

马来酸酐(MAH)表面改性纳米碳酸钙粉体的制备及表面性能

章 峻^{1,2} 包富荣¹ 戴冬萍¹ 周宁琳¹ 李 利¹ 卢 珊¹ 沈 健^{*,1,2}

(¹ 南京师范大学江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 南京 210097)

(² 南京大学江苏省表面和界面化学工程技术研究中心, 南京 210093)

摘要: 通过在两相法制备纳米碳酸钙的过程中添加一定量的马来酸酐(MAH)的方法, 在纳米碳酸钙的表面引入羧基、羟基、双键等活性基团对纳米碳酸钙进行表面改性, 并通过调节马来酸酐的用量, 有效地控制纳米碳酸钙的极性和表面能。接触角实验结果表明, 当马来酸酐的加入量为 2% 时可以获得界面性能最理想的改性纳米碳酸钙。还在此基础上提出了马来酸酐(MAH)对纳米碳酸钙进行表面改性的过程机理, 并以 SEM, ATR-FTIR 和 TGA 等手段对上述过程机理进行了验证。

关键词: 纳米碳酸钙; 马来酸酐; 表面改性; 接触角

中图分类号: O614.23¹; TQ132.3²; TQ245.2³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0822-05

Preparation and Surface Characterization of the Nano-Calcium Carbonate Modified with Maleic Anhydride

ZHANG Jun^{1,2} BAO Fu-Rong¹ DAI Dong-Ping¹ ZHOU Ning-Lin¹ LI Li LU Shan¹ SHEN Jian^{*,1,2}

(¹ Jiangsu Engineering Research Center for Biomedical Function Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(² Jiangsu Technological Research Center for Interfacial Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Surface modification of nanometer calcium carbonate (nano-CaCO₃) was achieved by introduction of active groups as carboxyl groups, hydroxyl groups and double bond on the surface nano-CaCO₃ with maleic anhydride (MAH). The polarity and surface energy of nano-CaCO₃ changed with the content of MAH. The results of contact angle showed that the surface property of MAH/nano-CaCO₃ particles samples was improved significantly and the best surface modification effect was achieved when the content of MAH was about 2wt% in the nano-CaCO₃. SEM, ATR-FTIR, TGA were used to characterize the modified products. A mechanism for the surface modification of nano-CaCO₃ by MAH is suggested based on the above results and characterization.

Key words: nano-CaCO₃; MAH; surface modification; contact angle

碳酸钙作为一种重要的无机化工原料, 被广泛用于塑料、橡胶、造纸、涂料、食品等工业领域中。在树脂行业中, 碳酸钙因其突出的增容、补强作用而得到广泛的使用。普通粒径碳酸钙的使用可以大幅降低树脂价格, 提高树脂的刚度、模量、尺寸稳定性和热变形温度, 但同时也会导致复合材料韧性下降等问题。

纳米碳酸钙因其可以同时达到对复合材料增韧、增强的效果而倍受关注^[1-5]。但是, 纳米碳酸钙过高的表面能, 也造成其难于分散, 与树脂基体间界面相容性差等缺点, 大大限制了其应用领域的拓展。

目前, 大多采取表面活性剂或偶联剂表面改性的方法来改善纳米碳酸钙和树脂相的界面相容性^[6-12]。单纯使用表面活性剂如硬脂酸钠等, 虽然可

收稿日期: 2006-12-20。收修改稿日期: 2007-02-07。

科技部重大基础研究前期研究专项项目(No.2005CCA00400); 江苏省科技厅项目(No. 04KJB430072)资助。

*通讯联系人。E-mail: jshen@njnu.edu.cn

第一作者: 章 峻, 男, 33 岁, 讲师; 研究方向: 颗粒填充聚合物复合材料的制备与改性。

以降低纳米碳酸钙的表面极性,提高纳米碳酸钙和树脂间的界面相容性,但是表面活性剂只能形成填料和树脂相间的物理结合,结合力较弱,难以达到人们对界面改性的要求,而且单纯使用表面活性剂进行表面改性的改性效果单一,无法根据不同填充树脂对填料表面性能的不同需要进行调节。采用偶联剂改性,目前主要有两种处理方法,一是在合成过程中将偶联剂引入纳米碳酸钙表面,但纳米碳酸钙的合成多在稀溶液(或悬浮液)中进行,使用该方法需消耗较多的偶联剂,易造成生产成本的大幅上升和环境污染(钛酸酯偶联剂有毒)^[13];二是在填料合成后用偶联剂对其进行表面处理,但由于纳米填料的高表面能机械法难以分散,处理时易造成偶联剂将团聚的纳米填料整个包裹,使填料更难分散^[14,15]。此外,人们还常常通过采用马来酸酐等极性单体对树脂表面接枝的方法,提高填料和树脂间的界面相容性,该方法虽然在一定程度上改善了填料和树脂间的结合能力,但同时也增加了生产的工艺步骤,造成生产成本的上升^[16-18]。

本工作在合成碳酸钙的同时加入树脂改性中常用的马来酸酐,在不额外增加生产工艺步骤和生产成本的同时,有效地改善了纳米填料和高分子树脂之间的界面相容性。结果表明,马来酸酐的加入,不仅有效地改善了纳米填料的界面性能,并且通过马来酸酐引入的羧基、羟基、双键等活性基团还可以和树脂上的官能基团进行有效的化学键合,从而实现无机纳米填料和高分子树脂间的有效接合。同时,通过对 MAH 加入量的调节可以有效地控制纳米碳酸钙的表面键合和表面极性,从而满足不同树脂体系对填料表面性能的不同需要。本工作运用接触角实验,ATR-FTIR、XRD、TGA 等手段对不同含量的 MAH 改性纳米碳酸钙的表面官能团结构及表面性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

Ca(OH)₂, C.P., 上海化学试剂公司; MAH, A.R., 上海三爱思试剂有限公司提供; CO₂, 食品级。

1.2 实验步骤

1.2.1 功能化纳米碳酸钙的合成

将 37 g 的氢氧化钙置于 963 g 水中,快速搅拌制成 3.7% 的悬浊液,然后加入 0.75 g 的硬脂酸钠,置于反应器中,通入 CO₂(气体流量为 10 L·min⁻¹),反

应 30 min 后,加入一定质量的马来酸酐(各样品中马来酸酐加入量分别为:0.50 g, 0.75 g, 1.00 g, 1.25 g, 1.50 g),继续反应 30 min。待反应结束后,沉淀、抽滤、洗涤。洗涤液分别用 Na₂CO₃ 检验无沉淀,表明溶液中无 Ca²⁺残存;用 pH 试纸检验为中性,表明溶液中也无 MAH 残留。固体碳酸钙真空烘箱完全干燥,置于干燥器中备用。各编号样品中马来酸酐的加入配比见表 1 所示。

表 1 纳米碳酸钙样品中马来酸酐的含量

Table 1 Content of MAH in nano-CaCO₃

Sample	1	2	3	4	5
Content of MAH / %	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

1.2.2 接触角测试

将 1~5 号样品压片,分别以德国 Krüss 公司的 DSA100 型接触角测试仪进行接触角测定,测试液为去离子水,液滴大小 90 μg。

1.2.3 ATR-FTIR 测试

将马来酸酐和所制备的 1~5 号活性碳酸钙样品充分干燥至衡重,以美国 Nicolet 公司的 Nexus 870 红外光谱仪,利用衰减全反射(ATR)技术,对上述粉末样品表面进行表征,测试范围为 650~4 000 cm⁻¹。

1.2.4 TGA 测试

将 1~5 号样品在空气气氛下,以 20 °C·min⁻¹ 的升温速率从室温升温至 850 °C。以 Perkin Elmer 公司的 Pyres 1 型 TGA 对其热分解情况进行分析。

1.2.5 SEM 对粉体粒径的测试

将 1~5 号样品进行表面喷金处理,然后用日本 Hitachi 公司的 X650 型 SEM 对各样品的颗粒尺寸及形貌进行测试,放大倍数根据样品颗粒的实际大小设置为 25 000~40 000 倍。

1.2.6 XRD 的测试

将 1~5 号样品压片,以日本理学 Rigaku 公司的 Rigaku D/max-rc 型 X 射线衍射仪,进行 XRD 分析,测试电压为 20 kV,电流为 50 mA,采用 Cu Kα 线(λ=0.154 18 nm),镍滤波片,扫描范围 0.5~90°(2θ)。

2 结果与讨论

2.1 DSA 对纳米碳酸钙接触角的测定

图 1 为 1~5 号样品和水的接触角照片,其测试结果数据见表 2。我们实测的纯碳酸钙和水的接触角为 14.6°,而 1~5 号样品和水的接触角均在 135°以上,说明各样品均得到了很大程度的疏水改性。由上述结果还可以看出,样品 3 和水具有最大的接触

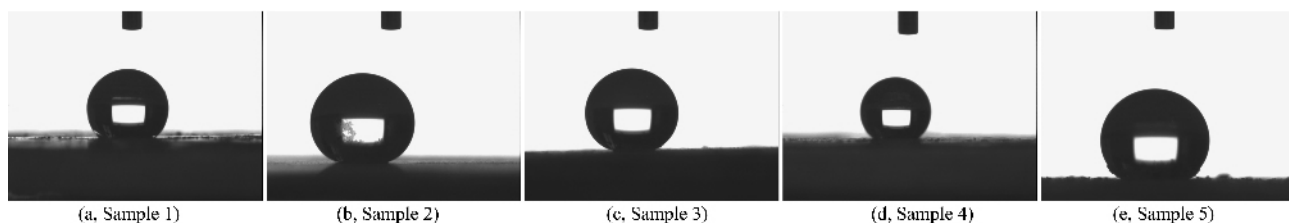


图 1 1~5 号样品的接触角照片

Fig.1 Contact angle photos of samples 1~5

表 2 1~5 号样品的接触角测试结果

Table 2 Contact angle of samples 1~5

Sample	1	2	3	4	5
Contact angle / (°)	137.5	147.2	153.0	140.2	139.0

角,即样品 3 的表面极性最小,改性效果最为明显。从样品 1 到样品 3,随着 MAH 含量的增加,粉体和水的接触角逐渐增大,而当 MAH 进一步增加时(样品 4 和样品 5),粉体的接触角却随着样品 MAH 含量的增加而减少。上述实验结果表明,3 号样品的表面改性效果最为显著。

2.2 ATR-FTIR 对纳米 CaCO_3 结构的表征

首先,我们在图 2 的 1710 cm^{-1} 左右的波数处发现有吸收峰的存在。众所周知,该处为酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰位置,而纯碳酸钙在该位置并无吸收峰存在,这也进一步证实了,在功能化纳米碳酸钙中,确实已经引入了马来酸酐的功能化官能基团。即可以和高分子互容的有机基团部分,以及可以进一步反应的功能化活性双键。

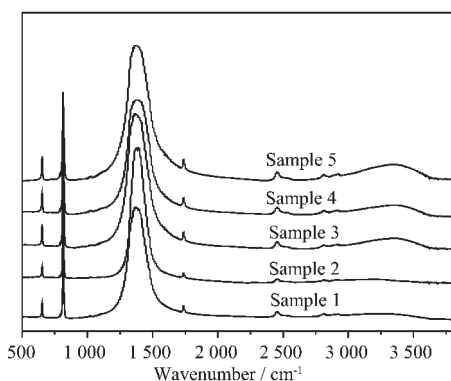


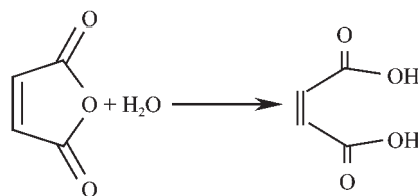
图 2 1~5 号样品的 ATR-FTIR 曲线

Fig.2 ATR-FTIR curves of samples 1~5

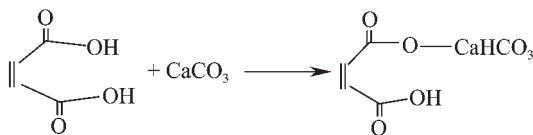
同时,由上图还可以看出 1 号和 2 号样品在 $3200\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 处未见有红外吸收峰出现,而 3、4、5 号样品在该处则有此吸收峰出现,且依照 3、4、5 号顺序依次增强,即吸收峰强度随马来酸酐含量的增加依次增强。

我们知道,在 $3200\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 处,一般为羟基的红外吸收峰位置。而且本实验中样品已经过严格干燥,可以排除水分对红外测试的影响,因此可以认为该吸收峰是由于接于碳酸钙表面的马来酸酐水解形成马来酸合碳酸氢钙所形成的。我们认为,之所以会造成上述结果是由于反应所加入的马来酸酐大多附着于碳酸钙的表面,其反应历程首先是马来酸酐在水中水解形成二元的马来酸,然后马来酸上的两个羧基依次和碳酸钙反应。当马来酸酐加入量较小时,这些马来酸上的羧基可以和碳酸钙完全反应,形成马来酸钙的螯合物;而当马来酸的含量进一步增加,由于碳酸钙表面的空间位阻效应,造成其中一部分一个羟基已经和碳酸钙发生反应的马来酸,被周围其他已反应的马来酸钙或马来酸合碳酸氢钙所阻挡,无法实现另一个羟基和碳酸钙的反应,因而造成的部分马来酸合碳酸氢钙的存在和少量羟基的残留。具体反应历程见下面的反应方程式所示:

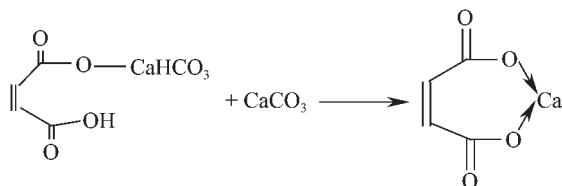
(1) 马来酸酐的水解:



(2) 马来酸和碳酸钙的第一步反应:



(3) 进一步的反应:



由上述测试结果,使我们进一步发现 3~5 号样

品的表面还有部分羟基的存在,且含量随着马来酸酐的加入量的增加而增加。结合接触角的实验结果可以认为,由于3~5号粉体表面羟基数目的增加导致了3~5号样品表面极性的依次增加,从而造成样品和水的接触角的持续减小。

由于羟基的反应活性较强,这使我们对纳米碳酸钙的进一步功能化改性,有了更为丰富和便利的手段。

2.3 TGA 对纳米 CaCO_3 结构及热性能的表征

图3为1~5号样品的TGA失重曲线图。

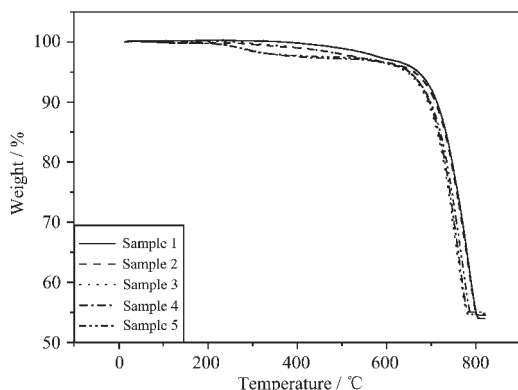


图3 1~5号样品的TGA曲线

Fig.3 TGA curves of 1~5 samples

由上图可以看出,1号、4号和5号样品的失重曲线主要包括2个区间,其中1号样品的第1个失重区间主要是从350℃至600℃之间。而4号和5号样品的第1个失重区间却主要集中在250℃至350℃之间。2号和3号样品在250℃至750℃之间的失重情况则较为复杂,微分后可基本分解成从250℃至350℃,以及从350℃至600℃两个热分解区间,前一热分解区间与后一热分解区间的失重比例约为1:2(重量比)。而各个样品在680℃至800℃之间,均有一个主要的失重区间存在。

我们知道,碳酸氢盐的热分解温度较低,与上述实验的第一热分解区间(250℃~350℃)较为吻合,而碳酸盐的热分解温度较高与上述实验的第二热分解区间(350℃~600℃)较为吻合。结合前面的红外实验结果,我们认为,样品在250℃至350℃之间的失重是由于马来酸碳酸氢钙的分解造成的,而从350℃至600℃的分解区间则是由于马来酸钙的热分解所造成的。而最后的从680℃至800℃之间的那个主要分解区间(大于90%)则是由于碳酸钙的受热分解所造成的。上述的实验结果也进一步证实了我们在FTIR实验中所得到的结论。图4就是1、3、5号样品

在150~620℃之间的微分曲线,由此图可以更清楚的得到上述结论。

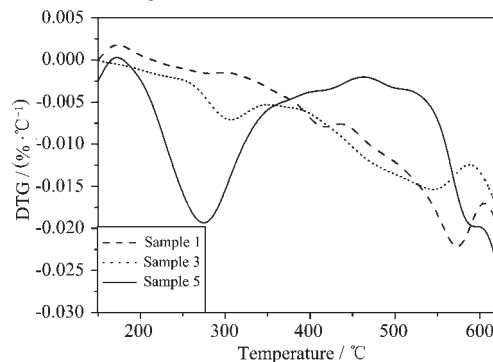


图4 1,3,5号样品在150~620℃区间的TGA微分曲线

Fig.4 TGA differential curves of samples 1,3,5 between 150 to 620℃

1、3、5号样品在150~620℃之间的第一和第二热分解峰位置如表3所示。

表3 1、3、5号样品在150~620℃区间的第一、第二热分解峰温度

Table 3 First and second composite peak of samples 1,3,5 between 150 to 620℃

Sample	1st composite peak / ℃	2nd composite peak / ℃
1	—	573.37
3	306.56	545.00
5	274.78	—

2.4 XRD 对纳米 CaCO_3 结构及晶型的表征

图5是1~5号样品和纯方解石型碳酸钙的XRD图,由上图可以看出,1、5号样品为纯方解石型碳酸钙,而2、3、4号样品除了含有方解石型碳酸钙外还含有一定量的球霏石型碳酸钙。由此说明,马来酸酐的加入量对合成碳酸钙的晶型也会产生较大的影响。

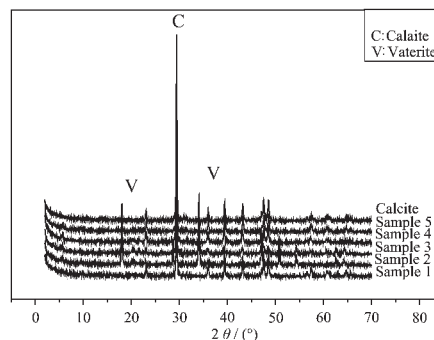


图5 纯方解石和1~5号样品的XRD图

Fig.5 XRD patterns of calcite and samples 1~5

2.5 SEM 对纳米 CaCO_3 粒径的测试

图6是1~5号样品扫描电镜照片。由照片可以

看出,相比于其他样品,样品 3 的平均粒径最小,长径比最接近 1:1,且粒径分布范围较窄,从结构上更

加适合聚合物填充改性的需要。

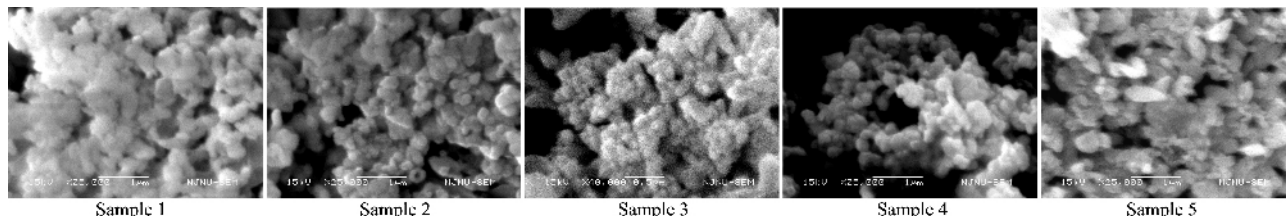


图 6 1~5 号样品的 SEM 照片

Fig.6 SEM photographs of sample 1~5

3 结 论

(1) 马来酸酐的引入可以在纳米碳酸钙表面有效的引入羰基、双键和亲油基团,使纳米碳酸钙实现功能化。

(2) 当马来酸酐的加入量达到一定比例后,可在碳酸钙的表面引入反应活性较强的羟基,为实现碳酸钙进一步的活化奠定了良好的基础。

参考文献:

- [1] CUI Ai-Li(崔爱莉), SUN Xiao-Ming (孙晓明), DONG Ya-Jie (董亚杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(4):518~522
- [2] YAO Song-Nian(姚松年), MIAO Wei(缪 伟), TONG Hua (童 华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**,**14**(2):222~225
- [3] WANG Fei(王 飞), YUE Lin-Hai(岳林海), *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(11):1361~1366
- [4] MA Jie(马 洁), LI Chun-Zhong(李春忠), CHEN Xue-Hua (陈雪花), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(10):1465~1470
- [5] JING Da-Lai(金达莱), YUE Lin-Hai(岳林海), XU Zhun-De (徐铸德), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(1):21~25
- [6] Chen J, He T, Wu W, et al. *Colloids and Surface A*, **2004**,**232**: 163~168
- [7] Zebarjad S M, Tahani M, Sajjadi S A. *J. Mater. Proc. Tech.*, **2004**,**155**:1459~1464
- [8] Li Y, Fang Q, Yi Z. *Mater. Sci. Eng.*, **2004**,**370**:268~272
- [9] Shui M. *Applied Surface Science*, **2003**,**220**:359~366
- [10] Marsh M E. *Comparative Biochemistry Physiology B*, **2003**, **136**:743~754
- [11] Labour T, Gauthier C. *Séguéla R. Polymer*, **2001**,**42**:7127~7135
- [12] Zhou B, Ji X, Sheng Y. *Euro. Polym. J.*, **2004**,**40**:2357~2363
- [13] Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry(山西化工研究所). *Plastic and Rubber Processing Additives, Edition 2* (塑料橡胶加工助剂第二版). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.544~582
- [14] Ji Guang-Ming(季光明), TAO Jie(陶 杰). *Nanjing Hangkong Hangtian Daxue Xuebao (Journal of Nanjing University of Aeronautics and Stronautics)*, **2004**,**36**(2):262~266
- [15] ZHANG Li-Xin (张立新). *Liaoning Huagong (Liaoning Chemical Industry)*, **2005**,**34**(6):268~270
- [16] LI Gu(李 谷), MAI Kan-Cheng(麦堪成), WANG Yu-Hai (王玉海), et al. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Polym. Mater. Sci. and Eng.)*, **2006**,**22**:227~230
- [17] ZHAO Xia(赵 霞), CHENG Qiao-Huan(程巧焕), ZHANG Xue-Qin(张雪芹), et al. *Hecheng Shuzhi Yu Suliao(China Synthetic Resin and Plastic)*, **2006**,**23**(2):65~68
- [18] Lin Z D, Zhang Z S, Huang Z Z, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**,**101**:3907~3914