

ω -十一烯酸表面改性纳米碳酸钙粒子反应机理的 差示 FTIR 光谱研究

褚艳红^{1,2}, 张国宝², 赵根锁², 余守志², 王经武^{1*}, 李宾杰³

- 1 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450052
- 2 河南省科学院质量检验与分析测试研究中心, 河南 郑州 450002
- 3 河南大学, 河南 开封 475002

摘要 采用差示傅里叶变换红外光谱(FTIR)法对 ω -十一烯酸表面改性的纳米碳酸钙粒子的组成进行了测试, 结果发现: 在其差谱上, 波数位于 1 572, 1 542 cm^{-1} 附近出现了较明显的 $(\text{RCOO})_x\text{Ca}$ 离子的特征吸收带, 波数位于 912, 3 078 cm^{-1} 附近分别出现了端双键上 C—H 的面外弯曲(ν_{CH})和伸缩振动(ν_{CH})吸收带, 波数位于 1 746, 1 703 cm^{-1} 附近分别出现了酯羰基和羧羰基的特征吸收带。由此推测, 改性剂与纳米碳酸钙表面作用机理可能是: 改性剂的端羧基与纳米碳酸钙表面的钙离子结合, 形成 $(\text{RCOO})_x\text{Ca}$ 离子键, 从而在纳米碳酸钙表面接枝上带有端双键的活性有机基团; 同时, 纳米碳酸钙表面利用氢键作用吸附微量有机基团。这些有机基团共同缠绕在纳米碳酸钙表面, 提高了纳米碳酸钙在无水乙醇中的分散性。

关键词 差示 FTIR 光谱; 纳米碳酸钙; 表面改性; 反应机理

中图分类号: O561.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)08-1510-04

引言

纳米碳酸钙由于价廉、无毒、资源丰富等优势, 正在引起人们的广泛关注。但是, 由于未改性的纳米碳酸钙表面亲水疏油, 自身容易团聚, 在油性介质中不易分散, 从而限制了其在聚合物填充改性方面的应用^[1]。目前, 为了改善纳米碳酸钙的表面性能, 主要采用接枝、偶联反应, 在纳米碳酸钙表面接上一定的有机基团, 或者在其表面包覆一定的聚合物层^[2-9], 使其表面具有亲油性, 以提高其在油性介质中的分散性。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)差谱技术可以用来分离混合物的红外光谱或检测样品的细微变化, 根据差减光谱中出现的谱带的形态变化, 可定性或定量分析两组分间的相互作用情况, 在混合物的定性及定量研究中有着广泛应用, 是研究共混物相容性及形态结构的一种十分有效的手段^[10-16]。

本研究选择 ω -十一烯酸作为改性剂对纳米 CaCO_3 粒子进行表面改性, 并用改性纳米 CaCO_3 与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)复合, 以期制得综合力学性能优良的 PET/ 纳米

CaCO_3 复合材料。本文采用 FTIR 差示光谱技术深入研究了 ω -十一烯酸改性纳米碳酸钙的表面改性反应机理, 为进一步的深入研究提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 实验方法

称取约 20 g 纳米碳酸钙粉末加入 100 mL 三口烧瓶中, 再加入 40 mL 无水乙醇, 适量的改性剂 ω -十一烯酸的无水乙醇溶液, 开动磁力搅拌, 搅匀后, 升温至 60~70 $^{\circ}\text{C}$, 开始计时, 反应一定时间后, 停止反应。将改性后的悬浮液过滤、洗涤, 干燥。研磨后放入干燥器中备用。

1.2 仪器和参数设置

FTIR 仪: 日本岛津 FTIR-8700 型红外光谱仪。粉末试样全部采用 KBr 压片制样技术, 改性剂试样采用在 KRS 5 窗片上涂膜制样技术。扫描次数: 30 次; 扫描范围: 4 000~400 cm^{-1} ; 分辨率: 4.0 cm^{-1} 。

透射电镜(TEM) 日本日立 JEM-100CX 型透射电镜。把适量试样加入称量瓶中, 再加入适量无水乙醇, 超声分散; 吸取超声分散后的稀释液 1 滴, 滴到铺在吸水纸的铜网上,

收稿日期: 2006-06-28, 修订日期: 2006-09-28

基金项目: 河南省科技攻关项目(424270011)资助

作者简介: 褚艳红, 女, 1971 年生, 郑州大学材料科学与工程学院博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: jingwu.wang@zzu.edu.cn

待干燥后用电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1 是改性前后纳米碳酸钙粒子的电镜照片。由图 1(a) 可知, 改性前的纳米碳酸钙粒子粒径为 40~60 nm, 在无水乙醇中的分散性极差, 有大量的团聚体生成; 而改性后的纳米碳酸钙粒子在无水乙醇中能良好分散[见图 1(b)], 粒子的大小仍为 40~60 nm 左右。这表明, 改性后纳米碳酸钙粒子的粒径没有显著变大, 而且在无水乙醇中的分散性明显提高, 没有大的团聚体生成。

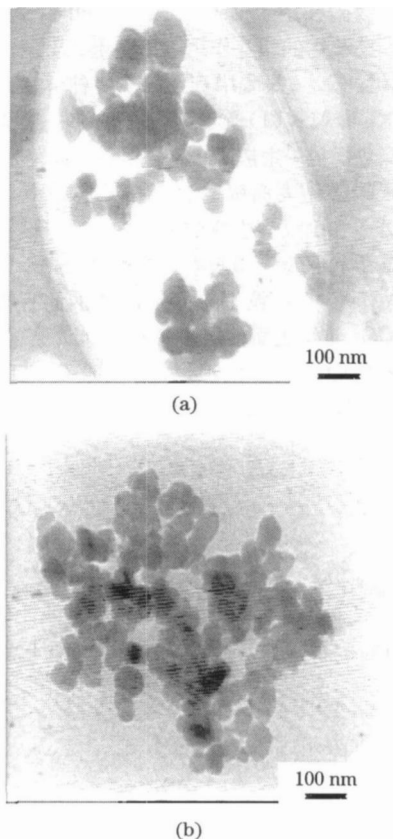


Fig 1 TEM photographs of the modified and unmodified nano CaCO_3

(a): Unmodified nano CaCO_3 ; (b): Modified nano CaCO_3

2.2 FTIR 分析

图 2 是微米 CaCO_3 和纳米 CaCO_3 的 FTIR 谱, 可以看出, 纳米 CaCO_3 的 FTIR 光谱图上, 波数位于 1425 cm^{-1} 的谱带发生约 40 cm^{-1} 的蓝移, 移至 1465 cm^{-1} 附近, 并且该谱带明显变窄, 与文献[17]一致。可能的原因有二: 一方面, 由于量子尺寸效应, 颗粒尺寸下降, 能隙变宽, 导致光吸收带移向短波方向; 另一方面, 受表面效应的影响, 由于纳米粒子颗粒微小, 大的表面张力使晶格畸变, 晶格常数变小。因此, 小尺寸效应和纳米 CaCO_3 的微晶结构中存在较大的晶格畸变, 引起晶体场效应变弱, 导致该谱带发生蓝移、窄

化^[17]。

图 3 是改性纳米碳酸钙 a、未改性的纳米碳酸钙 b 和 ω -十一烯酸 c 的透射 FTIR 谱。从图 3 可看出, 改性后的碳酸钙在 1465 cm^{-1} 附近有特征吸收, 说明改性后的碳酸钙粒子也是纳米级的, 这一结论与 TEM 观察到的实验结果吻合。还可以看出: ω -十一烯酸的末端双键特征吸收带分别位于 $912, 1640, 3078\text{ cm}^{-1}$ 附近; 改性后的与未改性的纳米 CaCO_3 粒子的 FTIR 谱比较, 在 $2924, 2854\text{ cm}^{-1}$ 附近; 出现了较明显的亚甲基的吸收带, 在 $1575, 1542\text{ cm}^{-1}$ 附近, 出现了较明显的羧酸钙盐的特征吸收带, 在 $912, 3080\text{ cm}^{-1}$ 附近, 分别出现了较明显的有机基团上末端双键 C-H 的面外弯曲振动(ν_{CH})和伸缩振动(ν_{CH})的特征吸收带。这表明, ω -十一烯酸可能是以离子键的形式接枝在纳米 CaCO_3 的表面。

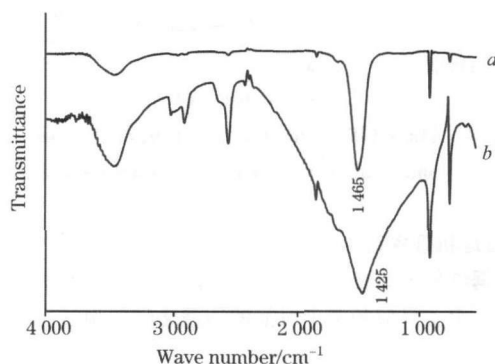


Fig 2 The FTIR spectra of common CaCO_3 and nano CaCO_3
a: Micron CaCO_3 ; b: Nano CaCO_3

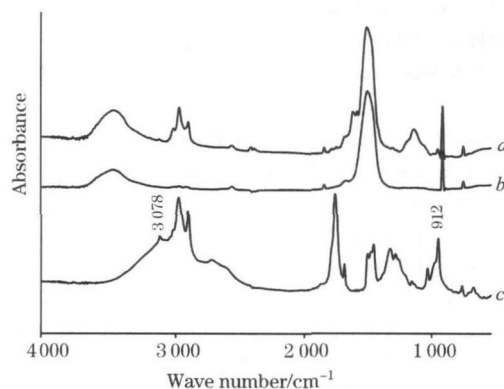


Fig 3 The FTIR spectra of samples

a: Modified nano CaCO_3 ; b: Original nano CaCO_3 ;
c: 10-undecenoic acid

图 4 是图 3 改性纳米碳酸钙的 FTIR 谱 (a) 差减未改性的纳米碳酸钙的 FTIR 谱 (b) 后, 得到的差示 FTIR 谱, 从该图可以更清晰地看到 ω -十一烯酸对未改性纳米碳酸钙进行表面处理后, ω -十一烯酸与纳米碳酸钙的表面发生相互作用, 生成了羧酸钙盐的特征吸收带 ($1572, 1542\text{ cm}^{-1}$) 和有机基团上末端双键的特征吸收带 ($912, 3078\text{ cm}^{-1}$ 附近)。表明纳米碳酸钙表面已经以离子键的方式接枝上末端带双键的

有基团(*w*-十一烯酸分子)。而在 2 928, 2 860 cm^{-1} 出现的较强吸收带归属于亚甲基的伸缩振动吸收带, 2 972 cm^{-1} 归属于甲基的伸缩振动吸收带; 1 460 cm^{-1} 归属于甲基的不对称弯曲振动吸收带和亚甲基的弯曲振动吸收带, 1 373 cm^{-1} 归属于甲基的对称弯曲振动吸收带。同时, 在 1 746, 1 703 cm^{-1} 分别出现了微弱的酯羰基和羧酸羰基的特征吸收带。由此进一步证明纳米碳酸钙表面已经接枝上 *w*-十一烯酸, 同时可能吸附有微量的 *w*-十一烯酸分子和副反应生成的酯。

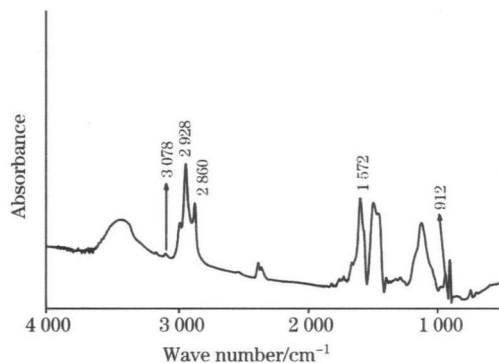
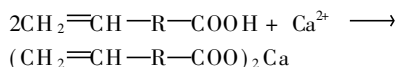


Fig 4 The FTIR difference spectrum of the modified nano CaCO_3 subtract the original nano CaCO_3

2.3 反应机理探讨

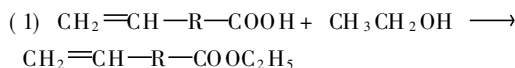
根据红外差谱分析推测, 纳米碳酸钙的表面改性过程可能存在一个主反应和两个可能的物理化学作用过程, 分别如下所示。

主反应过程为,



[注: $\text{R} = (\text{CH}_2)_8$]

可能的物理化学作用过程为,



(2) 氢键吸附作用导致纳米碳酸钙表面吸附上无水乙醇分子、未反应的 *w*-十一烯酸分子和副反应生成的酯。

因此, 其反应机理可能是: 一部分 *w*-十一烯酸的羧基与纳米 CaCO_3 粒子表面裸露的 Ca^{2+} 发生反应, 形成牢固的离子键, 接枝在纳米 CaCO_3 粒子表面; 另一部分 *w*-十一烯酸通过氢键作用吸附在纳米 CaCO_3 表面。同时, 由于在 *w*-十一烯酸与纳米碳酸钙的相互作用红外图上, 出现了微量的甲基吸收带, 原因是反应过程中存在以下两种可能的物理化学作用过程所致, 即如式(1)所示, 部分 *w*-十一烯酸与溶剂无水乙醇发生酯化反应, 生成 *w*-十一烯酸乙酯; (2) 氢键吸附作用导致纳米碳酸钙表面吸附上无水乙醇分子、未反应的 *w*-十一烯酸分子和副反应生成的酯。与主反应接枝在其上的 *w*-十一烯酸基团和氢键作用吸附上的微量 *w*-十一烯酸分子, 共同缠绕在纳米 CaCO_3 粒子表面形成亲油的有机层, 促使改性纳米 CaCO_3 粒子表面性能由亲水性转为亲油性。因此, 与未改性纳米 CaCO_3 粒子相比, 改性纳米 CaCO_3 粒子在无水乙醇中的分散性显著提高, 这为其在聚合物改性中的应用提供了依据。

参 考 文 献

- [1] SHI Jian ming, BAO Yong zhong, HUANG Zhi ming, et al(史建明, 包永忠, 黄志明, 等). J. Zhejiang University(Science)(浙江大学学报·科学版), 2004, 31(6): 709.
- [2] CHEN Xiar yong, SHI Bor an, TANG Qin, et al(陈先勇, 史伯安, 唐琴, 等). Chemistry & Bioengineering(化学与生物工程), 2005, (5): 21.
- [3] Jeanette Gonzalez. European Polymer J., 2002, 38: 2465.
- [4] Yang Y, Kong X Z, Kan C Y, et al. Polym. Adv. Technol., 1999, 10(12): 54.
- [5] Wu Wei, He Tao bo, Chen Jian feng, et al. Materials Letters, 2006, 60: 2410.
- [6] Gonzalez J. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 211.
- [7] Lazzera A, Zebajad S M, Pracella M, et al. Polymer, 2005, 46: 827.
- [8] Zhou Ya bin, Wang Shi feng, Zhang Yin xi, et al. J. Polym. Sci., Part B: Polym Physics, 2006, 44(8): 1226.
- [9] Li Gu, Mai Kar cheng, Feng Kai feng, et al. Polymer International, 2006, 55: 891.
- [10] Koenig J L. Appl. Opt., 1978, 17: 1374.
- [11] XIA Shu ping, HU Mai cheng, GAO Shi yang, et al(夏树屏, 胡满成, 高世扬, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 734.
- [12] XUE Qi(薛奇). The Spectroscopy in the Study on the Structure of Polymer(高分子结构研究中的光谱方法). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1995, 5.
- [13] ZHENG Wen jie, LIU Zhi hong, CHEN Xing guo(郑文捷, 刘志宏, 陈兴国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 705.
- [14] LIU Zhi, LIU Xing hai, ZHAO Ying, et al(刘智, 刘新海, 赵莹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 33.
- [15] WU Hong, LIN Zhi yong, QIAN Hao(吴宏, 林志勇, 钱浩). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 70.
- [16] ZHENG Yu ying, WANG Can yao, FU Ming lian(郑玉婴, 王灿耀, 傅明连). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1813.

- [17] SHUI Miao, YUE Lir hai, LIU Qing, et al(水 森, 岳林海, 刘 清, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 1999, 15(6): 715.

Study on the Reaction Mechanism of Surface Modified Nano-CaCO₃ Particles Using *w*-Undecenoic Acids as Modifier by FTIR Difference Spectroscopy

CHU Yarr hong^{1, 2}, ZHANG Guo bao², ZHAO Ger suo², YU Shou zhi², WANG Jing wu^{1*}, LI Bir jie³

1. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

2. Research Center of Quality Inspection and Analysis-Testing, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China

3. Henan University, Kaifeng 475002, China

Abstract The components of the surface modified nanometer calcium carbonate particles with *w*-undecenoic acids as modifier were tested by differential FTIR spectroscopy. Some special absorption bands respectively assigned to $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$, $\nu_{\text{C}=\text{CH}}$, $\nu_{\text{C}=\text{CH}}$, ν_{RCOOR} , ν_{RCOOH} at the wavenumbers of 1 572, 1 542, 912, 3 078 cm^{-1} , 1 746 and 1 703 cm^{-1} were found. The possible modification mechanisms is that the organic acid reacts with the exposed Ca^{2+} of the nano-CaCO₃ surface to form ionic bond $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$; and the other organic groups are absorbed onto the surface of nano-CaCO₃ by hydrogen bond. These organic groups twist on the surface of nano-CaCO₃ particles. So the dispersion of the modified nano-CaCO₃ particles is increased remarkably in absolute ethanol.

Keywords Differential FTIR spectroscopy; Nanometer calcium carbonate; Surface modification; Reaction mechanism

* Corresponding author

(Received Jun. 28, 2006; accepted Sep. 28, 2006)

推 荐 新 书

书 名: 《傅里叶变换红外光谱仪》
编 著 者: 北京大学翁诗甫教授级高级工程师
出 版 社: 化学工业出版社, (www.cip.com.cn) 010 64982530
书 号: 7-5025-6930-8
开本, 定价: B5 开本, 328 页, 45.00 元

《傅里叶变换红外光谱仪》是“分析仪器使用与维护丛书”之一。

《傅里叶变换红外光谱仪》共分十章

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 第一章 红外光谱的基本概念 | 第七章 远红外光谱和近红外光谱简介 |
| 第二章 傅里叶变换红外光谱学的基本原理 | 第八章 基团的振动频率分析 |
| 第三章 傅里叶变换红外光谱仪 | 第九章 红外光谱的定量分析和未知物的剖析 |
| 第四章 红外光谱样品的制备和测试技术 | 第十章 红外光谱仪的保养和维护技术 |
| 第五章 红外光谱数据处理技术 | 附 录 有机化合物基团振动频率表 |
| 第六章 红外光谱仪附件 | 主要参考文献 |

该书可供教学、科研、厂矿企业、分析测试部门从事红外光谱分析测试的工作者学习参考, 也可作为高等院校与红外光谱相关的各学科教师、研究生和本科生的教学或参考用书。

“分析仪器使用与维护丛书”由中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写。这套丛书“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”。已出版的其他分册还有:《分析仪器与仪器分析概论》,《高效液相色谱仪器系统》,《气相色谱仪器系统》,《离子色谱仪器》,《样品前处理仪器与装置》,《原子吸收光谱仪》,《紫外可见光光度计》,《热分析仪器》,《物性分析仪器》等。

《离子色谱仪器》采用 B5 开本, 344 页, 书号: 7-5025-6930-8, 定价 45.00 元。详情可登录化学工业出版社网站查询 (www.cip.com.cn)。