

# 表面疏水纳米碳酸钙制备及表征

谢引玉

(中国化工橡胶株洲研究设计院, 湖南 株洲 412003)

**摘要:** 采用3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES)、3-巯丙基三乙氧基硅烷 (MPTES)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 3种硅烷偶联剂, 对纳米碳酸钙进行表面改性, 制备了具有表面疏水性能的纳米碳酸钙。采用红外光谱仪器与接触角测定仪对改性前后的纳米碳酸钙进行了表征与比较, 结果表明: 硅烷偶联剂能成功连接到纳米碳酸钙表面; 3种硅烷改性剂中, KH570改性后的接触角最大, 改性效果最好; 表面疏水改性有助于提高纳米碳酸钙在亲油相和在有机相中的分散性能。

**关键词:** 表面改性; 疏水性; 纳米碳酸钙; 硅烷偶联剂

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2010)02-0021-04

## Surface Hydrophobic Modification and Characterization of Nanoscale Calcium Carbonate

Xie Yinyu

(Zhuzhou Research and Design Institute of Rubber and Plastic, China Chemical Corporation, Zhuzhou Hunan 412003, China)

**Abstract:** Nanoscale calcium carbonate powder is a very important engineering material used for packaging and polymer-based composite additive. The surface hydrophobic modification of nanoscale calcium carbonate is achieved by three silane coupling agents of APTES, MPTES and KH570, respectively. The Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR) is used to confirm the surface chemical coupling variations, and the contact angle instrument to determine its hydrophobicity. After KH570 modification, the sample of nanopowder shows the best hydrophobicity of a contact angle of  $107^\circ$ . The findings are of significance to enhance its dispersity and compatibility in organic media.

**Key words:** surface modification; hydrophobicity; nanoscale-calcium carbonate; silane coupling agent

### 0 引言

纳米碳酸钙是20世纪80年代发展起来的一种新型超细化固体材料, 其常用的制备方法有物理法、化学法和仿生合成法<sup>[1]</sup>。物理法制得的纳米碳酸钙颗粒形状不规则, 粒径分布较宽, 为0.5~10  $\mu\text{m}$ ; 仿生合成法成本低廉、能耗少、无环境污染, 是一种理想的绿色化学方法, 但仿生法费时, 控制条件要求苛刻; 化学法是最为常用的制备方法, 其制备方法已有较多报

道, 如采用控制沉淀法、共聚物模板法、碳化法、液晶模板法、支撑液膜法等<sup>[2-6]</sup>。近年来, 随着纳米碳酸钙制备及表面改性技术的发展, 已开发出各种形状的微细碳酸钙及其改性产品50余种, 广泛应用于塑料、造纸、涂料、油墨等行业<sup>[7-8]</sup>。不同行业对碳酸钙有不同的需求, 如以适量纳米碳酸钙代替常用的普通碳酸钙添加到聚氨酯中, 使得各组分的相容性提高, 制得的产品成本降低, 性能得以改善<sup>[9]</sup>。

然而纳米碳酸钙具较大的比表面积和高表面能,

收稿日期: 2010-03-16

作者简介: 谢引玉(1968-), 男, 湖南双峰人, 中国化工橡胶株洲研究设计院高级工程师, 主要从事胶乳, 橡塑制品与添加剂方面的研究, E-mail: xieyinyu@sina.com

在有机基体中极易发生团聚,且其表面有许多羟基,表面亲水疏油,与非极性或弱极性物质的亲和性较差,从而使得有机基体和无机填料间的相容性较差,纳米材料的优势得不到发挥。鉴于纳米碳酸钙优越的性能及潜在的应用价值,如何对其表面物理化学性能进行调控成为当前材料领域研究的热点。一般而言,纳米材料的表面改性可从相容性,调控材料表界面的理化特性,改善或附加特性3个方面着手<sup>[10-12]</sup>。

显然,通过对纳米碳酸钙粉体改性不但可降低成本,还可改善其原有性能,如提高刚度、拉伸强度、导热性等<sup>[9]</sup>。纳米碳酸钙的改性途径主要采用接枝、偶联反应,改性后的纳米碳酸钙平均粒径变小,分布变窄,有利于促进团聚粒子的分散和细化,降低粒子的表面能,接触角增大,提高其在油性介质中的分散性。改善其与有机基料间的润湿性和结合力,最大限度提高材料性能和填充量。用于碳酸钙表面处理的改性剂主要有无机物、表面活性剂、偶联剂、聚合物等<sup>[11-12]</sup>。

本研究采用3种硅烷偶联剂对纳米碳酸钙进行表面改性,制备了表面疏水性能较好的纳米碳酸钙,并对改性前后的粒子进行了表征与比较,表面硅烷改性分子层具有疏水作用,一方面可改善纳米碳酸钙的分散性,另一方面可显著提高其耐酸性,从而扩大其使用范围<sup>[13]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

工业纳米级  $\text{CaCO}_3$ , 湖南株洲化工集团公司; 无水乙醇, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570), 南京裕德恒精细化工有限公司; 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 和 3-巯丙基三乙氧基硅烷 (MPTES), Sigma 公司, 实验用水为超纯水 (18.25 M $\Omega$ ), 自制。

集热式恒温磁力加热搅拌器, DF-101S, 巩义市予华仪器有限公司; 数控超声波清洗器, KQ-500DB, 昆山市超声仪器有限公司; 台式大容量冷冻离心机, TDL5, YINTAI instrument; 真空干燥箱, 北京市永光明仪器有限公司; 接触角测试仪, OCA20, 德国德菲仪器公司; 傅立叶红外光谱仪 (FT-IR), Nicolet380, 美国热电尼高力仪器公司。

### 1.2 测试与表征

采用 OCA20 接触角测试仪对样品改性前后的接触角进行表征。对所得样品的光学性质采用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 进行分析。

### 1.3 纳米 $\text{CaCO}_3$ 的表面改性

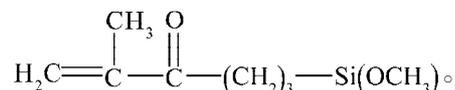
KH570: 取一定量粉体、分散剂无水乙醇, 一同加入 250 mL 三口瓶中进行超声波分散; 然后将三口瓶置

于恒温水浴中, 装上回流冷凝装置; 取一定量配置好的 KH570 改性剂溶液, 缓慢加入三口瓶中, 恒速搅拌一定时间, 反应完成后, 将物料冷却至室温, 抽滤, 滤饼用乙醇洗涤 3~5 次, 70 °C 下真空干燥, 然后粉碎、标记, 置于干燥器中保存待用。

APTES、MPTES: 取一定量的纳米碳酸钙粉体, 加入一定量无水乙醇, 为了更好地分散碳酸钙颗粒, 需将溶液进行超声处理 30 min, 于 30 °C 恒温下磁力搅拌, 然后缓慢滴加事先已经配制好的 APTES (或 MPTES) 0.75 mL, 30 °C 恒温下搅拌 5 h, 待反应结束后用离心机以 4 000 r/min 离心 15 min, 将 APTES (或 MPTES) 修饰的纳米碳酸钙从反应介质中分离, 并用乙醇溶液清洗 5 次, 于真空干燥箱中干燥保存待用。

### 1.4 改性原理

KH570, 化学名称为 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 结构式如下:



由于纳米碳酸钙表面富集了大量的羟基 (—OH), 在进行偶联时, KH570 中的一  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  水解形成硅醇基 (—SiOH), 然后与粉体表面上的羟基 (—OH) 反应, 形成氢键, 脱水并缩合成 —SiO—M 共价键 (M:  $\text{CaCO}_3$  粉体颗粒表面)。同时, 硅烷各分子的硅醇又相互缔合齐聚形成网状结构的膜, 覆盖在粉体表面, 使粉体表面有机化。

同样, 硅烷偶联剂 (APTES 与 MPTES) 与 —OH 间也很容易发生化学偶联反应, 因此可通过 APTES 或 MPTES 分子在  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒表面形成外层氨基功能团或外层巯基功能团。原理如图 1 所示<sup>[9]</sup>。

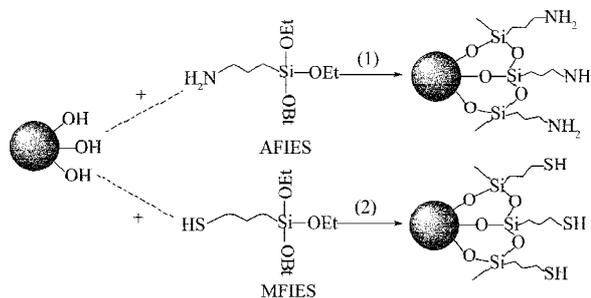


图 1 氨基功能化和巯基功能化  $\text{CaCO}_3$  粒子的制备原理

Fig. 1 Synthetic chemistry for surface functionalized Calcium carbonate Nanoparticles

## 2 结果与讨论

### 2.1 接触角测试

接触角常用来衡量液体对固体的润湿程度, 它是

液体在固体表面形成热力学平衡时所保持的角度。通过液体-固体-气体接合点中水珠曲线的终点和固体表面的接触点测定出来。它是衡量界面张力的标志,也是判定物质疏水性能的重要因素之一。一般而言,若固体是亲液的,则其接触角小于 $90^\circ$ ,而若固体是疏液的,则接触角大于 $90^\circ$ 。图2给出了纳米碳酸钙经不同表面改性剂改性后的接触角测试图。

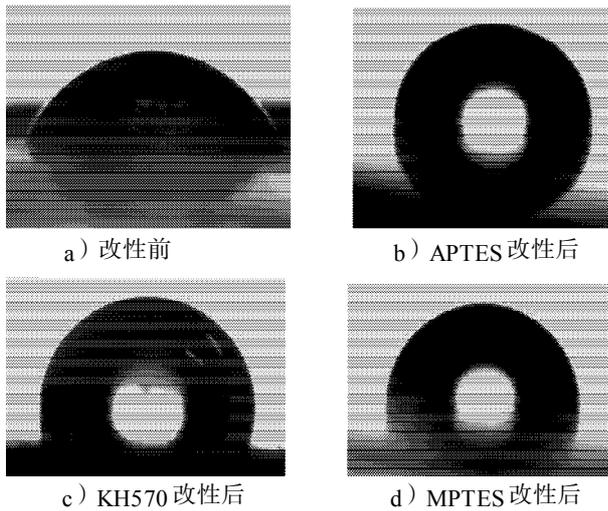


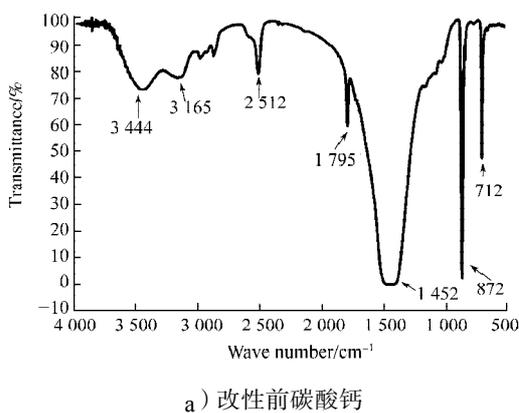
图2 不同表面改性剂下的纳米碳酸钙接触角测试图

Fig. 2 The contact angle of nano-calcium carbonate in different surface modifiers

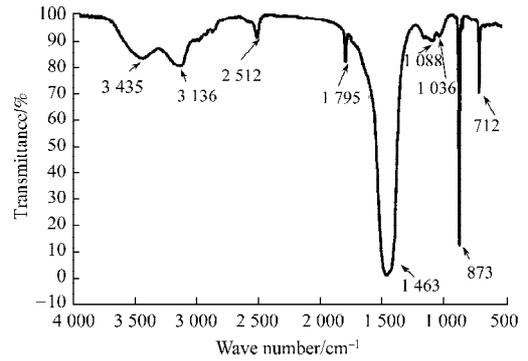
图2中a)图为单纯纳米碳酸钙的接触角测试图,其接触角为 $58.6^\circ$ ,很显然,改性前的纳米碳酸钙具有亲水性。图2中b),c),d)分别为纳米碳酸钙经APTES, KH570, MPTES这3种表面改性剂改性后的接触角测试图,其接触角分别为 $92.4^\circ$ ,  $107^\circ$ 和 $91.5^\circ$ 。对比改性前后的测试图可知,纳米碳酸钙经改性后表面变成疏水性结构,且由KH570改性后的接触角最大,改性效果最好。这为进一步研究碳酸钙改性及其应用提供了良好的理论基础。

### 2.2 红外分析

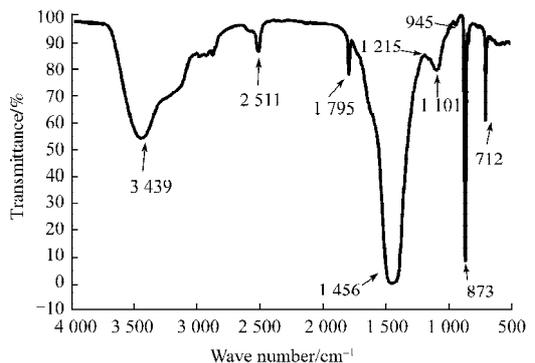
图3为纳米碳酸钙改性前后的FT-IR谱图。



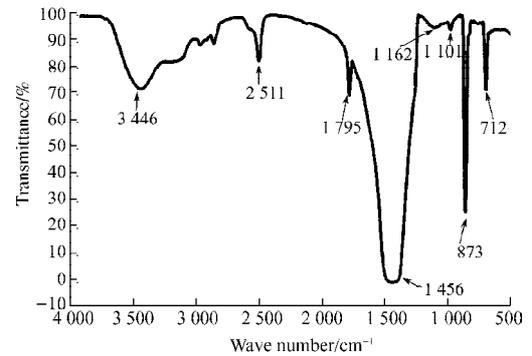
a) 改性前碳酸钙



b) KH570 改性



c) APTES 改性



d) MPTES 改性

图3 纳米碳酸钙与不同改性剂改性前后的红外光谱图

Fig. 3 The FT-IR spectrum of nano-calcium carbonate by different surface modifier

图3中a)图为纳米碳酸钙改性前的红外谱图,可看出,纳米碳酸钙在 $3444, 1452, 872$ 和 $712\text{ cm}^{-1}$ 处存在特征吸收峰, $3444\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰是由于H-O键的对称伸缩振动和不对称伸缩振动所产生的,它可归因于碳酸钙微粒表面的羟基和吸附水的存在。图3中的b)图则为经KH570改性后的纳米碳酸钙红外光谱图,可看出它在 $1036$ 和 $1088\text{ cm}^{-1}$ 处出现Si-O-C的特征吸收峰,这说明KH570与纳米碳酸钙粉体发生了作用,即KH570与碳酸钙表面的吸附羟基发生反应后粉体粒子表面被包覆,与改性前比,它在 $3136\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰加强,出现R-SiO-OH中的羟基吸收峰,

同时 KH570 中  $\text{-OCH}_3$  的特征吸收峰在  $1\ 190\ \text{cm}^{-1}$  附近没有出现, 说明 KH570 水解完全, 但以上 KH570 的特征吸收峰较弱, 可能与 KH570 的用量有关。图 3 中的 c) 和 d) 分别为 APTES 和 MPTES 修饰后纳米碳酸钙的 FT-IR 谱图。图中  $1\ 101\ \text{cm}^{-1}$  处的峰应归为 Si—O 键的伸缩振动,  $1\ 215\ \text{cm}^{-1}$  处的峰归结为 C—N 键的伸缩振动,  $945\ \text{cm}^{-1}$  处的峰归为  $\text{-NH}_2$  的弯曲振动。基本上验证了氨基修饰成功。在 MPTES 修饰的红外谱图中, 出现了 C—SH 键的伸缩振动峰, 只是—SH 的红外峰较弱, 出现在  $2\ 511\ \text{cm}^{-1}$  附近, 与碳酸钙相比, 该位置振动加强,  $3\ 446\ \text{cm}^{-1}$  处—OH 吸收峰变窄,  $1\ 101\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—O—Si 伸缩振动所引起的, 且  $700\sim 800\ \text{cm}^{-1}$  处指纹区的弱峰由 Si—C 的伸缩振动所引起。以上结果表明, 纳米碳酸钙改性成功。

### 3 结语

本文采用 3 种硅烷偶联剂对纳米碳酸钙进行表面改性, 制备了表面疏水性能较好的纳米碳酸钙。红外光谱与接触角测定的表征结果表明, 硅烷偶联剂能成功连接到纳米碳酸钙表面。3 种硅烷改性剂中, KH570 改性后的接触角最大, 改性效果最好。显然, 表面疏水改性有利于纳米碳酸钙提高其在亲油性和在有机相中的分散性, 有益于使用纳米碳酸钙与各种疏水性包装材料、橡胶材料、有机硅材料的复合等, 并增强复合材料的流变性能。

#### 参考文献:

- [1] 马进, 邓先和, 潘朝群. 纳米碳酸钙的表面改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2006, 53(6): 377-381.  
Ma Jin, Deng Xianhe, Pan Chaoqun. Progress in Surface Modification of Nanometer Calcium Carbonate[J]. Rubber Industry, 2006, 53(6): 377-381.
- [2] Yan Guowei, Wang Lina, Huang Jianhua. The Crystallization Behavior of Calcium Carbonate in Ethanol/Water Solution Containing Mixed Nonionic/Anionic Surfactants[J]. Powder Technology, 2009, 192: 58-64.
- [3] Gunawan Hadiko, Yong Sheng Han, Masayoshi Fuji, et al. Synthesis of Hollow Calcium Carbonate Particles by the Bubble Templating Method[J]. Materials Letters, 2005, 59(19/20): 2519-2522.
- [4] 马祥梅, 王斌. 碳化法制备纳米碳酸钙的研究[J]. 新型建筑材料, 2007(6): 51-53.  
Ma Xiangmei, Wang Bin. Study on Preparation of Nanometer Calcium Carbonate by Carbonization[J]. New Building Materials, 2007(6): 51-53.
- [5] 王斌, 马祥梅. 复分解法制备纳米碳酸钙的研究[J]. 新技术新工艺, 2007, 4: 64-67.  
Wang Bin, Ma Xianghai. Study on Synthesis of Nano-Calcium Carbonate by Double Decomposition Method[J]. New Technology & New Process, 2007, 4: 64-67.
- [6] 吉欣, 郭新勇, 武国宝, 等. 乳液膜法制备超细碳酸钙[J]. 化学研究, 2002, 13(3): 44-46.  
Ji Xin, Guo Xinyong, Wu Guobao, et al. Preparation of Ultra-Fine Calcium Carbonate by Liquid Membrane[J]. Chemical Researches, 2002, 13(3): 44-46.
- [7] 李亮, 朱英杰, 曹少文, 等. 碳酸钙纳米结构多孔空心微球的制备及其药物缓释性能研究[J]. 无机材料学报, 2009, 24(1): 166-170.  
Li Liang, Zhu Yingjie, Cao Shaowen, et al. Preparation and Drug Release Properties of Nanostructured  $\text{CaCO}_3$  Porous Hollow Microspheres[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(1): 166-170.
- [8] 刘德胜, 张建勋, 林向阳, 等. 纳米活性碳酸钙在轮胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2007, 4(27): 222-226.  
Liu Desheng, Zhang Jianxun, Lin Xiangyang, et al. Application of Active Nano-Calcium Carbonate in Tire[J]. Tire Industry, 2007, 4(27): 222-226.
- [9] 杜奎义, 曹天志, 李文化, 等. 纳米材料在聚氨酯防水涂料中的应用研究[J]. 中国建筑防水, 2003, 5: 8-9.  
Du Kuiyi, Cao Tianzhi, Li Wenhua, et al. Application of Nanomaterial in Polyurethane[J]. China Building Waterproofing, 2003, 5: 8-9.
- [10] 雷克林, 赵艳萍. 纳米碳酸钙的表面改性研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(11): 1261-1263.  
Lei Kelin, Zhao Yanping. Surface Modification of Nanometer Particle of Calcium Carbonate[J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(11): 1261-1263.
- [11] 盖国胜, 杨玉芬, 郝向阳, 等. 无机矿物填料表面纳米化修饰及性能表征[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1189-1194.  
Gai Guosheng, Yang Yufen, Hao Xiangyang, et al. Nanosized Particles Coating of Inorganic Mineral Filler Surface & Characterization[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(5): 189-194.
- [12] 王庆军, 陈庆民. 超疏水表面制备技术及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 1-5.  
Wang Qingjun, Chen Qingmin. Recent Research Advances in Manufacturing Super Hydrophobic Membrane and Applications[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2005, 21(2): 1-5.
- [13] 杨小红, 陈幸达, 刘金库, 等. 简易合成高活性碳酸钙/纳米银复合球[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(3): 532-535.  
Yang Xiaohong, Chen Xingda, Liu Jinku, et al. Facile Preparation of High Action Calcium Carbonate/Silver Nanoparticles Composite Spheres[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(3): 532-535.

(责任编辑: 廖友媛)