

偶联剂在纳米 CaCO_3 表面改性中的作用

汤志松 刘润静 郭 奋* 陈建峰 杨 庆

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 提出并验证了活化-取向-平衡吸附假设, 对偶联剂改性过程机理作出了新的解释。通过测定沉降速度、吸油量、活化率、比表面积, 比较了几种偶联剂对纳米 CaCO_3 的改性效果, 并考察了改性产品在有机溶剂中的润湿性。结果表明: 经过改性的碳酸钙粒子能够很好地分散在有机溶剂中, 甚至不发生沉降; 润湿性有明显提高; 只需 2% (质量分数) 改性剂 B 改性, 产品就可以达到 100% 的活化率; 比表面积由 $21.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 上升到 $31.76 \text{ m}^2/\text{g}$, 表面性能有较大提高。

关键词: 纳米碳酸钙; 湿法改性; 机理

中图分类号: TQ327.8

引 言

纳米 CaCO_3 是应用广泛的无机填料^[1]。实际应用中, 为降低表面能^[2-3]、防止团聚, 需要使用表面活性剂进行表面处理^[4]。纳米粒子表面官能团吸附了改性剂后, 不仅减少了粒子之间的范德华力, 而且由于改性剂的存在而产生一种新的斥力——空间位阻斥力, 因而吸附了改性剂的纳米粒子不易发生团聚^[5]。

钱知勉等^[6]认为, 偶联剂在无机物的表面发生吸附, 或者在某些功能键的作用下发生作用, 使得偶联剂能够在无机填料表面形成包覆层。郑水林^[7]认为, 改性剂主要是和无机填料表面 Ca^{2+} 、羟基等活性基团发生化学吸附或物理吸附, 包覆于填料表面的。郑水林^[7]并提出改性剂在填料表面可能存在的结构。

这两种观点虽然解释了偶联剂改变无机物表面性能的原因, 但是两者都只是说明了改性剂在包覆前后的状态变化, 没有涉及包覆过程可能的反应路线。应当深入研究改性过程中反应的具体路线, 以便找到相应的方法, 促进包覆过程的进行, 从而有利于指导工业生产。本文提出了活化-取向-平衡吸附假设, 希望完善对改性机理的解释。此外, 比较了几

种常见的改性剂, 从实验结果看, 钛酸酯偶联剂 B 综合效果较好。

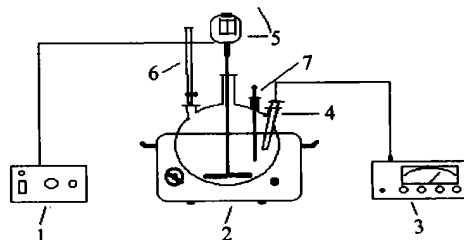
1 实验部分

1.1 原料试剂

碳酸钙采用教育部北京化工大学超重力工程研究中心研制的纳米碳酸钙, 一次粒径 $30 \sim 40 \text{ nm}$ 。硬脂酸、钛酸酯偶联剂 A, B, C, D, E, 市售。铝酸酯偶联剂 F, 市售。邻苯二甲酸二异辛酯, 北京化学试剂公司。液体石蜡, 北京试剂厂。

1.2 实验方法

实验使用的装置如图 1 所示。取一定浓度的碳酸钙悬浮液倒入烧瓶中, 打开电热套并启动搅拌机, 达到预定的温度后, 加入改性剂, 保持恒定温度并持续搅拌, 每隔固定时间通过 pH 计读取混合物 pH 值, 反应一定的时间, 停止加热及搅拌, 将改性后的悬浮液抽滤、烘干、过筛并存于密封袋中。



1. 电动搅拌机; 2. 调温型电热套; 3. pH 计;
4. 电极; 5. 电机; 6. 滴定管; 7. 温度计

图 1 改性实验装置图

Fig. 1 Setup for surface modification

收稿日期: 2003-11-20

基金项目: 国家“十五”重大科技攻关计划 (2001BA310A01)

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: tangzhs@sohu.com

1.3 测试分析方法

沉降速度的测定。沉降速度是指改性产品在溶剂中不同时刻颗粒堆积体积的变化速度。沉降速度能够在一定程度上反映颗粒与有机溶剂之间相容性的好坏。实验方法是:称取 5.000 g 改性纳米 CaCO_3 干粉置于有刻度的 50 mL 的具塞量筒内,加入一定量的分散剂(液体石蜡),待 CaCO_3 干粉被液体石蜡完全浸润后,再加入液体石蜡至 50 mL 的刻度,以 120 次/min 的振荡频率充分振荡 3 min,使 CaCO_3 在液体石蜡内分散均匀,然后静置,读取不同时间的固体体积。

活化率的测定。取定量改性碳酸钙加入定量蒸馏水中,充分搅拌,刮出漂浮部分再次烘干、称量,用下式计算改性碳酸钙的活化率

$$A = \frac{m_f}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为试样总质量(g); m_f 为漂浮部分的质量(g)。

吸油量的测定。根据 GB 1712 - 79, 761 - 762, 取定量改性纳米碳酸钙放入表面皿,将邻苯二甲酸二异辛酯按每次 0.2 mL 滴加,每次滴加后,用调刀充分研磨,至粉末能够粘成大团不裂开为止,吸油量以每 100 g 试样所吸油的体积 V_o (mL) 表示,按下式计算

$$V_o = 100 \text{ g} \times \frac{v}{m} \quad (2)$$

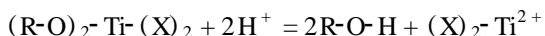
式中, v 为消耗的邻苯二甲酸二异辛酯的体积(mL); m 为试样的质量(g)。

比表面积的测定。按照 BET 法测定。

2 实验结果和讨论

2.1 活化-取向-平衡吸附假设

在纳米 CaCO_3 悬浮液中存在 CaCO_3 , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , H^+ 离子,钛酸酯 $(\text{R}-\text{O})_2-\text{Ti}-$ $(\text{X})_2$ 加入后,发生活化



生成的 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 具有阳离子活性剂性质,容易与悬浮液中游离的 OH^- 发生吸附,同时 CaCO_3 表面本身存在少量羟基,在悬浮液中颗粒表面的 Ca^{2+} 又吸附部分 OH^- ,因此也会有一部分 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 吸附于 CaCO_3 表面。两种吸附并存,而且会达到最终的平衡。吸附于 CaCO_3 表面的 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 形成胶团,有极性的一端朝向 CaCO_3 表面,无极性的一端向外,

在 CaCO_3 表面形成了一层包覆层。 CaCO_3 表面的 OH^- 的吸附平衡受到了影响,已经吸附于 CaCO_3 表面的 OH^- 更难发生解吸,以 CaCO_3 为中心的胶团能够相对稳定地存在。这样,在 CaCO_3 表面上发生的 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 吸附占据了相对的优势,吸附于游离 OH^- 的 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 在解吸后易于在 CaCO_3 表面发生吸附,最终形成完整的包覆层。

图 2 反映了实验中改性剂加入后 pH 值的变化

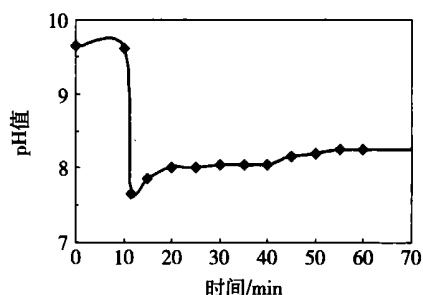


图 2 加入钛酸酯后体系 pH 值随时间变化

情况,在第 10 min 改性剂加入之前,悬浮液 pH 值为 9.6,在改性剂加入之后,pH 值陡降为 7.65,由于改性剂加入量相对于悬浮液只是很小的比例,所以这种 pH 值陡降,只能是悬浮液中的 OH^- 被 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 吸附所致。在 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 的吸附平衡逐渐达到平衡的过程中, $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 逐渐吸附在 CaCO_3 表面上形成胶团,释放出游离的 OH^- 重新回到悬浮液中,使得悬浮液的 pH 值逐渐回升,但是达不到加入偶联剂前的水平(9.60),说明有一部分 OH^- 仍然被 $(\text{X})_2-\text{Ti}^{2+}$ 所吸附。

2.2 改性剂加入对碳酸钙沉降的影响

如图 3 所示,偶联剂的使用能够使亲油性很差的无机填料很好地分散在液体石蜡中,尤其是钛酸酯 B,在实验范围内,改性后的碳酸钙在液体石蜡中没有发生沉降。在有机溶剂中纳米 CaCO_3 由于重量的作用将发生沉淀。粒子在溶剂中所受的力包括下面几种:重量 G 、浮力 f 和电力 F_k ,设粒子的当量直径为 d_p ,密度为 ρ_p ,平衡沉降速度为 V_t ;溶剂的密度为 ρ_f ,黏度为 μ ,重力加速度 g ,则粒子所受各个力的大小分别为

$$G = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho_p g \quad (3)$$

$$f = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho_f g \quad (4)$$

$$F_k = 3 \pi \mu d_p V_t \quad (5)$$

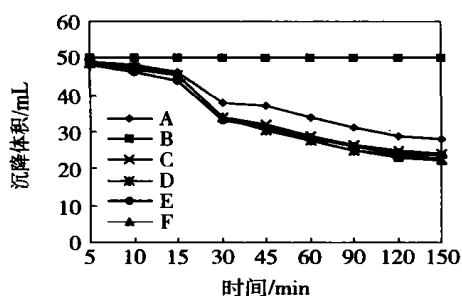


图 3 沉降体积随时间变化

Fig. 3 Dispersion with time after coating

纳米粒子的粒径非常小,因此在溶剂中的沉降速度可认为是匀速运动,则粒子所受合力

$$F = G - f - F_k = \frac{1}{6} d_p^3 g - \frac{1}{6} d_p^3 f g - 3 \mu d_p V_t = 0 \quad (6)$$

则粒子的最终沉积速度

$$V_t = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_f)}{18 \mu} \quad (7)$$

可见,纳米粒子沉降速度的主要影响因素有溶剂、粒子的密度差 $(\rho_p - \rho_f)$ 、溶剂黏度 μ 、以及粒子的当量粒径 d_p 。实验中,溶剂与粒子的密度差 $(\rho_p - \rho_f)$ 、溶剂的黏度 μ 并没有变化,只有 d_p 变小可能导致沉降速度减缓。说明经过改性的纳米 CaCO_3 表面包覆有一层有机物,产生了空间位阻斥力,不易发生团聚,粒径较小,因而沉降速度较慢。

2.3 润湿现象

润湿是不同界面两相分子间相互作用等微观特性的宏观表现,润湿性的好坏可以通过接触角来判定。粉末的接触角通常使用 Washburn 动态法进行测定。根据 Washburn 方程^[8]

$$h^2 = - \frac{r \cos \theta}{2} t \quad (8)$$

将式中的高度 h 替换为体积 V ,则

$$V^2 = - \frac{A^2 r \cos \theta}{2} t \quad (9)$$

式中, V 为溶剂浸湿粉末的体积, cm^3 ; t 为浸湿时间; r 为粉末填充颗粒间平均几何半径, cm ; θ 为液体石蜡黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; A 为玻璃管的截面积, cm^2 ; γ 为溶剂的表面张力, N/m ; θ 为溶剂与粉末的接触角。令斜率 $s = V^2/t$ 则

$$= \arccos \left(\frac{-2s}{A^2 r} \right) \quad (10)$$

, A , r , 可以设定为常数,所以,可以通过斜率 s 比较不同粉末与溶剂之间润湿性的好坏。

由图 4 可以看出,使用钛酸酯 B 改性的碳酸钙在液体石蜡中的 V^2-t 曲线斜率变大,表明改性后纳米 CaCO_3 在液体石蜡中润湿性变好,但是随着改性剂用量的增加,斜率变大趋势减缓,随着改性剂用量的加大,当改性剂质量分数 2 % 时斜率开始下降。

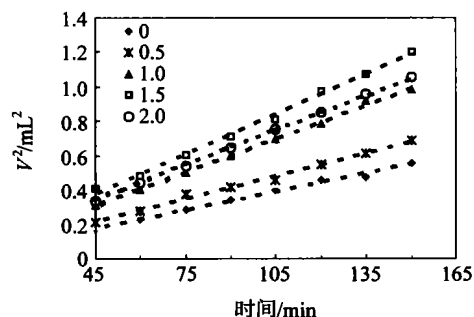


图 4 改性剂用量对润湿性影响

Fig. 4 Influence of the amount of modification agents on V^2 -time curves

2.4 不同改性剂用量对碳酸钙吸油值的影响

如图 5 所示,无论使用何种改性剂,都能够降低碳酸钙的吸油值,钛酸酯和铝酸酯效果明显优于硬脂酸,随着改性剂用量的加大,吸油值逐渐降低。改性剂 B 和 F 在质量分数为 2 % 时吸油值降到未改性吸油值的 1/3 左右,继续增加改性剂用量,吸油值变化量很小。

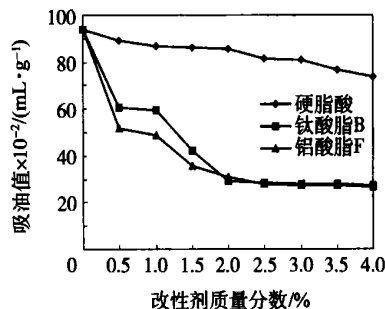


图 5 吸油值随改性剂用量变化

Fig. 5 Influence of the amount of modification agents on oil absorption

2.5 改性剂用量对活化率的影响

图 6 反映了改性剂用量对改性产品活化率的影响。未经改性的碳酸钙表面是极性的,在水中容易润湿,由于密度大于水,发生沉淀。经过改性的碳酸钙,表面被非极性的有机物包覆,与水接触不发生润湿,在表面张力作用下,能够漂浮在水面上。包覆不完全,经过一段时间后会也会发生沉淀。因此,活化率能够在一定程度上反映包覆的效果。

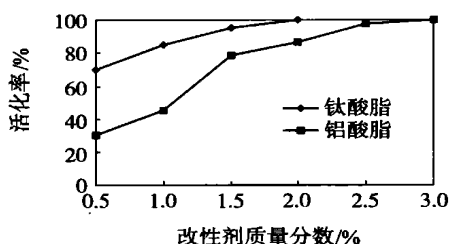


图 6 活化率与改性剂质量分数的关系

Fig. 6 Influence of the amount of modification agents on activity

2.6 改性剂对纳米碳酸钙比表面积的影响

未经改性的碳酸钙,由于颗粒较小,有很高的表面能,极易发生团聚。改性剂的应用能够阻止团聚的发生。实验结果表明,用 4 % 钛酸酯 B 改性后的纳米 CaCO_3 比表面积能够达到 $31.76 \text{ m}^2/\text{g}$,用 4 % 铝酸酯 F 改性后的纳米 CaCO_3 比表面积能够达到 $29.56 \text{ m}^2/\text{g}$,而没有改性的纳米 CaCO_3 比表面积只有 $21.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这是因为,改性后的纳米 CaCO_3 表面包覆有有机层,极性降低,团聚阻力增加,因而具有更大的比表面积。

3 结论

(1) 偶联剂在分散到 CaCO_3 悬浊液中后,与游离的 OH^- 发生吸附,同时按照特定的方向吸附在 CaCO_3 表面,最终两个吸附过程达到平衡。由于在 CaCO_3 表面的吸附形成胶团,解吸阻力较大,因此在 CaCO_3 表面的吸附占有相对的优势。

(2) 偶联剂的使用能够很好的改善 CaCO_3 的表

面性质,增强 CaCO_3 与有机介质的相容性。在液体石蜡中,钛酸酯 B 改性产品能够做到不发生沉降。在降低 CaCO_3 吸油值方面,改性剂质量分数为 2 % 时可以使吸油值下降为未改性样品吸油值的 1/3 左右。

(3) 钛酸酯 B 只需要 2 % 的用量,改性产品就能达到 100 % 活化率,铝酸酯 F 的改性产品达到 100 % 活化率则需用改性剂用量为 3 %。改性剂改变了碳酸钙的极性,使得在液体石蜡中更容易分散。改性后的 CaCO_3 具有更高的比表面积。说明使用改性剂能够防止纳米 CaCO_3 的团聚。

参 考 文 献

- [1] 杜振霞,贾志谦,饶国瑛,等. 纳米碳酸钙表面改性及在涂料中的应用研究[J]. 北京化工大学学报,1999,26(2):83-85
- [2] 吴绍吟,练恩生. 纳米碳酸钙的特点与应用[J]. 橡胶工业,1999,46(3):146-151
- [3] 张立德,牟季美. 纳米材料学[J]. 沈阳:辽宁科学出版社,1994
- [4] 李晓昆,向 兰,向 英,等. 纳米碳酸钙湿式复合改性工艺探索[J]. 材料科学与工程,2002,20(79):367-370
- [5] 肖 波,陈兴明,朱世富,等. 无机纳米粒子填充改性聚合物的研究进展[J]. 四川师范大学学报,2002,22(3):316-319
- [6] 钱知勉,朱昌辉. 塑料偶联剂的机理与实效[J]. 塑料科技,1983(4):10-25
- [7] 郑水林. 重质碳酸钙/硅灰石复合填料表面改性研究[J]. 中国粉体技术,1999,5(5):24-27

The function of coupling agents used for modification of nano- CaCO_3

Tang Zhi-song Liu Run-jing Guo Fen Chen Jian-feng Yang Qing

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, a new provable mechanism was put forward and the surface modification of nano- CaCO_3 particles was made via a wet route. After being treated with stearate, titanate coupling agent and aluminum coupling agent, the nano- CaCO_3 particles showed a comparatively low value of oil adsorption and a high activity. The modification improved the dispersion of nano- CaCO_3 particles in organic solvent obviously.

Key words: nano-calcium carbonate; wet modification; function

(责任编辑 云志学)