

复合胶束模板法制备碳酸钙中空微球的研究

陈义雯, 王百年*, 童佳佳, 杨保俊, 谢 磊

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:以碳酸钠和氯化钙为原料, 十二烷基磺酸钠(SDS)和聚乙二醇(PEG)为晶型控制剂, 采用复分解方法制备了碳酸钙中空微球。利用 FESEM、FETEM、XRD 和 FT-IR 等分别对样品的形貌、结构和晶型进行表征, 并考察了反应温度、晶型控制剂添加量对碳酸钙晶体形貌的影响。结果表明, 当反应温度为 20℃、SDS 浓度为 0.05 mol/L、PEG 质量浓度为 20 g/L 时可制备出具有纯相方解石晶型的碳酸钙中空微球。初步机理分析表明, 阴离子表面活性剂 SDS 与非离子型表面活性剂 PEG 间的相互作用形成复合胶束, 对碳酸钙的形貌生长有重要影响。

关键词: 碳酸钙; 中空微球; SDS; PEG

中图分类号: TQ132.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)07-0208-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.042

Synthesis of CaCO₃ hollow micro-spheres via composite micelles template method

CHEN Yi-wen, WANG Bai-nian*, TONG Jia-jia, YANG Bao-jun, XIE Lei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Calcium carbonate micro-spheres with hollow structure are prepared via double decomposition method by using sodium carbonate and calcium chloride as raw materials, sodium dodecyl sulfonate (SDS) and polyethylene glycol (PEG) as crystal control agents. Field emission scanning electron microscopy (FESEM), field emission transmission electron microscopy (FETEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) are employed to characterize the morphology, structure and crystal form of the samples. The effects of reaction temperature, the dosages of SDS and PEG on the morphology of calcium carbonate crystal are investigated. It is shown that calcium carbonate hollow micro-spheres with calcite crystal form can be obtained when reaction temperature is 20℃, the dosage of SDS is 0.05 mol·L⁻¹, and the dosage of PEG is 20 g·L⁻¹. Preliminary analysis on the growth mechanism shows that the as-formed composite micelles due to the interaction between anionic surfactant SDS and non-ionic surfactant PEG have an important influence on the morphology growth of the as-obtained calcium carbonate.

Key words: calcium carbonate; hollow micro-spheres; SDS; PEG

碳酸钙是世界上最丰富的物质之一, 是海洋生物骨骼和外壳的主要成分, 在全球碳循环和沉积岩形成过程中起着重要的作用^[1-2]。碳酸钙主要以方解石、文石、球霰石、一水碳酸钙、六水碳酸钙和无定形碳酸钙 6 种形态存在, 从方解石到无定形碳酸钙, 热力学稳定性依次减弱^[3-7]。不同晶型的碳酸钙在塑料、橡胶、造纸、催化、医药和化妆品等领域应用广泛^[8-9]。碳酸钙产品受温度、添加剂等诸多因素影响而具有不同的形貌, 常见的有立方状、球状、针状等^[10-11]。针状或链状碳酸钙的链易被打断形成高活性位点, 吸引橡胶粒子联结, 补强作用增强, 可以改变材料的韧性及耐磨性, 适用于塑料橡胶等行业^[12-13]; 球状碳酸钙结构简单、堆体积小、流动性好、遮盖度高、对油墨吸收性强, 高纯、微细球形碳酸钙还可以用于电子陶瓷等领域^[14-15]。因此, 控制合

成具有特定形貌和尺寸的碳酸钙是拓展其应用的一个研究热点, 其中具有纳米到微米尺度的碳酸钙中空微球因其独特的结构、光学和表面特性, 可以在药物胶囊传送、化学催化剂等方面得到广泛地应用^[16-18]。

韩等^[19]采用气泡模板法将 CO₂/N₂ 气泡通入氯化钙溶液中, 合成了碳酸钙空心颗粒, 并提出气泡模板在碳酸钙空心颗粒形成中起关键的作用。Xiao 等^[20]的研究表明, 聚合物分子质量的变化可以改变碳酸钙的形貌和晶型。赵^[21]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和十二烷基磺酸钠(SDS)为晶型控制剂制备了碳酸钙空心微球。Guo^[22]利用动态光散射法测定了离子型表面活性剂 SDS 与聚乙二醇(PEG)形成的胶束大小, 并运用到介孔材料的制备中, 所制备样品可具有与水热法相似的均匀孔径分布。Xu^[23]研

收稿日期: 2020-08-28; 修回日期: 2021-05-07

作者简介: 陈义雯(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为无机材料的制备, 2304197228@qq.com; 王百年(1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为无机材料的制备与应用, 通讯联系人, 284855884@163.com。

究了 PEG 分子质量和浓度对 CaCO_3 晶型和形貌的影响,研究表明有机基质或阴离子表面活性剂对控制碳酸钙的成核和生长具有重要的影响。

笔者采用在溶液中添加十二烷基磺酸钠和聚乙二醇作为添加剂用以辅助制备碳酸钙中空微球,并考察在反应过程中碳酸钙微球的形貌和晶型变化,及在添加剂作用下碳酸钙中空微球的形成机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水碳酸钠(Na_2CO_3)、无水氯化钙(CaCl_2)、聚乙二醇(PEG)、十二烷基磺酸钠(SDS)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),国药集团化学试剂有限公司生产,以上试剂为分析纯,使用前未经进一步处理;去离子水,实验室自制。

HH-2 型数显恒温水浴锅;ZNCL-GS 电动搅拌机;KQ188 型超声波清洗机。

1.2 碳酸钙中空微球的制备

配制一定浓度的聚乙二醇(PEG)溶液,取出2份等体积 PEG (20 mL) 分别加入到 Na_2CO_3 (0.1 mol/L, 50 mL) 溶液和 CaCl_2 (0.1 mol/L, 50 mL) 溶液中,在 20℃ 水浴中搅拌 30 min。取一定浓度的十二烷基磺酸钠(SDS)溶液加入到 Na_2CO_3 溶液中,继续搅拌 30 min 后向其中快速加入上述 CaCl_2 溶液,搅拌反应一定时间后,过滤并用无水乙醇和去离子水反复洗涤,置于 80℃ 烘箱干燥,即得碳酸钙样品。

1.3 样品表征

利用日本制造的 SU8020 型(Hitachi Japanese)场发射扫描电子显微镜(FESEM)和日本电子公司生产的 JEM-1400EX II 型场发射透射电子显微镜(FETEM)观察样品的形貌与结构;利用荷兰帕纳科生产的 X-Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对样品进行晶体晶型分析,扫描范围 2θ 为 20~60°。利用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nicolet 67 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的特征基团进行红外吸收光谱表征,待测样品与溴化钾混合研磨压片,扫描范围在 3 500~500 cm^{-1} 。

1.4 碳酸钙样品晶体形态分析

反应温度为 20℃、SDS 浓度为 0.05 mol/L、PEG 质量浓度为 20 g/L 时所制备的碳酸钙中空微球样品 FESEM 照片和 FETEM 照片分别如图 1 和图 2 所

示。从图 1 中可以看出,所得碳酸钙样品的形貌为粒径 4~6 μm 的中空微球,其微球外表面由无数的方块状小颗粒相互堆积而成。从图 2 中可以看出,FESEM 照片进一步证实了所得碳酸钙样品为中空微球结构,且微球壳壁厚度约为 400~600 nm,空腔直径约为 2~4 μm 。

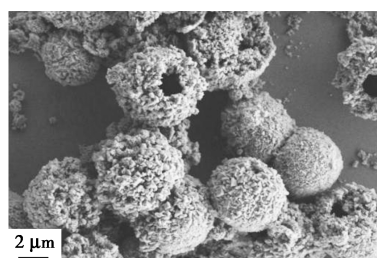


图 1 碳酸钙中空微球的 FESEM 照片

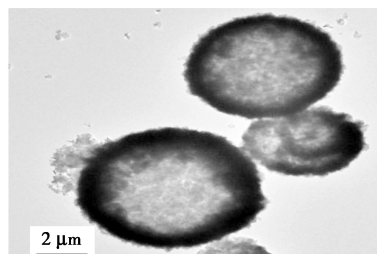


图 2 碳酸钙中空微球的 FETEM 照片

样品的 X 射线衍射图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在 2θ 为 23.02、29.42、35.9、39.38、43.16、47.54、48.46、56.26、57.51° 处出现的衍射峰,分别对应于方解石型 CaCO_3 (JCPDS 99-0022) 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116)、(211) 以及 (122) 晶面,图中未发现其他杂质衍射峰,表明此条件下所制备的样品为纯相方解石型 CaCO_3 。

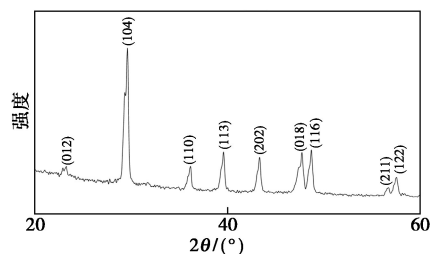


图 3 碳酸钙中空微球的 XRD 图

2 结果与分析

2.1 反应温度对碳酸钙形貌的影响

反应温度影响碳酸钙粒子的形貌、形态和大小^[3,24-25]。因此,固定 Na_2CO_3 (0.1 mol/L, 50 mL) 和 CaCl_2 (0.1 mol/L, 50 mL) 溶液浓度、SDS 浓度为

0.05 mol/L、PEG 质量浓度为 20 g/L 等反应条件,考察反应温度对碳酸钙样品形貌的影响,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,当反应温度为 20℃ 时,所得碳酸钙样品为球状,粒径尺寸约 4~6 μm。由破损的球截面可以看出其为中空结构,微球表面是由很多方块状小颗粒相互堆积而成。样品的 XRD 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,温度为 20℃ 所得碳酸钙样品均为方解石晶型;当反应温度升高到 40℃ 时,所得碳酸钙样品仍为颗粒大小不均匀的中空微球;该温度下所得碳酸钙样品仍为方解石晶型;当温度逐渐升高到 60℃ 以上时,碳酸钙样品的球状形貌逐渐消失,呈不规则颗粒状(如图 4(c)、图 4(d)所示),并且从样品 XRD 图可以看出,反应温度为 60℃ 时,图中出现了文石的(JCPDS 33-0268)(111)及(211)衍射峰,80℃ 时出现了球霏石的(JCPDS 71-2396)(110)、(112)、(114)、(300)及(118)衍射峰。样品的 FT-IR 谱图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,1 802 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于方解石中碳酸根的 C=O 振动,1 456、875、712 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于碳酸钙中 C—O 键的反对称伸缩振动及碳酸根离子团的面外弯曲和 O—C—O 面内弯曲振动;当反应温度为 60℃ 时,在 845 cm⁻¹ 时出现了文石的面外弯曲振动;当反应温度为 80℃ 时,在 1 080 cm⁻¹ 和 742 cm⁻¹ 时出现球霏石的对称伸缩振动,表明温度升高后会有碳酸钙其他晶型的生成,低温有利于方解石型碳酸钙中空微球的形成。此外,在 2 928、2 869 cm⁻¹ 出现了—CH₃ 和—CH₂—的伸

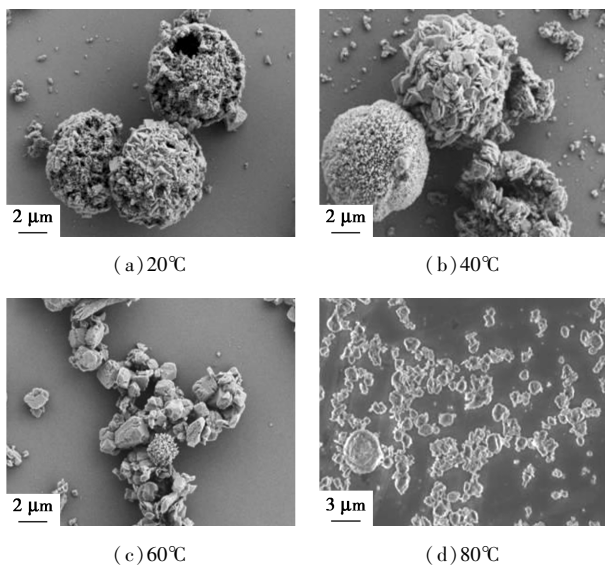


图 4 不同反应温度条件下所得碳酸钙样品的 FESEM 照片

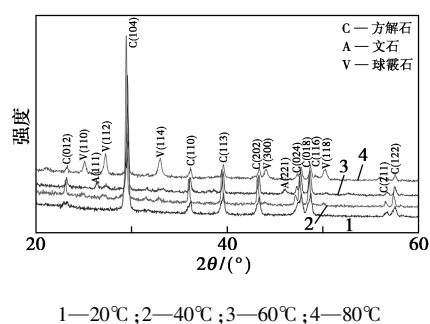


图 5 不同反应温度下样品的 XRD 图

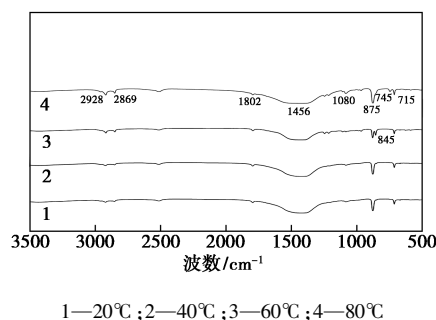


图 6 不同反应温度下样品的 FT-IR 图

缩振动峰,表明碳酸钙样品中有机基团的存在,原因是碳酸钙表面吸附了十二烷基磺酸钠与聚乙二醇分子的基团^[26]。发生上述现象的原因在于碳酸钙 3 种常见晶型中,方解石晶型热力学稳定性最好,低温时有利于方解石晶型的形成^[3-5];另一方面,温度升高使碳酸钙晶体成核加快,易聚集成不规则的颗粒,而且当生长速度较快时,样品形貌趋于不规则^[27]。

2.2 SDS 浓度对碳酸钙形貌的影响

固定 Na₂CO₃ 溶液(0.1 mol/L, 50 mL)和 CaCl₂(0.1 mol/L, 50 mL)溶液浓度、PEG 质量浓度为 20 g/L、反应温度为 20℃ 等反应条件,不同 SDS 浓度所得样品的 FESEM 照片如图 7 所示。由图 7(a)中可以看出,当反应体系中不添加 SDS 时,所得碳酸钙产物为 4~6 μm 的立方和球状颗粒的混合物,原因在于此时溶液中只添加了 PEG,溶液中不能形成 SDS-PEG 复合胶束,形成了多种不同形貌的碳酸钙颗粒^[28];当 SDS 浓度为 0.05 mol/L 时(如图 7(b)所示),样品为比较完整的碳酸钙中空微球,从其破损的截面可以看出其中空结构,TEM 图片(左上角插图)也进一步证明了其内部为中空结构;继续增加 SDS 浓度(如图 7(c)、图 7(d)所示),样品为部分碳酸钙中空微球颗粒和大量的不规则破损球状聚集体。由此说明,SDS 的浓度对碳酸钙颗粒的形貌影响很大。原因是^[29]:当未添加 SDS 时,溶

液中不能形成 SDS-PEG 复合胶束,因而不能有效提供碳酸钙微球生长所需要的模板,不能形成均匀的碳酸钙中空微球;当 SDS 浓度增加至 0.05 mol/L,达到临界胶束浓度时,通过溶液扩散作用,形成了 SDS-PEG 复合胶束,促进了碳酸钙微球的形成;当 SDS 浓度继续增加到 0.10、0.15 mol/L 时,SDS 与 PEG 仍然会形成复合胶束,但与 SDS 形成复合胶束的 PEG 是有限的,这时体系中会形成越来越多的单个 SDS 胶束,其携带的阴离子基团会与 Ca^{2+} 发生络合作用,为碳酸钙颗粒的生长提供成核位点,会和 SDS 与 PEG 形成的复合胶束结晶成核位点存在竞争,因而会得到部分碳酸钙中空微球样品和越来越多的碳酸钙颗粒聚集体,而不是均匀的碳酸钙中空微球。

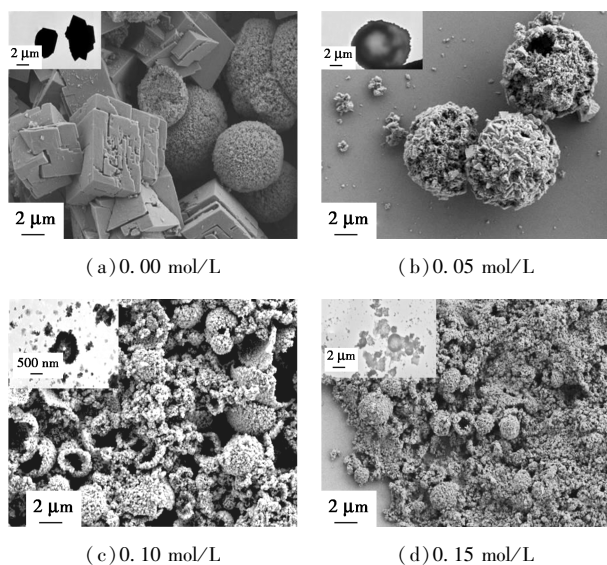
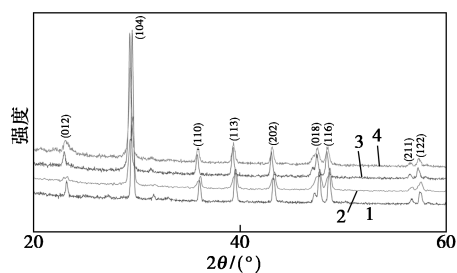


图 7 不同 SDS 浓度所得样品的 FESEM 照片

不同 SDS 浓度时碳酸钙样品的 XRD 图如图 8 所示。由图 8 可知,样品均为方解石晶型。即使 SDS 浓度增加,样品形貌仍为颗粒聚集体,但晶型依旧是方解石型,说明该条件下最有利于形成方解石型碳酸钙中空微球。



1—0.00 mol/L; 2—0.05 mol/L; 3—0.10 mol/L; 4—0.15 mol/L

图 8 不同 SDS 浓度所得样品 XRD 图

综上所述,SDS 浓度对碳酸钙中空微球的形貌调控起着重要作用,当 SDS 浓度达到一定值,超过 SDS 的临界胶束浓度时,PEG 会吸附在 SDS 胶束表面,形成复合胶束,提供碳酸钙微球生长所需的模板,最终形成纯相方解石型碳酸钙中空微球。而继续增大 SDS 浓度,越来越多的单个 SDS 胶束会为碳酸钙颗粒生长提供成核位点,与复合胶束结晶成核位点存在竞争,导致样品中碳酸钙纳米颗粒的比例增多。

2.3 PEG 质量浓度对碳酸钙形貌的影响

固定 Na_2CO_3 溶液 (0.1 mol/L, 50 mL) 和 CaCl_2 (0.1 mol/L, 50 mL) 溶液浓度、SDS 浓度为 0.05 mol/L、反应温度为 20℃ 等反应条件,不同 PEG 质量浓度下所得碳酸钙样品的 FESEM 照片如图 9 所示。由图 9 可见,当反应体系中 PEG 质量浓度为 10 g/L 时,得到的样品为大量不规则纳米颗粒的聚集体,所得晶体的粒径在 100~200 nm。随着 PEG 质量浓度增加到 20 g/L,所得碳酸钙形貌由不规则颗粒逐渐变为粒径均匀的中空微球结构。当 PEG 质量浓度继续增大,仍得到球状碳酸钙,未发现破损的球壳,这是由于 PEG 质量浓度增大,过量的 PEG 通过聚合物的桥连絮凝机理包覆在 SDS-PEG 复合胶束表面,使其表面碳酸钙成核的密度增大,碳酸钙微球的球壳变厚,不易破损,形成实心微球^[21,30]。不同 PEG 质量浓度下 XRD 谱图如图 10 所示。从图 10 可以看出,不同 PEG 质量浓度所得 CaCO_3 样品均为方解石型碳酸钙。

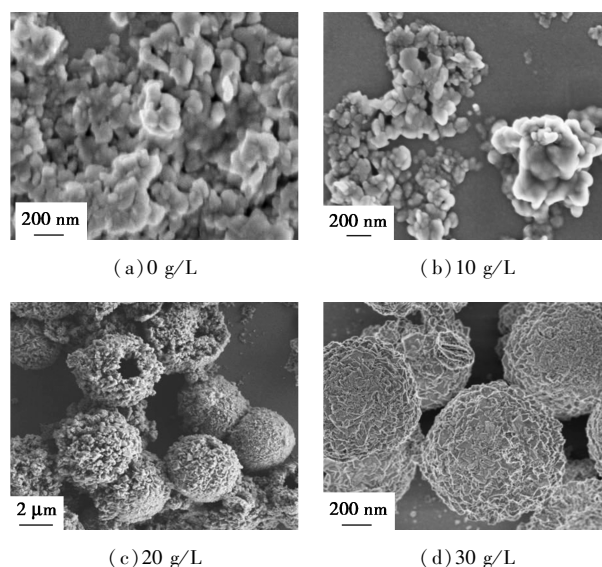
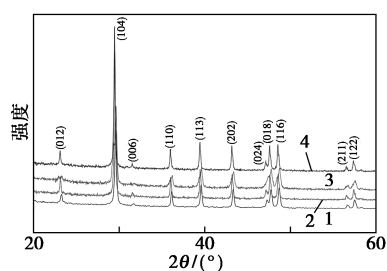


图 9 不同 PEG 质量浓度所得碳酸钙的 FESEM 照片



1—0 g/L; 2—10 g/L; 3—20 g/L; 4—30 g/L

图 10 不同 PEG 质量浓度的 XRD 图

2.4 反应生长机理初探

研究表明^[21,31], SDS 的磺酸基($-\text{SO}_3^-$)与 Ca^{2+} 存在静电吸引作用,当 SDS 浓度超过其在纯水中的临界胶束浓度($9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)时,会发生簇化作用,形成一种类似球状的胶束,其中与 Ca^{2+} 发生静电吸引的磺酸基位于球状胶束的外表面。当 PEG 存在时,由于 PEG 是含有亲水基团的聚合物,其“醚键”氧原子($-\text{O}-$)有未成键的孤对电子,具有较高的电负性,因此,球状胶束外表面聚集的 Ca^{2+} 又会吸引 PEG 分子包覆在胶束周围,形成 SDS-PEG 复合胶束;而在复合胶束的外表面,PEG 分子链中的“醚键”氧原子会继续与 Ca^{2+} 发生静电吸引作用,为碳酸钙提供成核位点,促进碳酸钙的生成,形成球的“壳”,并以此为晶体成核中心不断向外生长为微米球。当碳酸钙样品经后续洗涤处理时,大部分 SDS 和 PEG 会进入滤液,使得微球的内部形成中空结构。其形成机理如图 11 所示。

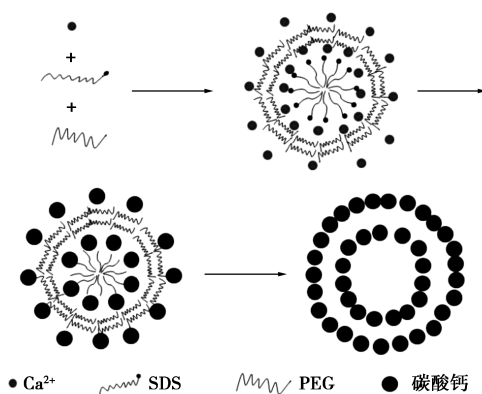


图 11 SDS 与 PEG 复合生成碳酸钙中空微球的机理

3 结论

以碳酸钠与氯化钙为原料、十二烷基磺酸钠与聚乙二醇为晶型控制剂,采用复分解法并通过控制反应温度和晶型控制剂的添加量,制备了具有中空

结构的碳酸钙微球。对产物的结构和形貌表征表明,在适宜工艺条件下,由于阴离子表面活性剂 SDS 与非离子型表面活性剂 PEG 的共同作用,可制备方解石晶型的碳酸钙中空微球。初步机理分析认为,添加晶型控制剂 SDS 与 PEG 时,形成的 SDS-PEG 复合胶束为碳酸钙生长提供了成核位点,最终合成了碳酸钙中空微球。

参考文献

- [1] Zhaoyong Z, Habraken W, Galina M, *et al.* A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate [J]. *Science*, 2019, 363(6425): 396-400.
- [2] Sebastiani F, Wolf S L P, Born B, *et al.* Water dynamics from THz spectroscopy reveal the locus of a liquid-liquid binodal limit in aqueous CaCO_3 solutions [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(2): 490-495.
- [3] Btja, Bxta, Bhha, *et al.* Study on preparation and crystalline transformation of nano- and micro- CaCO_3 by supercritical carbon dioxide [J]. *Powder Technology*, 2020, (37): 29-38.
- [4] Sarkar A, Mahapatra S. Synthesis of all crystalline phases of anhydrous calcium carbonate [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(5): 2129-2135.
- [5] Rodriguez-Blanco J D, Shaw S, Benning L G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite [J]. *Nanoscale*, 2010, 3(1): 265-271.
- [6] 张素, 王海水. 3-巯基丙酸自组装单层控制碳酸钙晶型及形貌的研究 [J]. *无机化学学报*, 2013, 29(1): 31-35.
- [7] Jiang J, Chen C, Xiao B, *et al.* Hierarchical CaCO_3 particles self-assembled by metastable vaterite and stable calcite during the decomposition of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ [J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, (48): 7332-7338.
- [8] Zhao L, Zhang Y, Miao Y, *et al.* Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC [J]. *Powder Technology*, 2016, (288): 184-190.
- [9] Yao H B, Ge J, Mao L B, *et al.* Cheminform abstract: Artificial carbonate nanocrystals and layered structural nanocomposites inspired by nacre: Synthesis, fabrication and applications [J]. *Cheminform*, 2014, 9(14): 163-187.
- [10] Yu S, Wang X, Wu D. Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation [J]. *Applied Energy*, 2014, 114(2): 632-643.
- [11] Shen Q, Wei H, Ying Z, *et al.* Morphological control of calcium carbonate crystals by polyvinylpyrrolidone and sodium dodecyl benzene sulfonate [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical &*

- Engineering Aspects, 2004, 251(1-3): 87-91.
- [12] 曾蓉, 乔秀文, 齐誉, 等. 超声辅助制备针状纳米活性碳酸钙的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(2): 21-26.
- [13] 伊昌, 朱银燕, 安学勤. 蔗糖、柠檬酸及其复配对合成纳米碳酸钙的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 589-592.
- [14] 曾蕾, 贺全国, 吴朝辉. 纳米碳酸钙的制备、表面改性及应用进展[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(4): 1-6.
- [15] 王向科, 尹荔松. 不同形态纳米碳酸钙制备及应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1103-1106.
- [16] Cheng X, Xue Y, Xie C. Tribological investigation of PTFE composite filled with lead and rare earths-modified glass fiber[J]. Materials Letters, 2003, 57(16-17): 2553-2557.
- [17] Qi L, Li J, Ma J. Biomimetic morphogenesis of calcium carbonate in mixed solutions of surfactants and double-hydrophilic block copolymers[J]. Advanced Materials, 2002, 14(14): 300-303.
- [18] Ma X, Zhang X, Lin Y, et al. Tunable construction of multi-shelled hollow carbonate nanospheres and their potential applications[J]. Nanoscale, 2016, 8(16): 8687-8695.
- [19] Han Y, Fuji M, Shchukin D, et al. A new model for the synthesis of hollow particles via the bubble templating method[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(8): 3771-3775.
- [20] Ji Xiaoxu, Li Guangyun, Huang Xintang. The synthesis of hollow CaCO₃ microspheres in mixed solutions of surfactant and polymer[J]. Materials Letters, 2008, 62(4-5): 751-754.
- [21] Zhao Lina, Wang Jiku. Biomimetic synthesis of hollow microspheres of calcium carbonate crystals in the presence of polymer and surfactant[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2012(393): 139-143.
- [22] Guo W, Sun Y W, Luo G S, et al. Interaction of PEG with ionic surfactant SDS to form template for mesoporous material[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2005, 252(1): 71-77.
- [23] Xu X Y, Zhao Y, Lai Q Y, et al. Effect of polyethylene glycol on phase and morphology of calcium carbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(1): 319-324.
- [24] Boyjoo Y, Pareek V K, Liu J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(35): 14270-14278.
- [25] Kapsuz D, Oral C M, Ercan B, et al. Synthesis of calcium carbonate microspheres via inert gas bubbling for orthopedic applications[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3513-3522.
- [26] 赵丽娜, 孔治国. 棒状碳酸钙的鼓泡法制备及表征[J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2694-2698.
- [27] Lee T J, Hong S J, Park J Y, et al. Effects of anionic polyacrylamide on carbonation for the crystallization of precipitated calcium carbonate[J]. Cryst Growth Design, 2015, 15(4): 1652-1657.
- [28] 张腾龙, 庞艺川, 冯杰. 多孔碳酸钙微粒的简易制备及其形貌控制[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(2): 377-381.
- [29] Shen Q, Wei H, Wang L, et al. Crystallization and aggregation behaviors of calcium carbonate in the presence of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecyl sulfate[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(39): 18342-18347.
- [30] Lei M, Tang W H, Yu J G. Effect of a new functional double-hydrophilic block copolymer PAAL on the morphology of calcium carbonate particles[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(4): 656-664.
- [31] 桂桂菊, 徐宝财, 赵莉. 表面活性剂化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 197-199. ■

(上接第 207 页)

参考文献

- [1] 朱涛, 李潇潇, 曾碧涛. 季铵盐类阳离子单体的合成工艺研究进展[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(10): 1527-1533.
- [2] Wandrey C, Hernandez-Barajas J, Hunkeler D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymers[J]. Adv Polym Sci, 1999, 145: 123-182.
- [3] 郑亚锋, 赵阳, 辛峰, 等. 微反应器研究及展望[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 461-467.
- [4] 李斌. 微反应器技术在精细化工中的应用[J]. 精细化工, 2006, 23(1): 1-7.
- [5] Qu W L, Mudawar I. Flow boiling heat transfer in two-phase micro-channel heat sinks: I. Experimental investigation and assessment of correlation methods[J]. Inter J Heat and Mass Trans, 2003, 46(15): 2755-2771.
- [6] Li S W, Wu J H, Wang Y, et al. Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62(13): 3620-3626.
- [7] 张跃, 李津石, 严生虎, 等. 微通道反应器中二氯丙醇环化反应研究[J]. 现代化工, 2012, 32(2): 82-86.
- [8] 刘建武, 郭成, 严生虎, 等. 连续流微通道反应器中二氯丙醇合成环氧率丙烷的浓度分布及动力徐分析[J]. 精细石油化工, 2015, 32(6): 68-71.
- [9] 胡小明, 姚干兵, 郝成君. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成[J]. 大众科技, 2007, (8): 122-123.
- [10] Dummann G, Quittmann U, Groschel L, et al. The capillary-microreactor: A new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions[J]. Catal. Today, 2003, 79: 433-439.
- [11] 徐金虎, 徐国亮, 郑磊. 低温两步法合成二甲基二烯丙基氯化铵的研究[J]. 山西化工, 2008, (2): 8-10. ■