				
Si69 质量分数 / %	$t_{10}$ / min	$t_{90}$ / min	$M_L$ / (N·m)	$M_H$ / (N·m)
0	2.39	6.13	0.29	1.55
1	2.31	6.12	0.31	1.55
2	2.26	6.15	0.31	1.58
3	2.27	6.24	0.31	1.50
4	2.31	6.38	0.32	1.46
5	2.37	6.57	0.31	1.28

由表 3 可知,随着白泥中 Si69 质量分数的增加,胶料的焦烧时间 $t_{10}$ 和正硫化时间 $t_{90}$ 先减小后增大,这可能是由于 Si69 本身含有 4 个 S 原子,少量加入时具有促硫化的效果,但 Si69 过量后会吸

由表 4 可以看出,随着白泥中 Si69 质量分数的增加,硫化胶硬度小幅上升后开始下降,并在 1% 处取得极大值,这是由于改性白泥的加入提高了胶料的交联程度,导致硬度上升;但当白泥中 Si69 的质量分数超过 2% 后,过量的改性剂反而会引起白泥表面活性基团减少,导致胶料交联程度的降低,硬度也随之降低。胶料老化后,硬度的变化值先减小后增大,在白泥中 Si69 质量分数为 2% 时取

得最小值,这说明质量分数2%Si69改性的白泥能赋予胶料最好的耐老化性能。

不同质量分数的Si69改性白泥对胶料力学性能的影响见图1。

由图1可知,随着白泥中Si69质量分数的增加,胶料的拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,在质量分数为2%时取得极大值,断裂伸长率则是先减小后增大,在质量分数为1%时取得极小值。这可能是因为少量的Si69提高了白泥在橡胶中分散程度,使白泥与橡胶分子间的作用力加强,胶料交联程度提高,进而提升了白泥的补强效果,但过高的交联程度导致大分子链段间的相对滑移变形更加困难<sup>[16]</sup>,断裂伸长率因此减小。继续增加白泥中Si69的含量,过量的Si69与白泥表面已活化的活性基团以分子间的范德华力相结合,减少了白泥表面活性基团的数量,使之与橡胶分子间的作用力减弱,胶料交联程度降低,使得白泥的补强性能下降,但拥有较低交联程度的胶料,其分子链段相对滑移更加容易,因此其断裂伸长率反而提高。胶料的压缩永久变形先减小后增大,在白泥中Si69的质量分数为2%时取得极小值。分析原因可能是此时的胶料交联程度最高,内部交联网络完善,因此其二次硫化程度低,具有较好的耐压缩性能。

随着白泥中Si69质量分数的增加,胶料老化后,拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度的变化率先减小后增大,并在Si69的质量分数为2%时取得极小值,表明质量分数2%的Si69改性后的白泥能赋予胶料最好的耐老化性能。分析原因可能是适量的Si69有助于白泥的分散,并促进胶料内形成更加完善的交联网络,降低其二次硫化的程度,但当Si69的质量分数超过2%后,白泥表面活性基团被过量Si69占据,胶料内部交联网络反而不能完善成型,二次硫化更加严重,进而导致其耐老化性能下降。

2.3 改性白泥的用量对橡胶密封条性能的影响

配方:使用2%质量分数的硅烷偶联剂Si69对白泥进行改性,并将基础配方中的轻质碳酸钙替换为改性后的白泥。改性白泥的用量以相对于EPDM橡胶的质量分数表示。

2.3.1 硫化性能 改性白泥的用量对胶料硫化性能的影响见表5。

表5 改性白泥用量对胶料硫化性能的影响					
Tab. 5 Effect of modified white clay addition amount on vulcanization of rubber compounds					
改性白泥用量 / %	$t_{10}$ / min	$t_{90}$ / min	$M_L$ / (N·m)	$M_H$ / (N·m)	
15	2.39	7.08	0.38	1.78	
20	2.35	7.07	0.38	1.97	
25	2.34	7.07	0.40	1.98	
30	2.32	7.06	0.41	2.00	

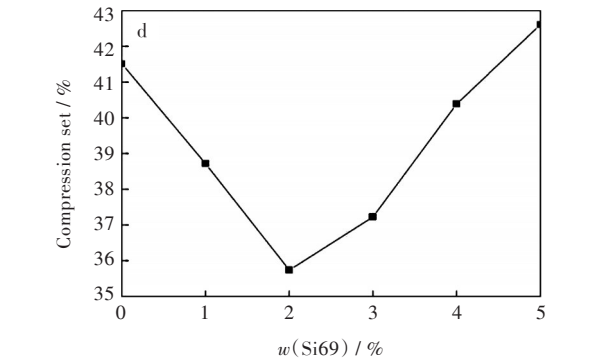


图1 不同质量分数Si69改性的白泥对胶料力学性能的影响:(a)拉伸强度,(b)撕裂强度,(c)断裂伸长率,(d)压缩永久变形

Fig. 1 Effects of modified white clay with different mass fractions of Si69 on mechanical properties of rubber compounds:(a)tensile strength,(b)tear strength,(c)elongation at break,(d)compression set



由表 5 可知,改性白泥的用量对胶料的焦烧时间  $t_{10}$ 、正硫化时间  $t_{90}$  基本无影响,但最小转矩  $M_L$  和最大转矩  $M_H$  随改性白泥用量的增加而上升,分析原因可能是过量的改性白泥在橡胶中分散不均,而白泥的硬度大于橡胶,导致胶料变硬,转矩上升。

2.3.2 力学性能 改性白泥的用量对胶料邵氏硬度的影响见表 6。

由表 6 可知,随着改性白泥用量的增加,胶料的硬度持续升高,这是由于白泥硬度大于橡胶,大量填充使得胶料硬度上升。胶料老化后的硬度变化值减小,这可能是由于改性剂 Si69 在胶料内的相对量增多,对胶料内的炭黑、白炭黑等填料也起到了一定的活化作用,促进了胶料内交联网络的完善,使其耐老化性能得到提升。

表 6 改性白泥用量对胶料邵氏硬度的影响			
Tab. 6 Effect of modified white clay addition amount on Shore hardness of rubber compounds			
改性白泥用量 / %	邵氏硬度 / HA		硬度变化值 / HA
	老化前	老化后	
15	77	81	+4
20	78	81	+3
25	79	82	+3
30	81	83	+2

改性白泥的用量对胶料力学性能的影响见图 2。

由图 2 可知,改性白泥等质量替代轻质碳酸钙时,胶料的拉伸强度提升 15.7%,断裂伸长率提升了 7.3%,撕裂强度提了升 7.0%,压缩永久变形降

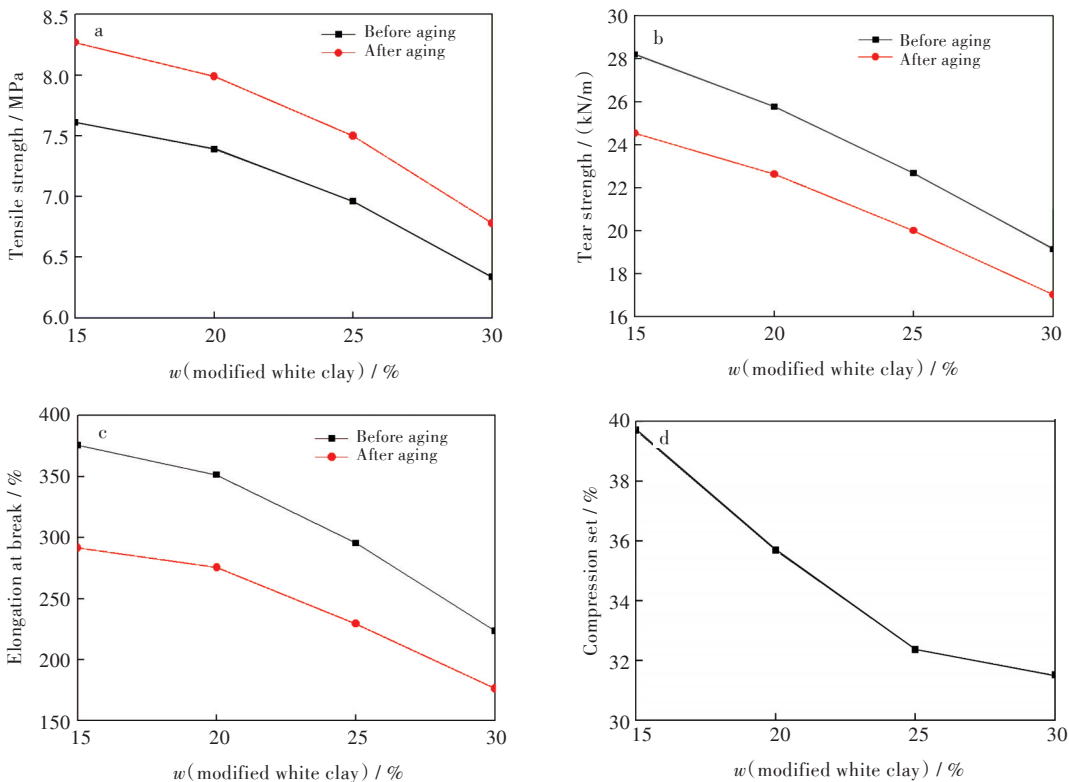


图 2 改性白泥的质量分数对胶料力学性能的影响:(a)拉伸强度,(b)撕裂强度,(c)断裂伸长率,(d)压缩永久变形

Fig. 2 Effects of mass fraction of modified white clay addition on mechanical properties of rubber compounds: (a)tensile strength,(b)tear strength,(c)elongation at break,(d)compression set

低了 12.3%,说明改性白泥的补强效果优于轻质碳酸钙,当其用量增加至橡胶质量的 20% 时,胶料的力学性能仍略优于轻质碳酸钙。

随着改性白泥用量的增加,硫化胶老化后的各项力学性能的变化率均变小,这可能是 Si69 的相对含量增加,对炭黑、白炭黑等填料起到一定的表面修饰活化作用,使胶料的耐老化性能得到提升。

3 结 语

- 1) 未经表面处理的白泥的补强效果与轻质碳酸钙相当。替代等质量的轻质碳酸钙使用时,胶料的拉伸强度和压缩永久变形基本不变,撕裂强度下降,断裂伸长率提升。
- 2) 使用硅烷偶联剂 Si69 对白泥进行改性的最佳用量为质量分数 2%。改性后的白泥替代等质

量的白炭黑使用时,胶料的拉伸强度基本不变,撕裂强度增加,断裂伸长率降低,耐压缩性能提高。

3)改性白泥替代等质量的轻质碳酸钙使用时,胶料的拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率均有所提高,耐压缩性能和耐老化性能大幅提升。在保持胶料性能不变的情况下,改性白泥的用量可增加至橡胶质量的20%。

参考文献

[1] 池君洲. 改性粉煤灰提铝残渣填充橡胶复合材料的性能研究[J]. 露天采矿技术, 2017, 32(5): 5-6.

[2] 李晓湘, 李国斌, 刘小春, 等. 改性粉煤灰补强橡胶的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 1998(2): 51-53.

[3] YILMAZ A, DEGIRMENCI N. Possibility of using waste tire rubber and fly ash with Portland cement as construction materials [J]. Waste Management, 2009, 29(5): 1541-1546.

[4] 左奇丽, 黄伦鹏. 粉煤灰再生混凝土力学特性研究[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2018, 49(6): 1051-1054.

[5] 夏利江, 刘启一, 叶东, 等. 相变粉煤灰多孔砖墙体热工性能数值研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2018(6): 91-93.

[6] 赵鸣, 曲剑午. 改性粉煤灰对橡胶补强作用的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 1999(4): 42-45.

[7] SOMBATSOMPOP N, THONGSANG S, MARKPIN T,

et al. Fly ash particles and precipitated silica as fillers in rubbers.I. Untreated fillers in natural rubber and styrene-butadiene rubber compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(5): 2119-2130.

[8] 李彩霞, 刘健, 任瑞晨. 粉煤灰改性及作橡胶补强填料机理研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(5): 48-49, 57.

[9] 陈世容, 瞿晚星, 徐卡秋. 硅烷偶联剂的应用进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(5): 28-31.

[10] 武卫莉, 王晶. 硅烷偶联剂 KH-550 和 Si-69 增容粉煤灰/废胶粉复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(2): 133-136.

[11] 付喜, 张鸿波. 粉煤灰作橡胶填料的影响因素[J]. 洁净煤技术, 2003, 9(3): 31-33, 45.

[12] 姜其斌, 贾德民, 宁凯军, 等. 炭黑和白炭黑与偶联剂 Si69 的相互作用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(6): 362-364.

[13] 李彩霞, 程强, 张乾伟, 等. 粉煤灰用作橡胶补强助剂的研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(12): 2642-2645.

[14] 曹兰柱, 乔铁虎. 粉煤灰作补强填料的研究[J]. 露天采矿技术, 2007(3): 69-71.

[15] 赵青松. 偶联剂 Si69 原位改性对 SBR/白炭黑复合材料填料网络的影响[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(10): 19-22.

[16] 钱运华, 金叶玲. 改性粉煤灰填充橡胶的研究[J]. 矿产综合利用, 2004(6): 44-47.

本文编辑: 苗 变



(上接第 353 页)

active dilution self-propagating high temperature synthesis method [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2015, 30(4): 729-734.

[16] ZHANG L P, GU Y L, WANG W M, et al. A fast-pyrolysis self-propagating high temperature synthesis route to single phase of boron carbide B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> ultrafine powders [J]. Journal of the Japan Ceramic Society, 2011, 119(8): 631-634.

[17] 武汉工程大学. 一种无机合成亚微米级 CaB<sub>6</sub> 多晶粉的方法: 200910061363.5 [P]. 2009-10-07.

[18] 李月星, 范明聪, 王吉林, 等. 反应稀释自蔓延法制备碳化硼超细粉[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 186-189.

[19] WANG J L, PENG D J, LONG F, et al. Glass fabrics self-cracking catalytic growth of boron nitride nanotubes [J]. Solid State Sciences, 2017, 64: 23-28.

[20] WANG J L, LI Z L, GU Y L, et al. Synthesis of boron

nitride nanotubes using glass fabrics as catalyst growth framework [J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1891-1896.

[21] WANG J L, ZHANG L P, ZHAO G W, et al. Selective synthesis of boron nitride nanotubes by self-propagation high-temperature synthesis and annealing process [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(9): 2478-2484.

[22] CHEN L Y, GU Y L, SHI L, et al. A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres [J]. Solid State Communications, 2004, 130(8): 537-540.

[23] LEE C H, XIE M, KAYASTHA V, et al. Patterned growth of boron nitride nanotubes by catalytic chemical vapor deposition [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(5): 1782-1787.

[24] ARENAL R, FERRARI A C, REICH S, et al. Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes [J]. Nano Letters, 2006, 6(8): 1812-1816.

本文编辑: 苗 变