

微乳液法合成多孔纳米碳酸钙实验研究

李 珍, 李正浩

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:主要介绍了采用氯化钙—碳酸钠微乳液法合成纳米碳酸钙的工艺条件、方法和影响因素。实验方案中,采用能使 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的传质延缓、容易从水中分离的吐温80—(Tween-80)为主导的表面活性剂。经过一系列实验对比分析,提出了生产纳米级碳酸钙的最佳试验工艺条件。另外,对所合成纳米 CaCO_3 进行粉晶衍射仪(XRD)和透射电镜检测。结果表明,氯化钙—碳酸钠微乳液法制备纳米碳酸钙纯度较高,平均粒径为25 nm,具有良好的多孔结构。

关键词:纳米碳酸钙;微乳液法;多孔结构

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2002)06-0034-03

Experimental Study of Poriferous Nanometer Calcium Calcium Synthesized with Weenie Latex Method

LI Zhen, LI Zheng-hao

(School of Material Sciences and Chemistry Engineering,
China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

Abstract: The technical conditions, method and effecting factors of synthesizing nanometer calcium carbonate by using the calcium chloride and sodium carbonate as Weenie latex is mainly described. The Tween-80 is used as a surface active agent, which can segregate the reactants and restrict the reaction between Ca^{2+} and CO_3^{2-} . After a series of experiments and analysis of results, the optimized technical condition for synthesizing nanometer calcium carbonate is determined. The analysis of the granularity and purity of the nanometer calcium carbonate using electron microscope and XRD powder crystal diffraction shows that the granule diameter of the porous calcium carbonate synthesized is 25 nm, and Weenie latex method is simple.

Key words: nanometer calcium carbonate; Weenie latex; porous structure

纳米材料是20世纪80年代中期发展起来的一种具有全新结构的材料,由于其所具有的特殊性质和功能,被誉为“21世纪最有前途的材料”。纳米 CaCO_3 指特征维度尺寸在纳米数量级(1~100 nm)的 CaCO_3 颗粒,是近几年才发展起来的一种新型高档功能性填充材料,在橡胶、塑料、油墨、涂料、造纸等诸多工业领域具有广阔的应用前景。

纳米粒子的制备有很多种方法,总体上可分为物理方法和化学方法。物理方法有粉碎法、气体蒸发法、溅射法等。化学方法可分为均相反应法和多相反应法,如均相沉淀法、相转换法和气溶胶反应法等。由于我国纳米碳酸钙市场需求的不断增长,纳米碳酸钙的制备工艺研究在不断发展。目前,纳米碳酸钙合成工艺主要有:(1)含 Ca^{2+} 的溶液与含 CO_3^{2-} 的溶液混合反应制备纳米碳酸钙;(2)微乳液法和凝胶法合成纳米碳酸钙;(3)以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水乳液作为钙源,通入 CO_2 碳化制得碳酸钙。其中油包水(W/O)型微乳液法制备的纳米碳酸钙,所需的实验装置和操作简单,并且可人为地控制颗粒的大小,因此近些年来引起人们极大的关注。

微乳液法合成纳米碳酸钙,采用液体油为有机介质,微小的“水池”被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面分割开来而形成微乳颗粒,其大小可控制在几纳米至几十纳米之间。微乳液结构一般认为有水包油型(O/W)、双连续型(B/C)和油包水型(W/O)。W/O型微乳液水核是制备超细颗粒的主要“微型反应器”,其内部的乳液可以增溶各种不同的水溶性化合物,是非常好的化学反应介质。由于W/O型微乳液的水核尺寸是由增溶水量决定的,其大小随着增溶水量的增加而增大。因此,在水核内进行化学反应制备超细粒子时,由于反应物被限制在水核内,最终得到微粒的粒径将受水核大小的控制。

1 实验部分

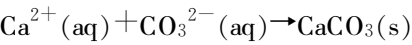
1.1 制备原理

氯化钙—碳酸钠微乳液法合成机理是通过有机

收稿日期:2002-04-08

第一作者简介:李珍(1963—),女,博士,副教授。

介质即大量表面活性剂来使 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 彼此分开,从而调节 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的传质,发生的反应为



在微乳液法合成纳米碳酸钙试验中,采用吐温-80(Tween-80)作为表面活性剂,在预搅拌期间,这种活性剂可以形成大量纳米级的微乳胶团,隔绝 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} ,使二者之间的反应速度降低,从而达到抑制碳酸钙晶核生长,有效地降低产物粒径的目的。

1.2 实验设备和药品

实验原料:碳酸钠、氯化钙、Tween-80、硬脂酸、油酸钠、STPP。

所用仪器:电动搅拌器、四管反应器、烧杯、锥形瓶、天平、玻璃棒、漏斗、烘箱。

配制溶液: Na_2CO_3 溶液 212.0 g/L、 CaCl_2 溶液 222.0 g/L

1.3 实验工艺过程

在一定反应温度下,一定量的底料反应物置于四管反应器中,加入一定量的 Tween-80,经预搅拌后,然后按照某一滴定速度加入另一种反应物(溶液或乳液),在一定的搅拌速度下直到反应器中 pH 值达到要求,终止反应。反应后反应液的处理:化乳→滤纸过滤→烘箱烘干(110℃)→产品检测。

2 实验影响因素分析

在合成实验过程中,不同的条件制备出的碳酸钙粒径大小不同。通过工艺条件对比实验,氯化钙-碳酸钠微乳液法主要的影响因素有表面活性剂用量、反应温度、反应速度、搅拌速度、其他添加剂及其用量。

2.1 表面活性剂用量的影响

表面活性剂 Tween-80 在反应过程中所起的主要作用为形成乳胶团,通过体积效应抑制碳酸钙分子簇生长。因为只能形成 O/W 型微乳液,表面活性剂形成大量乳胶团并被溶液分割开来,形成网状溶液骨架的结构,这样大量的乳胶团就相对的分开了溶液,使反应物分子簇的形成受阻,在反应过程中初始生成的碳酸钙只能在网状结构的骨架内形成晶核,并生成碳酸钙分子簇。Tween-80 与新生的碳酸钙分子簇接触时,会将其表面包围,并降低其表面活性,抑制分子簇间的吸附作用。这样,碳酸钙粒径的增长就受到了极大的限制。表面活性剂用量增加,这种抑制作用增强,但有一定限度。因为乳胶团对碳酸钙分子簇吸附作用的抑制,仅限于十几纳

米以上,阻止不了极小分子团(即形成几纳米以下的碳酸钙)的聚合。试验证明,Tween-80 用量增大时,粒度减小的幅度减小。

2.2 反应温度的影响

本文试验显示,温度也是影响纳米级碳酸钙的重要因素。温度升高,生成的碳酸钙粒度会减小。通常温度不能太高,否则易出现 Tween-80 和反应液分层的情况,影响微乳液结构,从而破坏了纳米碳酸钙生成的反应环境。

2.3 反应速度的影响

反应速度主要靠加入反应物的加入速度来调节。加入速度越快,反应速度也越快,生成的碳酸钙的粒度也随之增大。因此,控制入料的速度也十分重要。

2.4 搅拌速度的影响

搅拌速度越快,反应物也越细小。因为本方法制备中起主导作用的是 Tween-80 微乳胶团,搅拌所起的作用分为:

- (1)预搅拌。这是反应的关键,因为此时要形成微乳胶团。要形成纳米级的碳酸钙,必须使反应物溶液胶乳化良好,溶液分散得开。
- (2)反应搅拌。作用主要是使后加入的反应物分散,不致使原微乳胶化间隙中的反应物聚集起来而增大生成物生长的可用空间。

另外,因为反应物形成了微乳胶团,粘度较大,搅拌速度的增大所消耗的动力因素明显增大,这对于生产成本有较大影响。

2.5 其他添加剂及其用量的影响

其他添加剂有 STPP、油酸钠、硬脂酸等,主要作用是辅助形成微乳液。一定量的添加剂可以促进微乳液的形成,但用量增加过大时,可能会成为杂质,进入碳酸钙微粒中难以除去,影响产品质量。

在综合考虑上述多种影响因素的情况下,本文经过一系列试验,最终确定了用氯化钙-碳酸钠微乳液法生产纳米级碳酸钙的实验条件(表 1)。

表 1 氯化钙-碳酸钠微乳液法实验条件	
项 目	实验条件
反应器中初始物	10 mL Na_2CO_3
Tween-80 用量/mL	30
反应温度/℃	24
滴加速度/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	3
预搅拌速度/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	1 040
搅拌速度/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	1 040
滴加料	CaCl_2 乳液
STPP 用量/g	0.2
终点 pH 值	7

3 实验结果分析

3.1 XRD 粉晶衍射分析

对制得的碳酸钙进行XRD 粉晶衍射分析,所得结果如图 1。

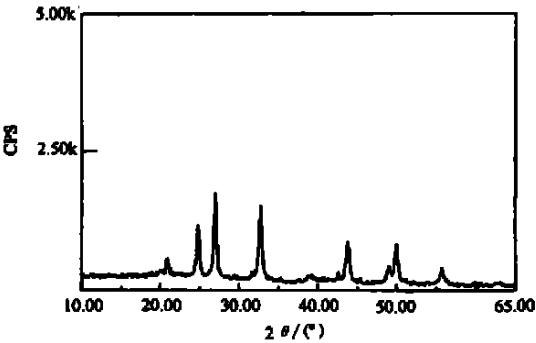


图 1 制备纳米碳酸钙 XRD 粉晶衍射分析图谱

对比 PDF 标准衍射图谱,对图 1 纳米碳酸钙 XRD 粉晶衍射图谱分析,合成样品主要物相为方解石型碳酸钙。说明此种方法合成的样品为碳酸钙物相,且纯度较高。

3.2 TEM 分析

采用透射电子显微镜(TEM)进行粒度大小测试及形貌观察见图 2。

由图 2 制备的碳酸钙形态为近圆形,粒度大小为 10~25 nm;具有多孔状结构,目前尚无相关报道。

4 结 语

综上所述,本实验研究得出如下结论:氯化钙—碳酸钠微乳液法制备纳米碳酸钙,最佳的工艺条件

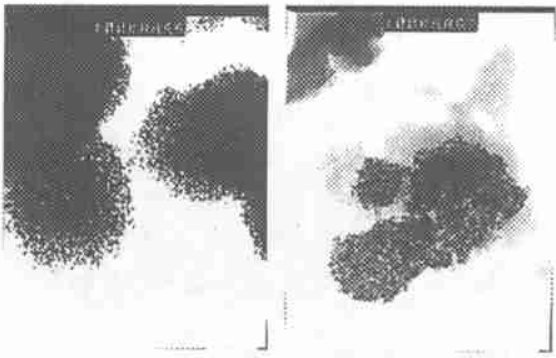


图 2 制备的纳米碳酸钙(多孔状)

为:Tween—80 用量为每摩尔 CaCO₃ 用 1 250 mL,每摩尔 CaCO₃ 用油酸钠、硬脂酸、三聚磷酸钠的量为 12.5 g 纳米碳酸钙。另外,在检测中还发现存在非晶质纳米碳酸钙,其粒径约 30 nm。实验表明,O/W型微乳液法是一种制备具有多孔结构纳米碳酸钙的简便有效的工艺方法。

[参考文献]

[1] 吴绍吟,练恩生. 纳米碳酸钙的特点与应用[J]. 橡胶工业, 1999, 3(46): 146.

[2] 张士成,韩跃新,蒋军华,等. 纳米碳酸钙的合成方法[J]. 矿产保护与利用,1998, (3): 1—5.

[3] 钱海燕,万水敏,石防震,等. 化学法制备超细碳酸钙[J]. 中国粉体技术,2000, 6(2): 11—14.

[4] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京:北京大学出版社, 1991. 118—119.

[5] Douglas J. Dynamics simulations of a calcium carbonate/calcium sulfonate reserse micelle[J]. J Phys Chem, 1996, 100(16): 6637—6648.

[6] Wei S H, Sahuli S K, Agnihotri R, et al. High surface area calcium carbonate carbinat: pore structural properties and sulfation charac- teristics[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 2141—2148.

信息之窗

欧盟将建立纳米技术工业平台推动纳米技术应用

欧盟委员会 10 月 7 日在布鲁塞尔发表新闻公报说,欧盟将于 2003 年建立纳米技术工业平台,推动纳米技术在欧盟成员国的应用。

欧盟委员会指出,建立纳米技术工业平台的目的是使工程师、材料学家、医疗研究人员、生物学家、物理学家和化学家能够协同作战,把纳米技术应用到信息技术、化妆品、化学物质和运输领域,生产出更清洁、更安全、更持久和更灵敏的产品,同时减少能源消耗和垃圾。

欧盟计划在 2003 年至 2006 年期间投资 7 亿欧元用于纳米技术的科研工作。目前欧盟的研究项目比较分散,没有形成规模。欧盟希望通过建立纳米技术工业平台和增加纳米技术研究投资使其在纳米技术方面尽快赶上美国的水平。