高岭土填料的表面改性及其应用*

刘淑鹏[1]，张小伟[2]，周洪波[3]

(1.河北省地勘局第一地质大队，河北 邯郸，056001；2.武汉理工大学资源与环境工程学院，武汉，430070；3.河北邯邢矿冶设计院，河北 邯郸，056006)

摘 要：高岭土作为填料，已广泛应用于许多行业，但由于不同高岭土表面性能有很大差别，使得应用范围具有局限性。研究、开发不同的表面改性方法，适应高岭土在不同行业中的应用要求，是扩大高岭土应用范围及改善应用效果的重要手段。介绍了高岭土改性的方法、改性高岭土的效果评价以及改性高岭土填料的应用，提出了高岭土改性存在的问题及发展建议。

关 键 词：高岭土填料；表面改性；偶联剂；捏合

中图分类号：TQ314.261；TD973⁺.2 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-0076(2010)01-0024-06

Surface Modification and Application of Kaolin Filler

LIU Shu-peng, ZHANG Xiao-wei, ZHOU Hong-bo, et al.

(No.1 Geological Unit of Hebei Geological Exploration Bureau, Handan, Hebei 056001, China)

Abstract: Kaolin using as filler had been widely applied in many industries. Application scopes of kaolin were limited due to big discrepancy of its surface properties. In order to expand application scope of kaolin and to improve application effect, different surface modification methods were used to fit the demands of different industries. This paper introduced the modification methods of kaolin, effectiveness evaluation of modified kaolin and broad applications of modified kaolin filler. Existing problems and developing suggestions in modification of kaolin were brought forward.

Key words: kaolin filler; surface modification; coupling agent; kneading

高岭土是一种以高岭石或多水高岭石为主要成分的具有强可塑性的粘土，属于1∶1型二八面体层状硅酸盐，单位构造高度为0.713～0.715 nm，层间电荷近于0。理论结构式为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$，单晶呈六方板状或书册状。高岭土质软，有滑腻感，硬度小；密度为2.4～2.6 g/cm³；耐火度高，可达1 700～1 790℃；具有良好的绝缘性和化学稳定性。纯净的高岭土或煅烧后原色洁白，白度可达80%～90%。其主要用途是制作日用陶瓷、工业陶瓷、搪瓷及耐火材料，也可作为造纸、橡胶和塑料、涂料等的填充料或白色颜料[1]。

高岭土作为矿物填料具有广泛的应用，但是由于高岭土矿物的形成条件及开采加工方法的差异，导致其表面性能(物理性质如表面积、表面能、表面形态等；化学性质如晶体结构、表面官能团等)有很大差别，使得高岭土的应用范围具有局限性。因此，研究、开发不同的表面改性方法，适应高岭土在不同行业中的应用要求，是扩大高岭土应用范围及改善应用效果的重要手段。世界主要高岭土生产国如美国、英国、前苏联等都积极从事这方面的研究工作，并已取得了丰硕成果，我国在高岭土表面改性方面也开展了不少工作[2]。

* 收稿日期：2009-09-22；修回日期：2009-10-12

作者简介：刘淑鹏(1982-)，女，河北省石家庄人，硕士研究生，主要从事非金属矿材料深加工研究。

万方数据

1　高岭土的表面改性方法

高岭土表面改性是指根据应用的需要,用物理、化学或机械的方法对高岭土粉体表面进行处理,以改变其表面的理化性质(如表面晶体结构和官能团、表面能、表面电性、表面浸润性、表面吸附和反应特性等),满足现代新材料、新工艺和新技术的需要。表面改性是当今非金属矿最重要的深加工技术之一。通常,高岭土表面改性是通过化学方法,使高岭土微细粒表面包覆一层有机偶联剂化合物,从而使高岭土表面性质发生变化,使其由亲水疏油变成亲油疏水,目的是当其用作填料时,增强填料与有机基质之间的相容性[3]。

高岭土表面官能团为 Si - O 或 Al - O。因此,凡是能改变高岭土表面 Si - O 或 Al - O 键合形式的物理或化学方法均能实现对高岭土的表面改性。对高岭土表面改性主要有以下几种方式:煅烧、偶联剂、吸附、表面包覆。

1.1　煅烧改性

煅烧改性是通过物理方法对高岭土进行热处理,把表面的部分或全部羟基脱掉,从而获得特殊的理化性能,如在适当的温度下对高岭土进行煅烧,使其结构中的羟基全部脱出。而新的稳定相(莫来石、方石英等)又尚未形成,此时硅和铝的溶出量最大,高岭土具有很大的活性[4]。

煅烧还可以使高岭土的晶体结构发生改变(主要由层间的氢键断裂及结晶水脱除引起),由原来有序的片层晶体结构的高岭石变成无序结构的偏高岭石,使得原晶体内层的部分基团外露,且由于结晶水的脱去,表面活性点的种类和数量都增多(种类从 - OH 变为 Si - O、Al - O 和部分剩余的 - OH),使其反应活性增大。Davidovits[5~6]认为,活化的实质就是高岭土脱去其铝氧八面体中的羟基,使高岭土铝原子的配位数由 6 变成 4 或 5。

煅烧还会导致高岭土粒径增大,虽然比表面积减小,吸附性有所下降,但表面能降低,使高岭土分散性提高,且无定型化使结构变得松散,也可以提高分散性。煅烧脱羟后的高岭土通常经研磨细化或化学表面改性后作为橡胶、塑料等的补强填料而部分替代白炭黑。Shvarzman 等[7]研究发现,当高岭土中的非晶相超过 55% 时,按 ASTM 618 标准就可作为活性填料使用了。程先忠等[8]以煤系硬质高岭土为原料研制出了超细煅烧高岭土,并将其作为医用 IIR 瓶塞胶料的补强剂,结果表明:超细煅烧高岭土对橡胶有很好的补强作用,同时还改善了橡胶的硫化特性和加工性能。

煅烧还会使高岭土产生如下变化:硬度增大使耐磨性提高;酸性增强,未煅烧高岭土的 pH 值为 6 ~7,煅烧后为 5.6 ~ 6.1;电性能提高;白度增大。煅烧后的高岭土性质稳定,具有白度高、磨耗小和不透明等特点,适合用于合成分子筛、铝盐化工制品、水玻璃等[9]。

煅烧高岭土时应注意温度的选择,在较低温度煅烧,高岭土的活性较大;在较高温度煅烧,可形成铝尖晶石,并在一定温度下有莫来石产生,此时高岭土的活性较小,不能满足一些高分子材料制品的需要。因此,在不同的制品中应用应选择不同的煅烧温度,例如填充电缆胶料时就需要低温煅烧高岭土,其表面活性较大;当用作涂料的填料时,煅烧温度可以偏高,因为它主要是替代部分颜料,但也不能过高,以免产生莫来石化[10]。

1.2　偶联剂改性

偶联剂改性是通过化学方法使高岭土微细颗粒表面包覆一层有机偶联剂,从而使高岭土表面性质由亲水疏油变成亲油疏水,增强高岭土与有机物基体之间的相容性[11]。常用的偶联剂有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂,此外还有铝酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、叠氮偶联剂、有机铬类偶联剂、锆类偶联剂及高级脂肪酸、醇、酯等。目前只有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂的作用机理比较清楚[12]。

1.2.1　硅烷偶联剂

硅烷偶联剂分子结构由 $Y - R - Si - (OR)_3$ 等部分组成。有机官能团部分和树脂、橡胶等聚合物反应形成化学键;亚烷基将有机官能团部分和硅酯基部分连接起来;硅酯基与水起水解反应后形成硅醇基,硅醇基与无机填料的表面化合物反应形成化学键[13]。主要反应如下:

(1)与橡胶分子链上的双键发生加成反应;

(2)与因机械力作用而生成的橡胶分子链自由基发生反应;

(3)发生氢离子转移反应;

(4)与异氰酸酯缩合;

万方数据

(5)与饱和聚合物反应。

整体来看,硅烷偶联剂充当了“桥梁”的作用,使得有机母体与无机粉体以化学键的方式牢固地结合在一起[14]。

1.2.2 钛酸酯偶联剂

结构通式为:$(R'O)_{4-n}-Ti-(OX-R''-Y)_n$ 其作用机理是:R'O - 为可水解的短碳链烷氧基,能与无机填料表面的羟基发生反应形成单分子层的化学结构;OX - 为羧基、烷氧基、磺酸基等,是决定钛酸酯偶联剂特征的重要基团;R"为柔性长碳链,可与聚合物分子链缠绕结合; - Y 为羟基、氨基、环氧基等,可与聚合物母体发生反应,形成化学结合[15]。

钛酸酯偶联剂可分为单烷氧基型、单烷氧基焦磷酯基型、螯合型和配位型四大类,迄今已发展到60 多种,其中适合于高岭土表面改性的类型是单烷氧基型、单烷氧基焦磷酸酯基型和配位型。单烷氧基型钛酸酯偶联剂的特点是具有多种功能,适用范围广,主要适用于处理干燥的煅烧高岭土粉体;单烷氧基焦磷酸酯基型钛酸酯偶联剂含有乙醇螯合基,适用于含水较多的高岭土粉体表面改性;配位型钛酸酯偶联剂耐水性好,多数不溶解于水,不发生酯交换反应,适用于多种类型的煅烧高岭土改性[10]。

1.3 吸附法改性

表面活性剂、聚合物分散剂、有机小分子分散剂等能够吸附在高岭土表面上,改变高岭土表面的带电状况,这类物质有十二烷基苯磺酸钠、聚丙烯酸及其盐、聚丙烯酰胺等。研究发现负电性聚合物及表面活性剂在高岭土表面的吸附量虽然很少,但能通过静电作用有效地稳定高岭土水悬浮体系,极大地降低体系的粘度。非离子型物质在高岭土表面吸附量虽大,但稳定效果欠佳。这说明对高岭土水悬浮体系来说,静电稳定比位阻稳定更有效。

多元组分共存时,各组分之间有三种作用关系:竞争吸附、相关吸附、无关吸附。竞争吸附是指两种化合物竞相占有高岭土表面,竞争的结果是吸附能力较强的一方在高岭土表面上的吸附量较多,另一种的吸附量较少,最后两者之间达到平衡。相关吸附是指两种物质在高岭土上的吸附相互促进,这主要是发生了多层吸附,例如:A 物质可以吸附于高岭土上,而 B 物质在高岭土上的吸附量虽少,但可以吸附于 A 物质上,这样 B 物质的吸附量可大大增加。无关吸附主要是两种物质的吸附点不同,因而两者之间互不干扰。

通过吸附改性后的高岭土颗粒,主要适宜于以悬浮状态使用的体系,关于这方面的应用最常用的就是造纸涂布液。在造纸涂布过程中,为了调节涂布液的分散性能及流变学性质,常加入一系列的分散剂、增稠剂、交联剂等,这些物质通过在高岭土表面上的吸附来改变体系的性质[16]。

1.4 表面包覆改性

表面包覆是使另一种有机物或无机物包覆在高岭土表面上,从而达到表面改性的效果。以高岭土或煅烧高岭土为核,表面包覆 TiO_2,改性后的高岭土性能有极大的改变,在一定的程度上可以替代钛白粉。例如,用溶胶—凝胶法使生成物 TiO_2 包覆在高岭土表面上,改性后的高岭土结构没有改变,但白度得到显著提高。虽然 TiO_2 的产生是通过化学的方法而得到的,但 TiO_2 与高岭土之间的结合方式仍为物理方式。可以用化学的方法生成 TiO_2 后使之沉积在高岭土表面上,也可以使已制得的 TiO_2 粉体通过机械搅拌的方式使其与高岭土粉体结合。为增强产品的白度,通常对生成物进行煅烧,煅烧温度的高低以不使 TiO_2 产生混晶为宜,一般控制在 950℃以下[17]。

除了上述介绍的高岭土的表面改性方法,还有表面接枝、粒子表面离子交换、等离子体改性和辐照改性等。

2 高岭土表面改性的效果评价

表面改性效果的好坏需要有综合的评价标准,高岭土表面改性效果的评价方法主要有:

2.1 改性高岭土的活化率

未经表面活性剂改性的高岭土,表面是亲水的。投入水中,很快被水浸湿,并沉入水中;当用表面活性剂处理后,表面由亲水性变为疏水性,因此悬浮于液面。

煅烧高岭土表面改性效果可以用活化率来评价,其操作方法:称取 5 g 试样(精确至 0.01 g),置于 25 ml 分液漏斗中,加 200 ml 蒸馏水,以 120 次/min 的速度往返振摇 1 min,轻放于漏斗架上,静置 2 ~30 min,待明显分层后一次性将下沉高岭土放入预先已干燥至恒重的坩锅式过滤器中,抽滤除去水,

万方数据

移入干燥箱中,在 100 ~ 110℃温度下干燥至恒重,称量。

$$活化率\ H = \frac{样品中漂浮部分的质量(g)}{样品总质量(g)}$$

活化率 H 是衡量煅烧高岭土疏水化改性效果的重要标志。H 值越大,说明疏水化改性效果越好,改性完全 H→100%,未改性时 H→0[18]。

2.2 红外光谱分析

对未经过表面改性和经过表面改性的高岭土进行红外光谱分析,改性后的红外光谱存在着表面活性剂的吸收峰,这是因为高岭土与改性剂之间发生物理化学作用,发生了偶联作用,有新的接枝物产生,粉体转变为表面改性的产物,改变了复合填料的表面性质[19]。通过这种差异,就可以判断表面改性的效果。

2.3 核磁共振谱

目前国内外尚无关于改性高岭土的核磁共振谱学研究的报道。作者基于以下的想法首次对改性煅烧高岭土进行了核磁共振谱学研究,即:高岭土经有机化学表面改性后由于有机化合物分子与偏高岭石颗粒表面的硅或铝离子发生键合作用,从而使发生键合作用的离子周围的化学环境发生改变,在核磁共振图谱上必然表现为^{29}Si 或^{27}Al 的化学位移发生移动或变化,这样就为煅烧高岭土表面改性机理的阐述提供了有力的试验佐证。

改性后 Al 离子周围的化学环境已发生明显变化,而 Si 离子周围的化学环境则没有发生变化。高岭土的表面改性过程,是通过改性剂有机分子与 Al 离子的结合完成的。这一原理为煅烧高岭土的表面改性技术的改进和提高提供了科学依据,因而具有重要的意义[20]。

2.4 其它方法

2.4.1 浊度法

当光线通过分散体系时入射光强度会减小,用通过单位厚度体系后入射光强度的变化即浊度 τ 来表示,$\tau = 1/L\ln(I_0/I)$ (L 为含有散射质点体系的厚度,I_0 为入射光强度,I 为透射光强度)。这样就可以用 X 射线透过法测定因高岭土粉体浓度变化而引起的浊度变化来表征高岭土表面改性的效果,浊度越大,说明高岭土粉体的分散越好;沉降越少,改性效果越好[21]。

2.4.2 表面润湿法

利用高岭土改性前后表面性质的变化而导致的表面润湿性的变化(主要是接触角的变化)来对改性效果进行表征。通常,接触角变化越大(由小变大)改性效果越好[22]。

3 改性高岭土填料的应用

3.1 在橡胶制品中的应用

在橡胶制品生产中,提高各种配合剂在胶料中的分散和交联程度,是确保制品胶料质地均一和制品性能优异的关键。对橡胶制品力学性能的影响主要是填料的结构、粒度、粒度分布、物理化学性质。如粒状无机填料在橡胶制品生产中有利于加工成型,但它可造成应力集中,导致制品力学性能降低。鳞片状的无机填料在填充加工过程中,矿物的定向排列将有助于制品的定伸、扯断等力学指标的提高。无机填料表面能的大小直接影响在胶料中的分散性。在填料经过合适的偶联剂和工艺改性后,起到降低表面能的作用,使之增强相互之间的交联性和分散性。

高岭土作为填料,可提高橡胶制品的档次。这是因为在橡胶中掺入粉状高岭土后,形成有机高聚物(橡胶)—无机物(高岭土)复合材料,它能改善橡胶制品的物理化学性能,如可提高橡胶制品的力学强度、耐磨性、耐酸碱腐蚀性、稳定性以及改善胶料的加工性能(如包辊性、吃粉速度、压延压出等)。与此同时,可明显降低橡胶制品的成本,提高经济效益[23]。

在各种橡胶制品中,煅烧高岭土除了作为填充料的功能外,还能起到如在汽车轮胎面胶和轮胎缓冲层中改善生产工艺的操作性能、提高制品的力学性能、代替炭黑或白炭黑起到一定的半补强作用;在橡胶电缆的应用中还能获得好的、稳定的电绝缘综合性能[24]。

3.2 在涂料中的应用

由于高岭土微细颗粒彼此常聚集成二级颗粒,而且表面易吸附水,因此非极性的疏水基料无法很好地使其润湿和分散。而经表面改性后的煅烧高岭土,可提高与涂料有机树脂界面的交联作用,并对漆膜的内应力产生一定的影响,增强了内聚力和耐水

万方数据

侵蚀的稳定性,使两者的交联性得到明显提高。

经表面改性后的煅烧高岭土,由亲水变为亲油、疏水、低表面能、低吸油量、易被基料润湿、不絮凝、易分散的改性煅烧高岭土。表面改性后的煅烧高岭土,由于颗粒表面能的变化、吸油量的减少,降低了与涂料间的结构作用,使涂料的粘度降低,消除了高岭土的团聚,提高了分散性,改善了涂料的粘度、流变性及沉降等问题,并可增加改性高岭土的填加量,更多地替代颜料,节约树脂基料,降低成本,适应现代高固性涂料的要求。

由于改性高岭土的改性剂主体具有优良的耐高低温、耐紫外线、耐氧化降解以及电绝缘等性能,加之煅烧高岭土的物化特性,用于耐候、耐热、电绝缘、隔离涂料及外墙涂料中,均可对这些产品特殊性能的要求起到一定的作用。在其它涂料中应用,也可对其产品质量的提高起到很好的作用[25]。

3.3 在塑料中的应用

高岭土在塑料中的应用,可提高玻璃化温度,提高拉伸强度和模量。高岭土在聚丙烯中起到成核剂作用,可以提高聚丙烯的刚性和强度。高岭土在塑料薄膜中可以起阻隔红外线的作用,煅烧高岭土可以提高塑料的绝缘强度。

经铝钛酸酯偶联剂处理的煅烧高岭土填充PVC塑料,可以提高与塑料的相容性,获得良好的分散性和流动状态。高岭土经过剥片、煅烧及表面改性后,添加到PVC塑料中能大大提高其力学性能和电学性能。煅烧改性高岭土是PVC电缆中不可缺少的一种功能性填料。

改性高岭土填料应用于PE农膜时,可以起到阻隔远红外线的作用,使棚内夜间的温度提高2~3℃,同时农膜的无雾滴效果也有增强,光照均匀性有所改善,是PE农膜理想的保温助剂。添加改性高岭土可获得良好的分散型和流动性,明显改善PE薄膜的力学性能[26]。

改性煅烧高岭土在其它塑料制品中应用,可使其产品尺寸稳定性、冲击强度和变形温度等均有较大的提高,并可增加填加量,降低成本。

3.4 在造纸中的应用

造纸工业是精制高岭土消费的一个重要市场,精制高岭土的20%用于造纸领域。因为高岭土在纸浆中不与其它配料发生化学反应,具有稳固性,可很好地保留在纸张纤维之间;同时,高岭土粒径细,易于流动,能适应机械化高速生产,可保证纸张表面的薄膜状涂层厚度均匀。高岭土作为纸张填料的作用是充填纸张中木质纤维之间的空隙,以提高纸张的密度及纸面的平滑度,降低其透明度,保证更好地吸收印墨油色。

高岭土作为造纸填料既可作为增量剂,部分替代价格较贵的材料,又不影响最终产品的性质。作为功能填料,可以增加纸张的白度,改善纸张对油墨的包容性、渗透性和外观[27]。

3.5 在其它方面的应用

改性高岭土应用于绝缘材料行业中,可起到阻燃、提高电阻率、部分替代Sb_2O_3。工业化生产应用阻燃效果能达到V_0级。另外还能起到防沉降和降低成本的作用。

改性高岭土填加到尼龙等工程塑料中,可使产品的尺寸稳定性、硬度、变形温度等性能都有较大的提高,并可降低产品的成本。

高岭土以其独特的性能,在催化剂的制备中被广泛应用。通过热改性和化学改性,使其具有比较适合的中孔,有利于重油分子在催化剂上的吸脱附反应。因此,以改性土作为半合成催化剂的添加组分,在工业应用中显示出独特的优势。另一方面,由于高岭土价格低廉,经过活化后产生的活性硅、铝源,在碱性体系中逐步溶解,通过对反应体系的灵活调变,在一定的反应条件下可以合成出各种沸石,因此受到广泛关注。随着催化剂技术的发展,高岭土在分子筛催化剂的开发中必将发挥更大作用[28]。

高岭土广泛应用在许多行业,改性高岭土用作填料可以有效提高制品的性能。

4 高岭土填料改性问题及建议

在高岭土改性的各方面研究,国内外都很深入,各种改性方法不断改善,但仍然存在几个问题:

(1)国内煅烧高岭土的质量与进口高白度、超细煅烧高岭土产品还有很大的差距。国内开发煅烧高岭土产品往往只注意了白度、粒度、磨耗等,而对各指标间的相互关系和质量特性缺少综合评价。

(2)改性高岭土在环保领域的研究相对较少。

(3)改性高岭土材料制备高性能材料的可靠性和稳定性较差,而且成本较高。

万方数据

根据以上问题,从提高材料物性和质量、减少成本和降低能源消耗等多方面综合考虑,高岭土改性应在以下方面做更深入的工作:

(1)深入研究高岭土各种改性方法的机理,为制备高性能材料提供理论基础。

(2)进一步提高改性高岭土作为功能填料的档次和工艺稳定性,尽可能超细化、高档化,缩小与外国的差距。

(3)把其它新兴技术(如微波、超声波和等离子体等)用于高岭土的改性处理当中,从而突破传统处理方法的限制,改善材料的结构、物性等。

(4)改善改性高岭土的制备工艺,降低生产成本,为工业化应用准备条件[29]。

5 结语

高岭土的改性是一项应用广泛的精加工技术。随着研究开发的不断深入,市场的不断开拓,新技术、新产品将不断涌现,推陈出新,高岭土将会更大量、广泛地应用于涂料、造纸、橡胶、塑料等行业,可以作为填料以降低成本,更重要的是能够部分或全部替代炭黑和白炭黑,提高材料的刚性、拉伸强度、冲击强度等性能,并赋予材料耐腐蚀、阻燃、绝缘等特殊的物化性能。

参考文献:

[1] 袁继祖. 非金属矿物填料与加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007. 224 - 225.

[2] 杨晓林. 高岭土表面改性的技术和方法[J]. 煤炭加工与综合利用,1995,(6):43 - 45.

[3] 刘新海,李一波. 大同高岭土表面改性及效果评价[J]. 矿产综合利用,2003,(6):11 - 13.

[4] 贾宝华,刘高武,贾杰. 利用煤矸石制备结晶氯化铝、聚合氯化铝、水玻璃、白炭黑和钛白粉[J]. 化学世界,1998,(12):632 - 634.

[5] Davidovits. Synthetic mineral polymer compound of the silicolumiantes family and preparation process[P]. USA:USP 4 4199,1984 - 09 - 18.

[6] Davidovits. Early high - strength mineral polymer[P]. USA:USP 4 509 985,1985 - 04 - 09.

[7] Shvarzman A, Kovler K, Grader G S, et al. The effect of dehy droxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite[J]. Cement and Comcrete Research, 2003, 33:405 - 416.

[8] 程先忠,沈上越,徐德明,等. 硬质高岭土在药用橡胶中的应用研究[J]. 非金属矿,2003,26,(3):13 - 22.

[9] 任大伟. 利用煤系优质高岭岩生产高白度煅烧高岭土工艺研究[J]. 非金属矿,1997,20,(2):50 - 53.

[10] 李宝智,刘晓生. 煤系煅烧高岭土的表面改性和应用效果及应注意的问题[J]. 中国非金属矿工业导刊,2003,(3):15 - 18.

[11] 刘钦甫,孙庆峰,等. 煤系高岭土表面改性若干问题与对策[J]. 中国非金属矿工业导刊,2000,(3):8 - 11.

[12] 肖卫东,何本桥,何培新,等. 聚合物材料用化学助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 197 - 202.

[13] 刘新海,沈上越,李一波. 沉积型煅烧高岭土表面改性与应用研究[J]. 非金属矿,2004,(2):20 - 22.

[14] 叶舒展,周彦豪,陈福林. 高岭土表面改性研究进展[J]. 橡胶工业,2004,(12):759 - 765.

[15] 黄玉东. 聚合物表面与界面技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 62.

[16] 王绪海,卢旭晨. 高岭土表面改性研究进展[J]. 化工矿物与加工,2004,(3):1 - 3.

[17] 戴厚孝. 煤系高岭土颗粒表面包覆二氧化钛实验研究[J]. 媒质技术,2002,(6):35 - 36.

[18] 程先忠,金灿,张利国,等. 宜昌煤系煅烧高岭土表面改性及其在电缆胶料中的应用[J]. 华南地质与矿产,2005,(3):59 - 63.

[19] 程先忠,金灿,刘新海. 煤系高岭土表面改性的红外光谱研究[J]. 光谱实验室,2005,(6):1230 - 1233.

[20] 杨晓杰,刘钦甫,朱在兴,等. 利用核磁共振研究煅烧高岭土表面改性机理[J]. 岩石矿物学杂质,1998,(3):266 - 269.

[21] 曹光明,罗廉明,叶菁. 一种评价塑料填料粉体改性效果的新方法[J]. 化工矿物与加工,2002,31,(4):5 - 7.

[22] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:中国建材工业出版社,1995. 13 - 24.

[23] 丁生祥,冯有利. 高岭土表面改性方法与应用[J]. 矿业工程,2009,(1):66 - 68.

[24] 董圣镯,等. 超微细煤系煅烧高岭土改性工艺及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊,2003,(4):12 - 14.

[25] 李宝智,王文利. 煤系煅烧高岭土表面改性及在高分子制品中的应用[J]. 非金属矿,2005,28(S1):49 - 51.

[26] 刘伯元,等. 煤系高岭土在橡胶、塑料等高分子材料中的应用[J]. 中国粉体技术,2002,(1):33 - 38.

[27] 韩跃新,印万忠,王泽红,等. 矿物材料[M]. 北京:科学出版社,2006. 69 - 70.

[28] 刘娟娟,姜成,等. 高岭土的改性及其用于合成分子筛的国内研究进展[J]. 中外能源,2008,(3):87 - 93.

[29] 李贺,韩森,关毅. 煤系高岭土改性的研究现状与进展[J]. 天津化工,2004,(2):3 - 6.

万方数据