



## 活性聚苯乙烯膜诱导碳酸钙异相成核结晶

王 飞 岳林海\*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 仿生合成 碳酸钙 两亲嵌段共聚物 聚苯乙烯  
分类号: O611.4 O614.23+1 O613.71

### 0 引 言

生物矿物材料(如骨、牙齿、贝壳等)的优异性能<sup>[1]</sup>使得无机材料的仿生合成(又称有机模板合成)成为近年来研究的热点之一<sup>[2]</sup>。该合成技术的优点是,通过有机物分子与无机离子的相互作用,能够在温和的条件下合成出具有多级结构、特殊形貌和优异性能的有机/无机复合材料。

CaCO<sub>3</sub> 晶型多样(方解石、文石、球霏石),各晶型在不同的动力学过程中稳定性不同,同时,在生物体内广泛存在,在工业中有广泛应用,因而成为仿生合成中研究最多的无机材料。

生物矿化过程中的天然有机模板为生物大分子(如蛋白质),因此,高分子化合物成为较多采用的有机模板之一。比如以聚乙烯醇<sup>[3]</sup>和聚乙烯醇磺酸酯<sup>[4]</sup>作模板,可合成球霏石型 CaCO<sub>3</sub>; Mann<sup>[5]</sup>与 Tirrell<sup>[6]</sup>等人用聚天冬氨酸酯控制 CaCO<sub>3</sub> 结晶,获得了具有螺旋结构的球霏石型晶体; Cölfen 等利用“双亲水性嵌段共聚物”合成出不同形貌的方解石和球霏石型 CaCO<sub>3</sub>, 晶型由模板物的官能团和结构控制<sup>[7-9]</sup>; 本课题组曾利用聚苯乙烯-聚丙烯酸嵌段共聚物(以下简称 PAS)控制合成出球状方解石型 CaCO<sub>3</sub><sup>[10,11]</sup>。

利用有机分子在两相界面(气-液或液-固)控制矿物质析出是无机材料仿生合成中的另一主要技术,利用该方法可合成出具有特殊结构的复合材料,同时有助于深入研究生物矿化的机理。应用于该技术的模板主要是自组装单分子膜(SAM), Addadi<sup>[12]</sup>、Kuther<sup>[13-15]</sup>、Aizenberg<sup>[16,17]</sup>等人作了较为深入的研究。

本文综合上述两种方法,利用两亲性高分子 PAS 在油水两相界面富集的特性,制备出表面含有 PAS 的聚苯乙烯(PS)活性膜,并以之诱导 CaCO<sub>3</sub> 在其表面(液-固界面)异相成核结晶,研究了 PAS 含量、水相 pH 值对膜的表面活性及诱导 CaCO<sub>3</sub> 异相成核结晶的模板作用的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 制 膜

用 NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub> 缓冲溶液配置一系列不同浓度、不同 pH 值的 PAS( $\bar{M}_w=12\ 000$ , 酸值 210 mg (KOH)·g<sup>-1</sup>, 嵌段比  $f_v=2:1$ , Rohm & Haas 公司)溶液; 各取 5 mL, 分别向其液面上滴加 0.3 mL 2.5×10<sup>-2</sup> g·mL<sup>-1</sup> 的 PS( $\bar{M}_w=170\ 000$ ) 甲苯溶液, 得油水两相体系, 待油相中甲苯挥发后, 可获得一系列含 PAS 的 PS 膜(PAS/PS 膜)。以不含 PAS 的体系(NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub> 缓冲溶液+PS 甲苯溶液)制备纯 PS 膜作空白对照。规定成膜时与水相接触的一面为膜的下表面, 露在空气中的一面为上表面。

#### 1.2 膜的表征

##### 1.2.1 FT-IR

用 470FT-IR 红外仪测定制得的 PAS/PS 膜、纯 PS 膜和纯 PAS 粉末的红外吸收曲线。膜直接测定, PAS 粉末用 KBr 压片后测定。

##### 1.2.2 膜表面亲水性的表征

取 10 μL 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 氨水(加墨水染色, 比例为每 10 mL 氨水加 0.1 mL 墨水), 滴在膜的表面上, 观察水滴在膜上下两表面的铺展情况, 并用数码相机

收稿日期:2004-03-29。收修改稿日期:2004-05-11。

\* 通讯联系人。E-mail: ylh@mail.hz.zj.cn

第一作者: 王 飞, 男, 23 岁, 硕士研究生, 研究方向: 无机材料化学。

拍照。

### 1.3 用 PS 膜下表面诱导 $\text{CaCO}_3$ 结晶

(1) 配制结晶液:将  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液与  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液等体积混合,调 pH 值至 9.0。

(2) 将 PS 膜覆盖在结晶液液面上,下表面贴结晶液,室温下静置 24 h 后将膜取出。在 OLYMPUS BX40 光学显微镜下观察其下表面并拍照。喷金后在 Hitachi S-4700 场发射扫描电子显微镜下观察膜下表面上成核生长的  $\text{CaCO}_3$  晶体的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含 PAS 体系制得的膜(PAS/PS 膜)与不含 PAS 体系制得的膜(纯 PS 膜)的对照

图 1 为水相 pH=8.8 的体系中制得的纯 PS 膜、PAS/PS 膜与纯 PAS 粉末的红外谱图。 $c(\text{PAS})$  为滴加油相之前水相中 PAS 的浓度)。

纯 PS 膜吸收曲线(a)中 4 个主要吸收峰对应的波数分别在  $1940 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1870 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1800 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1740 \text{ cm}^{-1}$  附近,是单取代苯环的特征峰,对应苯环上 C-H 振动的倍频吸收。4 个峰中  $1740 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰相对强度最小。而 PAS/PS 膜的吸收曲线(b)中,该峰明显增强,并呈现双峰。这一差别可归因于 PAS/PS 膜所含的 PAS, PAS 分子中大量的 -COOH 在  $1700 \text{ cm}^{-1}$

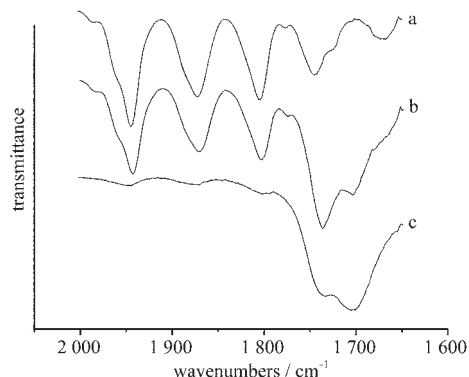


图 1 纯 PS 膜(a)、PAS/PS 膜(b)和纯 PAS(c)的红外吸收曲线

Fig.1 FT-IR spectra of pure PS membrane (a), PAS/PS membrane (b), and pure PAS (c)

Preparation conditions of the membranes:

(a) pH=8.8,  $c(\text{PAS})=0$ ;

(b) pH=8.8,  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

附近有强的特征吸收(c 曲线),由这一强吸收与 PS 基底的吸收叠加所致。

图 2 为图 1 中 b 曲线对应的 PAS/PS 膜上下两表面水滴铺展情况、控制  $\text{CaCO}_3$  结晶后的光学显微照片以及膜上晶体的 SEM 照片。图 3 为图 1 中 a 曲线对应的纯 PS 膜上下两表面亲水性对照以及控制  $\text{CaCO}_3$  结晶后的光学显微照片。

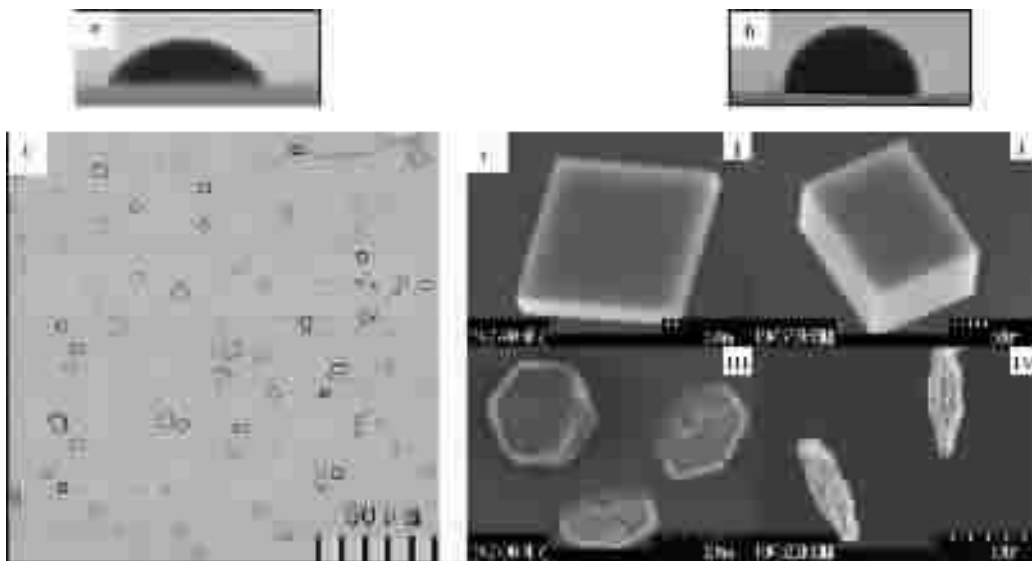


图 2 PAS/PS 膜上下两表面水滴铺展情况、下表面诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后的光学显微照片以及膜上  $\text{CaCO}_3$  晶体的 SEM 照片

Fig.2 Water droplets on the two surfaces of PAS/PS membrane (a, b), the optical microscope pictures of the membrane after it induces  $\text{CaCO}_3$  crystallization with its lower surface (c), and the SEM images of the crystals (d)

a: water droplet on the lower surface; b: water droplet on the upper surface

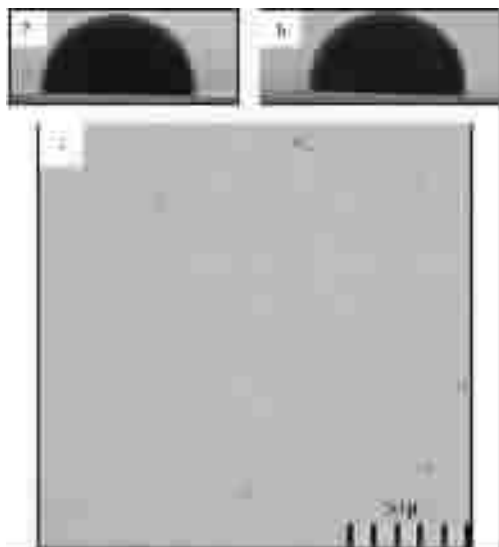


图 3 纯 PS 膜上下两表面水滴铺展情况及其下表面诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后的显微照片

Fig.3 Water droplets on the two surfaces of pure PS membrane (a, b) and the optical microscope pictures of the membrane after it induces  $\text{CaCO}_3$  crystallization with its lower surface (c)  
a: water droplet on the lower surface;  
b: water droplet on the upper surface.

结果显示:(1) PAS/PS 膜上下两表面亲水性差别很大,下表面接触角明显小于上表面;

(2) PS 膜上下两表面亲水性差别不明显,接触角均较大;

(3) PAS/PS 膜能诱导  $\text{CaCO}_3$  在其下表面上结晶,膜上有  $\text{CaCO}_3$  晶体,而纯 PS 膜不能诱导  $\text{CaCO}_3$  在其表面上结晶,膜上无晶体;

(4) 在 PAS/PS 膜的诱导下, $\text{CaCO}_3$  主要形成方晶体(图 2d I、II),其中图 2d I 呈薄片状;此外,还发现少量特殊形貌的晶体:六角形(图 2d III)和纺锤形(图 2d IV)。

对该结果,解释如下:

(1) PAS 在甲苯/水界面的富集使制得的 PAS/PS 膜下表面具有亲水性。

PAS 分子中具有亲油的聚苯乙烯(PS)嵌段和亲水的聚丙烯酸(PAA)嵌段,是两亲性高分子。两亲性物质具有界面富集的特性,因此在制膜的两相体系中 PAS 分子会在甲苯/水界面富集。试验中我们注意到,含 PAS 的两相体系中油相在水相液面上充分铺展,而作空白对照的不含 PAS 的两相体系中油相则易凝聚成滴。这一现象证明了 PAS 界面富集从而降

低了两相界面的界面能。富集在界面的 PAS 分子 PS 嵌段伸入油相,PAA 嵌段伸入水相(见图 4)。

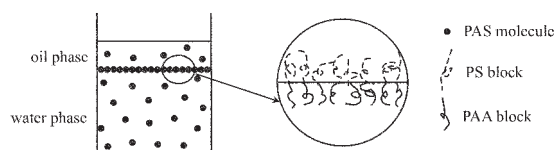


图 4 PAS 界面富集图示

Fig.4 Schematic representation of PAS molecules' enrichment in oil/water interface phase

成膜时,原来伸入油相的 PS 嵌段伸入 PS 膜,与膜的下表面结合,使 PAS 分子固定在膜上,伸入水相的 PAA 嵌段则暴露在膜的下表面外,从而使得膜的下表面表现出亲水性,接触角小;而膜的上表面则主要是不亲水的 PS,因此亲水性差,接触角大。即 PAS/PS 膜中的 PAS 主要分布在下表面导致了上下两表面亲水性的差别。而作参照的纯 PS 膜,上、下两表面无本质差别,均为不亲水的 PS,因此接触角均较大,无明显差别。

(2) 具有亲水性面的 PAS/PS 膜诱导  $\text{CaCO}_3$  异相成核结晶(模板作用)。

当 PAS/PS 膜的下表面浸入结晶液时,暴露在外的 PAA 嵌段中的  $-\text{COO}^-$  会吸附  $\text{Ca}^{2+}$ ,使之在膜表面浓度超过体相中浓度,达到局部过饱和。由此诱导  $\text{CaCO}_3$  优先在膜表面异相成核结晶,结晶后膜上保留了在其表面异相成核生长的晶体;不含 PAS 的纯 PS 膜无此特性,因此不能诱导  $\text{CaCO}_3$  在其表面成核生长,膜上无晶体。

(3) PAS/PS 亲水性面上的 PAA 嵌段对  $\text{CaCO}_3$  晶体的形貌有一定控制作用。

活性面上的 PAA 嵌段在诱导  $\text{CaCO}_3$  异相成核结晶的同时,还对  $\text{CaCO}_3$  晶体的形貌起到一定的控制作用。薄片状方晶的形成表明,在 PAA 嵌段控制下  $\text{CaCO}_3$  有优先沿平行于活性面方向生长的取向性;对于六角形与纺锤形晶体的成因,尚不明确,有待进一步研究。初步推测其可能机理为:PAA 嵌段并非完全孤立地暴露在活性面上,其中一部分会相互作用,形成一些特殊空间结构的自组装体<sup>[11,18]</sup>,从而控制  $\text{CaCO}_3$  的成核生长,获得特殊形貌的晶体。

## 2.2 制膜体系中 PAS 含量的影响

图 5 为水相  $\text{pH}=8.8$ 、不同  $c(\text{PAS})$  条件下制得的 PAS/PS 膜下表面的亲水性的对比以及各膜诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后的光学显微照片。

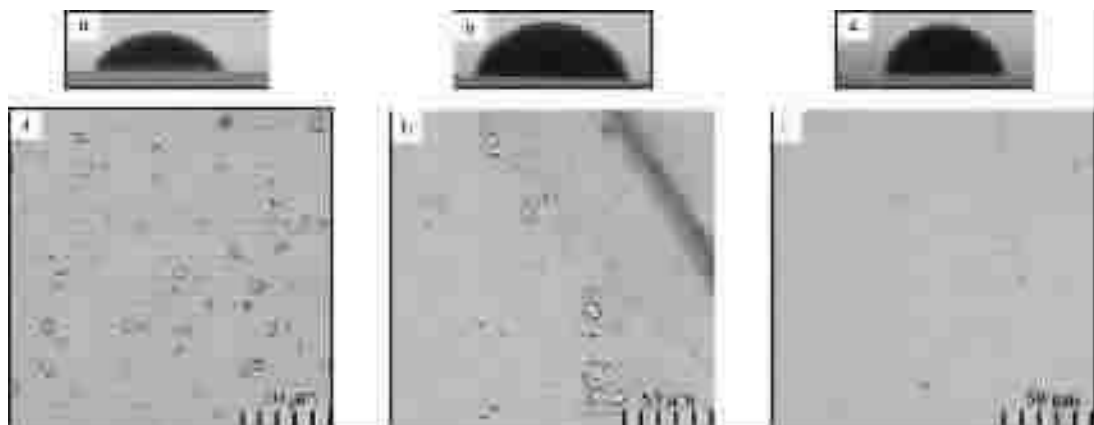


图 5 相同水相 pH 值、不同  $c(\text{PAS})$  条件下制得的 PAS/PS 膜下表面水滴铺展情况以及各膜诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后的显微照片  
Fig.5 Water droplets on the lower surfaces of the membranes prepared under the same pH and different  $c(\text{PAS})$  conditions, and the optical microscope pictures of the membranes after they induce  $\text{CaCO}_3$  crystallization

Preparation conditions of the membranes: a:  $\text{pH}=8.8$ ,  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; b:  $\text{pH}=8.8$ ,  $c(\text{PAS})=2.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; c:  $\text{pH}=8.8$ ,  $c(\text{PAS})=6.3 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

结果显示:随制膜体系中 PAS 含量减少,膜下表面亲水性越来越差,接触角逐渐增大;而膜的模板作用逐渐减弱,膜上的晶体逐渐减少,至  $6.3 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时制得的膜已不能诱导  $\text{CaCO}_3$  在其表面结晶,膜上已找不到晶体。对照膜下表面亲水性与诱导结晶的结果可发现,膜下表面亲水性越好,诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后膜上晶体越多。

产生这种结果的原因为:体系中 PAS 含量越高,富集在界面的 PAS 量也越大,制得的 PAS/PS 膜上保留的 PAS 也就越多。因此,制膜体系中  $c(\text{PAS})$  从  $6.3 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  到  $1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,下表面亲水性

增强、接触角减小;膜吸附  $\text{Ca}^{2+}$  的能力增强,诱导  $\text{CaCO}_3$  在其表面异相成核的模板作用亦增强,膜上的结晶增多。

### 2.3 制膜体系水相 pH 值的影响

图 6 为  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时不同水相 pH 值体系中制得的 PAS/PS 膜下表面亲水性的对照以及各膜诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后的显微照片。

可以发现:随制膜体系水相 pH 值增大,膜下表面接触角也逐渐增大;而膜的模板作用逐渐减弱,结晶后膜上晶体逐渐减少, $\text{pH}=9.6$  时制得的膜已不能诱导  $\text{CaCO}_3$  在其表面结晶。对照膜下表面亲水性与

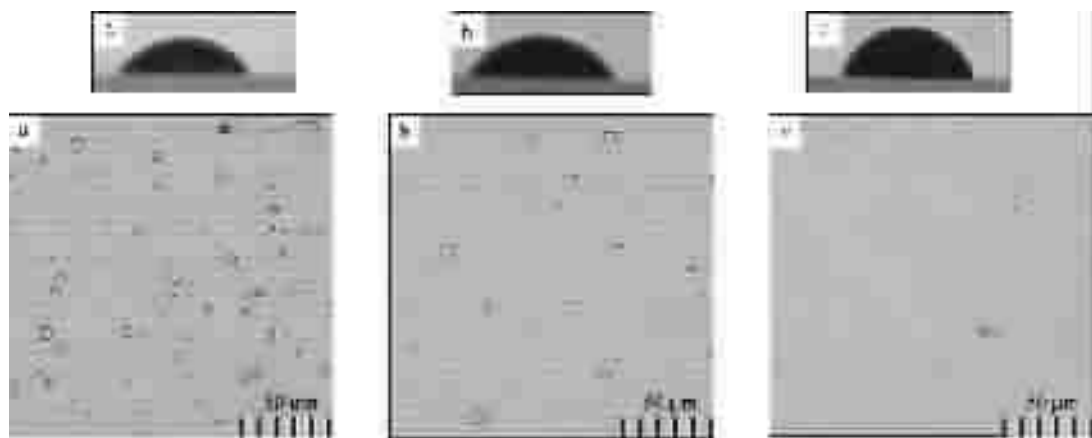


图 6 相同  $c(\text{PAS})$ 、不同水相 pH 值条件下制得的 PAS/PS 膜下表面水滴铺展情况以及各膜诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后的显微照片  
Fig.6 Water droplets on the lower surfaces of the membranes prepared under the same  $c(\text{PAS})$  and different pH conditions, and the optical microscope pictures of the membranes after they induce  $\text{CaCO}_3$  crystallization

Preparation conditions of the membranes: a:  $\text{pH}=8.8$ ,  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; b:  $\text{pH}=9.0$ ,  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; c:  $\text{pH}=9.6$ ,  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

诱导结晶的结果同样可以看出,膜下表面亲水性越好,诱导  $\text{CaCO}_3$  结晶后膜上晶体越多。

制膜体系水相 pH 值越大,PAS 分子越易离子化(PAA 嵌段中的  $-\text{COOH}$  变为  $-\text{COO}^-$ ),在水相中的溶解性就越好。因此,PAS 浓度一定时,水相 pH 值增大,会使得 PAS 更多地溶解在水相的体相当中,而分布在界面相的 PAS 减少(见图 7)。反之,PAS 浓度一定时,水相 pH 值越小,富集在界面相的 PAS 越多,从而制得的 PAS/PS 膜下表面保留的 PAS 也越多,下表面亲水性也越好,接触角越小;诱导  $\text{CaCO}_3$  异相成核生长的模板作用越明显,膜上晶体越多。

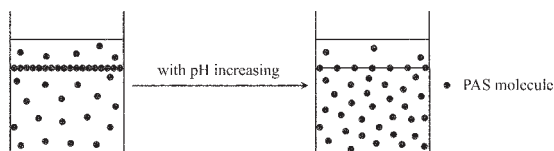


图 7 水相 pH 值影响图示

Fig.7 Schematic demonstration of the effect of pH on PAS molecules' interfacial enrichment: pH increase could "pull" PAS molecules from interface into bulk aqueous phase

理论上,若水相 pH 值进一步减小,可制得亲水性更好、模板作用更强的 PAS/PS 膜。但 pH 值不能过小,否则会限制 PAS 在水相中的溶解度,使之在较小浓度时就饱和。如在保证  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  条件下,8.8 为水相 pH 值的最小值,若 pH 值小于 8.8,PAS 浓度达不到  $1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  就已经饱和。而根据 2.2 的结果可知,PAS 浓度减小会使制得的 PAS/PS 膜亲水性与模板作用减弱。因此,保证  $c(\text{PAS})=1.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的前提下,水相 pH=8.8 为最佳值。

## 2.4 表面亲水性与模板作用的联系

总结以上讨论,PAS/PS 膜下表面的亲水性(小接触角)和诱导  $\text{CaCO}_3$  异相成核结晶的模板作用,均可归因于其下表面上暴露的 PAA 嵌段。无论是 PAS 含量还是水相 pH 值,只要其变化引起 PAS/PS 膜下表面的 PAS 的量增加,必然同时带来两个结果:一是亲水性更好、接触角减小,二是膜诱导  $\text{CaCO}_3$  异相成核生长的模板作用更强、膜上结晶增多。

## 3 结 论

(1) 利用两亲性物质界面富集的特性,制得了含

有 PAS 的 PS 膜(PAS/PS 膜);

(2) 两亲性物质界面富集的特性使制得的 PAS/PS 膜中的 PAS 主要分布在下表面,并使下表面因为有暴露在外的 PAA 嵌段而表现出亲水性,同时能起到模板作用,控制  $\text{CaCO}_3$  异相成核结晶,并对晶体形貌起到一定控制作用,获得薄片状、方形、六角形和纺锤形晶体;

(3) 通过改变制膜两相体系水相 pH 值和 PAS 的含量,可改变 PAS 在两相界面的富集量,进而改变制得的 PAS/PS 膜下表面 PAS 的量,最终控制膜下表面的亲水性和对  $\text{CaCO}_3$  异相成核的诱导能力。

本文采用的利用两亲物质界面富集的特性制备具有活性表面薄膜的方法,操作简便,通过控制成膜体系中两亲物质界面富集量可控制膜表面的活性,理论上适用于所有两亲物质。今后的工作中,我们将对该方法本身,以及用制得的活性膜诱导无机物结晶方面作进一步的研究探讨。

## 参 考 文 献

- [1] Smith B. L., Schaffer T. E., Viani M. *Nature*, **1999**,**399**,761.
- [2] MAO Chuan-Bin(毛传斌), LI Heng-De(李衡德), CUI Fu-Zhai(崔福斋) *Huaxue Jinzhan(Progress in Chemistry)*, **1998**,**10**(3),246.
- [3] Didymus J. M., Oliver P., Mann S., Devries A. L., Hauschka P. V., Westbroek P. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**,**89**,2891.
- [4] Kawaguchi H., Hirai H., Sakai K., Sera S., Nakajima T., Ebisawa Y., Koyama K. *Colloid Polym. Sci.*, **1992**,**270**, 1176.
- [5] Sims S. D., Didymus J. M., Mann S. *Chem. Commun.*, **1995**, 1031.
- [6] Gower L. A., Tirrell D. A. *J. Cryst. Growth*, **1998**,**191**,153.
- [7] Cölfen H., Qi L. *Chem. Eur. J.*, **2001**,**7**,106.
- [8] Cölfen H., Antonietti M. *Langmuir*, **1998**,**14**,582.
- [9] Sedlak M., Cölfen H. *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**,**202**, 587.
- [10] JIN Da-Lai(金达莱), YUE Lin-Hai(岳林海), XU Zhu-De(徐铸德) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(1),21.
- [11] YUE Lin-Hai(岳林海), JIN Da-Lai(金达莱) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **2004**,**49**(1),61.
- [12] Addadi L., Moradian J., Shay E., Maroudas N. G., Weiner S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**,**84**,2732.
- [13] Kuther J., Tremel W. *Chem. Commun.*, **1997**,2029.

- [14]Kuthier J., Seshadri R., Nelles G., Assenmacher W., Butt H. J., Mader W., Tremel W. *Chem. Mater.*, **1999**,**118**,1317.
- [15]Kuthier J., Seshadri R., Knoll W., Tremel W. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**,641.
- [16]Aizenberg J., Andrew J. B., George M. W. *Nature*, **1999**, **398**,495.
- [17]Aizenberg J., Andrew J. B., George M. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**,4500.
- [18]Zhang L., Eisenberg A. *Science*, **1995**,**268**,1728.

## Heterophase Crystal Nucleation of CaCO<sub>3</sub> Induced by a Novel Active Polystyrene Membrane

WANG Fei YUE Lin-Hai\*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

A novel active polystyrene (PS) membrane was prepared with amphiphilic polystyrene-*b*-poly (acrylic acid) (PAS) molecules fixed on its surface. The membrane was characterized with FT-IR. The active surface (lower surface) of the membrane could act as a template to induce heterophase crystal nucleation of CaCO<sub>3</sub>. Optical microscopy and SEM were used to characterize the CaCO<sub>3</sub> crystals. Crystals with different morphologies (cubic, hexagon and spindle shaped) were found on the active membrane after it induced CaCO<sub>3</sub> crystallization. The templating effect is consistent with the hydrophile of the active surface characterized by water droplets. Both the templating effect and the hydrophile of the active surface could be regulated by PAS concentration and pH in the membrane preparation.

**Keywords:** biomimetic synthesis CaCO<sub>3</sub> block copolymer polystyrene