

煅烧黑色页岩/HDPE 复合材料及其电性能研究

韩 松¹, 彭锦雯¹, 黎 玲², 容北国², 刘远立¹, 邓卫星^{1,3}

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林鸿程矿山设备制造有限公司, 广西 桂林 541004; 3. 桂林师范高等专科学校 化学与药理学系, 广西 桂林 541004)

摘要:为了解决黑色页岩(BS)在作为聚合物填料应用过程中与偶联剂相互作用差、所含硫元素在加工过程中异味重等问题,本研究对黑色页岩进行煅烧加工,利用XPS、FTIR、SEM等分析了煅烧对页岩组成和形貌的影响。随后制备了煅烧BS/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料,并测试了复合材料的热学性能、力学性能和电学性能。结果表明:煅烧去除了BS中的有机质和硫铁矿,600℃下煅烧后BS的碳原子摩尔比由35.95%下降到6.98%,而硫原子摩尔比已经不可测出,页岩保持层状结构并有片层碎裂现象,且页岩层间距略有缩小。煅烧BS/HDPE复合材料的冲击强度比天然BS/HDPE的冲击强度提升显著,这是因为煅烧后的BS与HDPE之间存在大量的界面粘接,而天然BS与HDPE之间完全分离。煅烧BS/HDPE复合材料的体积电阻率维持在 $4.79 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 及以上,表明煅烧BS的加入对复合材料的介电性能影响较小,复合材料拥有较好的电绝缘性能。

关键词:黑色页岩;高密度聚乙烯;煅烧;冲击强度;体积电阻率

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.10.006

Study on calcined black shale/HDPE composites and its electrical properties

HAN Song¹, PENG Jinwen¹, LI Ling², RONG Beiguo², LIU Yuanli¹, DENG Weixing^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;
2. Guilin Hongcheng Mining Equipment Manufacture Co., Ltd., Guilin 541004, China;
3. Department of Chemistry and Pharmacy, Guilin Normal College, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor interaction between black shale (BS) and coupling agent in the application process of polymer filler, and the strong odor of sulfur-containing elements during the processing, BS was processed by calcination, the effect of calcination on the composition and morphology of BS was analyzed by XPS, FTIR, and SEM. Then calcinated BS/high density polyethylene (HDPE) composites were prepared, the thermodynamic, mechanical, and electrical properties of the composite materials were tested. The results show that after calcination, the organic matter and pyrite in BS are removed, and the molar ratio of carbon atom in BS decreases from 35.95% to 6.98%, while that of sulfur atom is no longer detectable. The shale maintains a layered structure and has lamellar fragmentation, and the spacing between shale strata is slightly reduced. The impact strength of calcined BS/HDPE composites are significantly higher than that of natural BS/HDPE, because there is a large amount of interfacial bonding between calcined shale and HDPE, while natural shale and HDPE are completely separated. The volume resistivity of the calcined BS/HDPE composites maintains at $4.79 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ or higher than that, it is showed the addition of calcined BS has little effect on the dielectric properties of the composites, so that they have good electrical insulation properties.

Key words: black shale (BS); high density polyethylene (HDPE); calcination; impact strength; volume resistivity

0 引言

聚乙烯(PE)树脂因具有较高的体积电阻率、较低的成本、易于加工成型等特性被广泛应用于电气

开关、电器外壳、插线板和高压直流电缆绝缘层等商业和工业领域^[1-2]。但是聚乙烯材料由于自身机械强度、老化特性、价格因素和特定电气使用环境等的限制,需要使用无机物对其进行填充制备成复合材料来达到预期的使用效果,常用的无机填料多为天然矿物的后处理产品,例如蒙脱土、碳酸钙和高岭土等^[3-5]。S F A ALI等^[3]以马来酸酐接枝的高密

基金项目:广西自然科学基金项目资助(2018GXNSFAA 050030);广西创新驱动发展专项课题(桂科AA19254010);桂林市重点研发项目(202003B03526)。

度聚乙烯(HDPE-g-MA)为增溶剂,采用纳米碳酸钙与HDPE制备复合材料,研究了纳米碳酸钙和HDPE-g-MA浓度对HDPE电气强度和介电光谱性能的综合影响,结果表明纳米碳酸钙质量分数为2%时复合材料的交流击穿电压提高了8.2%,在HDPE-g-MA质量分数为1%时交流击穿电压提高21%。李长明等^[4]以蒙脱土为填料制备了聚乙烯/蒙脱土复合材料,并测试了复合材料的绝缘电阻率、介质损耗因数以及电气强度,结果表明,蒙脱土的引入使得复合材料中陷阱能级增大,载流子浓度和迁移率发生变化,复合材料绝缘性能得到一定提升。

在诸多聚合物用矿物填料中,页岩家族作为后起之秀也已经有较多的研究,我国拥有丰富的页岩资源,其中广西桂林地区的页岩以黑色页岩(BS)为主,主要成分为二氧化硅和铝土矿,同时含有有机质和分散状硫化矿物^[6]。此类页岩多暴露于地表或在很薄的土层下面,易形成具有较强腐蚀性的酸性环境,对其进行合理科学的开采利用后再进行复垦修复能够减少环境灾害^[7-8]。马滨等^[9]对页岩进行了原位改性,代替部分炭黑用于填充天然橡胶,结果证明黑色页岩可以用作高分子材料的填料。同时也有研究指出简单改性的页岩对复合材料的力学强度有较大的损害,因此深入研究页岩的加工和改性特性,对于提高页岩的利用价值具有重要的意义^[10-14]。

相对而言,黑色页岩的研究较为滞后,而裂解油页岩在聚合物材料中的应用已得到了广泛的关注^[15]。R V BARBOSA等^[16-17]利用裂解页岩灰制备了页岩/聚(乙烯-乙醇)复合材料,研究了页岩颗粒尺寸、乙醇含量对复合材料力学性能的影响。他们同时制备了页岩灰含量为20%的裂解页岩灰/HDPE复合材料,研究表明页岩灰填充HDPE的力学性能与碳酸钙填充的HDPE力学性能基本一致。范天博等^[18]将页岩灰作为增强剂应用于再生橡胶和天然橡胶中,结果发现页岩灰的增强效果优于轻钙粉和重钙粉,低于白炭黑。这些研究证明裂解后的页岩作为无机填料,可使复合材料的性能得到改善,但是关于黑色页岩填充改性HDPE材料电学性能的研究鲜有报道。

桂林地区的黑色页岩含有机质及少量硫铁矿,有机质包含少量的小分子油脂,严重阻碍了页岩与偶联剂之间的有效结合,而硫铁矿则导致其在高温加工过程中产生不友好的气味,影响工人的健康。本研究对桂林地区的黑色页岩进行煅烧,探索煅烧

对页岩组成和形貌的影响,并对裂解页岩/HDPE复合材料的性能进行表征,研究复合材料的电学性能和力学性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

高密度聚乙烯(HDPE),牌号为DMDA-8008,中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司;黑色页岩(BS),粒径为10 μm,桂林鸿程矿山设备制造有限公司;抗氧剂1076、聚乙烯蜡(牌号为Lu-wax®A,分子量为7 000 g/mol),巴斯夫公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、铝酸酯偶联剂(ACA-DL411),西陇科学有限公司。

WLG10G型微型双螺杆机、WZS10D型微型注塑机,上海新硕精密机械有限公司;UTM4503SLXY型电子万能试验机、PTM7000型塑料摆锤冲击试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;STA-449F5型综合热分析仪,德国耐驰公司;S-4800型场发射扫描电子显微镜,日立高新技术公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪、Thermo Nexux 470型红外光谱仪,美国热电公司;X'Pert PRO型X射线衍射仪,荷兰帕纳公司;PC68型高阻计,上海第六电表厂;4294A型阻抗分析仪,安捷伦公司。

1.2 热解BS及其改性HDPE材料的制备

将3份黑色页岩(BS)粉末分别放置于300、450、600℃的高温箱式炉中煅烧3 h后备用,分别命名为BS-300、BS-450、BS-600,未煅烧的BS命名为BS-0。

分别将不同BS与HDPE基体和助剂以20:1:1的质量比在120℃下用高速混合机混合20 min,混合均匀后的原料用微型双螺杆机共混5 min,挤出螺杆转速为120 r/min,温度设定为155℃。共混后的熔体用微型注塑机制备样条,注塑压力为0.6 MPa,料筒温度设定为165℃。BS-0、BS-300、BS-450、BS-600与HDPE复合制备的样品分别命名为BS-0/HDPE、BS-300/HDPE、BS-450/HDPE、BS-600/HDPE,制备的样品室温放置24 h后进行相关测试。

1.3 测试与表征

采用电子万能试验机,按照GB/T 1040.2—2006测试材料的拉伸强度,拉伸速度为50 mm/min,温度为室温。采用塑料摆锤冲击试验机,按照GB/T 1843—2008测试材料的悬臂梁冲击性能,采用A型缺口,摆锤能量为2.75 J。采用综合热分析仪对材料进行热力学分析,测试DSC、TGA、DTG曲线,氮气氛围,升温速率为10℃/min。采用场发射扫描电

子显微镜观察煅烧后黑色页岩形貌以及其在复合材料中与基体的作用和分布情况。测试前,粉末样品与复合材料样品均需做喷金处理,对复合材料样品采用液氮低温处理并脆断,取其断面进行测试。采用X射线光电子能谱仪(XPS)分析煅烧后黑色页岩粉末的元素组成、价态。采用X射线衍射仪(XRD)分析煅烧后的黑色页岩粉末样品,Cu靶,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用傅里叶红外光谱仪(FTR)测试材料的红外光谱,采用KBr压片法测试煅烧后的黑色页岩粉末样品。采用高阻计测量复合材料的体积电阻率,测量电压为500 V。采用阻抗分析仪测试复合材料的介电常数,测试频率范围为 $10^4\sim 10^6$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 煅烧后BS的物性分析

2.1.1 XPS分析

相关研究^[6]表明广西桂林地区的黑色页岩主要由 SiO_2 以及氧化铝组成,同时含有有机碳、微量的硫化亚铁和金属氧化物。BS煅烧前后的XPS谱图如图1所示,其中各原子摩尔比如表1所示。从图1(a)可以看出,BS-0除含有Si和O元素外,还含有C、S、Al、Fe元素,这与文献[6]的研究结果基本一致。结合图1和表1可以看出,随着煅烧温度的提高,C原子摩尔比逐步降低,O和Si原子摩尔比逐步提高,其他主要元素的原子摩尔比也随之改变,说明随着煅烧温度的提高,样品的组成也发生变化。与BS-0相比,BS-600中Si原子的摩尔比由12.51%提高到了21.11%,O原子摩尔比也由41.96%提高到了58.59%,Al原子摩尔比由8.18%上升到12.58%,而C原子摩尔比由35.95%下降到了6.98%,同时原有的0.79%的S原子经过煅烧后的摩尔比已经不可测出。这说明易分解的硫铁矿及有机质在煅烧过程中基本分解,而二氧化硅及黏土类矿物保留了下来。

2.1.2 外观形貌及热稳定性

图2为未煅烧BS粉以及300、450、600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧3 h后BS粉的外观及对应的扫描电镜图。从图2可以看出,BS-300仍为黑色,BS-450和BS-600均为黄色,更偏向于黏土的颜色特征,BS-450颜色稍暗于BS-600。对煅烧后BS的外观和质量变化进行监测,发现BS-300的失重率为3.21%,仍保留黑色特征,煅烧时高温箱式炉排出的气体有类似硫化物的味道,说明在300 $^{\circ}\text{C}$ 下BS会失去吸附水及结合水、小分子油脂,硫铁矿发生分解,而有机碳化合物仍

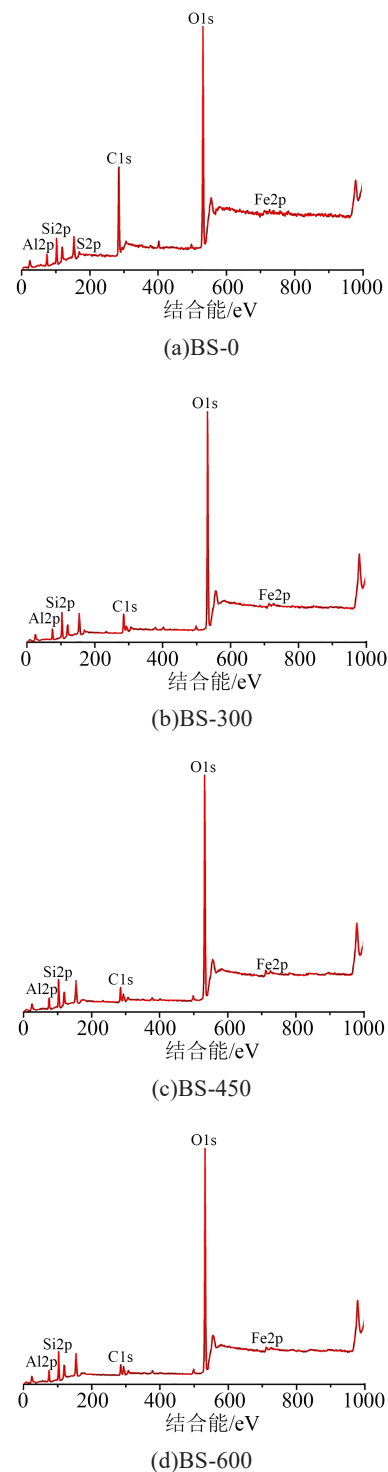


图1 BS煅烧前后的XPS谱图

Fig.1 XPS patterns of BS before and after calcination

大量存在于样品中。BS-450的失重率为5.89%,外观呈现黄色,说明在450 $^{\circ}\text{C}$ 下BS粉末中有机碳化合物大量氧化分解,粉体呈现的颜色为氧化硅、铝土矿的混合颜色。BS-600的失重率为11.06%,颜色与BS-450基本相同,而失重率却有较大的升高,这主要是由于BS中碳酸盐的分解。从图2的SEM图还可以看出,经过煅烧后的BS仍然保持着层状结构,

表1 BS煅烧前后的原子摩尔比

Tab.1 Molar ratio of atoms in BS before and after calcination

样品	摩尔比/%					
	Al2p	Si2p	C1s	O1s	Fe2p	S2p
BS-0	8.18	12.51	35.95	41.96	0.61	0.79
BS-300	11.68	19.04	12.98	55.70	0.60	—
BS-450	12.59	20.74	9.53	56.31	0.83	—
BS-600	12.58	21.11	6.98	58.59	0.78	—

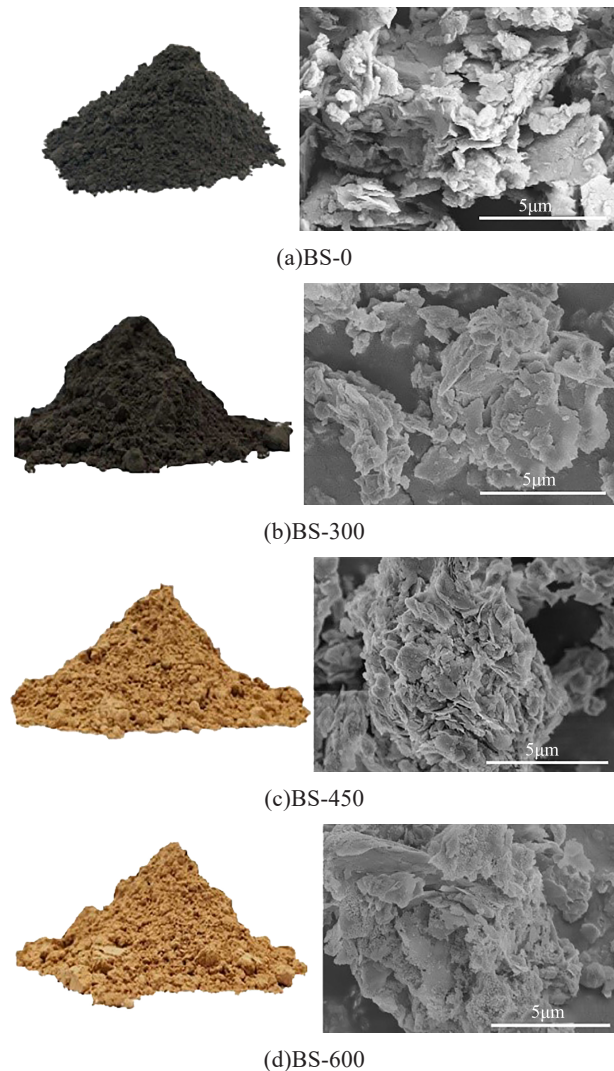


图2 未煅烧和不同温度煅烧后的BS的外观及扫描电镜照片

Fig.2 Appearance and SEM images of BS before and after calcination at different temperature

BS-300的微观形貌与天然BS的形貌基本相同,随着煅烧温度的升高,BS会出现片层断裂,破碎程度随煅烧温度逐步提高,BS-600的表面明显附着有小颗粒的页岩碎片,这有利于BS在聚合物中的分散。

2.1.3 红外光谱

图3是煅烧前后BS的红外光谱图(FTIR)及XRD谱图。从图3(a)可以看出,不同温度煅烧后的

BS粉末样品仍保留了 $1\ 083\ \text{cm}^{-1}$ 和 $800\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰,说明不同温度煅烧后的产物仍和BS具有较高相似的组成,也就是以氧化硅为主体的岩石矿物。但随着煅烧温度的升高, $3\ 617\ \text{cm}^{-1}$ 附近的结晶水或吸附水的吸收峰和 $1\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 附近的为羧酸盐的对称伸缩振动特征峰消失, $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 附近亚甲基和甲基的吸收峰消失,说明煅烧过程中有效去除了有机质,这与XPS的数据反映的结果一致。从图3(b)可以看出,经过煅烧后BS主衍射峰的衍射角有小角度的偏移现象,说明样品片层间距 d 发生了变化。经过布拉格方程的计算,未煅烧BS的层间距 $d=3.356\ 8\ \text{nm}$,BS-300的层间距 $d=3.352\ 3\ \text{nm}$,BS-450的层间距 $d=3.347\ 0\ \text{nm}$,BS-600的层间距 $d=3.345\ 7\ \text{nm}$ 。说明随着煅烧温度的升高,BS片层间的物质逐步被氧化分解,从而导致片层间距减小。

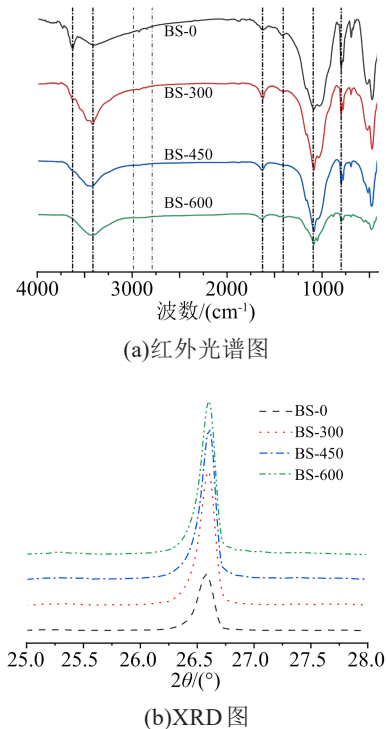


图3 未煅烧和不同温度煅烧后BS的FTIR及XRD谱图

Fig.3 FTIR and XRD spectra of BS before and after calcination at different temperature

2.2 BS/HDPE复合材料性能的研究

2.2.1 力学性能

天然BS由于组分复杂,在作为无机填料时会复合材料的力学性能造成较大的伤害。图4是BS质量分数为5%时,不同BS/HDPE复合材料的拉伸强度和冲击强度测试结果。从图4可以看出,BS-0/HDPE复合材料的拉伸强度比HDPE下降了1.5%,冲击强度下降了31.2%,可见未煅烧BS-0对

HDPE 的冲击强度有严重的不利影响。经过煅烧后的 BS 按照相同的配方和填充量所制备的复合材料拉伸强度相对 BS/HDPE 复合材料均出现提升的现象, BS-600/HDPE 的拉伸强度比纯 HDPE 提高了 6.14%。BS-300/HDPE 和 BS-450/HDPE 的冲击强度稍低于纯 HDPE 的冲击强度, 而 BS-600/HDPE 的冲击强度基本与纯 HDPE 相当, 相对于 BS/HDPE 有了大幅度提升。

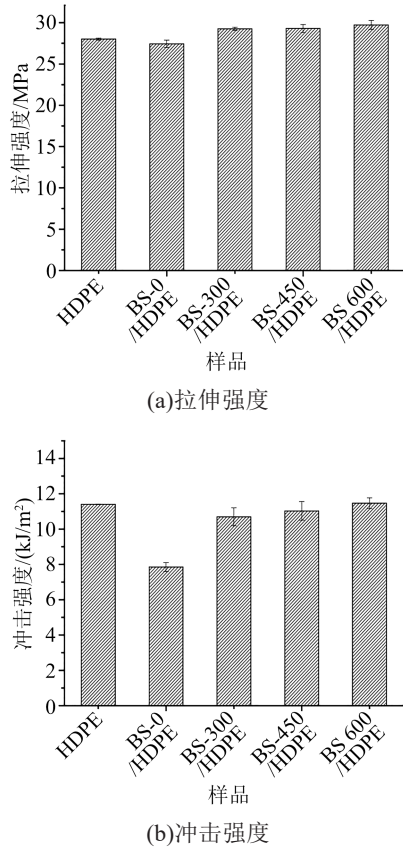


图4 HDPE 和不同 BS/HDPE 复合材料的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of HDPE and different BS/HDPE composites

2.2.2 热稳定性

图5 是不同 BS/HDPE 复合材料的热重(TGA)曲线和热重微分(DTG)曲线。从图5可以看出, 随着 BS 煅烧温度的提高, 复合材料的残留率逐步提高, 这主要由于不同煅烧温度下 BS 中可分解残留物的含量不同。从图5中 DTG 曲线也可看出, 复合材料的最大分解速率对应温度基本上与纯 HDPE 一致, 说明 BS/HDPE 复合材料的热分解主要以 HDPE 的热分解为主, 页岩中微量金属元素并不会加速 HDPE 的热分解, 未对复合材料的热稳定性和热老化性能造成明显损害。热分解曲线还说明 BS 的填充基本不会影响复合材料的初始分解温度和终

止分解温度, 也说明 BS 对复合材料热分解行为影响较小。

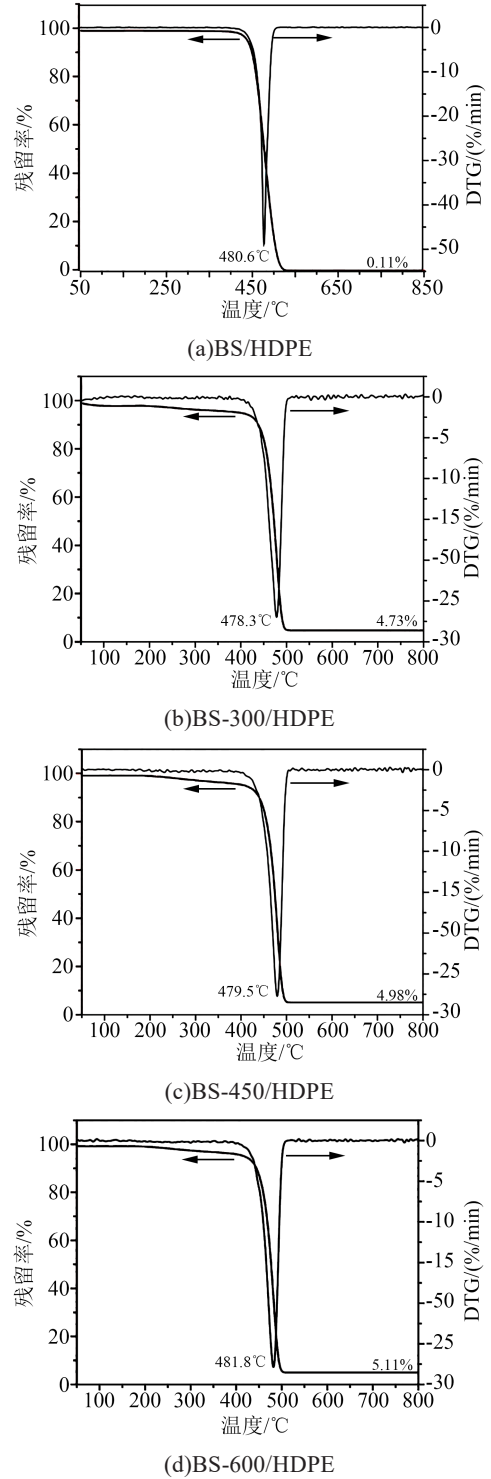


图5 不同 BS/HDPE 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.5 TGA and DTG curves of different BS/HDPE composites

2.2.3 绝缘性能

表2 是不同煅烧温度处理的 BS 所制备的复合材料的体积电阻率。从表2可以看出, 当 HDPE 材料引入未煅烧的 BS 时, 复合材料的体积电阻率相

对于 HDPE 材料的体积电阻率 $5.50 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 几乎下降了 50%, 推测是由于天然 BS 成分复杂, 含有机质和硫铁矿等, 导致复合材料中出现较多载流子, 降低了其体积电阻率。而经过煅烧处理的 BS 所制备的复合材料体积电阻率明显增大, 但不同温度煅烧温度处理的 BS 制备的复合材料相对于 HDPE 材料的体积电阻率仍有所下降, 推测是 BS 中的 SiO_2 表面仍存留一部分表面羟基, 羟基的亲水性使得其表面吸附一部分水分子, 这些水分子在测试仪器较高的电场下极化形成载流子, 降低了复合材料的体积电阻率; 同时 SiO_2 的表面修饰和加工助剂也会影响复合材料的 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 效应, 从而影响复合材料的绝缘性能^[19-20]。引入不同温度煅烧 BS 的复合材料体积电阻率下降幅度不同, 由于较高的煅烧温度使得 BS 中热不稳定物质氧化分解得更完全, 相同填充量下 SiO_2 所占比重更高, 因此 BS-600/HDPE 的体积电阻率下降幅度最大。从表 2 还可以看出, 虽然经过煅烧处理的 BS 所制备的复合材料体积电阻率均有一定幅度下降, 但依然维持在 $4.79 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 及以上, 降幅维持在 13% 以内, 复合材料仍具有较好的绝缘性能。

表 2 不同 BS/HDPE 复合材料的体积电阻率

样品	体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
BS-0/HDPE	2.58×10^{16}
BS-300/HDPE	5.17×10^{16}
BS-450/HDPE	4.91×10^{16}
BS-600/HDPE	4.79×10^{16}

图 6 为不同 BS/HDPE 复合材料在 $10^4 \sim 10^6$ Hz 频率下的介电常数。从图 6 可以看出, 不同煅烧温度处理的 BS 制备的复合材料介电常数变化幅度不大, 其中 BS-450/HDPE 的介电常数几乎和 HDPE 持平。引起不同煅烧温度 BS/HDPE 复合材料介电常数变化的原因在于 BS 和 HDPE 基体的界面相互作用, 因为 HDPE 材料是非极性电介质, 自身不会随交变电场而改变介电性能, 但当引入 BS 颗粒时, 其位阻作用以及和 HDPE 较好的界面结合强度, 使 HDPE 材料的分子链运动受到限制, 载流子陷阱增多, 导致材料极化作用减弱, 介电常数减小^[21]。随着煅烧温度的升高, 复合材料介电常数也随之增大, 推测为经过更高温度的煅烧后, BS 被进一步纯化, 杂质减少后 SiO_2 等氧化物占比增加, 使复合材料的介电常数增大^[22]。

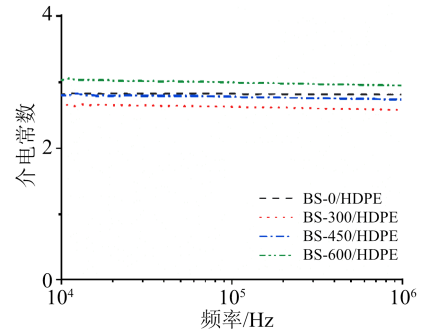


图 6 不同 BS/HDPE 复合材料介电常数

Fig.6 Permittivity of different BS/HDPE composites

2.2.4 微观形貌

将 BS/HDPE 复合材料经液氮冷却后, 快速掰断样条, 取其断面喷金后利用 SEM 观察其形貌, 如图 7 所示。

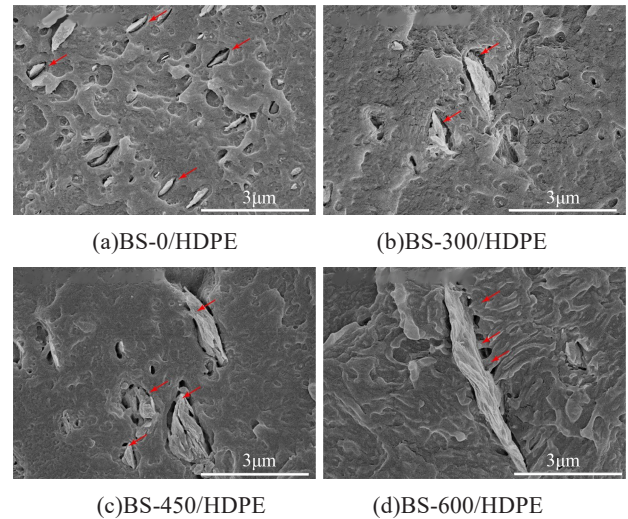


图 7 不同 BS/HDPE 复合材料断面 SEM 图

Fig.7 SEM photos of different BS/HDPE composites section

从图 7(a)可以看出, BS-0/HDPE 复合材料中, BS 颗粒排列方向一致, 这主要是在注塑过程中流动取向形成的。BS 与 HDPE 之间存在明显的相分离, 两者之间没有渗透和粘结, 这也是导致其复合材料冲击强度下降的主要原因。在图 7(b)和(c)中, 页岩颗粒与 HDPE 之间开始出现界面粘接, 而图 7(d)中, BS-600 与 HDPE 之间有着明显而丰富的界面粘结, 这对于增强 HDPE 的拉伸强度和冲击强度起到了至关重要的作用。天然 BS 是沉积而成, BS 表面及层间存在少量油脂, 这可能阻碍了偶联剂与 BS 表面硅基黏土的相互作用, 使树脂无法有效粘结在 BS 表面。煅烧去除了 BS 中的有机质, 使偶联剂在树脂基体与 BS 之间架起“桥梁”, 从而与 HDPE 有更好的相容性, 因此煅烧有效地改善了天然 BS 的成份, 提升了 BS 作为无机填料的补强性能。

3 结论

(1)随着煅烧温度的升高,BS 的颜色更接近硅基黏土的颜色。经过 600℃煅烧后,BS 的碳原子摩尔比由 35.95% 下降到 6.98%,硫原子摩尔比由 0.79% 下降到仪器无法测出,可有效减少复合材料加工过程中有害气体的释放。

(2)高温煅烧后,有机质的减少减弱了其对偶联剂等增溶剂的限制作用,BS 颗粒的进一步破碎增大了可相互作用的表面积,增强了 HDPE 和 BS 的界面相互作用,显著提高了 BS/HDPE 复合材料的力学性能。

(3)BS 的加入并未引起材料体系的热稳定性降低,依然具备较好的高温热分解性能和热氧化性能。

(4)高温煅烧后,有机质和硫铁矿的减少极大程度降低了 BS/HDPE 复合材料中载流子的密度,使其体积电阻率下降幅度维持在 13% 以内,对材料介电常数影响也较小,使复合材料保留较好的绝缘性能。

参考文献:

- [1] PLEASE I, NOTINGHER P V, STANCU C, et al. Polyethylene nanocomposites for power cable insulations[J]. *Polymers*, 2018, 11(1):24.
- [2] 高瑞敏,李敏,肖献国.热塑性复合材料在电气绝缘领域的应用[J]. *塑料科技*,2022,50(3):121-124.
- [3] ALI S F A, ELSAD R A, MANSOUR S A. Enhancing the dielectric properties of compatibilized high-density polyethylene/calcium carbonate nanocomposites using high-density polyethylene-g-maleic anhydride[J]. *Polymer Bulletin*,2021,78(3):1393-1405.
- [4] 李长明,李入鹏,高俊国,等.聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料的电老化性能[J]. *哈尔滨理工大学学报*,2007,12(3):152-155.
- [5] OEG A, ASH B. Measurements of dielectric properties of high density polyethylene-nano-composites[J]. *Measurement*, 2019, 134:624-633.
- [6] 陈粤,黄文芳,梁裕平,等.广西鹿寨地区鹿寨组一段黑色页岩特征及沉积环境分析[J]. *矿产与地质*, 2017,31(3):606-613.
- [7] DUAN Y R, YANG Z F, YU T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi [J]. *Environmental Pollution*,2020,260:113905-113914.
- [8] 刘灏,李青,黄秉章,等.煤矸石烧结页岩砖材的耐久性研究[J]. *材料导报*,2019,33(2):229-232.
- [9] 马滨,韩飞雪,闫普选,等.用原位改性黑色页岩粉填充天然橡胶及其性能[J]. *合成橡胶工业*,2020,43(4):296-301.
- [10] AKBARI A, SAMIN T, AZMAN H. The effect of the structure of clay and clay modifier on polystyrene-clay nanocomposite morphology: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*,2010,49(14):1433-1444.
- [11] BARBOSA R V, BAUMHARDT-NETO R, MAULER R S, et al. Use of pyrolyzed oil shale as filler in poly(ethylene-co-vinyl acetate) with different vinyl acetate contents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2002,84(8):1544-1555.
- [12] BANERJEE S, ABDULSATTAR Z R, AGIM K, et al. Mechanism of polymer adsorption on shale surfaces: Effect of polymer type and presence of monovalent and divalent salts[J]. *Petroleum*,2017,3(3):384-390.
- [13] ROSHAN H, AL-YASERI A Z, SARMADIVALEH M, et al. On wettability of shale rocks[J]. *Journal Of Colloid and Interface Science*,2016,475:104-111.
- [14] SIDDIQUI M A Q S, ALI S, FEI H, et al. Current understanding of shale wettability: A review on contact angle measurements[J]. *Earth Science Reviews*,2018,181:1-11.
- [15] LIU Y H, XUE X X, SHEN J M. A experimental study on the rheological and mechanical properties of blends of polyethylene and modified oil shale ash (MOSA)[J]. *Fluid Dynamics & Materials Processing*,2015,11(2):197-204.
- [16] BARBOSA R V, BAUMHARD-NETO R, MAULER R S, et al. Comparative effects of pyrolyzed oil shale and pyrolyzed burned oil shale used as fillers in poly(ethylene-co-vinyl alcohol) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2006,99:1859-1864.
- [17] BARBOSA R V, BAUMHARD-NETO R, MAULER R S, et al. Use of pyrolysed oil shale as filler in high density polyethylene [J]. *Polymer Testing*,2001,20:357-361.
- [18] 范天博,韩冬雪,贾晓辉,等.页岩灰改性天然橡胶及再生橡胶的制备及性能[J]. *合成橡胶工业*,2021,44(2):130-136.
- [19] CHU P, HUI Z, ZHAO J, et al. On the volume resistivity of silica nanoparticle filled epoxy with different surface modifications [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017,99:139-148.
- [20] 徐曼,曹晓珑,俞秉莉.纳米 SiO₂/环氧树脂复合体系性能研究——(I)复合材料的制备及绝缘特性[J]. *高分子材料科学与工程*,2005,21(1):153-155.
- [21] 赵瑞雪,门汝佳,徐晓晓,等.纳米 SiO₂ 添加对乙丙橡胶相对介电常数和电导特性的影响[J]. *绝缘材料*,2021,54(1):18-24.
- [22] 程相英,尹训茜.聚合物基复合电介质材料的研究进展[J]. *绝缘材料*,2019,52(3):7-11.

收稿日期:2022-11-22;修回日期:2023-01-08。

作者简介:韩松(1994-),男(汉族),山东临沂人,硕士,主要从事高分子复合材料的研究;通信作者:邓卫星(1981-),男(汉族),安徽淮北人,高级实验师,主要从事高分子复合材料的研究。