



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102583481 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210014570. 7

(22) 申请日 2012. 01. 18

(71) 申请人 兰州交通大学

地址 730070 甘肃省兰州市安宁区安宁西路
88 号

(72) 发明人 王农 王兴权

(51) Int. Cl.

C01F 11/18 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

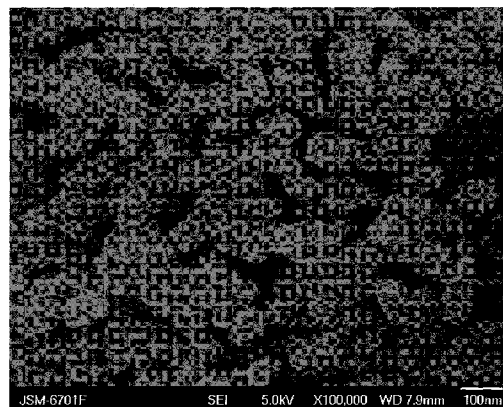
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

反相微乳法制备不同粒径球形纳米碳酸钙粒子的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种反相微乳法制备不同粒径球形纳米碳酸钙粒子的方法。主要特征是采用反相微乳液,通过调节水与表面活性剂的摩尔比(ω_o 值)控制微乳液中胶团的大小,实现在 10-100nm 范围内分别制备不同粒径的球形纳米碳酸钙粒子。包括如下步骤:钠盐水溶液的配制;钙盐水溶液的配制;油乳液的配制; ω_o 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制;在室温下,将钙盐反相微乳液缓慢加入到钠盐水溶液中,充分搅拌均匀使之完全反应后,陈化 1 ~ 24 小时;将所得的反应混合溶液离心分离,用直链醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为一定粒径的球形纳米碳酸钙。本发明操作简单、反应条件温和,实验原料价格低廉,可实现制备不同大小的球形纳米碳酸钙粒子,具有良好的应用前景。



1. 一种反相微乳法制备不同大小球形纳米碳酸钙粒子的方法,其特征在于,采用反相微乳液,通过调节水与表面活性剂的摩尔比(ω_o 值)控制微乳液中胶团的大小,实现在10-100nm 范围内分别制备不同粒径的球形纳米碳酸钙粒子。

2. 根据权利要求1所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 钠盐水溶液的配制:将钠盐溶解于蒸馏水中得到浓度为0.10 ~ 4.50mol/L 的钠盐水溶液;

(2) 钙盐水溶液的配制:将钙盐溶解于蒸馏水中得到浓度为0.10 ~ 4.50mol/L 的钙盐水溶液;

(3) 油乳液的配制:按将表面活性剂、助表面活性剂和油按质量份数比4 ~ 5 : 8 ~ 10 : 18 ~ 36 依次加入到锥形瓶中,加热至50 ~ 60℃,磁力搅拌10 ~ 30min,配制成油乳液;

(4) ω_o 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制:在水与表面活性剂的摩尔比(ω_o 值)为0.5 ~ 5.0 范围内,将钙盐水溶液加入到油乳液中,配制成不同 ω_o 值的钙盐反相微乳液;

(5) 将该微乳液缓慢加入到与钙盐等物质的量的钠盐水溶液中,充分搅拌使之完全反应后,陈化1 ~ 24 小时;

(6) 将所得的反应混合溶液离心分离,用直链醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为球形纳米碳酸钙。

3. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于:钠盐为碳酸钠。

4. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于:钙盐为氯化钙。

5. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于:表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。

6. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于:助表面活性剂为正丁醇。

7. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于:油为正己烷。

8. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于:直链醇为正丁醇。

反相微乳法制备不同粒径球形纳米碳酸钙粒子的方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料领域,涉及纳米碳酸钙的制备方法,更具体的是涉及一种反相微乳法制备不同粒径球形纳米碳酸钙的方法。

背景技术

[0002] 纳米碳酸钙是一种重要的无机化工产品,广泛用于橡胶,塑料,油墨,涂料,造纸等行业。由于其超细微化,在磁性、光热阻、催化性、熔点等方面与常规材料相比显示出优越性,将其用于橡胶、造纸、塑料等能使制品表面光艳、拉伸强度大、抗张力高、耐弯曲、龟裂性好,是优良的白色补强性填料。在高级油墨中具有良好的光泽、透明、稳定、快干等特性。在涂料工业,主要用于合成树脂涂料,汽车漆等,改善体系的触变性,可显著提高涂料的附着力,耐洗刷性,耐沾污性,并具有很好的防沉降作用;以纳米级碳酸钙为填料的汽车底盘漆有许多优异的功能,如附着力强,抗冲击,抗刮痕,坚固耐用。在密封粘结材料工业中,可以加速胶的交联反应,增强胶的稳定性,提高胶的机械性能,达到填充及补强双重作用,同时能使胶料表面光亮细腻。在纳米碳酸钙的生产中,碳酸钙结晶粒子大小、结晶形状、粒度分布及分散性能是其重要性能指标。粒度小、分布均匀、分散性能好的纳米碳酸钙产品具有更高经济利用价值和更加广阔的市场前景。工业生产中碳化反应和包覆过程的控制将显著影响纳米碳酸钙的质量。因此,研究碳酸钙制备反应过程规律,采取有效控制措施制备高品质纳米碳酸钙具有十分重要的现实意义。

[0003] 近几十年来,国内外学者致力于纳米碳酸钙的研究,目前工业上主要采用碳化法和沉淀法制备。微乳法是近年来发展起来的一种制备纳米微粒的有效方法,此方法具有实验设备简单、操作容易、粒径大小可控、分散好、分布窄等特点。它利用表面活性剂使两种互不相溶的溶剂形成一种均匀、稳定的微乳液,其中胶团的大小主要受 ω_0 值 ($\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$, 摩尔比) 的影响,因此可通过调节加入的水与表面活性剂的量,控制微乳液中胶团的大小。利用微乳液中的胶团作为“微反应器”,可使成核、生长、聚结、团聚等过程局限在一个微小的球形液滴内进行,从而可形成球形颗粒,又避免了颗粒之间进一步团聚,从而达到控制微粒大小、形状的目的,因此采用反相微乳法可制备纳米级颗粒。微乳液分为正相微乳液, (即水包油或 O/W) 和反相微乳液 (即油包水或 W/O), 其中的微小球形液滴分别称为油池和水池。由于生成碳酸钙的沉淀反应通常在水相中进行,因此,采用微乳液法制备超细 CaCO_3 的关键是使含有前驱体的水溶液液滴被一连续油相包围,前驱体不溶于该油相中,也就是要形成 W/O 型微乳液。制备过程通常是混合两种含有不同反应物的微乳液,混合后,化学反应就在水核中进行 (成核和生长)。该过程非常快,一旦水核内的粒子长到最后尺寸,表面活性剂分子将附在粒子表面,使粒子稳定并阻止其进一步长大,因此产物粒径受水核大小控制。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用反相微乳法制备不同粒径球形纳米碳酸钙粒子的

方法,反相微乳液(即反胶束溶液)是热力学稳定的透明液体。在反胶束溶液中,微小的水滴被分散在连续油相中的表面活性剂胶束包围,分散相尺寸非常小,通常为几到几百个纳米,化学反应在微小液滴内部或油水界面发生。利用碳酸钙沉淀反应在水相中进行的特点,可通过调节水和表面活性剂的相对含量控制反相微乳液中水池的大小,从而最终实现控制碳酸钙粒径大小的目的。

[0005] 本发明所述的用反相微乳法制备不同粒径的球形纳米碳酸钙颗粒的方法,其特征是采用反相微乳液,通过调节水与表面活性剂的摩尔比(ω_o 值)控制微乳液中胶团的大小,实现在 10-100nm 范围内分别制备不同粒径的球形纳米碳酸钙粒子。具体方法包括如下步骤:

[0006] (1) 钠盐水溶液的配制:将钠盐溶解于蒸馏水中得到浓度为 0.10 ~ 4.50mol/L 的钠盐水溶液;

[0007] (2) 钙盐水溶液的配制:将钙盐溶解于蒸馏水中得到浓度为 0.10 ~ 4.50mol/L 的钙盐水溶液;

[0008] (3) 油乳液的配制:将表面活性剂、助表面活性剂和油按质量份数比 4 ~ 5 : 8 ~ 10 : 18 ~ 36 依次加入到锥形瓶中,加热至 50 ~ 60℃,磁力搅拌 10 ~ 30min,配制成油乳液;

[0009] (4) ω_o 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制:在水与表面活性剂的摩尔比(ω_o 值)为 5 ~ 50 范围内,将钙盐水溶液加入到油乳液中,配制成不同 ω_o 值的钙盐反相微乳液;

[0010] (5) 将该微乳液缓慢加入到与钙盐等物质的量的钠盐水溶液中,充分搅拌使之完全反应后,陈化 1 ~ 24 小时;

[0011] (6) 将所得的反应混合溶液离心分离,用直链醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为球形纳米碳酸钙。

[0012] 上述步骤(1)中钠盐为碳酸钠。

[0013] 上述步骤(2)中钙盐为氯化钙。

[0014] 上述步骤(3)中表面活性剂为 CTAB;助表面活性剂为正丁醇;油为正己烷。

[0015] 上述步骤(6)中直链醇为正丁醇。

[0016] 本发明提供的纳米碳酸钙的制备方法具有如下特点:

[0017] (1) 采用反相微乳液,通过调节水与表面活性剂的摩尔比(ω_o 值)控制微乳液中胶团的大小,实现在 10-100nm 范围内分别制备不同粒径的球形纳米碳酸钙粒子;

[0018] (2) 球形纳米碳酸钙粒子是通过将钙盐水溶液配制成反相微乳液,再与钠盐的水溶液反应制得的;

[0019] (3) 球形纳米碳酸钙粒子被表面活性剂包覆起来,大小分布均匀,制备过程简单。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 所得纳米碳酸钙粒子的 SEM 图,粒径为 15nm 左右。

[0021] 图 2 为实施例 2 所得纳米碳酸钙粒子的 SEM 图,粒径为 30nm 左右。

[0022] 图 3 为实施例 3 所得纳米碳酸钙粒子的 SEM 图,粒径为 45nm 左右。

[0023] 图 4 为实施例 4 所得纳米碳酸钙粒子的 SEM 图,粒径为 70nm 左右。

具体实施方式

[0024] 以下结合实施例及附图对本发明作进一步说明,但不以此限定本发明的实施范围。

[0025] 实施例 1

[0026] (1) 钠盐水溶液的配制:称取 53.00g 碳酸钠,加蒸馏水溶解,在 250mL 的容量瓶中配制成 2mol/L 的碳酸钠溶液;

[0027] (2) 钙盐水溶液的配制:称取 55.49g 氯化钙,加蒸馏水溶解,在 250mL 的容量瓶中配制成 2mol/L 的氯化钙溶液;

[0028] (3) 油乳液的配制:称取 20.46gCTAB,40.68g 正丁醇,180.00g 正己烷,依次加入到锥形瓶中,加热至 50℃,磁力搅拌 15min,配制成正己烷乳液;

[0029] (4) ω_0 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制:取 2.5mL(3.0g) 步骤 (2) 所得的氯化钙水溶液,加入到步骤 (3) 所得的 108.5g 正己烷乳液中,配制成 ω_0 值为 5.37 的氯化钙反相微乳液;

[0030] (5) 球形纳米碳酸钙粒子的制备:将该微乳液缓慢加入到 2.5mL 步骤 (1) 所得的碳酸钠水溶液中,充分搅拌使之完全反应后,陈化 12 小时。将所得的反应混合溶液离心分离,用正丁醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为球形纳米碳酸钙。其粒径在 15nm 左右,颗粒大小分布均匀,典型的扫描电镜照片见图 1。

[0031] 实施例 2

[0032] (1)、(2) 和 (3) 分别同实施例 1 中步骤 (1)、(2) 和 (3);

[0033] (4) ω_0 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制:取 7.5mL 步骤 (2) 所得的氯化钙水溶液,加入到步骤 (3) 所得的 108.7g 正己烷乳液中,配制成 ω_0 值为 16.01 的氯化钙反相微乳液;

[0034] (5) 球形纳米碳酸钙粒子的制备:将该微乳液缓慢加入到 7.5mL 步骤 (1) 所得的碳酸钠水溶液中,充分搅拌使之完全反应后,陈化 18 小时。将所得的反应混合溶液离心分离,用正丁醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为球形纳米碳酸钙。其粒径在 30nm 左右,颗粒大小分布均匀,典型的扫描电镜照片见图 2。

[0035] 实施例 3

[0036] (1)、(2) 和 (3) 分别同实施例 1 中步骤 (1)、(2) 和 (3);

[0037] (4) ω_0 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制:取 12.5mL 步骤 (2) 所得的氯化钙水溶液,加入到步骤 (3) 所得的 108.5g 正己烷乳液中,配制成 ω_0 值为 26.85 的氯化钙反相微乳液;

[0038] (5) 球形纳米碳酸钙粒子的制备:将该微乳液缓慢加入到 12.5mL 步骤 (1) 所得的碳酸钠水溶液中,充分搅拌使之完全反应后,陈化 24 小时。将所得的反应混合溶液离心分离,用正丁醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为球形纳米碳酸钙。其粒径在 45nm 左右,颗粒大小分布均匀,典型的扫描电镜照片见图 3。

[0039] 实施例 4

[0040] (1)、(2) 和 (3) 分别同实施例 1 中步骤 (1)、(2) 和 (3);

[0041] (4) ω_0 值的调节及含钙盐反相微乳液的配制:取 16.7mL 步骤 (2) 所得的氯化钙水

溶液,加入到步骤(3)所得的 108.6g 正己烷乳液中,配制成 ω_o 值为 35.87 的氯化钙反相微乳液;

[0042] (5) 球形纳米碳酸钙粒子的制备:将该微乳液缓慢加入到 16.7mL 步骤(1)所得的碳酸钠水溶液中,充分搅拌使之完全反应后,陈化 24 小时。将所得的反应混合溶液离心分离,用正丁醇洗涤,烘干得到白色粉末产品,即为球形纳米碳酸钙。其粒径在 70nm 左右,颗粒大小分布均匀,典型的扫描电镜照片见图 4。

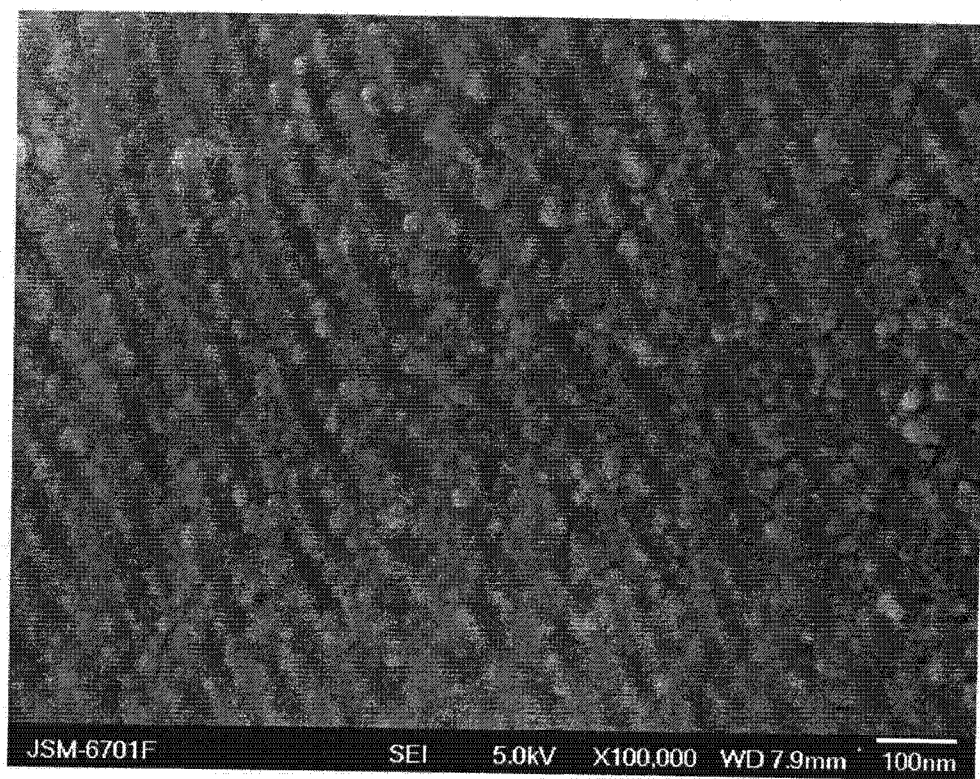


图 1

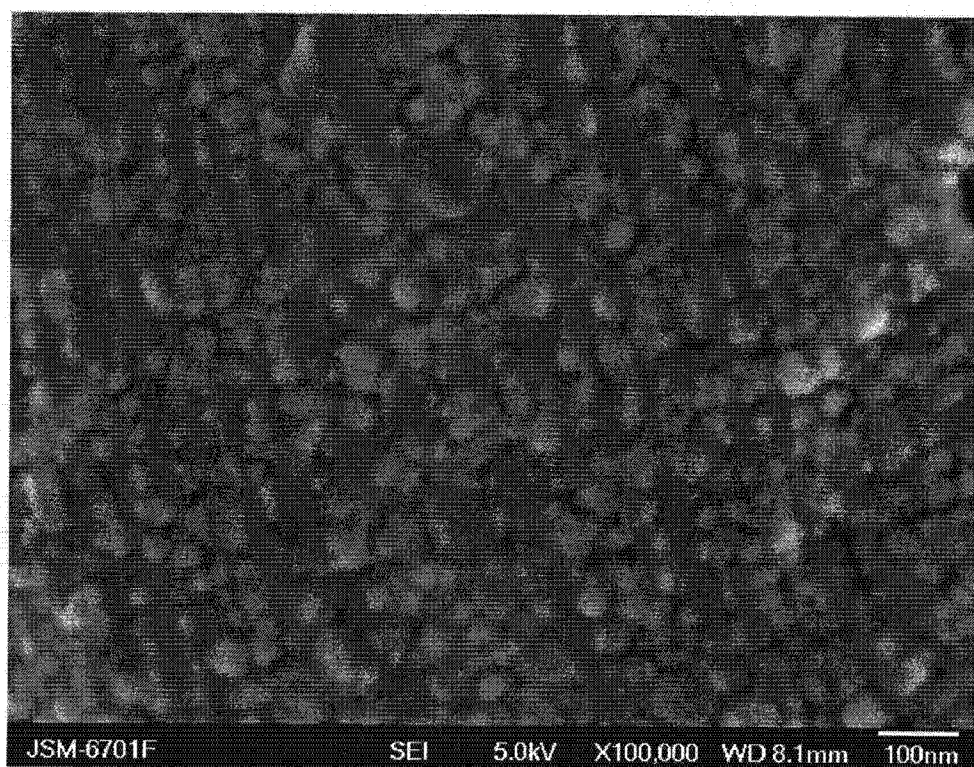


图 2

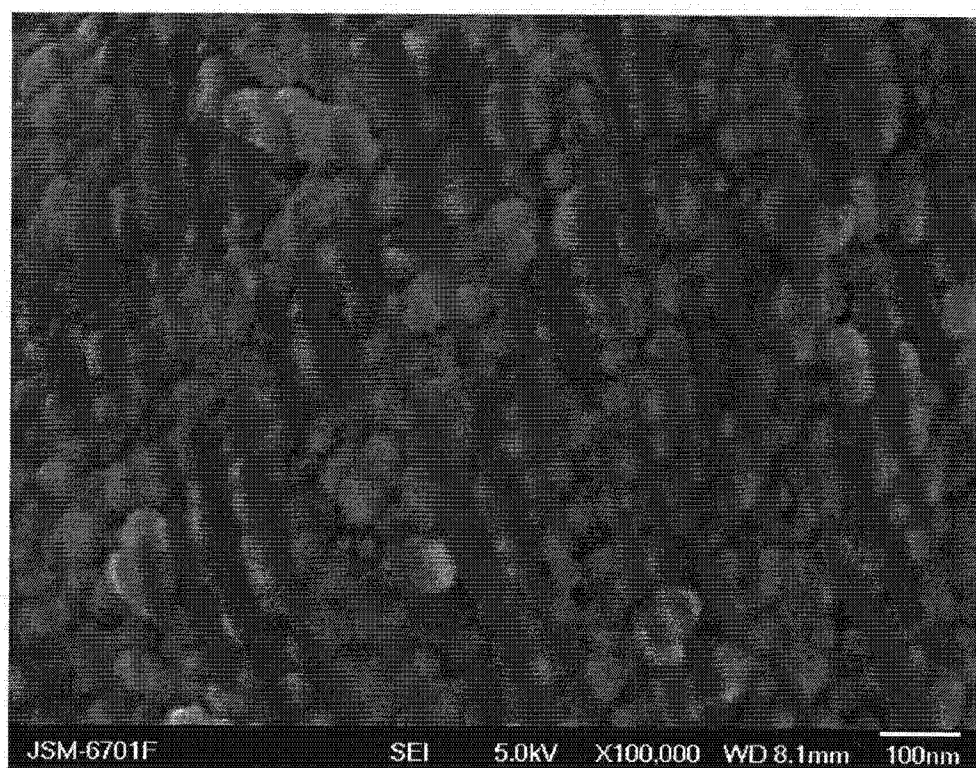


图 3

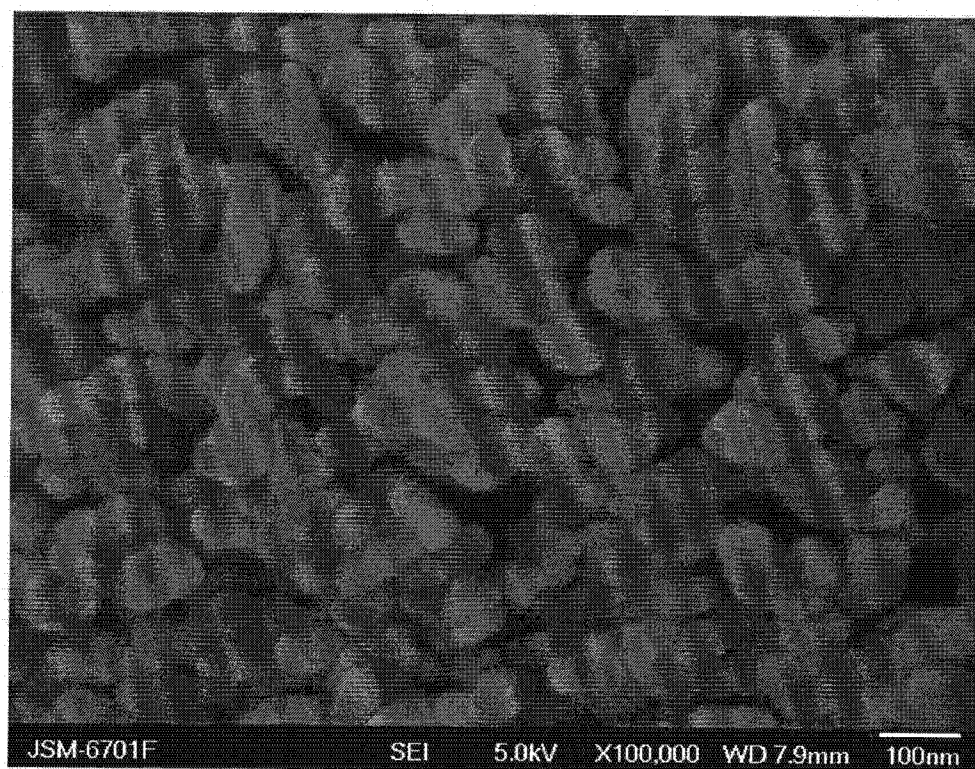


图 4