

# 纳米纤维状白炭黑的孔隙特征

王丽娟<sup>1,2,3</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 王长秋<sup>2</sup>, 郑喜珅<sup>2</sup>, 赵东军<sup>2</sup>, 刘 瑞<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 10083; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;  
3. 中国地质大学 岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 在与传统白炭黑对比研究基础上, 利用 TEM、XRD、FT-IR 和氮吸附法对纳米纤维状白炭黑 (MLD 为 92.73%) 进行研究, 主要讨论了纳米纤维状白炭黑多孔结构的成因、孔径大小、孔分布及孔类型等特征。分析表明: 纤蛇纹石中氢氧镁石八面体层被酸溶蚀和硅氧四面体层的塌陷是导致这种白炭黑具有多孔纳米纤维结构的直接原因; 有两种孔隙类型, 即纤维上的孔隙和纤维的堆积孔隙; 纤维上的孔隙包括 SiO<sub>2</sub> 微粒间的孔隙、其聚结体间的孔隙、残余纳米管的管道和毛细管道; 孔径 2.1 和 3.8 nm 处的孔隙数量多, 并且在纳米纤维 (或管) 上存在大量小于 5 nm 左右的微孔。研究证明了在用于橡胶、塑料填充补强剂和催化剂载体等方面, 纳米纤维状白炭黑更优于传统白炭黑。

**关键词:** 白炭黑; 纳米纤维状; 多孔结构; 纤蛇纹石; 孔隙

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0515-06

## Porous properties of nano\_fibriform silica from natural chrysotile

WANG Li\_juan<sup>1,2,3</sup>, LU An\_huai<sup>2</sup>, WANG Chang\_qiu<sup>2</sup>, ZHENG Xi\_shen<sup>2</sup>, ZHAO Dong\_jun<sup>2</sup> and LIU Rui<sup>2</sup>

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China;  
3. Key-Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprobng Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** With TEM, XRD, FT-IR, and the physical gas adsorption techniques, porous properties of nano\_fibriform silica (MLD: 92.73%) from natural chrysotile were studied. The results indicate that nano\_fibriform silica is porous and that the nano\_fibriform structure is attributed to the complete dissolution of the brucite octahedral sheets of chrysotile and the collapse of some Si-O tetrahedral sheets. Its length is at the micron or nanometer scale. There are two types of pores: cumulate pores and pores on the nanofibre. The latter pores, whose apertures are less than 5 nm, consist of pores among the particulate SiO<sub>2</sub>, pores among the aggregates of particulate SiO<sub>2</sub>, remnant nano\_tunnels and capillaries. These pores belong to mesopores whose apertures are mainly of 2.1 and 3.8 nm. As the carrier of catalyzer and the filler to reinforce rubber and plastics, nano\_fibriform silica shows better performance than traditional silica.

**Key words:** silica; nano\_fibriform; porous properties; chrysotile; pore

白炭黑(SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)作为多孔结构的物质,不仅具有很大的吸附容量和高的比表面积,还具有耐酸、耐碱、耐高温、良好的电气绝缘性能和分散性能、很高的机械强度和抗撕指标,被广泛用于橡胶、塑料的填充补强剂、催化剂载体、油墨增稠剂、电子电气业绝缘绝热填料及日用化工原料等行业,尤其是随着石油及石油化学工业的发展,白炭黑用作催化剂载体已日益得到人们的重视(朱洪法, 1992; 詹更中等, 1993; 汪忠

根, 1994; 徐国忠等, 2003),是化工行业中最热门的产品之一。白炭黑的物理化学性质、化学成分及其物理结构与制造方法、设备和工艺的先进性密切相关,不同质量的白炭黑应用领域也不相同(张秀娟等, 1995; 孙亚君等, 1999; 金卓仁等, 2000)。

前人研究了纤蛇纹石酸蚀残余物的形成机理、制备条件和有机改性,发现酸蚀残余物仍保持纤维状结构,当MLD为

收稿日期: 2005-08-23; 修订日期: 2005-09-21

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400)

作者简介: 王丽娟(1971-),女,博士,矿物学、岩石学、矿床学专业,研究方向为环境矿物材料;联系作者:鲁安怀, E-mail: ahlh@pku.edu.cn。

96%时,其比表面积可高达  $460 \text{ m}^2/\text{g}$  (Б. Марцинец *et al.*, 1983; Le Van Mao *et al.*, 1985, 1989; Mendelovici *et al.*, 2001)。纳米纤维状白炭黑是纤蛇纹石与酸充分反应形成白色、松散的物质,其失镁率(magnesium leaching degree, MLD)大于90%, $\text{SiO}_2$ 纯度很高,具有独特结构——纳米纤维状多孔结构。一方面原料成本低廉,资源丰富,制备方法简单;另一方面它有更优越的物理化学性质,如其纳米纤维稳定,不易发生且能够阻碍团聚作用等。因此,对纳米纤维状白炭黑的特征和应用等研究意义重大。本文首次讨论了纳米纤维状白炭黑多孔结构的成因、孔径大小、孔分布及孔类型等特征,对比传统白炭黑,证明纳米纤维状白炭黑在用于橡胶、塑料的填充补强剂和催化剂载体等方面更具优势。

## 1 实验与方法

### 1.1 纳米纤维状白炭黑制备

实验所用材料有两种:纤蛇纹石样品由河北涿源矿提供,纤维长度小于1.5 mm,其蚀速率为56~57.2% (江绍英, 1987)。纤蛇纹石样品(chry)中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ (全)和 $\text{H}_2\text{O}$ 的含量分别为44.19%、0.06%、42.22%、0.17%和13.34%。盐酸(HCl,分析纯),北京化学试剂公司。

首先,将纤蛇纹石样品(chry)进行烘干(40℃,2 h)处理。然后,将3.91 g处理过的纤蛇纹石样品与650 mL 3 mol/L的盐酸溶液在密闭容器中混合,不停搅拌混合液。反应条件是95℃水浴,时间1.5 h。反应结束后,残余的固体被过滤,去离子水清洗,烘干(120℃,2 h),得到轻的白色物质1.73 g(编号:chry\_s)。前人研究(Le Van Mao, 1985, 1989)证明在上述实验条件下制备的纤蛇纹石酸蚀残余物的失镁率和 $\text{SiO}_2$ 含量都大于90%。

### 1.2 测试方法

利用H\_9000 NAR型透射电镜观察天然纤蛇纹石和纳米纤维状白炭黑的微形貌。加速电压为120 kV,测试者为陈

晶。利用氮的低温(77 K)吸附等温线在Micromeritics公司的ASAP2010M比表面积和孔径分析仪上获得。用不同的吸附方程对吸附等温线进行分析,如Barrett Joyner Halenda (BJH)方程分析孔径的分布,Brunauer Emmet and Teller (BET)方程和 $t$ -plot方法分析样品比表面积(Gregg *et al.*, 1982),测试者为章菲。以上测试在北京大学化学学院和物理学院完成。

## 2 结果与讨论

纤蛇纹石的硅氧四面体层被盐酸破坏,氢氧化石八面体层较完全地被盐酸溶解,形成纳米纤维状白炭黑。这种白炭黑(MLD为92.73%)中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、吸附水和羟基水的质量分数分别为94.34%、3.20%、1.92%和0.46%, $\text{Mg}^{2+}$ 以陷落在硅氧格架中的形式存在。纳米纤维状白炭黑与无定形二氧化硅都为无序结构,后者无序度略高(王丽娟,2005)。

### 2.1 透射电子显微镜(TEM)分析

图1是天然纤蛇纹石及纳米纤维状白炭黑的透射电镜照片和电子衍射花样。纤蛇纹石的电子衍射花样由单斜晶系的衍射斑点组成,而纳米纤维状白炭黑的是由非晶质的衍射环组成(图1a和b)。前者纤维正中间有一条宽度均匀的细轴线(宽度为3 nm,图1c),而后者没有。为了获得相当高放大倍数的图像,在强烈的电子束轰击下,由于前者所含的多层羟基层容易被蒸发,使它迅速变为非晶质,而后者的结构不受影响。与纤蛇纹石相比,后者的纤维短、表面粗糙。这是由于氢氧八面体层被完全熔蚀,部分硅氧四面体层塌陷所致。二者的纤维有很大的长径比,这种白炭黑纤维长度为微米级或毫米级,单根直径在20~30 nm范围内,可见光波长(380~780 nm)可以绕过1~26根纤维组成的束状集合体,发生绕射现象,可以断定填充了纳米纤维状白炭黑的硅橡胶制品会有很高的透明度和高的抗撕强度。

图2为纳米纤维状白炭黑的透射电镜照片。图中可以清楚看到,其长度相对纤蛇纹石短得多,为微米或纳米级,常见

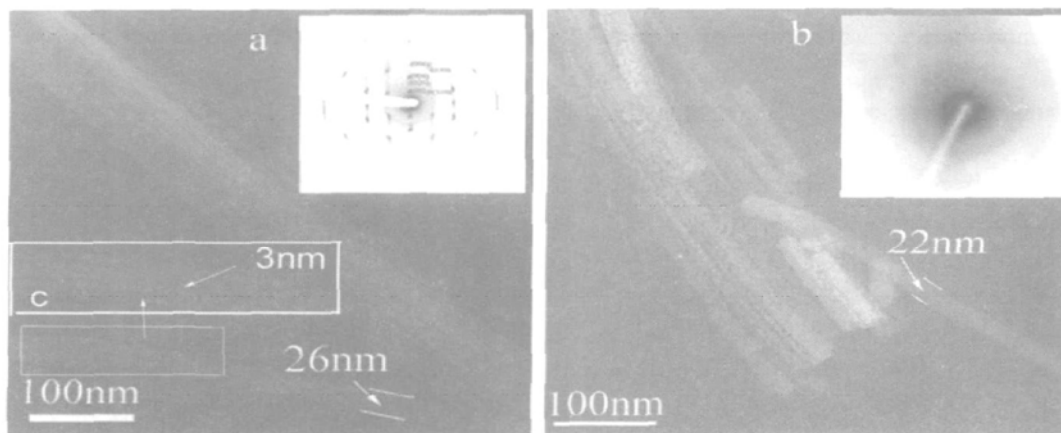


图1 天然纤蛇纹石(a)及纳米纤维状白炭黑(b)的透射电镜照片和电子衍射花样

Fig. 1 TEM images and selected area diffraction patterns of chrysotile (a) and its nano\_fibriform silica (b)

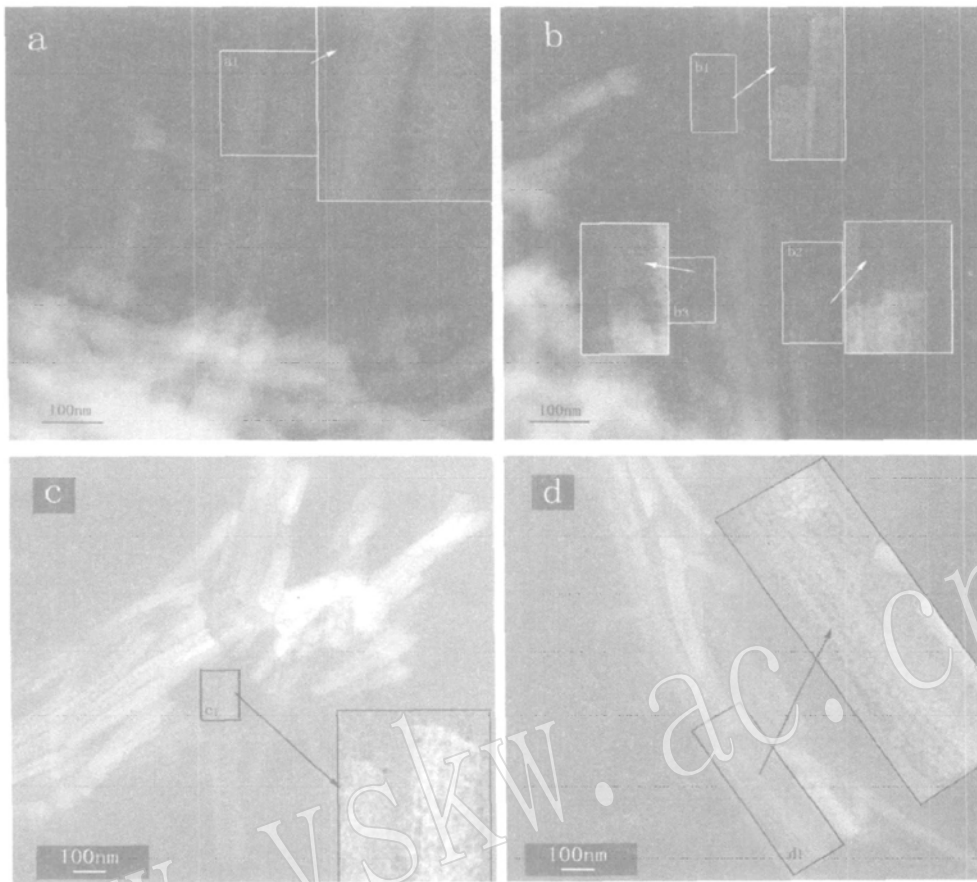


图 2 纳米纤维状白炭黑的透射电镜照片  
Fig. 2 TEM of the nano\_fibriform silica

垂直纤维轴的断裂(图 2 b<sub>3</sub>), 纤维平直, 很少弯曲。非晶质二氧化硅保留硅氧四面体层状的部分特点, 它们的集合体以层状或线状平行排列(图 2a<sub>1</sub>、c<sub>1</sub> 和 d<sub>1</sub>), 构成纳米纤维、不完整纳米管(图 2b<sub>1</sub>)和纳米管(图 2b<sub>2</sub>)。实际上, 这些纳米纤维或管不仅保留了纤蛇纹石原有的纳米纤维或管结构, 而且还形成了大量小于 5 nm 的微孔, 证明这种白炭黑具有纳米纤维状多孔结构。

2.2 氮吸附法分析

图 3 是天然纤蛇纹石和纳米纤维状白炭黑的低温 N<sub>2</sub> 吸附等温曲线。在低压范围内, 气体吸附量随着  $p/p_0$  的增加而缓慢增加, 这是由单层和多层分子吸附导致的; 由于中孔孔隙的毛细凝聚作用, 吸附等温线的滞回环出现在  $p/p_0$  为 0.4 ~ 0.9 范围内; 在高压阶段, 气体吸附量随着  $p/p_0$  的增加而急剧增加。根据理论与应用化学国际协会(IUPAC) 的规定, 二者的气体吸附等温线为 IV 型。由图 3b 可知, 在中压阶段, 毛细凝聚作用导致纳米纤维状白炭黑的吸附等温线出现滞回环, 表明它为中孔(孔径 2~ 50 nm) 材料。

比表面积与失镁率为正相关关系(Le Van Mao, 1985, 1989)。当 MLD 为 92.73% 时, 纳米纤维状白炭黑的比表面积、最大吸附量、孔容和平均孔径分别为 378 m<sup>2</sup>/g、355.4

cm<sup>3</sup>/g、0.51 cm<sup>3</sup>/g 和 5.43 nm, 而纤蛇纹石样品的上述特征参数值相应分别为 38.0 m<sup>2</sup>/g、92.5 cm<sup>3</sup>/g、0.14 cm<sup>3</sup>/g 和 16.32 nm。纳米纤维状白炭黑的比表面积至少是纤蛇纹石的 10 倍, 它的最大吸附量和孔容至少增加了 3 倍, 而平均孔径却降低了。这一方面可以确定天然纤蛇纹石中氢氧镁石层

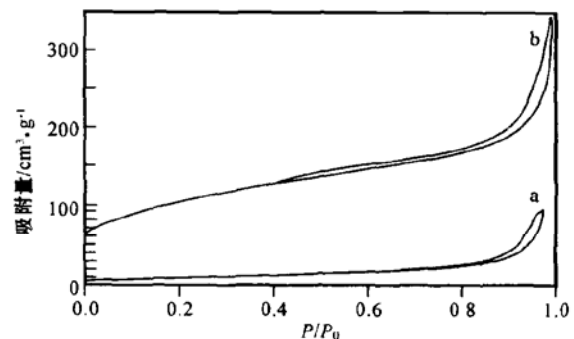


图 3 天然纤蛇纹石(a)和纳米纤维状白炭黑(b)的低温 N<sub>2</sub> 吸附等温曲线

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption isotherms of chrysotile (a) and the nano\_fibriform silica (b)

的完全溶解使纳米纤维上小于 5 nm 的孔隙增加,是造成比表面积、吸附量和孔容增大而平均孔径降低的原因,透射电镜照片(图 2)中其纤维粗糙的表面也证实了这一点。另一方面燃烧法白炭黑比表面积为 200~400 m<sup>2</sup>/g,沉淀法白炭黑的为 150~300 m<sup>2</sup>/g(李光亮,1998; Seledets, 2003)。与这两种传统白炭黑相比,纳米纤维状白炭黑的比表面积相对较高,表面活性基团更多。

图 4 是纳米纤维状白炭黑(脱气温度为 25 °C 和 300 °C)和天然纤蛇纹石的 BJH 脱气微分孔容-孔径曲线。根据对比,发现二者孔径分布和微分孔容量有很大差别。前者 2nm 孔隙的微分孔容量是后者的 11 倍,说明纳米纤维状白炭黑分散性较高,小于 5 nm 的孔隙数量远远高于纤蛇纹石的。在 2.1 和 3.8 nm 处,这种白炭黑孔径分布曲线有两个峰值,说明这两种孔径的孔隙数量多。

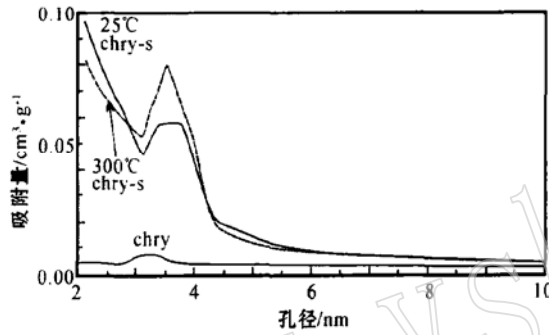


图 4 天然纤蛇纹石和纳米纤维状白炭黑的孔径分布图

Fig. 4 BJH desorption  $dV/dD_dD$  of untreated chrysotile and the nano\_fibriform silica

根据纳米纤维状白炭黑(脱气温度为 25 °C 和 300 °C)的 BJH 脱气微分孔容-孔径曲线(图 4),可以看出对于孔径为 2.9~4.3 nm 范围内的孔隙,脱气温度为 300 °C 的微分孔容比 25 °C 的高得多,而孔径为 2.1~2.9 nm 和 4.3~6.5 nm 范围内的孔隙,脱气温度为 300 °C 的微分孔容则比 25 °C 的低,说明经过 300 °C 的脱气处理后,当所有吸附水和少量羟基水被脱去后,样品孔径为 2.9~4.3 nm 范围孔隙数量增加,而孔径为 2.1~2.9 nm 和 4.3~6.5 nm 范围内孔隙数量却减少了。而大于 6.5 nm 的孔隙数量不变,显然,是部分孔径为 2.1~2.9 nm 和 4.3~6.5 nm 范围内孔隙的孔径增大而导致的。

### 3 基本结构模拟

传统白炭黑的 SiO<sub>2</sub> 微粒是由刚性、实心、极细的球状粒子组成。众多的粒子熔结在一起形成支链形的聚结体,或称为初级结构(aggregate),聚结体形状很不规则。由于聚结体所含粒子大小、多少、排列方式不同而有不同的结构。它们之间又由于氢键和范德华力的吸引而容易形成集结群,或称为

二次结构。纳米纤维状白炭黑的 SiO<sub>2</sub> 微粒及其聚结体和集结群等与传统白炭黑是不同的。

#### 3.1 SiO<sub>2</sub> 微粒结构

图 5 是白炭黑 SiO<sub>2</sub> 微粒的结构示意图。燃烧法白炭黑是在高温气相中形成, Si—O 为三维结构,分子排列紧密,吸湿性较小(图 5a)(朱玉俊,1992);沉淀法白炭黑在水介质中形成,形成速度和缓, Si—O 为三维和二维混合结构,分子排列较疏松,内部存在毛细管表面,易吸湿(图 5b)(朱玉俊,1992)。孙亚君等(1999)认为白炭黑是 SiO<sub>2</sub> 的无定形结构,以 Si 原子为中心, O 原子为顶点形成的四面体不太规则地堆积而成的。它表面的 Si 原子并不是规则排列,连在 Si 原子上的羟基也不是等距离的,它们参与化学反应时也不是完全等价的。不同牌号产品 SiO<sub>2</sub> 微粒的平均直径相差甚大,但大体说来燃烧法白炭黑的 SiO<sub>2</sub> 微粒平均直径 5~20 nm,沉淀法白炭黑的为 25~60 nm(李光亮,1998)。

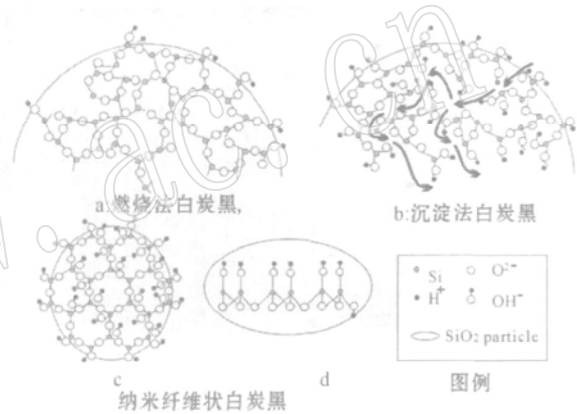


图 5 纳米纤维状白炭黑 SiO<sub>2</sub> 微粒表面结构

Fig. 5 Surface structure of SiO<sub>2</sub> particle of the nano\_fibriform silica

图 5 中 c 和 d 分别是垂直和平行硅氧四面体六方网格碎片方向的示意图。纳米纤维状白炭黑在水介质中形成, SiO<sub>2</sub> 微粒继承了纤蛇纹石硅氧四面体六方网格结构,一方面可以确定 Si—O 为三维结构,以 Si 原子为中心, O 原子为顶点形成的四面体短程有序地堆积而成,分子排列较为紧密,这一特点与燃烧法白炭黑相似。另一方面 SiO<sub>2</sub> 微粒是纤蛇纹石硅氧四面体层的碎片,碎片厚度小于 1 nm,其吸湿性相对略高于燃烧法白炭黑。

#### 3.2 SiO<sub>2</sub> 微粒的聚结体与集结群

图 6 为纳米纤维状白炭黑中 SiO<sub>2</sub> 微粒的聚结体与集结群基本结构和孔结构示意图。纳米纤维状白炭黑 SiO<sub>2</sub> 微粒定向或半定向排列组成聚结体(图 6a 和 b),或称为初级结构,这些 SiO<sub>2</sub> 微粒聚结体保留了原来纤蛇纹石硅氧四面体层的结构;聚结体定向或半定向排列组成集结群(或称为二次结构)就是纳米纤维状白炭黑,它保留了纤蛇纹石的纳米纤维或纳米管状结构(图 6c 和 d)。这种集结群很稳定,由其组成的纳米纤维状白炭黑也相对稳定,受力后不易分开。集结群内

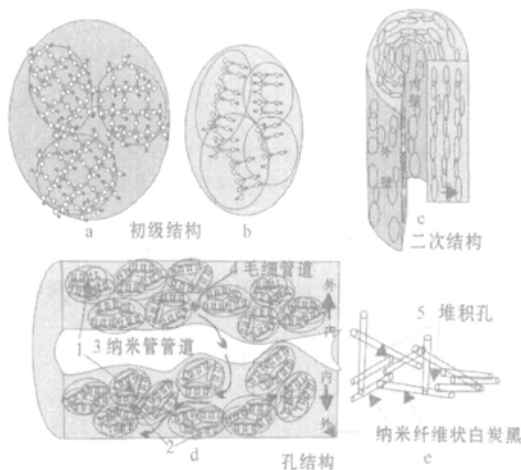


图6 纳米纤维状白炭黑基本结构示意图

Fig. 6 Unit structure and pore structure of the nano\_fibriform silica

部存在毛细管表面,易吸湿。

传统白炭黑  $\text{SiO}_2$  微粒的集结群不稳定,受力后容易分开,也容易再集结。燃烧法白炭黑的  $\text{SiO}_2$  微粒聚集体平均直径均可超过  $1 \mu\text{m}$ ,沉淀法的更大一些(李光亮,1998;许越等,2003;毋伟等,2003;郑典模等,1997)。比较传统白炭黑和纳米纤维状白炭黑,前者  $\text{SiO}_2$  微粒的大小与后者  $\text{SiO}_2$  微粒集结群的相当。前者聚集体稳定,在混炼时不能被打碎分散,其集结群不稳定,受力后容易分开,也容易再集结(李光亮,1998)。而后的聚集体和集结群更小(小于  $50 \text{ nm}$ ),其聚集体和集结群很稳定,受力后不易分开,其集结群不易发生团聚作用,还能起到阻碍团聚的作用,即通过纳米纤维搭成骨架,阻碍纳米微粒状粒子团聚。

从纳米纤维状白炭黑孔结构示意图(图6d和e)可以看出,孔隙分为两类:纤维上的孔隙和纤维的堆积孔隙(位置5)。纤维上的孔隙包括  $\text{SiO}_2$  微粒间的孔隙(位置1)、其聚集体间的孔隙(位置1和2)、残余纳米管的管道(位置3)和毛细管道(位置4)。纳米纤维状白炭黑部分保留了纤蛇纹石原有的纳米管结构,酸蚀后的硅氧四面体层转变为  $\text{SiO}_2$  微粒,同时发生坍塌,不仅使其纳米管的管道为断续的、不完整的、不均匀的(图6d位置3),还产生了许多毛细管道。与传统白炭黑比较,纳米纤维状白炭黑具有独特的多孔纳米纤维结构和大孔容( $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。

#### 4 结论

综上所述,通过对纳米纤维状白炭黑多孔结构的成因、孔径大小、孔分布及孔类型等特征系统的研究,得到如下结论:

(1) 纳米纤维状白炭黑  $\text{SiO}_2$  微粒是纤蛇纹石硅氧四面体层的碎片(厚度小于  $1 \text{ nm}$ ),  $\text{Si}-\text{O}$  为三维结构,不规则硅氧

四面体短程有序地堆积而成,分子排列较为紧密。 $\text{SiO}_2$  微粒及其聚集体定向或半定向排列组成集结群,集结群具有稳定的纳米纤维或纳米管状结构,受力后不易分开,集结群内部存在毛细管表面,其吸湿性相对略高于燃烧法的白炭黑。

(2) TEM、XRD、IR 和 XPS 分析表明,纳米纤维状白炭黑具有独特的多孔纳米纤维状结构。纤蛇纹石中氢氧镁石八面体层被酸溶蚀和硅氧四面体层的塌陷是导致这种白炭黑具有多孔纳米纤维结构的直接原因。这些纳米纤维或管上存在大量小于  $5 \text{ nm}$  左右的微孔,孔径  $2.1$  和  $3.8 \text{ nm}$  处的孔隙数量多。主要分为两种类型:纤维上的孔隙和纤维的堆积孔隙。纤维上的孔隙包括  $\text{SiO}_2$  微粒间的孔隙、其聚集体间的孔隙、残余纳米管的管道和毛细管道。

(3) 当 MLD 为  $92.73\%$  时,纳米纤维状白炭黑的比表面积、最大吸附量、孔容和平均孔径分别为  $378 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $330 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $5.43 \text{ nm}$ ,能够负载活性组分满足反应需要,更适合工业催化剂载体。其纤维长度为微米级或毫米级,单根直径小于  $50 \text{ nm}$ ,用于橡胶和塑料的填充补强剂,可以提高抗撕强度。这种白炭黑原料易得,制备方便,质量稳定,成本较低,在制备载体及催化剂时不会造成环境污染。显然,纳米纤维状白炭黑更优于传统白炭黑。

#### References

- Gregg S J and Sing K S W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity[M]. San Diego. Academic Press.
- Jiang Shaoying. 1987. Mineralogy and Capability Testing on Serpentine [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Jin Zhuoren and Huang Guangsheng. 2000. Improvement measures in reinforcing silica by sulfuric acid process [J]. Modern Chemical Industry. 20(5): 21~23(in Chinese with English abstract).
- Le Van Mao R, Kipkemboi P and Levesque P. 1989. Leached asbestos materials: precursors of zeolites[J]. Zeolites, 9: 405~411.
- Le Van Mao R, Levesque P, Levesque P, et al. 1985. Composite ZSM-5 zeolite/asbestos catalysts[J]. Can. J. Chem., 63: 3464~3470.
- Li Guangliang. 1998. Chemistry of Organosilicon Macromolecule[M]. Beijing: Science Publishing House (in Chinese).
- Mendelovici E, Frost R L and Theo Klopogge J. 2001. Modification of Chrysotile surface by organosilanes: An IR photoacoustic spectroscopy study[J]. Journal of Colloid and Interface Science. 238: 273~278.
- Seledets O, Skubiszewska-Zieba J, Lebeda R, et al. 2003. Surface properties of fumed silica/pyrocarbon prepared by pyrolysis of methylene chloride[J]. Mater. Chem. Phys., 82: 199~205.
- Sun Yajun and Yang Haikun. 1999. Surface Modification of Fumed Silica [J]. Material and Application of Organic Silicon, 13(5): 15~18 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lijuan. 2005. Tubal character and modification of natural chrysotile [D]. Peking University: Ph. D. Dissertation (in Chinese).
- Wang Zhonggen. 1994. Preparation of silica[J]. Inorganic Chemicals

- Industry, 3: 22~ 24 (in Chinese).
- Wu Wei, Chen Jianfeng, Shao Lei, *et al.* 2003. Surface status and formation of ultrafine silucon dioxide after polymer grafting modification [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 30(2): 1~ 4 (in Chinese with English abstract).
- Xu Guozhong, Bai Jinfeng, Li Shaofeng, *et al.* 2003. Effect on structure of reinforcing silica by the amount of agitation [J]. Inorganic Chemicals Industry, 35(1): 31~ 32 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yue, Xia HaiTao, Liu Zhenqi, *et al.* 2003. Design and Preparation of catalyzer[M]. Beijing: Chemical and Industrial Publishing House (in Chinese).
- Zhan Gengzhong and Xiu Simci. 1993. Producing silica from metalloid mine [J]. Metalloid Mine, 16(6): 6~ 28(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiujian and Zhou Chanli. 1995. Produce status of silica [J]. Inorganic Chemicals Industry, 6: 20~ 22 (in Chinese).
- Zheng Dianmo, Zhan Xiaoli, Liu Xiaohong, *et al.* 1997. The Summarization of Superior Quality Processing about Silica[J]. Journal of Nanchang University(Engineering & Technology), 19(2): 93~ 95 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Hongfa. 1992. Molding of Catalyzer[M]. Beijing: Chinese Oil and Chemistry Publishing House(in Chinese).
- Zhu Yujun. 1992. Modification of Elastomeric Mechanics[M]. Beijing: Science and Techology Publishing House(in Chinese).
- Б. Марциняц и В. Дучма л. 1983. Study of products of graft copolymerization of cyclosiloxanes onto chrysotile asbestos[J]. Acta Polymerica, 34: 747~ 750.

## 附中文参考文献

- 江绍英. 1987. 蛇纹石矿物学及性能测试[M]. 北京: 地质出版社.
- 金卓仁, 黄光胜. 2000. 硫酸法生产白碳黑的技术改造[J]. 现代化工, 20(5): 21~ 23.
- 李光亮. 1998. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 孙亚君, 杨海琨. 1999. 气相法白炭黑的表面改性[J]. 有机硅材料及应用, 13(5): 15~ 18.
- 王丽娟. 2005. 天然纤蛇纹石管状特征及其改性研究(博士论文)[D]. 北京大学.
- 汪忠根. 1994. 白碳黑的制造[J]. 无机盐工业, 3: 22~ 24.
- 毋伟, 陈剑锋, 邵磊, 等. 2003. 聚合物接枝改性超细二氧化硅表面状况及形成机理[J]. 北京化工大学学报, 30(2): 1~ 4.
- 徐国忠, 白金峰, 李绍峰, 等. 2003. 搅拌强度对白碳黑结构的影响[J]. 无机盐工业, 35(1): 31~ 32.
- 许越, 夏海涛, 刘振琦, 等. 2003. 催化剂设计与制备工艺[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 詹更中, 徐思美. 1993. 利用非金属矿生产白碳黑[J]. 非金属矿, 16(6): 6~ 28.
- 张秀娟, 周产力. 1995. 国内外白碳黑生产现状[J]. 无机盐工业, 6: 20~ 22.
- 郑典模, 詹晓力, 刘晓红, 等. 1997. 白碳黑高档化述评[J]. 南昌大学学报(工科版), 19(2): 93~ 95.
- 朱洪法. 1992. 催化剂成型[M]. 北京: 中国石化出版社.
- 朱玉俊. 1992. 弹性体的力学改性[M]. 北京: 科学技术出版社.