

PAMAM 树形分子对 CaCO_3 结晶影响的研究

崔艳霞 罗运军* 李国平

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

研究了不同端基的聚酰胺胺(PAMAM)树形分子对 CaCO_3 在水溶液中结晶的影响。分别利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等测试手段对样品进行了分析。结果表明:没有树形分子存在时 CaCO_3 是粒径为 $10\mu\text{m}$ 的菱形方解石晶体;端基为 $-\text{COONa}$ 的树形分子存在时 CaCO_3 则是粒径为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的球形球霏石晶体; $-\text{COOCH}_3$ 端基 PAMAM 树形分子存在时得到的 CaCO_3 是方解石晶体和球霏石晶体的混合物;而 $-\text{NH}_2$ 端基 PAMAM 树形分子存在时得到的 CaCO_3 也是菱形方解石晶体,说明端基为 $-\text{COONa}$ 树形分子是一种很好的晶体改性剂,分析可能是 $-\text{COONa}$ 端基和树形分子特殊的球形支化结构协同作用影响了 CaCO_3 晶体。

关键词: 树形分子 PAMAM CaCO_3 结晶
分类号: O614.23*1

碳酸钙是生物矿化产物珍珠、贝壳、甲壳、蛋壳等的主要无机成份。在生物体内,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^[1,2]。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^[3-5],但树形分子对 CaCO_3 结晶性能影响的研究还很少报道^[6]。树形分子是近十年才合成的一种新型高分子材料,其中聚酰胺胺(PAMAM)树形分子结构图如图 1 所示。

树形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,树形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、独特的粘度行为、独特的密度与密度分布、良好的热稳定性等特性,因此树形分子在多个领域有着广泛的应用前景。

本文以聚酰胺胺(PAMAM)树形分子为基础,分别探讨了以 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COONa}$ 为端基的树形分子对 CaCO_3 结晶的影响,并用 FTIR、XRD、SEM 对产物进行了表征,研究了不同端基树形分子对 CaCO_3 晶体形状和晶型结构的影响,以寻求控制

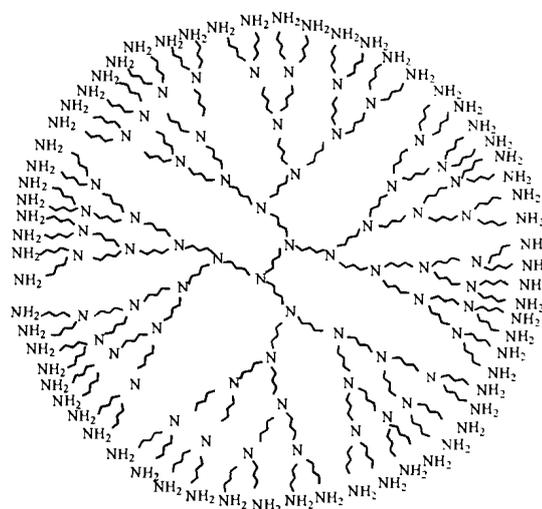


图 1 树形分子结构图

Fig. 1 Diagram of the molecular structure of the dendrimer

CaCO_3 晶体的晶型结构、形貌和尺寸的新途径。

1 实验部分

1.1 实验材料

以 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COONa}$ 为端基的 PAMAM 树形分子(分别为 3.5 代、4.0 代 PAMAM 树形分子和 3.5 代 PAMAM 树形分子的钠盐):自

收稿日期:2002-06-18。收修改稿日期:2002-07-29。

教育部跨世纪优秀人才培养计划基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: yjluo@bit.edu.cn

第一作者:崔艳霞,女,30岁,硕士研究生;研究方向:树形大分子的合成与应用。

制; 无水 CaCl_2 (分析纯): 天津市塘沽邓中化工厂;
(NH_4) $_2\text{CO}_3$ (分析纯): 北京市兴津化工厂。

1.2 实验过程

1.2.1 以 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 为端基的 PAMAM 树形分子的合成

按文献^[7]的方法合成。

1.2.2 以 $-\text{COONa}$ 为端基的 PAMAM 树形分子的合成

称取 3.5 代 PAMAM 树形分子 1.936g 于 50mL 圆底烧瓶中, 加入 10mL 水或甲醇搅拌溶解, 配成均匀溶液, 然后加入等摩尔 NaOH, 通氮气进行保护, 于室温下搅拌 24h。之后减压蒸馏得到淡黄色粘稠物, 用乙醚洗涤数次, 置于真空干燥箱中干燥 48h, 最后得到的淡黄色固体粉末即为端基为 $-\text{COONa}$ 的 PAMAM 树形分子。

1.2.3 CaCO_3 晶体的制备

称取 PAMAM 树形分子约 0.5g 于三颈瓶中, 加 300mL 蒸馏水搅拌溶解, 加氨水将其 pH 值调至 8.5; 分别取 20mL 浓度为 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液 (pH 值调至 8.5) 和 (NH_4) $_2\text{CO}_3$ 水溶液 (pH 值调至 10.2) 加入三颈瓶, 搅拌均匀; 体系用氮气进行保护, 于室温下搅拌 48h。然后将溶液过滤、水洗, 在干燥箱中干燥 24h, 最后得白色粉末。在相同实验条件下做没有树形分子的对比实验。

1.3 表征

(1) FTIR: 日本 Bruker EQUINOX 55 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 分辨率 4cm^{-1} , 扫描 20 次, 扫描范围 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

(2) SEM: Cambridge 250MK3 型扫描电镜

(3) XRD: 日本理学 D/max-RB 型 12Kw X-射线衍射仪连续记谱。Cu $K\alpha$ 辐射线, 使用单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长为 0.02。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

对不同端基 PAMAM 树形分子存在下生成的 CaCO_3 晶体进行了 FTIR 测试, 其结果如图 2 所示。据 CaCO_3 晶体的标准 FTIR 谱图可知, 方解石型 CaCO_3 晶体的 FTIR 谱特征峰为 876cm^{-1} 和 712cm^{-1} ; 球霏石型 CaCO_3 晶体的特征峰为 876cm^{-1} 和 745cm^{-1} ^[8]。由图 2 可见, 没有树形分子存在下的

CaCO_3 (曲线 a)、 $-\text{NH}_2$ 端基 PAMAM 树形分子存在下的 CaCO_3 (曲线 b) 以及 $-\text{COOCH}_3$ 端基 PAMAM 树形分子存在下的 CaCO_3 (曲线 c) 均在 876cm^{-1} 和 712cm^{-1} 处出现吸收峰, 说明它们均为方解石型 CaCO_3 晶体; 而 $-\text{COONa}$ 端基 PAMAM 树形分子存在下的 CaCO_3 (曲线 d) 却是在 876cm^{-1} 和 745cm^{-1} 处出现吸收峰, 说明其为球霏石型 CaCO_3 晶体。由此可见, $-\text{COOCH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 这两种端基的树形分子对 CaCO_3 晶体的晶型结构影响不大; 而 $-\text{COONa}$ 端基的 PAMAM 树形分子的存在却对 CaCO_3 晶体的晶型结构产生了显著地影响, 没有树形分子存在时 CaCO_3 为方解石晶体, 而在 $-\text{COONa}$ 端基 PAMAM 树形分子的存在下, 得到的 CaCO_3 却为球霏石晶体。

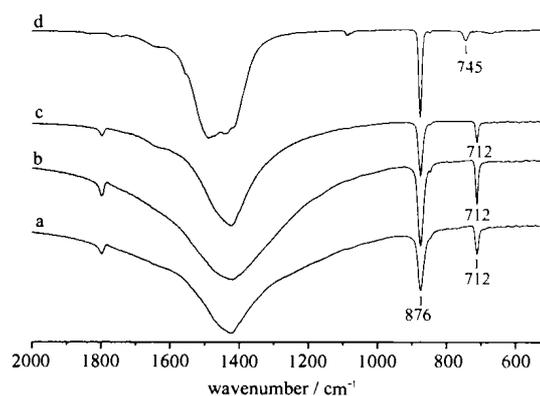


图 2 不同端基树形分子存在下 CaCO_3 晶体的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of CaCO_3 crystals in the presence of dendrimers with different terminal groups: a, in the absence of dendrimers; b, in the presence of dendrimers with $-\text{NH}_2$ terminal groups; c, in the presence of dendrimers with $-\text{COOCH}_3$ terminal groups; d, in the presence of dendrimers with $-\text{COONa}$ terminal groups

2.2 XRD 分析

为进一步证实上述结果, 我们又对样品进行了 XRD 测试。不同端基的 PAMAM 树形分子存在下 CaCO_3 晶体的 XRD 谱图如图 3 所示。图中 A、B 分别为没有树形分子存在时的 CaCO_3 和 $-\text{NH}_2$ 端基 PAMAM 树形分子存在时的 CaCO_3 的 XRD 曲线, 其中 (012)、(104)、(006)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116)、(211)、(122) 等晶面的衍射峰显示它们均为典型的方解石型 CaCO_3 晶体; 图中 D 为 $-\text{COONa}$ 端基 PAMAM 树形分子存在时 CaCO_3 的 XRD 曲线, (004)、(110)、(112)、(114)、(008)、(300)、(304)、(118)、(224) 等晶面的衍射峰显示其为典型的球霏

石型 CaCO_3 晶体; 曲线 C 为 $-\text{COOCH}_3$ 端基 PAMAM 树形分子存在时 CaCO_3 的 XRD 谱图, 该曲线中除了有方解石型晶体各个晶面的衍射峰外, 还有球霏石型晶体 (110)、(112) 和 (114) 三个晶面的衍射峰, 但强度相对较弱, 说明其为不完全的方解石型晶体, 兼有少量球霏石的成份。上述结果表明, 没有树形分子存在下的 CaCO_3 为方解石型晶体, $-\text{NH}_2$ 端基 PAMAM 树形分子存在时的 CaCO_3 也为方解石晶体, $-\text{COONa}$ 端基 PAMAM 树形分子存在时 CaCO_3 为球霏石型晶体, $-\text{COOCH}_3$ 端基 PAMAM 树形分子存在时 CaCO_3 为方解石型晶体和少量球霏石型晶体的混合物, 说明不同端基的 PAMAM 树形分子对 CaCO_3 晶体有不同程度的影响, 其中以 $-\text{COONa}$ 端基 PAMAM 树形分子对 CaCO_3 晶体的影响最大。

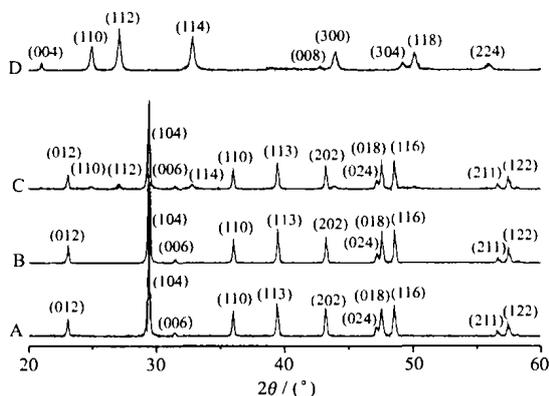


图 3 不同端基树形分子存在下 CaCO_3 晶体的 XRD 谱图
Fig. 3 X-ray patterns of CaCO_3 crystals in the presence of dendrimers with different terminal groups: A, in the absence of dendrimers; B, in the presence of dendrimers with $-\text{NH}_2$ terminal groups; C, in the presence of dendrimers with $-\text{COOCH}_3$ terminal groups; D, in the presence of dendrimers with $-\text{COONa}$ terminal groups

2.3 SEM 分析

为更深一步说明不同端基 PAMAM 树形分子对 CaCO_3 晶体的影响, 我们对不同端基树形分子存在下的 CaCO_3 晶体作了 SEM 分析, 其结果如图 4 所示。图中 A、B 为没有树形分子存在时 CaCO_3 晶体的 SEM 图, 该 CaCO_3 晶体为片状晶片叠加而成的菱形或立方形颗粒, 粒径约 $10\mu\text{m}$; 图中 C、D 为 $-\text{COOCH}_3$ 端基树形分子存在下 CaCO_3 晶体的 SEM 图, 其晶体与前者略有差别, 为片状晶片叠加而成的不规则类似球状颗粒, 粒径约 $10\mu\text{m}$; 图中 E、F 为 $-\text{COONa}$ 端基树形分子存在下 CaCO_3 晶体的 SEM 图, 其晶体形

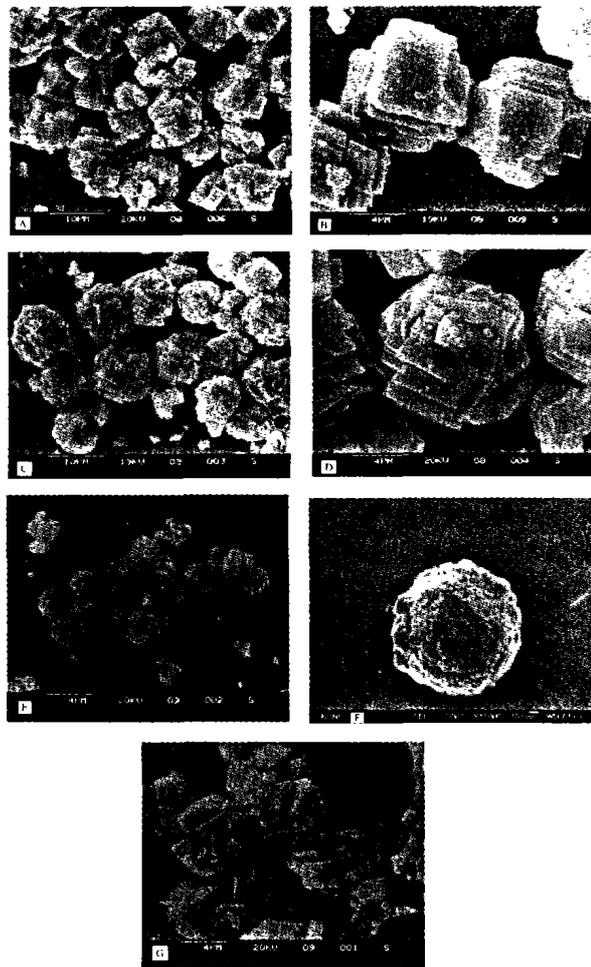


图 4 不同端基 PAMAM 树形分子存在时 CaCO_3 晶体的 SEM 图

Fig. 4 SEM pictures of calcium carbonate crystals in the presence of dendrimers with different terminal groups: A and B, in the absence of dendrimers; C and D, in the presence of dendrimers with $-\text{COOCH}_3$ terminal groups; E and F, in the presence of dendrimers with $-\text{COONa}$ terminal groups; G, in the presence of dendrimers with $-\text{NH}_2$ terminal groups

貌与前两者完全不同, 其晶体为密实的球形颗粒, 粒径约 $1\sim 2\mu\text{m}$; 图中 G 为 $-\text{NH}_2$ 端基树形分子存在下 CaCO_3 晶体的 SEM 图, 其颗粒外形与没有树形分子存在时的 CaCO_3 类似。从以上结果可见, 没有树形分子存在时的 CaCO_3 和 $-\text{NH}_2$ 端基树形分子存在下的 CaCO_3 均为菱形方解石型晶体, $-\text{COONa}$ 端基树形分子存在下的 CaCO_3 为球形球霏石型晶体, 而 $-\text{COOCH}_3$ 端基树形分子存在下的 CaCO_3 晶体则介于两者之间, 兼有菱形方解石型晶体和球形球霏石型晶体的特征。这再一次验证了 XRD 的结果。另外,

-COONa 端基树形分子对 CaCO_3 晶体颗粒的尺寸有较显著地影响, 使 CaCO_3 晶体颗粒的粒径降低至原来的 1/10。

由以上可以看出, $-\text{NH}_2$ 端基树形分子对 CaCO_3 晶体没有影响, $-\text{COOCH}_3$ 和 $-\text{COONa}$ 端基的树形分子对 CaCO_3 晶体有不同程度的影响。与没有树形分子存在时的菱形方解石 CaCO_3 晶体相比, $-\text{COONa}$ 端基 PAMAM 树形分子的存在, 使 CaCO_3 成为球形球霏石晶体, 且粒径由原来的 $10\mu\text{m}$ 降低为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 说明 $-\text{COONa}$ 端基的 PAMAM 树形分子对 CaCO_3 起到了晶体改性剂的作用。分析可能是树形分子上大量 $-\text{COONa}$ 端基与 CaCO_3 之间存在相互作用, $-\text{COO}^-$ 与 Ca^{2+} 离子之间进行络合, 形成较强的 Ca-O 键, 抑制了某些晶面的生长, 从而改变了 CaCO_3 的晶型结构。 $-\text{COOCH}_3$ 端基与 $-\text{COONa}$ 端基相比, 由于较难离解出 $-\text{COO}^-$ 离子, 抑制了 $-\text{COO}^-$ 与 Ca^{2+} 离子之间的络合, 因而 $-\text{COOCH}_3$ 端基的树形分子对 CaCO_3 晶体的影响远不如 $-\text{COONa}$ 端基的树形分子的影响大。另据文献^[6]报道, NaAc 存在时的 CaCO_3 也为方解石型晶体, 说明树形分子影响 CaCO_3 晶体的原因不单纯是 $-\text{COONa}$ 端基的作用, 而是在树形分子的 $-\text{COONa}$ 端基和其特殊的球形支化结构的协同作用下, 共同影响了 CaCO_3 晶体的成核与生长过程, 从而改变了晶体的晶型结构和形态。深入的机理分析还有待于作进一步研究。

3 结 论

本文研究了端基分别为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、和 $-\text{COONa}$ 的 PAMAM 树形分子对 CaCO_3 结晶形态和晶型结构的影响。没有树形分子存在时 CaCO_3 为菱形方解石晶体, 粒径约 $10\mu\text{m}$; 在 $-\text{COONa}$ 端基树形分子存在下得到的 CaCO_3 为球形球霏石晶体, 粒径约 $1\sim 2\mu\text{m}$; $-\text{COOCH}_3$ 端基树形分子存在下得到的 CaCO_3 为前两者的混合体; $-\text{NH}_2$ 端基树形分子对 CaCO_3 晶体没有影响。说明 $-\text{COONa}$ 端基的 PAMAM 树形分子是一种很好的晶体改性剂。

参 考 文 献

- [1] Feng Q. L., Pu G. *J. Crystal Growth*, **2000**, **216**, 459.
- [2] SHEN Yu-Hua (沈玉华), XIE An-Jian (谢安建), WANG Yi-Min (王一敏) *Anhui Daxue Xuebao (Journal of Anhui University)*, **2000**, **24**(3), 111.
- [3] Kato T., Suzuki T., Amamiya T. *Supramolecular Science*, **1998**, **5**(3~4), 411.
- [4] Manoli F., Dalas E. *J. Crystal Growth*, **2000**, **218**, 359.
- [5] Manoli F., Dalas E. *J. Crystal Growth*, **2000**, **217**, 416.
- [6] Naka K., Tanaka Y., Chujo Y. *Chem. Commun.*, **1999**, 1931.
- [7] ZHOU Gui-Zhong (周贵忠) *Thesis for the Masterate of Beijing Institute of Technology* (北京理工大学硕士学位论文), **1999**.
- [8] Ueyama N., Hosoi T., Yamada Y. *Macromolecules*, **1998**, **31**(21), 7119.
- [9] Katsifaras A., Spanos N. *J. Crystal Growth*, **1999**, **204**, 183.

The Influence of PAMAM Dendrimers Containing Different Terminal Groups on the Crystallization of CaCO_3

CUI Yan-Xia LOU Yun-Jun* LI Guo-Ping

(College of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

The influence of the poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers with different terminal groups on the crystallization of CaCO_3 in aqueous solution was studied. The crystals of CaCO_3 were analyzed by means of FTIR, XRD, SEM, respectively. The results show that the crystallization of CaCO_3 in the presence of PAMAM dendrimer containing $-\text{COONa}$ terminal groups at the external surface resulted in the formation of spherical vaterite crystals with the size of $1\sim 2\mu\text{m}$, whereas rhombohedral calcite crystals with the size of $10\mu\text{m}$ were formed in the absence of additive and in the presence of PAMAM dendrimer containing $-\text{NH}_2$ terminal groups. So the dendrimers with $-\text{COONa}$ terminal groups are a kind of habit modifier and can influence on the crystal morphology and upon CaCO_3 crystallization.

Keywords: dendrimer PAMAM CaCO_3 crystallization