

文章编号 :0253-9721(2007)01-0063-05

纳米 CaCO_3 在水中的分散

葛明桥,梁文玉,李永贵

(江南大学 纺织服装学院,江苏 无锡 214122)

摘 要 选择水为分散介质,通过添加分散剂和超声波的作用对纳米 CaCO_3 进行分散。测试分散体系的透光率、zeta 电位和体系中纳米 CaCO_3 粒子的粒径以表征分散效果。通过对六偏磷酸钠(SHMP)、多聚磷酸钠(SPP)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)3种分散剂的分散效果比较,证明 SDBS 能提高纳米 CaCO_3 在水中分散性,是一种较合适的分散剂。探讨了分散剂用量、分散体系 pH 值和超声波作用时间对分散效果的影响。当 SDBS 用量为 0.14%,pH 值为 8.5,超声波作用时间为 5 min 时,纳米 CaCO_3 在水中的分散效果较好。

关键词 纳米碳酸钙;水;分散;稳定;超声波

中图分类号:TQ127.13;TQ630.6 文献标识码:A

Dispersion of nano-sized CaCO_3 in water

GE Mingqiao, LIANG Wenyu, LI Yonggui

(School of Textile and Garment, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Water was chosen as disperse medium and nano-sized CaCO_3 was dispersed through adding dispersants and ultrasonic treatment. The dispersion state was indicated through testing the transmittance and zeta potential of the dispersion and particle size of nano-sized CaCO_3 . By comparing the dispersion states when sodium hexametaphosphate (SHMP), sodium polyphosphate (SPP), sodium dodecylbenzenesulfate (SDBS) were used as dispersants respectively, SDBS was proved to be the best for dispersion of nano-sized CaCO_3 in water. The influence of the amount of dispersant, pH value and the time of ultrasonic treatment on the dispersion state was discussed. The optimum dispersion state might be achieved when the amount of SDBS was 0.14% with pH = 8.5 and ultrasonic treatment for 5 minutes.

Key words nano-sized CaCO_3 ; water; dispersion; stability; ultrasonic

纳米 CaCO_3 作为一种重要的功能材料已在橡胶、塑料等行业得到了较广泛的应用。虽然目前纳米 CaCO_3 在纺织中的应用还比较少,但是由于其低廉的价格、优良的特性,具有很大的应用前景,例如可以作为一种纳米添加剂对纺织浆料浆膜改性^[1]。但是由于纳米粒子具有较大的表面能,极易产生团聚,通常在实际使用时,粒径已为二次粒径,可能超出了纳米尺度。团聚使纳米粒子的优点不能得到充分的发挥,给纳米粒子的应用带来了极大的困难,因此提高纳米粒子的分散性能是实现其应用的前提和基础。很多学者对纳米粒子在水中的分散做了研

究^[2-6],但关于纳米 CaCO_3 在水中分散的研究只有少量报道,文献[7]研究并提出了聚丙烯酸钠(PAANa)是一种有效提高纳米 CaCO_3 在水中分散性的分散剂;文献[8]则选择六偏磷酸钠作为分散剂,以水为分散介质,对纳米 CaCO_3 粒度测试中的分散条件进行了探索。

本文通过超声波作用和添加分散剂的方法,将纳米 CaCO_3 分散在水中。初步选取 SHMP(六偏磷酸钠)、SPP(多聚磷酸钠)和 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)3种分散剂,经过比较,选定 SDBS 为分散剂,并通过测试分散体系的透光率、zeta 电位以及体系中

收稿日期:2006-04-25 修回日期:2006-07-04

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK2005014);江苏省人事厅“六大人才高峰”项目(苏人通[2005]6-6)

作者简介:葛明桥(1957—),男,教授,博士。主要从事新型纤维材料及其后加工技术的研究。E-mail:ge_mq@pub.wx.jsinfo.net。

纳米 CaCO_3 的粒径,初步探讨了分散剂用量、分散体系 pH 值和超声波作用时间对分散效果的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:纳米 CaCO_3 (上海耀华纳米科技有限公司提供,平均粒径 25 nm);去离子水(江南大学);SHMP (化学纯),SPP(化学纯),SDBS(化学纯),NaOH(分析纯),HCl(分析纯),均购自国家集团化学试剂有限公司。

仪器:Quanta-200 型扫描电镜,超声波发生器,721 分光光度计,Nano-ZS90 纳米粒径 zeta 电位分析仪,电子天平和酸度计。

1.2 分散体系的制备

取一定量的分散剂加入去离子水中配制成 100 mL 分散剂溶液,然后加入 0.2 g 纳米 CaCO_3 (如需要,可使用 NaOH 或 HCl 调节体系的 pH 值),最后将体系置入超声波发生器中处理一段时间,即得到所需的分散体系。分散剂用量以所配制溶液中分散剂的质量分数计。

1.3 分散效果的测试

1) 采用 721 型分光光度计测试分散体系的透光率来检测分散体系的稳定性。当一束光射入该分散体系时,如果透光率随时间的增加基本不变,说明分散体系在一定时间内处于稳定状态,则可以认为粒子在分散介质中分散的较好。按照这个理论,使用精密移液管将 1 mL 分散液移至 721 分光光度计专用玻璃比色皿中(所取分散液为同一高度)以测试分散体系在不同时间的透光率,做出透光率与时间的变化曲线,如果该曲线平缓,则认为分散体系较稳定,分散效果较好。

2) 采用 Nano-ZS90 纳米粒径 zeta 电位分析仪测试分散体系中粒子的粒径及分散体系的 zeta 电位。按照静电稳定理论,zeta 电位绝对值越大,双电层越厚,纳米粒子间的静电排斥作用越强烈,体系的分散效果越好^[9]。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的选择

当不加分散剂时,目测发现 CaCO_3 粒子在超声波的作用下可均匀地分布在水中。但当试样从超声

波发生器中取出后,发现烧杯中 CaCO_3 粒子立即变为较大的颗粒,并迅速下沉。这是因为在超声波的作用下,纳米 CaCO_3 粒子的团聚被打破,以很小的粒径分散,此时粒子的比表面积增大,表面能增大,但是当超声波作用结束后,分散体系中自身的作用力,如静电作用、空间位阻作用,无法使纳米 CaCO_3 粒子继续以较小的粒径存在,粒子为了降低表面能重新发生团聚,生成较大的颗粒,发生聚沉现象,因此必须加入 1 种或多种适宜的分散剂提高分散相的分散性。

图 1 为 Quanta-200 型扫描电镜拍摄的分散前纳米 CaCO_3 粒子的电镜照片。可以看出 CaCO_3 粒子团聚严重,大部分粒子处于大于 1 μm 的不规则团聚体中。

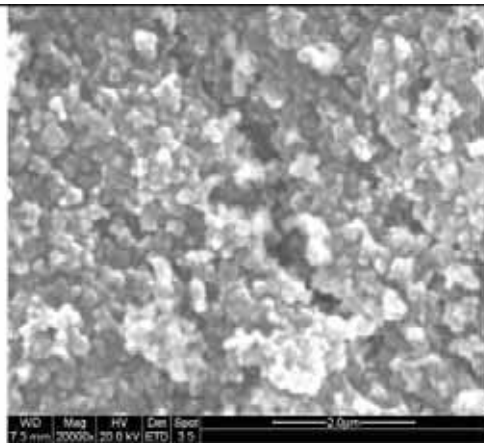


图 1 纳米 CaCO_3 粒子的扫描电镜照片

Fig.1 SEM of nano-sized CaCO_3

图 2 中(a)、(b)、(c)分别表示分散剂为 SHMP、SPP 和 SDBS 时分散体系中纳米 CaCO_3 的平均粒径及粒径分布,分散剂用量为 0.08%,超声波作用时间为 5 min。可以看出,在这 3 种分散剂的作用下,体系中大于 1 μm 的团聚体基本被打破,说明 CaCO_3 粒子比较好地分散在水中。图 2 还显示在其它条件相同的情况下,当 SPP 为分散剂时,分散在水中的 CaCO_3 粒子粒径最大,为 325.1 nm,即分散效果最差;而 SHMP 和 SDBS 为分散剂时,分散在水中的 CaCO_3 粒子粒径分别为 216.6 nm 和 248.8 nm,较为接近,故选择 SHMP 和 SDBS 为分散剂进一步进行分散效果的对比实验。

制备分散剂分别为 SHMP 和 SDBS 的分散体系,超声波作用时间为 5 min,在超声波作用停止后 0 ~ 72 h 测试各分散体系的透光率,结果如图 3 所示。

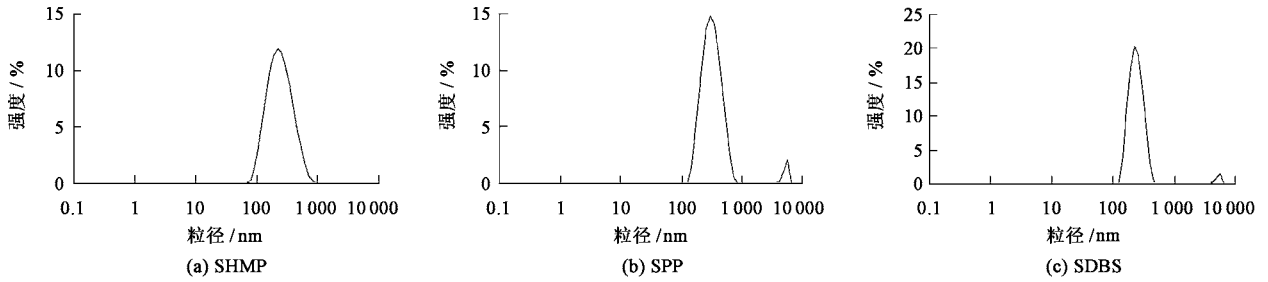


图 2 分散体系中纳米 CaCO₃ 的平均粒径及粒径分布

Fig. 2 Average particle size and distribution of particle size of nano-sized CaCO₃ in dispersions

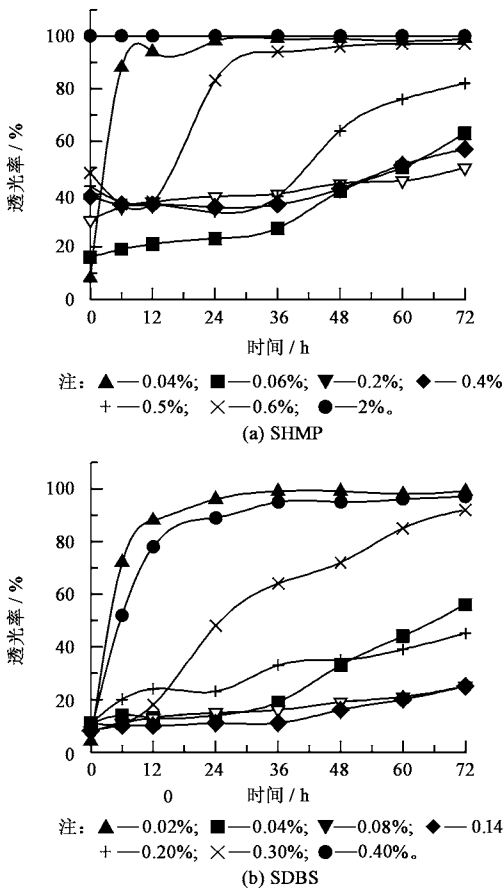


图 3 不同分散剂用量下分散体系的透光率与时间曲线

Fig. 3 Transmittance - time curves of dispersions with different dispersant amount

从图 3(a) 看出:SHMP 用量在 0.06% ~ 0.5% 的范围内时,透光率与时间曲线较为平缓,即在一定时间内,由于 SHMP 的作用,只有很少量的 CaCO₃ 粒子沉淀,表明分散体系较稳定;当 SHMP 用量较小为 0.04% 时,透光率与时间曲线较为陡峭,在 6 h 内分散体系的透光率迅速增大,CaCO₃ 粒子大量沉淀,表明分散效果很差,这是分散剂用量较少的原故;当 SHMP 用量较大为 0.6% 时,透光率与时间曲线也较为陡峭,在 36 h 内分散体系的透光率迅速增大,

CaCO₃ 粒子沉淀到比色皿底部,还有一部分粒子与 SHMP 发生络合反应而溶解^[8];当 SHMP 用量继续增大到 2% 时,体系的透光率始终为 100%,且比色皿底部并未有沉淀,透光率与时间曲线呈水平状,这是由于 CaCO₃ 因络合反应完全溶解。因为 CaCO₃ 在生产过程中表面会有钙离子^[10],虽然 CaCO₃ 难溶,但分散液中仍然会有少部分 CaCO₃ 电离出钙离子,SHMP 与钙离子形成络合物又促进了 CaCO₃ 电离,最终导致 CaCO₃ 完全反应。不过 SHMP 与钙离子形成络合物对 SHMP 的用量有所要求^[2],所以在用量不是很大的情况下,SHMP 只对纳米 CaCO₃ 起分散作用。

从图 3(b) 看出:SDBS 用量在 0.04% ~ 0.20% 的范围内时,透光率与时间曲线较为平缓,即在一定时间内,由于 SDBS 的作用,只有很少量的 CaCO₃ 粒子沉淀,表明分散体系较稳定,当 SDBS 用量较小为 0.02% 0.04% 时,或较大为 0.30% 0.40% 时,透光率与时间曲线均较为陡峭,这是因为 CaCO₃ 粒子在较短的时间内均大量沉淀,即分散效果较差。

虽然 SHMP 和 SDBS 均可作为纳米 CaCO₃ 在水中的分散剂,但由于 SHMP 会与钙离子发生络合反应,对纳米 CaCO₃ 的分散作用较为复杂,故本文认为选择 SDBS 作为纳米 CaCO₃ 在水中的分散剂较为合适。

2.2 SDBS 用量对纳米 CaCO₃ 分散性的影响

图 4 为 SDBS 用量与纳米 CaCO₃ 粒径的关系曲线,超声波作用时间为 5 min。可以看出,SDBS 用量在 0.08% ~ 0.32% 的范围内时,纳米 CaCO₃ 粒子的粒径较小,为 250 nm 左右,分散效果较好。

综合图 3(b) 和图 4 可知,SDBS 用量对纳米 CaCO₃ 在水中的分散影响很大,SDBS 用量过小或过大时,都不能起到提高分散性能的作用。这是因为分散体系在一定条件下是稳定存在还是聚沉,取决

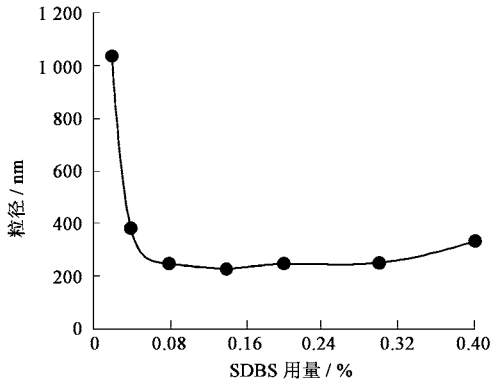


图 4 SDBS 用量对纳米 CaCO₃ 粒径的影响

Fig.4 Influence of the amount of SDBS on particle size of nano-sized CaCO₃

于粒子间相互吸引力和排斥力的竞争,若排斥力大于吸引力则体系稳定,反之则不稳定。粒子间相互吸引本质上是范德华力起作用,粒子间的斥力主要来自于粒子周围双电层的静电力或分散剂在粒子表面吸附形成的弹性膜所产生的空间位阻作用力。若分散剂用量较小,不足以在粒子周围形成双电层或弹性膜,或双电层和弹性膜太薄,势垒较低,粒子易团聚;但分散剂用量过大会引起双电层压缩使势垒降低,过量的自由高分子链容易发生桥连或空穴絮凝,粒子也易团聚^[9]。

2.3 pH 值对纳米 CaCO₃ 分散性的影响

制备 SDBS 用量为 0.14 % 的分散体系,调节体系的 pH 值,超声波作用时间为 5 min,测定不同 pH 值下分散体系的透光率、纳米 CaCO₃ 粒子的粒径和分散体系的 zeta 电位。

图 5 为在不同 pH 值下分散体系的透光率与时间的关系。可以看出,当 7.0 ≤ pH ≤ 11.5 时,各条透光率与时间曲线都比较平缓,表明不同 pH 值下的分散体系都是比较稳定的。

图 6 为纳米 CaCO₃ 粒子的粒径与分散体系 pH 值之间的关系。可以看出,当 7.0 ≤ pH ≤ 11.5 时,分散体系中纳米 CaCO₃ 粒子的粒径变化很小,其粒径也较小,均为 250 nm 左右,说明分散效果都比较好。

图 7 为分散体系的 zeta 电位与 pH 值之间的关系。可以看出,pH 值对体系的 zeta 电位影响很大,当 pH > 8.5 时,zeta 电位的绝对值迅速增大,说明当 pH > 8.5 时体系中粒子间的静电排斥作用随着 pH 值的增大而迅速增大。然而结合图 5、6 可知,分散效果并没有随着 zeta 电位绝对值的增大而变好,这说明静电作用不是影响纳米 CaCO₃ 在水中分散性的

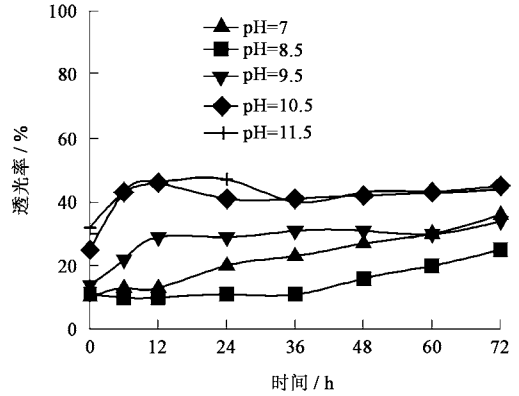


图 5 不同 pH 值下分散体系的透光率与时间曲线

Fig.5 Transmittance - time curves of dispersions with different pH value

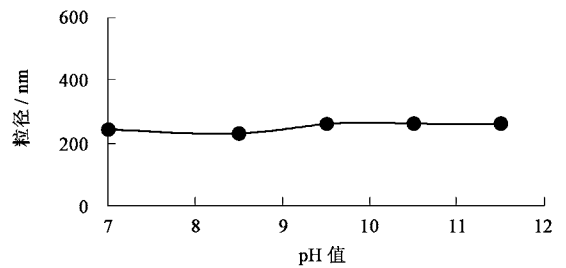


图 6 pH 值对纳米 CaCO₃ 粒径的影响

Fig.6 Influence of pH value on particle size of nano-sized CaCO₃

唯一因素,因为如果静电作用是唯一因素,按照静电稳定理论,zeta 电位绝对值越大,双电层越厚,纳米粒子间的静电排斥作用越强烈,体系的分散效果应该越好^[9],因此 SDBS 可能是通过静电和空间位阻的共同作用实现纳米 CaCO₃ 在水中的分散。当 zeta 电位绝对值增大时,由于 pH 值的改变使空间位阻作用减小,从而使体系的分散效果变化不大,不过具体原因还有待进一步研究。

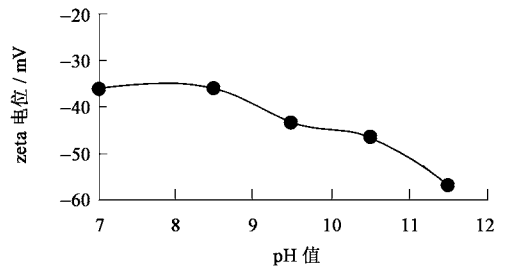


图 7 pH 值对分散体系 zeta 电位的影响

Fig.7 Influence of pH value on zeta potential of dispersions

2.4 超声波时间对纳米 CaCO₃ 粒径的影响

图 8 为分散体系中纳米 CaCO₃ 的粒径与超声波作用时间的关系,分散剂 SDBS 用量为 0.14 %,超声

波作用时间分别为 1、3、5、7、9 min。可以看出, 超声波作用时间对纳米 CaCO_3 的粒径有一定的影响。随着超声波作用时间的增长粒径先减小后增大, 在 5 min 左右时效果较好; 但作用 5 min 后, 粒子粒径变化趋于平缓, 这说明过长地增加超声波作用时间没有必要。超声波可以打破纳米粒子之间的团聚, 使其粒径减小, 但超声波作用时间过长会使分散体系过热。温度上升布朗运动加剧, 增大了纳米粒子碰撞的几率, 使粒子易于团聚。

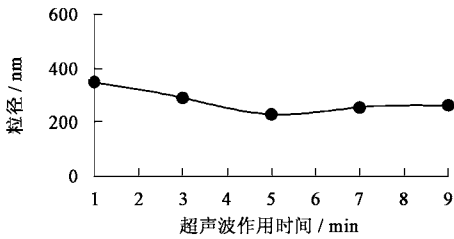


图 8 超声波作用时间对纳米 CaCO_3 粒径的影响

Fig.8 Influence of ultrasonic processing time on particle size of nano-sized CaCO_3

文献[8]指出纳米 CaCO_3 分散的最佳超声波作用时间为 15 min, 与本文所介绍的 5 min 不同。这是因为本文使用的超声波发生器为插入式, 直接与分散体系接触作用, 与超声波清洗器相比作用更剧烈, 因此在较短的时间内即可达到较好的分散效果。这说明影响超声波分散的因素除了与分散体系中各物质的量有关外, 最重要的差别是超声波作用方式的不同, 即超声波的作用方式对分散效果有较大影响。

3 结 论

SDBS 是提高纳米 CaCO_3 在水中分散性能的一种较好的分散剂, 其用量对纳米 CaCO_3 在水中分散性能影响较大。SDBS 作分散剂, $7.0 \leq \text{pH} \leq 11.5$ 时对纳米 CaCO_3 在水中分散性能影响较小; 静电作用不是影响纳米 CaCO_3 在水中分散性的唯一因素, SDBS 可能是通过静电和空间位阻的共同作用实现纳米 CaCO_3 在水中的分散。

超声波作用方式对分散效果有较大的影响, 与

超声波清洗器相比, 插入式超声波发生器对分散体系的作用比较剧烈, 在较短的时间内即可达到较好的分散效果; 超声波作用时间对分散效果也有一定的影响。

当 SDBS 用量为 0.14%, $\text{pH} = 8.5$, 超声波作用时间为 5 min 时, 纳米 CaCO_3 在水中的分散效果较好。

FZXB

参考文献:

- [1] 吴敏, 程秀萍, 葛明桥. 纳米添加剂对纺织浆料浆膜性能的影响[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 70 - 72.
- [2] 毛萱, 吴佩珠, 汤顺清, 等. 六偏磷酸钠对纳米羟基磷灰石水中分散行为的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 726 - 728.
- [3] Bae H S, Lee M K, Kim W W, et al. Dispersion properties of TiO_2 nano powder synthesized by homogeneous precipitation process at low temperatures[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 220: 169 - 177.
- [4] Xie Zhipeng, Ma Jingtao, Xu Qing, et al. Effects of dispersants and soluble counterions on aqueous dispersibility of nano-sized zirconia powder[J]. Ceramics International, 2004, 30: 219 - 224.
- [5] Tang Erjun, Cheng Guoxiang, Ma Xiaolu, et al. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(14): 5227 - 5232.
- [6] 吴敏, 程秀萍, 葛明桥. 纳米 SiO_2 的分散研究[J]. 纺织学报, 2006, 27(4): 80 - 82.
- [7] Chen Jianfeng, He Taobo, Wu Wei, et al. Adsorption of sodium salt of poly(acrylic acid) (PAA_{Na}) on nano-sized CaCO_3 and dispersion of nano-sized CaCO_3 in water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2004, 232: 163 - 168.
- [8] 李翔, 卢忠远, 徐健蓉, 等. 纳米 CaCO_3 粒度测试中分散条件的探索[J]. 现代科学仪器, 2003(2): 21 - 23.
- [9] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 23 - 34, 173.
- [10] Kaj Backfolk, Serge Lagerge, Rosenholm Jan B, et al. Aspects on the interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 248: 5 - 12.