

超支化双亲水性嵌段共聚物对 CaCO_3 结晶影响的研究

孟庆伟 王 希 湛东中* 余学海

(南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室及高分子科学与工程系, 南京 210093)

摘要: 采用合成的聚乙二醇-超支化聚酯(PEG-hb-DMPA)的线性-超支化杂化二嵌段共聚物, 探讨了羧端基树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。结果表明, 羧端基的双亲水性嵌段共聚物对 CaCO_3 结晶形貌乃至晶型均具有显著调控作用, 比较高的浓度($1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $>10 \text{ min}$)或较低浓度作用较长时间($0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 24 h)均得到了呈较均匀球粒形态的球霏石 CaCO_3 结晶。

关键词: CaCO_3 ; 超支化高分子; 双亲水性嵌段共聚物; 结晶调节剂

中图分类号: O614.23+1; O611.65

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0447-04

Influence of Hyperbranched DHBC with Carboxyl Terminal Groups on the Crystallization of CaCO_3

MENG Qing-Wei WANG Xi CHEN Dong-Zhong* YU Xue-Hai

(Key Lab of Mesoscopic Chemistry of MOE and Department of Polymer Science and Engineering,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A novel hybrid double hydrophilic block copolymer (DHBC) of poly(ethylene glycol)(PEG) and hyperbranched polyester from dimethylolpropionic acid (DMPA) with carboxyl terminal groups was synthesized and investigated as a modifying additive for CaCO_3 crystallization. Primary investigations indicated that these hybrid DHBCs possessed strong modifying ability for both polymorphism and morphologies of inorganic crystals. In the presence of the fourth generation of hyperbranched hybrid DHBC with carboxyl terminal groups, in higher concentration ($1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $>10 \text{ min}$) or low concentration for long incubation time ($0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 24 h), almost pure spherical vaterite was obtained, while with hydroxyl terminal groups only rhombohedral calcite resembling the control sample was harvested. The crystal phases were fully characterized with FTIR, XRD and also investigated by SEM.

Key words: CaCO_3 ; hyperbranched polymer; DHBC; crystallization modifier

利用各类有机添加剂及模板或自组装有机超结构, 通过生物模拟方法实现对无机材料的结构、尺寸、形态乃至等级有序结构的有效调控是现代材料科学的一个重要研究方向^[1-5]。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) 率先分别由 Meyer 等^[6]和 Cölfen 等^[7,8] 开发用于生物矿化模拟研

究。这类通常分子量为 10 000 以下的聚合物助剂由一个含多个羧基或磷酸基等可与无机离子或矿物表面强烈作用的亲水性链段和另一个不与矿物表面发生作用(或仅有微弱作用)但对初始成核粒子起增溶作用的亲水性链段组成。由于 2 个链段各自承担矿化功能和增溶功能, 这种利用嵌段共聚物的独特结构而实现 2 个不同链段责任分担的作用特点使得这

收稿日期: 2005-09-19。收修改稿日期: 2005-11-18。

国家自然科学基金(No.50273013)和留学回国人员基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cdz@nju.edu.cn

第一作者: 孟庆伟, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 高分子。

类共聚物助剂成为非常有效的结晶生长调节剂^[7-9]。这类双亲水性嵌段共聚物在多种无机结晶如碳酸钙^[7,10-12]、磷酸钙^[13]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。

自然界中控制生物矿化形成的有机质大多是酸性的蛋白质等生物大分子,而合成水溶性高分子对无机结晶生物矿化模拟研究表明对晶面的选择性与大分子的二级结构密切相关^[14]。树状大分子具有确定的独特二级结构,羧基功能化的树状大分子行为类似阴离子胶束或蛋白质^[15,16],因而可望成为无机结晶的有效调节剂。羧基功能化的树状大分子聚酰胺-胺(PAMAM)表现出对碳酸钙结晶的显著调控能力^[5,17,18]。超支化高分子具有树状大分子相近的高度支化结构和相似的性质^[19],是远较树状大分子价廉易得的代用品。我们首先合成了聚乙二醇-超支化聚酯(PEG-*hb*-DMPA)的线性-超支化杂化二嵌段共聚物,探讨了羧基端树状功能化的杂化嵌段共聚物对CaCO₃结晶的影响,并用FTIR、XRD、SEM等对产物进行了表征,研究了其对CaCO₃晶型和结晶尺寸的影响,并寻求控制CaCO₃结晶的晶型、形貌和尺寸的新途径。

1 实验部分

1.1 实验试剂

无水CaCl₂、Na₂CO₃、对甲苯磺酸(TSA)、丁二酸酐为分析纯试剂;聚乙二醇单甲醚(MeO-PEG-OH), Mn 5000, Aldrich 产品;二羟甲基丙酸(DMPA)、三甲醇丙烷(TMP)经真空去吸附水;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)经重蒸处理。

1.2 聚乙二醇-超支化聚酯(PEG-*hb*-DMPA)的合成

超支化聚酯以TMP为中心核分子、DMPA采用TSA酸催化准一步反应按文献^[20]的方法合成,分别得到不同代数的超支化聚酯。聚乙二醇单甲醚(MeO-PEG-OH)先与TDI反应得到活性-NCO端基的MeO-PEG-NCO,然后与计量的超支化聚酯反应经提纯得到羟端基的杂化嵌段共聚物(PEG-*hb*-DMPA-OH)。参照文献^[21]方法对超支化端基改性,经与丁二酸酐反应得到羧端基的嵌段共聚物,如从第4代超支化聚酯(G4)得到支化端基平均含40个功能基团的嵌段共聚物,羟端基和羧端基的嵌段共聚物分别记为PEG-G4-OH和PEG-G4-COOH。各步产物分别经

FTIR、NMR、DSC和滴定分析等证实,该部分工作将另文发表。下面以本文工作中采用的PEG-G4-OH和PEG-G4-COOH为例,图1是PEG-G4羧基功能化前后的¹H NMR谱图比较,3.6 ppm左右的超强峰来自聚乙二醇的-OCH₂CH₂O-质子,末端表面羟基的酯化使得与羟基相连的-CH₂-OH的质子峰从3.7 ppm向低场移至4.25 ppm。从图1中可以看出,4.25 ppm峰的相对强度增大,而3.7 ppm左右峰强度急剧减小至几乎消失,表明羟基酯化的完成。

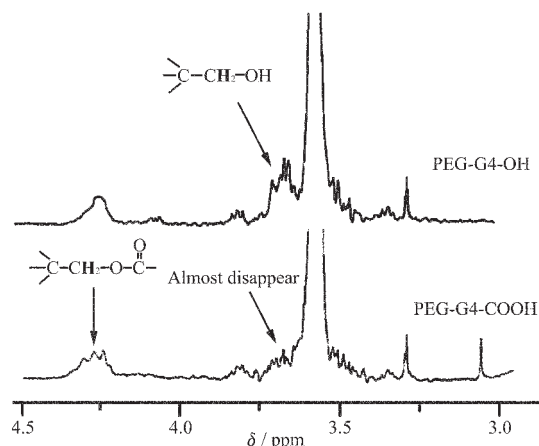


图1 PEG-G4末端羧基化前后¹H NMR谱图比较
Fig.1 ¹H NMR of PEG-G4-OH and PEG-G4-COOH

1.3 CaCO₃结晶的制备

在玻璃反应器中,顺次加入CaCl₂溶液(10.0 mL、0.05 mol·L⁻¹、pH=10)、嵌段共聚物溶液(10.0 mL、1 g·L⁻¹、pH=10),搅拌下加入Na₂CO₃溶液(10.0 mL、0.05 mol·L⁻¹、pH=10),各溶液pH值用稀盐酸或NaOH溶液调节。室温静置陈化一定时间,过滤收集沉淀产物,二次蒸馏水淋洗多次,产物烘干用于表征。

1.4 表征

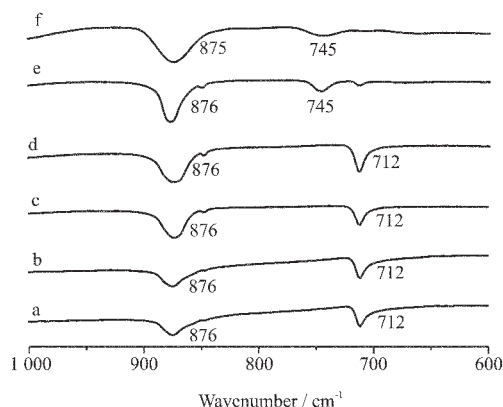
SEM照片采用日本Hitachi X650扫描电子显微镜测得,工作电压20 kV;XRD由瑞士产ARL X'TRA型X射线衍射仪(Cu Kα)测定;FTIR谱图用NICOLET TNEXUS870傅里叶变换红外光谱仪测得。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

无机CaCO₃结晶具有方解石、球霏石和文石3种不同晶型,球霏石这种亚稳态晶型在天然地矿中不存在但可见于一些生物矿物中,各晶型均具有特征的红外谱带。由图2可见,空白对比样CaCO₃结晶(a)和在带羟基功能团的PEG-G4-OH存在下制得

的 CaCO_3 (b) 均在 876 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 处出现吸收峰,呈现方解石型 CaCO_3 结晶特征带;在较低浓度 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 10 min(c)和 1 h (d) 生成的 CaCO_3 也在 876 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 出现吸收峰,说明他们仍为方解石型 CaCO_3 晶体。而在同样浓度 PEG-G4-COOH 存在下 24 h 生成的 CaCO_3 (e), 712 cm^{-1} 峰显著变小,其主要特征峰为 876 cm^{-1} 和 745 cm^{-1} ,呈现球霏石型 CaCO_3 结晶特征。在较高浓度 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在 10 min (f) 及以上的 CaCO_3 结晶均呈现球霏石型特征吸收峰。



- (a) control sample;
- (b) $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG-G4-OH, 24 h;
- (c) $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 10 min;
- (d) same as (c), 1 h;
- (e) same as (c), 24 h;
- (f) $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 10 min

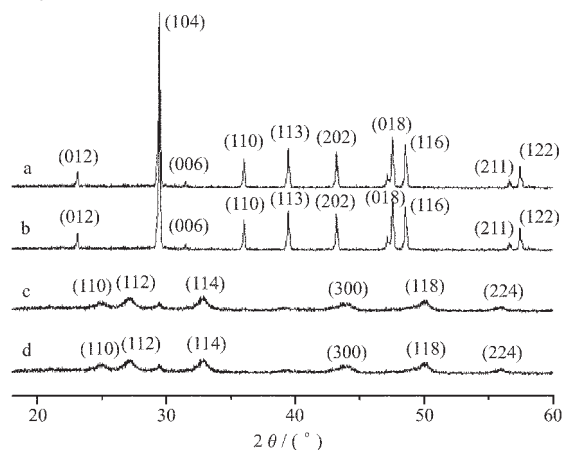
图2 不同嵌段共聚物浓度及不同作用时间下得到的 CaCO_3 粉末的红外谱图对比

Fig.2 FTIR spectra of CaCO_3 samples obtained under different conditions

2.2 XRD 分析

图3为粉末XRD测试结果及其指标化峰特征。图3b是在PEG-G4-OH存在下制得的 CaCO_3 的XRD结果,与空白对照样 CaCO_3 结晶的XRD结果a几乎完全一样。在 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 10 min 和 1 h 生成的 CaCO_3 的XRD图也与b相同,其中(012)、(104)、(006)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116)、(211)、(122)等晶面的衍射峰表明它们均为典型的方解石型 CaCO_3 晶体。图c、d分别是在 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 24 h 和在 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 10 min 生成的 CaCO_3 的XRD测试结果,在 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 1 h 和 24 h 得到的 CaCO_3 的XRD图几乎与d完全相同,其中(110)、(112)、(114)、(300)、

(118)、(224)等晶面的衍射峰显示为典型的球霏石型 CaCO_3 晶体。上述实验结果进一步表明,在较低 PEG-G4-COOH 浓度($0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)作用较长时间(24 h)或在较高浓度下 ($1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 均生成了球霏石型 CaCO_3 晶体。



- (a) control sample;
- (b) $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG-G4-OH, 24 h;
- (c) $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 24 h;
- (d) $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 10 min

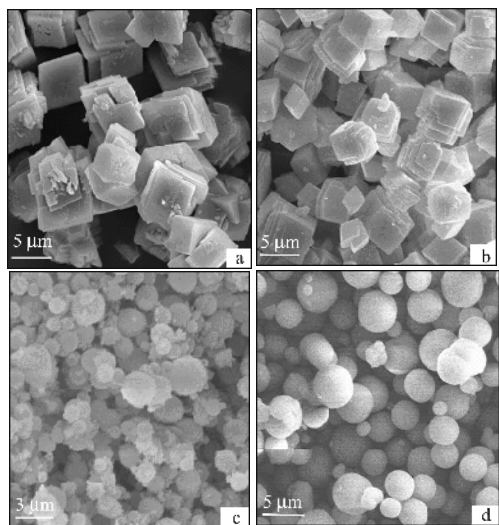
图3 不同超支化端基及不同浓度嵌段共聚物作用下得到 CaCO_3 结晶的XRD图

Fig.3 XRD of CaCO_3 samples obtained under different conditions

2.3 SEM 分析

图4a为PEG-G4-OH存在时制得的 CaCO_3 结晶,呈现许多不规则台阶结构的斜方六面体及其聚集体的典型方解石型结晶形貌,粒径约 $6\sim 8\text{ }\mu\text{m}$,与空白对照样相近;图4b为 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 1 h 得到的 CaCO_3 结晶SEM照片,大多为斜方六面体晶体,有少量不规则近似球状颗粒,粒径约 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$;图4c为 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 24 h 得到的 CaCO_3 结晶,其外观形貌完全不同,为粒径约 $0.5\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的球状颗粒;图4d为 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEG-G4-COOH 存在下 1 h 得到的 CaCO_3 结晶,为较均匀的球状形貌。SEM观察结果与FTIR和XRD分析结果是一致的,即在高浓度羧基功能化的PEG-G4-COOH存在下或在较低浓度作用较长时间均得到球霏石型 CaCO_3 结晶,而在羟基功能化的PEG-G4-OH存在下生成的只是与空白对比样相近的方解石型 CaCO_3 结晶,可见超支化聚酯的末端羧基功能团在 CaCO_3 结晶中起了重要作用。我们也考察了小分子羧酸(如醋酸)对 CaCO_3 结晶的影响,对比研究表明醋酸对其晶型及结晶形貌均几

乎没有影响。可见双亲水性嵌段共聚物结构在这里也起了重要作用。带有羧基功能团的聚合物与钙离子以及碳酸钙微粒之间存在较强的相互作用,从而显著影响 CaCO_3 的晶化过程^[7,10,17,18]。本文报道的超支化羧基功能化的杂化双亲水性嵌段共聚物可能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。这里采用准一步法合成的超支化高分子表现出与规整的树状高分子很相似的结晶调控能力^[5,17,18],从侧面印证了这种方式合成的超支化高分子的相当好的支化结构可控性,也是价廉易得的超支化高分子可替代耗时费力多步迭代合成的规整树状高分子的又一应用实例。双亲水性嵌段共聚物构成、超支化聚酯的代数及末端功能化基团等因素对 CaCO_3 结晶影响的系统考察正在进行中。



- (a) $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG-G4-OH, 24 h;
 (b) $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 1 h;
 (c) $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 24 h;
 (d) $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG-G4-COOH, 1 h

图 4 不同嵌段共聚物浓度及不同作用时间下得到的 CaCO_3 粒子的 SEM 图

Fig.4 SEM of CaCO_3 obtained under different conditions

3 结 论

我们合成的羧端基的线性-超支化双亲水性嵌段共聚物 PEG-hb-DMPA 表现出很强的对 CaCO_3 结晶形貌和晶型的调控能力。以第 4 代超支化聚酯得到的双亲水嵌段共聚物为结晶调节剂,羧端基的 PEG-G4-OH 只能得到与对照样相似的斜方六面体

的典型方解石型结晶;而在羧端基的 PEG-G4-COOH 存在下,比较高的浓度($1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, >10 min)或较低浓度作用较长时间($0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 24 h)均得到了呈较均匀球粒形态的球霏石结晶。

参考文献:

- [1] Mann S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:3392~3406
- [2] Cölfen H. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**,**8**:23~31
- [3] YANG Qing-Feng(杨庆峰), GU An-Zhong(顾安忠), LIU Yang-Qiao(刘阳桥) et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorg. Mater.)*, **2002**,**17**(3):559~565
- [4] YAO Song-Nian(姚松年), MIU Wei(缪 炜), TONG Hua(童华) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. of Inorganic Chemistry)*, **1998**,**14**(2): 222~225
- [5] CUI Yan-Xia(崔艳霞), LUO Yun-Jun(罗运军), LI Guo-Ping(李国平). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. of Inorganic Chemistry)*, **2002**,**11**(11):1093~1096
- [6] Marentette J M, Norwig J, Meyer W H, et al. *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] WANG Xi(王 希), MENG Qing-Wei(孟庆伟), CHEN Dong-Zhong(谌东中). *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Polym. Mater. Sci. & Eng.)*, **2005**,**21**:39~42
- [10] Cölfen H, Qi L. *Chem. Eur. J.*, **2001**,**7**:106~116
- [11] Yu S H, Cölfen H, Hartmann J, et al. *Advan. Funct. Mater.*, **2002**,**12**:541~545
- [12] Yu S H, Cölfen H, Antonietti M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:7396~7405
- [13] Antonietti M, Cölfen H, Mann S, et al. *Chem. Eur. J.*, **1998**,**4**:2493~2500
- [14] Levi Y, Albeck S, Brack A, et al. *Chem. Eur. J.*, **1998**,**4**:389~396
- [15] Tomalia, D A, Naylor A M, Goddard W A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**,**29**:138~175
- [16] Ottaviani M F, Bossmann S, Turro N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:661~671
- [17] Naka K, Tanaka Y, Chujo Y, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:1931~1932
- [18] Naka K, Tanaka Y, Chujo Y. *Langmuir*, **2002**,**18**:3655~3658
- [19] Kim Y H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**,**36**:1685~1698
- [20] Malmstroem E, Johansson M, Hult A. *Macromolecules*, **1995**,**28**:1698~1703
- [21] TANG Li-Ming(唐黎明), TANG Xiao-Long(张晓龙), Li Wei(李 伟), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**,**21**:1950~1952