

·研究简报·

双亲水性嵌段共聚物对 CaCO_3 结晶的影响^{*}

张 群^{1**} 陈传宝^{1,2} 付 娟¹ 方 亮² 任丽英¹

(¹安庆师范学院化学化工学院 安徽省重点实验室 安庆 246011) (²安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

摘 要 以合成的带有磺酸基为端基的线型-超支化二嵌段共聚物 PEG-*b*-PEI-SO₃H 为模板,探讨了其对 CaCO_3 结晶的影响,并用 FTIR、XRD、SEM、TEM 等对产物进行了表征.结果表明,带有一 SO₃H 端基的线型-超支化双亲水性嵌段共聚物 PEG-*b*-PEI-SO₃H 对 CaCO_3 晶体形貌和晶型表现出较强的调控能力.培养 1 天时得到空心环状方解石型 CaCO_3 晶体,但当培养时间为 3 天和 5 天时,得到的 CaCO_3 晶体形貌既有河蚌状也有类球状,同时其晶型既有方解石也有球霏石,而当培养时间达到 7 天后,得到的就只有球状球霏石 CaCO_3 晶体.

关键词 双亲水性嵌段共聚物, 形貌, CaCO_3

在珍珠、贝壳、甲壳、蛋壳等生物矿化产物中的主要无机成份是碳酸钙,在生物体内,这些碳酸钙由于与少量有机基质(蛋白质、多糖等)的特殊结合,而形成了高度有序,与本体不同性质的有机/无机杂化材料^[1~5].因此,有关各种有机化合物存在下 CaCO_3 的结晶曾有过广泛研究,近年来,一类新型无机结晶调节剂——双亲水性嵌段共聚物(double hydrophilic block copolymer, DHBC)率先分别为 Meyer 等^[6]和 Cölfen 等^[7,8]开发用于生物矿化模拟研究.这类双亲水性嵌段共聚物在多种无机结晶如碳酸钙^[9~11]、磷酸钙^[12]等的生物矿化模拟合成中表现出对结晶结构与形貌、晶粒大小乃至晶型等的很强调控能力.

树枝状分子在结构上表现出精确的分子组成、高度支化的结构、分子内存在空腔、分子量具有可控性、分子本身具有纳米尺寸、表面带有大量官能团等特征.因而,树枝状分子在性能上表现出良好的流动性、易成膜、不易结晶、分子的多功能性、独特的黏度行为、独特的密度与密度分布、良好的热稳定性等特性,在多个领域有着广泛的应用前景.超支化高分子具有树枝状大分子相近的高度支化结构和相似的性质^[13],是远较树枝状大分子价廉易得的代用品.我们首先合成了 PEG-*b*-PEI 的线型-超支化杂化二嵌段共聚物,再对此共聚物进行磺酸基修饰,从而制得 PEG-*b*-PEI-SO₃H,探讨了端头磺酸基树枝状功能化的杂化嵌

段共聚物对 CaCO_3 结晶的影响,并用 FTIR、XRD、SEM 等对产物进行了表征,研究了其对 CaCO_3 晶型和结晶尺寸的影响,并寻求控制 CaCO_3 结晶的晶型、形貌和尺寸的新途径.

1 实验试剂

无水 CaCl_2 、 NH_4HCO_3 、NaOH、对苯二酚、二氯甲烷、环氧氯丙烷、甲醇、乙醚等均为分析纯试剂;聚乙二醇单甲醚(MeO-PEG-OH),MW = 5000,聚乙烯亚胺(PEI),MW = 1200, Aldrich 产品.

2 PEG-*b*-PEI-SO₃H 的合成

共聚物制备方法同文献[14].分别称取 6.95 g 环氧氯丙烷、1.2 g NaOH、0.03 g 对苯二酚溶解于 0.2 mL 二次蒸馏水中.再向该混合物中加入 25 g, MW = 5000 的聚乙二醇单甲醚,在以氩为保护气的条件下加热到 60℃,持续 10 h 后升高温度至 90℃,再持续 1.5 h.将粗产品溶解于 150 mL 的二氯甲烷,并添加 200 mL 蒸馏水,用 NaH_2PO_4 调节溶液的 pH = 7.0.待溶液分层后,将有机层用 100 mL 的蒸馏水洗涤 2 次,分离后用旋转蒸发仪浓缩至 60 mL,所得浓缩的溶液缓慢加入到 950 mL 的冷乙醚中沉淀析出产物,过滤,真空干燥,得到产物 15.5 g (62%).

分别将上述固体产物 10 g、5.6 g 聚乙烯亚胺溶解于 50 mL 甲醇中配成溶液,将其混合液在 80℃ 下蒸馏 8 h,并将所得产物通过截留分子膜彻底渗析,干燥得到嵌段共聚物 5.6 g (56%).将 6.1 g

* 2008-02-19 收稿,2008-05-14 修稿 国家自然科学基金(基金号 20171001)和安徽省教育厅自然科学基金(基金号 2005KJ369ZC)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zhang-qun1959@163.com

(0.05 mol) 丙磺酸内酯和 0.02 mol 嵌段共聚物溶于 100 mL 二氯甲烷, 并将该混合溶液回流 4 h 后溶于 50 mL 蒸馏水中, 彻底渗析, 再通过冷干法得到最终产物 2.3 g (37%).

对所得共聚物进行红外表征, 谱图如图 1 所示. 谱图中出现的 3453、2895、1640、1278 cm^{-1} 附近和 1106 cm^{-1} 强吸收峰分别表示酰胺基、甲氧基、羰基以及磺酸基的存在, 从而证明我们得到的产物为 PEG-*b*-PEI- SO_3H 嵌段聚合物.

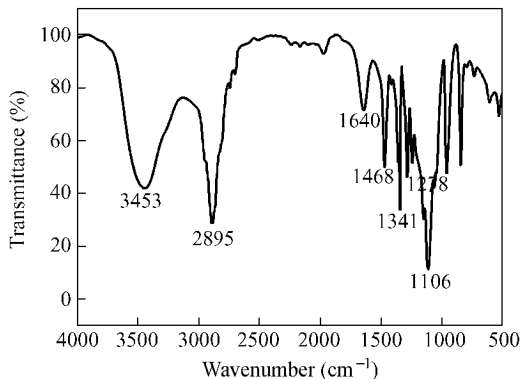


Fig. 1 FTIR spectrum of PEG-*b*-PEI- SO_3H with sulfonic groups

3 CaCO_3 结晶的制备

分别称取 4 份 10 mg 的 PEG-*b*-PEI- SO_3H 加入到盛有 10 mL 10 mmol/L CaCl_2 (分析纯) 的小烧杯中, 搅拌使其混合均匀 (双亲水性嵌段共聚物的浓度为 1 g/L). 将装有上述溶液的烧杯用保鲜膜密封, 但在其上扎 3 个小孔, 小心地将其移至干燥器中, 并在干燥器中央放一个盛着碳酸氢铵 (分析纯) 的烧杯, 并将整个干燥器放入恒温培养箱 (30℃), 分别静置培养 1、3、5、7 天, 通过气相扩散法制得 CaCO_3 晶体. 样品取出后用二次蒸馏水及无水乙醇洗涤 3~5 次, 常温干燥待测.

4 表征

红外光谱在 Nicolet Avatar 360 型傅立叶红外光谱仪上采集, KBr 压片, 波数为 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 3 cm^{-1} . 利用 JEOL-7500B 型场发射电子扫描电镜 (SEM, 日本 JEOL 公司) 观测样品微观形貌, 工作电压 5.0 kV. X 射线粉末衍射测试是用日本岛津 XRD-6000 粉末 X-射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$, $\lambda = 0.154060 \text{ nm}$). 采用日本 JEOL 公司的 JEM200CX 型透射电镜 (加速电压 200 kV) 对样品形态进行观测.

5 红外分析

无机 CaCO_3 结晶具有方解石、球霏石和文石 3 种不同晶型, 各晶型均具有特征的红外谱带, 方解石型 CaCO_3 晶体的 FTIR 谱特征峰为 876 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} . 球霏石型 CaCO_3 晶体的特征峰为 876 cm^{-1} 和 745 cm^{-1} . 由图 2 可见, 培养 1 天得到的 CaCO_3 晶体 (a) 在 876 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 处出现吸收峰, 呈现方解石型 CaCO_3 晶体的特征峰, 说明在此条件下, 得到的是方解石型 CaCO_3 晶体, 但当培养 3 天和 5 天时, 不仅在 876 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 处出现吸收峰, 也在 745 cm^{-1} 处出现吸收峰, 则说明当培养 3 天和 5 天时, 不仅有方解石型 CaCO_3 晶体的出现, 也有球霏石型 CaCO_3 晶体, 从图上还可以看到, 培养 5 天时, 在 712 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 以至于在培养 7 天的情况下, 彻底的消失, 只在 876 cm^{-1} 和 745 cm^{-1} 处出现吸收峰, 呈现球霏石型 CaCO_3 结晶特征.

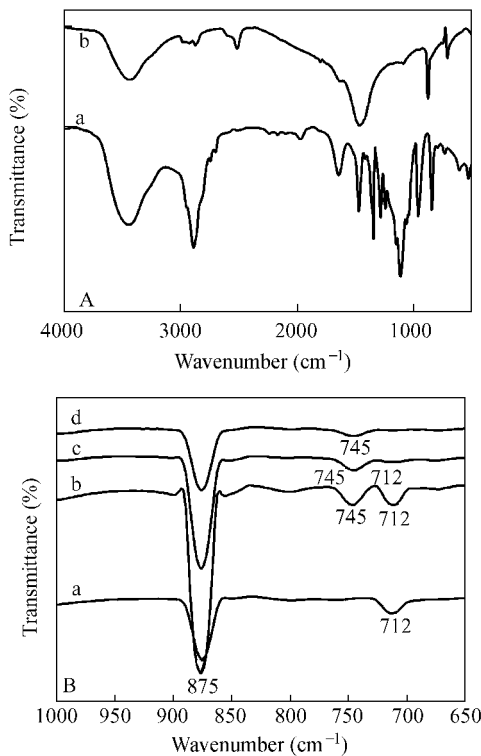


Fig. 2 (A) FTIR spectra of pure PEG-*b*-PEI- SO_3H and CaCO_3 samples obtained under reaction times (1 day); (B) High-magnification FTIR spectra of A from 1000~650 cm^{-1} a) 1 day; b) 3 days; c) 5 days; d) 7 days; [PEG-*b*-PEI- SO_3H] = 1 g/L

6 XRD 分析

为进一步证实上述结果, 我们又对所得样品

进行了 XRD 测试,测试结果图 3 所示. 图中(a)为培养 1 天时所得 CaCO_3 晶体的 XRD 曲线,其中 (012)、(104)、(006)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116)等晶面的衍射峰的出现显示所得 CaCO_3 晶体为典型的方解石. 图中(b)显示的是培养 3 天所得 CaCO_3 晶体的 XRD 曲线,该曲线除了有方解石晶体的衍射峰外,还有球霏石型晶体 (110)、(112)、(114)、(300) 4 个晶面的衍射峰,说明其为不完全的方解石型晶体,还兼有少量的球霏石成份. 当培养时间持续到 5 天时,除了有典型球霏石的特征峰外,还有 (104) 面的衍射峰,但其强度非常弱,则说明该样品中所得晶体中方解石的含量较培养 3 天时要少的多^[15]. 图(d)显示的是培养 7 天后所得 CaCO_3 晶体的 XRD 曲线,(110)、(112)、(114)、(300)等晶面的衍射峰与典型的球霏石型的完全一致,说明得到的是纯球霏石型 CaCO_3 晶体.

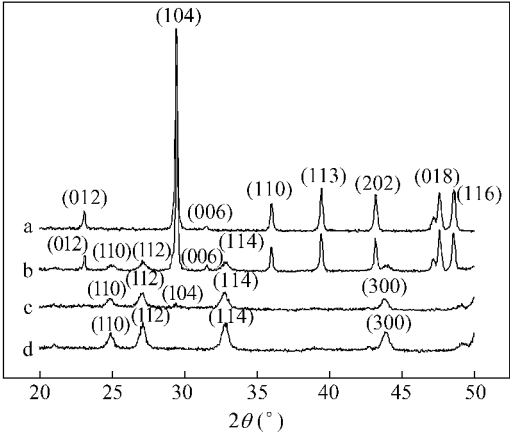


Fig. 3 XRD of CaCO_3 samples obtained under different reaction times
a) 1 day ; b) 3 days ; c) 5 days ; d) 7 days ; [PEG-*b*-PEI- SO_3H] = 1 g/L

7 SEM、TEM 分析

为更深一步了解在不同时间段 PEG-*b*-PEI- SO_3H 对 CaCO_3 晶体的影响,我们对不同阶段所得 CaCO_3 晶体做了 SEM 和 TEM 的分析,其结果如图 4 和图 5 所示. 图 4(a)为培养 1 天所得 CaCO_3 晶体的 SEM 图,该 CaCO_3 晶体为空心的圆环颗粒(其 TEM 图见图 5a),粒径约为 $3\text{ }\mu\text{m}$. 图 4(b)为培养 3 天后所得 CaCO_3 晶体的 SEM 图,所得晶体为中心略凸起的河蚌状颗粒,并含有少量类球状颗粒,粒径约为 $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$,而且仍有少量为空心结

构,且其空心程度较图 4(a)略有减少(图 5b). 图 4(c)为培养 5 天后所得 CaCO_3 晶体的 SEM 图,从图上可以看出,所得晶体为类似球状颗粒,中心凸起的更加明显,且其少量空心结构的空心程度减少的更加显著,接近于实心(图 5c). 图 4(d)为培养 7 天后所得 CaCO_3 晶体的 SEM 图,得到的就是实心球状颗粒(图 5d),粒径约为 $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$.

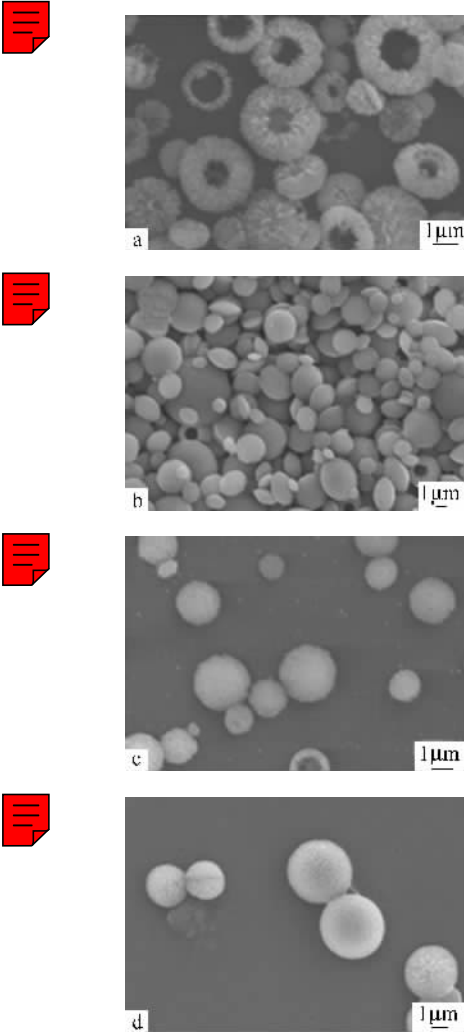


Fig. 4 SEM of CaCO_3 samples obtained under different reaction times
a) 1 days ; b) 3 days ; c) 5 days ; d) 7 days ; [PEG-*b*-PEI- SO_3H] = 1 g/L

由以上讨论结果可以看出, $-\text{SO}_3\text{H}$ 端基的双亲水性嵌段共聚物分子对 CaCO_3 晶体有很大程度的影响. 与在纯水中存在的菱形方解石 CaCO_3 晶体相比, $-\text{SO}_3\text{H}$ 端基的双亲水性嵌段共聚物分子的存在,培养 1 天后得到的是空心圆环方解石 CaCO_3 晶体,随着培养时间的延长,继而得到了河

蚌状、类球状、球状 CaCO_3 晶体,晶型也由单一的方解石型经方解石型和球霏石型混合晶型过渡到单一的球霏石型.分析可能是聚合物分子上大量 $-\text{SO}_3\text{H}$ 端基在溶液中电离得到 $-\text{SO}_3^-$,与 Ca^{2+} 通过强静电相互作用,形成稳定的 $\text{Ca}-\text{O}$ 键,继而为 CaCO_3 的成核提供了成核点,从而改变了 CaCO_3 的晶化过程.随着反应时间的延续,最终得

到了球霏石型 CaCO_3 晶体,这可能是因为超支化 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基功能化的杂化双亲水性嵌段共聚物赋予了更强的微粒表面吸附能力,从而降低球霏石的界面自由能及抑制或破坏方解石的形成,进而诱导球霏石的生成和促成其稳定化.更深入的机理还有待于进一步研究.

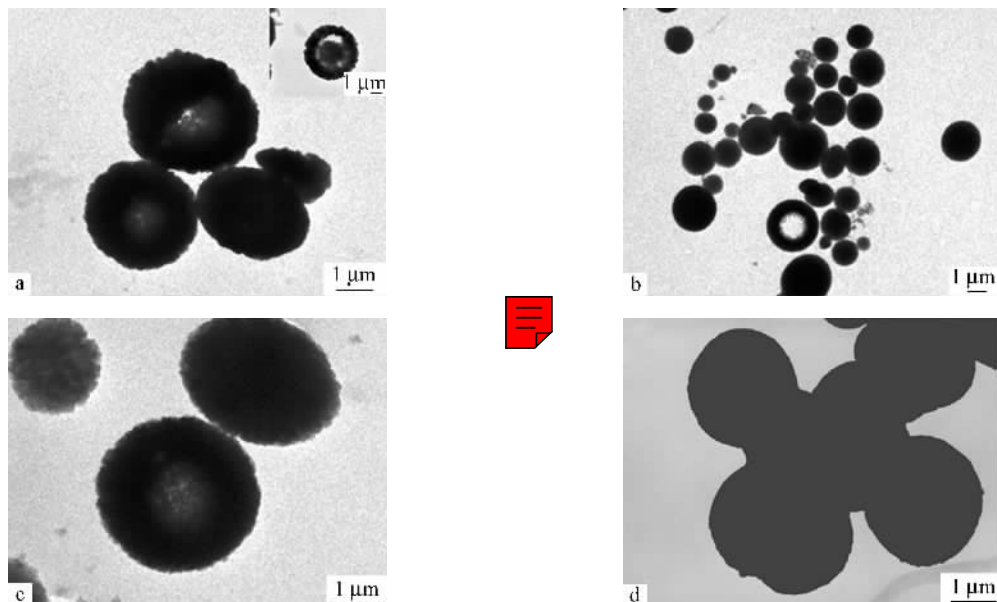


Fig. 5 TEM of CaCO_3 samples obtained under different reaction times
a) 1 days ; b) 3 days ; c) 5 days ; d) 7 days ; $[\text{PEG}-b\text{-PEI-SO}_3\text{H}] = 1 \text{ g/L}$

8 结论

我们合成的带有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 端基的线性-超支化双亲水性嵌段共聚物 $\text{PEG}-b\text{-PEI-SO}_3\text{H}$ 对 CaCO_3 晶体形貌和晶型表现出较强的调控能力.培养 1 天时得到空心环状方解石型 CaCO_3 晶体,但当培

养时间为 3 天和 5 天时,得到的 CaCO_3 晶体形貌既有河蚌状也有类球状,同时其晶型既有方解石也有球霏石,而当培养时间达到 7 天后,得到的就只有球状球霏石 CaCO_3 晶体.

REFERENCES

- 1 Feng Q L, Pu G J. *Crystal Growth*, 2000, 216 :459 ~ 465
- 2 Shen Yuhua(沈玉华), Xie Anjian(谢安建), Wang Yimin(王一敏). *Journal of Anhui University(安徽大学学报)*, 2000, 24(3) :111 ~ 115
- 3 Kato T, Suzuki T, Amamiya T. *Supramolecular Science*, 1998, 5(3-4) :411 ~ 416
- 4 Manoli F, Dalas E J. *Crystal Growth*, 2001, 222 :293 ~ 297
- 5 Cui Yanxia(崔艳霞), Lou Yunjun(罗运军), Li Gaoping(李国平). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2002, 18(11) :1093 ~ 1096
- 6 Marentette J M, Norwig J, Meyer W H, Stöckelmann E. *Adv Mater*, 1997, 9 :647 ~ 651
- 7 Cölfen H, Antonietti M. *Langmuir*, 1998, 14 :582 ~ 589
- 8 Cölfen H. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22 :219 ~ 252
- 9 Cölfen H, Qi L. *Chem Eur J*, 2001, 7 :106 ~ 116
- 10 Yu S H, Cölfen H, Hartmann J, Antonietti M. *Advan Funct Mater*, 2002, 12 :541 ~ 545
- 11 Yu S H, Cölfen H, Antonietti M. *J Phys Chem B*, 2003, 107 :7396 ~ 7405
- 12 Antonietti M, Cölfen H, Mann S, Breulmann M, Göltner C G, Walsh D. *Chem Eur J*, 1998, 4 :2493 ~ 2500

- 13 Kim Y H. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 1998, 36: 1685 ~ 1698
14 Sedláček M, Čižek H. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 587 ~ 597
15 Xie A J, Shen Y H, Zhang C Y, Yuan C W, Zhu X M, Yang Y M. J Crystal Growth, 2005, 285: 436 ~ 443

INFLUENCE OF A DOUBLE-HYDROPHILIC BLOCK COPOLYMER WITH SULFONIC GROUPS ON THE CRYSTALLIZATION OF CaCO_3

ZHANG Qun¹, CHEN Chuanbao^{1,2}, FU Juan¹, FANG Liang², REN Liying¹

(¹ Key Provincial Laboratories, Anqing Normal College, Anqing 246011)

(² College of Chemistry and Material Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract A hybrid double-hydrophilic block copolymer (DHBC) of PEG-*b*-PEI-SO₃H with sulfonic groups was synthesized and investigated as a modifying additive for CaCO_3 crystallization. The DHBC was well characterized by FTIR. Primary investigations indicated that this hybrid double hydrophilic block copolymer (DHBC) possessed strong modifying ability for both polymorphism and morphologies of inorganic crystals due to the especial structure with sulfonic groups. The crystal morphologies were investigated by SEM and TEM. The SEM and TEM results indicated that pure hollow round ring calcite was obtained after 1 day, while mussel-like and spherical-like calcium carbonates were produced after 3 or 5 days. When the reaction time was 7 days, almost pure spherical particles were obtained. The crystal phases were fully characterized with FTIR, XRD. The XRD results indicated that the calcium carbonate obtained after 1 day was calcite, and not only calcite but also vaterite was formed after 3 or 5 days, pure vaterite was produced after 7 days. These results were accordant with the FTIR measurement. When the reaction time was 1 day, the peaks at 875 cm^{-1} and 712 cm^{-1} indicated the calcium carbonate obtained was calcite. With prolonging of reaction time from 1 day to 3 or 5 days, the peaks at 875 cm^{-1} , 745 cm^{-1} and 712 cm^{-1} identified the calcite as well as vaterite crystals. While the 875 cm^{-1} and 745 cm^{-1} peaks appeared after 7 days, but the peak at 712 cm^{-1} disappeared, which showed that the pure vaterite was produced.

Keywords DHBC, Morphology, CaCO_3