

Preparation and Characterization of Nano and Organically Modified Calcium Carbonate

Yan Qin*, Hui Zhang, Zhilong Rao

Wuhan University of Technology, Wuhan
Email: [*qinrock@sina.com](mailto:qinrock@sina.com)

Received: Feb. 27th, 2014; revised: Mar. 29th, 2014; accepted: Apr. 6th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This research studied the preparation technology and properties of nanometer calcium carbonate by carbonization and organic coated method. Calcium oxide and carbon dioxide were used as raw materials, citric acid was used as the surface control agent, and appropriate amount of dispersing agent was used as surface modification to prepare organically modified nano-calcium carbonate. The product was quantitatively and qualitatively analyzed by a variety of instruments, such as the morphology of the sample, size, elements and chemical composition. The results showed that the prepared calcium carbonate's average particle size was 60 nm; there was a slight soft reunion phenomenon; particle size distribution was narrow; surface has ionic bonded organic matter.

Keywords

Nano Calcium Carbonate, Organic Modification, Spherical

有机改性纳米碳酸钙的制备与性能研究

秦岩*, 张慧, 饶志龙

武汉理工大学, 武汉
Email: [*qinrock@sina.com](mailto:qinrock@sina.com)

收稿日期: 2014年2月27日; 修回日期: 2014年3月29日; 录用日期: 2014年4月6日

*通讯作者。

摘要

本文研究了以碳化法结合有机包覆制备纳米碳酸钙的工艺与性能。以氧化钙和二氧化碳为原料，柠檬酸为表面控制剂，并添加适量的分散剂对其进行表面改性，制备出有机改性的纳米碳酸钙。通过多种仪器手段对所制备的样品进行了形貌、粒径、元素、化学成分等定量与定性分析。结果表明，所制备的球形碳酸钙颗粒的粒径从十几纳米到几十纳米不等，存在软团聚现象，粒径分布窄，表面存在有离子键合的有机物。

关键词

纳米碳酸钙，有机改性，球形

1. 引言

碳酸钙是一种重要的无机化工产品，价格低廉，广泛应用于建筑行业的表面涂层中。此外，在造纸、塑料、涂料、橡胶等行业也有广泛的用途。由于纳米碳酸钙的粒径小，表面能高，且表面亲水性强，因而极易团聚，形成二次粒子，影响了其分散稳定性，因而制备高分散性高稳定性的纳米碳酸钙一直是国内碳酸钙研究的热点[1]-[4]。

目前，国内碳酸钙的制备方法有物理法和化学法。物理法主要是通过机械方法将原材料进行粉碎、研磨，该方法很难制备出高活性纳米碳酸钙，近年来对于物理法制备超细碳酸钙的研究较少。化学法主要是碳化法、复分解法、微乳法和凝胶法，碳化法是目前制备纳米碳酸钙的主要方法，通过控制碳化反应的理化环境，纳米碳酸钙的形态和粒径也得到控制。吉林大学的关爽等人添加了柠檬酸、十六酸的氨溶液作为表面控制剂，采用二次碳化法制备了链状的疏水性纳米碳酸钙，产品分布均匀，分散性良好且具有优异的疏水性；丁士育等人在共沸蒸馏脱水后加入硬脂酸改性剂，所制备的改性纳米碳酸钙活化指数高达 99.9%，并且粒子表面的有机包覆层赋予了粒子一定的耐酸性；Xue Chen 等人采用碳化法在室温下超疏水碳酸钙，其中硬脂酸和聚乙二醇的相互作用在粒子超疏水性产生中起了关键作用，用接触角衡量了粉体材料的表面润湿性，接触角高达 116.34°，活化指数达 90% [5]-[10]。本论文通过碳化法制备了一种有机改性的纳米碳酸钙，在制备的同时进行有机改性，并通过一系列的分析测试对所制备的碳酸钙进行分析表征。所制备的纳米碳酸钙可以作为超细碳酸钙应用，但性能优于普通的超细粉体，因其兼备了纳米碳酸钙的特性。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

氧化钙(工业纯，京山楚雄建材有限公司)；二氧化碳气体(工业钢瓶气体)；N₂气(工业钢瓶气体)；蒸馏水；柠檬酸(工业级，吴江市华恒精细化工有限公司)；硬脂酸(工业级，武汉盛浩科技有限公司)；有机分散剂(工业级，江苏省海安室友化工厂)。

2.2. 实验过程

将 25 g 生石灰中加入到 300 mL 100℃ 的去离子水进行消化处理，配置得一定浓度的氢氧化钙浆液，放置一段时间，老化，筛选，除去残渣。将氢氧化钙的浆液移入反应釜中，加入分散剂，搅拌均匀。在适当的搅拌速度和温度下，通入 CO₂ 气体进行碳化，然后加入 2%(相对于碳酸钙的质量)柠檬酸，继续碳

化至 $\text{pH} < 7$ 。将硬脂酸与分散剂配成一定比例的溶液，并将其倒入碳化后的碳酸钙浆液中，继续搅拌 4 h，过滤干燥后得到样品。

2.3. 测试与表征

使用 JEM-2100F STEM/EDS 型场发射高分辨率扫描电子显微镜对试样的微区形貌和元素进行定性分析；采用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪对粒度的体积分布进行分析；采用 Axios advanced 型 X 射线荧光光谱仪对试样组成进行定性和定量分析；傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析，采用 Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪，检测分析有机改性碳酸钙的红外光谱；使用 STA449c/3/G 同步热分析仪，在空气气氛中，气流速率为 15 ml/min，分析试样的组分，有机添加剂含量及分解温度。

3. 结果与分析

3.1. 微观形貌与粒度分析

图 1 为有机改性碳酸钙的场发射扫描分析图，左图为放大倍数 5000 倍的扫描图，从图可以看出，经过碳化法制得的有机改性碳酸钙呈球状，颗粒最小尺寸从有十几个纳米到几十个纳米不等，但是颗粒间存在一定的聚集状态，称为软团聚。右图为放大倍数 10,000 倍的图形，可以看出，球形碳酸钙表面有一层白色的半透明包覆层，该包覆层即为有机包覆层。虽然很多粒子重叠在一起，还是可以看出粒子之间存在明显的边界，这是由于粒子表面的有机包覆物的存在，降低了粒子的极性，粒子之间相互排斥。同时有机分子链的存在使空间位阻效应增加，因而分散性得到提高。所制备的纳米碳酸钙表面的有机包覆层，可以促进碳酸钙与聚合物基体的界面相容性。

采用 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪对所制备的碳酸钙进行分析，图 2 为粒度分析的结果。从图中可以看出，所制备的碳酸钙粒径分布较窄，其中 $D(90)$ 为 7.336 μm ，这表明样品中 90% 的粒子的粒径

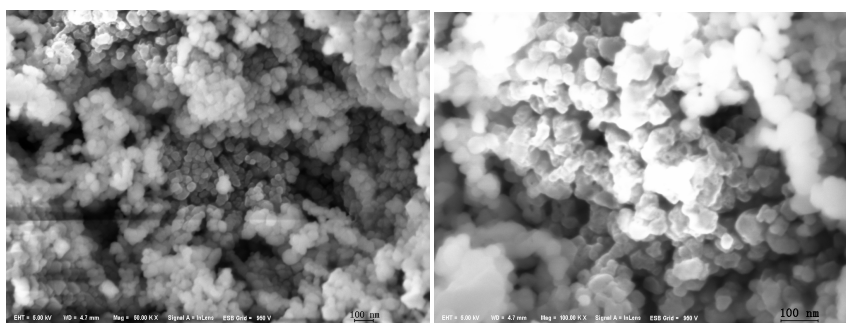


Figure 1. FESEM images of organically modified calcium carbonate
图 1. 有机改性 CaCO_3 的 FESEM 图

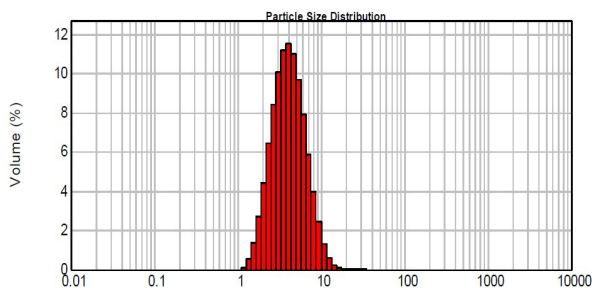


Figure 2. Particle size analysis of CaCO_3 samples
图 2. CaCO_3 样品的粒径分析

小于 $7.336\ \mu\text{m}$ ；中位粒径 $D(50)$ 为 $4.022\ \mu\text{m}$ ； $D(10)$ 为 $2.233\ \mu\text{m}$ ，这表明样品中有 10% 的粒子的粒径小于 $2.233\ \mu\text{m}$ 。由图分析知，所制备的有机改性碳酸钙粒径分布均匀，平均粒度为 $4.022\ \mu\text{m}$ 。该结果证明了场发射扫描电镜分析结果，所制备的纳米碳酸钙存在一定的软团聚，这主要是由颗粒间的范德华力和库仑力引起的，通过一些简单的化学作用，或者施加机械力的作用就能使其消除。

3.2. X 射线荧光光谱分析

通过 JY/T 016-1996 波长色散型 X 射线荧光光谱仪对制备的碳酸钙进行元素组成分析。首先对样品进行干燥处理，除去小分子水的影响。采用煅烧法，对残留物的组分进行分析。表 1 为各成分的名称和含量。由表格可以看出，所制备的碳酸钙含有微量的杂质，这可能是所购买的氧化钙中含有的。碳酸钙表面的有机物包覆层在燃烧时以气体的形式挥发掉，根据质量守恒原理，计算碳酸钙煅烧过程中产生的二氧化碳约为 40.81%，那么有机物及小分子煅烧产生气体约为 6.0%。

3.3. 红外光谱分析

将所制备的样品洗涤，抽滤，烘干后进行红外光谱分析，并与在不含有机介质体系中制备的碳酸钙进行对比。洗涤的目的是除去样品表面游离态的有机改性剂。图 3 分别为在有机体系和不含有机介质的

Table 1. X-ray fluorescence spectral analysis of organically modified calcium carbonate

表 1. 有机改性碳酸钙的 X 射线荧光光谱分析

| 成分 | 含量 |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 0.38 |
| Al ₂ O ₃ | 0.10 |
| CaO | 51.94 |
| MgO | 0.65 |
| SO ₃ | 0.14 |

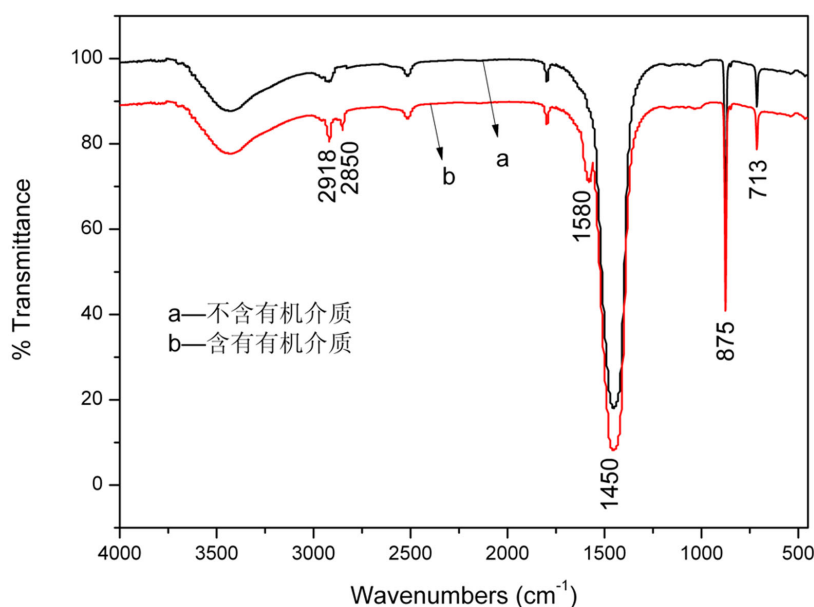


Figure 3. FTIR spectra of CaCO₃ samples

图 3. CaCO₃ 的红外光谱图

体系中分别所制备的碳酸钙的红外光谱图。 1450 cm^{-1} , 875 cm^{-1} 和 713 cm^{-1} 等处是碳酸钙的特征吸收峰。其中 $1420\text{ cm}^{-1}\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ 键的不对称伸缩振动。 875 cm^{-1} 和 713 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ 键的弯曲振动引起的。从图中可以看出, 在有机介质中制备的碳酸钙在 2918 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了一定强度的吸收峰, 分别是由 CH_2 和 CH_3 的伸缩振动引起的, 这表明碳酸钙的表面存在有机物。此外, 在 1580 cm^{-1} 出现了 $-\text{COOCa}$ 的吸收峰, 表明有机物吸附在碳酸钙的表面, 并且以离子键键合的形式存在。

3.4. X 射线光电子能谱分析

通过 X 射线能谱仪对所制备的碳酸钙粒子的表面进行元素分析, 由图 4 可知, 该有机改性的碳酸钙主要含有氧、钙、碳元素, 含有微量的镁、硅杂质。其中碳元素的元素含量为 1.22%, 结合红外分析的结果中, 所制备有机碳酸钙的表面含有离子键和的有机物的分析, 表明制备的碳酸钙表面存在有机物。占大部分含量的氧元素一部分来源于碳酸钙, 一部分来自于表面有机物, 还有一部分可能来自于表面吸附的水(表 2)。

3.5. TG-DSC 分析

下图为实验所制备疏水型碳酸钙的 TG 和 DSC 分析曲线, 由图 5 可以看出, 有机改性的碳酸钙的热分解分为三个过程, 首先在 200°C 前有轻微的失重, 约为 1.2%, 这主要是由于吸附在表面的小分子和溶剂的挥发所引起的; 其次, 在 $240^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 之间的热失重是由有机物的热分解所致的, 失重约 4.8%, 同荧光分析结果相吻合, 失重约为 6.0%。由 DSC 曲线可知, 该过程是放热反应; 最后, 从 600°C 开始, 为碳酸钙的本身的热分解, DSC 曲线表明该过程为吸热反应。热分析结果进一步验证了所制备的碳酸钙表面含有有机物。

4. 结论

本论文采用碳化法并结合有机包覆制备了有机改性的纳米碳酸钙, 并对所制备的碳酸钙的性能进行了分析研究。

(1) 微观形貌与粒度分析表明, 所制备纳米碳酸钙形态稳定, 粒度分布均匀, 平均粒径为 60 nm , 表面有一层有机包覆层, 有利于其在树脂基体中的分散。

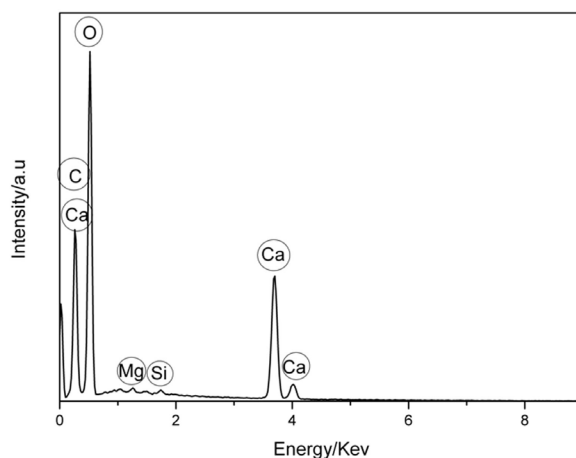


Figure 4. The energy spectrum of organically modified calcium carbonate

图 4. 有机改性 CaCO_3 的能谱分析图

Table 2. The surface element content of organically modified calcium carbonate
表 2. 有机改性 CaCO_3 表面元素含量

| Element | Wt% | At% |
|---------|------------|-------|
| C K | 0.73 | 1.22 |
| O K | 63.56 | 80.53 |
| Mg K | 0.35 | 0.29 |
| Si K | 0.33 | 0.23 |
| Ca K | 35.03 | 17.72 |
| Matrix | Correction | ZAF |

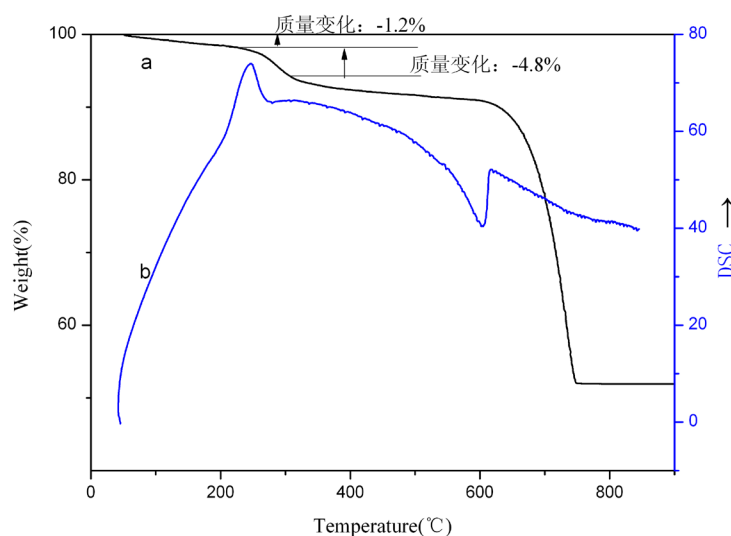


Figure 5. TG and DSC analysis of organically modified calcium carbonate
图 5. 有机改性碳酸钙的 TG 和 DSC 分析

(2) 能谱分析中碳元素的存在, 表明碳酸钙表面存在有机物; 荧光光谱分析表明所制备的碳酸钙中含有微量的杂质, 小分子及有机物的失重约为 6.0%。

(3) 红外分析和热分析结果进一步证明了表明有机物的存在, 且红外分析表明, 有机物与碳酸钙之间存在离子键的键合, 热分析结果表明, 表面有机物的含量约为 4.8%。

该制备工艺具有成本低、产率高、工艺简单的特点, 可推广至工业化生产。所制备的有机改性纳米碳酸钙以一定的聚集态的形式存在, 可作为超细粉体使用, 但性能比普通超细粉优异。因其表面存在有机物, 易于在有机基体中均匀分散, 作为填料在塑料、橡胶、涂料中能够起到有效的增韧补强作用。

致 谢

感谢校测试中心的赵素玲老师在场发射电镜测试与能谱测试分析中提供的帮助和指导, 以及测试中心其他老师的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Zhang, H., Zeng, X., Gao, Y., et al. (2011) A facile method to prepare superhydrophobic coatings by calcium carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 3089-3094.

- [2] Hu, Z., Zen, X., Gong, J., et al. (2009) Water resistance improvement of paper by superhydrophobic modification with microsized CaCO_3 and fatty acid coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **351**, 65-70.
- [3] 陈士昆, 周铭, 潘路 (2012) 纳米碳酸钙复合树脂的制备及性能研究. *涂料工业*, **42**, 66-68.
- [4] Arbatan, T., Fang, X. and Shen, W. (2011) Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups. *Chemical Engineering Journal*, **166**, 787-791.
- [5] 关爽, 安冬敏, 郑云辉 (2011) 二次碳化法制备疏水链状纳米碳酸钙. *高等学校化学学报*, **32**, 2478-2482.
- [6] 陈大勇, 杨小红, 汪泉 (2007) 纳米碳酸钙的制备技术与表面改性方法. *化学工业与工程技术*, **28**, 42-46.
- [7] 张晓艳 (2012) 纳米碳酸钙粒子改性环氧树脂胶黏剂性能研究. *航天制造技术*, **6**, 43-46.
- [8] 丁士育, 金鑫, 陈欣 (2005) 改性纳米碳酸钙粉体的制备及其耐酸性. *硅酸盐学报*, **33**, 350-353.
- [9] Chen, X., Zhu, Y., Guo, Y., et al. (2010) Carbonization synthesis of hydrophobic CaCO_3 at room temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **353**, 97-103.
- [10] 张勇, 杨洁, 王晓钧 (2006) 吸附在超细重质碳酸钙表面的分散剂定性研究. *武汉理工大学学报*, **28**, 28-30.