

纤维状硬脂酸银的合成及其表征

曹 静^{*,1} 林海莉^{1,2} 夏培杰²

(¹ 淮北煤炭师范学院化学系, 淮北 235000)

(² 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

关键词: 纤维; 硬脂酸银; 双注法; 光敏热成像材料

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0907-04

Synthesis and Characterization of Fibrous Silver Stearate

CAO Jing^{*,1} LIN Hai-Li^{1,2} XIA Pei-Jie²

(¹Department of Chemistry, Huaibei Coal Industry Teachers College, Huaibei, Anhui 235000)

(²Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract: A new type of fibrous silver stearate (AgSt) was synthesized using double-jet method with KOH as pH regulator in water solution system. The structure, morphology and phase transition behavior of the fibrous AgSt were characterized by FTIR, SEM, XRD and TG-DTA. SEM images showed that the diameter of the fibrous AgSt was about 150 nm and the length was 5~8 μm . XRD data indicated its layered structure and TG-DTA showed its high thermal stability. In addition, the possible growth mechanism of the fibrous AgSt is also discussed.

Key words: fiber; silver stearate; double-jet method; photothermographic materials

光敏热成像(PTG)材料是近几年得到迅速发展的一种新型信息记录材料。与传统卤化银成像材料相比具有设计独特、加工方法简便、无污染、能耗低、影像质量高等优点^[1,2],已广泛应用于医疗成像领域^[3],而且在高质量数据传真、航天拍摄、油田试掘记录等^[4]方面具有巨大的潜在应用价值。

具有 18 个碳烷基链的硬脂酸银(AgSt)是 PTG 材料中的主要组分之一,是形成影像银的来源,其独特的物理和化学特性由其聚合体结构所控制。如,AgSt 在常温下为稳定的结晶体,而通常在 110~120 $^{\circ}\text{C}$ 发生非晶质状态相变^[5~8],提高了热显影时银离子的迁移速率。AgSt 的以上特性既保证了 PTG 材料具有良好的存储稳定性(>100 年)又使其具有较快的热加工速度(10~20 s)。

作为银离子的供应源,AgSt 的结晶形态、尺寸大小以及分散性对于 PTG 材料的热显影效率及影像质量都有着十分重要的影响,因此硬脂酸银的制备技术是 PTG 材料制造工艺的一个关键环节^[9]。文献报道,硬脂酸银晶体的形貌、大小等随着合成条件的变化而不同,常见的有针状和不规整的扁平片状微晶^[10,11]。目前各大胶片公司应用于 PTG 体系的 AgSt,虽然制备工艺各有千秋,但都朝着制备颗粒尺寸小且均一的特定晶形方向发展,这有利于热显影过程的有效进行并获得最佳的影像质量。

众所周知,双注法(同时加入法)是材料合成的一种常用方法,尤其是卤化银成像材料中合成各种形貌、尺寸卤化银颗粒的主要方法,对卤化银成像材料的发展起到至关重要的作用。本工作以具有一

收稿日期:2006-12-18。收修改稿日期:2007-03-19。

国家自然科学基金(No.20303025)和淮北煤炭师范学院人才引进启动基金(No.6293)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:caojing@mail.ipc.ac.cn

第一作者:曹 静,男,27 岁,博士,讲师;研究方向:成像材料制备与应用。

定 pH 值的硬脂酸(HSt)水溶液为底液,以 KOH 为反应 pH 值调整剂,采用双注法同时注入一定浓度的 AgNO_3 和 KOH 溶液,合成了一种具有较大长径比且尺寸分布集中的纤维状 AgSt。可以预见,此种结构的 AgSt 有利于与 PTG 材料的其它组分混合均匀,且在显影时有可能表现出较佳的显影速率。利用 FTIR、SEM、XRD 和 TG-DTA 技术对纤维状 AgSt 的结构、形貌以及热行为进行了表征,并对其形成机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂: AgNO_3 , 硬脂酸(HSt)、KOH 和无水乙醇均为市售分析纯级试剂,使用前未进行进一步提纯,使用去离子水。

主要仪器:HL-2 型双通道恒流泵;pH-3 型酸度计;用 Bio-Rad Win-IR 型红外光谱仪测定样品的红外光谱;用日本电子 JSM-6301 扫描电子显微镜(扫描电压为 5.0kV)观察样品的大小和形貌;用 Rigaku, D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 线, 40 kV, 80 mA, $\lambda=0.15418\text{ nm}$)测定样品的固相结构;用美国 TA instruments model 2050 差热分析仪和 2910 型热重分析仪(氮气气氛;升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 加热区间: $30\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$)测定样品的热行为变化。

1.2 样品制备

(1) 扁平片状 AgSt 颗粒制备:参照文献^[12]。

(2) 纤维状 AgSt 制备:称取 5.69 g (0.02 mol) 固体 HSt 置于内盛 200 mL 蒸馏水的 500 mL 锥形瓶中,电磁搅拌、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下,慢慢加入 10 mL 浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 水溶液,使 HSt 充分溶解。然后用恒流泵的一个通道慢慢注入 20 mL 浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 水溶液,同时用另一个通道慢慢注入一定浓度的 KOH 稀溶液,维持反应液的 pH 值

在 7.60 ± 0.05 范围内。当 AgNO_3 水溶液注入完毕后继续搅拌反应液 30 min。反应完毕将产物抽滤,然后依次用无水乙醇、去离子水充分洗涤以除去残留的反应物,最后抽滤、干燥后得到样品。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是反应物 HSt(图 1a)和纤维状 AgSt(图 1b)在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 FTIR 谱图。可以看出,与 HSt 相比,在 AgSt 谱图中,烷基链中的 2 个分别属于甲基 (CH_3) 和亚甲基 (CH_2) 的特征吸收峰 ν_{as} (2849.2 cm^{-1}) 和 ν_{s} (2917.3 cm^{-1}) 仍然存在;而属于 $-\text{COOH}$ 的泛频吸收峰 2639.6 cm^{-1} 和羟基面外弯曲振动峰 942.2 cm^{-1} 在 AgSt 中消失,说明 $-\text{COOH}$ 在 AgSt 中已不复存在,已经去质子化; $-\text{COOH}$ 的泛频吸收峰 2639.6 cm^{-1} 和羟基面外弯曲振动峰 942.2 cm^{-1} 在 AgSt 中消失,出现 2 个新的属于 $(-\text{COO}^-)$ 的 ν_{as} (1518.2 cm^{-1}) 和 ν_{s} (1420.9 cm^{-1}) 吸收峰,表明 $-\text{COOH}$ 上的 H^+ 已被银离子完全取代,说明所合成的样品即为纯的 AgSt 颗粒,而没有其他的杂质存在。

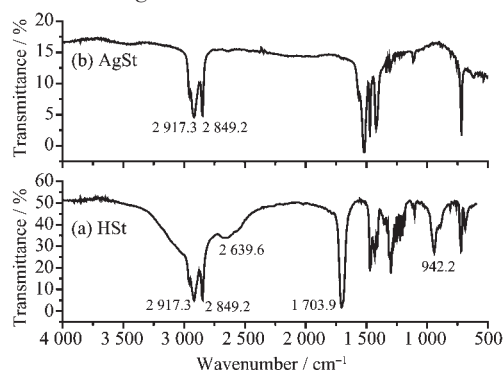


图1 纤维状硬脂酸银的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of fibrous AgSt

2.2 形貌分析

图 2(a)是用文献方法制备的扁平片状 AgSt 的

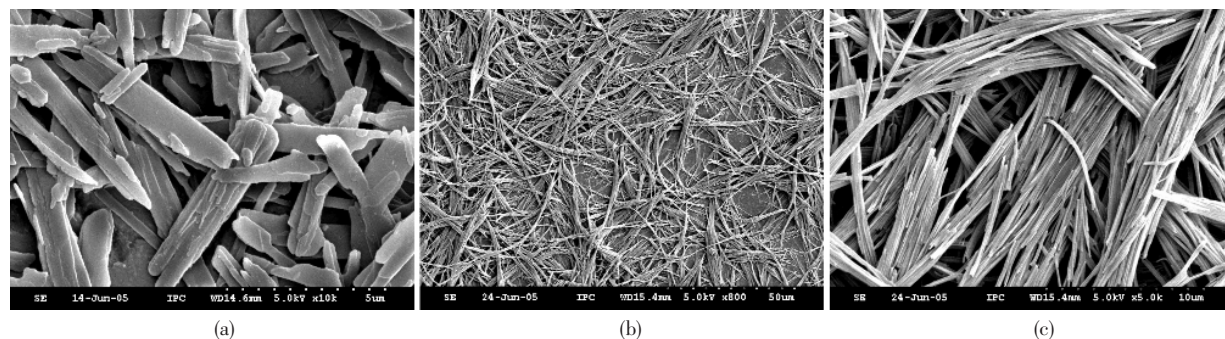


图2 扁平片状和纤维状硬脂酸银的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of (a) lamellar AgSt, (b) and (c) fibrous AgSt

SEM 照片,可以看出 AgSt 的形貌不规则,没有相对完整的形状,尺寸较大并且分布较宽;图 2b、2c 显示出,纤维状 AgSt 的形状比较均一,直径约为 150 nm,长度为 5~8 μm ,显著不同于扁平片状 AgSt。

2.3 物相分析

图 3 是扁平片状(a)和纤维状(b)AgSt 的 XRD 图。可以看出,两种形貌的 AgSt 具有相同的衍射峰,可以用(0*kl*0)表示,分别对应于(020)、(030)、(040)、(050)、(060)、(070)、(080)和(090)晶面,说明两者具有相同的晶型,均为层状结构,与 JCPDS 标准卡片(No. 04-0019)相一致。不同之处是纤维状 AgSt 的衍射峰强度减弱,并且略有一定的宽化现象,说明它的结晶度有所降低。根据 Bragg 方程可以得出层间距 *d* 的不同值,其平均值为 4.987 nm,接近 AgSt 分子 2 倍烷基链的长度,与报道的扁平片状 AgSt 的层间距^[12]基本一致。另外,在 XRD 图中没有观察到反应物及其它物质的衍射峰,说明 AgSt 的纯度比较高。

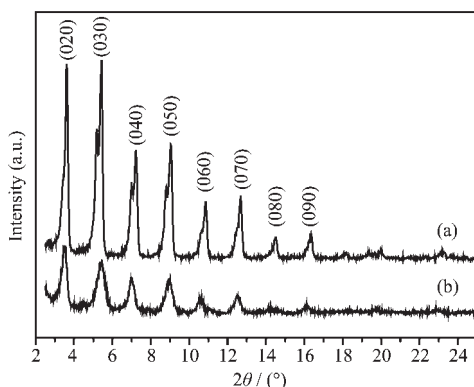


图 3 扁平片状和纤维状硬脂酸银的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of (a) lamellar AgSt, (b) fibrous AgSt

2.4 TG-DTA 分析

纤维状 AgSt 的 TG-DTA 曲线如图 4 所示。从图

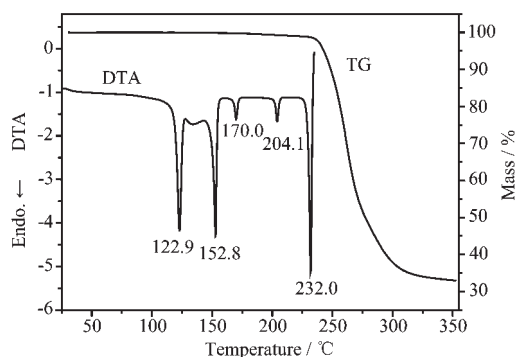


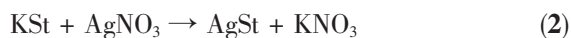
图 4 纤维状硬脂酸银的 TG-DTA 图

Fig.4 TG-DTA curves of fibrous AgSt

中可以看出,AgSt 的 TG 曲线的分解方式比较简单,在 239 $^{\circ}\text{C}$ 以下并无失重,而在此范围内对应于 DTA 曲线上有 4 个熔化吸热峰和 1 个热分解峰,分别对应于 122.9、152.8、170.0、204.1 和 232.0 $^{\circ}\text{C}$,与文献结果基本一致^[13],表明所合成的纤维状 AgSt 具有良好的热稳定性能。

2.5 制备机理探讨

根据实验结果,我们认为,pH 值调整剂 KOH 在纤维状 AgSt 的合成过程中起到了很关键的作用,主要体现在对反应物形成的胶束尺寸大小和反应速率的影响。整个反应过程简单表示如下:



首先,HSt 与 KOH 进行快速的酸碱中和反应生成 KSt;接着,加入的 AgNO_3 与 KSt 进行沉淀反应生成 AgSt。HSt 和 KSt 均是常见的表面活性剂,在一定浓度下可以在水中形成一定形状和尺寸的胶束。相比而言, K^+ 比 H^+ 具有更大的离子半径,受到其空间位阻的作用,形成的胶束尺寸比 HSt 时要小。

HSt 是一种相当弱的长链有机羧酸,离解程度很低,因此相对于直接以 HSt 与 AgNO_3 反应而言,双注法合成 AgSt 时在较短的时间内就有大量的 AgSt 晶核生成。期间 KSt 既作为表面活性剂也作为反应物。AgSt 在生长过程中,消耗了 KSt,其所形成的胶束逐渐解体。如果,反应过程中不持续加入 pH 值调整剂 KOH,随着反应的不断进行体系的 pH 值会迅速下降,KSt 被消耗后便不再产生,剩余的只有 HSt。然而,整个反应过程中,体系的 pH 值用 KOH 控制在一定值,保证了 KSt 浓度的稳定,也即控制了 St^- 的过饱和度,利于 AgSt 晶核的均匀生长,降低了多余 AgSt 晶核的形成几率,因此可以生成尺寸集中的 AgSt 颗粒。AgSt 晶核生成后,可以进入 KSt 胶束的空腔当中,在其模板作用的引导下,AgSt 晶核在三维方向的生长表现出不同的生长速率,最终形成尺寸集中的纤维状的 AgSt 颗粒。进一步的工作正在进行当中。

3 结 论

本工作利用双注法,KOH 为 pH 值调整剂制备了具有纤维状结构的硬脂酸银颗粒。硬脂酸银颗粒的直径约为 150 nm,长度为 5~8 μm 。XRD 显示其仍具有微观层状结构,TG-DTA 表明纤维状硬脂酸银颗粒具有良好的热稳定性。

参考文献:

- [1] Diamond A S, Weiss D S. *Handbook of Imaging Materials*. New York: Marcel Dekker, **2003**,473~476
- [2] Whitcomb D R. *Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue (Photographic Science and Photochemistry)*, **2003**,**21**(1):1~19
- [3] Whitcomb D R. *International Congress Imaging Science*. Tokyo, **2002**,21~22
- [4] Morgan D A. *J. Imag. Technol.*, **1987**,**13**(1):4~7
- [5] Ikeda M. *Photogr. Sci. Eng.*, **1980**,**24**(6):277~280
- [6] Chadha M, Dunnigan M E, Sahyun M R V, et al. *J. Appl. Phys.*, **1998**,**84**(2):887~892
- [7] Bokhonov B B, Sidelnikov A A, Sharafutdinov M R, et al. *J. Imaging Sci. Technol.*, **2003**,**47**(2):89~99
- [8] Hill S E, Mizenk M B, Sahyun M R V. *J. Imaging Sci. Technol.*, **1996**,**40**(6):568~575
- [9] FAN Ming-Ming(范明明), ZOU Jing(邹 竞), WANG Hong (王 虹). *Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue (Photographic Science and Photochemistry)*, **2006**,**24**(2):140~151
- [10] Horsten B, Geuens I, Gilliams Y, et al. *Europe Patent: 0848286*, **1997**.
- [11] Geuens I, Vanwelkenhuysen I. *J. Imaging Sci. Technol.*, **1999**, **43**(6):521~527
- [12] Lee S J, Han S W, Choi H J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(11):2892~2900
- [13] Chadha M, Dunnigan M E, Sahyun M R V, et al. *J. Appl. Phys.*, **1998**,**84**:887~892