

反气相色谱法对钛白粉表面性质的研究

王小慧^{1,2}, 郭 杰^{1,2}, 胥金秀^{1,2}, 谭 玲^{1,2}, 解莉花^{1,2}, 胡一杰^{1,2}

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司先进功能材料研究所, 四川 成都 610305)

摘 要:采用反气相色谱法(IGC)测试了 3 种钛白粉的表面能和酸碱常数, 研究有机表面处理对钛白粉表面性质的影响。通过不同温度下不同分子探针试验计算研究了样品的非极性表面能。结果表明: 在同一温度下(测试温度范围内), 随着包覆有机物的增加, 样品的非极性表面能 γ_s^d 减小; 样品的 γ_s^d 随着温度的升高而减小。同时通过以极性分子为探针分子计算研究表面能的酸碱分量, 结果表明钛白粉表面呈两性偏酸性, 有机处理剂与钛白表面羟基反应使得表面酸位点减少, 酸性下降。但是过多地加入有机处理剂时, 部分有机处理剂水解生成羟基未与钛白反应, 反而增加样品表面酸性。

关键词:钛白粉; 表面性质; 反气相色谱法; 有机处理剂

中图分类号: TF823, TQ621.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0043-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Characterization of surface properties of titanium dioxide by inverse gas chromatography

Wang Xiaohui^{1,2}, Guo Jie^{1,2}, Xu Jinxiu^{1,2}, Tan Ling^{1,2}, Xie Lihua^{1,2}, Hu Yijie^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Department of Advanced Functional Materials, Chengdu Advanced Metallic Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610305, Sichuan, China)

Abstract: The surface energy and acid/base constants of three kinds of titanium dioxide (TiO_2) were measured by inverse gas chromatography (IGC) to investigate the effect of organic treatment on the surface properties of TiO_2 . The non-polar surface energy of the samples were calculated by using different molecular probes at different temperatures. The results indicate that non-polar surface energy γ_s^d of TiO_2 decreases with the increase of organic cladding amount at the same temperature (within the testing temperature range). As the temperature increases, γ_s^d of TiO_2 decreases. Meanwhile, the acid-base component of surface energy was studied by using polar molecules as probe molecules, revealing that the surface of titanium dioxide is amphoteric. Since the surface of TiO_2 presents acidic, the reaction between organic agents and the hydroxyl groups on the surface of TiO_2 leads to the decrease in the surface acid sites and thus the surface acidity of TiO_2 . However, when excessive organic agent is added, some hydroxyl groups generated by organic agents hydrolyzation would not react with TiO_2 , resulting in the increment of TiO_2 surface acidity.

Key words: TiO_2 , surface properties, inverse gas chromatography (IGC), organic agents

0 引言

钛白粉是仅次于合成氨和磷酸的第三大无机化

工产品, 作为一种白色无机颜料, 它具有无毒、最佳不透明度、最佳白度和光亮度的优点, 被广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨等领域。对钛白粉进行

表面处理能够改变颗粒的表面性质,赋予钛白粉特殊的物理、化学、光学特性,使其具备新型和更广泛的功能,同时也能改善或改变钛白粉在不同介质中的分散性,以适应不同的应用要求并提高产品的附加值。钛白粉的表面自由能是表征钛白粉表面性质的重要参数,可以预测和分析钛白粉与分散介质之间的浸润、黏结等界面性能。

固体的表面自由能可基于接触角法或者反气相色谱法 (inverse gas chromatography, IGC) 结果计算。然而,钛白粉粉体压片后表面微观形貌粗糙,测试得到的接触角结果不准确,不适合用于计算表面自由能;在实际应用中,粉体的接触角多通过毛细上升法测得,但测得的接触角为相对接触角,也不适用于计算表面自由能。IGC 在 1974 年被首次成功应用于表征聚合物的相互作用参数中,近年来已成功应用于对纤维、碳纳米管、无机粉体、聚合物和复合材料等表面性质的分析^[1-4],但目前鲜有研究将 IGC 技术应用到钛白领域。笔者采用 IGC 技术对钛白粉的表面自由能进行了测试,为钛白粉的表面性质相关研究提供参考。

1 IGC 理论

IGC 的本质是将待测样品作为固定相,采用已知特性参数的探针分子作为流动相,通过两者的相互作用得到待测样品的相关性质信息。在探针分子被无限稀释的情况下,其在固定相表面会形成所谓的“零覆盖”,其保留体积和保留时间的关系如式(1)所示。

$$V_g = (t_r - t_0)CJ\frac{F}{m} \quad (1)$$

其中, t_r 为探针分子保留时间 (min); t_0 为参照气体 (甲烷) 保留时间 (min); F 为载气流速 (mL/min); m 为样品填充质量 (g); C 为校正因子; J 为非理想气体性质进行压缩的校正因子。

C 和 J 表达式如下:

$$C = 1 - \frac{P_{H_2O}}{P_0} \quad (2)$$

$$J = \frac{3\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{2\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1} \quad (3)$$

其中, P_i 为色谱柱进口压力 (Pa); P_0 为色谱柱出口压力 (Pa); P_{H_2O} 为室温下水的饱和蒸汽压 (Pa)。

无限稀释情况下,探针分子间相互作用忽略不计,其摩尔吸附能 ΔG 与保留体积关系如下:

$$\Delta G = -RT\ln V_g + C \quad (4)$$

即:

$$-\frac{\Delta G}{R} = \frac{\partial (\ln V_g)}{\partial (1/T)} \quad (5)$$

在一定温度范围内,通过 $\ln V_g$ 与 $1/T$ 的线性拟合可得探针分子的摩尔吸附能。

关于反气相色谱法计算表面能色散分量的方法一般有两种,分别是 Schultz 法^[5] 和 Dorris/Gray 法^[6]。

1) Schultz 法

根据 Fowkes 理论,探针分子与固定相吸附自由能和黏附功存在如下关系:

$$-\Delta G = \alpha N_A W_A \quad (6)$$

式中, α 是探针分子表面积 (m^2); N_A 是阿伏伽德罗常数 (mol^{-1}), 取值为 6.022×10^{23} ; W_A 为黏附功 (J/m^2)。

当探针分子为正构烷烃时,极性分量对黏附功的贡献几乎可忽略不计,即:

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_1^d} \quad (7)$$

其中, γ_s^d 是固定相表面色散自由能 (mJ/m^2); γ_1^d 是探针分子表面色散自由能 (mJ/m^2)。

由公式(4)(6)(7)可得:

$$RT\ln V_g = 2\alpha N_A \sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_1^d} + C \quad (8)$$

利用 $RT\ln V_g$ 和 $\alpha\sqrt{\gamma_1^d}$ 作图即可通过斜率求得固定相的表面能色散分量。

2) Dorris/Gray 法

通过 $RT\ln V_g$ 与正构烷烃的碳原子数作图,根据直线斜率可得单个亚甲基在固定相表面的吸附自由能 ΔG_{CH_2} , 且满足以下公式:

$$\gamma_s^d = \left(\frac{1}{4\gamma_{CH_2}}\right)\left(\frac{\Delta G_{CH_2}}{\alpha_{CH_2}N_A}\right) \quad (9)$$

式中, α_{CH_2} 为单个亚甲基与固定相接触的面积,通常为 $0.06 nm^2$; γ_{CH_2} 为 CH_2 构成的固体物质的表面能 (mJ/m^2), 通常以聚乙烯为准, 满足 $\gamma_{CH_2} = 36.8 + 0.058(293.15 - T)$ 。

3) 酸碱分量

以极性分子作为探针分子时可计算固定相表面能的酸碱分量,极性探针分子的吸附自由能满足式(10),即极性探针分子不同程度地偏离非极性探针分子的吸附自由能直线。Schultz 法、极化度法、蒸汽压法和沸点法分别以正构烷烃的 $RT\ln V_g$ 对探针分子的 $\alpha\sqrt{\gamma_1^d}$ ^[5]、极化度^[7]、蒸汽压的对数^[8] 和沸点^[9] 做直线得到参考线,并计算极性分量(路易斯酸碱性)

对吸附自由能的贡献 ΔG^s 。

$$\Delta G = \Delta G^s + \Delta G^d \quad (10)$$

根据式(6)可得式(11):

$$-\Delta G^s = \alpha N_A W_A^s \quad (11)$$

由于

$$W_A^s = 2(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_s^+}) \quad (12)$$

可得

$$-\Delta G^s = 2\alpha N_A (\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_s^+}) \quad (13)$$

由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 可得:

$$\frac{\Delta G^s}{T} = \frac{\Delta H^s}{T} - \Delta S \quad (14)$$

通过 $\frac{\Delta G^s}{T}$ 与 $\frac{1}{T}$ 作图可得 ΔH^s , 再利用公式(15)^[10]

算出样品表面的 Lewis 酸常数 K_a 和碱常数 K_b 。

$$-\Delta H^s = K_a \times DN + K_b \times AN^* \quad (15)$$

式中, DN 为探针分子电子给予数; AN^* 为探针分子电子接受数。

2 试验部分

2.1 试验原料

重庆钛业 340 无机包膜钛白粉(三洗料); 乙醇: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 有机处理剂: 鼎孚 7 029; 正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、甲苯、二氯甲烷均购自阿拉丁化学试剂网, 纯度 $\geq 99.5\%$ 。

2.2 样品制备

将三洗料加水打浆分散, 分散后浓度为 51.66%。取一定质量的水溶液浆料, 再按乙醇/水质量比为 0.25 加入乙醇, 打浆 30 min 后形成水/乙醇分散浆料, 再分别加入 0.3%、0.6%、0.9%(以固含量计)的有机处理剂(鼎孚 7 029)并搅拌 30 min(分别记为

3[#]、2[#]、1[#])。用水浴将乙醇蒸出再将钛白放入烘箱 105 °C 烘干。使用打粉机将样品进行初步破碎, 再使用气粉机粉碎, 气粉速度控制在 140 ~ 180 g/h。

2.3 试验方法

填充柱制备: 将一定质量的钛白粉填充到不锈钢 U 型柱中, 边填充边用橡胶棒轻敲, 最后用石英棉封住柱口。

将填充柱放置到气相色谱仪(岛津 GC-2014)中, 采用正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、甲苯和二氯甲烷作为探针分子, 分别在 70、80、90、100、110 °C 的柱温下进行反气相色谱测试, 并记录探针分子的保留时间。载气为高纯氮气, 汽化室和检测器温度分别为 180 °C 和 200 °C, 分流比为 40, 用甲烷标定死体积。

3 结果与讨论

如图 1 所示, 以非极性的直链烷烃作为探针分子时, $\ln V_g$ 与 $1/T$ 的线型关系较好, 相关系数基本都在 0.97 以上, 说明试验结果的可靠性较好。按照式(5)计算样品对探针分子的摩尔吸附能, 如表 1 所示。随着探针分子碳个数的增长, 摩尔吸附能变大, 这与文献^[11]结果是一致的。而钛白样品对于同一种探针分子的摩尔吸附能大小顺序随着有机处理剂含量变化, 在碳个数为 7 时, 摩尔吸附能大小: 3[#]>2[#]>1[#], 说明此时 3[#]样品最容易吸附正庚烷, 2[#]样品次之, 1[#]样品最差; 当碳个数为 10 时, 摩尔吸附能大小: 2[#]>3[#]>1[#], 说明此时 2[#]样品最容易吸附正癸烷, 3[#]样品次之, 1[#]样品最差。这是因为钛白样品具有不同的表面性质, 根据“相似相容”原则, 性质越接近越相容, 也就是越容易吸附。

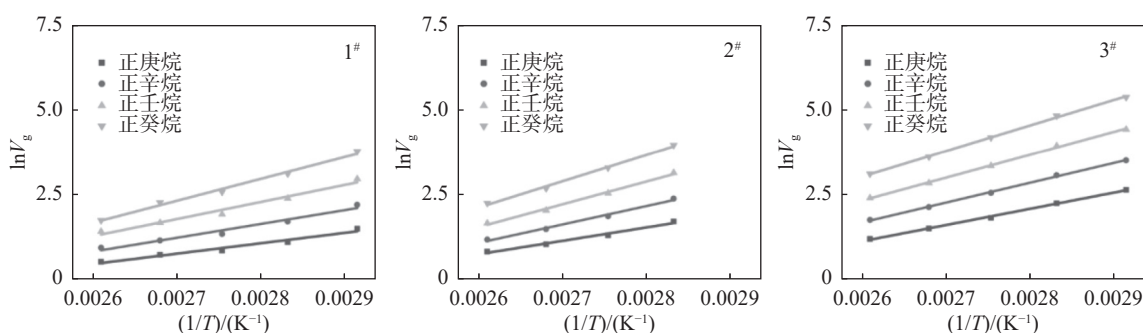


图 1 非极性溶剂作为探针分子, 样品的 $\ln V_g$ 与 $1/T$ 的相关性

Fig. 1 Correlation between $\ln V_g$ and $1/T$ of samples while non-polar solvent acting as the probe molecule

如图 2、表 2 所示, 以极性分子作为探针分子时, $\ln V_g$ 与 $1/T$ 的线型相关系数基本都在 0.93 以上。对于二氯甲烷和甲苯, 其极性大小: 甲苯>二氯甲烷。对于二氯甲烷, 摩尔吸附能大小排序: 3[#]>2[#]>1[#]; 对于

甲苯, 摩尔吸附能大小排序: 3[#]>1[#]>2[#]。说明 3[#]样品表面存在较强的极性基团, 对二氯甲烷和甲苯吸附性能较好, 2[#]表面非极性最大, 因此对于极性较大的甲苯吸附自由能最小。

表 1 以非极性溶剂作为探针分子, 钛白样品的吸附自由能
Table 1 ΔG of titanium dioxides while non-polar solvent acting as the probe molecule

探针分子	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
正庚烷	25.6	0.968	33.0	0.984	39.9	0.998
正辛烷	34.1	0.970	45.3	0.992	48.9	0.999
正壬烷	42.1	0.975	56.1	0.994	56.5	0.999
正癸烷	54.1	0.991	64.89	0.995	63.1	0.999

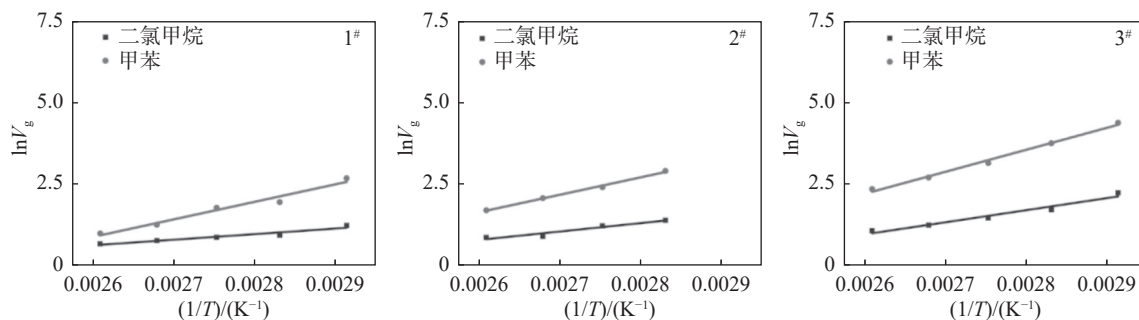


图 2 极性溶剂作为探针分子, 样品的 $\ln V_g$ 与 $1/T$ 的相关性

Fig. 2 Plot of Correlation between $\ln V_g$ and $1/T$ of samples while polar solvent acting as the probe molecule

表 2 以极性溶剂作为探针分子, 钛白样品的吸附自由能
Table 2 ΔG of titanium dioxides while polar solvent acting as the probe molecule

探针分子	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	$-\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
二氯甲烷	14.3	0.926	21.4	0.930	30.9	0.960
甲苯	44.9	0.968	44.6	0.995	56.2	0.993

基于 Dorris/Gray 法计算钛白样品的表面色散自由能, 如图 3 所示, 样品的 $RT\ln V_g$ 与碳个数呈良好的线型关系, 说明 ΔG_{CH_2} 数据可靠。

固体的非极性表面能 γ_s^d 提供了表面高能位的力场信息, 其数值大小与表面密度、极化率和电离成正比。根据公式(9)算得钛白样品在不同温度下的 γ_s^d , 结果如图 4 和表 3 所示。在测试温度范围内随着包覆有机物的增加, 样品表面的 γ_s^d 均减小, 这是因为钛白经无机包膜后, 表面存在大量的活性羟基基团, γ_s^d 较大。经有机处理后, 表面被有机碳链覆盖, 使得有机处理后样品 γ_s^d 减小。同时, 随着温度的升

高, 样品的 γ_s^d 也均减小, 这是由于温度升高导致探针分子与固体表面距离增加, 而色散能与分子间距的六次方成反比。 γ_s^d-T 的斜率大小排序: $2^{\#}<3^{\#}<1^{\#}$, 说明 2[#]样品的 γ_s^d 随着温度的上升下降得最快, 3[#]次之, 1[#]最慢。极性基团-OH 和非极性烷烃链一起组成了钛白表面, 2[#]表面-OH 含量最少, 因此 2[#]下降最快; 1[#]具有最高的非极性烷烃链含量, 但同时-OH 含量较多, 因此 1[#]下降得较慢; 3[#]-OH 含量较多且表面非极性烷烃链含量较少, 因此 3[#]下降得最慢。通过拟合公式计算, 在常温下 2[#]样品的 γ_s^d 最高, 3[#]次之, 1[#]最小, 这说明 γ_s^d 的比较通常需要指明对应的温度。

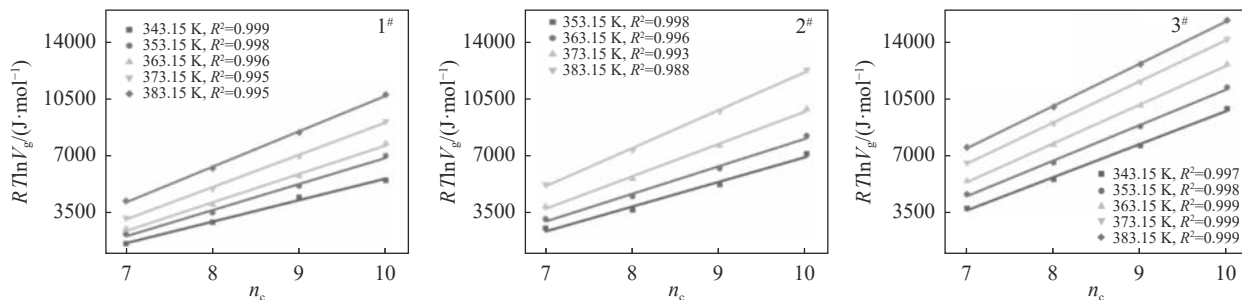
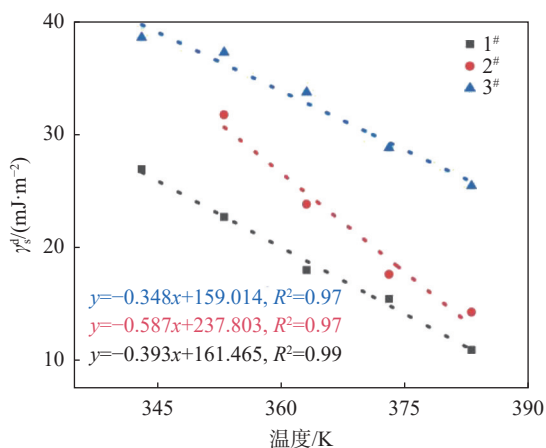


图 3 非极性溶剂作为探针分子, 不同温度下样品的 $RT\ln V_g$ 与碳个数相关性

Fig. 3 Correlation between $RT\ln V_g$ and carbon numbers of samples at different temperatures while non-polar solvent acting as the probe molecule

图 4 钛白粉样品的 γ_s^d 随温度的变化Fig. 4 The γ_s^d changes of TiO_2 samples with temperatures

以 $-\Delta G$ 对探针分子的极化度 P_{DP} 作图, 如图 5 所示, 正构烷烃的吸附自由能在一条直线上, 极性探针分子的吸附自由能则不同程度地偏离这条直线, 偏离程度则反映了该极性探针分子与固体表面酸碱作用对吸附自由能的贡献, 也就是 ΔG^s 。

酸碱理论认为: 具有受电子特性的物质为酸性, 具有给电子特性的物质为碱性。根据该理论可以将待测固体表面与探针分子均视为广义的酸碱。所谓

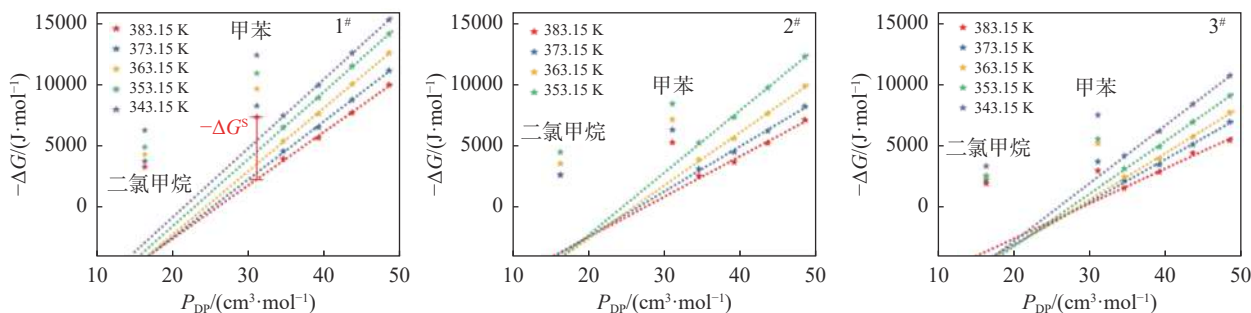
图 5 以 $-\Delta G$ 对探针分子的极化度 P_{DP} 作图Fig. 5 Plot of $-\Delta G$ versus P_{DP} for various probes

表 4 钛白样品表面的酸碱作用自由能

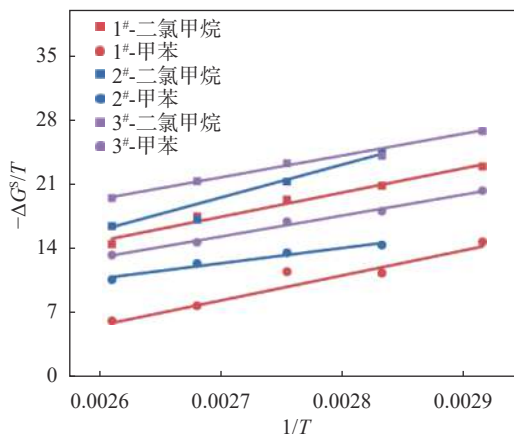
Table 4 ΔG^s of acid-base interaction on the surface of TiO_2 samples

T/K	探针分子	$-\Delta G^s/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
		1 [#]	2 [#]	3 [#]
383.15	二氯甲烷	5.540	6.280	7.442
	甲苯	2.357	4.071	5.083
373.15	二氯甲烷	6.509	6.385	7.934
	甲苯	2.903	4.611	5.466
363.15	二氯甲烷	6.995	7.703	8.425
	甲苯	4.168	4.907	6.132
353.15	二氯甲烷	7.333	8.611	8.478
	甲苯	3.998	5.066	6.367
343.15	二氯甲烷	7.843	9.152	9.152
	甲苯	5.038	6.946	6.946

酸碱作用力, 是指接触界面两边的物质分别含有电子供体及电子受体, 两者通过电子的提供与接受产生的一种键力。而极性探针分子在固体表面的吸附行为主要受到酸碱作用力的支配。由表 4 可得, 钛白粉样品既能吸附酸性探针分子二氯甲烷, 又能吸附碱性探针分子甲苯, 说明钛白粉表面既有碱性位又有酸性位。钛白粉表面大都包覆着三氧化二铝无机膜, 在气流粉碎过程中发生 Al-O 键破坏, 破坏处会发生大量电子密度变化, 出现活性位点, 由于电负性 $\text{O} > \text{Al}$, 因此 O 成为钛白粉表面电子供体, 而 Al 为电子受体, 因此钛白粉表面既可以表现出酸性也可以表现出碱性。随着有机处理剂添加量的增加, 二氯甲烷和甲苯的 $-\Delta G^s$ 呈下降趋势(图 6 所示), 说明钛白粉经有机处理后, 表面被有机链覆盖, 与极性探针分子的酸碱作用减小。

表 3 不同温度下钛白粉样品的 γ_s^d Table 3 The γ_s^d of TiO_2 samples at different temperatures

编号	$\gamma_s^d/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$				
	383.15 K	373.15 K	363.15 K	353.15 K	343.15 K
1 [#]	10.72	15.25	17.80	22.53	26.75
2 [#]	14.08	17.44	23.65	31.58	
3 [#]	25.27	28.64	33.58	37.11	38.44

图 6 极性溶剂作为探针分子, 样品的 $-\Delta G^s/T$ 与 $1/T$ 的相关性Fig. 6 Plot of $-\Delta G^s/T$ versus $1/T$ for polar probes

样品表面的酸碱性如表 5 所示,改性后的钛白样品的 K_a 远大于 K_b ,表明钛白粉表面的电子受体较多,呈酸性。且随着有机处理剂的增加, K_a 、 K_a/K_b 值先减小后增大,说明有机处理剂与钛白表面羟基反应使得表面酸位点减少,酸性下降,但是过多地加入有机处理剂(1[#])时,部分有机处理剂水解生成 Si-O-H 未与钛白反应,反而增加样品表面酸性。

表 5 钛白样品表面的酸碱性
Table 5 Surface acid/base characteristics of TiO₂ samples

编号	K_a	K_b	K_a/K_b
1 [#]	64.72	1.62	40.02
2 [#]	39.52	2.191 1	18.02
3 [#]	54.28	1.45	37.31

4 结论

1)基于 Dorris/Gray 法计算钛白样品的表面色

散自由能,在同一温度下(测试温度范围内),随着包覆有机物的增加,样品表面的 γ_s^d 均减小;样品的 γ_s^d 随着温度的升高均减小。 γ_s^d - T 的斜率大小排序:2[#]<3[#]<1[#],说明 2[#]样品的 γ_s^d 随着温度的上升下降得最快,3[#]次之,1[#]最慢。

2)钛白粉表面呈两性偏酸性,有机处理剂与钛白表面羟基反应使得表面酸位点减少,酸性下降,但是过多地加入有机处理剂时,反而会增加钛白表面酸性,这是由于部分有机处理剂水解生成羟基未与钛白反应。

3)本文仅研究了有机处理剂对钛白粉表面性质的影响,钛白粉的表面性质与其在应用体系的分散性息息相关,后续可通过测试分散介质的表面性质,研究钛白粉的表面性质与其在分散介质的润湿性的关系,预测钛白粉在应用体系的分散性。

参考文献

- [1] Cao Jingwen, Wang Qiang, Hu Dingkai, *et al.* Surface properties of fluorine-functionalized metal-organic frameworks based on inverse gas chromatography[J]. *Langmuir*, 2023, 39(25): 8737-8748.
 - [2] Bai Wenli, Pakdel Esfandiar, Li Quanxiang, *et al.* Inverse gas chromatography (IGC) for studying the cellulosic materials surface characteristics: A mini review[J]. *Cellulose*, 2023, 30(6): 3379-3396.
 - [3] Yusuf K, Natraj A, Li K, *et al.* Inverse gas chromatography demonstrates the crystallinity-dependent physicochemical properties of two-dimensional covalent organic framework stationary phases[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(4): 1691-1701.
 - [4] Jacob P N, Berg J C. Acid-base surface energy characterization of microcrystalline cellulose and two wood pulp fiber types using inverse gas chromatography[J]. *Langmuir*, 1994, 10(9): 3086-3093.
 - [5] Schultz J, Lavielle L, Martin C. The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites[J]. *Journal of Adhesion*, 1987, 23(1): 45-60.
 - [6] Dorris G M, Gray D G. Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1980, 77(2): 353-362.
 - [7] Dong S, Brendlé M, Donnet J B. Study of solid surface polarity by inverse gas chromatography at infinite dilution[J]. *Chromatographia*, 1989, 28: 469-472.
 - [8] Flour C S, Eugène Papirer. Gas-solid chromatography: a quick method of estimating surface free energy variations induced by the treatment of short glass fibers[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1983, 91(1): 69-75.
 - [9] Brookman D J, Sawyer D T. Specific interactions affecting gas chromatographic retention for modified alumina columns[J]. *Analytical Chemistry*, 1968, 40(1): 106-110.
 - [10] Masato Ohta, Graham Buckton. The use of inverse gas chromatography to assess the acid-base contributions to surface energies of cefditoren pivoxil and methacrylate copolymers and possible links to instability[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 272: 121-128.
 - [11] Wu Guangzhao. Studies on the surface properties of modified-silica and its reinforcing effect on SBR[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- (吴广照. 改性白炭黑的表面性质对丁苯橡胶补强性能影响的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.)

编辑 杨冬梅