

IGC反气相色谱法分析氧化铝包覆碳酸钙二元复合物表面能的研究

丁孝初^{1,2} 岳林海^{*1} 金达莱¹

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 瑞安市环境检测站, 瑞安 325200)

关键词: 包覆碳酸钙; 表面能; IGC

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0879-06

Surface Energy Study of AlOOH Coated Calcium Carbonate by Inverse Gas Chromatography

DING Xiao-Chu^{1,2} YUE Lin-Hai^{*1} JIN Da-Lai¹

(¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Environmental Monitoring Station of Ruian City, Ruian 325200)

Abstract: Spindly calcium carbonate coated with AlOOH has been successfully prepared by bubbling carbonization method. SEM and XRD analysis results suggested an amorphous filiform the coating layer of AlOOH. Inverse gas chromatography (IGC) analysis indicated that γ_s^D , the London component of surface energy of calcium carbonate increased after being coated with AlOOH, especially when with the coating weight quantity of 4%. And the reduction of the γ_s^D value with the ascending column temperature became more obvious along with the increase of the coating weight quantity, which might be due to the desorption of water from the surface. In addition, the surface acid-alkali capacity of calcium carbonate also increased after coating.

Key words: CaCO₃; modification; surface energy; IGC

0 引言

碳酸钙在塑料、橡胶及造纸等行业是一种具有重要经济价值的填充材料。填充物与基底之间的作用关系导致的两者粘结应力差异直接影响产品的应用效果。表面能性质直接影响颗粒的可湿润性、分散性、自身表面的活性及吸附性能等,因此碳酸钙表面能性质的研究对了解填充物与基底间的作用关系,从而改善其填充性能很有意义。常见的测定表面能的方法有接触角法^[1]和 Wilhelmy 片法^[2],也有报道用

浸渍热量测定法^[3]和光谱方法^[4]。

反气相色谱(IGC)是近年来发展起来的一种研究固体粉末或液体表面能的分析手段。在传统气相色谱基础上,以被测材料为固定相,氮气或氦气为流动相,检测探测气体的动力学吸附特性(通常为保留时间等参数)来研究固定相的表面能等性质。以线性直链烷烃为探测物可以估计固定相的表面能伦敦组分 γ_s^D , 而以极性物为探测物可以估算表面酸碱性。由于 IGC 方法应用简单、快捷、经济,且实验条件可操作性,因而受到越来越多的关注,被广泛应用于聚

收稿日期:2004-10-10。收修改稿日期:2005-04-01。

*通讯联系人。E-mail: jindl@zju.edu.cn

第一作者:丁孝初,男,27岁,硕士;研究方向:功能纳米无机材料。

合物、粉体及纤维材料的表面性能研究^[5-7],如无限稀释体系的气相吸附,固体表面酸碱性^[8],无机物化学或形貌特性,多孔材料表面吸附热力学研究等。也有用于沉淀碳酸钙的表面能研究^[9,10]。Papirer 等^[11]则对硬脂酸表面改性的碳酸钙表面能进行了 IGC 分析。但利用 IGC 方法对无机包覆碳酸钙的表面能研究尚未见报道。

本文用反气相色谱法对 AlOOH 包覆碳酸钙的表面能进行研究。根据不同 AlOOH 包覆量的碳酸钙表面能结果探讨了包覆情况及包覆后碳酸钙表面性质的变化。

1 IGC 法测表面能的理论概述

根据 Fowkes 方程^[12]和 Dorris and Gray^[13]方法,物质的表面自由能可认为由下列两组分相加得到:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{SD} \quad (1)$$

其中 γ_s^D 为伦敦(London)组分或非特殊(non-specific)组分, γ_s^{SD} 为其他因素(如极性、氢键、酸-碱等)影响的表面能组分,称为特殊组分(the specific component)。

无限稀释的条件下,表面能中的伦敦组分 γ_s^D 可由注射系列非极性链烷测试得到。在载气流量一定的情况下,由保留时间 t 可得到保留体积 V_n 。粒子表面的吸附自由能 $RT \ln V_n$ 值与非极性链烷分子的碳原子数目(n)呈线性变化,根据直线 $RT \ln V_n \sim n_C$ 的斜率得到一个单位增加值,公式如下:

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \frac{V_n^{C_{n+1}}}{V_n^{C_n}} \quad (2)$$

粒子表面能中的伦敦组分

$$\gamma_s^D = \frac{(-\Delta G_{CH_2} / N \alpha_{CH_2})^2}{4 \gamma_{CH_2}} \quad (3)$$

其中 $V_n^{C_{n+1}}$ 和 $V_n^{C_n}$ 分别为碳原子数为 $n+1$ 和 n 的非极性链烷烃的保留体积, N 为 Avogadro 常数, α_{CH_2} 为 $-CH_2-$ 基团的面积 (0.06 nm^2), γ_{CH_2} 为仅由 CH_2 基团所组成的表面能,比如聚乙烯 ($35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ at 20°C)。

特殊组分 γ_s^{SD} 可由注射极性探测物来估算。通过注射极性探测物可以表征表面的酸-碱性等极性因素对 γ_s^{SD} 的贡献。对所有探测物以 $RT \ln V_n$ 对 $\lg P$ 作图,其中 P 为探测物的蒸汽压,非极性探测物得到一直线,而极性探测物的 $RT \ln V_n$ 值则偏离该直线,其偏离程度表示极性探测物与粒子的特殊相互作用参数 I_{sp} , I_{sp} 变化越大则表面酸-碱性越强。根据

接受电子(AN)和供电子(DN)能力的强弱^[14,15]可选择适当的极性探测物。

2 实验部分

2.1 包覆碳酸钙的制备

30°C 下用 20%~40% 净化过的 CO_2 气体鼓泡碳化约 10% 的氢氧化钙悬浮液得到 pH 值为 8~9 的 CaCO_3 浆液,将浆液加热至 60°C 并保温。调节 pH 值在 8.0~10.0 之间,剧烈搅拌下滴加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。实验中添加的铝源以 Al_2O_3 计,包覆量以 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaCO}_3$ 重量比计。滴加完毕保温陈化 2 h。洗涤过滤、 110°C 干燥、120 目过筛得产物。

参比碳酸钙和 2%、4%、6% 氧化铝包覆量的碳酸钙分别标记为: Al-0%、Al-2%、Al-4%、Al-6%。

2.2 分析测试

X 衍射采用 X Pert MPD 全自动衍射仪,功率为 $35 \text{ kV} \times 45 \text{ mA}$,选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0.02° ,步速为 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜 (Field Emission-scanning electron microscope) 观察复合物形貌。

2.3 IGC 分析

采用浙江大学智能信息工程有限公司生产的 GC900 型气相色谱仪,配以氢火焰离子检测器 (FID),由 GC900A 微机进行流路系统、温度系统、三阶柱箱程序升温系统的控制。色谱柱长 40 cm,直径 2.00 mm,可填充固定相碳酸钙样品约 2.5 g。

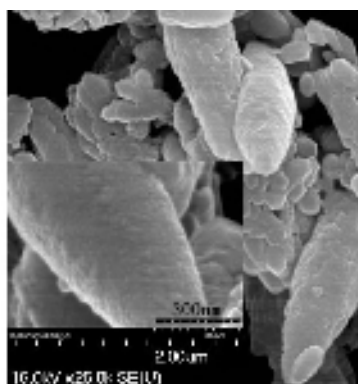
用乙醇或丙酮清洗色谱柱,自然晾干后,填入样品,以流速 $20.0 \pm 0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 99.99% 高纯氮气老化 24 h。设定所需柱温,以高纯氮气为载气,保持流量 $20.0 \pm 0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 不变,用微量进样器将 0.25 μL 探测物注射入汽化室内。采用 N-2000 通道色谱工作站收集色谱峰并进行数据处理。

3 结果与讨论

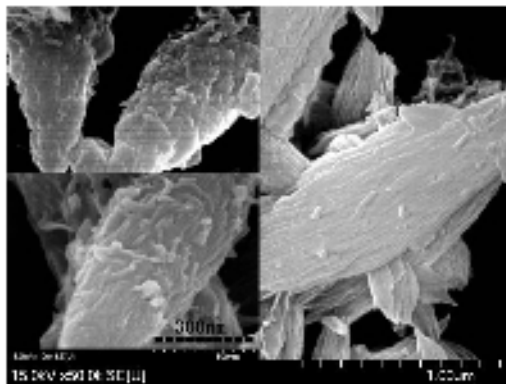
3.1 二元复合物形貌观察

图 1 为碳酸钙包覆前后的 SEM 照片。参比碳酸钙 Al-0% 呈现完好的纺锤形貌,长约 2 μm ,宽约 1 μm ,粒子表面光洁平整,纺锤颗粒相互疏松堆积。包覆后样品 Al-4% 颗粒仍显示为纺锤形貌,但是表面变得凹凸粗糙,附有大量纳米丝状物。根据制备路线可知,包覆实验是在鼓泡碳化法制备碳酸钙之后进行的,因此包覆不会影响碳酸钙的基本形貌,与

SEM照片结果一致。纺锤体表面的丝状物表明包覆的形成。经超声处理后的 Al-4%仍如图 1b 所示,表明包覆物不是简单物理吸附于碳酸钙离子表面,两者有一定的键合作用。



a)



b)

图1 参比碳酸钙(a)和包覆碳酸钙(b)的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of (a) Al-0% (b) Al-4%

3.2 二元复合物 XRD 分析

图2是参比碳酸钙 Al-0%和包覆碳酸钙 Al-4%的 X 射线衍射图。对照标准图 Mineral Power Diffraction file Data Book ICDD No.5-586 可知,两样品在 $2\theta=29.4^\circ, 35.9^\circ, 39.5^\circ, 43.1^\circ$ 等处均显示方解石

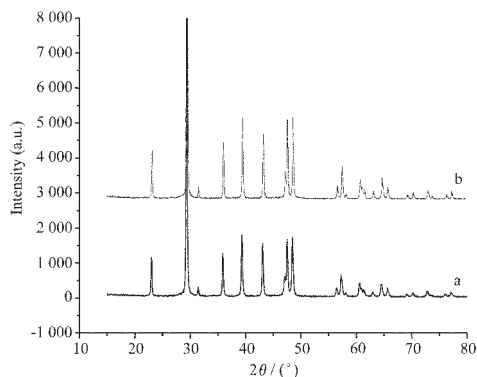


图2 参比碳酸钙和包覆碳酸钙的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of (a) Al-0%; (b) Al-4%

型碳酸钙的特征峰,无明显的氧化铝或氢氧化物的衍射峰。将样品 Al-4%用 pH=4 左右的缓冲溶液处理去除碳酸钙后进行 XRD 分析,结果如图3所示,包覆物为勃姆石型一羟基氧化铝(AlOOH),一种过渡态一水合氧化铝。

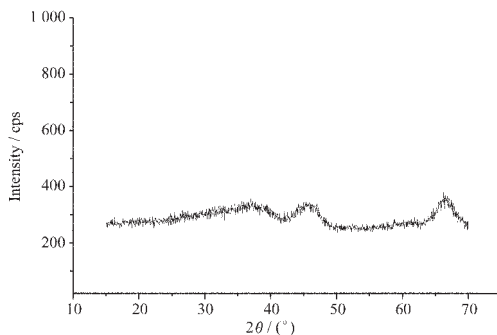


图3 包覆层氧化铝的 XRD 谱图

Fig.3 XRD pattern of the coating layer

3.3 IGC 法表面能分析

图4为各柱温条件下,以正庚烷为探测物进行参比碳酸钙 IGC 分析所收集的色谱峰。各峰保留时间随柱温升高而不同程度的提前。较高的柱温有利于探测物的脱附。图中各色谱峰明显的呈现出两类峰形。柱温在 60°C 至 80°C 之间时,色谱峰保留时间较长,且随柱温升高有较为明显的减小,峰形比较宽缓。而 90°C 至 120°C 柱温条件下收集的色谱峰保留时间较短,随柱温变化差别不大,峰形较为尖锐。两类峰形的出现说明,柱温 80°C 前和 90°C 后,吸附探测物的碳酸钙表面活性点可能发生了变化。Keller 等^[9]曾对不同形貌碳酸钙进行 IGC 分析,认为在碳

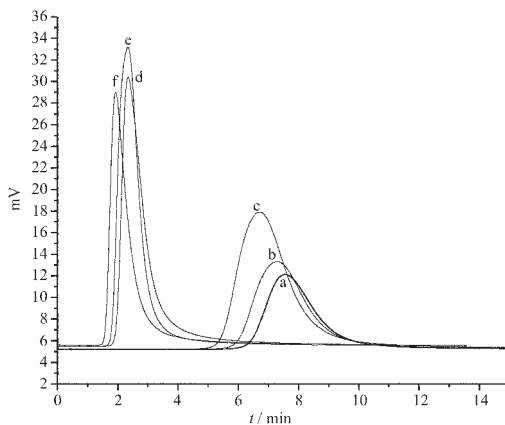


图4 不同柱温下 Al-0%- $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 色谱图

Fig.4 Chromatogram of adsorption-desorption of $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ on sample Al-0% at different column temperatures
a: 60°C , b: 70°C , c: 80°C , d: 90°C , e: 100°C , f: 120°C

酸钙粒子表面存在不同键合力的吸附水。Jagiello 等^[16]发现,随着固定相表面活性点的减少和均一化,所收集的色谱峰趋向狭窄和尖锐。因而,可以认为在 60~80 °C 较低的柱温下,碳酸钙粒子表面有大量弱键合力的吸附水,表面羟基无序排列。此时烷烃分子与碳酸钙表面的键合力较为复杂,故所形成的色谱峰比较宽缓。随着柱温上升,表面吸附水部分脱附,碳酸钙表面及强键合水暴露在水/固界面。此时的吸附活性点比较均一,因而探测物脱附过程比较集中,形成尖锐的谱峰。根据公式(3)计算碳酸钙 γ_s^D 值约 36.6 mJ·m⁻²,与 Keller 等^[9]对纺锤形碳酸钙的研究结果接近。

由于柱温对碳酸钙的表面性质有一定影响,故对包覆碳酸钙进行 IGC 分析时,均采用 60 °C 柱温条件。图 5 为 60 °C 柱温条件下,不同包覆量碳酸钙粉体以正庚烷为探测物的 IGC 分析谱峰。包覆后,正庚烷保留时间增加。随着保留时间的增加,色谱峰渐宽。包覆后的颗粒表面存在非均一吸附能,即包覆层 AlOOH 的高吸附能活性点和碳酸钙表面的低吸附能点,导致对正庚烷分子的吸附能力增强^[17]。其中,样品 Al-4% 测得的保留时间最长。这可能是 4% 包覆量的包覆效果比较理想,包覆层上具有较多的高吸附能活性点,可以更好的与探测物相互作用的结果。

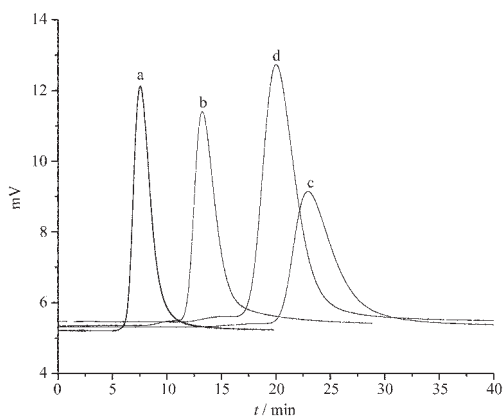


图 5 60 °C 柱温条件下不同包覆量碳酸钙-*n*-C₇H₁₆ 色谱图
Fig.5 Chromatogram of adsorption-desorption of *n*-C₇H₁₆ on different coating samples at the column temperature of 60 °C

a: Al-0%; b: Al-2%; c: Al-4%; d: Al-6%

控制不同的柱温条件,采用 C₅~C₈ 系列直链烷烃为探测物,对不同包覆量的碳酸钙进行 IGC 分析,以 $RT\ln V_n$ 对碳原子数(n_c)作图。图 6 列出样品 Al-0% 和 Al-4% 的 $(RT\ln V_n)/(n_c)$ 图。图中 $RT\ln V_n$ 与 n_c

均呈现良好的线性关系。图 6 中,直线斜率随柱温升高逐渐减小。样品 Al-4% 的直线斜率比同等柱温下样品 Al-0% 有不同程度的增加。说明包覆后样品的表面能增加。

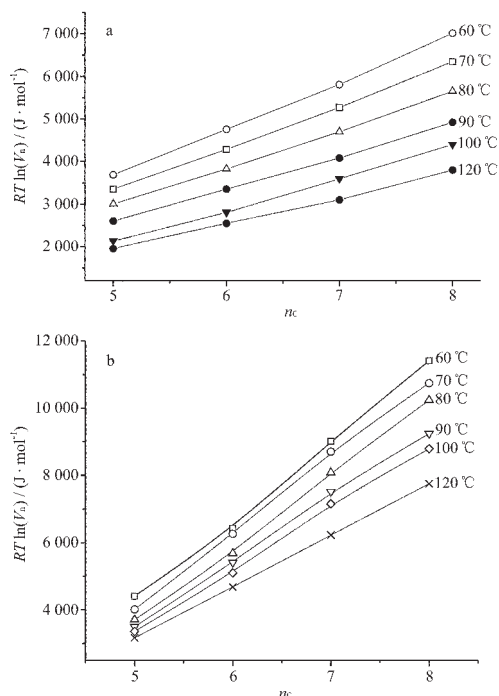


图 6 不同柱温时样品的 $RT\ln V_n$ 与直链烷烃碳原子数目关系

Fig.6 $RT\ln V_n$ plotted against number of carbon atoms in *n*-alkane at different column temperatures for sample a: Al-0%; b: 3 Al-4%

为了清楚比较 γ_s^D 值随柱温的变化,计算各 γ_s^D 值,作与柱温的关系曲线,列于图 7。如图所示,随着包覆量的增加,表面能逐渐升高,样品 Al-2%、Al-

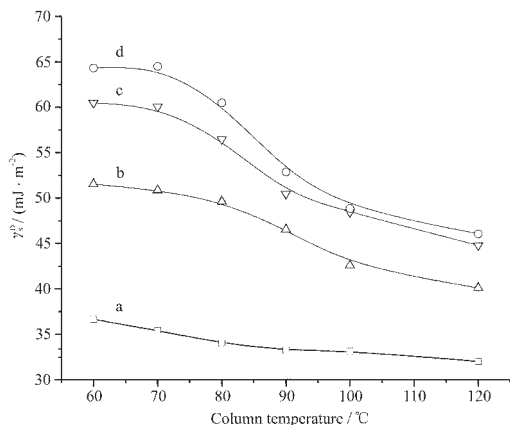


图 7 碳酸钙包覆前后的值与柱温关系。

Fig.7 London-dispersive component of surface free energy samples vs the column temperature
a: Al-0%; b: Al-2%; c: Al-4%; d: Al-6%.

4%、Al-6%的 γ_s^D 值比参比碳酸钙 Al-0% 增加 14.9 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、23.9 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、27.7 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。其中样品 Al-4% 单位包覆量的 γ_s^D 增加值最明显。另外, 包覆后样品的 γ_s^D 值随柱温升高而减小的落差台阶增大。根据 SEM 照片包覆前后碳酸钙表面形态的差异, 可以认为包覆后 γ_s^D 值随柱温变化的差异是由粒子表面性质、形态的改变引起的, 包覆层的晶体性质、结构等因素对表面能的变化有较为明显的影响。

XRD 结果表明碳酸钙包覆层为结晶性较差的一羟基氧化铝(准勃姆石), 该晶体微晶与普通勃姆石晶体相比以更短的原子间距排列而成。Violante 和 Huang^[18]等注意到, 这种结晶性较差的 AlOOH 微晶带有大量化学键合水, 具有较强的活性和吸附能力^[19]。因此经 AlOOH 包覆后的碳酸钙表面能伦敦组分 γ_s^D 值增加。Albano^[19]的热分析结果显示, AlOOH 微晶表面的物理吸附水和化学键合水分别在 20~150 $^{\circ}\text{C}$ 、150~450 $^{\circ}\text{C}$ 间相继脱离。碳酸钙表面层包覆上 AlOOH 后, 存在的 Al-OH 键对水分子不仅是物理吸附, 还存在氢键作用力, 水的脱附对 γ_s^D 值有比较明显的影响。随着包覆量增加, 粒子表面的吸附水和键合水相应增多, 在柱温 60~120 $^{\circ}\text{C}$ 的测试条件下, 较多吸附水的逐渐脱附导致 γ_s^D 值随柱温变化明显。而 100 $^{\circ}\text{C}$ 以后包覆样品 γ_s^D 值下降趋势减弱也是由于表面吸附水绝大部分脱附, 粒子表面及强键合水暴露在气/固界面。此时的吸附活性点比较稳定均一, 因而 γ_s^D 值变化不明显。

另外, SEM 照片显示, 包覆后粒子表面变的粗糙, 存在许多纳米丝状 AlOOH 缠结, 使包覆层与烷烃分子的相互作用面积增大, 这也一定程度的导致 γ_s^D 值的增加。

3.4 IGC 法表面酸碱性分析

图 8 是 60 $^{\circ}\text{C}$ 柱温下, 样品 Al-0% 和 Al-4% 与极性探测物(二氯甲烷和苯)相互作用参数 I_{sp} 示意图。二氯甲烷有较强的接受电子能力, 表现较强的酸性, 而苯环具有提供 π 电子的能力而显弱碱性。图 8 中, 样品 Al-4% 与二氯甲烷和苯的作用参数 I_{sp} 有较大的增强, 说明碳酸钙经包覆后表面的酸-碱性明显增强, 其中二氯甲烷的 I_{sp} 增加更为明显。可以认为包覆层存在 Al-OH, 使得表面第一层物理吸附水易解离成 $\text{Al-OH}^{2+}\cdots\text{OH}^{-}$ 形式, 然后再吸附第二层、第三层..., 这种强极性的水羟基增多使得表面碱性增强更加明显。而表面酸性反而因吸附水的层层覆盖而不如碱性增强明显。

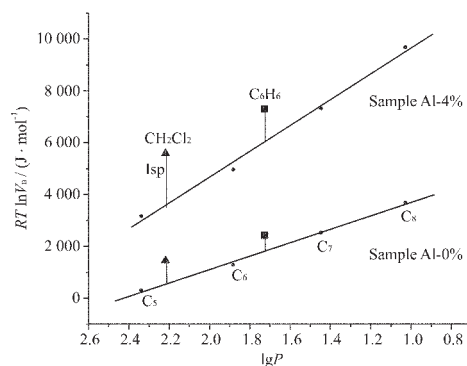


图 8 样品 Al-0% 和 Al-4% 的 $RT \ln V_n$ 与 $\lg P$ 的关系

Fig.8 Plot of $RT \ln V_n$ vs $\lg P$ of polar and apolar probes
The I_{sp} indicates the specific acid-base interaction with the apolar probes.

4 结 论

(1) 以 $C_5 \sim C_8$ 系列直链烷烃为探测物, 在不同柱温下对不同包覆量的一羟基氧化铝包覆的碳酸钙进行 IGC 分析。结果表明, 一羟基氧化铝包覆后的碳酸钙表面能增加, 其中 4% 包覆量的碳酸钙表面能增加最为明显。包覆量增加导致伦敦组分值随柱温的下降明显。这可能是由于包覆层 AlOOH 存在的 Al-OH 键与水分子之间的物理吸附作用以及氢键作用力导致的。而包覆后粒子表面积的增加也一定程度促进与烷烃分子的相互作用而导致 γ_s^D 值的增加。

(2) 以极性探测物二氯甲烷和苯进行 IGC 分析表明, 一羟基氧化铝包覆后的碳酸钙表面酸碱性增强。

参考文献:

- [1] Al-Turaif H, Bousfield D W. *Progress in Organic Coatings*, **2004**, **49**(1):62~68
- [2] Wu N, Dai, J L, Micale F J. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **215**(2):258~269
- [3] Goujon G, Mutaftschiev B. *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, **57**:148~161
- [4] Neagle W, Rochester C H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, **86**:181~183
- [5] Shillcock I M, Price G J. *Polymer*, **2003**, **44**(4):1027~1034
- [6] Hamieh T, Rezzaki M, Schultz J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, **233**(2):343~347
- [7] Uhlmann P, Schneider S. *Journal of Chromatography A*, **2002**, **969**(1~2):73~80

- [8] Hamieh T, Rezzaki M, Schultz J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**,**233**(2):339~342
- [9] Keller D S, Luner P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**,**161**:401~415
- [10] Papirer E, Schultz J, Turchi C. *Eur. Polym. J.*, **1984**,**20**:1155~1158
- [11] Schmitt P, Koerper E, Schultz J, et al. *Chromatographia*, **1988**,**25**:786~790
- [12] Fowkes F M. *Ind. Eng. Chem.*, **1964**,**56**(12):40~52.
- [13] Dorris G M, Gray D G. *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**,**71**:93~106
- [14] Chang-Whan W, Siffert B. *Colloids and Surfaces A*, **1998**, **131**:161~172
- [15] CHENG Neng-Lin(程能林). *Solvent Handbook*(溶剂手册). Beijing: Chemistry Press, **1994**.
- [16] Jagiello J, Ligner G, Papirer E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**,**137**(1):128~136
- [17] Chenhang S, Berg J C. *J. Chromatography A*, **2002**,**969**:59~72
- [18] Violante A, Huang P M. *Clays and Clay Minerals*, **1993**,**41**(5):590~597
- [19] Albano M P, Garrido L B, Garcia A B. *Ceramics International*, **2000**,**26**:551~559