

中空玻璃微球性质及其应用

杜娟, 华磊, 段辉平

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191

摘要 作为一种内部中空的特殊球形材料,与传统材料相比,中空玻璃微球具有独特和优异的物理化学性质,近年来受到广泛关注和研究。本文首先介绍了中空玻璃微球的概况和性质,并在此基础上全面综述了中空玻璃微球在树脂基复合材料、储氢材料、电池材料、药物载体、隔热材料、反光材料、浮力材料、炸药、水泥制品中的应用。中空玻璃微球具有低密度、高流动性、高强度等特殊的物理化学性质,可以从不同的角度改善树脂性能,从而极大地扩展了树脂基复合材料的设计和应用领域;中空玻璃微球中空的内部结构和可设计的球壁结构,提供了丰富的反应空间,为其在储氢材料、电池材料等新能源材料和药物载体方面的应用打下基础。另外,基于中空玻璃微球隔热性能好、耐高温、抗老化、密度低、折射率高、敏化性能好等优点,其在隔热材料、反光材料、浮力材料、炸药、水泥制品等领域也得到广泛应用。最后结合目前的研究现状对中空玻璃微球的未来发展和潜在应用进行了展望,并提出了可能的发展方向。

关键词 中空玻璃微球;复合材料;新能源材料

中图分类号 TB321

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.15.013

Properties and Applications of Hollow Glass Microspheres

DU Juan, HUA Lei, DUAN Huiping

Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Abstract As a kind of special internal hollow spherical materials, the Hollow Glass Microspheres (HGM) have unique and excellent physical and chemical properties as compared with the traditional materials. In recent years, the HGMs have attracted widespread attentions. In this paper, the physical and chemical properties of hollow glass microspheres are discussed, and on this basis the applications of hollow glass microspheres as fillers in resin matrix composite materials, hydrogen storage materials, battery materials, drug carriers, insulation materials, reflective materials, buoyant materials, explosives and cement products are overviewed. With special physical and chemical properties, such as low-density, high mobility and high strength, the hollow glass microspheres can improve the performance of the resin from various perspectives, which greatly extends the design and application fields of the resin-based composite materials; the hollow internal structure and the designable wall structure of hollow glass microspheres provide a wealth of reaction space, are the foundation for the applications in new energy materials and drug carriers; in addition, based on the excellent thermal performance, the high temperature resistant and anti-aging properties, the low-density, the high refractive index and the sensitized performance, the hollow glass microspheres are also widely used in the insulation materials, the reflective materials, the buoyant materials, the explosives, the cement products and other fields. Finally, the future development and the potential applications of hollow glass microspheres are commented.

Keywords hollow glass microspheres; composite materials; new energy-materials

0 引言

中空玻璃微球(Hollow Glass Microspheres, HGM)作为一种中空的球形轻质芯材,具有许多优点,无毒、自润滑、分散性和流动性好、耐高压、导热系数小、保温、电绝缘、隔音、耐火、稳定性好,在航空、航天、机械、物理、化学、电绝缘及军事

国防等领域都有着非常重要的应用^[1]。自从 McLaughlin 于 1954 年首次提出中空玻璃微球的制备技术以来,中空玻璃微球的制备技术得到快速发展,并已实现工业化和产业化生产^[2-4]。随着中空玻璃微球制备技术的不断成熟和发展,其应用领域和范围也在不断扩展,从简单的填料^[5,6]逐步扩展到作为功能性材

收稿日期:2013-02-04;修回日期:2013-03-27

作者简介:杜娟,助理工程师,研究方向为材料物理化学,电子信箱:dujuan@buaa.edu.cn

料使用,如新能源材料中的储氢材料^[7-9]和电池材料^[10-12]、药物载体^[13,14]等。中空玻璃微球具有特殊的中空结构和可设计性的孔壁结构,造就了极大的比表面积,因此可为制备不同的功能化材料提供丰富的反应空间和创造性,可以预见中空玻璃微球在功能化复合材料中的应用将不断扩展,并创造出更具优异性能的复合材料。本文对中空玻璃微球在相关领域的应用进行综述,以期中空玻璃微球的新应用提供借鉴。

1 中空玻璃微球概述

中空玻璃微球的首次应用出现在美国标准石油公司进行石油存放时,用于防止高挥发性产品的挥发,由于其密度

小于石油,中空玻璃微球便在石油表面形成了一层连续的、起保护作用的绝缘层,进而防止了石油产品的挥发。

之后,Veatch 等^[2,3]便开始了中空玻璃微球生产工艺的研究,申请了美国专利,为中空玻璃微球在工业中的大量应用做出了开创性的贡献。随着工业技术的不断发展,生产中空玻璃微球的公司越来越多,中空玻璃微球的规格也各有不同,如表 1 所示。目前,世界上最大的中空玻璃微球公司是美国的 3M 公司,生产的型号很多,已经成功地应用在航空、航天、石油化工、深海勘探等重要的工业领域。2007 年日本旭硝子公司(Tokai Kogyo Co.)收购欧洲著名平板玻璃公司比利时的 Glaverbel,一跃成为世界级玻璃企业。

表 1 不同公司生产的中空玻璃微球主要组成成分

Table 1 Main components of hollow glass microspheres from different companies

公司名称	主要组成成分/%								数据来源
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO	P ₂ O ₅	F	S	
3M 公司 (美国)	60~90	1~30	2~20	0~25	—	0~10	0~5	0.005~0.5	美国专利 4391646
	70~80	2~6	3~8	8~15	—	—	—	0.2~1.5	欧洲专利 0276921
	72.3	—	14.2Na ₂ O+0.2K ₂ O	8.8CaO+3.3MgO	—	1.2Al ₂ O ₃	—	—	美国专利 3365315
Glaverbel (比利时)	68	5.9	13.85	6.8	0.95	2.5	—	0.77	美国专利 4778502
	55~80	5~15	11~16	0.1~3	1~5	3~8Al ₂ O ₃	0~5	0.3~0.8	法国专利 2671072
	72	7	18.8	—	—	1.0Al ₂ O ₃	—	1.2	美国专利 4904293
板硝子 (日本)	68.0	6.0	13.5	8.5	1.5	0.059Fe ₂ O ₃	0.8	0.94	文献[4]
	68.4	10.3	19.4	—	0.94	—	—	0.82	英国专利 2121782 A
旭硝子 (日本)	60~80	6~15	2~12.50 0~3(K ₂ O+Li ₂ O)	5~15 0~3MgO	0~3	0~3 0~3Al ₂ O ₃	—	0.05~1	美国专利 5064784

2 中空玻璃微球性质

中空玻璃微球是一种具有流动性的白色球状粉末,其直径在 10~250μm,单个球体的壁厚大约在 0.5~2.0μm,如图 1 所示。图 1(a)为相机拍摄的 HGM 表现形貌,图 1(b)为光学显微镜下放大 100 倍的 HGM,图 1(c)为扫描电子显微镜观察到的 HGM 形貌,样品均为美国 3M 公司 K1 型中空玻璃微球。图 1(b)中的 HGM 在光学显微镜下表面出现了色彩,这是因为 HGM 的薄壁发生了薄膜干涉,充分说明了 HGM 为中空薄壁结构。在大多数情况下,HGM 的轻质特性非常重要,因其品牌和型号不同,表观密度为 80~700kg/m³ 和 70~400kg/m³,HGM 的含水量一般不超过 0.5%,每升可吸油 30~36g。

Matsunaga 等^[15]系统地测定了中空玻璃微球的物理参数。HGM 直径在 20~250μm 时,其松装密度平均为 0.7g/cm³;当其平均直径从 60μm 增加至 200μm 时,体积分数从 28.4%降低至 16.0%;他们还应用 Hashin-Shtrikamn 方程计算了 HGM 的杨氏模量,最大值为 16~17GPa,最小值为 13GPa。

Weinstein 等^[16]利用自然光源和单色光源薄膜干涉法简单快速地测定了 HGM 壁厚,精确度可达 0.05μm,并且该方法

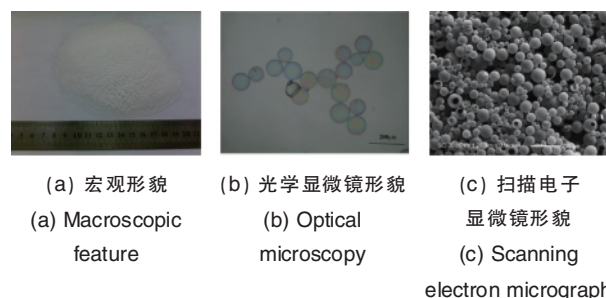


图 1 3M 公司 K1 型中空玻璃微球形貌

Fig. 1 Morphology of K1 HGM from 3M Company

还可用于评价微球空腔充气的效果。

中空玻璃微球的力学性能通过破坏一部分(如 10%)微球的等静压表征,或者由大部分微球被破坏的等静压评估,其优良的力学性能使之在很多领域有重要应用。HGM 优异的机械强度对于聚合物材料在压铸、挤出或者其他工艺成型时尤为重要。美国 3M 公司生产的不同系列中空玻璃微球的抗压强度如图 2 所示。

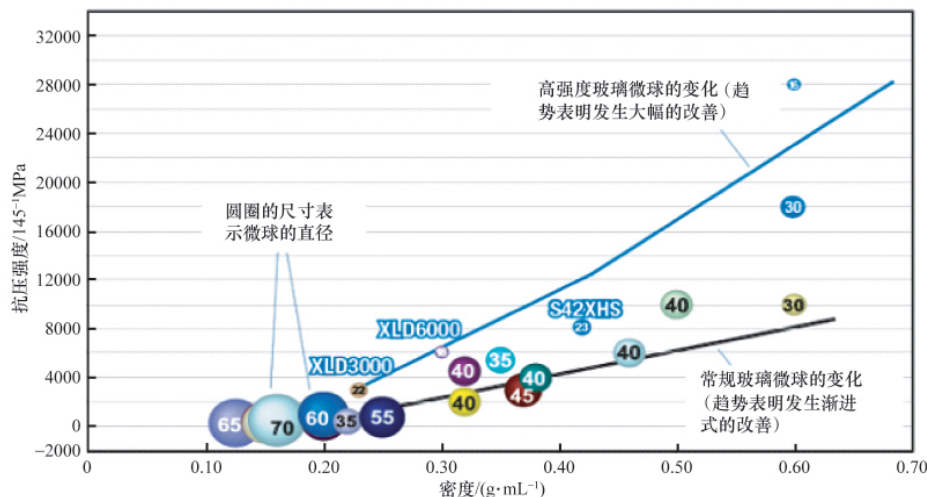


图2 3M公司不同系列中空玻璃微球的抗压强度
Fig. 2 Compressive strength of a series of HGM from 3M Company

HGM是一种良好的回归反射材料,也就是当光线照射到HGM时,HGM可通过自身的作用使得大部分光线按原入射方向返回,原理如图3所示。图中 op 为入射光方向, c 为入射角, b 为反射角。当光线沿 op 方向射向HGM时,会在HGM表面按 b 角发生折射,当HGM折射率 n 为1.9~2.1时,折射光线刚好可以射向HGM内腔凹面镜的焦点 p ,焦点 p 可将大部分折射光线按原光路反射回去,进而在HGM表面发生折射,使得光线按 op 方向返回,即发生了回归反射。

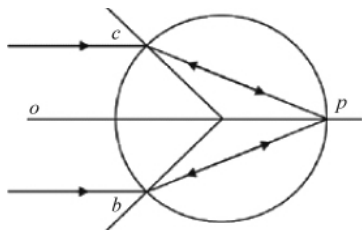


图3 中空玻璃微球回归反射原理
Fig. 3 Schematic diagram of retro-reflection of HGM

HGM的化学性质在很大程度上由HGM表面的化学组分所决定,其表面的pH值一般为8~9,碱度不超过0.4~0.5meq/g(毫克当量数)。

3 中空玻璃微球应用

中空玻璃微球的应用领域十分广泛,如可作为隔绝层防止在开放环境下有毒和高挥发性液体的挥发(如石油或石油制品),作为填充物可制备具备特殊性质的树脂基复合材料、新能源材料、药物载体、工业爆破材料、隔声隔热材料、涂层和沥青的填充颜料、研磨材料等^[1]。下面分别介绍中空玻璃微球在各个领域的具体应用。

3.1 在树脂基复合材料中的应用

1982年,Sands等^[5]提出了用轻质、廉价的中空玻璃微球作为填充剂,填充到高分子复合材料中。他们比较了不同HGM含量高分子聚合物的抗压强度、剪切强度和挤出成型的压力,还比较了中空玻璃微球与玻璃纤维等不同增强体的增强性能,并前瞻性地提出了中空玻璃微球与基体间结合性能是提高该复合材料性能的关键因素。

中空玻璃微球树脂复合材料通常称为合成泡沫,这种复合材料的主要特点是密度低,是一种机械性能广,集减振、绝缘、低导热、防火于一体的多功能合成材料^[6]。作为一种填料的独到之处在于HGM为轻质球形且表面光滑,像轴承一样互相之间能够滚动,具有很好的自由流动性。而中空玻璃微球具有一些不寻常的特性,从不同的角度自然地改善了树脂的性能,也极大地扩展了树脂基复合材料(聚酯、环氧、苯酚等)的设计领域和应用领域,在美国已成为比较成熟的工程材料,在英国也得到了较为广泛的应用。

在塑料工业中,中空玻璃微球是近年来发展的一种无机粉末填料,填充能力较高,用其填充的塑料具有优异的流变加工性能、收缩均匀、抗冲击能力增加等优点,而塑料耐热性的提高,是中空玻璃微球在塑料工业当中应用的重中之重^[17]。如超高分子量聚乙烯(UHMWPE)复合材料耐热性的提高对扩大其应用领域有着重要的现实意义。超高分子量聚乙烯-中空玻璃微球复合材料适用于矿山、电力、冶金、化工等部门颗粒物料输送管线的材料,同时还用此复合材料试制成疏水、隔热、保温、防水、防火的复合硅酸盐材料。在基体中添加增溶剂,可大大提高中空玻璃微球与基体之间的结合作用,美国爱达荷大学的Patankar等^[18,19]对中空玻璃微球改性高密度聚乙烯(HDPE)进行了研究。研究发现中空玻璃微球的加入不但可以降低HDPE的密度,还提高HDPE的耐热性。但

是 HDPE 中 HGM 的界面并不连续, HGM 与基体的结合并不理想, 如图 4(a) 所示^[8], 在加入 1% (质量分数) 的增溶剂聚乙烯-接枝-马来酐 (PE-g-MAH) 后, 其在 HGM 界面与 HDPE 中间起到非常好的桥接作用, 如图 4(b)、(c) 所示, 极大地增强了高密度聚乙烯的抗压强度等力学性能。

加有中空玻璃微球的尼龙-6 的拉伸强度、冲击强度、硬度等力学性能得到提高, 并可防止由光和热引起的材料老化。Nijenhuis 等^[20]研究发现, 在尼龙-6 中加入中空玻璃微球不但可降低尼龙-6 的密度, 还可提高尼龙-6 的刚度, 且尼龙-6 的剪切模量与中空玻璃微球的壁厚之间存在线性增加的关系。

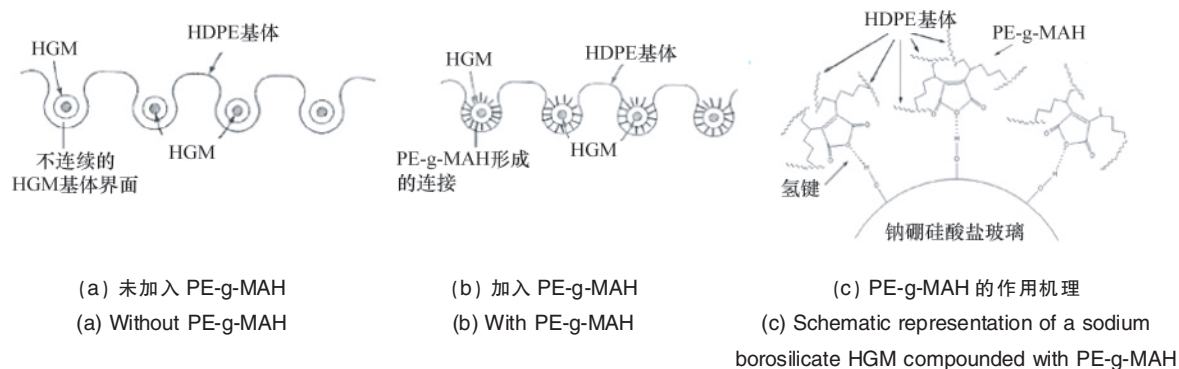


图 4 PE-g-MAH 在 HGM 表面对 HDPE 的交接原理示意

Fig. 4 Schematic diagram of the connection by the use of PE-g-MAH between HGM and HDPE matrix

在环氧树脂中加入中空玻璃微球, 可以提高环氧树脂的弹性模量。Palumbo 等^[21]应用一种结构可观测的改进模型, 解释了中空玻璃微球和环氧树脂的不同混合比对复合材料弹性模量的影响。在假定填充物和基体之间没有界面连接的情况下, 基体内填充的力学性能可调控的夹心物, 是提高复合材料力学性能的关键因素, 其弹性模量最大可提高到 51.5%^[22]。Park 等^[23]对中空玻璃微球改性双酚 A 二缩水甘油醚型丙烯酸树脂的物理性质进行了研究, 改性后的复合材料相比改性前热膨胀系数降低, 介电常数随外加电场的频率和填充物含量的增加而增加。此外, 改性后复合材料的玻璃化转变温度和力学性能较改性前有了显著的提高。在中空玻璃微球/环氧树脂中加入 0.9% 短碳纤维增强, 还可大大提高复合材料的断裂韧性和弯曲强度^[24], 扩展了环氧树脂基复合材料作为结构部件的应用领域。

用硅烷偶联剂对中空玻璃微球进行表面偶联处理后, 增强微球与基体之间的交互作用, 可改善中空玻璃微球与基体之间的结合性能, 提高高分子复合材料的力学性能^[25]。在超高分子量聚乙烯中添加少量经有机长链偶联剂表面处理的超细玻璃微球, 材料的耐热性能有显著提高, 拉伸强度增强, 硬度较好。

在橡胶材料中加入中空玻璃微球, 可提高材料的马丁耐热温度。此外, 中空玻璃微球橡胶是一种良好的高压、宽频带吸声材料^[26], 用它构成的靶体有许多实用优点, 易于制成零浮力靶体, 因而适合制作拖曳靶; 良好的柔软性可使靶体易于卷叠和展开等。

3.2 储氢材料

1981 年, Teitel 等^[7,8]首次提出了可以用中空玻璃微球做

为储氢媒介, 之后人们对中空玻璃微球作为介质储藏和释放氢气开展了大量研究, 其中 Akunets 等^[9]对比了中空玻璃微球与其他传统储氢材料的储氢性能, 认为与其他传统储氢材料相比, 中空玻璃微球具有高的储氢密度, 这也是目前在储氢材料中, 人们关注中空玻璃微球的一个关键点^[27]。

最近, 美国萨凡纳河国家实验室 (SRNL) 制备了一种新型储氢材料, 称为多孔壁-中空玻璃微球 (PW-HGM), 见图 5^[28]。与普通玻璃微球相比, SRNL 所制备的微球的薄壁上布满了长度在 100~3000Å 且互相连接的孔洞。这些孔洞为微球提供吸收气体的通路, 并使气体储藏在微球内部。这种结构的玻璃微球可以用来净化空气或者用来运输特殊的药品。

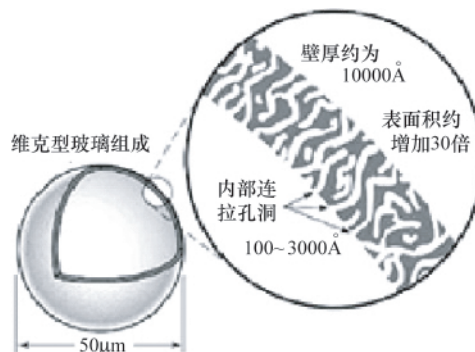


图 5 SRNL 制备的微球和其多孔壁示意

Fig. 5 Schematic diagram of SRNL microspheres and wall porosity

Shelby 等^[29]长期从事中空玻璃微球储氢性能的研究,认为在高温高压下氢气可通过扩散作用进入中空玻璃微球内部,但其低的导热率严重降低了氢气从 HGM 中的释放速率。研究发现使用红外线照射 HGM 可加快氢气的扩散速度,可降低氢气释放时的温度,减少释放时间,这个现象称为光增强氢气扩散作用。基于这个发现,Shelby 等^[30]依据光增强氢气扩散作用的要求,通过溶胶-凝胶法和火焰燃烧法^[31]制备了特定成分的中空玻璃微球,达到调节氢气释放速率的目的。

2004 年,美国提出了 3 大空间计划:(1) 在未来深度探索太空时,可进行精确定位的登月;(2) 研制下一代航天飞机;(3) 发展太空辐射屏蔽材料,可使人类在地球大气层以外的空前存活更长的时间,为人类将来的太空旅行提供条件。因此,美国国家航空航天局(NASA)也制定了“太空辐射屏蔽计划”项目,并设立专门的基金,支持这个项目的研究。Tripathi 等^[32]认为聚乙烯是公认的有效的吸收太空重粒子辐射的吸收剂。Shelby 等^[33]认为,充氢后的中空玻璃微球可以用作燃料电池中存储燃料的介质,另外一个重要的应用就是可用作太空中太空辐射(GCR)的吸收剂。理论和实验都证明,含有氢气的材料对重核子(如 ^{56}Fe)具有非常好的屏蔽作用。Shelby 等^[33]制备了一种低密度聚乙烯(LDPE)/中空玻璃微球复合材料,在复合之前,将中空玻璃微球进行充氢处理。这种 LDPE/HGM 复合材料可大大降低材料的密度。另外两种材料均具有良好的宇宙辐射吸收能力,结合后,辐射吸收能力显著提高。

3.3 电池材料

Plante 于 1859 年发明的铅酸蓄电池,目前已成为一种广泛使用的蓄电池。铅酸蓄电池的理论蓄电量为 $176\text{W}\cdot\text{h/kg}$,但实际上在工业使用过程中,只能达到理论蓄电量的 20%,这是因为大部分电极材料没有发生电化学反应。

Edwards 等^[10]提出可将中空玻璃微球作为铅酸电池的电池膏,贴在正极或负极的极板上,以提高铅酸电池的使用效率。用中空玻璃微球作为电池膏贴在正极时,在高的放电速率下,增加了发生正极反应的正极材料;在低的放电速率下,中空玻璃微球几乎没有作用。而作为电池膏贴在负极时,在低的放电速率下,负极的电容降低了;在高的放电速率下,中空玻璃微球添加与否,对负极的影响非常小^[11]。Edwards 等^[12]还用计算机建模的方法对中空玻璃微球作为电池膏贴在极板上的作用进行了模拟,模拟结果与实验结果相一致。

3.4 药物载体

中空玻璃微球良好的流动性,使得其可以非常容易地通过注射的方法释放出来。近年来,具有介孔结构的生物陶瓷中空微球受到了广泛的关注,其具有非常大的比表面积,良好的封装性能,优异的物理化学和生物特性,在药物载体领域,显现出了巨大的应用潜力^[34]。

Lei 等^[3]首次提出了介孔中空生物活性玻璃微球(MHBGMs)以其良好的注射性和可控的药物释放性,可以作为活体组织

再生的良好载体。他们用溶胶-凝胶法制备出了直径在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 的中空玻璃微球,表面的介孔结构直径在 $2\sim 10\text{nm}$,中空玻璃微球的壁厚在 500nm 左右。制备过程如图 6 所示。由图可知,柠檬酸(CA)可控制具有生物活性的介孔结构,聚乙烯乙二醇(PEG)可控制玻璃微球的中空结构。

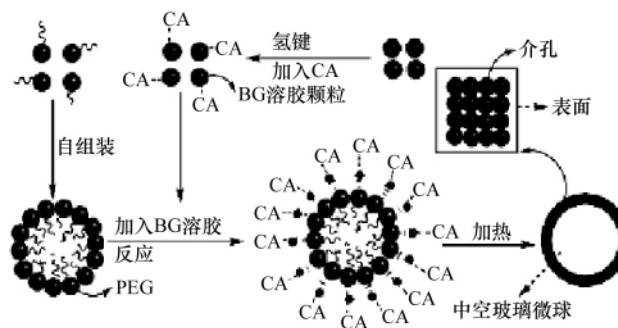


图 6 MHBGMs 制备示意

Fig. 6 Schematic diagram of the fabrication process of MHBGMs

Li 等^[14]制备了多孔壁-中空玻璃微球(PW-HGMs),曲折网状的纳米孔弥漫于微球薄壁,这些纳米孔可以控制 $3\sim 8\text{nm}$ 的生物活性分子的扩散。此外,他们还做了小白鼠实验,将携带抗癌药品的 PW-HGMs 通过血管注射的方式注射到小白鼠体内,对控制细胞癌变起到了一定的作用。

3.5 隔热材料

液晶显示器的隔热材料是当今国内外研究的热点,这也是玻璃微球较有前途的应用之一。目前,LCD 隔热材料经常使用的是各种有机粒子,也有采用磨碎光纤的,这些材料均存在不同程度的缺点。中空玻璃微球有足够的抗压、耐热、抗腐蚀以及优良的电绝缘性,且对显示器基体的黏度和流动性以及液晶高分子的扭曲和超扭曲行为影响很小。其次,中空玻璃微球各向同性无择优取向,又与热塑性、热固性高聚物有着良好的相容性,可采用多种工艺压模成型,是一种理想的隔热材料。

3.6 反光材料

产业用反光材料主要是指 5 个级别的反光膜,钻石级反光膜、高强度级反光膜、工程级反光膜、广告级反光膜及车牌级反光膜等。主要用于制作各种反光标志标牌、车辆号牌、安全设施等,在白天以其鲜艳的色彩起到明显的警示作用,在夜间或光线不足的情况下,其明亮的反光效果可以有效地增强人的识别能力,看清目标,引起警觉,从而避免事故发生,减少人员伤亡,降低经济损失,成为道路交通不可缺少的安全卫士,有着明显的社会效益。

高折射率玻璃微球(折射率 $1.9\sim 2.1$)是 863 计划的重点项目。它是生产反光贴膜、反光布、反光涂料、道路反光标志漆等回归反光材料的核心元件,广泛应用于公路、铁路、港

口、矿山、消防、城建等领域的各类标牌和劳动服装、救生用品等,如图7所示。



图7 玻璃微球作为反光材料的应用

Fig. 7 Schematic diagram of the applications of glass microspheres as reflective materials

中国标准 2~5 级反光材料,即中空玻璃微球球型的反光材料在国内已形成完整的产业链,但一级反光膜微棱镜型反光膜目前世界上只有 3M、艾利等几个反光材料制造商掌握着相关核心技术,中国对这个项目刚刚进入研发阶段,中国目前能生产的微棱镜反光材料是用于民用及要求不高的交通用途的反光晶格片,而且生产此类产品的厂家一般规模较小,不具备掌握核心技术的资本和能力。

3.7 浮力材料

随着人类对深海海域的不断开发,能承受深海特殊环境的深海材料越来越受到人们的关注,需求量也逐年增加。

合成泡沫塑料被认为是理想的高强低密度浮力材料。美国 3M 公司生产的浮力材料,由高强度环氧基材料做基材,根据不同的使用水深,填充适量的中空玻璃微球,选用适当的合成方法加工而成。耐静水压 100~6000m 水深的高强度浮力材料采用空心玻璃微球为浮力调节介质,与环氧树脂复合后经真空浇筑,加热固化成型。其中,环氧树脂做承压主体材料,中空玻璃微球用来降低密度、调节浮力。目前利用空心玻璃微球填充聚合物合成的深海高强浮力材料在国外已应用于潜艇上,在深海中可承受高压,而且长时间基本不吸收水分。

3.8 中空玻璃微球在炸药中的应用

目前,中国乳化炸药比较常用的密度调节剂为化学发泡剂和膨胀珍珠岩,前者的缺点是炸药密度不易控制,储存期短,且有后效;后者的缺点是炸药易受其粒度、强度和耐油性能的限制,爆炸性能低、储存期短。空心玻璃微球在乳化炸药中的引入,克服了上述缺点,大大提高了炸药的爆轰性能并显著提高了储存稳定性。其主要特点是利用空心玻璃微球的敏化作用。空心玻璃微球具有低密度、低导热、低吸油率、粒度及化学组成可控等优越性能,因而非常适合作为乳化炸药敏化剂。它具有用量少且能明显改善爆轰性能、提高储存稳定性的特点。

3.9 中空玻璃微球在水泥制品中的应用

在钻探和浇筑水泥制品时,需要低密度、低黏度、低渗透性及结合力强的水泥。最常见制得轻质注浆水泥的方法是提高水的含量或是加入吸水性强的物质如硅藻土、珍珠岩等。然而,含水量的增加将降低其强度,并且凝固后的水泥渗透

性高。玻璃微球的密度低且不易吸水,将其单独或者和膨胀添加剂一起加入水泥中,可降低注浆水泥的密度。

4 展望

中空玻璃微球作为一种新型材料,它一方面在发展增强、隔热、耐磨等复合材料中必将发挥越来越大的作用,另一方面在新能源产业和生物材料中的应用也必将获得快速发展。故应大力推进空心玻璃微球的研制、分选分级、表征测试和应用。同时应进一步研究和开发中空玻璃微球复合材料,大力推广中空玻璃微球复合材料的应用。

参考文献 (References)

- [1] Budov V V. Hollow glass microspheres use properties, and technology[J]. *Glass and Ceramics*, 1994, 51(7-8): 230-235.
- [2] Veatch F, Lyndhurst, Ralph W, et al. Process of producing hollow particles and resulting product: US, 2797201[P]. 1957-06-25.
- [3] Veatch F, Lyndhurst, Alford H E, et al. Method of producing hollow glass spheres: US, 2978339[P]. 1961-04-04.
- [4] Gamier P R. Redox aspects of hollow glass microspheres production[C]// *Proceedings of XV International Glass Congress*, 1989, 36: 266-269.
- [5] Sands B W, Howes W C, Smiley L H. Hollow glass microspheres: A cost-effective lightweight filler[J]. *Plastics Engineering*, 1982, 38(4): 31-33.
- [6] Tres P A. Hollow glass microspheres stronger spheres tackle injection molding[J]. *Plastic Technology*, 2007, 53(5): 82-87.
- [7] Teitel R J. Hydrogen storage in glass microspheres, BNL 51439[R]. Suffolk County, NY: Brookhaven National Laboratories, 1981.
- [8] Teitel R J. Hydrogen supply system: US, 4302217[P]. 1981-12-14.
- [9] Akunets A A, Basov N G, Bushuev V S, et al. Super-high-strength microballoons for hydrogen storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1994, 19(8): 697-700.
- [10] Edwards D B, Srikanth V S. Evaluation of hollow, glass microspheres used as an additive in positive, lead/acid battery paste [J]. *Journal of Power Sources*, 1991, 34(3): 217-232.
- [11] Edwards D B, Appel P W, Hammond B. Evaluation of hollow, glass microspheres used as an additive in negative, lead/acid battery paste[J]. *Journal of Power Sources*, 1992, 38(3): 287-294.
- [12] Edwards D B, Appel P W. Modeling lead/acid batteries that have positive electrodes containing hollow, glass microspheres [J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 46(1): 39-48.
- [13] Lei B, Chen X F, Wang Y J, et al. Synthesis and in vitro bioactivity of novel mesoporous hollow bioactive glass microspheres [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(20): 1719-1721.
- [14] Li S Y, Nguyen L, Xiong H R, et al. Porous-wall hollow glass microspheres as novel potential nanocarriers for biomedical applications [J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2010, 6(1): 127-136.
- [15] Matsunaga T, Kim J K, Hardcastle S, et al. Crystallinity and selected properties of fly ash particles [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 325(1-2): 333-343.
- [16] Weinstein B W. White-light interferometric measurement of the wall thickness of hollow glass microspheres [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(2): 5305-5306.
- [17] Bledzki A. Hollow glass microspheres used as fillers in thermosetting plastics[J]. *Kunststoffe-German Plastics*, 1985, 75(7): 421-424.

- [18] Patankar S N, Das A, Kranov Y A. Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres [J]. Composites: Part A, 2009, 40 (6-7): 897-903.
- [19] Patankar S N, Kranov Y A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(6): 1361-1366.
- [20] Nijenhuis K Te, Addink R, van der Vegt A K. A study on composites of Nylon-6 with hollow glass microspheres [J]. Polymer Bulletin, 1989, 21 (5): 467-474.
- [21] Palumbo M, Donzella G, Tempesti E, et al. On the compressive elasticity of epoxy resins filled with hollow glass microspheres [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(1): 47-53.
- [22] Palumbo M, Tempesti E. The effect of particle-matrix interfacial conditions on the compressive elasticity of epoxy resins filled with untreated hollow glass microspheres [J]. Polymers & Polymer Composite, 1997, 5(3): 217-221.
- [23] Park S J, Jin F L, Lee C J. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 402(1-2): 335-340.
- [24] Ferreira J A M, Capelab C, Costa J D. A study of the mechanical behaviour on fibre reinforced hollow microspheres hybrid composites [J]. Composites: Part A, 2010, 41(3): 345-352.
- [25] Cardoso R J, Shukla A, Bose A. Effect of particle size and surface treatment on constitutive properties of polyester-cenosphere composites [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(3): 603-613.
- [26] Zhao H G, Liu Y, Wen J. Dynamics and sound attenuation in viscoelastic polymer containing hollow glass microspheres [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(12): 123518-3.
- [27] Lim K L, Kazemian H, Yaakob Z, et al. Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review [J]. Chemical Engineering Technology, 2010, 33(2): 213-226.
- [28] Wicks G G, Heung L K, Schumacher R F. SRNL's porous, hollow glass balls open new opportunities for hydrogen storage, drug delivery and national defense [J]. American Ceramic Society Bulletin, 2008, 87(6): 23-27.
- [29] Rapp D B, Shelby J E. Photo-induced hydrogen outgassing of glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 349: 254-259.
- [30] Schmitt M L, Shelby J E, Hall M M. Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(6-7): 626-631.
- [31] Geleil A S, Hall M M, Shelby J E. Hollow glass microspheres for use in radiation shielding [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352 (6-7): 620-625.
- [32] Tripathi R K, Wilson J W, Cucinotta F A, et al. Materials trade study for lunar/gateway missions [J]. Advances in Space Research, 2003, 31 (11): 2383-2388.
- [33] Sloing I I, Trewyn B G, Giri S, et al. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(8): 1225-1236.

(责任编辑 侯澄芝)

·学术动态·



第 15 届中国科协年会于 5 月 25-27 日在贵阳举行

由中国科协和贵州省人民政府共同主办、主题为“创新驱动与转型发展”的第 15 届中国科协年会于 5 月 25-27 日在贵州省贵阳市举行。

第 15 届中国科协年会由开幕式暨大会特邀报告会、学术交流、科普活动、专题论坛和党政领导与院士专家座谈会、卫星会议、专项活动等 6 大版块组成。

第 15 届年会设立 27 个学术交流分会场, 其中国际分会场 5 个、港澳台分会场 1 个, 共有 31 个全国学会、83 个有关单位参与分会场组织工作。

第 15 届年会设置了百场院士专家科普报告黔贵行、年会科普主场活动暨科普大篷车万里行、黔贵科普大联动等 3 大系列形式多样、具有年会特色的科普活动, 延伸覆盖到贵州 9 个地州市。

第 15 届年会设立 12 个专题论坛, 其中 9 个论坛设在相关地州。重点围绕贵州省科技、经济、社会发展中的关键问题和热点难点问题开展调研, 提出对策建议。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35096/n10225918/14686643.html>。