

W/O 型微乳法制备超细球形碳酸钙

叶 颖, 金 江, 吴颖菁, 张 超, 李 锋

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 本文采用 Triton X-100/环己烷/正辛醇 W/O 型微乳液体系, 制备出了粒径分布均匀、尺寸在 70~100 nm 范围内的球形 CaCO_3 颗粒。对不同水表比 (体系中水与表面活性剂摩尔比)、反应物浓度等因素的影响进行了研究, 获得了较佳的反应条件。所得产物利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行了表征。

关键词: CaCO_3 ; W/O 型微乳液; 超细颗粒

Preparation of the Ultrafine Spherical CaCO_3 by W/O Microemulsion

YE Ying, JIN Jiang, WU Ying-jing, ZHANG Chao, LI Feng

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: The ultrafine spherical CaCO_3 with particle size of 70-100nm were synthesized in W/O microemulsion solution containing Triton X-100, cyclohexane and n-caprylic alcohol. The reaction conditions were optimized on the basis of investigation of the influence of the ratio () of water to surfactant, and the concentration of reactants on the products. Scanning electron microscopy (SEM) was utilized to characterize the shape and size of the obtained ultrafine particles.

Key words: CaCO_3 ; W/O micro emulsion; ultrafine particles

超细级碳酸钙是 20 世纪 80 年代后期开发出的新产品^[1], 作为一种无机填充剂, 广泛用于涂料、橡胶、塑料、胶黏剂、油墨、造纸、化妆品、医药等方面。目前工业上主要采用液相法制备, 如碳化法^[1]和沉淀法^[2]。微乳法是近年来发展起来的一种制备超细微粒的有效的液相法之一。

微乳液法是近年来发展起来的一种制备纳米微粒的有效方法。它是利用 2 种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成一种均匀、稳定的微乳液, 这样可使成核、生长、聚结、团聚等过程局限在一个微小的球形液滴内, 从而可形成球形颗粒, 又避免了颗粒之间进一步团聚。微乳液分为正相微乳液 (即水包油 (O/W)) 和反相微乳液 (即油包水 (W/O))。 CaCO_3 的制备通常采用 W/O 型微乳液, 这一方法的关键之一, 是使每个含有前驱体的水溶液液滴被一连续油相包围, 前驱体不溶于该油相中, 也就是要形成 W/O 型微乳液。超细粉末的制备是通过混合 2 种含有不同反应物的微乳液实现的。其反应机理 (如图 1 所示)。

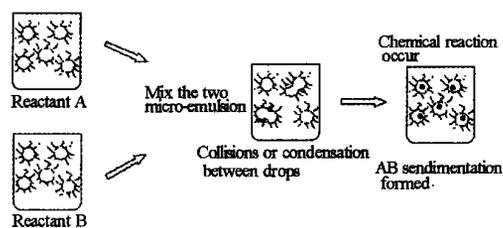


图 1 微乳法合成超细粒子示意图

当 2 种微乳液混合后, 由于胶团颗粒的碰撞, Fig 1 Scheme of ultrafine particles prepared by micro-emulsion

使水核内的物质相互交换和传递。该过程非常快,各种化学反应就在水核中进行(成核和生长),一旦水核内的粒子长到最后尺寸,表面活性剂分子将附在粒子表面,使粒子稳定并阻止其进一步长大,因此产物粒径受水核大小控制,粒子大小可控。

1 实 验

1.1 实验药品及仪器 CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Triton X-100(辛基酚聚氧乙烯(10)醚),环己烷,正辛醇,无水乙醇,均为 A. R. 级,实验中采用的水为蒸馏水。日本 JEOL 公司 JSM-5900 型扫描电镜。

1.2 微乳液的配置

将 30mL 环己烷, 3mL Triton X-100, 2mL 正辛醇和 1mL 0.1mol/L 的 CaCl_2 溶液按顺序依次加入烧杯中, 磁力搅拌 15 min, 至溶液澄清透明, 配制成 A 微乳液, 此时溶液 $\omega = 10$ ($\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{表面活性剂}]$, 摩尔比); 将 30mL 环己烷, 3mL Triton X-100, 2mL 正辛醇和 1mL 0.1mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液按顺序依次加入烧杯中, 磁力搅拌 15 min, 至溶液澄清透明, 配制成 B 液, 此时溶液 $\omega = 10$ 。

1.3 碳酸钙颗粒的制备

将配置好的 CaCl_2 微乳液加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 微乳液, 磁力搅拌 10min, 停止搅拌, 陈化 12h, 抽滤, 80 烘干。

1.4 样品表征

取干燥后碳酸钙粉末微量, 用超声波分散于乙醇溶液, 取数滴分散后溶液滴于陶瓷膜片上, 进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度对颗粒尺寸的影响

在其它反应条件不变的时候, 改变反应物 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的浓度 c ($c = 0.1\text{mol/L}$, 0.5mol/L , 0.75mol/L , 1.0mol/L , 1.25mol/L), 得到的产物(见图 2 所示)用 SEM 进行检测分析。

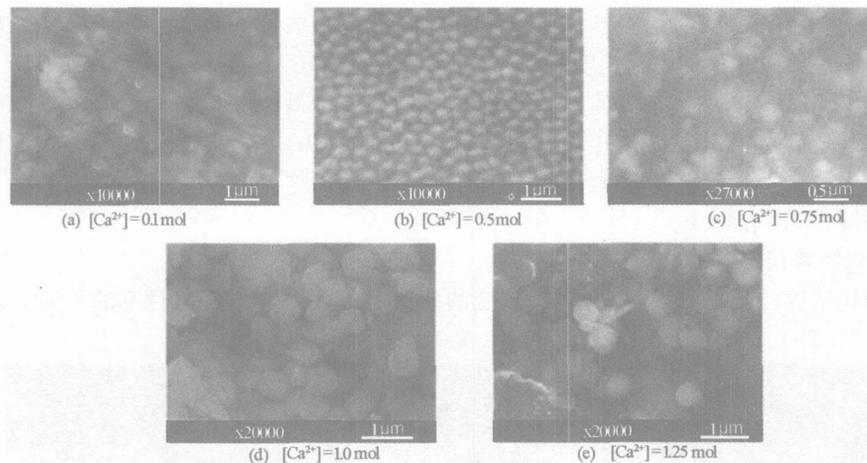


图 2 不同 $[\text{Ca}^{2+}]$ 条件下制备的碳酸钙颗粒 SEM 图

Fig 2 SEM micrographs of calcium carbonate particles synthesized at different $[\text{Ca}^{2+}]$ concentration

表 1 不同 Ca^{2+} 浓度下制备的碳酸钙颗粒粒径

Tab 1 Size of calcium carbonate particles synthesized at different $[\text{Ca}^{2+}]$ concentration					
$c(\text{Ca}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.50	0.75	1.00	1.25
平均粒径 / nm	200 ~ 400	150 ~ 200	80 ~ 160	300 ~ 500	400 ~ 500

从图 2 可以看出,制得的 CaCO_3 颗粒呈球形,粒度分布较均匀。反应物浓度在较低 ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.75 \text{ mol/L}$) 时,颗粒粒径随浓度增大而减小,当 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.75 \text{ mol/L}$, 粒径达最小,平均粒径在 $80 \sim 160 \text{ nm}$; 反应物浓度在较高 ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.75 \text{ mol/L}$) 范围时,颗粒粒径随浓度的增大而增大。

超细碳酸钙颗粒的形成包括 2 个过程,即成核过程和生长过程。

在成核过程中,根据晶粒均相成核理论^[4],单位体积单位时间内形成的晶核数,即成核速率 J (式 (1)) 可表示为:

$$J = 4 R_c^2 n^2 v_a \exp(-E/kT) \exp(-G_c/kT) \quad (1)$$

n —M 溶质的密度, R_c 临界晶核半径, r 质点大小尺寸, v_a 质点振动频率, E 活化能, G_c 形成临界晶核所需的形成功。

由上式可以看出成核速率与成核时的反应物浓度 (n) 有关。在其他条件不变的情况下,反应物的浓度越高,成核的速率越快,所形成的晶核就越多。

晶体生长过程由以下一系列连续的步骤所组成: 离子在溶液中的传质; 吸附在晶体—溶液界面上,进行界面扩散或在界面上成核; 反应产物进入晶体晶格中。对于超细颗粒,对流的影响小,生长速度主要受吸附和扩散过程的影响。

根据晶体生长理论^[5],在扩散控制中,晶体的生长速度如式 (2):

$$dr/dt = DV_m (C_0 - C) / r$$

即

$$r = DV_m (C_0 - C) / (dr/dt) \quad (2)$$

D 扩散系数; V_m 晶粒的摩尔体积; C_0 电解质浓度; r 晶粒直径; C 电解质的溶解度。

根据式 (1) 和式 (2) 可知,反应生成的颗粒大小主要受 $(C_0 - C)$ 和 (dr/dt) 2 个因素控制。 $(C_0 - C)$ 即溶液中晶核的过饱和度,它反应晶核成核速率的大小,与 r 成正比关系; (dr/dt) 反应的则是晶粒生长速度,与 r 成反比关系。若从浓度因素考虑,当提高反应物浓度时,成核速率增大,形成的晶核增多,提高了晶核在溶液中的过饱和度,有利于晶粒长大,但此时溶液中晶核增多,使得晶核之间的碰撞吸附作用增大,晶粒的长大速度同时增大,则有利于晶粒的细化;反之,当降低反应物浓度时,晶核的过饱和度减小,有利于晶粒的细化,但溶液中晶核数量的减少导致晶粒的生长速度降低,则有利于晶粒的长大。因此反应物浓度对最终形成的超细颗粒粒径的影响并不是线性关系,在一定的浓度范围内,存在一个最佳浓度最有利于晶粒的细化。

在本实验中,当反应物浓度在 ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.75 \text{ mol/L}$),制备的碳酸钙超细颗粒粒径最小;而当反应物浓度大于或小于 0.75 mol/L 时,生成的颗粒粒径都增大,这与上述的分析结果相符。即在本实验中最佳的反应物浓度为 0.75 mol/L 。

2.2 水表比 对颗粒尺寸的影响

在控制反应物浓度 ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.75 \text{ mol/L}$) 不变的条件下,通过调整表面活性剂的添加量,使得微乳液的水表比 ($\omega = 5, 10, 20$),所得的产物用 SEM 检测 (见图 3)。

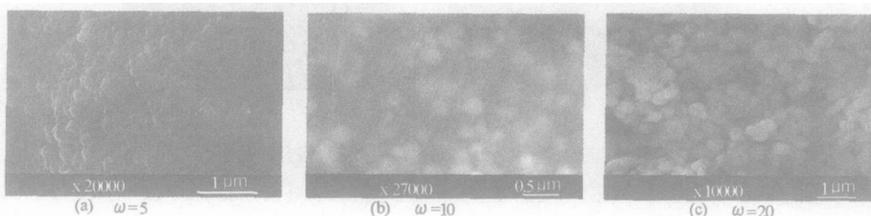


图 3 不同 条件下制备的碳酸钙颗粒 SEM 图

Fig 3 The SEM morphology of calcium carbonate particles synthesized at different

结果显示,当 $\omega = 5$,颗粒平均粒径约为 $80 \sim 100 \text{ nm}$; $\omega = 10$,颗粒平均粒径稍增,约为 $90 \sim 130 \text{ nm}$;当 $\omega = 20$ 时,颗粒粒径明显增大,平均粒径大于 300 nm 。当 $\omega = 5, 10$ 时,粒子的粒径较小,粒径变化不大; $\omega = 20$

时,粒子的粒径明显增大。

从图 1 可看出,含有反应物 A、B 的两个微乳液混合后,由于胶团颗粒的碰撞,发生了水核内物质的相互交换或传递,这种交换是非常快的,对于大多数的微乳液体系,这种交换过程中就会发生各种化学反应,晶粒就在水核内进行成核和生长,一旦水核内的粒子长到最后尺寸,表面活性剂分子将附在粒子的表面,使粒子稳定并防止其进一步长大,因而粒子的大小可以控制。因此,最终得到的颗粒粒径受水核大小的控制。

根据埃克瓦尔 (Ekwall)、筱田耕三^[6] (Shinoda) 等对表面活性剂 烷醇-水体系平衡的研究,认为微乳液的形成机理是:在一定条件下,表面活性剂胶束溶液对分散相(油相或水相)增溶而形成膨胀胶束溶液。当微乳液中水含量增大,表面活性剂则需增溶更多水,从而使得增溶胶束膨胀得越大,即形成得水核直径增大。因此,微乳液中水核直径的大小取决于水表比。从实验结果可以看出,当 ϕ 从 5 变化至 20 时,微乳液的水核半径也随之增大,制得的超细碳酸钙颗粒粒径增大。

根据微乳液的定义,分散相粒子(在 W/O 型微乳液中即为水核)尺寸在 5 ~ 100nm^[7] 之间,但实验中所制得的晶粒大于水核尺寸。这是由于超细颗粒的形成过程中,微乳粒子间发生相互碰撞,破坏了油-水界面膜而进行物质交换。因此晶粒的生长空间不仅限于单个水核内,它是在若干个水核碰撞团聚后一起而形成的新的水核内发生的,在新水核内反应生成的晶核进行生长、团聚,因此制得碳酸钙颗粒粒径要大于微乳液的水核大小。

3 结 论

采用水(即反应物溶液)/Triton X-100/环己烷/正辛醇反相微乳体系时,在一定的条件下,可制备出球形的,颗粒粒度分布范围在 70 ~ 100nm 超细碳酸钙颗粒,较佳的制备条件为:在常温常压下, $[Ca^{2+}] = 0.75\text{mol/L}$, $\phi = 10$ 。

参 考 文 献

- [1] 刘太年. 纳米碳酸钙的生产与现状 [J]. 化工中间体, 2004, 1(6): 15-20.
- [2] 崔爱莉, 孙晓明, 董亚杰, 等. 控制沉淀法制备不同形貌的碳酸钙超细粉 [J]. 无机化学学报, 2001, 17(4): 518-522.
- [3] 向 兰, 向 英, 袁红霞, 等. 碳化法制备超细球形碳酸钙初探 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 50-54.
- [4] 张克从. 近代晶体学基础(下) [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [5] 张克从. 晶体生长 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [6] 刘 程, 米裕民. 表面活性剂性质理论与应用 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2003.
- [7] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

(上接第 149 页)

- [7] 宋世谟, 庄公惠. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社: 1992, 421-425.
- [8] 李启甲. 功能玻璃 [M]. 北京: 化学工业出版社: 2004, 308-311.
- [9] Lee G S, Messing G L. Crystallization of sol-gel derived lithium aluminosilicate (LAS) glass-ceramic powders [J]. Journal of Non-Crystalline Solid, 1990, 116: 125-132.
- [10] Liu Z E, Sun Y H. Preparation and crystallization of ultrafine $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{nSiO}_2$ powders [J]. Journal of Material Science, 1995, 30: 390-394.
- [11] 吴松全, 王福平. 聚丙烯酰胺凝胶法制备 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{nSiO}_2$ 微晶玻璃超细粉 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(2): 200-204.
- [12] 方平安, 吴召平. 溶胶-凝胶涂层增强锂云母微晶玻璃 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(1): 153-157.
- [13] 王金忠. 溶胶-凝胶法制备颗粒的尺寸和形状控制研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2003.
- [14] Zhang M, Salgado I M M. Synthesis and characterization of lead zirconate fibers prepared by the sol-gel method: the role of the acid [J]. Journal of American Ceramic Society, 2003, 86(5): 775-781.
- [15] 胡安民, 梁开明, 彭 飞, 等. 形核条件对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃晶化和性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(4): 19-22.
- [16] 李文娟. 科学评说炉灶面板 [J]. 现代家庭用具, 2004, (11): 14.