

研究简报

PVP 为模板控制合成球形碳酸钙

聂秋林^{1,2} 郑遗凡¹ 岳林海¹ 李国华¹ 马坚祥¹ 徐铸德^{*,1}⁽¹⁾ 浙江大学化学系, 杭州 310027)⁽²⁾ 杭州电子工业学院, 杭州 310037)关键词: PVP 模板 球形 CaCO_3

分类号: O611.62

生物矿物除具有基本的结构和支持功能外,还有许多特殊的生物功能^[1,2],因而近年来生物矿化的研究非常活跃,人们试图弄清生物矿化的机理,用于指导新型材料的合成^[3-5]。

生物矿化区别于一般矿化的显著特征是,它通过有机大分子和无机离子在界面处的相互作用,从分子水平上控制无机矿物的结构。在整个生物矿化过程中,界面分子识别过程起着至关重要的作用,在一定的环境条件下,有机基质通过自组装形成模板,该模板在为无机矿物提供结构框架的同时,通过与无机离子在界面上静电匹配、几何匹配和立体化学匹配等作用控制矿物的成核和生长,使形成的生物矿物具有特殊的形貌和优异的物理、化学性质^[6]。

由于物质的形貌对其物理、化学性质有很大的影响,利用生物矿化原理调控合成特定形貌的无机材料研究成为一个研究热点。碳酸钙在生物体系中广泛存在,其晶型易于表征,以及在工业技术中的广泛应用,因而近年来人们常用表面活性剂作有机相,研究这种两亲分子形成的胶束、微乳、囊泡或LB膜等有序模板对形成碳酸钙材料晶型、结构和形貌的影响^[7-9]。但是用高分子化合物尤其是与生物分子结构和性质类似的高分子化合物作模板,调控无机化合物合成的研究较少^[10-12],从而无法避免合成的材料与生物矿物相比在一定程度上貌似神离。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)高分子化合物,其分子量、结构和性能(如络合能力、加热变性、生理相容性

等)与蛋白质很相近^[13]。因此本工作选用PVP为模板控制合成球状碳酸钙,该研究有助于我们进一步理解生物矿化的基本原理,为研究具有优异物理、化学性能的仿生材料提供有益的启示。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

Na_2CO_3 、 CaCl_2 均为分析纯试剂,PVP-90由浙江省化工研究院提供,水为二次蒸馏水。SEM、XRD、TG/DSC和元素分析分别使用X'pert MPD philips衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)、AMRAY-1840扫描电镜、NETZSCH STA409 PG/PC热分析仪(N_2)和EA1112元素分析仪。

1.2 实验方法

将0.80g Na_2CO_3 平铺于一个250mL的烧杯底部,同时将0.80g CaCl_2 平铺于一个100mL小烧杯底部,将100mL的小烧杯置于250mL的大烧杯中。然后沿着大烧杯和小烧杯的内壁缓慢加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP-90)的水溶液(PVP水溶液的质量百分数分别为0.20%,0.30%,0.40%,0.50%,0.60%,0.70%,1.0%),直到内外两液面相接触,并高出内容器5mm为止。在室温下放置7天后,将所得沉淀物洗涤、抽滤、真空干燥48h后,密封保存于干燥器中。然后用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)、热重-差示扫描量热(TG-DSC)和元素分析仪等对样品进行表征。

收稿日期:2002-11-25。收修改稿日期:2003-02-12。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171039)。

* 通讯联系人。E-mail: Chexzd@mail.hz.zj.cn

第一作者:聂秋林,男,39岁,副教授,博士研究生;研究方向:无机纳米材料。

2 结果与讨论

2.1 SEM

将样品用扫描电镜进行形貌分析,发现随着 PVP 浓度的不同,所得晶体的形貌发生变化(图 1)。在 PVP 浓度为 0.50% 时所得 CaCO_3 晶体的形貌为分散性良好的球形,大小为 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ (图 1C),在 PVP 浓度为 0.4% 时,所得 CaCO_3 晶体的形貌为菱形和球形混合型(图 1B),其它 PVP 浓度时所得晶体的形貌均为菱形(图 1A、D)。在高放大倍数电镜下观察, CaCO_3 晶体表面都很平滑(图 2),表明晶体颗粒结晶度较高。

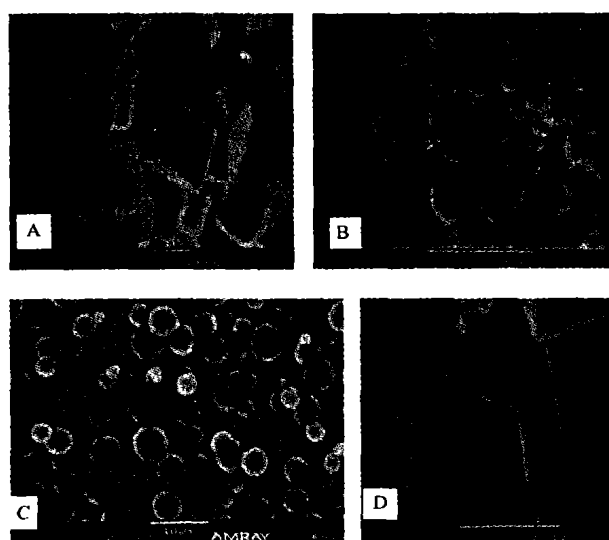


图 1 不同浓度 PVP 溶液中所形成 CaCO_3 晶体的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of CaCO_3 crystals prepared in the different concentrations of PVP solution

A: 0.2% PVP; B: 0.4% PVP;
C: 0.5% PVP; D: 1.0% PVP

2.2 XRD

X 射线粉末衍射分析(图 3)表明,由 0.5% PVP 水溶液中所获得球形 CaCO_3 的晶型为球霏石和方解石,根据 Rao 方程^[14]计算:

$$f_v = \frac{(I_{110v} + I_{112v} + I_{114v})}{(I_{110v} + I_{112v} + I_{114v} + I_{104c})}$$

球霏石晶型的分数为 82.68%,方程中脚注 v、c 分别指球霏石和方解石晶型所属的峰。在 1.0% PVP 水溶液中所获得菱形晶体的晶型为方解石晶型。

2.3 TG-DSC

由球形 CaCO_3 样品的热重-差示扫描量热分析(图 4)可以看出,球形 CaCO_3 样品在 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 范

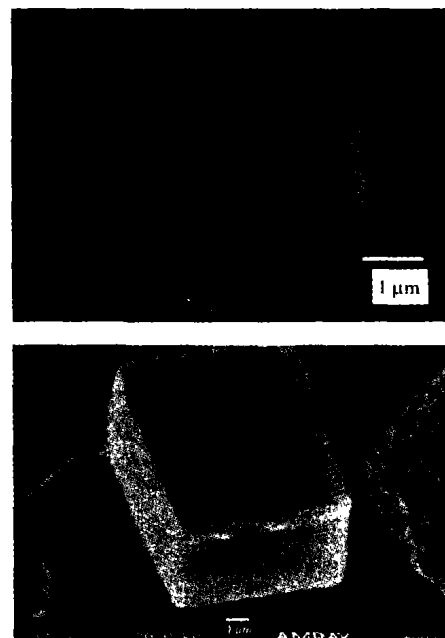


图 2 高放大倍数下 CaCO_3 晶体的扫描电镜图

Fig. 2 High magnifying SEM images of CaCO_3 crystals

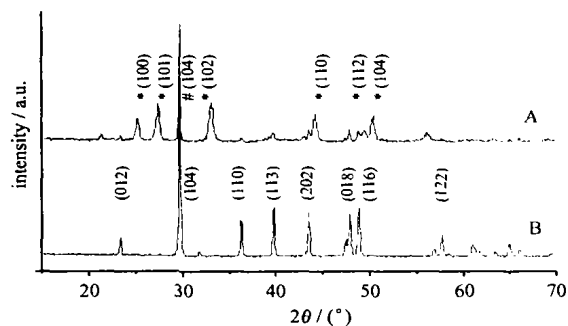


图 3 PVP 水溶液中所获得 CaCO_3 晶体的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD spectra of CaCO_3 crystals prepared in the PVP aqueous solution

(A): 0.5% PVP; (B): 1.0% PVP;
(*): vaterite; (#): calcite

围内逐步放热,且连续失重 11.32%,此失重为失去样品中所含的 PVP 所致。在 726°C 处有一显著吸热峰,失重 43.06%,根据计算应该为 CaCO_3 分解所致。与此相对照的是,在由较高 PVP 浓度(1.0%)水溶液中结晶的菱形 CaCO_3 晶体的热重-差示扫描量热分析图中(图 5),仅在 731.6°C 处失重 42.08%,并有一显著吸热峰,这是 CaCO_3 分解所致。我们对相应的二个样品进行了元素分析,结果表明球形 CaCO_3 样品中大约含 10% 的聚合物,而菱形 CaCO_3 样品中则不含聚合物,与 TG-DSC 的分析基本吻

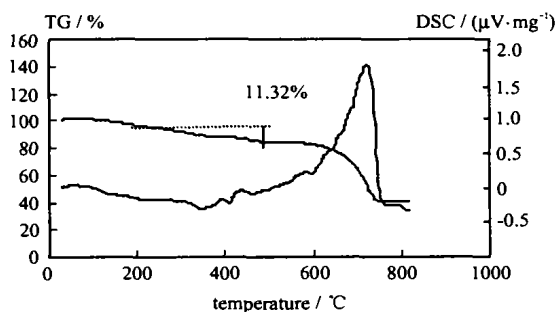


图4 0.5% PVP 水溶液中形成球形 CaCO_3 晶体的热重 - 差示扫描量热分析图

Fig. 4 TG-DSC curve of spherical CaCO_3 formed in 0.5% PVP solution

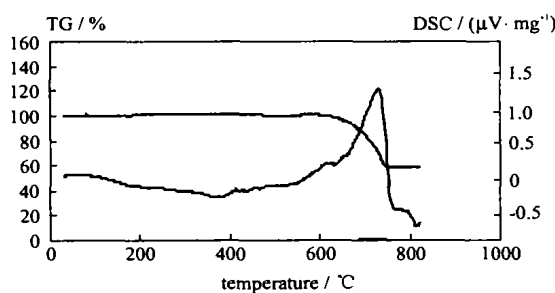


图5 1.0% PVP 水溶液中形成菱形 CaCO_3 晶体的热重 - 差示扫描量热分析图

Fig. 5 TG-DSC curve of rhombohedral CaCO_3 formed in 1.0% PVP solution

合。这清楚地表明: 聚合物 PVP 在球形 CaCO_3 的形成过程中起了十分重要的作用。

2.4 讨论

在不同浓度的 PVP 溶液中, CaCO_3 结晶的晶型和晶貌发生变化, 这可能与溶液中 PVP 特定的立体化学构象有关。随着 PVP 浓度的增加, PVP 高分子链在饱和 CaCO_3 水溶液中的立体化学构象也将不同, 可能发生如下变化(图 6)。

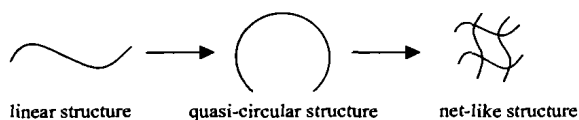


图6 PVP 高分子链立体化学构象随浓度变化的可能模型

Fig. 6 Proposed model of the stereochemical structure of PVP in the aqueous solution as the change of concentration

溶液中 PVP 高分子链的立体化学构象为线型或网型时, PVP 中的多个基团 $\text{C}=\text{O}$ 中的 O 原子, 容易共处于一个平面, 并吸引溶液中的 Ca^{2+} , 形成形

貌为菱形的 CaCO_3 晶体。有工作^[15]表明, 碳酸钙的晶型与其所处的能量状态有关。线型或网型立体化学构象能量较低, 因而由其诱导形成的 CaCO_3 晶体的晶型为能量较低的方解石型。PVP 高分子链为类园型时, 由于 PVP 中基团 $\text{C}=\text{O}$ 中的 O 原子, 从各个方向吸引溶液中的 Ca^{2+} , 因而形成形貌为球形的 CaCO_3 晶体。若类园型的曲率小, 则立体化学构象的能量与线型或网型构象相近, 由其诱导形成 CaCO_3 的晶型为能量较低的方解石型。若类园型的曲率大, 由于立体化学构象的能量较高, 则由其诱导形成 CaCO_3 的晶型为能量较高的球霏石。同时, 高分子链处于类园型构象时, 可能由于其与 CaCO_3 的亲合点较多, 形成的作用力较大, 因而在球形 CaCO_3 结晶中保存下来。无疑, 这一机理还有待于实验的进一步证实与改进。

3 结论

(1) 随着 PVP 溶液浓度的不同, 所得 CaCO_3 晶体的形貌发生变化, 在 0.5% PVP 水溶液的模板控制下, 合成了分散性良好的球形碳酸钙;

(2) 聚合物 PVP 在球形 CaCO_3 中的含量为 11.32%, 在球形 CaCO_3 晶体形成过程中起了十分重要的作用;

(3) 提出了 PVP 对 CaCO_3 晶体的晶型和形貌可能的模板控制机理, 认为 PVP 在水溶液中的立体化学构象影响 CaCO_3 晶体的成核和生长。

参 考 文 献

- [1] Margulis L. *Biosystems*, **1980**, *12*, 27.
- [2] Smith B. L. *Nature*, **1999**, *399*, 761.
- [3] Mann S. *Nature*, **1993**, *365*, 499.
- [4] Weiner S., Addadi L. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 689.
- [5] Stupp, S. I., Brau P. V. *Science*, **1997**, *277*, 1242.
- [6] Mann S. *Nature*, **1998**, *332*, 119.
- [7] Heywood B. R., Mann S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4681.
- [8] Walsh D., Mann S. *Nature*, **1995**, *377*, 320.
- [9] Walsh D., Lebeau B., Mann S. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 324.
- [10] Kawaguchi H., Hirai H., Sakai K., Sera S., Nakajima T., Ebisawa Y., Koyama K. *Colloid Polym. Sci.*, **1992**, *270*, 1176.
- [11] Naka K., Keum D. K., Tanaka Y., Chujo Y. *Chem. Com-*

- mun., 2000, 1537.
- [12] Colfen H., Qi L. M. *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 106.
- [13] CUI Ying-De (崔英德), YI Guo-Bing (易国斌), LIAO Lie-Wen (廖列文) *Synthesis and Application of Polyvinylpyrrolidone* (聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用), Beijing: Science Press, 2001, p38.
- [14] Nakamae K., Nishiyama S., Yamashiro J., Fujimura Y., Urano A., Tozaki Y., Matsumoto T. *Nihon-Settyakukyoukaishi*, 1985, 21, 414.
- [15] Mc Canley J. W., Roy R. *American Mineralogist*, 1974, 59, 947.

Template Induced Synthesis of Spherical CaCO_3 by Polyvinylpyrrolidone

NIE Qiu-Lin^{1,2} ZHEN Yi-Fan¹ YUE Lin-Hai¹ LI Guo-Hua¹ MA Jian-Xiang¹ XU Zhu-De^{*1}

(¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Hangzhou Institute of Electric Engineering, Hangzhou 310037)

Spherical calcium carbonate was prepared by the reaction of sodium carbonate with calcium chloride at the presence of a protein-like molecule, polyvinylpyrrolidone, as the template. The products were characterized by elemental analyses, XRD, SEM, and TG-DSC respectively. The effects of polyvinylpyrrolidone on the crystal form and morphology of the as-prepared CaCO_3 were investigated. It was found that the aggregative shape of the produced calcium carbonate crystalline could be well controlled by adjusting the concentration of the polyvinylpyrrolidone template. This may be of important meanings to the biomimetic synthesis of novel inorganic materials.

Keywords: PVP template sphere CaCO_3

在线免费获得高质量的期刊样刊

世界著名的学术出版公司 John Wiley & Sons 是最早进入电子出版物领域的出版商, 在 2003 年推出了在线免费获得高质量的期刊样刊的活动, 具体操作如下: 访问 Wiley 的在线出版平台 (www.interscience.wiley.com), 填写相关资料, 即可在线获得您感兴趣的期刊的样刊。John Wiley & Sons 出版超过 400 种期刊, 在 1997 年就将期刊电子化, 目前全文在线期刊已超过 363 种, 拥有众多的国际权威学会会刊和推荐出版物, 被 SCI 收录的核心期刊达 200 种以上, 主要分布在: 化学化工、生命科学与医学、计算机科学、工程技术、地球科学(包括环境科学)、数学与统计学、物理科学、心理学、经济与管理类等。

电话: (010)84987947, 84987917, 84987926

E-mail: wiley@wiley.com.cn