

Preparation and Surface Modification Method of Nano Calcium Carbonate

Di Xu

Wuhan Jiangnan Chemical Design Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430223, China

Abstract

Nano calcium carbonate is a new type of ultrafine functional material developed in the 1980s, compared with ordinary calcium carbonate products, it has the characteristics of fine particles, large specific surface area, high surface activation rate, and higher whiteness. In the application field, it can play a role of strengthening and toughening, thereby improving the usability and appearance of the product, it has a wide range of uses in the fields of coatings, plastics, rubber, adhesives, papermaking, inks, paints, cosmetics, medicine and food.

Keywords

nano calcium carbonate; preparation; surface modification

纳米碳酸钙的制备及表面改性方法

徐頔

武汉江汉化工设计有限公司, 中国·湖北 武汉 430223

摘要

纳米碳酸钙是20世纪80年代发展起来的一种新型超细功能性材料,与普通碳酸钙产品相比具有粒子细、比表面积大、表面活化率高、白度较高等特点。在众多应用领域中可起到增强、增韧作用,从而改善产品的使用性和外观性,在涂料、塑料、橡胶、胶粘剂、造纸、油墨、油漆、化妆品以及医药和食品等领域具有广泛的用途。

关键词

纳米碳酸钙; 制备; 表面改性

1 引言

碳酸钙是一种自然界中最常见且储量巨大的矿物质,由于其无毒,生产成本低,原料来源广,被作为无机填料广泛应用于塑料、涂料、纸张等领域^[1]。根据生产方式不同,碳酸钙主要分为两大类:以石灰石、方解石、大理石等为原材料经过机械粉碎等方式制备的碳酸钙产品称为重质碳酸钙(GCC);以石灰石等原材料经煅烧、消化、碳化、压滤、干燥分级制取的产品称轻质碳酸钙(PCC)。轻质碳酸钙与重质碳酸钙形貌规整,粒径分布均匀且粒径较小,粒径在1nm~100nm之间的轻质碳酸钙称为纳米碳酸钙。因其粒子超细化,本身晶体和表面电子结构改变,且具备普通碳酸钙没有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道

效应,使其在力学、光学、电学等方面表现出与普通碳酸钙不同或反常的物化性质,是一种新型功能性无机材料。

2 纳米碳酸钙的制备工艺

根据合成机理的差异,纳米碳酸钙的合成方法主要有三种反应体系,分别为 $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}$ 反应体系、 $\text{Ca}^{2+}-\text{R}-\text{CO}_3^{2-}$ 反应体系和 $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 反应体系^[2]。

$\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 反应体系即碳化法,是主要的工业生产方法,该法以石灰石为钙源,经煅烧、消化、熟化、过筛等工序制备氢氧化钙悬浊液,然后以 CO_2 作为 CO_3^{2-} 来源,加入适当的晶型控制剂,经碳化、陈化、活化、过滤、干燥、粉碎等工序制备纳米碳酸钙。碳化法分为间歇鼓泡、连续喷雾和超重力碳化法等工艺。间歇鼓泡碳化法是将氢氧化钙悬浊液降温到25℃以下,输送到碳化塔,通过中和塔底密气,鼓泡进行碳化反应的方法。该法可以通过控制反应温度、气

【作者简介】徐頔(1985-),男,研究生学历,中国湖北武汉人,工程师,从事工程设计研究。

液比等操作条件, 间歇制备纳米碳酸钙。此法成本低, 但气液接触, 生产效率低, 晶型不易控制^[1]。连续喷雾碳化法为石灰乳经过安装在碳化塔顶部的压力喷嘴雾化成细小的液滴均匀的喷下, 二氧化碳气体则从碳化塔底部向上喷出, 两者接触进行碳化反应, 此方法一般会采用几段式工艺, 制得的产品晶型稳定, 产量高, 但存在设备投资大, 能耗大及喷嘴易堵塞等缺点^[4]。超重力碳化法是利用离心力使气-液两相在比地球重力场大数百倍的超重力场条件下在多孔介质中产生流动接触的碳化方法。此法制得的纳米碳酸钙粒子粒径小, 粒径分布窄, 比表面积大, 产品性能优异且稳定性好。但由于其技术复杂, 设备投资很大, 生产成本非常高。

$\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}$ 反应体系即复分解法, 该法时在一定工艺条件下将水溶性钙盐与水溶性碳酸盐进行液固相反应, 通过控制反应物的浓度、反应温度等可以控制沉淀碳酸钙的粒径。复分解法包括氯化钙-碳酸铵法, 氯化钙-苏打法。但该法制得的纳米 CaCO_3 上吸附有大量的 Cl^- , 需要用大量的洗涤水、经过较长时间将其除去, 因此在实际生产中很少采用^[5]。

$\text{Ca}^{2+}-\text{R}-\text{CO}_3^{2-}$ 反应体系是通过有机介质 R 来调节 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的传质, 从而达到控制晶体成核生长的目的。根据有机介质 R 种类的不同可将 $\text{Ca}^{2+}-\text{R}-\text{CO}_3^{2-}$ 反应系统分为乳液法和溶胶-凝胶法两类。乳液法采用的有机介质一般为液体油, 而溶胶-凝胶法采用的是有机凝胶。

3 纳米碳酸钙的表面改性

3.1 纳米碳酸钙表面改性的目的

纳米碳酸钙直接应用于有介质中, 存在着两个缺陷^[6] 一是粒子粒径越小, 表面上的原子数越多, 则表面能越高, 吸附作用越强。根据能量最小原理, 各个粒子间要相互团聚, 无法在聚合物基体中很好地分散; 二是纳米碳酸钙作为一种无机填料, 粒子表面亲水疏油, 与聚合物界面结合力较弱, 受外力冲击时, 易造成界面缺陷, 导致材料性能下降。因此, 在使用之前先要对纳米碳酸钙进行表面改性, 才能与高分子材料复合, 消除表面高能势, 调节疏水性, 改善与有机基体之间的结合力, 从而最大限度的提高材料性能。

通过对纳米碳酸钙的表面改性, 从而达到以下几个目的:

(1) 降低粒子间的内聚力, 改善和提高纳米碳酸钙的分散性;

(2) 提高纳米碳酸钙的表面活性;

(3) 改善纳米碳酸钙与其他物质的相容性;

(4) 提高纳米碳酸钙的耐酸性;

(5) 制备特定晶型的纳米碳酸钙用于不同行业, 如立方形碳酸钙添加到油墨和涂料的中有很好的分散性, 而针型或球型碳酸钙用于橡胶塑料中, 起到补强增韧的作用。

3.2 纳米碳酸钙表面改性的方法

纳米碳酸钙的表面改性按工艺可分为干法表面处理和湿法表面处理^[7,8]:

(1) 干法处理是指将纳米碳酸钙粉末放于高速捏合机内, 旋转后投入表面表面处理剂, 进行表面包覆。此法简单易行, 易于连续化、自动化但产品包裹不均匀, 适用于各种偶联剂和有机物表面处理。

(2) 湿法处理是直接表面处理剂加入纳米碳酸钙悬浮液中进行处理, 具有很好的包覆效果, 是通常采用的表面处理方法。干法简单易行, 出料后可直接包装。湿法包裹效果好, 适用于液相制备纳米碳酸钙的过程。

具体的改性方法主要有: 表面活性剂改性; 偶联剂改性; 聚合物改性等。

3.2.1 表面活性剂改性

用表面活性剂改性纳米碳酸钙是工业上碳酸钙表面改性最为成熟的技术。目前用于改性纳米碳酸钙的表面活性剂种类多, 生产能力大, 价格低廉, 主要可分为脂肪酸(盐)类以及磷酸酯类等两大类。脂肪酸(盐)类改性剂属于阴离子表面活性剂, 分子一端长链烷基结构和高分子结构类似, 与高分子基料有较好的相容性; 另一端为羟基等极性基团, 可与碳酸钙表面发生物理或化学吸附^[9]。研究表明, 脂肪酸改性的纳米碳酸钙在乙醇中的分散性得到提高, 改性粒子与聚合物具有较好的分散性和亲和性。磷酸酯类改性碳酸钙主要是通过磷酸酯与碳酸钙表面的 Ca^{2+} 形成磷酸钙, 使改性剂包覆在碳酸钙颗粒表面。

3.2.2 偶联剂改性

偶联剂是两性结构化合物, 按其结构可分为硅酸盐类、钛酸酯类、铝酸脂类等。偶联剂分子的一端为极性基团, 可以和碳酸钙表面的羟基进行化学反应, 形成稳定的化学键; 另一端的非极性基团, 则包覆在碳酸钙颗粒表面, 使其表面亲油化, 降低了表面自由能, 与树脂相混性提高, 且赋予复

合材料较好的物理、机械性能^[10]。目前用于纳米碳酸钙改性的偶联剂主要有钛酸酯偶联剂和铝酸脂偶联剂。

3.2.3 聚合物改性

聚合物可定向地吸附在碳酸盐的表面,使碳酸钙具有电荷特性,并在其表面形成物理和化学吸附层,阻止碳酸钙粒子团聚结块,改善分散性。一般认为,聚合物包膜碳酸钙可分为两类:一类是先把聚合单体吸附在碳酸钙该表面,然后引发其聚合,从而在其表面形成极薄的聚合物膜层;另一类是将聚合物溶解在适当溶剂中再加入碳酸钙,当聚合物逐渐吸附在碳酸钙表面时排除溶剂形成包膜。

4 结论

纳米碳酸钙由于它的优异性能,广泛应用于诸多行业。虽然纳米碳酸钙的制备在不断的精进,产率也在不断提高,但依然存在产品晶型不可控、质量不稳定等诸多问题。因此,必须更深入的开展理论研究,更新设备、改进工艺,使中国功能性、专用性纳米碳酸钙的开发和研制登上一个新台阶。

参考文献

[1] 刁润丽,赵伟普.纳米碳酸钙的应用研究进展[J].化工技术与开

发,2017,46(12):43-46.

- [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(03):11-15.
- [3] 路平,谷正,王宝金,等.纳米碳酸钙表面改性及其应用研究进展[J].安徽化工,2009,35(05):4-7.
- [4] 颜鑫.超细碳酸巧的连续鼓泡碳化新工艺[J].中国粉体技术,2003,9(02):29-31.
- [5] 刁润丽.纳米碳酸钙的制备研究进展[J].现代盐化工,2020(02):19-20.
- [6] 王永周,陈美,曾宗强.纳米碳酸钙表面改性研究进展[J].广东化工,2008,35(10):42-45.
- [7] 曾蕾,贺全国,吴朝辉.纳米碳酸钙的制备、表面改性及应用进展[J].精细化工中间体,2009,39(04):4-7.
- [8] 舒均杰.纳米碳酸钙表面改性及其机理的研究[D].湘潭:湘潭大学,2007.
- [9] 王权广,朱勇,黄炜民.纳米碳酸钙的原位包覆及应用[J].无机盐工业,2012,44(10):31-34.
- [10] 潘鹤林.碳酸钙粉末表面处理的研究进展[J].化工进展,1996,(02):40-42.

《工程技术与管理》征稿函

《工程技术与管理》是由新加坡 Synergy 出版社创办的一本公开发行的工程类的国际华文期刊。本刊存档于新加坡国家图书馆，专业报道热门工程领域的新技术、新工艺、新设备、新成果以及工程行业前瞻性的管理思路和科研动态。

《工程技术与管理》在世界各地工程类专家学者的支持和协助下，被中国知网（CNKI）、谷歌学术（Google scholar）等国际知名数据库收录。

《工程技术与管理》以工程领域的技术人员、管理人员和建设人员为主要读者对象，以建设工程项目技术的创新和实施全过程的优化为宗旨。本刊是一本拥有高水准的国际性同行评审团队的学术期刊出版物，编者鼓励符合本刊收稿范围的，有理论和实践贡献的优质稿件投稿。

征稿范围：

- 工程质量控制
- 工程项目管理
- 交通运输工程
- 建筑健康监测
- 城市桥梁建筑技术
- 建筑施工技术研究
- 工程结构抗震技术
- 房项目管理工程
- 工程结构抗火性能研究
- 土木工程建造与管理
- 市政工程设计与管理

出版格式要求：

- 稿件格式：Microsoft Word
- 出版语言：华文
- 稿件长度：至少 3000 字符以上
- 测量单位：国际单位
- 论文出版格式：Adobe PDF
- 参考文献：温哥华体例

出刊及检索：

- 电子版出刊（公司期刊网页上）
- 纸质版出刊
- 出版社进行期刊存
- 新加坡图书馆存档
- 中国知网（CNKI）、谷歌学术（Google Scholar）等数据库收录
- 文章能够在数据库进行网上检索

作者权益：

- 期刊为 OA 期刊，但作者拥有文章的版权；
- 所发表文章能够被分享、再次使用并免费归档；
- 以开放获取为指导方针，期刊将成为极具影响力的国际期刊；
- 为作者提供即时审稿服务，即在确保文字质量最优的前提下，在最短时间内完成审稿流程。

评审过程：

编辑部和主编根据期刊的收录范围，组织编委团队中同领域的专家评审员对文章进行评审，并选取专业的高质量稿件进行编辑、校对、排版、刊登，提供高效、快捷、专业的出版平台。