

晶须碳酸钙的合成进展

朱万诚¹ 陈建峰²

(1. 曲阜师范大学化学工程系, 山东 曲阜 273165;

2. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要:晶须碳酸钙的合成技术备受关注,其中绝大多数方法是在常重力场中,通过向反应物系中添加某种晶形控制剂,或预先添加针状碳酸钙晶种,并辅以能够促使碳酸钙晶体沿单一方向生长的磷酸系助剂。与常重力场中各种合成方法相比,超重力反应结晶法无须针状碳酸钙晶种,所合成晶须碳酸钙短轴直径可达到 80~250 nm,同时较佳反应温度降低约 20℃,合成等物质的量的晶须碳酸钙所需反应时间与添加剂用量分别为其他方法的 1/18 和 1/20~3/20。

关键词:碳酸钙;晶须;合成;超重力

中图分类号:TQ028.42;TQ127.13

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0021-02

Progress in synthesis of calcium carbonate whiskers

ZHU Wan-cheng¹, CHEN Jian-feng²

(1. Chemical Engineering Department, Qufu Normal University, Shandong 273165, China; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The synthetic technologies of calcium carbonate whiskers are reviewed, most of which are carried out in the normal gravity environment by adding some kind of morphology-control additive or needle-like crystal seeds of calcium carbonate supplemented with certain phosphate so as to prompt the crystal of calcium carbonate whiskers to grow in a certain direction to the reaction system. In contrast to ones in the normal gravity environment, high-gravity reactive precipitation implemented in high-gravity environment has shown some outstanding advantages, including the whiskers' mean shaft diameter of 80-250 nm, no need of the needle-like crystal seeds and a declination of the optimal reaction temperature by 20℃, synthesizing the same moles of calcium carbonate whiskers the time and the amount of additives required are 1/18 and 1/20~3/20 of that needed by other technologies respectively.

Key words: calcium carbonate; whisker; synthesis; high-gravity

晶须是一种最小长度与最大截面直径(< 0.25 mm)之比大于 10:1 的一维单晶材料^[1],它是单晶形式生长的形状如短纤维,但微观尺寸远比短纤维小的须状微晶体。晶须的晶体结构比较完整,其机械强度近似于原子间价键力的理论强度,远远超过目前大量使用的粒状填料,因而是一种力学性能优异的新型复合材料补强添加剂。晶须碳酸钙(亦称针状碳酸钙,属于文石型)作为一种新型的晶须材料,兼有轻质碳酸钙与晶须材料的双重优点,用于塑料中不仅可以增容而且可以改进塑料的机械与热学性能,使塑料增韧^[2-3],近年来已经引起了国内外众多研究人员的广泛关注。日本在晶须碳酸钙的合成及其产业化方面处于国际领先地位。我国在晶须材料尤其是质高价廉的晶须碳酸钙方面的研究起步较

晚,有关晶须碳酸钙合成方面的报道很少。本文中对晶须碳酸钙的合成技术进行了较为全面的介绍,并结合具体实践阐述了超重力反应结晶法在合成晶须碳酸钙方面的突出表现。

1 国外晶须碳酸钙的合成技术

日本在晶须碳酸钙的相关合成研究方面较早,也相当活跃^[2-7],目前报道合成晶须碳酸钙的技术主要有以下两大类。

1.1 均相沉淀法

利用 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水溶液加热制备^[2]。将纯度为 97.5% 的石灰石粉末分散于一定温度的水中,通入 CO_2 气体制成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水溶液,然后控制其加热温度、升温速率、搅拌速率等参数,可合成出长

收稿日期:2004-10-08;修回日期:2004-05-12

基金项目:国家自然科学基金(20236020)、北京市新星计划(9558103500)及新加坡纳米材料科技公司资助项目

作者简介:朱万诚(1973-),男,硕士,讲师;陈建峰(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米材料与纳米药物、超重力技术及应用等研究,通讯联系人,010-64446466,chenjf@mail.buct.edu.cn。

为 40 ~ 160 μm 、短轴直径为 1 ~ 3 μm 的晶须碳酸钙。

1.2 非均相沉淀法

利用可溶性 Ca^{2+} 溶液,如 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等的水溶液,与可溶性 CO_3^{2-} 溶液,如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的水溶液反应^[4]。譬如,用 0.1 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与同浓度的 K_2CO_3 混合,在 90 $^\circ\text{C}$ 下反应一段时间后,可合成出长约 15 μm 、短轴直径约 1 μm 的晶须碳酸钙。

利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CO}_2$ 气液反应法合成^[5]。该法以 CaO 与 CO_2 气体作为原始反应物,通过向预先加有文石型晶种的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液中吹入 CO_2 气体于 50 $^\circ\text{C}$ 以上进行气液反应,并严格控制反应过程中体系的 pH 值为 8 ~ 9,可合成出具有很高长径比的晶须碳酸钙。

利用 $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浮液与 CO_2 气体的碳化反应法^[3,6] 合成。通过向 MgCl_2 的水溶液中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 得到反应悬浮液,然后向体系中通入含有 CO_2 的气体进行碳化反应,控制反应温度在 80 $^\circ\text{C}$ 左右,调节 $\text{pH} \approx 9$,能够合成出长径比为 20 ~ 80、短轴直径为 0.5 ~ 1 μm 的晶须碳酸钙。

韩国 Yun Chan-kang 等^[8] 研究出了一种利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液制备针状碳酸钙而无须添加剂的碳化新工艺,同时还探讨了悬浮液浓度、反应温度、气体浓度、气体流率等反应条件对针状碳酸钙尺寸的影响规律。该研究表明,在悬浮液质量浓度高于 100 g/L、温度高于 22 $^\circ\text{C}$ 、混合气中 CO_2 气体体积分数为 20% ~ 35% 的条件下,能够制备出直径小于 3 μm 、长径比约为 10 的针状碳酸钙,且产品中含有方解石型与文石型 2 种晶型。此外,该研究还探明针状碳酸钙粒子的长度随反应温度的升高而增长,随气体流率的增加而降低。

2 国内晶须碳酸钙部分合成技术

国内对晶须碳酸钙开展研发相对较晚,刘庆峰等^[9] 以 MgCl_2 为添加剂,采用碳酸化方法合成出了长 35 ~ 45 μm 、直径 2 ~ 3 μm 的文石型晶须碳酸钙。该法首先将工业轻质碳酸钙煅烧得到的 CaO 在一定温度下加水消化,之后加入到 2 L 一定浓度的 MgCl_2 溶液中,制备出反应所需悬浊液;然后将悬浊液加热至 80 $^\circ\text{C}$,以 0.1 L/min 的速率通入 CO_2 气体进行碳酸化反应,最后经后处理得到晶须碳酸钙试样。

谢英惠等^[10] 采用先制备针状碳酸钙晶种,然后

将针状碳酸钙晶种加入到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆料中,与 CO_2 气体进行气液反应以制备晶须碳酸钙的两步工艺法合成出了晶须碳酸钙。其中,制备针状碳酸钙晶种时以镁盐作为添加剂,而制备晶须碳酸钙时除了需要添加针状碳酸钙晶种外还需辅以磷酸系助剂。适宜的反应温度为 60 ~ 80 $^\circ\text{C}$ 。

曹有名和于德梅^[11] 采用溶液反应的方法,用氯化钙和碳酸钠作为反应原料,控制反应物氯化钙及碳酸钠浓度为 0.02 ~ 1 mol/L、料液温度为 80 ~ 90 $^\circ\text{C}$ 、pH 值为 6 ~ 8,制备出表面光滑的碳酸钙晶须。

前面介绍的合成晶须碳酸钙的方法均是在常重力场中进行的,存在反应时间长、添加剂用量大、产品短轴直径较大等问题。笔者研究了在旋转床转子高速旋转所产生的超重力环境中合成晶须状碳酸钙的可行性,研究结果表明,在剧烈湍动与高度剪切的气液接触状态下选取适当的晶形控制剂合成碳酸钙晶须是完全可行的。利用能够极大强化传质和微观混合效果的旋转填充床反应器,以 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CO}_2$ 为反应物系,选取 MgCl_2 或 H_3PO_4 作为添加剂,在较短的时间内成功地合成出了长径比为 10 ~ 25、短轴直径为 80 ~ 250 nm 的微细晶须碳酸钙^[12-13]。

3 晶须碳酸钙合成方法的比较

综合分析上述晶须碳酸钙的各种合成方法,可以发现合成晶须碳酸钙的方法绝大多数都需要添加剂(或称晶形控制剂)以控制碳酸钙的结晶成核与生长,需要加热,同时采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CO}_2$ 的反应物系时由于晶须状碳酸钙特定晶形的生成需要较小的 CO_2 气体流量,导致反应时间相对于合成立方形、纺锤形等其他晶形的碳酸钙时要长。这些方法又可以分为两类:一类是需要预先加入针状碳酸钙晶种以诱导碳酸钙的结晶成核,另一类则不需要预先加入针状晶种,而是在添加剂的作用下,直接进行晶须状碳酸钙的合成。

Yun Chan-kang 等报道的方法^[8] 虽然无须任何添加剂,在 22 $^\circ\text{C}$ 以上即可有效合成针状碳酸钙,但该法的可操作性并不是很强。相比之下,Yoshi Ota 等的方法^[3]、刘庆峰等的方法^[9] 以及超重力反应结晶法具有操作性较强的特点。

几种典型的晶须碳酸钙合成方法的比较如表 1 所示,其中反应时间是指合成 0.5 mol 晶须碳酸钙所需时间。

与其他合成晶须碳酸钙的方法相比,超重力反

(下转第 24 页)

电场纺丝过程比较复杂,很难进行一些理论上的分析,只能借助一些假设来减少困难。Bognitzki 等认为电场纺丝过程中一个不可少的要素是流体的紊乱^[4],也即快速摆动的液体喷射流。用已知的流体性质和操作条件术语做线性紊乱分析来描述液体流的行为,他们认为其中存在 2 种相互竞争的因素: Rayleigh 模式和轴对称模式。

通常使用的单电极纺丝装置得到的纤维呈无纺布形态。为了使纤维有序排列,Jaeger 等设计了双阳极的纺丝装置^[5]。与通常使用的纺丝装置相比,他们在液体流飞向阴极板的路线上增加一个连接另外一高压静电场发生器的金属环。增加了这个电极以后,电力线在空间的分布比较均匀,这种装置考虑到了多电极的电力线在空间的分布。他们认为这样的好处是:避免了在喷丝口处由于电场分布不均匀而造成的尖端放电以及可以在空间上产生更加均匀的电场分布。

Deitzel 也采用类似的装置^[6],得到了排列方向较为一致的纤维,并初步证明了经过高压静电场得到的纤维具有一定的取向。并且大大缩小了在阴极板上收集到纤维的聚集面积。然而这种方法仍不能得到比较规整的纤维。

与此同时,Matthews 等在使用电场纺丝方法制备不同类型胶原蛋白(从牛皮肤和胎盘制得的 I 型和 III 型)纤维时^[7],通过改变收集辊的转速可以收集

到近似平行的纤维,此时转速为 1.5 m/s,纺丝速率为 5 mL/s。

2 纤维形态

电场纺丝得到的纤维大部分以无纺布的形式存在。在不同条件下可以观察到以不同状态存在的纤维,包括连珠状、带状、蘑菇状以及光滑纤维。

连珠状纤维是电场纺丝时常见的一种纤维形态。在溶液黏度较小或者纺丝时极板间距离较小情况下,都有可能出现连珠状纤维。同时从大量报道可看出,纤维直径最小的部分也出现在这些地方。

Fong 等对聚环氧乙烷(PEO)溶液进行静电纺丝过程中出现连珠状纤维的现象进行了系统研究^[8]。在其他条件不变的情况下,溶液的黏度增加使连珠出现的密度减小,而节点的形状则逐渐从圆球形变成纺锥型。他们认为溶液黏度、液体流携带的静电荷、表面张力等因素在这些珠状纤维的形成过程中起主要作用。原因主要是表面张力使液体表面积尽量小,即使液体流变成球型,而由于液体流所带相同电荷的相互作用,会使液体流的表面积尽可能增加,后者会减少珠状而且使液体流变更细,而溶液自身黏度则尽量使液体流保持原状或减慢液体流形变的速度,因此就可以形成珠状纤维。加入 NaCl 后会增加电荷密度,有利于光滑纤维的形成。

Megelski 等也在研究 PEO/H₂O 体系时报道了同

(上接第 22 页)

应结晶法无须针状碳酸钙晶种,较佳反应温度降低约 20℃,反应时间约为其他方法的 1/18,添加剂用量约为其他方法的 5%~15%,产品直径能够达到 80~250 nm 的微细程度。

表 1 合成晶须碳酸钙典型方法的比较

	日本典型 方法	国内其他 典型方法	超重力反应 结晶法
添加剂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂ 或 H ₃ PO ₄
MgCl ₂ 用量/(mol·L ⁻¹)	≥0.375	≥0.400	0.020~0.060
较佳反应温度/℃	80~85	80~85	55~75
反应时间/min	180	180	10
晶须短轴直径/μm	0.5~2.0	2~3	0.08~0.20
晶须长径比	20~40	15~20	2~20

参考文献

[1] 李树尘,陈长勇,许基清.材料工艺学[M].北京:化学工业出版社,2000.

- [2] Kojima Y, Sado A, Yasue T, *et al.* [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992, 100: 1145 - 1153.
- [3] Ota Yoshi, Inui Saburo, Iwashita Tetsushi, *et al.* [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996, 104(3): 190 - 193
- [4] Arai Y, Yasue T. [J]. Gypsum & Lime, 1988, 216: 3 - 25.
- [5] Tanaka H, Horiuchi H, Ohkubo T. [J]. Gypsum & Lime, 1988, 216: 60 - 67.
- [6] Ota Y, Inui S, Iwashita T, *et al.* [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(7): 1983 - 1984.
- [7] Suda S I, Ichikawa S, Wada N, [J]. 无机マテリアル/Inorganic Materials, 1999, 6(9): 354 - 360
- [8] Yun Chan Kang, Jin Park, Seung Bin Park. [J]. Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers (in Korean), 1997, 35(2): 319 - 323.
- [9] 刘庆峰,王苗,尚文宇,等. [J]. 无机盐工业, 2000, 32(3): 11 - 12.
- [10] 谢英惠,何予基,王桂云,等. [J]. 化工科技, 2000, 8(6): 13 - 14.
- [11] 曹有名,于德梅, [J]. 化工新型材料, 2001, 29(7): 33 - 35.
- [12] 朱万诚,王玉红,陈建峰. [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 560 - 564.
- [13] 朱万诚,陈建峰,王玉红. [J]. 曲阜师范大学学报, 2003, 29(4): 77. ■