

摘 要

炭黑、白炭黑作为橡胶工业生产中最重要补强填料存在着成本高，生产工艺复杂的缺点。本论文主要利用一些先进的仪器设备，对粉煤灰的粒度、真密度、吸附水含量等基本性质和 X 射线衍射、热重分析、红外光谱等特性进行了测定。结果表明：我们试验中的粉煤灰具有密度低、热稳定性好的独特性能，适合作橡胶补强填料。在此基础上，我们在试验中通过适当的改性药剂对粉煤灰进行了改性，然后将改性后的粉煤灰以不同的比例替代炭黑、白炭黑作橡胶补强填料，最后通过硫变仪、拉伸试验机和邵氏橡胶硬度计来测定改性粉煤灰作橡胶补强填料时的性能。试验结果表明：改性粉煤灰部分替代炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时的制品密度低，而且生产成本大幅度降低，具有巨大的经济效益和社会效益。

关键词：粉煤灰，炭黑，白炭黑，化学改性，橡胶补强填料

Abstract

Arbon black and white silica, as the most important reinforcing filler in rubber production, are high at cost and trouble in producing technology. This thesis mainly relates some tests. With some advanced equipments, analyse fundamental property of flyash, such as grain size, real density, content of adsorbed water, etc. and Test it with X-ray, hotly and infrared spectrum on characterist. The results show that the flyash has unique performance in low density, with good thermal stability. It is suitable for flyash to reinforce rubber by filling. On this basis, we modify the surface property of the flyash with the proper modifying drug in the experiment. Fill the modified flyash into the rubber in different proportion to substitute Arbon black and white silica. Test the performance of the rubber filled with modified flyash with sulphrating instrument, stretching machine and Shao's sclerometer. The result of the test shows: Modified flyash partly substitutes Arbon black and white silica to make rubber products at low in density. It can lower the cost of rubber of products and has enormous economic benefit and social benefit.

Key Words: flyash, carbon black, white silica, chemical active treatment, the reinforce filler used in rubber

创新点声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果：

本文主要研究了 1250 目左右的粉煤灰颗粒，经过适当改性药剂的改性，然后部分替代炭黑、完全替代白炭黑作橡胶补强填料。最后通过硫变仪、拉伸试验机和邵氏橡胶硬度计来测定改性粉煤灰作橡胶补强填料时的性能。试验结果表明：1250 目的改性粉煤灰部分替代炭黑、完全替代白炭黑是可行的，其制品的整体性能接近炭黑、白炭黑作橡胶补强填料制品的性能，个别性能指标甚至比炭黑、白炭黑作橡胶补强填料的制品性能要好一些。

尽我所知，到目前国内外文献未见报道。

作者：乔铁虎 日期：二零零六年十二月

1 引言

1.1 研究的背景

1.1.1 问题的提出

煤炭在锅炉中燃烧后有两种固态残留物—灰和渣。随烟气从锅炉尾部排出的,主要经除尘器收集下来的固体颗粒即为粉煤灰;颗粒较大或呈块状的,从炉膛底部收集出来的称为炉底渣。从综合利用角度讲的粉煤灰,一般也包括渣,即灰渣的统称。粉煤灰主要有硅铝玻璃、微晶矿物颗粒和未燃尽的残炭微粒所组成,其化学成分以氧化硅和氧化铝为主。

燃煤发电是各国普遍采用的电力生产方式之一,燃煤所产生的大量粉煤灰、炉底渣的有效利用成为世界性课题^[1]。中国是以煤炭为主要能源的国家,中国电力的76%是由煤炭产生的,每年用煤达4亿多吨,占全国原煤产量的1/3。1997年全国排放粉煤灰已超过1亿吨,成为世界最大的排灰国,造成了严重的环境污染并占用了大量的土地。

我国的粉煤灰大部分来自大、中型火电厂的煤粉发电锅炉,另一部分则是来自城市集中供热的粉煤锅炉。粉煤灰排放目前大多是湿排,需耗用大量的水;堆放需占用大量的土地。1999年,我国粉煤灰排放量达到1.6亿吨,据有关资料统计分析和预测,按目前排灰状况和利用水平,排灰用水达10亿多吨/年;贮灰占地约达50万亩,历年累积堆放总量已达10亿吨以上,虽每年利用量在不断增加,但总利用率还不足每年排放量的50%。随着电力工业装机容量增加,排灰量、用水量、占地量还要相应增加。同时,湿法排灰不但费水、费电、污染环境,还降低了粉煤灰的活性,不利于它的综合利用。随着我国对除尘、干灰输送技术的不断成熟,今后电厂的粉煤灰应积极采用高效除尘器,并设计分电场干灰收集装置使粉煤灰具有更大的用途。对湿式除尘器收集的粉煤灰,应尽量设置脱水装置或使其晾干,尽量降低水分至30%以下,为粉煤灰的综合利用创造条件。

近年来,人们对粉煤灰的治理和综合利用已日益关注。目前,我国粉煤灰主要用于建材、铺路等方面^[2]。以粉煤灰为主要原料研制补强材料替代橡胶中的炭黑补强剂,是粉煤灰综合利用的又一途径。橡胶制品中所用的补强剂炭黑,一般由天然气和焦油制成。由于这些资源的短缺,导致炭黑价格上浮,

已严重影响了橡胶制品的成本。因此,研制价廉的新型无机补强填充剂,部分取代价高的炭黑已成为降低橡胶制品成本的关键。以粉煤灰研制橡胶补强填料,原料来源广、资源丰富、生产工艺简单、投资少、成本低,既可节约炭黑资源,又可解决环境污染等问题,具有较好的经济效益和社会效益。

1.1.2 国内外粉煤灰的开发与利用

当前,如何更能有效的利用粉煤灰越来越成为世界各国关注的一个问题。国外对粉煤灰的开发利用较早,在20世纪30年代就探索利用粉煤灰配制粉煤灰混凝土,并且取得了巨大成功和显著的经济效益^[3]。美国、英国、前苏联、荷兰、日本等发达国家相继开始对粉煤灰的物理化学特性、实践应用等课题进行了深入的研究和开发。由此可见,国外许多国家对粉煤灰的利用率和利用水平是比较高的。

我国是一个燃煤大国,粉煤灰的排放量是世界上最大的,所以如何能够有效的利用粉煤灰已经成为当前我国一个很重要的问题。我国粉煤灰研究开发利用始于20世纪50年代^[4],主要集中在水泥和混凝土应用开发试验研究上,并已在工程建设中广为应用。但与西方发达国家相比,我国粉煤灰利用率和利用水平还很低,如何能够有效的提高粉煤灰的利用率和利用水平是我国当前利用粉煤灰面临的很重要的一个问题,需要我们矿物加工专业的人员认真地去解决。

当前,粉煤灰主要在以下几个方面中进行应用^[5]:

(1) 建筑行业

目前,粉煤灰在建筑行业中的利用非常大,发展起了各种无熟料粉煤灰胶凝材料,并通过各种预处理活化工艺,使这种新型胶凝材料在砌筑水泥、农用建房水泥方面得到了实际应用。利用氟石膏与粉煤灰掺加少量水泥(<20%)可以制备氟石膏粉煤灰胶凝材料。粉煤灰与烟气脱硫渣在消石灰的作用下也具有很好的胶凝能力,可用作路面材料。粉煤灰建筑制品仍然是粉煤灰利用的重要方向。将磨细粉煤灰掺加部分普通硅酸盐水泥和部分炉渣或煤渣可以制备粉煤灰空心砌块^[6]。采用普通硅酸盐水泥代替消石灰,利用加压成型技术,通过蒸汽养护和增压养护而成倍提高了粉煤灰硅钙板的抗折强度,这种新型粉煤灰硅钙板可以作为隔断墙体材料。粉煤灰发泡保温材料是近几年研

究开发比较成功的一种新型无机发泡材料,可以在常温常压下发泡成为轻质保温材料,应用前景十分广阔。直接利用粉煤灰生产隔热耐火砖是一种有益的探索,这种隔热耐火砖可作为中高温隔热耐火材料使用。矿棉吸音板是以粉煤灰为主要原料,通过高温熔化、离心吹制、抄取成型所生产的优质防火吸音板,也是粉煤灰资源化利用的一种有益尝试。

利用粉煤灰为主要原料,加入一定量的胶结料和水,经成球、烧结而成的轻骨料为烧结粉煤灰陶粒。它是一种性能良好的人造轻骨料,其粉煤用量可达 80%左右。可以配制 300 号混凝土^[7]。天津市某厂利用天津一电厂的湿排粉煤为原料,年生产粉煤灰陶粒达 9 万米³。由于其有密度小、耐热度高、抗掺性好、耐冲击力强等优点,可替代天然渣石配制 150~300 号的混凝土,广泛地用于工业与民用建筑、制作各种混凝土构件,还可用于桥梁、窑炉和烟囱的砌筑。如南京长江大桥公路桥道板,使用粉煤灰陶粒配制 250~300 号的陶粒混凝土就降低了大桥的自重^[8]。

(2) 水泥、混凝土

粉煤灰在混凝土中的应用技术开发始于 50 年代初期,至今一直都是很活跃的研究课题。通过粉煤灰在混凝土中的应用基础研究、性能研究、工程研究等,进一步认识到对粉煤灰的“形态效应”、“活性效应”、“微集效应”等,必须在应用技术中充分注意,才能控制和保证粉煤灰混凝土的质量,同时也证实了粉煤灰在混凝土的应用中存在着一定的“负因素”和“变易性”。只有开发粉煤灰产品和选用符合质量要求的原状灰,并在混凝土中合理使用,才能符合各种类别和不同等级的混凝土的质量要求。利用粉煤灰配制高性能混凝土时,最好利用粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的粉煤灰的研制更为突出,高性能混凝土已得到广泛地研究和应用。优质粉煤灰的掺加可以降低水泥浆体中 CH 结晶指数,在水化后期则是粉煤灰与水泥水化产物反应形成致密结构,从而改善混凝土的界面结构,提高混凝土的性能。优质粉煤灰的掺加还可对混凝土的施工性能和综合性能的提高有很大作用,掺加优质粉煤灰可降低用水量和高效减水剂,且后续强度持续提高。另外掺加优质粉煤灰还可提高混凝土的抗冻性^[9]和混凝土对氯离子侵蚀的抵抗作用。

(3) 橡胶工业^[10]

上述粉煤灰的应用多为附加值较低的产品,粉煤灰的开发利用应该根据

粉煤灰的特性, 将其作为一种特殊的, 即经过高温煅烧的矿物材料对待, 也即粉煤灰资源化。要充分研究其矿物组成、成分, 分析其特有的性质及其产生的性能, 进而发挥其优良性能, 开发产品。

其产品开发策略应该是, 既要注重吃灰量大的建材产品的开发, 亦应注重依靠高新技术, 开发高附加值的产品。

由于粉煤灰具有较高的表面活性, 呈球状体而具有较大的比表面积, 因此, 粉煤灰作为塑料、橡胶工业中填料的研究, 是粉煤灰高附加值利用的重要研究方向之一。采用铝酸酯活化处理风选粉煤灰微珠, 可以大大增加粉煤灰微珠与酚醛树脂的相容性, 从而提高微珠酚醛复合材料的力学性能, 使制造成本大大降低。将粉煤灰通过表面活性处理, 可作为橡胶的补强填充剂, 从而大大降低橡胶制品的生产成本。

(4) 农业

粉煤灰在农业生产上的应用前景广阔^[11], 目前的研究主要集中在改良土壤和生产各种粉煤灰复合肥方面。实践证明, 粉煤灰复合肥比普通氮、磷、钾肥更具优势, 开发的粉煤灰复合肥主要有粉煤灰硅钙肥、粉煤灰硅钾肥、粉煤灰磁化肥等。粉煤灰在农业上的应用不仅可以改善土壤结构、优化耕作资源、节约土地, 而且可以降低农业生产成本。

粉煤灰含有对农作物生长有益的元素, 具有改善土壤物理性质的结构特性, 可直接用作肥料。纽约州立大学 Malanchuk 教授的研究表明: 在温室条件下, 每公顷施用 24t 粉煤灰莲藕产量显著增加。由于粉煤灰富含硼, 是油料作物的良好肥源, 生长在粉煤灰改良的土壤上, 花生、大豆的产量及品质均有明显提高; 另外粉煤灰同腐植酸结合施用, 可以提高土壤中有效硅的含量。吉林农科所在三种土壤上种植水稻, 每公顷施粉煤灰 22.5~30t 土壤有效硅含量由 1.07、0.52、1.4 mg/kg 分别提高到 1.9、2.0、7.4 mg/kg。

(5) 筑路与填筑中

粉煤灰在工程中作为填筑材料使用, 是大用量、直接利用的一种重要途径。国外已广泛应用于道路路堤和广场、机场、港区的地基, 以及用于拦水坝和地貌改造等工程。国内近十年来也开始在高等级道路路堤和工程回填中应用。粉煤灰填筑工程的特点, 首先是投资少、上马快, 不像粉煤灰在建材产品中的利用那样, 要花费较多的投资兴建工厂。填筑路堤或工程回填, 只

要提供运灰工具和摊铺、碾压机械，就可以进行施工^[12]。其次是用灰量大，如上海沪嘉高速公路，按路堤高 2.7m，路幅 26m，每公里可用湿灰约 10 万 t。这个用量相当于一个年产加气混凝土 10 万 t 工厂的用灰量，或相当于年产 1.5 亿块粉煤灰粘土烧结砖的用灰量。再次，对灰的质量不像使用在水泥、混凝土中那样严格，不论是干灰、湿灰都可使用。

(6) 粉煤灰的精细利用

粉煤灰是空心玻璃体等组分的混合物，其中玻璃微珠系硅铝质玻璃体，碳以多孔状碳粒和碎屑状碳粒出现在富铁玻璃珠中。颗粒的形态、密度和成分均有差异，利用途径和经济价值也不尽相同。因此通过一定的化学或物理方法将它们从粉煤灰中分选或提取出来，做到物尽其用，虽然耗灰量不大，但粉煤灰的利用价值较高，故称为精细利用，亦称高附加值利用。粉煤灰是包含多种元素的重要资源，因此，粉煤灰精细利用项目甚多，国外研制的项目也不少，但真正能够形成生产力，又能坚持下来的不多。我国已研究开发的项目有：粉煤灰漂珠、沉珠的分选和利用；粉煤灰中碳粒的分选和利用；粉煤灰中富铁玻璃微珠的分选和利用以及粉煤灰中铝的提取等等。

粉煤灰的总体加工工艺流程如图 1.1 所示：

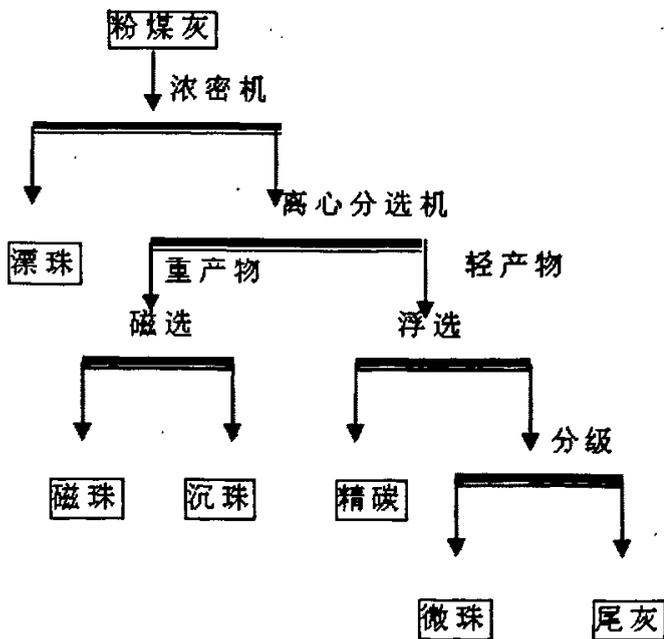


图 1.1 粉煤灰总体加工工艺流程简图

1.2 论文的主要研究内容

本论文主要以阜新热电厂粉煤灰的概况为出发点,首先通过实验室的激光粒度分布仪、X-射线粉末衍射仪、热重分析仪等许多先进仪器对该粉煤灰的一些基本性质进行了测定,对粉煤灰的基本结构进行了分析,然后我通过sps-A型标准筛振荡机和XSB-型顶击式标准振筛机的筛分得到要求粒度的粉煤灰颗粒(理论要求至少-1000目),经过粒度分析确定为 $D_{97}=10.08\mu\text{m}$,约为1250目)。在这个基础上,我在制定出适宜的改性方案的基础上,用硅烷偶联剂SG-S₁900、硅烷偶联剂KH-845-4和钛酸脂偶联剂NDZ311对粉煤灰进行了改性,然后将改性后的粉煤灰以一定的比例替代炭黑、白炭黑作橡胶的补强填料,最后通过阜新橡胶集团的Thec硫变仪;x1-2500B拉伸试验机等仪器设备对该制品进行性能方面的测定,通过测定得到的性能数据来验证改性粉煤灰作橡胶补强填料时的可行性。

1.3 论文研究的意义

当前,橡胶制品中所用的主要补强填料是炭黑,而炭黑一般是用石油、天然气、焦炉煤气、煤焦油等生产而成。由于这些资源短缺,导致炭黑价格上浮,严重影响了橡胶制品的成本,同时,炭黑在橡胶制品中存在颜色深的缺陷。针对上述问题;我们需要用矿物加工的方法来研制种成本低、代替炭黑、白炭黑时性能好的产品。

通过研究发现:某些无机矿物填料以其成本低并且具有功能性的优点而在橡胶制品中有着越来越广泛的应用。利用矿物粉体经过改性生产微/纳米活性橡胶补强填料,取得等量替代白炭黑,同时使价格大幅度下降的产业化成果,但是由于其真密度较大,加入到橡胶中,使得橡胶制品的密度增大,从而限制了其应用的广泛性。

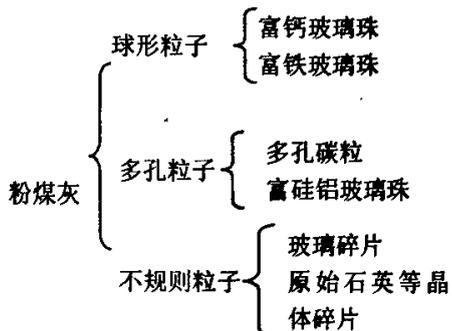
而我们试验中所用的原料粉煤灰的密度很低,接近炭黑、白炭黑的密度。近年来的一些研究表明^[13]:以粉煤灰作为橡胶补强填料,原料来源广,生产制备工艺简单,投资少,成本低,既可节约炭黑,又可解决环境污染问题,如果通过测定得到的性能数据说明改性粉煤灰作橡胶补强填料是可行性的,那么这就为粉煤灰的综合利用提供又一个途径,为提高粉煤灰的

技术含量和经济附加值，开拓了新的应用方向，具有显著的经济效益和社会效益。

2 粉煤灰主要性质的研究

2.1 粉煤灰的概况

一般来说, 可以认为粉煤灰是由不同微粒组成, 粉煤灰中的这些微粒具有不同的组成、结构和形态, 可以将它分为三类六种, 即:



粉煤灰是含有硅铝为主的烧成粘土质人工火山灰的无机粉体材料, 受其成份的影响, 颜色从乳白色到灰色, 镜下主要呈轮廓清晰的玻璃状微珠(图 1), 未烧尽的碳粒(图 2), 高铁微珠(图 3), 硅铝质不定形物(图 4)一般玻璃微珠占粉煤灰的 70%左右^[14]。



图 1



图 2

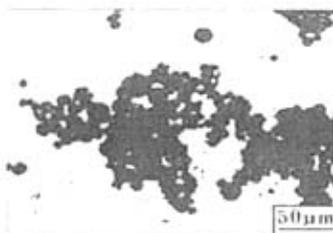


图 3



图 4

有关学者^[16]用 HCl 溶解粉煤灰中的玻璃体(非晶体铝硅酸盐), 然后进

行分析,最后将粉煤灰定义为两大类:第一类称为铝硅酸盐玻璃体,有比较低的改性剂含量($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\approx 8\%$),通常出现在低容重粉煤灰颗粒中;第二类称为铝硅酸钙玻璃体,有较高的改性剂含量($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\approx 27\%$),主要出现在高容重、小尺寸粉煤灰颗粒中。

本研究试验中的原料粉煤灰主要采用了辽宁省阜新市热电厂的 1 级商品粉煤灰,该粉煤灰是阜新热电厂干法电除尘排灰的收集尘,颜色为浅灰色。原样灰如图 2.1 所示:

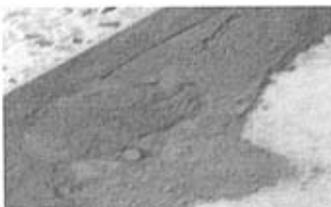


图 2.1 阜新热电厂原样粉煤灰示意图

化学组成是粉煤灰的重要特性之一,它对于粉煤灰的性能有着重要的影响,该粉煤灰的化学成分如表 2.1 所示:

表 2.1 阜新热电厂粉煤灰化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	其它	烧失量
含量 (%)	61.3	22.1	7.62	2.66	1.37	2.38	2.57

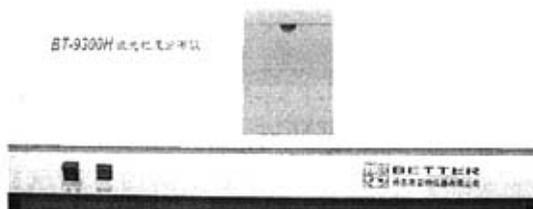
2.2 粉煤灰物理性质的测定

2.2.1 粉煤灰的粒度测定

(1) 原样粉煤灰的粒度测试

粒度的大小是矿物材料的一个非常重要的基本性质,所以首先我们就需要对原料粉煤灰的粒度进行测试。

试验是在常温和蒸馏水做介质的条件下在辽宁工程技术大学矿物加工实验室进行的,我们主要用到了实验室的 BT-9300 激光粒度分布仪,对粉



BT-9300 激光粒度分布仪

煤灰的粒度进行测试,测试结果如图 2.2 所示:

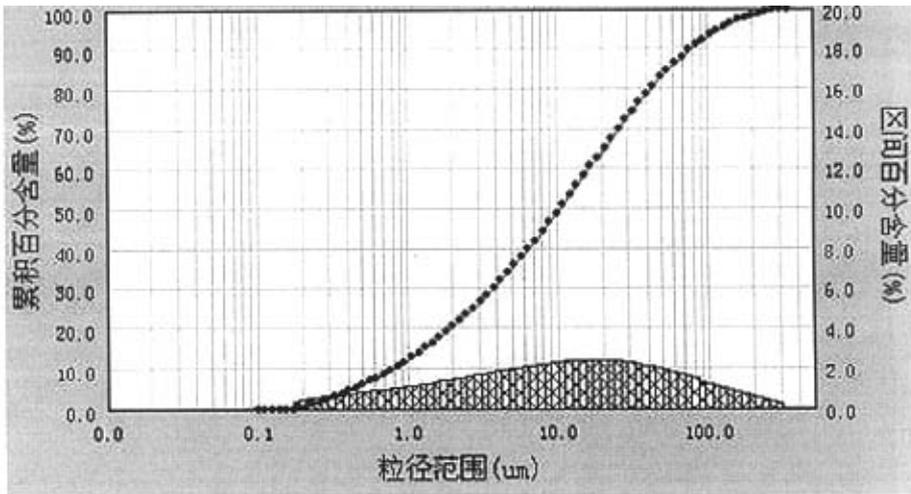


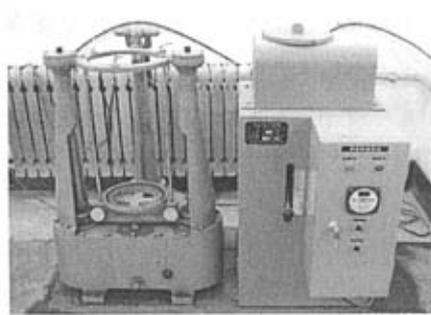
图 2.2 原样粉煤灰粒度曲线

通过激光粒度分布仪对粉煤灰粒度的测定，我们得到如下结果：原样粉煤灰的个数平均径是 $0.29\ \mu\text{m}$ ，长度平均径是 $0.47\ \mu\text{m}$ ，面积平均径是 $2.32\ \mu\text{m}$ ，重量平均径是 $28.45\ \mu\text{m}$ ，中位径 $D_{50}=10.65\ \mu\text{m}$ ， $D_{90}=79.48\ \mu\text{m}$ ， $D_{97}=156.66\ \mu\text{m}$ 约为 100 目。

由上面的数据得知，粉煤灰的粒度过大，不满足实验要求，所以我又对原样粉煤灰进行了进一步的筛分处理，使筛分后的粉煤灰在粒度上能满足以上要求。粉煤灰的进一步筛分主要用的是我们矿物加工工程实验室的 sps-A 型标准筛振荡机和 XSB-型顶击式标准振筛机：



sps-A 型标准筛振荡机



XSB-型顶击式标准振筛机

以下是筛分后的粉煤灰的测定结果：

(2) 筛分后的粉煤灰的粒度测试

同样用 BT—9300 激光粒度分布仪对其测试，测定结果如图 2.3 所示：

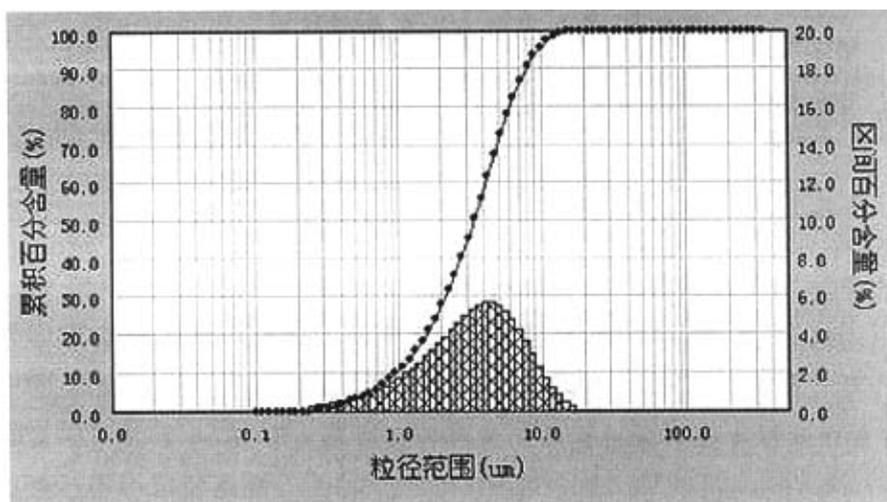


图 2.3 2 号粉煤灰粒度曲线

通过激光粒度分布仪对 2 号粉煤灰粒度测定，我们得到如下结果：2 号粉煤灰的个数平均径是 $0.50 \mu\text{m}$ ，长度平均径是 $0.90 \mu\text{m}$ ，面积平均径是 $2.06 \mu\text{m}$ ，重量平均径是 $4.02 \mu\text{m}$ ，中位径 $D_{50}=3.39 \mu\text{m}$ ， $D_{90}=7.97 \mu\text{m}$ ， $D_{97}=10.88 \mu\text{m}$ ，约为 1250 目。

在这次试验过程中，我们从热电厂拿到的原样粉煤灰是 20Kg，经筛分后的粉煤灰称量为 15.2Kg，筛下率为 76%左右。筛分后的粉煤灰经过硅烷偶联剂和碳酸酯偶联剂的改性，就可以直接拿来作为橡胶补强填料研究的原料，筛上物粉煤灰既可以用来生产墙体材料：如烧结实心砖、空心砖、空心砌块等，又可以用来作为水泥、混凝土、陶粒等生产的原料或掺和料，其应用十分广泛。由于人力、物力、财力所限，这里我们主要研究筛下物粉煤灰作橡胶补强填料。为了便于说明，我们将筛上物粉煤灰称为 1 号粉煤灰，将筛下物粉煤灰称为 2 号粉煤灰。

2.2.2 粉煤灰吸附水的测定

粉煤灰吸附水的含量多少对改性粉煤灰所用的药剂的类型和药剂用量都有一定的影响，所以我们需要进行粉煤灰吸附水的测定。试验中所用到的主要仪器设备有：真空干燥箱、搪瓷盘、称量瓶、电子天平等。

吸附水的含量 $X_1(\%)$ 按式 (2-1) 进行计算：

$$x_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2-1)$$

式中： m_1 ——烘干前试样及搪瓷盘或称量瓶质量，单位为 g；

m_2 ——烘干后试样及搪瓷盘或称量瓶质量，单位为 g；

m_0 ——试样质量，单位为 g。

所得结果精确至两位小数。

测定步骤如下：

① 称取 100g 试样，准确到 0.2g，放入已称量的搪瓷盘中；

② 将搪瓷盘放入恒温干燥箱于 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干 2h；

③ 取出搪瓷盘冷却至室温，称量，以后每烘 30min 冷却称量一次，直至称量差不大于 0.2g 止，这也说明称量的粉煤灰试样基本达到恒重状态，可以进行下一步的操作。

当同一试样两次测定结果绝对误差不大于 0.5% 时。我们就认为测试结果在允许误差范围内，这时我们可以取两者算术平均值作为试验报告值。

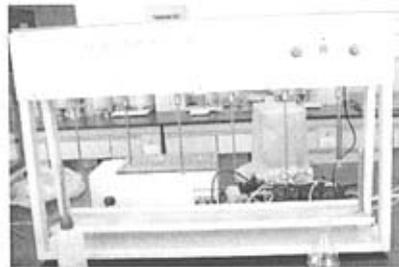
经过多次测定，该粉煤灰的吸附水含量为 0.28%。

2.2.3 粉煤灰 pH 值的测定

pH 值的测定也是粉煤灰基本性质试验中的一项重要内容。通过 PH 值的大小我们就可以确定粉煤灰的酸碱性，为下一步的试验工作做准备。试验过程中，我首先将 2 号粉煤灰分散于一定量的水中，经过玻璃棒的搅拌，然后用 PHS-3B 型精密 PH 计（辽宁工程技术大学矿物加工工程系）测定泥浆的酸碱度，其量值以 pH 值表示。在粉煤灰 pH 值的测定过程中我们主要用到 PHS-3B 型精密 PH 计，电动搅拌器和天平。



PHS-3B 型精密 PH 计



JJ-4 六联电动搅拌器

测定过程中，我们首先需要配置邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液，配制好的此种溶液在常温下的 PH 值应为 4.00，然后称取 10.0g 试样，精确至 0.1g，放入 250mL 烧杯中，加 100mlpH 为 6.8~7.2 的蒸馏水，以电动搅拌器搅拌

5min 将部分悬浮液移入 50mL 烧杯中,用酸度计测定悬浮液 pH 值, 所得结果精确至小数点后一位小数。对试样进行几次试验, 直到测定结果绝对误差不得大于 0.2pH。当测定结果在允许误差范围内时, 取两者算术平均值作为试验报告值, 如测定结果超过允许误差, 应另行称样复验, 复验结果与原测定之任一结果误差不大于 0.2pH 时, 取其算术平均值作为试验报告值。

经过以上步骤的测定, 该粉煤灰的 PH 值为 6.5, 这说明该粉煤灰具有弱酸性。

2.2.4 粉煤灰真密度的测定

对于作橡胶补强填料的矿物材料来说, 真密度是至关重要的, 所以我们这里需要对粉煤灰的真密度进行测定

真密度是指粉体质量 (W) 除以不包括颗粒内外空隙的体积 (真体积 V_t) 求得的密度, 即:

$$\rho = W/V_t \quad (2-2)$$

粉煤灰真密度的测定过程中我们主要用到 DZF-6090 型真空干燥箱、比重瓶、分格值为 0.5℃ 的温度计等。



DZF-6090 型真空干燥箱

粉煤灰真密度的测试步骤如下:

(1) 首先取 100g 有代表性试样置于烘箱中 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒重, 然后放于干燥器中保存备用。

(2) 称取 10.000 试样, 将蒸馏水注入洗净的比重瓶中 (量程为 50mL) 约至容积的一半然后再将试样通过漏斗装入比重瓶中, 轻轻摇动比重瓶使试样颗粒分散, 并被水浸没, 然后置于真空干燥箱中, 开动真空泵抽气。在残

余压力不大于-0.097MPa 条件下维持 1~2h, 直至比重瓶中不再发生气泡为止。

(3) 通入空气, 开启真空干燥箱。从真空干燥箱中取出比重瓶, 将预先经过抽气的蒸馏水注入比重瓶中至近满。将该比重瓶在室温下静置 1h 左右, 待比重瓶内试料和蒸馏水温度稳定并与称量时室内温度平衡后塞好瓶塞, 多余蒸馏水从比重瓶塞毛细管中溢出。

(4) 将比重瓶外壁的蒸馏水擦净, 称比重瓶与蒸馏水总质量(精确至±0.001g)。将比重瓶中试料倒出, 洗净, 注满经抽气的蒸馏水, 在室温下静置 1h 左右。待比重瓶和蒸馏水温度稳定并与称量时室内温度平衡后塞好瓶塞, 擦净比重瓶外壁的蒸馏水, 称比重瓶与蒸馏水的质量(精确至±0.001g)。用温度计测量蒸馏水的温度(精确至 0.5℃)。

经过以上步骤后, 我们可以按下式计算真密度:

$$\rho = \frac{m_s - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_{s1} - m_s)} \cdot \rho_1 \quad (2-3)$$

式中: ρ ——粉体真密度的数值, 单位为 (g/cm³);

ρ_1 ——测定温度下侵液密度, 单位为 (g/cm³);

m_0 ——比重瓶质量, 单位为 g;

m_s ——(比重瓶+粉体)的质量, 单位为 g;

m_{s1} ——(比重瓶+粉体+液体)的质量, 单位为 g;

m_1 ——(比重瓶+液体)的质量, 单位为 g;

其中, 真密度数值计算精确至两位小数。

经过以上试验步骤的测定, 我们得出该粉煤灰的真密度测定结果为: 2.05g/cm³, 这说明这种粉煤灰样的密度还是比较低的, 初步断定用该粉煤灰作橡胶补强填料的制品密度应该符合橡胶工业的要求。

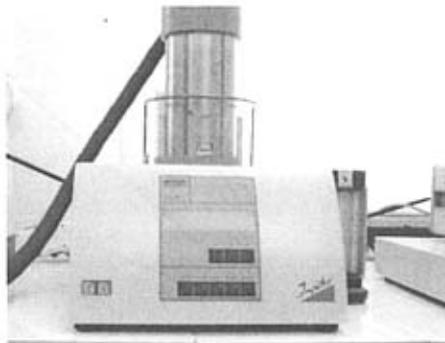
2.2.5 粉煤灰的热重分析

首先, 热重法是一种测量物质的质量随温度或时间的变化关系的一种方法。在对一些材料的研究过程中, 我们经常会遇到一些与热量的吸收和释放、质量的增减以及几何尺寸的伸缩等有关的化学或物理变化; 如分解反应、相转变、熔融、结晶和热膨胀等。为了探索合理的制备工艺和深入了解材料的

物理化学性质，有必要对这些过程进行较为精细的研究，这些研究都离不开热分析技术。

热分析技术为材料的研究提供了一种动态的分析手段，通过热分析技术，我们可以动态的分析材料的物理、化学等性质。热分析技术已经成为材料研究中不可缺少的一种分析手段，而我们所用的热重分析（TG）又是热分析中非常重要的一种方法。

我们在试验过程中主要用到了辽宁工程技术大学安全工程实验室的试验装备 STA-449 型热重分析仪：



STA-449 型热重分析仪

测试条件：实验是在氮气做保护气的气氛中进行的，以 20℃/min 的速度加热，加热至 600℃左右，改性前的粉煤灰的实验结果见图 2.4：

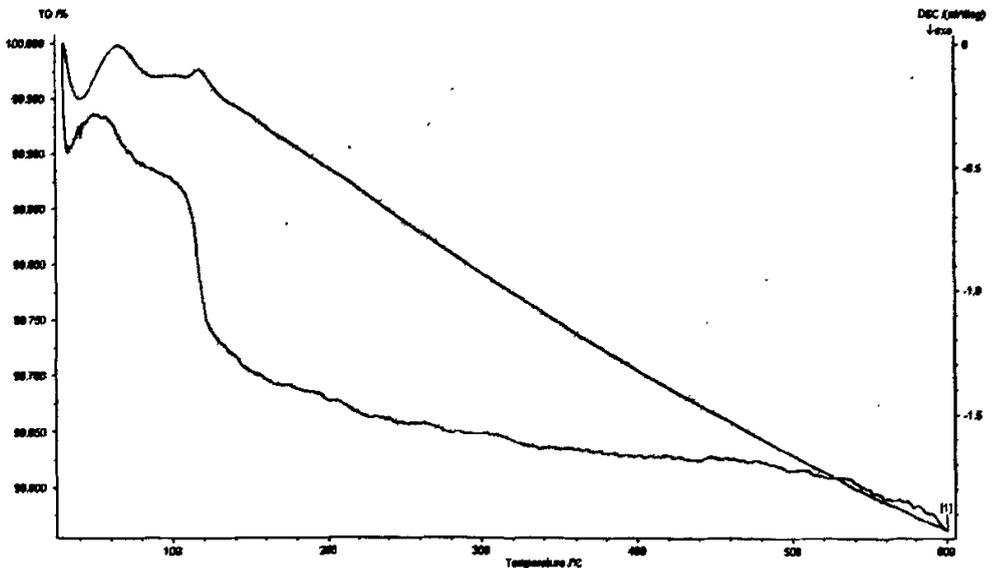


图 2.4 2 号粉煤灰 TG 曲线

从图 2.7 中可以看出，没有改性的粉煤灰在在 100℃左右热失重大约为 0.2%，到 140℃时，粉煤灰热失重增大到 0.3%左右，超过 140℃时，粉煤灰热失重基本保持 0.3%左右，这说明该粉煤灰的表面吸附水含量大约就是 0.3%。与前面的吸附水测定结果基本一致。同时说明该粉煤灰加热温度超过 140℃，热稳定性较好。

改性后的粉煤灰试验结果如图 2.5 所示：

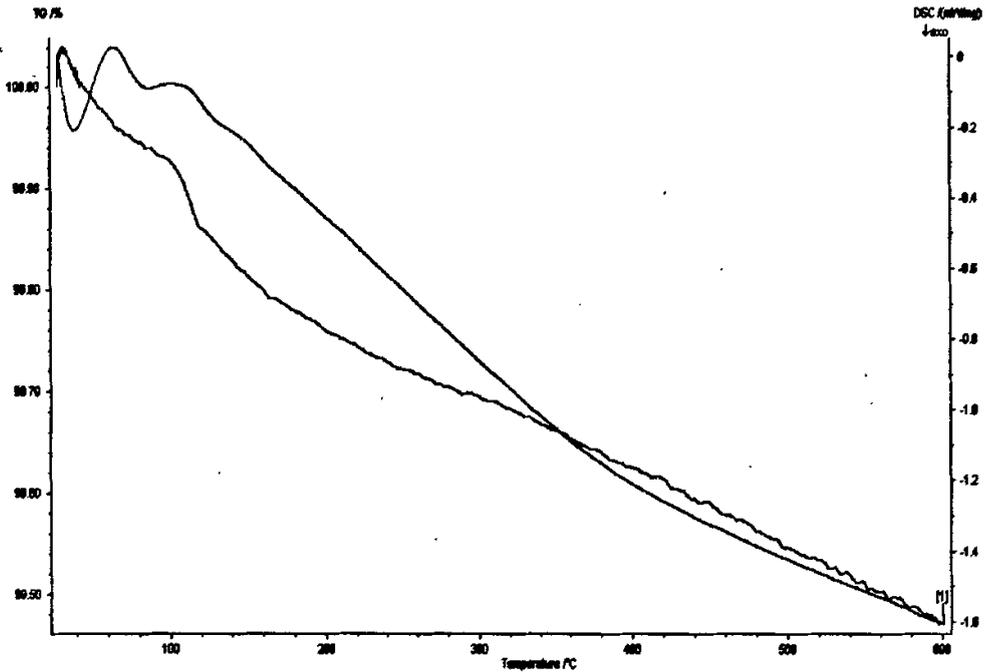


图 2.5 2号改性粉煤灰 TG 曲线

由图 2.5 我们可以知道：改性后的粉煤灰在 140℃的热失重小于 0.2%，粉煤灰和改性药剂反应较充分，而未改性的粉煤灰在 140℃时的热失重接近 0.3%，这说明粉煤灰经改性后，有一部分吸附水和改性药剂发生反应。改性粉煤灰在 150℃时的热失重为 0.26%左右，说明改性药剂和粉煤灰的结合比较牢固。

由橡胶生产工艺流程我们知道：橡胶厂生产橡胶的硫化温度大约是 150℃，通过上述实验我们得知，改性粉煤灰在此温度下性质很稳定，这也就充分说明该粉煤灰是有利于补强橡胶填料制品的。

2.3 粉煤灰的结构分析

2.3.1 粉煤灰的 X 射线衍射分析

我们知道，粉煤灰中含有玻璃体，粉煤灰中玻璃体是由于煤粉高温燃烧后迅速淬灭和 Si-O 网架的阳离子改性及同晶形替换而导致粉煤灰结构的无序，粉煤灰这种结构的无序程度可通过 X 射线衍射的方法加以推断。其中，X 射线衍射结果可以反映不同尺度上粉煤灰的结构特征，特别是一些实用的 X 射线衍射分析方法的应用，如定量 X 射线衍射、非晶体散射 X 射线衍射、变强度 X 射线衍射和形貌图谱 X 射线衍射等方法，已被用来确定粉煤灰和矿渣中玻璃体的含量和组成。图 2.6 是 Hemmings 等给出的比较典型的几种粉煤灰 XRD 分析结果。

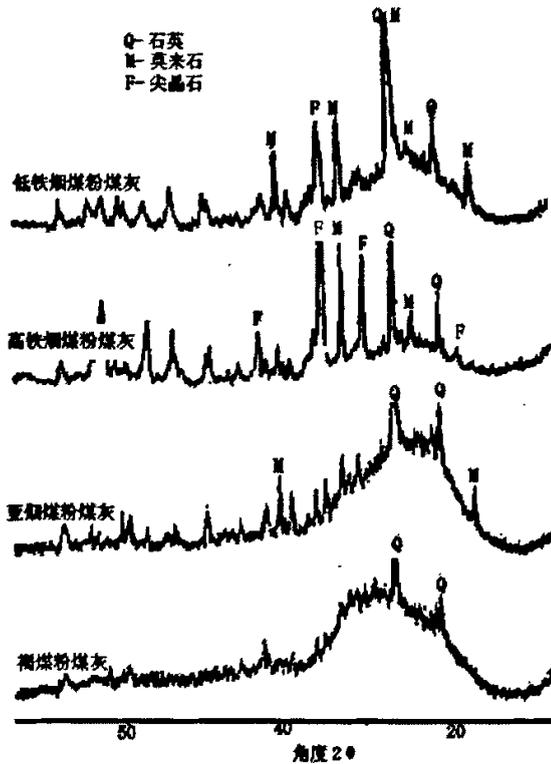


图 2.6 不同等级原煤的粉煤灰 XRD 图谱

从上图可以看出：首先，大多数粉煤灰都有石英、莫来石、尖晶石和赤铁矿，这是粉煤灰的主要晶相，通常占粉煤灰总量的 5~50%。石英在各种粉煤灰中普遍存在，只是石英含量有所差别。莫来石通常在沥青煤和亚沥青煤中

发现,而在褐煤煤灰中则很少发现。含铁相如尖晶石、磁铁矿石在沥青煤的灰中是比较多的,而在较低级(通常的级别按沥青煤粉煤灰>亚沥青煤粉煤灰>褐煤粉煤灰顺序)的粉煤灰中则很少或比较难测出。其次,所有粉煤灰的XRD图谱在 $22^{\circ}\sim 35^{\circ}$ ($2\theta_{\max}\text{Cu K}\alpha$)的区域出现比较大衍射特征峰,这表明有玻璃体存在。特征衍射峰的强度及 $2\theta_{\max}$ 位置是变化的,低级别的粉煤灰特征衍射峰位置的 $2\theta_{\max}$ 更高,并且形状上表现出明显不对称。

粉煤灰是由少部分结晶物质,一部分非结晶物质和石英成分组成,对粉煤灰的X光衍射分析得出:粉煤灰中主要成分为玻璃质,其次为莫来石、石英等。粉煤灰是由各种形状的颗粒组成的混合物,其中实心 and 空心圆形小球占很大比例;颗粒以非晶质的玻璃质体为主,是一种粒状球形玻璃质组成。

钱觉时等认为^[16]:所有粉煤灰的XRD图谱在 $22^{\circ}\sim 35^{\circ}$ ($2\theta_{\max}\text{Cu K}\alpha$)的区域出现比较宽大的衍射特征峰,这表明有玻璃体存在。特征衍射峰的强度及 $2\theta_{\max}$ 位置是变化的,低级别的粉煤灰特征衍射峰位置的 $2\theta_{\max}$ 更高,并且形状上表现出明显不对称。

试验过程中,我们用DX-2000型X-射线粉末衍射仪(辽宁工程技术大学地质工程实验室)对阜新热电厂的2号粉煤灰的结构进行了分析。



DX-2000型X-射线粉末衍射仪

测试过程中,我们是在室温,辐射电压40kV,管电流30mA,Cu靶 $k\alpha_1$ (0.15406nm)扫描速度 $0.6^{\circ}/\text{sec}$,扫描范围 $2^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的条件下进行的,试验结果如图2.7所示:

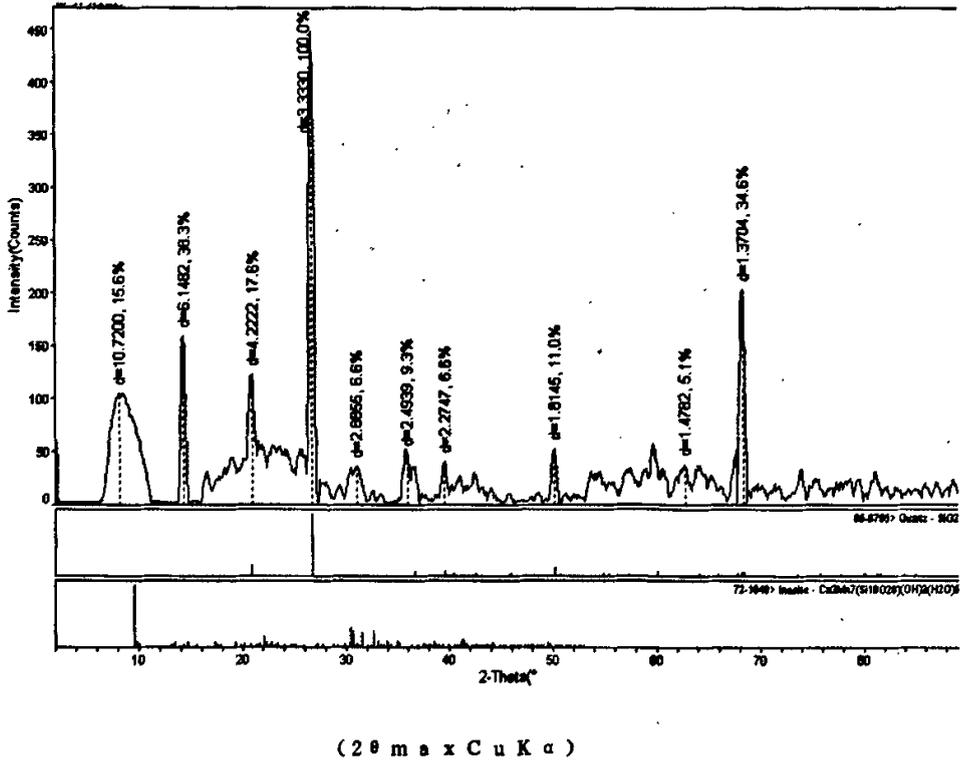


图 2.7 2 号粉煤灰的 XRD 图谱

从图 2.7 中可以看出，该粉煤灰在 22~35° 的区域内确实出现比较大的宽的衍射特征峰，与钱觉时的试验结论基本一致，在 30° 附近出现细长的衍射峰，这是粉煤灰中含有石英杂质的结果。说明此种粉煤灰颗粒还有较多的晶体 SiO₂。

2.3.2 粉煤灰的红外光谱分析

我们知道：粉煤灰中很重要的一部分是玻璃体，所以我们要分析粉煤灰的结构就有必要对其中很大部分的玻璃体进行分析。而采用红外光谱来分析玻璃体结构是非常有效的，这是因为由于原子间距离和角度的变化而引起的无序，将使得红外光谱带变宽，这有些类似于 X 射线衍射光谱，但又不像 X 射线衍射光谱那样仅提供出来长程有序状态的信息，振动光谱在揭示短程（原子间）有序状态更为有用。图 2.8 是典型的粉煤灰红外光谱测定结果。

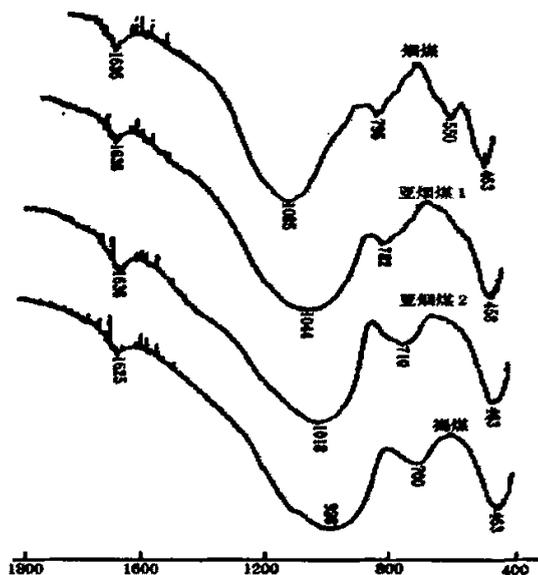


图 2.8 不同煤种原煤粉煤灰的红外光谱

从图 2.8 可以看出：光谱的特征带随粉煤灰的来源变化，比较宽的光谱带集中在 1000cm^{-1} 附近，可能是由于铝硅酸盐的不对称振动频率（Si-O-Si 或 Si-O-Al）而引起的，其它特征光谱带， $700\sim 800\text{cm}^{-1}$ 为（Si-O-Si）， $450\sim 520\text{cm}^{-1}$ 为（O-Si-O）， 1630cm^{-1} 为（H-O-H）。

尽管红外光谱给出的是平均意义上的图象，但根据这些图象可以进行一些推断：（Si-O-Si）带的频率表示铝硅酸盐网架的聚合程度^[17]，通常频率越低，聚合程度也越低，即网架有比较低的连通性。

利用布鲁克 TENSOR27 红外光谱仪（辽宁工程技术大学安全工程实验室）对阜新热电厂的粉煤灰进行了红外光谱测试，测试结果如图 2.9



布鲁克 TENSOR27 红外光谱仪

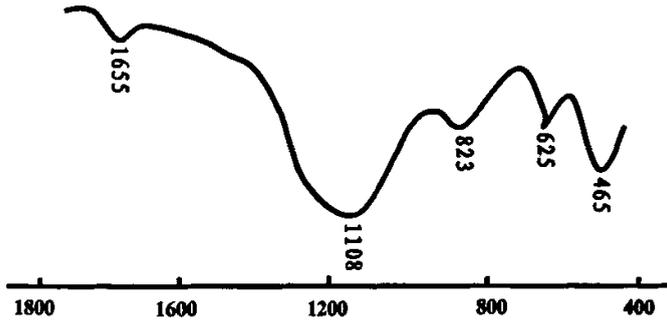


图 2.9 阜新热电厂 1 号粉煤灰的红外光谱

从图 2.9 可以看出,阜新热电厂 1 号粉煤灰的红外光谱谱带为 465 cm^{-1} 、 625 cm^{-1} 、 823 cm^{-1} 、 1108 cm^{-1} 、 1655 cm^{-1} 。此粉煤灰与图 2.9 中烟煤的特征光谱带很接近,由此我们可以初步断定,我们所选用的粉煤灰是烟煤燃烧后的产物。后来阜新热电厂的工作人员也告诉我这种粉煤灰确实是一种烟煤燃烧后的产物。

2.4 本章小结

通过对 1 号和 2 号以及 2 号改性粉煤灰的一些特性的测定,可以得出以下结论:

① 从粉煤灰粒度的分析结果看: $D_{97}=10.88\text{ }\mu\text{ m}$, 约为 1250 目, 粒度非常细, 初步估计填充橡胶补强填料时的效果很好。

② 粉煤灰的真密度测定结果为: 2.05 g/cm^3 , 这说明这种粉煤灰样的密度还是比较低的, 初步断定用该粉煤灰作橡胶补强填料的制品密度符合橡胶工业的要求。

③ 通过对粉煤灰的热重分析我们得出如下结论: 从 2 号粉煤灰的 TG 曲线, 我们可以得出: 试验中所用的改性粉煤灰在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时的性质很稳定, 说明该粉煤灰是有利于补强橡胶填料制品; 通过 2 号粉煤灰的 TG 曲线和改性后粉煤灰的 TG 曲线的对比, 我们得出: 试验中所用的改性药剂和粉煤灰反应是比较充分的。

④ 通过对粉煤灰的结构分析, 我们知道该粉煤灰是烟煤燃烧后的产物。我们还可以确定该粉煤灰的晶体石英含量比较高, 这对粉煤灰的改性是不利的, 这就要求我们在对粉煤灰的改性过程中尽量减少晶体石英对整个试验的影响。

3 橡胶及橡胶补强填料的概况

3.1 橡胶材料的概况

我们要将改性粉煤灰用于补强橡胶,那么我们首先需要对橡胶有一个初步认识。橡胶是高分子材料中的一种,常温下的高弹性是橡胶材料的独有特征,是其它任何材料所不具备的,因此橡胶也被称为弹性体。它在大的形变下能迅速而有力恢复其形变,能够被改性。同时,橡胶属于高分子材料,所以它具有高分子材料的共性,如密度小,对流体的渗透性低,具有绝缘性,粘弹性和环境老化性等。除此之外,橡胶还有比较柔软,硬度低的特性。具体表述如下^[16]:

(1)粘弹性 橡胶是粘弹性体。在外力作用下产生的变形等行为受时间、温度等条件的支配,表现明显的应力松弛和蠕变现象。在振动或交变应力等周期作用下,产生滞后损失。

(2)有橡胶状弹性 橡胶的弹性模量小,一般在 $1\sim 10\text{kg/cm}^2$ 。与金属弹性不同。它是由于大分子链形状的改变,即源于构象熵的变化,故属熵弹性。所以,伸长变形即使达百分之几百,仍表现有可以复原的特性,这就是“橡胶状弹性”。

(3)受温度影响大 高分子材料一般都受温度的影响。橡胶因粘弹性较显著,所以受温度影响较大。比如,橡胶在低温时处于玻璃态并进而脆化,在高温时则发生软化、熔融、热氧化、热分解以至燃烧等。

(4)有缓冲减震作用 橡胶的柔软性、弹性、粘弹性等的结合,对声音及振动的传播有缓和作用,可用来防除噪音和振动公害。

(5)有老化现象 如同金属之腐蚀、木材之腐朽、岩石之风化一样,橡胶材料也会因环境条件的变化而发生老化。不过,橡胶还是使用寿命比较长的材料。

(6)具有电绝缘性 橡胶是高分子电介质,它和塑料一样是电绝缘材料。但是,也可因加入某些助剂降低绝缘性,制备“导电橡胶”。

除此之外,橡胶还有比较柔软,硬度低的特性。当然,在橡胶生产中,橡胶必须加入硫黄或其它硫化剂进行硫化,使链状大分子交联成三维网状结

构,才能得到具有使用价值的橡胶制品。但是,近年来出现的热塑性橡胶可以不用硫化而制得有使用价值的产品。

3.2 橡胶补强填料的概况

补强填料是填料中有补强作用的矿物材料,所以我们首先需要对橡胶填料介绍一下:所谓的填料,是橡胶工业的主要原料之一,属粉体材料。填料用量相当大,几乎与橡胶本身用量相当。含有填料的橡胶是一种多相材料。填料能赋予橡胶许多宝贵的性能。例如,大幅度提高橡胶的力学性能,使橡胶具有磁性、导电性、阻燃性、彩色等特殊性能,使橡胶具有好的加工性能,降低成本等作用。

最常用的填充剂主要是无机填料,如陶土、碳酸钙、滑石粉、硅铝炭黑等。当然,对某一种填料往往是两种作用兼有,其中一种作用为主,例如陶土加到SBR中主要是填充作用,但也有一定的补强作用。

国内外利用无机非金属矿物,开展矿物功能性补强助剂的研发^[18],通过超细粉碎(微/纳米级粉体)、复合、表面改性等高新技术,充分利用矿物的物理化学性质,针对不同应用对象,开发使用性能良好、价格相对低廉的功能性补强材料,解决炭黑、白炭黑成本较高,工艺复杂,以及白炭黑在橡胶制品中难以分散和炭黑颜色深等的缺陷,从而发挥功能性矿物补强助剂的独特优势。除了炭黑、白炭黑以外,其他的橡胶工业的补强填料主要有如下几种^[20]:

(1) 碳酸钙

碳酸钙本身的补强效能不大,但是用脂肪酸进行活化处理后,会在碳酸钙的表面形成脂肪酸钙,能均匀分散于橡胶中,增加橡胶与碳酸钙颗粒表面的润湿程度,从而能够显著提高对橡胶材料的补强效能。

(2) 陶土

用硬脂酸、乙烯基硅烷、氢基硅烷及钛酸酯偶联剂对陶土进行改性,使其表面增加疏水性,可提高胶料的拉伸强度、定伸应力、降低生热和压缩永久变形,其补强性能与白炭黑相当,老化性能较好。

(3) 硅石粉

用硅烷偶联剂处理漂白灰硅石粉,可替代立德粉或钛白粉用于白色胶料。

(4) 海泡石粉

海泡石粉本身并不具有补强性，但是用硅烷偶联剂处理过的海泡石粉，其补强性能接近白炭黑，价格仅为白炭黑的一半。

(5) 千枚岩

有关资料研究表明：千枚岩可以 50% 替代炭黑作橡胶补强填料，但因千枚岩的密度高，限制了其应用范围

综上所述，上面这些橡胶工业中使用的矿物补强填料的密度基本上都在 2.4 g/cm^3 以上，这些都高于炭黑等补强材料的密度 (1.8 g/cm^3)，这严重制约了无机矿物补强材料在橡胶中的使用^[21]。因此，当前迫切需要有一种密度低，性价比高并且做橡胶填料时的性能与炭黑，白炭黑基本一样。本论文正是基于此种目的而展开的，由于粉煤灰与补强剂炭黑的材料性质不同，因此它与橡胶等有机高聚物的相容性也不同。我们在分析粉煤灰的理化性质与补强性能的关系基础上，采用表面活性剂对粉煤灰进行表面改性处理，制得橡胶补强填料，并用该填料替代部分炭黑用于橡胶中，考察其对橡胶的补强作用及对加工性能的影响。

本文研究的粉煤灰因具有空心结构，密度接近炭黑，且活性较高，作橡胶补强填料可以降低制品密度，具有广阔的应用前景。

实验中，我们通过对阜新热电厂粉煤灰的进一步加工，改性，然后再进行一系列试验分析的基础上，验证改性后的粉煤灰能否满足做橡胶补强填料的性能要求。

3.3 橡胶填料的补强理论研究

关于炭黑补强性的原因，有许多说法。不过，大多数认为是起因于橡胶与炭黑混炼时形成了结合橡胶。有一种看法是，结合橡胶是由与炭黑表面相互作用生成的受束缚成分、包容在炭黑粒子熔合生成的聚集体的孔隙间的胶相(炭黑凝胶相)和混炼过程中橡胶分子链被切断后再连接形成的胶相(橡胶凝胶相)组成的。虽然要阐述形成的主要原因显得太复杂。但是通过溶剂抽提混炼有炭黑的未硫化胶料，作为未被抽提而残余的胶料，可测定结合橡胶的数量。关于橡胶填料补强的机理，目前主要有两种理论：

(1) 二维结构层补强理论^[22]

填料的补强作用是由于橡胶分子链在填料粒子表面上相互作用，形成了

取向排列的二维状态所致。与一般填充橡胶的三维状态相比较,这种二维状态具有较高的机械强度。所谓二维状态,是大分子链被吸附在填料粒子上,呈现特殊的平面取向状态。随着体系中补强填料粒子分散程度的提高,转变到粒子上这种取向的二维状态的橡胶量也增多,从而增大了整个被填充体系的机械强度。

这种见解符合当前复合材料的补强观点,即炭黑等填料在橡胶中构成了多相不均匀体系,橡胶大分子在填料粒子的表面上形成了一层特殊的橡胶层,产生了补强作用。实验表明,若使橡胶大分子链更多地转变成二维状态,除提高粒子的分散度外(即降低炭黑粒径),更需要提高填料表面对橡胶的湿润性,即对大分子的吸附能力。为此,可采用表面活性物质处理填料粒子的表面,以提高填料表面的活性。

橡胶大分子链在填料粒子表面上的吸附凝结,也即转变为二维状态的能力与温度(特别是混炼温度)也有关系。当橡胶湿润温度(相当于流动温度)以上时,橡胶大分子表现较强的热运动,分子链间内聚能较低,易被活性填料粒子表面吸附取向,构成有力的物理结合或一定的化学结合,形成一层吸附层,提高补强效果。

(2) 大分子链滑动补强理论^[21]

该理论的核心是橡胶大分子能在炭黑表面上滑动,由此解释了补强现象。炭黑粒子表面的活性不均一,有少数强的活性点以及一系列的能量不同的吸附点。吸附在炭黑表面上的橡胶链可以有各种不同的结合能量,由多数弱的范德华力的吸附以至少量强的化学吸附。吸附的橡胶链段在应力作用下会滑动伸长。

4 粉煤灰橡胶补强填料的研究

试验中,经过我们试验处理的2号粉煤灰绝大多数为球形颗粒,分散性与流动性好,空心、密度小,作填料时没有引发内应力的缺陷,特别适合作聚合物的填料。但是由于粉煤灰与聚合物基体的相容性较差,这就使得粉煤灰与聚合物基体的界面结合性能也就差,所以,如何能够改善和提高界面间的结合性能便成为粉煤灰补强橡胶制品的关键所在。

由于粉煤灰等无机矿物表面固有的亲水疏油性,矿物在橡胶等有机物聚合物中的浸润性差,不易分散,大量填充易导致材料机械性能下降,要提高粉煤灰在橡胶中的填充性能和补强效果,必须对填料进行增加表面活性的表面改性处理,使其表面的亲水性变为亲油性,以增强其与有机高聚物之间的界面相容性,此外,通过表面改性处理,能够大幅度提高粉煤灰的比表面积,且能提高材料的力学性能。在分析粉煤灰本身性质与补强性能的关系的基础上,采用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对粉煤灰进行表面处理,制得橡胶补强填料。

经过硅烷偶联剂 SG-S₉₀₀、硅烷偶联剂 KH-845-4 和钛酸酯偶联剂 NDZ311 改性的粉煤灰,能够大幅度提高其自身的比表面积,从而也就提高了其自身在作橡胶补强填料时的力学性能。

4.1 改性药剂的研究

4.1.1 改性药剂改性理论

改性药剂主要包括偶联剂和表面活性剂两类,最近又发展了填料表面催化接枝。偶联剂有硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、磷酸酯类和叠氮类等。表面活性剂主要由脂肪酸和树脂酸类、官能化齐聚物类、其他还有阳离子、阴离子、非离子等类。填料表面活化,用有机物表面接枝或聚合物接枝。而在矿物粉体化学改性中用到的药剂多为表面活性剂中的各种偶联剂。

偶联剂是指能改善填料与高分子材料之间界面特性的一类物质^[24],其分子结构中存在两种官能团:一种官能团可与高分子基体发生化学反应或至少有好的相容性;另一种官能团可与无机填料形成化学键。偶联剂可以改善高

分子材料与填料之间的界面性能，提高界面的粘合性，改善填充或增强后的高分子材料的性能。

有些界面活性很强，比表面大且化学键合能力很高，可与树脂、橡胶等高分子材料有良好的粘结，因此通常可以不使用偶联剂。但很多矿物表面活性差，主要依靠颗粒（或纤维）的比表面进行粘结，与树脂、橡胶等高分子材料的粘结只能以氢键或分子间范德华力的结合，例如玻纤、云母、碳纤等，以及惰性填料，则必须使用偶联剂。此外，偶联剂有利于改善体系的流变性，改善和抑制填料的“相”分离，从而得到均匀混合，并使矿物表面有机化，对改善复合材料的韧性、机械强度、电气性能与密封性能等均有良好的效果，并能经得起苛刻环境的考验。偶联剂还有利于改善填充体系相容性，提高复合材料性能，降低复合材料成本的关键助剂。

偶联剂的作用和效果已被人们认识和肯定，但界面上极少量的偶联剂为什么会对复合材料的性能产生如此显著的影响，现在还没有一套完整的偶联剂机理来解释。偶联剂在两种不同性质材料之间界面上的作用机理已有不少研究，并提出了化学键合和物理吸着等解释。其中有以下几种关于偶联剂作用机理的理论：

(1) 化学结合理论

该理论认为偶联剂含有一种化学官能团，能与玻璃纤维表面的硅醇集团或其它无机填料表面的分子作用形成共价键；此外，偶联剂还含有至少一种别的不同的官能团与聚合分子键合，以获得良好的界面结合，偶联剂就起着在无机相与有机相之间相互连接的桥梁似的作用。

(2) 浸润效应和表面能理论

1963年，Zisman 在回顾与粘合有关的表面化学和表面能的已知方面内容时，曾得出结论，在复合材料的制造中，液态树脂对被粘物的良好浸润时头等重要的，如果能获得完全的浸润，那么树脂对高能表面的物理吸附将提供高与有机树脂的内聚强度的粘结强度。

(3) 可变形层理论

为了缓和复合材料冷却是由于树脂和填料之间热收缩率的不同而产生的界面应力，就希望与处理的无机物邻接的树脂界面是一个柔曲性可变形相，这样复合材料的韧性最大。偶联剂处理过的无机物表面可能会择优吸收

树脂中的某一配合剂，相间区域的不均衡固化，可能导致一个比偶联剂在聚合物与填料之间的多分子层厚的多的挠性树脂层。这一层就被称为可变形层。该层能松弛界面应力，阻止界面裂缝的扩展，因而改善了结合强度，提高了复合材料的机械性能^[25]。

(4) 约束层理论

与可变形层理论相对，约束层理论认为在无机填料区域内的树脂应具有某种介于无机填料和基质树脂之间的模量，而偶联剂的功能就在于将聚合物结构“紧束”在相间区域内^[26]。从增强后的复合材料的性能来看，要获得最大的粘接力和耐水解性能，需要在界面处有一约束层。

以上理论是从不同的侧面反映了偶联剂的偶联机理。在实际过程中，往往是几种机制共同作用的结果。

硅烷偶联剂是偶联剂中最重要的一种，常用的硅烷偶联剂种类如表 4.1 所示^[27]：

表 4.1 常用的硅烷偶联剂

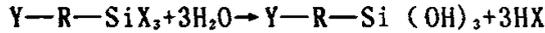
品种	化学名称	化学结构式	应用对象		最小包 覆面积	分子量
			矿物	高聚物		
巯基 硅烷	γ-巯基 丙基 氧基 硅烷	HS-(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ HS(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃ ·H S(CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃	白炭 黑： 用 量 3%。	胶 辊、 轮 胎、 电 线、 电 缆、 鞋 底、 密 封 剂。	380	194.4 274.4
四 硫 化 物	四硫 (三 乙 氧 基) 丙 基 硅 烷	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ S ₄ (C H ₂) ₃ -Si(OC ₂ H ₅) ₃	白炭 黑 玻 璃 纤 维 云 母 石 粉 氧 化 剂	EP(D)M/NR/IR/CR /SBR/BR/NBR/IIR ;50%+高耐磨≥迪 高沙 TESPT50%	318	
氨 丙 基 硅 烷	N-β-(氨 乙 基) 丙 基 氧 基 硅 烷	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃		EP(D)M/SBR/CR/ NBR/PU/NR		222.4

表 4.1 中，各种有机硅烷偶联剂的主要作用原理如下：

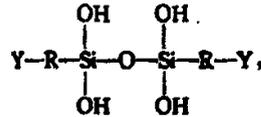
硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的有机硅化合物，是有机硅材料的一类重要品种。它们可用通式表示为 Y—R—SiX₃。式中：Y 是可以和有机聚合物反应的基团；R 是短键烷基，通过它把 Y 和 Si 原子相连接；X 是可进行水解反应并生成 Si—OH 的基团。X 和 Y 是两类反应特性不同的活性基团。其中，X 易与无机物中的石英、玻璃或玻纤、高岭土、陶土、硅灰石、水铝石、

金属氧化物及金属等产生牢固的结合（化学或物理的），而 Y 则与有机物中的树脂、橡胶等有良好的结合。

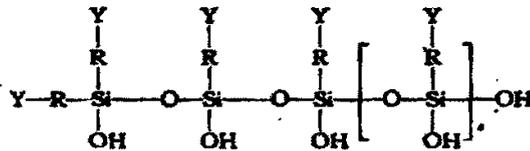
硅烷偶联剂的功能和 X 基团的水解反应分不开。由于水解反应形成了可供进一步与基料作用的 Si—OH 基：



酸或碱可促使上述反应，升温可加快反应，生成的 Y—R—Si(OH)₃ 进一步发生自身缩聚反应，生成分子量及交联度不等的聚硅氧烷，如：

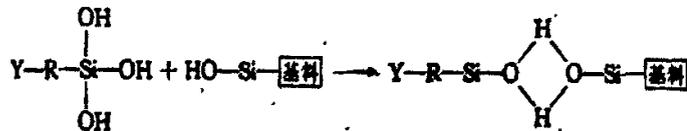


反应进一步缩合为：



此外，硅烷又可与被处理的基料表面上的反应基团作用。它们之间或者通过氢键键合，或者发生缩合反应。

氢键键合为：



缩合反应为：



X 基团在反应中只起桥梁作用，本身不进入复合材料。对于 Y 基团，只有当它和聚合物有适宜的反应活性时，才能获得最佳效能，因此要依据 Y 基团来选择与有机聚合物相配合的偶联剂。硫化橡胶宜选用巯基硅烷偶联剂。

根据 Arkles 的理论，硅烷与粉煤灰之间发生了一系列反应^[29]，首先硅烷接触空气中的水分，发生水解反应，继而粉煤灰颗粒表面的羟基与硅烷的水解物缩合、脱水，同时硅烷之间缩聚成低聚合物，低聚合物和无机表面的羟基形成氢基，通过加热干燥，发生脱水反应，使颗粒表面极性较高的羟基

转变成极性较低的醚键(共价键), 于是颗粒表面为一 R 所覆盖, 形成界面区域。

界面区域通常是有机硅烷的每个 Si 形成一个醚键在基质表面^[29], 其余的两个硅羟基或是与其它偶联剂的硅原子联结或是以自由形成存在。有机硅烷偶联剂对粉煤灰表面处理过程的化学反应如图 4.1 所示:

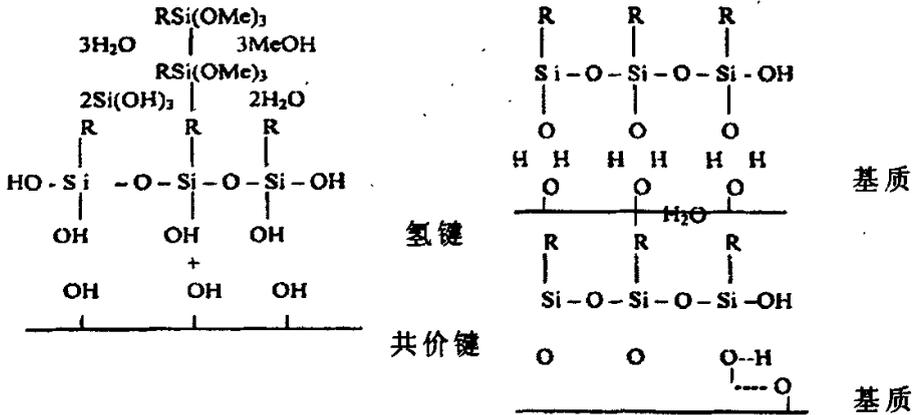


图 4.1 有机硅烷偶联剂对粉煤灰表面处理过程的化学反应

同时, 偶联剂不仅亲无机端与填料表面以化学键结合, 而且另外一端能溶解、扩散于高聚物的界面区域, 在其中与高聚物大分子链发生纠缠或形成化学键, 即偶联剂的亲有机端含有较长的柔性有利于应力松弛界面层, 提高其吸收和分散冲击(见图 4.2)^[30]

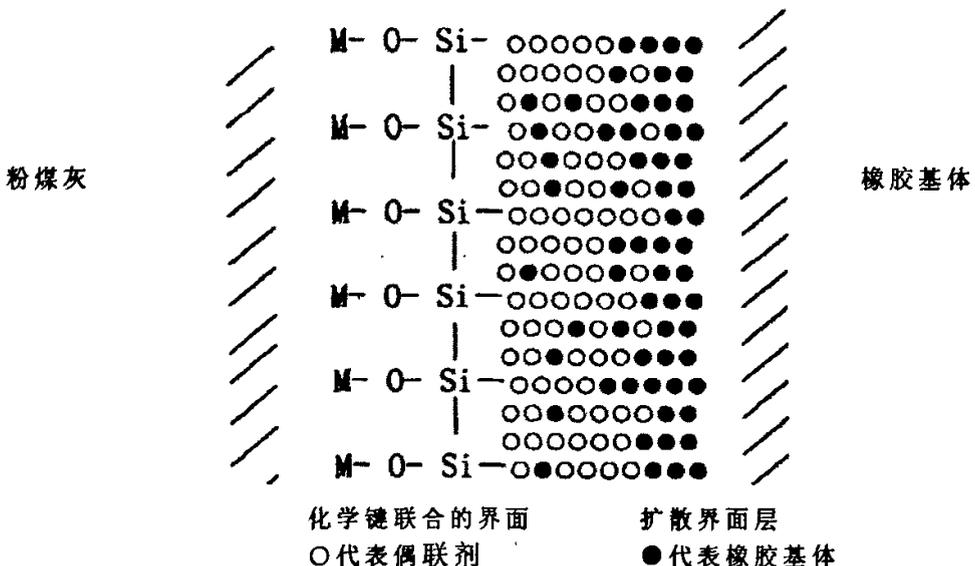
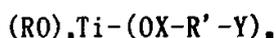


图 4.2 复合材料层界面扩散

综上所述，通过偶联剂和粉煤灰的作用和偶联剂与橡胶基体的作用，加强了粉煤灰和橡胶基体的作用，偶联剂在矿物颗粒和有机基体之间起了非常重要的作用。

除了有机硅烷偶联剂外，我们还经常用到有机钛酸酯偶联剂，所以，这里我们也对有机硅烷偶联剂与矿物的作用机理做了如下说明：

这是一类较新型的偶联剂，对无机矿物材料有优良的偶联与增强效果。钛酸酯偶联剂是美国 Kenrich 石油化学公司 1970 年开发的产品，具有独特的结构，可用以下通式表示，整个分子式可以分为两部分和六个功能区。



式中： $1 \leq m \leq 4, m+n \leq 6$

R—短碳链烷基；

R'—长碳链烷基；

Y—羟基、氨基、环氧基、双键等基团；

功能区 1： $(RO)_m$ —无机填料与偶联剂作用的基团；

功能区 2： $Ti-O-$ —酯基转移和交联功能；

功能区 3：X—联结钛中心带有功能性；

功能区 4：R'—长链的纠缠基团；

功能区 5：Y—固化反应基团；

功能区 6：n—非水解基团数；

钛酸酯偶联剂对无机粉体表面改性机理如图 4.3 所示：

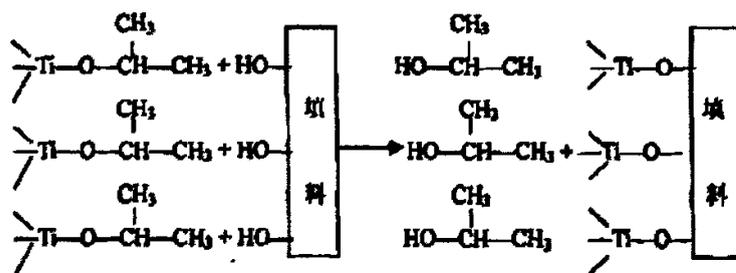


图 4.3 钛酸酯与无机填料的作用机理

从图 4.3 我们可以知道：一方面钛酸酯偶联剂与粉煤灰进行作用，其作用原理和与硅烷偶联剂一样，也是通过与填料表面之间形成化学键的方式进行吸附反应。本论文使用的钛酸酯偶联剂为 KH-845-4，钛酸酯偶联剂

KH-845-4 是一种单烷氧基型钛酸酯，分子中有一个异丙氧基团，它能和粉煤灰表面吸附的羟基或质子发生化学反应，使钛酸酯偶联剂在填料表面形成单分子层，同时释放出异丙醇。另一方面，钛酸酯偶联剂与有机基体的作用，其作用原理和与硅烷偶联剂不同，它们和有机体之间没有化学反应，它们不是借助与有机基体形成共价键，而是通过长链烷基 R' 和聚合物的链发生缠绕作用，借助分子之间的力结合在一起。通过这两方面的作用，最终将粉煤灰与橡胶材料结合在一起，使粉煤灰达到补强橡胶材料的目的。

4.1.2 论文中试验药剂的选择

由于粉煤灰是亲水性物质，橡胶是疏水性物质，两者结合不好，为了达到补强的目的，必须对粉煤灰进行化学改性研究，以确定其合适的改性药剂种类和药剂用量。

本试验中所用的化学试剂主要是：硅烷偶联剂 SG-S₁900、硅烷偶联剂 KH-845-4 和钛酸脂偶联剂 NDZ311。

试验中所用的化学改性药剂的主要性质及药剂制度如表 4.2^[31]。

表 4.2 化学改性药剂的主要性质及药剂制度

药剂种类	主要两性官能团	密度 g/cm ³	最小包覆盖面 m ² /g	参考用量%
硅烷偶联剂 SG-S ₁ 900	NH ₂ -C ₂ H ₅ -Si(OC ₂ H ₅) ₂	0.946	354	1.5-2.0
硅烷偶联剂 KH-845-4	HS(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₂	1.030	373	1.0-1.5
钛酸脂偶联剂 NDZ311	C ₂ H ₅ OTi[OCO(CH ₂) ₁₀ CH(CH ₃) ₂] ₂	1.035	425	0.5-2.0

4.2 改性粉煤灰的制备

由于粉煤灰是亲水性物质，而橡胶是疏水性物质，两者不易结合。粉煤灰的表面改性是一个比较重要的环节，要根据不同的高分子材料、不同的制品、不同的加工工艺对其进行表面改性。由于粉煤灰形成的条件等因素，使得在其表面存在有羟基和游离质子^[32]，这些成分的存在，易于和硅烷偶联剂发生反应。本文选用硅烷偶联剂 SG-S₁900、硅烷偶联剂 KH-845-4 和钛酸脂偶联剂 NDZ311。经过改性后的粉煤灰能很好的与高分子材料交联达到其补强的目的。如图 4.4，4.5 所示：

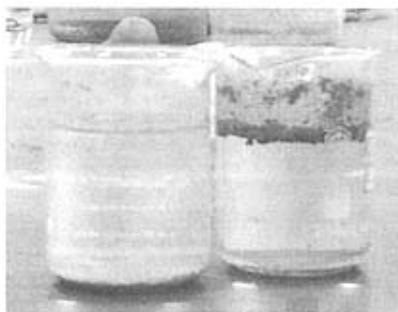


图 4.4

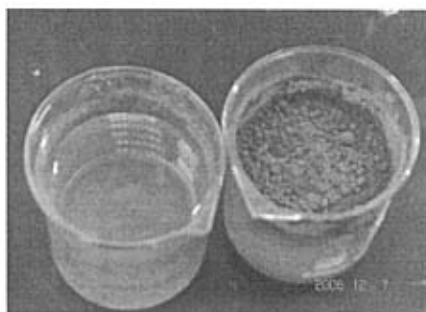


图 4.5

正如上述图中所示，两个烧杯各放 10g 粉煤灰样品，左边是未改性的粉煤灰，右边是改性后的粉煤灰，经搅拌后，放置 24 小时后的图片。从图中我们可以很清楚的看到：改性后的粉煤灰基本上不溶于水，而没改性的粉煤灰完全溶于水中，这说明改性剂起到了很好的改性作用。

粉煤灰的表面改性以干法改性为主。该方法成本低，工艺技术要求不复杂，能很好的达到表面改性的目的。

本文对粉煤灰的改性方案如下：

首先将阜新热电厂的原样粉煤灰进行进一步的筛分处理，使粉煤灰的粒度达到我们的试验要求，同时对粉煤灰的一些基本性质进行试验测定，然后将得到的粉煤灰在高速混合机里进行改性，最后得到试验要求的改性粉煤灰。试验中我们选用了硅烷偶联剂 SG-S₁900、硅烷偶联剂 KH-845-4 和一种钛酸酯偶联剂 NDZ311 对原样粉煤灰进行化学改性，让这三种药剂分别两两协同作用以增强其与原样粉煤灰的亲合力。其试验设计如表 4.3 所示：

表 4.3 煤灰改性方案

编号	药剂水平		
	硅烷偶联剂 SG-S ₁ 900	硅烷偶联剂 B KH-845-4	钛酸酯偶联剂 NDZ311
1	0.2%	0.4%	0%
2	0.4%	0.2%	0%
3	0.4%	0.6%	0%
4	0.6%	0%	0.4%
5	0%	0.4%	0.2%
6	0%	0.4%	0.6%

对粉煤灰的改性试验是在 SHR-10 高速混合机中进行的，试验中主要依靠高速混合机的自摩擦作用将粉煤灰加热到 100℃，然后按照表 3.1 设计的改性方案，分次加入药剂，每次加药间隔 5—8 分钟，本试验间隔为 6 分钟。最后将改性得到的 6 种粉煤灰分别装袋密封，以供后面试验的使用。



SHR-10 高速混合机

在得到改性粉煤灰后,我们可以用活化指数法和吸油值法来测定 6 种粉煤灰改性效果:

(1) 活化指数法

活化指数法测试的主要步骤是:首先,取一定量的改性粉煤灰样品置入试管,加适量蒸馏水充分摇动、混合,静置至稳定,将漂浮于水面的样品取出,自然风干后测定其质量,则其活化指数 $H = \text{漂浮部分质量} / \text{样品总质量}$ 。活化指数(H)测试结果一般认为,活化指数能反映粉体表面改性的效果。未进行表面改性处理的粉煤灰其 $H=0$;经过完全彻底的表面改性后,粉煤灰颗粒表面为非极性、亲油疏水的有机表面,在水中呈非润湿性而漂浮于水面,其 H 大于 0 小于等于 1。表面有机化的改性粉煤灰与有机基体的相容性好,应该对橡胶有较强的补强作用。因此,活化指数可以预测改性粉煤灰的补强性能。

用 50ml 的量筒准确量取 50ml 新制的蒸馏水,倒入 100ml 的烧杯中,将改性后的粉煤灰准确量取 10.00g,放入烧杯中,用玻璃棒搅拌 3min,静置 24h,然后小心地把上层悬浮的粉煤灰移入已知质量的烧杯中,使其自然风干,称重,可以计算出悬浮部分粉煤灰的质量 a ,即可计算粉煤灰的活化指数 $H = a/10$ 。每次试验尽可能在相同的环境中进行。试验结果如表 4.4 所示。

表 4.4 改性粉煤灰的活化指数

编号	1-1	2-1	3-1	4-1	5-1	6-1
活化指数	0.72	0.81	0.71	0.84	0.77	0.87
编号	1-2	2-2	3-2	4-2	5-2	6-2
活化指数	0.68	0.84	0.69	0.91	0.84	0.94

(2) 吸油值法

用邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 按 GB3708.3-83 对改性粉煤灰进行吸油值测定, 测定结果如表 4.5 所示:

表 4.5 改性粉煤灰吸油值测定结果

编号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
吸油值 (ml/g)	0.83	0.65	0.88	0.801	0.76	0.68
编号	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
吸油值 (ml/g)	0.59	0.72	0.79	0.62	0.773	0.566

经活化指数试验和吸油值试验表明, 偶联剂改性粉煤灰后其表面变为疏水性, 同时经改性处理后吸油量增大。改性粉煤灰吸油量增大是因为聚集态颗粒减少, 分散程度得以提高^[33], 由上述实验所得实验结果可以看出, 该粉煤灰改性效果很好。

4.3 本章小结

首先我们分析了粉煤灰作橡胶补强填料需要改性的原因, 然后我又对试验中所用改性药剂的机理进行了说明, 再此基础上, 我们制定出适当的改性方案, 最后用设备制得所需要的改性粉煤灰^[34]。通过图 4.4, 图 4.5 的对比, 我们清楚的看到改性后的粉煤灰, 其表面由亲水性变为疏水性, 分散程度得以提高。同时, 再对粉煤灰改性效果评定中, 由活化指数法和吸油值法可知, 改性效果不错。将此种粉煤灰改性后作为橡胶补强填料, 能降低成本, 其经济效益和社会效益是巨大的。

5 改性粉煤灰填充橡胶复合材料

众所周知,在橡胶工业中,常用的补强填料有炭黑、白炭黑、高岭土等。其中,炭黑不仅能提高橡胶制品的强度,而且能改进胶料的工艺性能,可广泛用于天然橡胶和合成橡胶^[36]。白炭黑主要成分为 SiO_2 ,作为橡胶补强剂,其补强性能仅次于炭黑,适用于天然橡胶和合成橡胶。Irojan^[36]等报道以煤粉作橡胶填料的新观点,并将经过研磨的煤粉用于填充丁苯胶-1502、氟橡胶、胎面底层胶料和三元乙丙胶。研磨粉煤灰加入胶料中可明显降低胶料成本,并对某些物理性能如压缩、永久变形、滞后性能有所提高

本文提出以粉煤灰作为橡胶补强填料,将粉煤灰进行改性后加入丁苯橡胶(SBR)中。研究粉煤灰填充橡胶体系加工工艺及制品性能,以期能够替代或部分替代橡胶用补强材料(炭黑和白炭黑),从而能够有效地降低橡胶生产的成本,同时也将粉煤灰变废为宝,对资源综合利用具有积极的意义^[37]。

5.1 橡胶加工工艺简介

粉煤灰填充橡胶复合材料的试验是在阜新橡胶厂进行的,所用到的设备主要有:橡胶开炼机;25t 双层硫化机;Thec 硫变仪;x1-2500B 拉伸试验机;MH-74 磨耗试验机。

试验中所用到的主要材料有如下几种:

- (1) 改性粉煤灰
- (2) 丁苯胶(SBR);阜新橡胶厂生产橡胶的原料
- (3) 中槽炭黑;阜新橡胶厂生产橡胶时的主要补强填料

除此之外,在粉煤灰填充橡胶复合材料中还需要有一些辅助材料如氧化锌,硬脂酸,硫磺粉稳定剂,促进剂,阻燃增塑剂,白炭黑油料,粘合剂等,这些阜新橡胶厂都有。

要将改性粉煤灰填充于橡胶材料中,就必须首先对橡胶生产加工工艺有一个基本的了解,橡胶加工工艺流程如下图 5.1 所示:

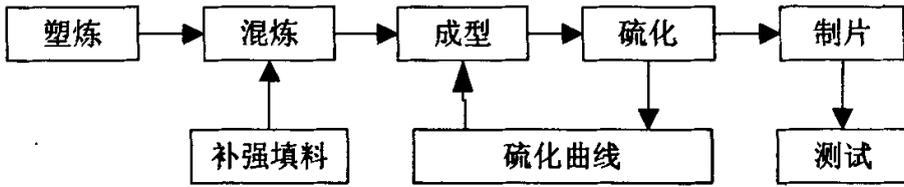


图 5.1 橡胶加工工艺流程

流程说明：由于天然橡胶的平均分子量较高（约 35 万），生胶塑性很低，难与其它配合剂混合，所以我们首先需要将丁苯胶（SBR）在橡胶开炼机上进行塑炼^[38]。在塑炼过程中，由于天然橡胶产生机械断链或氧化断链，使分子量下降，部分凝胶被破坏，从而获得塑性。橡胶塑炼后，可塑性增大，使配方中各种配合剂易于混入，便于硫化胶压延、压出、形状稳定、增加压型和注塑胶料的流动性。

然后在间隔时间内依次加入硬脂酸、氧化锌、促进剂、防老剂进行混炼，制得一段混炼胶，再依次加入中槽炭黑、改性粉煤灰、硫磺等进行慢速混炼制得二段混炼胶。然后冷却放置 8 小时以上后进行硫化。硫化是橡胶生产过程中的最后一个生产工艺过程，其实质是大分子链发生化学交联，在硫化过程中，线状的橡胶（聚异戊二烯）变为立体网状的，从而获得较高的物理力学性能，成为有使用价值的材料。然后我们再在 Thec 硫变仪上进行硫化曲线的测定，并从中确定硫化参数，即硫化温度和硫化时间。最后在 25t 双层硫化机上加热硫化而得成品硫化胶。

5.2 改性粉煤灰替代炭黑、白炭黑的试验

橡胶体系中胶料品种的差异很大，所以和制备橡胶产品有关的配合剂的选用以及随之而来的配方设计及加工工艺都不同，这也就必然会导致我们对粉煤灰的改性处理也不一样。由于人力，物力，财力的限制，所以我们只能选用一种比较典型的橡胶来进行重点研究^[39]。在橡胶生产工业中，丁苯橡胶（SBR）是合成橡胶中产量最大，而且是“非自补强橡胶”，所以试验中我主要采用了针对丁苯橡胶（SBR）研究粉煤灰的补强性，这个结果同样可以应用到其它橡胶行业中。

5.2.1 改性粉煤灰替代炭黑的理论分析

填料在橡胶中的分散过程主要是通过橡胶的流动或变形对填料表面进

行湿润而实现充分的接触,进而渗入填料结构的内部空隙^[40],将空隙体积充满而内部空气排除,从而达到对填料粒子的湿润和分割,实现填料与橡胶两相表面的充分接触。

炭黑与一般无机填料在橡胶中的分散性有本质的区别。无机填料对于橡胶类有机聚合物的亲和性远低于炭黑的亲和性,无机填料微粒之间的亲和性又远大于与有机聚合物的亲和性。所以,无机填料在橡胶中很难以一次结构形式单个地分散开,而主要是以多个一次粒子结团在一起的形式存在。所以在通常的混炼条件下,它没有能力达到主要以一次结构的形式分散在橡胶中的真分散。而在相同的条件下炭黑主要以单个聚集体形式分散在橡胶中,由于其与橡胶的亲和性好,所以它能达到真分散。

因此,对于橡胶填料而言,其表面性质十分重要^[41],因为它决定了填充聚合物的界面;同时,在填充聚合物中,填料是分散相,聚合物是连续相,两相间的界面特性要求,又决定了对填充聚合物的填料或补强剂表面性质的要求。

填料表面性能取决于填料的化学组成、表面基团、表面能、结构缺陷等因素。由于粉煤灰是煤燃烧后的产物,其中还有不完全燃烧的煤粉,所以粉煤灰中含有一定量的有机成分,粉煤灰中有机质使得填料的“有机化”^[42]程度提高,化学活性相应增大,与橡胶大分子之间的相容性得以改善,从而,加强了粉煤灰和橡胶的相互作用,使得粉煤灰除了向其它无机矿物一样作为普通填料外,还可能对高聚物具有补强作用。实验结果在一定程度上也验证了这一点^[43]。

对粉煤灰进行表面处理最常见的就是作偶联剂改性处理,粉煤灰通过偶联剂改性以后填充硫化胶片的力学性能,可以看出硫化胶的拉伸强度,撕裂强度,300%定伸应力,扯断伸长率都比未改性的粉煤灰(未改性的粉煤灰不具有补强性)有了进一步的提高,扯断永久变形变小,而且经过改性后填充量增大。这是因为尽管粉煤灰有一定的有机组分^[44],但还是具有亲水性,而橡胶是疏水的,在炼胶过程中,粉煤灰粒子不容易被橡胶大分子润湿,往往是粉煤灰粒子间的亲和性大于粒子间的亲和性。所以粉煤灰容易结团,分散在橡胶中的粒子往往凝聚,很难在橡胶基体中分散开,而偶联剂是一种双亲分子,在一定条件下通过水解反应与粉煤灰牢固结合,使粉煤灰表面带有可

与橡胶大分子发生共价化学反应的有机官能团,这些有机官能团改善了粉煤灰与橡胶基体的相容性以及矿物在橡胶中的分散效果,并且因矿物表面的有机官能团与橡胶在硫化过程中发生共价反应使粉煤灰填料/橡胶之间的结合力大大提高,而增大了橡胶中“结合橡胶”的含量,使硫化胶片的力学性能显著增加。

当前,普遍认为^[45]粒径是橡胶增强的第一要素,在粉煤灰中,肯定存在一部分纳米颗粒,纳米颗粒结构的存在,对橡胶的补强作用起到了积极的作用,因为随着颗粒的细化,从脆性破坏变成塑性变形,而塑性变形的实质就是位错的增殖和移动。颗粒在发生塑性变形时需消耗机械能,同时在位错处贮存能量,这就形成新的活性点。其总体效应就是提高了橡胶的拉伸强度、硬度等机械性能指标,亦即补强填料发挥了补强作用。

5.2.2 改性粉煤灰部分替代炭黑的性能分析

在将改性粉煤灰做橡胶补强填料研究的过程中,为了能够比较充分的考察改性粉煤灰作补强填料时对橡胶性能的影响,分别选取改性得到的6种粉煤灰,研究它们作丁苯橡胶(SBR)补强填料时对丁苯橡胶的性能影响。

在我们试验过程中,活性粉煤灰橡胶补强性试验执行 GB9579-88^[46]《炭黑在丁苯橡胶中配方及鉴定方法》,其中,扯断强度:

$$\sigma = P / B \cdot H \quad (5-1)$$

式中:P—负荷;

B—试样工作部分宽度;

H—试样工作部分最小厚度。

永久变形:

$$H_d (\%) = \frac{L_2 - L_0}{L_0} \% \quad (5-2)$$

伸长率:

$$e (\%) = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \% \quad (5-3)$$

式中: L_0 —试验前试样工作标距;

L_1 —试样在扯断时的标距;

L_2 —试样扯断后停放三分钟对接起来的标距。

在试验过程中我们主要用到阜新橡胶厂的 Thec 硫变仪、X1-2500B 拉伸试验机和邵氏橡胶硬度计来测定改性粉煤灰作橡胶补强填料的性能。Thec 硫变仪主要用来测定橡胶的硫化曲线，然后根据硫化曲线来确定硫化参数，即硫化温度和硫化时间；X1-2500B 拉伸试验机主要用来测定改性粉煤灰作橡胶补强填料时的定伸强度、扯断强度、扯断伸长率、永久变形、撕裂力等；邵氏橡胶硬度计主要用来测定硬度邵氏^[47]。

按表 5.1 的设计方案称取各原料，然后在炼胶机上进行炼胶，再在 25t 双层硫化机上进行硫化，硫化完成后，我们用阜新橡胶集团的 Thec 硫变仪、X1-2500B 拉伸试验机和邵氏橡胶硬度计等测定改性粉煤灰部分代替炭黑作橡胶补强填料的性能，最后得到我们需要的试验数据。

表 5.1 改性粉煤灰/橡胶样品配方

编号	丁苯胶	氧化锌	硫磺	防老剂	硬脂酸	中超炭黑	促进剂	改性粉煤灰	性能
1	100	3.0	1.8	1.0	1.0	28	1.2	12	
2	100	3.0	1.8	1.0	1.0	28	1.2	12	
3	100	3.0	1.8	1.0	1.0	28	1.2	12	
4	100	3.0	1.8	1.0	1.0	28	1.2	12	
5	100	3.0	1.8	1.0	1.0	28	1.2	12	
6	100	3.0	1.8	1.0	1.0	28	1.2	12	

上式中，各数据代表的是份数比，比如第一组数据中，丁苯胶取 100g 时，氧化锌便取 3g，硫磺取 1.8g，防老剂取 1g，促进剂取 1.2g，硬脂酸取 1g，中超炭黑取 28g，改性粉煤灰为 12g。式中我们将各种改性粉煤灰以 30% 替代炭黑作橡胶补强试验（实际试验中我们将改性粉煤灰以不同比例替代炭黑、白炭黑作橡胶补强填料，以此来确定粉煤灰的最佳用量）。

实际试验中，我将改性后的 6 种粉煤灰分别按表 5.1 的设计方案进行试验，在改性后的 6 种粉煤灰中，将它们以不同比例代替中槽炭黑作为橡胶补强填料，填加比例分别为 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%。然后我们再在阜新橡胶厂测定出粉煤灰代替中槽炭黑后性能方面的试验数据。

表 5.2、表 5.3 所示是 6 种改性粉煤灰中的一种粉煤灰代替中槽炭黑作橡胶补强填料后性能方面的试验数据（其它几组试验数据和此组试验数据基本一致）。

表 5.2 不同添加比例改性粉煤灰的硫化参数⁽⁴⁸⁾

编号	Max Torque	Min Torque	Ts (1)	Tc (90)	C ₁₀	C ₅₀	C ₉₀
1	74.35	19.81	4.25	15.52	8.36	10.65	15.52
2	75.65	21.12	4.79	14.75	7.33	12.08	14.75
3	72.91	18.32	5.33	16.96	6.13	11.05	16.96
4	77.90	16.25	5.75	13.75	7.79	10.96	13.75
5	69.39	14.61	5.25	17.26	8.13	10.96	17.26
6	79.83	17.38	6.17	16.35	7.15	11.96	16.35
7	72.61	19.44	8.25	14.45	8.46	12.96	14.45
8	66.45	14.85	6.15	15.90	10.46	11.79	15.90
9	75.23	13.24	7.42	16.21	9.17	13.54	16.21
10	77.13	12.36	6.85	19.08	10.50	14.04	19.08

(表中 Max Torque、Min Torque 的单位为 N·m, Ts (1)、Tc (90)、C₁₀、C₅₀、C₉₀ 的数据单位为 min)

由上表可以看出：改性粉煤灰部分代替炭黑制备橡胶制品所需的硫化时间在 20 分钟左右基本就可以完全硫化，橡胶厂的工作人员告诉我，一般硫化时间取 18-20 为宜。所以我们取 20 分钟，

表 5.3 改性粉煤灰填充橡胶材时性能方面的数据

胶料序号	硫化时间 (分)	定伸强度 300%(Mpa)	扯断强度 (Mpa)	扯断伸长率 (%)	伸永久变形 (%)	硬度邵氏 (A)		撕裂力 (N/mm)	比重
						老化前	老化后		
1	20	7.6	21.4	510	10	75	78	25	1.160
2	20	6.5	17.3	480	10	72	76	24	1.165
3	20	6.0	18.5	475	10	70	72	25	1.160
4	20	6.3	20.6	490	10	70	68	38	1.165
5	20	5.2	15.2	520	5	65	68	33	1.165
6	20	6.4	14.4	540	10	64	66	37	1.170
7	20	4.6	7.9	370	5	62	65	40	1.155
8	20	4.3	7.4	500	10	58	60	42	1.180
9	20	3.6	6.5	450	5	58	60	47	1.175
10	20	3.2	5.2	475	10	54	64	50	1.185

在实际的试验过程中，改性粉煤灰部分代替中槽炭黑填充丁苯胶体系，其加工工艺性良好，混炼时胶料的吃粉速度快，粉煤灰易于均匀分散；焦烧时间略有延长，即胶料具有较好的抗焦烧性和抗过硫化性，这都有利于操作上的安全性；所以我们认为改性粉煤灰填充 SBR 橡胶体系适宜于工业生产。

然后我们在将中槽炭黑作橡胶补强填料时的性能进行分析，通过实际数据来对比改性粉煤灰作橡胶补强填料和炭黑作橡胶补强填料的实际性能的差异，表 5.4 是炭黑作橡胶补强填料时性能方面的试验数据：

表 5.4 炭黑填充橡胶材料时性能方面的数据

胶料序号	硫化时间(分)	定伸强度300%(MPa)	扯断强度(MPa)	扯断伸长率(%)	永久变形(%)	硬度邵氏(A)		撕裂力(N/mm)	比重
						老化前	老化后		
1	29	6.2	20.4	490	10	72	68	37	1.170
2	20	6.5	22.3	480	10	72	69	34	1.165
3	20	6.0	20.5	485	10	71	72	35	1.160
4	20	6.4	20.8	500	10	69	68	37	1.160
5	20	6.7	19.2	510	10	70	68	33	1.175
6	20	6.3	18.4	475	10	69	71	32	1.160
7	20	5.6	20.9	470	10	69	65	35	1.165
8	20	6.2	20.4	500	10	71	70	38	1.165
9	20	5.9	21.5	490	10	70	72	36	1.175
10	20	5.6	19.2	485	10	70	68	37	1.175

通过表 5.3、表 5.4 试验数据的对比分析, 我们可以看到当改性粉煤灰 30%左右替代中槽炭黑时, 其各项性能指标都最接近炭黑作橡胶补强填料的性能, 所以我又在以上实验的基础上将几种改性粉煤灰按 30%的比例代替中槽炭黑^[49]进行试验, 按上述配方对橡胶填充体系进行加工, 做了两组试验, 试验中考虑到硫化时间的影响, 所以一组数据中硫化时间取 18 分钟, 另一组数据中的硫化时间取 20 分钟, 试验结果如表 5.5 和表 5.6 所示:

表 5.5 试验中的 6 种改性粉煤灰对丁苯橡胶性能的影响

胶料序号	硫化时间(分)	定伸强度300%(MPa)	扯断强度(MPa)	扯断伸长率(%)	永久变形(%)	硬度邵氏(A)	撕裂力(N/mm)	比重
1	18	5.9	17.4	465	10	64	37	1.160
2	18	5.8	20.8	530	10	64	34	1.165
3	18	5.8	19.7	550	5	62	32	1.155
4	18	6.2	19.5	490	5	68	37	1.170
5	18	6.2	18.7	520	5	62	33	1.165
6	18	6.2	20.6	480	10	68	35	1.165
7	18	6.3	21.0	490	10	70	40	1.165

(其中, 7 为 100%炭黑作橡胶补强填料的性能测试结果)

下表 5.6 是硫化时间为 20 分钟时测的试验数据:

表 5.6 试验中的 6 种改性粉煤灰对丁苯橡胶性能的影响

胶料序号	硫化时间(分)	定伸强度300%(MPa)	扯断强度(MPa)	扯断伸长率(%)	永久变形(%)	硬度邵氏(A)	撕裂力(N/mm)	比重
1	20	5.2	17.6	425	5	65	37	1.165
2	20	5.4	20.2	580	10	72	38	1.155
3	20	5.8	22.5	540	5	66	33	1.165
4	20	5.8	18.5	565	10	62	37	1.170
5	20	6.2	17.6	580	5	68	33	1.175
6	20	6.4	20.5	490	10	72	37	1.165
7	20	6.4	22.0	475	10	70	37	1.165

(其中, 7 为 100%炭黑作橡胶补强填料的性能测试结果)

从表 5.5、表 5.6 中可以看出, 在实际生产配方中, 用 30%改性粉煤灰

代替炭黑，硫化时间为 20 分钟的硫化胶的性能比较好。在扯断强度接近炭黑的情况下，用 30%改性粉煤灰代替炭黑的制品的密度接近 100%使用炭黑的制品的密度，甚至比 100%使用炭黑的制品的密度还要低，说明了改性粉煤灰在实际生产中不仅达到了降低制品密度的目的，而且还能够提高橡胶制品的一些性能。

5.2.3 粉煤灰完全替代白炭黑的性能分析

我们将改性得到的 6 种粉煤灰 100%替代白炭黑，在钢丝绳橡胶运输带中进行试验，表 5.7 为 100%使用白炭黑作橡胶补强填料时的试验结果：

表 5.7 白炭黑作橡胶补强填料时的各项性能

胶料序号	硫化时间 (分)	扯断强度 (MPa)	扯断伸长 率 (%)	硬度邵 氏 (A)	密度	拔出力 (N/mm)	
						老化前	老化后
1	20	12.3	500	60	1.265	112	108
2	20	11.3	450	62	1.250	115	114
3	20	11.1	480	58	1.235	110	104
4	20	10.8	460	60	1.225	116	108
5	20	12.4	450	56	1.235	112	102
6	20	10.5	475	58	1.215	114	110

表 5.8 为 100%使用 6 种改性粉煤灰作橡胶补强填料时的试验结果：(试验是在阜新橡胶集团的生产车间进行的)。

表 5.8 改性粉煤灰代替白炭黑作橡胶补强填料时的各项性能

胶料序号	硫化时间 (分)	扯断强力 (MPa)	扯断伸长 率 (%)	硬度邵 氏 (A)	密度	拔出力 (N/mm)	
						老化前	老化后
1	20	12.0	480	54	1.250	120	114
2	20	11.5	460	56	1.240	114	110
3	20	11.7	475	62	1.245	120	120
4	20	10.4	430	64	1.220	114	108
5	20	10.8	460	62	1.210	108	118
6	20	11.8	435	58	1.225	114	110

通过表 5.7、表 5.8 的对比，我们可以看出使用改性粉煤灰补强的橡胶制品的密度整体上来看比用白炭黑补强的橡胶制品的密度要低，这就说明，用改性粉煤灰完全替代白炭黑作橡胶补强填料，达到了降低制品密度的目的。同时，由表 5.7、表 5.8 中拔出力的数值，我们可以看到使用改性粉煤灰补强的橡胶制品的粘合性—一抽出力指标（以老化前的拔出力大小为依据）基本上能达到 110N/mm 以上，超过国家标准(95N/mm)和阜新橡胶集团内定标准(100N/mm)，完全符合使用要求。

5.3 本章小结

通过对 6 种改型粉煤灰以不同比例替代炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时的试验结果来看,我们可以得出改性粉煤灰部分替代炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时的各项性能指标与炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时性能指标相差不大,有的性能指标比如密度、扯断强度、拔出力等甚至优于使用炭黑、白炭黑时的性能,而且用改性粉煤灰部分替代炭黑、白炭黑后所得制品的密度接近 100%使用中槽炭黑时的制品密度,这就从根本上克服了其他无机填料作橡胶补强料时的制品密度过大的缺点。同时,由试验数据我们还可以知道当改性粉煤灰可以 30%替代炭黑作橡胶补强填料,效果最佳,而且当改性粉煤灰完全替代白炭黑时,其粘合力指标一拔出力超过国家标准和阜新橡胶集团的内定标准,同时,其它各项性能均能完全满足使用要求,这说明用我们的改性粉煤灰作橡胶补强填料时是完全可行的,并且有些性能甚至优于炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时的性能。

6 结论与展望

6.1 结论

本文在研究阜新热电厂粉煤灰概况的基础上,分析了国内外粉煤灰开发、利用的现状;同时,对国内外橡胶及其补强填料的发展现状也进行了分析研究。炭黑、白炭黑作为当前橡胶行业中最主要补强填料,存在着成本较高,工艺复杂,以及白炭黑在橡胶制品中难以分散和炭黑颜色深等缺陷^[60]。这严重制约着橡胶行业的发展,而很多研究表明:通过对粉煤灰的适当作用,可以用粉煤灰部分代替炭黑、白炭黑作橡胶补强填料、基于此目的,本文从资源化角度,通过系统、全面分析粉煤灰的矿物组成、结构及其表面物理化学性质,再此基础上,通过优选合适的化学改性药剂,分析研究了“粉煤灰—改性药剂—橡胶基质材料”三相界面的关系与特点,提出了制备改性粉煤灰橡胶补强填料的方案,然后实际制备了改性粉煤灰橡胶补强填料,最后,通过阜新橡胶厂的试验数据验证了改性粉煤灰作橡胶补强填料的实际性能。整个论文完成过程中,我们主要得出以下结论:

(1) 从粉煤灰粒度的分析结果看: $D_{v,7}=10.88\mu\text{m}$, 约为 1250 目, 粒度非常细, 这对作橡胶补强填料来说是非常有利的, 同时, 通过对粉煤灰的一些基本性质的测定, 我们知道所用粉煤灰具有弱酸性, 具有薄壁状的有较少阳离子改性剂构成的粉煤灰玻璃体, 属 I 型玻璃体; 此外, 通过试验数据我们得出试验中所用粉煤灰热稳定性较好。

(2) 试验中主要用到硅烷偶联剂 SG-S-900、硅烷偶联剂和 KH-845-4 钛酸脂偶联剂 NDZ311, 粉煤灰改性试验研究表明, 经偶联剂改性后, 粉煤灰表面极性得到改变, 其表面由亲水性变为疏水性。同时经改性后活性增大, 分散程度得以提高。通过最后的试验数据, 我们得出表 3.1 粉煤灰改性方案中的 3、6 两种方案得到的改性粉煤灰应用于橡胶补强的效果最佳。

(3) 改性粉煤灰在橡胶中可以完全替代白炭黑, 部分替代炭黑, 这既降低了橡胶制品的成本, 又开辟了粉煤灰综合利用的新途径。改性粉煤灰作橡胶补强填料时, 当改性粉煤灰以 30% 替代中槽炭黑时, 产品性能接近 100% 使用中槽炭黑的制品性能, 并且有胶料永久变形小、比重轻、弹性好的优点,

其混炼、压出工艺性能良好，生产过程无异常现象，操作时无粘辊、脱辊现象。混炼胶表面平整、光滑，压出胶料表面光滑无气泡，同时，当改性粉煤灰 100%替代白炭黑时，其粘合力指标一拔出力超过了国家标准和阜新橡胶集团的内定标准，同时，其它各项性能均能完全满足使用要求。有些性能甚至优于炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时的性能。

(4) 粉煤灰作为橡胶补强填料，原料来源广，生产制备工艺简单，投资少，成本低，既可节约炭黑，又可以解决环境污染问题，具有显著的经济效益和社会效益。这为提高粉煤灰的技术含量和经济附加值，开拓了新的应用方向，为粉煤灰的综合利用又提供了一个好的途径。

6.2 展望

本文主要研究了 1250 目左右的改性粉煤灰颗粒作橡胶补强填料时的性能。从我们的试验数据和结果来看，改性粉煤灰部分替代炭黑，完全替代白炭黑时的各项性能与炭黑、白炭黑作橡胶补强填料时的性能接近，尤其是当改性粉煤灰以 30%替代炭黑作橡胶补强填料时，其各项性能指标与炭黑作橡胶补强填料时的相差更小，有的甚至优于炭黑作橡胶补强填料时的性能指标。但是，由于人力、物力、财力等各方面的限制，我仅研究了阜新热电厂的 1 级商品粉煤灰，而粉煤灰本身又分很多种类型，不同类型的粉煤灰其基本性质就不尽相同，这必然会影响粉煤灰作橡胶补强填料时的性能，所以对其它类型的粉煤灰作橡胶补强填料的研究，这将是进一步研究的方向。此外，在改性粉煤灰作橡胶补强填料的整个试验过程中，我们主要选用的是有代表性的丁苯胶（SBR）作为主要研究对象，而橡胶种类的不同，其产品性质差异也是很大的，所以，将改性粉煤灰用于其它橡胶补强填料的研究性能也是将来可以进一步研究的方向。

攻读硕士期间发表的论文

1. 粉煤灰活化性能的试验研究. 乔铁虎、曹兰柱. 辽宁工程技术大学学报 2006 增刊, 第 25 卷, 42~43.

致谢

本论文是在导师曹兰柱老师的悉心指导下完成的，同时还得到矿物加工工程系的任瑞晨老师、马正先老师、张文军老师和其他几位老师的很大帮助，无论是在生活上还是学习上各位老师都给了我巨大的关怀和帮助，使我终生难忘，感激不尽。他们不仅让我学会了如何做学问，更重要的是教会了我如何做人的道理。在这里，我谨向各位老师致以崇高的敬意和衷心的感谢，感谢导师和各位老师给我的关心和支持。

衷心感谢辽宁工程技术大学矿物加工工程系的李彩霞博士研究生，在论文的完成过程中得到了她的很大帮助，使我无论做试验还是分析数据方面都少走了很多歪路；还有的我的同学程建伟、李忠斌、陈德忠、傅国辉等，他们在我做实验的过程中也给了我很大的帮助，同时也得到师弟刘国库的很多帮助，在此，我对他们表示衷心的感谢。

感谢资环学院对我六年半的培养和教育。感谢矿物加工实验室为我提供了良好的试验条件和和学习环境。再次感谢矿物加工工程专业各位老师对我的关怀和帮助！

最后我再次向所有关心我成长、支持和帮助过我的老师、亲人、朋友和同学们表示深深的感谢！

参考文献

- [1] 孙家顺.三峡工程粉煤灰优选[J].粉煤灰综合利用,1998,(3):11~13.
- [2] 田倩.高性能水泥基复合材料的抗冻性能研究[J].混凝土与水泥制品,1997,(1):12~14
- [3] 任瑞晨,孙文阜.千枚岩粉体橡胶填料的开发研究[J].非金属矿,2003,26(5)27~29.
- [4] 李彩霞,程建伟,任瑞晨等.活性粉煤灰作丁苯橡胶补强填料的初步研究[J].有色矿冶,2005,5.第21卷第120期 43~45. Vol.11.
- [5] 沈旦中.我国粉煤灰利用科学技术的可持续发展[J].建筑材料学报,1998,1(2):17~19.
- [6] 罗道成,易平贵,刘俊峰.我国粉煤灰综合利用的发展现状与建议[J].煤化工,2002,12(6)8~10
- [7] 罗道成,易平贵,刘俊峰.我国粉煤灰综合利用的发展现状与建议[J].煤化工,2002,12(6): 8~10.
- [8] 王培铭.粉煤灰与水泥浆体界面的形貌特征[J].硅酸盐学报,1997,25(1):475~477.
- [9] 李玉华.高钙高硫酸盐粉煤灰的利用研究[J].新型建筑材料,2001,(1):46~47.
- [10] 刘力,张立群.粉煤灰(F A)在橡胶加工领域应用进展[J].弹性体,2001,11(6):58~61.
- [11] 朱惠英,Ewan A Byars.超细粉煤灰在混凝土中的应用[J].混凝土,2002,149(2):29~34.
- [12] 丁庆军.粉煤灰烧制低钙水泥的研究[J].粉煤灰综合利用,1998,(2):29~31.
- [13] 阎培瑜.氟石膏粉煤灰混凝土的水化特性及抗压强度[J].建筑材料学报,1998,1(4):320~324.
- [14] 张文渊.改性磨细粉煤灰掺入煤渣生产小砌块[J].煤炭加工与综合利用,2001,94(2):39~40.
- [15] 李连科.加压粉煤灰硅钙板[J].新型建筑材料,1998,(12):11~13.
- [16] Mathew NM. De S K. Scanning Electron Microscopy Studies on Tear Fracture of Natural Rubber Polymer,1982,23:632
- [17] Setha D K. Scanning Electron Microscopy Studies on Mechanism of Tear Fracture of Styrene-Butadiene Rubber J Mat Sci, 1983,18:847
- [18] 贾红兵,吉法祥,张士齐.电子显微镜在橡胶研究中的应用 [J]. 合成橡胶工业,1996, 19 (6), 373~377.
- [19] 贾红兵,吉法祥,张士齐.电子自旋共振在橡胶应用中的研究 [J]. 合成橡胶工业,1996,19 (5) ,307~310
- [20] 李晓湘,唐冬秀,宋和付.石煤渣制橡胶填料的研究 [J]. 环境污染与防治,2001,23(6):271~273.
- [21] 贾红兵,刘寿平,张士齐.傅里叶变换红外光谱在橡胶研究中的应用 [J]. 合成橡胶工业,1997,20 (3): 186~189
- [22] 张士齐.功能纳米材料及其在橡胶工业的应用前景 [J]. 中国橡胶,2002,18(2):20~24.
- [23] 任瑞晨,王丽华,董庆国.微纳米活性复合矿物橡胶助剂的研制 [J]. 辽宁工程技术大学学报,2003,(22):130~132.
- [24] 蔡水洲,张德缙,云母氢氧化物复合填料改性及其在橡胶中的应用 [J]. 非金属矿,2001,24(增刊):25~26.
- [25] 贾红兵,文威,刘卫东等.填充剂表面改性对硫化胶疲劳性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(1):119~122.
- [26] 张士齐.市场呼唤顺丁橡胶丁苯橡胶新品 [J]. 中国橡胶,1999, 1 (337): 9~11.
- [27] 贾红兵,金志刚,吉庆敏等.新型无机纳米填料对SBR的补强性能 [J]. 橡胶工业,2000, (47): 647~651.

- [28] 胡广君,钱建明,张立群等.新型橡胶填料-空心玻璃微珠 [J].特种橡胶制,2002,23(6): 14~17.
- [29] 吴季怀,魏从容,沈振等.作为硅橡胶增强填料的超细改性
- [30] 张士齐.橡胶材料学基础理论的新假说 [J].合成橡胶工业,2004,27 (3):192~195.
- [31] 姬海清.平顶山市伊利石在橡胶生产中的应用研究 [J].矿产保护与利用,1999,(3):26~27.
- [32] 吴季怀,黄金陵,陈耐生等.矿物种类和粉体性质与增容性能的关系 [J].材料研究学报,2000,14:118~121.
- [33] 马菊云.复合材料橡胶补强剂 [P].发明专利申请公开说明书,申请号,96102695.2.
- [34] 平石亘,大石俊二,偶联剂处理的无机颗粒的生产方法及其用途 [P].发明专利申请公开说明书申请号,99105507.1
- [35] 黎茂钦,李汀,刘定斌等.海泡石橡胶补强剂及制备方法 [P].中国专利,发明申请公开说明书,申请号 89105694.7
- [36] 牛红梅,周安宁.用偶联剂改进填充体系的相容性[J].陕西化工,1997 (2):12~14.
- [37] 原沁波.超细煤矸石作天然橡胶补强填充剂的性能研究.太原理工大学硕士论文,2004,4.
- [38] 郭俊梅,邓德国,潘健生等.计算材料学与材料设计[J].贵金属 1999, 20(4):62~68
- [39] 邓本浅.橡胶工艺原理[M].北京:化学工业出版社,1994,39~43.
- [40] 邓本浅.橡胶共用与橡胶共混技术[M].北京:化学工业出版社,1998,133~140.
- [41] M.J.Rojan.以煤粉作橡胶填料的新观点[J].煤炭综合利用,1991,2,89~94.
- [42] 任瑞晨,梁天书,李彩霞等.论矿物材料计算与设计[J].资源科学,2005,5,167~174.
- [43] 熊家炯.材料设计[M]天津:天津大学出版社, 2000.1~31.
- [44] 吴兴惠,项金钟.现代材料计算与设计教程[M].北京:电子工业出版社,2002.1~5,201~237.
- [45] 张令通.计算机在材料模拟计算与设计中的应用[J].大理学院学报,2002,1(4):25~28.
- [46] 任瑞晨,王鸿治,李平.活性矿物粉体橡胶补强剂的研究[J].中国粉体技术, 2003. (S1): 41~42
- [47] A.R.Leach. Molecular modeling: Principles and Applications. Second Edition. Pearson Education Limited.2001.
- [48] 任瑞晨,王丽华,董庆国. 微纳米活性复合矿物橡胶助剂的研制[J].辽宁工程技术大学学报 (S1),2003,8 (22):130~132.
- [49] Roger Rothon. Particulate-Filled Polymer Composites. New York: Addison Wesley Longman.1995. [颗粒充填型聚合物复合材料]世界图书出版社,1999
- [50] 张立群,吴友平,王益庆等.橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]合成橡胶工业,2000年23 P71~77.