



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103253693 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201310213471. 6

(22) 申请日 2013. 05. 31

(71) 申请人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府
路 74 号

(72) 发明人 杨士林 宋微

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

C01F 11/18(2006. 01)

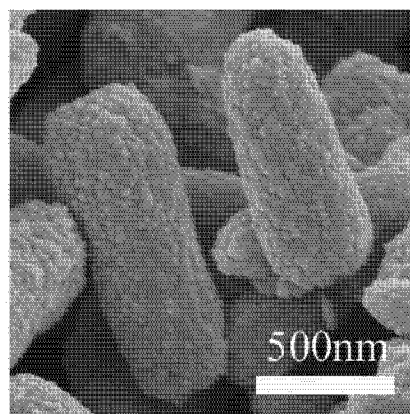
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法

(57) 摘要

一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法, 涉及碳酸钙晶体的制备方法。本发明的目的是要解决目前的棒状方解石型碳酸钙的制备方法复杂, 价格高以及晶粒尺寸不好控制的技术问题。本发明的制备方法: 一、将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液置于恒温水浴锅中, 在搅拌的情况下通入 CO_2 气体; 二、将一定浓度的 PASP 溶液加入到上述溶液中, 反应一段时间后停止通入 CO_2 气体; 三、将所得样品先后分别用去离子水和无水乙醇洗涤, 进行抽滤, 然后在一定的恒温条件下真空干燥一段时间即得到碳酸钙晶体。本发明应用在塑胶材料时可制成被环境消纳的塑料。



1. 一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法是按以下步骤进行:

一、将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配置成质量浓度为 6%~10% 的水溶液,然后将其置于 20℃~60℃ 恒温水浴锅中,在 $50\text{r}\cdot\text{min}^{-1}\sim 300\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌的同时以 $0.2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\sim 0.8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度通入 CO_2 气体 10min~20min,得到混合液;

二、先将 PASP 配置成质量浓度为 4% 的 PASP 水溶液,然后加入到步骤一得到的混合液中,反应 1.5h~2h 后停止通入 CO_2 , 气体得到悬浊液;

三、将步骤二得到的悬浊液用去离子水洗涤 2~4 次,然后用无水乙醇洗涤 2~4 次,洗涤后得到的产物进行一次抽滤,最后在 60℃~100℃ 的恒温下真空干燥 12h~36h,即得到碳酸钙晶体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤一中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的质量浓度为 7%~9%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤一中水浴温度为 25℃~45℃。

4. 根据权利要求 1 所述的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤一中通入 CO_2 气体的速度是 $0.2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\sim 0.6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤一中搅拌速度为 $50\text{r}\cdot\text{min}^{-1}\sim 150\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的其一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤二中的 PASP 是按以下步骤方法制备的:

1)、制备 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$: 将 8.2gN- 甲基咪唑加入到 250mL 三颈瓶中,将其置于 0℃ 的冰水浴中,在搅拌速度为 400r/min 下滴加 10.2g 质量分数为 98% 的浓硫酸和 10mL 水的混合溶液,并于 30min 内滴加完成,然后将三颈瓶从冰水浴中取出,在室温条件下以 400r/min 的速度搅拌 2h,将所得产物在 75℃ 下进行旋转蒸发,最终得到无色透明离子液体 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$;

2)、聚合反应:

①、制备 PSI: 将 12mL $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 离子液体加入到 250mL 三口烧瓶中,将其置于电子恒温油浴锅中,分四次加入共 8g 的 L-Asp,然后在油浴温度为 200℃ 和搅拌速度为 $800\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温搅拌反应 2h,后得到红褐色 PSI;

②、分离: 在温度为 20℃ 条件下,向步骤 2) 里①得到的红褐色 PSI 中加入 250mL 去离子水,搅拌 1h 后静置沉淀至固液出现分层现象,倒去上层液体后抽滤分离出黄褐色固体,并用去离子水 3 次洗涤以保证没有残留离子液体,洗涤后的产物在温度为 80℃ 恒温干燥至恒重,得到黄褐色 PSI 中间体;

③、提纯: 在质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中进行 PSI 中间体的水解,PSI 中间体完全水解为黄棕色透明液体 PASP 的钠盐,然后向黄棕色透明液体 PASP 的钠盐中滴加体积分数为 10% 的盐酸溶液调节 pH 值,pH 值调至 3.0~3.5 之间,再加入 100mL 乙醇萃取沉析后得到淡黄色固体,在温度为 80℃ 下对黄色固体进行恒温干燥至恒重,即得到 PASP。

7. 根据权利要求 1 所述的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤一中通入 CO_2 气体的时间为 12min~18min。

8. 根据权利要求 1 所述的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法,其特征在于步骤

三中真空干燥温度为 70℃～90℃。

一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳酸钙晶体的制备方法。

背景技术

[0002] 碳酸钙是一种重要的生物矿物和一种环境友好型材料,其广泛存在于生物体内,其强度可以比单一的矿物晶体高 1000 ~ 3000 倍,以及特殊的光学性能、力学性能和较强的抗撕裂能力等。并且碳酸钙来源广泛丰富、价格低廉、具有无毒、无味、填充量大等诸多优点。因此,碳酸钙在工业领域有着广泛的应用,目前主要应用于橡胶、油墨、塑料、造纸、涂料、医药、环保、食品等工业。

[0003] 近年来,对于无机材料的大小和形貌的调控已成为碳酸钙能否被广泛应用的关键因素。与控制碳酸钙的粒径相比,对于碳酸钙形貌的调控难度更大些。目前仿生合成出的碳酸钙形貌有球形、链状、立方形、针状、纺锤形、片状、无定形等多种形状。不同形貌的碳酸钙应用领域也不相同。如立方状的碳酸钙加入到油漆中较容易分散;链状的碳酸钙加入到塑料、橡胶中,能够起到补强效果。

[0004] 棒状碳酸钙其用作塑胶材料中可制成被环境消纳的塑料。但是目前的棒状碳酸钙的制备方法复杂,价格高、晶粒尺寸不好控制。

发明内容

[0005] 本发明是要解决目前的棒状碳酸钙的制备方法复杂,价格高以及晶粒尺寸不好控制的问题,从而提供一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法。

[0006] 本发明的一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法按以下步骤进行:

[0007] 一、将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配置成质量浓度为 6% ~ 10% 的水溶液,然后将其置于 20℃ ~ 60℃ 恒温水浴锅中,在 $50\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ~ $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌的同时以 $0.2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ~ $0.8\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通入 CO_2 气体 10min ~ 20min,得到混合液;

[0008] 二、先将 PASP 配置成质量浓度为 4% 的 PASP 水溶液,然后加入到步骤一得到的混合液中,反应 1.5h ~ 2h 后停止通入 CO_2 ,气体得到悬浊液;

[0009] 三、将步骤二得到的悬浊液用去离子水洗涤 2 ~ 4 次,然后用无水乙醇洗涤 2 ~ 4 次,洗涤后得到的产物进行一次抽滤,最后在 60℃ ~ 100℃ 的恒温下真空干燥 12h ~ 36h,即得到碳酸钙晶体。

[0010] 其中上述步骤二中的 PASP 的制备方法如下:

[0011] 1)、制备咪唑硫酸氢盐 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$:将 8.2gN- 甲基咪唑 (7.9mL,0.1mmol) 加入到 250mL 三颈瓶中,将其置于 0℃ 的冰水浴中,在搅拌速度为 400r/min 下滴加 10.2g 质量分数为 98% 的浓硫酸和 10mL 水的混合溶液,并于 30min 内滴加完成,然后将三颈瓶从冰水浴中取出,在室温条件下以 400r/min 的速度搅拌 2h,将所得产物在 75℃ 下进行旋转蒸发,最终得到无色透明离子液体 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$;

[0012] 2)、聚合反应:

[0013] ①、制备 PSI：将 12mL [Hmim]HSO₄ 离子液体加入到 250mL 三口烧瓶中，将其置于电子恒温油浴锅中，分四次加入共 8g 的 L-Asp，然后在油浴温度为 200℃ 和搅拌速度为 800r·min⁻¹ 下恒温搅拌反应 2h，后得到红褐色 PSI；

[0014] ②、分离：在温度为 20℃ 条件下，向步骤 2) 里①得到的红褐色 PSI 中加入 250mL 去离子水，搅拌 1h 后静置沉淀至固液出现分层现象，倒去上层液体后抽滤分离出黄褐色固体，并用去离子水 3 次洗涤以保证没有残留离子液体，洗涤后的产物在温度为 80℃ 恒温干燥至恒重，得到黄褐色 PSI 中间体；

[0015] ③、提纯：在质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中进行 PSI 中间体的水解，PSI 中间体完全水解为黄棕色透明液体 PASP 的钠盐，然后向黄棕色透明液体 PASP 的钠盐中滴加体积分数为 10% 的盐酸溶液调节 pH 值，pH 值调至 3.0 ~ 3.5 之间，再加入 100mL 乙醇萃取沉析后得到淡黄色固体，在温度为 80℃ 下对黄色固体进行恒温干燥至恒重，即得到 PASP。

[0016] 本发明制备的棒状方解石型碳酸钙晶体具有如下优点：

[0017] (1) 在碳化法合成碳酸钙的过程中，采用滞后投加 PASP 方法合成棒状碳酸钙；通过控制 Ca²⁺ 离子浓度，水浴温度和搅拌速度，可以调控棒状方解石碳酸钙晶体的晶粒尺寸。

[0018] (2) 本发明制备的碳酸钙晶体，晶型为方解石，形状为棒状，粒径最小为 400nm。

[0019] (3) 本发明实现了碳酸钙晶粒尺寸的可控性、原料来源广、价格低廉、制备方法简单、对制备无毒、绿色环保型的优点，能作为碳酸钙工业原料以及对研究生物矿化机理具有理论和实际应用价值。

附图说明

[0020] 图 1 是 FT-IR 图谱，图中 a 为试验一所制备的碳酸钙晶体的 FT-IR 图谱，图中 b 为试验二所制备的碳酸钙晶体的 FT-IR 图谱；

[0021] 图 2 是 XRD 图谱，图中 a 为试验一所制备的碳酸钙晶体的 XRD 图谱，图中 b 为试验二所制备的碳酸钙晶体的 XRD 图谱；

[0022] 图 3 为试验一所制备的碳酸钙晶体的 SEM 图谱；

[0023] 图 4 为试验二所制备的碳酸钙晶体的 SEM 图谱。

具体实施方式

[0024] 具体实施方式一：本实施方式中一种棒状方解石型碳酸钙晶体的制备方法是按以下步骤进行的：

[0025] 一、将 Ca(OH)₂ 配置成质量浓度为 6% ~ 10% 的水溶液，然后将其置于 20℃ ~ 60℃ 恒温水浴锅中，在 50r·min⁻¹ ~ 300r·min⁻¹ 的转速下搅拌的同时以 0.2L·min⁻¹ ~ 0.8L·min⁻¹ 的速度通入 CO₂ 气体 10min ~ 20min，得到混合液；

[0026] 二、先将 PASP 配置成质量浓度为 4% 的 PASP 水溶液，然后加入到步骤一得到的混合液中，反应 1.5h ~ 2h 后停止通入 CO₂，气体得到悬浊液；

[0027] 三、将步骤二得到的悬浊液用去离子水洗涤 2 ~ 4 次，然后用无水乙醇洗涤 2 ~ 4 次，洗涤后得到的产物进行一次抽滤，最后在 60℃ ~ 100℃ 的恒温下真空干燥 12h ~ 36h，即得到碳酸钙晶体。

[0028] 本发明制备的棒状方解石型碳酸钙晶体具有如下优点：

[0029] (1) 在碳化法合成碳酸钙的过程中,采用滞后投加 PASP 方法合成棒状碳酸钙;通过控制 Ca^{2+} 离子浓度,水浴温度和搅拌速度,可以调控棒状方解石碳酸钙晶体的晶粒尺寸。

[0030] (2) 本发明制备的碳酸钙晶体,晶型为方解石,形状为棒状,粒径最小为 400nm。

[0031] (3) 本发明实现了碳酸钙晶粒尺寸的可控性、原料来源广、价格低廉、制备方法简单、对制备无毒、绿色环保型的优点,能作为碳酸钙工业原料以及对研究生物矿化机理具有理论和实际应用价值。

[0032] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的质量浓度为 7%~9%。其它与具体实施方式一相同。

[0033] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一至二之一不同的是:步骤一中水浴温度为 25℃~45℃。其它与具体实施方式一至二之一相同。

[0034] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤一中通入 CO_2 气体的速度是 $0.2\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \sim 0.6\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0035] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤一中搅拌速度为 $50\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \sim 150\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0036] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:步骤二中 PASP 的制备方法如下:

[0037] 1)、制备咪唑硫酸氢盐 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$:将 8.2gN-甲基咪唑 (7.9mL,0.1mmol) 加入到 250mL 三颈瓶中,将其置于 0℃的冰水浴中,在搅拌速度为 400r/min 下滴加 10.2g 质量分数为 98%的浓硫酸和 10mL 水的混合溶液,并于 30min 内滴加完成,然后将三颈瓶从冰水浴中取出,在室温条件下以 400r/min 的速度搅拌 2h,将所得产物在 75℃下进行旋转蒸发,最终得到无色透明离子液体 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$;

[0038] 2)、聚合反应:

[0039] ①、制备 PSI:将 12mL $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 离子液体加入到 250mL 三口烧瓶中,将其置于电子恒温油浴锅中,分四次加入共 8g 的 L-Asp,然后在油浴温度为 200℃和搅拌速度为 $800\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温搅拌反应 2h,后得到红褐色 PSI;

[0040] ②、分离:在温度为 20℃条件下,向步骤 2) 里①得到的红褐色 PSI 中加入 250mL 去离子水,搅拌 1h 后静置沉淀至固液出现分层现象,倒去上层液体后抽滤分离出黄褐色固体,并用去离子水 3 次洗涤以保证没有残留离子液体,洗涤后的产物在温度为 80℃恒温干燥至恒重,得到黄褐色 PSI 中间体;

[0041] ③、提纯:在质量分数为 10%的 NaOH 溶液中进行 PSI 中间体的水解,PSI 中间体完全水解为黄棕色透明液体 PASP 的钠盐,然后向黄棕色透明液体 PASP 的钠盐中滴加体积分数为 10%的盐酸溶液调节 pH 值,pH 值调至 3.0~3.5 之间,再加入 100mL 乙醇萃取沉析后得到淡黄色固体,在温度为 80℃下对黄色固体进行恒温干燥至恒重,即得到 PASP。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0042] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:步骤一中通入 CO_2 气体的时间为 12min~18min。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0043] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是:步骤三中真空干燥温度为 70℃~90℃。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0044] 通过以下试验验证本发明的有益效果:

[0045] 试验一：本试验作为对比试验，制备过程中不加入 PASP 溶液，制备碳酸钙晶体的制备方法如下：

[0046] 一、将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配置成质量浓度为 8% 的溶液，然后将其置于 30°C 恒温水浴锅中，在 $100\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌的同时以 $0.4\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通入 CO_2 气体 2h 后停止。

[0047] 二、将上述反应制得的样品用离子水和无水乙醇洗涤 3 次，倒掉上清液，进行一次抽滤，然后在 80°C 的恒温下真空干燥 24h 得到碳酸钙晶体。

[0048] 图 3 为试验一所制备的碳酸钙晶体的 SEM 图谱；从图 3 中可以看出不加 PASP 制得的碳酸钙晶体颗粒形状为方形。

[0049] 试验二：

[0050] 一、将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 配置成质量浓度为 8% 的溶液，然后将其置于 30°C 恒温水浴锅中，在 $100\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌的同时以 $0.4\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通入 CO_2 气体 15min；

[0051] 二、将自己配置的质量浓度为 4% 的 PASP 溶液加入到上述溶液中，其中 PASP 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量比为 1 : 2，反应 1.75h 后停止通入 CO_2 气体；

[0052] 三、将上述反应制得的样品用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次，倒掉上清液，进行一次抽滤，然后在 80°C 的恒温下真空干燥 24h 得到碳酸钙晶体。

[0053] 其中上述步骤二中的 PASP 的制备方法如下：

[0054] 一、咪唑硫酸氢盐 ($[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$) 离子液体合成方法：

[0055] 将 8.2g N- 甲基咪唑 (7.9mL, 0.1mmol) 加入到 250mL 三颈瓶中，将其置于 0°C 的冰水浴中，连接机械搅拌，在搅拌速度为 400r/min 情况下滴加 10.2g, 98% 的浓硫酸和 10mL 去离子水的混合溶液，并于 30min 内滴加完成，然后将三颈瓶从冰水浴中取出，在室温条件下以 400r/min 的速度搅拌 2h，将所得产物在 75°C 下进行旋转蒸发，最终得到无色透明离子液体 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 。

[0056] 二、离子液体中聚天冬氨酸合成方法：

[0057] 1) PSI 的合成方法

[0058] 将 12mL $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 离子液体加入到 250mL 三口烧瓶中，将其置于电子恒温油浴锅中，分四次加入共 8g 的 L-Asp (天冬氨酸)，并使用大功率电动搅拌器以及温度计，控制电子恒温油浴温度为 200°C ，在搅拌速度是 $800\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下反应 2h，最终得到红褐色 PSI。

[0059] 2) PSI 的分离方法

[0060] 20°C 条件下，向上述得到的红褐色 PSI 中加入 250mL 去离子水，搅拌 1h 后静置沉淀至固液出现分层现象，倒去上层液体后抽滤分离出黄褐色固体，并用去离子水多次洗涤以保证没有残留离子液体，最后将所得黄褐色 PSI 中间体在 80°C 恒温干燥至恒重。

[0061] 3) PASP 的提纯方法

[0062] 在质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中进行 PSI 中间体的水解，PSI 中间体完全水解为黄棕色透明液体 PASP 的钠盐，此时用 pH 计监测其值为 11 ~ 13 之间，再向溶液中缓慢滴加体积分数为 10% 的盐酸溶液，调节 PASP 钠盐的等电点，使溶液 pH 为 3.0 ~ 3.5 之间，加入 100mL 乙醇萃取沉析后得到淡黄色固体，于 80°C 恒温干燥至恒重，最终产物即为 PASP。

[0063] 图 1 是 FT-IR 图谱，图中 a 为试验一所制备的碳酸钙晶体的 FT-IR 图谱，图中 b 为试验二所制备的碳酸钙晶体的 FT-IR 图谱；从图 1 中可以看出不加 PASP 制得的碳酸钙晶体在 712cm^{-1} 、 873cm^{-1} 、 1415cm^{-1} 处出现吸收峰，分别为 O-C-O 面内弯曲振动 (ν_4)、面外弯曲振动

(ν_2) 和反对称伸缩振动的吸收峰 (ν_3), ν_2 峰强而尖锐, ν_4 峰尖锐, 但强度不及 ν_2 , 这些均对应于方解石型碳酸钙的特征吸收峰, 表明未加入 PASP 的情况下, 合成的碳酸钙为方解石型; 且图 1 中可以看出加入了 PASP 制得的碳酸钙晶体跟图 1 中 a 相比在 2853cm^{-1} 和 2919cm^{-1} 出现了新的特征吸收峰, 分别为亚甲基的对称和非对称振动峰, 证明碳酸钙样品中存在有机质 PASP。方解石吸收峰 712cm^{-1} 、 873cm^{-1} 处特征吸收峰均发生红移, 红移 8cm^{-1} 和 10cm^{-1} ; 1415cm^{-1} 处特征吸收峰发生蓝移, 蓝移 76cm^{-1} 。这主要是因为 PASP 中羧基在溶液中会电离形成 -COO^- , -COO^- 吸附在碳酸钙表面导致。

[0064] 图 2 是 XRD 图谱, 图中 a 为试验一所制备的碳酸钙晶体的 XRD 图谱, 图中 b 为试验二所制备的碳酸钙晶体的 XRD 图谱; 从图 2 中可以看出不加 PASP 制得的碳酸钙晶体在 2θ 为 29.40° 、 36.00° 、 39.40° 、 43.16° 、 47.60° 和 48.52° 处出现衍射峰, 分别对应碳酸钙晶体的 (104)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116) 晶面, 对照 PDF 标准卡 (PDF No. 00-047-1743) 可知其为方解石型碳酸钙晶体特征衍射峰; 且从图 2 中可以看出加入了 PASP 制得的碳酸钙晶体跟图 2a 相比没有新的衍射峰出现, 说明碳酸钙样品仍然为方解石型, 证明合成产品纯度较高。

[0065] 图 4 为试验二所制备的碳酸钙晶体的 SEM 图谱; 从图 4 中可以看出加入了 PASP 制得的碳酸钙晶体得到了棒状碳酸钙晶体, 直径约 400nm , 长度 $700\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 之间。

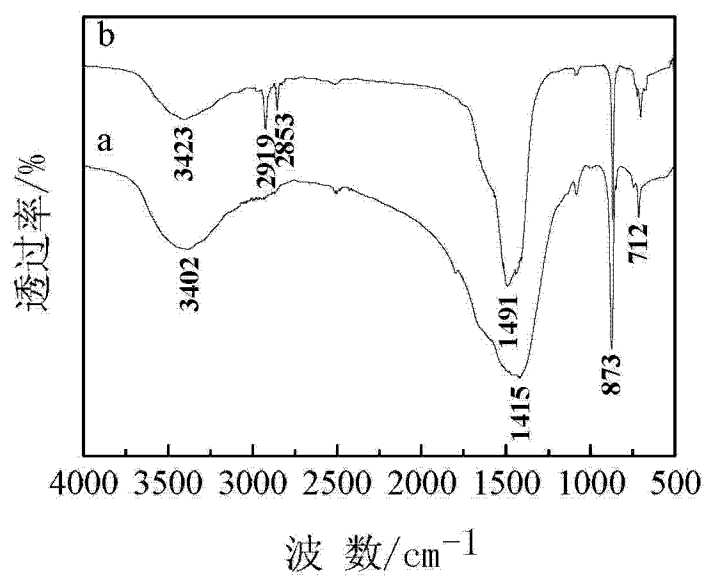


图 1

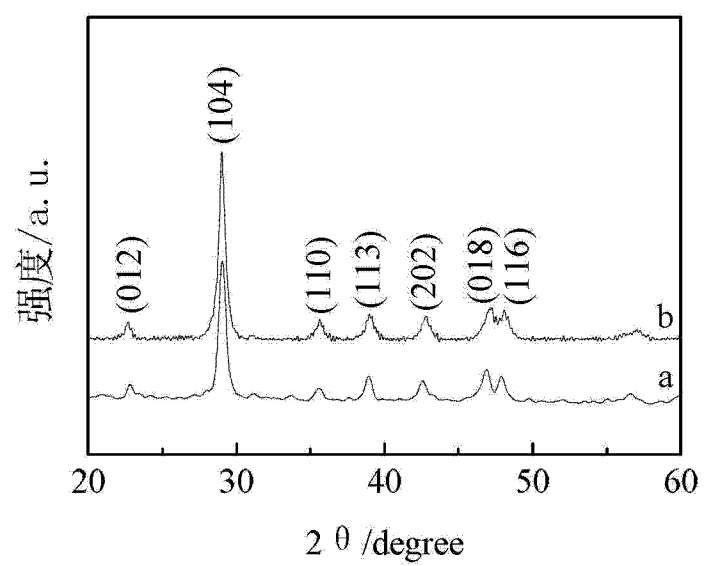


图 2

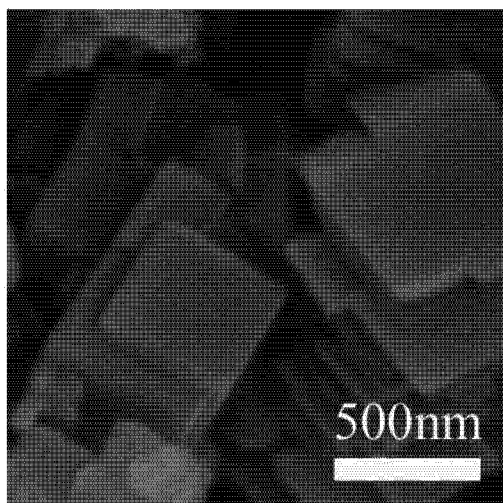


图 3

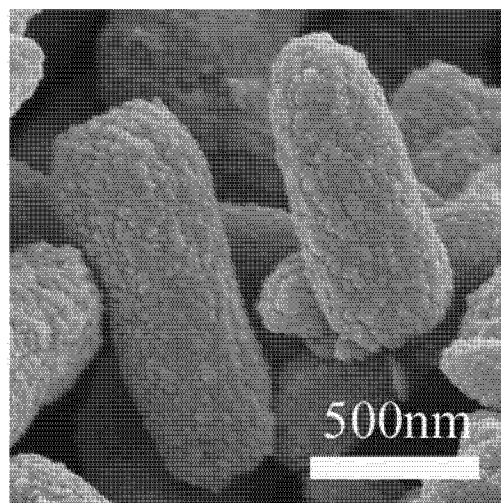


图 4