

橡胶塑料专用纳米 CaCO_3 的表面改性研究

童佳佳, 杨保俊*, 陈义雯, 王百年, 谢 磊
(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:以实验室自制纳米 CaCO_3 为原料, 样品吸油值为主要考察指标, 筛选并确定 DL-苹果酸为较适宜的改性剂, 考察并确定了较适宜的纳米 CaCO_3 改性工艺条件: DL-苹果酸质量分数为 1.5%、改性温度为 60℃、固液比为 8:100、改性时间为 120 min。优化改性条件下所制备改性纳米 CaCO_3 样品的性能指标符合橡胶塑料专用纳米 CaCO_3 国家标准(I型)样品的指标要求。样品 FE-SEM、XRD 和 FT-IR 分析结果表明, 改性前后纳米 CaCO_3 样品均为方解石型和球霏石型的混合相; 改性前后样品分散性较好, 粒径约为 20~50 nm; DL-苹果酸主要通过纳米 CaCO_3 颗粒表面附着进行改性, 降低样品的吸油值, 同时改变样品不同晶型间的含量。

关键词: 纳米 CaCO_3 ; DL-苹果酸; 表面改性; 吸油值

中图分类号: TQ132.3+2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0129-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.026

Surface modification of nano CaCO_3 for rubber and plastics

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

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

Abstract: DL-malic acid is screened and determined as the more suitable modifier by using laboratory-made nano CaCO_3 as raw material and taking the oil absorption of the samples as main index. Meanwhile, the suitable modification conditions are investigated and determined as follows: the dosage of DL-malic acid is 1.5%, the modification temperature is at 60℃, the ratio of solid to liquid is 8:100, and the modification time is 120 min. The as-prepared samples under the suitable modification conditions can meet the requirements of nano CaCO_3 (the type I) in China's national standard for rubber and plastics. Analysis on the samples by FE-SEM, XRD and FT-IR shows that nano CaCO_3 samples before and after modification are both mixed phases of calcite and vaterite. Both the samples have good dispersion with particle size in the range of 20–50 nanometers. In addition, DL-malic acid reduces the oil absorption value of the sample and changes the content of crystal forms of the samples mainly by adhering to the surface of nano CaCO_3 particles.

Key words: nano CaCO_3 ; DL-malic acid; surface modification; oil absorption value

纳米 CaCO_3 作为一种常用的无机填料具有优异的理化性能, 在塑料行业应用广泛^[1-2]。纳米 CaCO_3 不仅可以改善塑料制品的加工性能、尺寸稳定性和热稳定性等性能, 还可部分替代价格昂贵的钛白粉、碳纳米管和纳米黏土等, 降低成本^[3-5]。

但是纳米 CaCO_3 易团聚且表面亲水疏油, 难以在塑料等有机基体中均匀分散^[6-9], 因此在使用前须进行表面改性, 降低表面能和极性, 提高其在塑料等有机聚合物基体中的分散性和相容性^[10-11]。

笔者以实验室自制的纳米 CaCO_3 为原料, 以样品吸油值为主要考察指标, 筛选并确定了较适宜表面改性剂, 并通过单因素条件实验和正交实验考察并确定了较适宜的改性工艺条件, 制备出符合国

(GB/T 19590—2011) 橡胶塑料用纳米 CaCO_3 技术指标要求的纳米 CaCO_3 。

1 实验部分

1.1 实验原料、试剂及仪器设备

实验原料: 实验所用纳米 CaCO_3 为实验室自制。

主要试剂: DL-苹果酸、聚丙烯酸钠、柠檬酸钠、无水柠檬酸钠、硬脂酸钠、L-酒石酸、乙酸铵、丁二酸、DL-苹果酸、抗坏血酸, 均为分析纯, 国药化学试剂有限公司生产。

主要仪器设备: 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM), SU8020 型, 日立 (Hitachi) 生产; X 射线衍射

收稿日期: 2020-11-12; 修回日期: 2021-08-08

基金项目: 安徽省科技重大专项 (18030901100)

作者简介: 童佳佳 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为无机纳米材料的制备与应用, tongjiajia@163.com; 杨保俊 (1970-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为无机纳米材料的制备与应用, 通讯联系人, bj_yang@hfut.edu.cn。

仪(XRD), D/MAX2500V 型, 日本理学生产; 傅里叶红外光谱仪(FT-IR), Nicolet6700 型, 美国 Thermo Nicolet 生产。

1.2 改性纳米 CaCO_3 的制备

称取一定质量改性剂溶于计量去离子水中, 再加入一定质量实验室自制纳米 CaCO_3 , 水浴加热搅拌一段时间后, 过滤、洗涤、烘干, 得到改性后纳米 CaCO_3 样品。

1.3 吸油值的测定

按国标 GB/T 19281—2014 中所述的方法对纳米 CaCO_3 吸油值进行测定。

1.4 样品性能指标测定

按国标 GB/T 19281—2014《 CaCO_3 分析方法》对改性后纳米 CaCO_3 样品吸油值、比表面积和 Mg 质量分数等主要性能指标进行测定。

2 结果与讨论

2.1 改性剂的筛选

根据国标(GB/T 19590—2011), 橡胶塑料用纳米 CaCO_3 推荐的表面活性剂为脂肪酸类, 因此所选用的改性剂均为脂肪酸类, 如表 1 所示。

表 1 不同改性剂对吸油值的影响

改性剂	吸油值/ [g·(100 g) ⁻¹]	改性剂	吸油值/ [g·(100 g) ⁻¹]
空白样	42.95	L-酒石酸	39.11
聚丙烯酸钠	42.60	乙酸铵	38.53
柠檬酸钠	40.29	丁二酸	35.61
无水柠檬酸钠	39.86	DL-苹果酸	31.98
硬脂酸钠	39.28	抗坏血酸	30.59

在改性剂质量分数为 2%、改性温度为 50℃、固液比为 10:100、改性时间为 100 min 和搅拌速率为 300 r/min 的实验条件下, 考察不同改性剂对样品吸油值的影响, 结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 不加改性剂时, 样品的吸油值为 42.95 g/100 g; 脂肪酸类改性剂的加入, 均不同程度地降低了样品的吸油值; 其中, 经 DL-苹果酸、抗坏血酸改性后纳米 CaCO_3 样品的吸油值下降幅度较大, 改性效果较为明显。但抗坏血酸改性后纳米 CaCO_3 样品颜色偏黄, 故选取 DL-苹果酸为较适宜的改性剂。

2.2 改性工艺条件的确定

2.2.1 单因素条件实验

(1) 改性剂质量分数的影响

当改性温度为 50℃、固液比为 10:100、改性时间为 100 min 时, 改性剂质量分数对改性纳米

CaCO_3 吸油值的影响如图 1 所示。

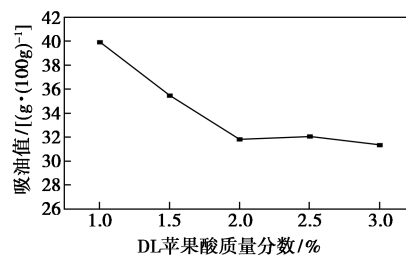


图 1 改性剂质量分数对吸油值的影响

由图 1 中可以看出, 当 DL-苹果酸质量分数小于 2% 时, 样品吸油值随 DL-苹果酸质量分数的增加而明显减小; 当 DL-苹果酸质量分数大于 2% 时, 随 DL-苹果酸质量分数的继续增加, 改性纳米 CaCO_3 的吸油值基本不变。原因是当 DL-苹果酸的质量分数较小时, 随着改性剂质量分数的增加, 纳米 CaCO_3 颗粒表面被包覆的程度逐渐增大, 导致吸油值明显减小^[12]; 当 DL-苹果酸质量分数达到 2% 时, 纳米 CaCO_3 颗粒的表面包覆可能达到饱和, 此时其吸油值随改性剂质量分数的继续增加基本不变。因此, 选择较适宜的改性剂质量分数为 2%。

(2) 改性温度的影响

改性剂质量分数为 2%、固液比为 10:100、改性时间为 100 min 时, 改性温度对纳米 CaCO_3 吸油值的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 当改性温度小于 40℃ 时, 改性纳米 CaCO_3 样品的吸油值随改性温度的升高稍有降低; 当改性温度大于 40℃ 时, 随着改性温度的升高, 吸油值反而呈上升趋势。原因是改性剂在纳米 CaCO_3 颗粒表面的吸附为放热过程, 改性温度较低 (<40℃) 时, 吸附速率大于脱附速率, 吸附量随改性温度的升高而增加, 样品的吸油值也相应减小^[13]; 当改性温度较高时 (>40℃), 随着改性温度的升高, 脱附速率逐渐增大, 吸附量随改性温度的升高反而降低, 样品的吸油值也相应增大。因此, 实验最佳改性温度为 40℃。

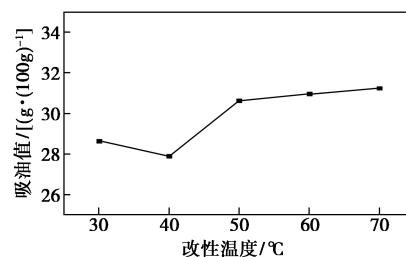


图 2 改性温度对吸油值的影响

(3) 固液比的影响

改性剂质量分数为 2%、改性温度为 40℃、改性

时间为 100 min 时,固液比对纳米 CaCO₃ 吸油值的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,当固液比小于 10:100 时,样品的吸油值随固液比的增加而减小;当固液比大于 10:100 时,吸油值反而呈明显的上升趋势。原因是体系中改性剂质量分数和纳米 CaCO₃ 质量一定,当固液比从 7:100 增大到 10:100 时,DL-苹果酸的浓度增大,有利于改性剂在纳米 CaCO₃ 颗粒表面的吸附,提升包覆效果^[14];但当固液比增大至 10:100 时,继续增大固液比,体系中纳米 CaCO₃ 的浓度增大,在体系中形成空间位阻,且固液比增大,碳酸钙自身碰撞的几率增加,易形成团聚,不利于改性剂在 CaCO₃ 颗粒表面的吸附,导致随固液比的增大改性后纳米 CaCO₃ 样品的吸油值反而上升。因此,较适宜的固液比控制为 10:100。

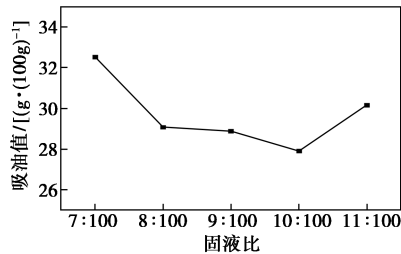


图 3 固液比对吸油值的影响

(4) 改性时间的影响

改性剂质量分数为 2%、改性温度为 50℃、固液比为 10:100 时,改性时间对纳米 CaCO₃ 吸油值的影响如图 4 所示。

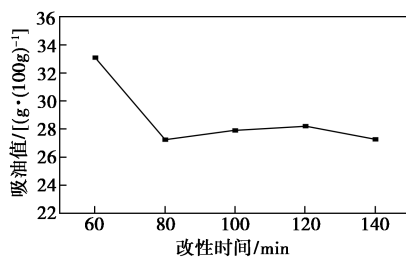


图 4 改性时间对吸油值的影响

从图 4 中可以看出,当改性时间 < 80 min 时,纳米 CaCO₃ 的吸油值随着改性时间的延长而明显降低;当改性时间 > 80 min 时,纳米 CaCO₃ 的吸油值未发生明显变化。原因是在改性时间为 80 min 时,DL-苹果酸在纳米 CaCO₃ 颗粒表面的包覆已经达到饱和状态^[15],因此,较适宜的改性时间为 80 min。

综合上述,单因素条件实验所确定的较适宜改性工艺条件为:DL-苹果酸质量分数为 2%、改性温度为 40℃、固液比为 10:100、改性时间为 80 min。

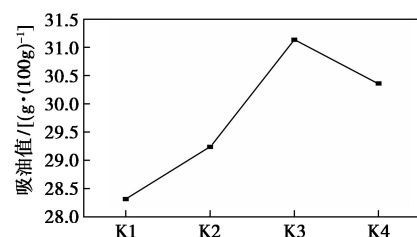
2.2.2 正交实验

在单因素条件实验的基础上,设计四因素四水平的 L₁₆(4⁴) 型正交实验,结果如表 2 所示,各因素水平与 K_i 值的关系如图 5 所示。

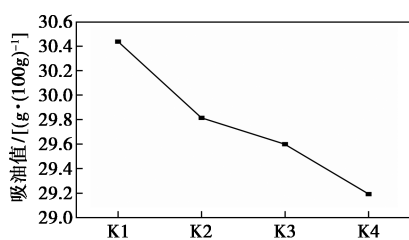
表 2 DL-苹果酸改性纳米 CaCO₃ 正交实验及结果

实验号	A 改性剂质 量分数/%	B 改性温度/ ℃	C 固液比	D 改性时间/ min	吸油值/ [g· (100g) ⁻¹]
1	1.5	30	8:100	60	30.28
2	1.5	40	9:100	80	28.69
3	1.5	50	10:100	100	28.05
4	1.5	60	11:100	120	26.24
5	2	30	9:100	100	29.59
6	2	40	8:100	120	26.24
7	2	50	11:100	60	29.86
8	2	60	10:100	80	31.26
9	2.5	30	10:100	120	32.07
10	2.5	40	11:100	100	32.44
11	2.5	50	8:100	80	29.62
12	2.5	60	9:100	60	30.40
13	3	30	11:100	80	29.81
14	3	40	10:100	60	31.89
15	3	50	9:100	120	30.87
16	3	60	8:100	100	28.87
k ₁	113.26	121.75	115.01	122.43	
k ₂	116.95	119.26	119.55	119.38	
k ₃	124.53	118.40	123.27	118.95	
k ₄	121.44	116.77	118.35	115.42	
K ₁	28.3150	30.4375	28.7525	30.6075	
K ₂	29.2375	29.8150	29.8875	29.8450	
K ₃	31.1325	29.6000	30.8175	29.7375	
K ₄	30.3600	29.1925	29.5875	28.8550	
极差	2.8175	1.2450	2.0650	1.7525	

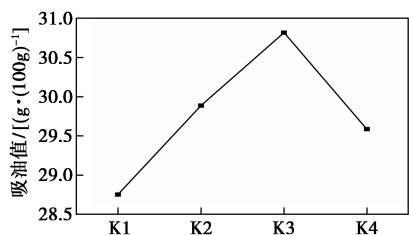
注:(1)k₁、k₂、k₃、k₄ 依次为水平 1、水平 2、水平 3、水平 4 的 4 次实验结果总和;(2)K₁=k₁/4,K₂=k₂/4,K₃=k₃/4,K₄=k₄/4;(3)极差为某因素 4 个水平中 K_{max}-K_{min}。



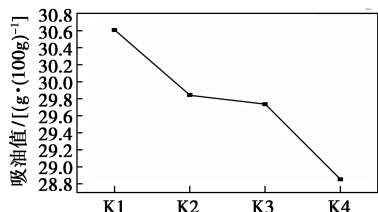
(a) 改性剂质量分数对吸油值的影响



(b) 改性温度对吸油值的影响



(c) 固液比对吸油值的影响



(d) 改性时间对吸油值的影响

图 5 4 个因素水平对吸油值的影响

正交实验极差分析结果表明,对纳米 CaCO_3 样品吸油值大小的影响顺序为: DL -苹果酸用量>固液比>改性时间>改性温度。由图 5 中可以看出,纳米 CaCO_3 的优化改性工艺条件为: DL -苹果酸质量分数为 1.5%、改性温度为 60°C 、固液比为 8:100、改性时间为 120 min。

优化条件下的 3 次重复实验结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,优化改性工艺条件下的 3 次重复实验所得改性纳米 CaCO_3 样品吸油值的平均值为 $26.14 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。与未改性纳米 CaCO_3 样品吸油值 $42.95 \text{ g}/100 \text{ g}$ 相比大幅减小,说明该优化条件下 DL -苹果酸改性效果明显。

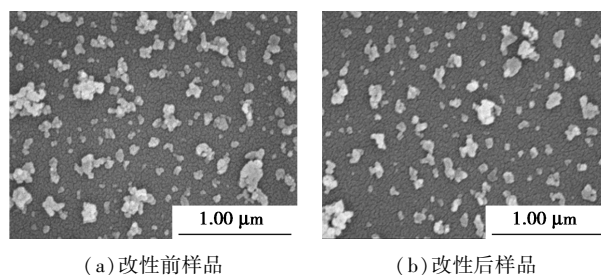
表 3 优化条件下的 3 次重复实验结果

序号	1	2	3	平均值
吸油值/ $[\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}]$	26.12	26.43	25.88	26.14

2.3 样品的表征

2.3.1 FE-SEM 分析

改性前后纳米 CaCO_3 样品的 FE-SEM 如图 6 所示。



(a) 改性前样品

(b) 改性后样品

图 6 改性前后样品 FE-SEM 图

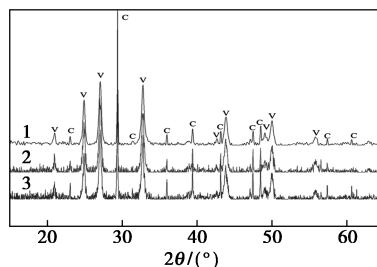
从图 6 中可以看出,改性前后纳米 CaCO_3 样品的粒径和分散性未发生明显变化,粒径均为 $20 \sim 50 \text{ nm}$,分散性较好。

2.3.2 XRD 分析

改性前后纳米 CaCO_3 样品的 XRD 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,改性前后纳米 CaCO_3 样品均为方解石型 (c) (JCPDS 05-0586) 和球霏石型 (v) (JCPDS 33-0286) 的混合相。根据文献 [16] 中所述的方法计算混合相中方解石型 CaCO_3 的质量分数:

$$y = [1 - 1/(1 + 3.9I_c/I_v)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: y 为方解石型 CaCO_3 的质量分数,%; I_c 为方解石晶型的最强衍射峰强度; I_v 为球霏石型晶型的最强衍射峰强度。



1—未改性纳米 CaCO_3 样品;2—改性后(改性剂质量分数为 1.5%);3—改性后(改性剂质量分数为 3%)

图 7 改性前后样品的 XRD 图

计算得到改性前纳米 CaCO_3 样品中方解石型 CaCO_3 的质量分数为 83.09%, DL -苹果酸(1.5%)改性后纳米 CaCO_3 样品中方解石型 CaCO_3 的质量分数为 85.51%。

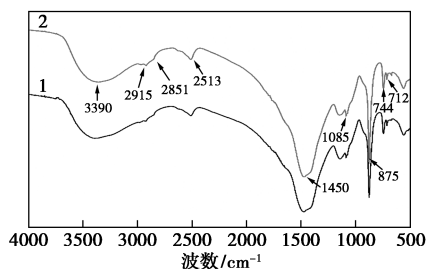
其原因是^[17-19]:球霏石型 CaCO_3 为 CaCO_3 的介稳相,其形成一般需要较高的表面能。改性条件下,由于 DL -苹果酸在晶体颗粒表面的附着,球霏石型 CaCO_3 颗粒的表面能降低,使得球霏石型 CaCO_3 向热力学更加稳定的方解石型 CaCO_3 转化,导致样品中方解石型 CaCO_3 的质量分数增大。进一步研究表明,当 DL -苹果酸质量分数为 3%时,改性后纳

米CaCO₃样品中方解石型CaCO₃质量分数进一步增加至90.45%。

上述分析结果表明,DL-苹果酸主要通过纳米CaCO₃颗粒的表面附着,在改变纳米CaCO₃样品不同晶型间质量分数的同时降低样品的吸油值,从而达到良好的改性效果。

2.3.3 FT-IR 分析

改性前后纳米CaCO₃的FT-IR图如图8所示。



1—未改性纳米CaCO₃样品;2—改性后纳米CaCO₃样品

图8 改性前后样品的FT-IR图

由图8中可以看出,改性前后的纳米CaCO₃样品为方解石型和球霏石型的混合相,与XRD谱图中样品表征的结果一致。1450、875、712 cm⁻¹处的吸收峰为方解石晶型CaCO₃的特征峰;1085、744 cm⁻¹处的吸收峰为球霏石型CaCO₃的特征峰^[20-22]。

2851 cm⁻¹和2915 cm⁻¹处是—CH₂和—CH₃的振动吸收峰^[23-25],改性前后样品均有此吸收峰,且对比未改性纳米CaCO₃,改性后的纳米CaCO₃的吸收峰稍有增强。其原因是:在实验室自制纳米CaCO₃原料时加入了少量的有机分散剂;同时对纳米CaCO₃样品改性时,由于改性剂用量很小,且其在水中的溶解度较大,经样品过滤、洗涤后,残留在样品表面较少,使得改性前后的纳米CaCO₃样品在2851 cm⁻¹和2915 cm⁻¹处的吸收峰虽稍有增强但变化不明显。3390 cm⁻¹处的吸收峰是H—O键的对称伸缩振动和不对称伸缩振动峰,由样品表面存在的—OH和附着水所致^[26]。同时,改性后纳米CaCO₃样品在3390 cm⁻¹处的吸收峰明显变窄。推测是在DL-苹果酸的作用下,改性后纳米CaCO₃样品表面的—OH减少,使得改性后纳米CaCO₃的表面疏水性增强。

2.4 改性后纳米CaCO₃性能指标分析

优化条件下改性纳米CaCO₃样品的性能指标如表4所示。由表4中可以看出,改性后纳米CaCO₃样品的各项性能指标均达到或高于橡胶塑料用纳米CaCO₃国标(GB/T 19590—2011)I型样品

的推荐指标,表明所制备的改性纳米CaCO₃样品符合橡胶塑料专用纳米CaCO₃国家标准I型样品的指标要求。

表4 改性后样品的性能指标

项目	国标推荐指标 (I型样品)	改性后纳米 CaCO ₃
平均粒径/nm	< 50	20~50
碳酸钙(干基)质量分数/%	≥95	95.3
镁质量分数(以MgO计)/%	≤0.8	0.4
水分质量分数/%	≤0.4	0.3
pH	≤9.0	8
白度	≥95	96
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥18	18.5
吸油值/[g·(100g) ⁻¹]	≤30	26.14

3 结论

(1)以纳米CaCO₃样品的吸油值为主要考察指标,筛选并确定DL-苹果酸为较适宜的改性剂。

(2)通过单因素条件实验及正交实验,考察并确定较适宜的改性工艺条件为:DL-苹果酸质量分数为1.5%、改性温度为60℃、固液比为8:100、改性时间为120 min。该条件下重复实验所得改性纳米CaCO₃样品的平均吸油值为26.14 g/100 g。

(3)FE-SEM、XRD、FT-IR分析结果表明,改性前后纳米CaCO₃样品的粒径均为20~50 nm,分散性较好;改性前后纳米CaCO₃样品均为方解石型和球霏石型的混合相;DL-苹果酸主要通过纳米CaCO₃颗粒的表面附着,在改变纳米CaCO₃样品不同晶型间质量分数的同时,降低样品的吸油值。

(4)样品的性能指标分析结果表明,改性后纳米CaCO₃样品符合橡胶塑料专用纳米CaCO₃国家标准I型样品的指标要求。

参考文献

- [1] Mohammadreza K, Shahin A, Ali N, et al. Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 173-180.
- [2] Chiming C, Wu J S, Li J X, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43(10): 2981-2992.
- [3] Yang H, Yan Y, Hu Z. The preparation of nano calcium carbonate and calcium silicate hardening accelerator from marble waste by ni-

- tric acid treatment and study of early strength effect of calcium silicate on C30 concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 32:1-9.
- [4] Cao M L, Wei J Q. Microstructure and mechanical properties of CaCO₃ whisker-reinforced cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2011, 26(5):1004-1009.
- [5] Qiu H H, Luo K B, Li H P. Progress on preparation and application of calcium carbonate whisker[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1094:113-117.
- [6] 李强, 王百年, 张胜男, 等. 类球状纳米碳酸钙的制备及改性工艺条件研究[J]. *化学工业与工程技术*, 2014, 35(2):55-60.
- [7] Irene B, Maurizio A, Roberto A, *et al.* Poly(vinyl chloride)/CaCO₃ nanocomposites: Influence of surface treatments on the properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(6):3590-3598.
- [8] 白小东, 肖丁元, 张婷, 等. 纳米碳酸钙改性分散及其在钻井液中的应用研究[J]. *材料科学与工艺*, 2015, (1):89-94.
- [9] 王训道, 徐燊, 蒋登高, 等. 溶剂型涂料用纳米 CaCO₃ 的表面改性及表征[J]. *纳米技术与精密工程*, 2010, 8(4):317-322.
- [10] Jiang Z, Wang J, Ge R, *et al.* The effects of surface modification of ground calcium carbonate powdery fillers on the properties of PVC[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(3):1123-1139.
- [11] Haydar U Z, Park D H, Ruhul A K, *et al.* Effect of surface-modified nanoparticles on the mechanical properties and crystallization behavior of PP/CaCO₃ nanocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 26(8):1057-1070.
- [12] 周威. 纳米碳酸钙的表面改性以及中空米粒状碳酸锶与中空纤维状碳酸钡的制备[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [13] 章正熙, 华幼卿, 陈建峰, 等. 纳米碳酸钙湿法表面改性的研究及其机理探讨[J]. *北京化工大学学报*, 2002, 29(3):49-52.
- [14] 王超. 由电石渣制备纳米碳酸钙及其改性工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [15] 周国永. 柠檬酸钠表面改性重钙粉体的研究[J]. *应用化工*, 2011, 40(9):1540-1543.
- [16] Wada N, Yamashita K, Umegaki T. Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 148(148):297-304.
- [17] 陈继伟, 沈娟, 胡文远, 等. 碳酸钙微球的制备及其机理[J]. *中国粉体技术*, 2016, 22(6):69-74.
- [18] 丁红霞, 尹晓爽, 杨文忠, 等. 聚合物与表面活性剂混合模板调控碳酸钙结晶[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(1):258-265.
- [19] Norikazu U, Tsutomu H, Yusuke Y, *et al.* Calcium complexes of carboxylate-containing polyamide with sterically disposed NH...O hydrogen bond: Detection of the polyamide in calcium carbonate by ¹³C cross-polarization/magic angle spinning spectra[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(21):7119-7126.
- [20] Andersen F A, Brecevic L. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate[J]. *ChemInform*, 2010, 23(9):1018-1024.
- [21] 杨焜蔚. 改性纳米碳酸钙的制备及其在润滑油中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [22] 盛野. 功能性纳米碳酸钙复合材料的合成研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [23] Akhtar K, Yousafzai S. Morphology control synthesis of nano rods and nano ovals CaCO₃ particle systems[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(9):1356-1370.
- [24] 于然, 卢立新, 邱晓琳, 等. 基于纳米碳酸钙涂布型防滑纸的制备与性能评价[J]. *包装工程*, 2017, 38(19):25-28.
- [25] 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.
- [26] Barhoum A, Rahier H, Abou-Zaied R E, *et al.* Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating[J]. *Carbon*, 2014, 36(3):225-232. ■

(上接第 128 页)

- [4] Lu Jingqiong, Zhang Shengbo, Gao Chengyun, *et al.* Synthesis and characterization of modified attapulgite/poly(aspartic acid) compound absorbent resin[J]. *Ferroelectrics*, 2018, 527(1):1-10.
- [5] 汤海燕. 胜利褐煤结构的研究及腐植酸分子结构模型的构建[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.
- [6] 宋海燕, 尹友谊, 宋建中. 不同来源腐植酸的化学组成与结构研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2009, (1):61-66.
- [7] 曹大领, 谢润生, 聂强, 等. 富硒腐植酸肥料在小麦上的应用效果[J]. *腐植酸*, 2012, (1):17-22.
- [8] 梁蕊, 原洪波. 具有吸水保水功能的缓释尿素的制备及其性能[J]. *化工进展*, 2008, (9):1417-1423.
- [9] 石冰, 章卫星. 腐植酸在农业生产与土壤修复领域的作用和建议[J]. *化肥工业*, 2015, 42(3):86-89.
- [10] 谷端银. 腐植酸对氮胁迫下黄瓜生长及生理代谢的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.
- [11] 罗梅, 柏宏成, 陈亭悦, 等. 腐植酸对土壤铅镉吸附、赋存形态及生物可给性的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3):1191-1202.
- [12] 王曰鑫, 栗丽. 腐植酸对化学肥料的增效作用研究[J]. *腐植酸*, 2007, (2):22-27.
- [13] 宋洁, 杨通, 牛育华, 等. HA/AA/无机填料三元高吸水树脂的制备及性能[J]. *现代化工*, 2019, 39(7):122-126.
- [14] 傅明连, 蔡开耀. 壳聚糖接枝丙烯酸高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9):78-80.
- [15] 李铭杰, 李仲谨, 诸晓锋, 等. 天然高分子改性制备高吸水性树脂研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(3):573-578.
- [16] 乔宇杭, 王桂萍, 钱石川, 等. 淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂制备及性能[J]. *沈阳理工大学学报*, 2019, 38(2):70-74.
- [17] 梁鸿霞, 李涛. 微波法制备甘蔗渣/膨润土基高吸水树脂及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1):167-172.
- [18] Saeide Pourshadlou, Iman Mobasherpour, Houdsa Majidian, *et al.* Adsorption system for Mg²⁺ removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2020, 568(20):245-254. ■