

研究简报

P123/SDS 水溶液中碳酸钙结晶及形貌的研究

郭 静 曹洁明* 郑明波 邓少高 蒋锡华 王海燕 陶 杰
(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 纳米材料研究所, 南京 210016)

关键词: 碳酸钙; 形貌; 胶束; 晶体生长

中图分类号: O614.23⁺1; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0725-04

Synthesis of CaCO₃ with Different Morphologies in Presence of P123/SDS Solution

GUO Jing CAO Jie-Ming* ZHENG Ming-Bo DENG Shao-Gao JIANG Xi-Hua
WANG Hai-Yan TAO Jie

(Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of
Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Different morphologies of CaCO₃ have been synthesized through controlling the molar ratios of the P123 and SDS in the mixture solution. The morphologies and structures of samples have been characterized using SEM and XRD. SEM images show diverse morphologies of CaCO₃ at different SDS concentrations due to the different micelle formation. Mechanisms of the different micelle formation are proposed for the formation of the different structure.

Key words: CaCO₃; morphologies; micelle; crystal growth

仿生合成是模拟生物矿化合成人工晶体的一种方法。在生物矿化中的无机矿物往往是在有机基质的参与下形成的,它们在有机基质上成核,并且在整个结晶过程中受到有机基质及其他生命活动的调控,因而在晶体的形态、尺寸、以及取向上都具有高度的统一性和有序性^[1],而这些特性又使生物矿化无机材料比一般天然矿物材料具有更优越的性能。在纷繁的有机体系中已经发现了 60 多种无机矿物,例如在软体动物的贝壳中存在着蛋白质/碳酸钙的杂化材料,这种材料有着很好的机械性能^[2-4]。碳酸钙是一种重要的无机材料,在造纸、橡胶、医药、涂料等领域有着广泛的应用。碳酸钙属 ABO₃ 类的多型晶体,有方解石型、文石型、球霰石型,其堆积方式略有区别。在没有添加剂的影响下,碳酸钙一般以最稳

定的方解石型存在。随着生物矿化和仿生材料研究的兴起,许多研究都发现在有机物存在的情况下碳酸钙往往会以方解石以外的其他晶型存在,或以几种晶型的混晶形式出现,并且其微粒形貌也会有所不同^[5-7]。

有机体系中的模板由于诸如分子识别机制、局部过饱和度、配位作用以及分子超结构等机制,对生物矿化起控制作用^[8]。虽然有体系研究了三嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯 P123((EO)₂₀-(PO)₇₀-(EO)₂₀)、阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠(SDS)、有机物-表面活性剂的混合体对无机晶体结晶过程的作用,但 P123/SDS 水溶液这个体系还很少被用于碳酸钙结晶过程的研究。此体系的选择建立在以下基础上:(a)SDS 的极性基团由于与钙离子的静电相

收稿日期:2006-11-06。收修改稿日期:2006-12-28。

国家自然科学基金(No.50502020)、江苏省自然科学基金(No.BK2006195)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jmciao@nuaa.edu.cn

第一作者:郭 静,女,24岁,硕士研究生;研究方向:仿生合成。

互作用,为碳酸钙的成核提供了位置。当表面活性剂由于憎水作用缠绕上有机物链时,此时的有机物-表面活性剂大分子的聚集将对碳酸钙的尺寸、形态以及多分散性起着控制作用^[9]。(b)P123 这种三嵌段共聚物在水溶液中自发形成多分子聚集的胶束,其内核以疏水 PPO 嵌段为主要成分,掺有若干的 PEO 嵌段,其余的 PEO 嵌段环绕在外构成外壳,这种胶束结构能在水溶液中良好分散。PPO 为主成分的内核为水相提供了局部疏水微溶液^[10,11]。近年来已有部分文献^[12]报道了 SDS 对 P123 这种嵌段共聚物水溶液行为的影响,但是还很少将 P123/SDS 复合胶束水溶液运用到无机材料的制备当中。

本文利用仿生合成方法在三嵌段共聚物 P123 与十二烷基硫酸钠(SDS)的混合水溶液中通过控制其相对物质的量之比来对碳酸钙的微粒形貌进行调控。讨论了 P123/SDS 复合胶束对碳酸钙聚集体形貌的作用,通过对胶束结构变化的研究初步解释了不同形貌碳酸钙粒子的形成过程。

1 实验部分

1.1 合 成

在室温下将 2.5 g P123($M_n=5\ 800$, Aldrich)加入到 250 mL 的水溶液中,中速搅拌,使其完全溶解,得到 $w_{P123}=1\%$ 的澄清溶液。再将一定量的十二烷基硫酸钠(SDS,汕头市光华化学厂)加入到上述溶液中,SDS 的浓度分别为 0、0.2、2、10、40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,待 SDS 完全溶解后,再依次加入 0.110 g 氯化钙(CaCl_2)和 0.106 g 碳酸钠(Na_2CO_3)。将此混合溶液室温下搅拌 24 h,过滤,将所得白色沉淀用蒸馏水和乙醇反复洗涤,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥备用。

1.2 表 征

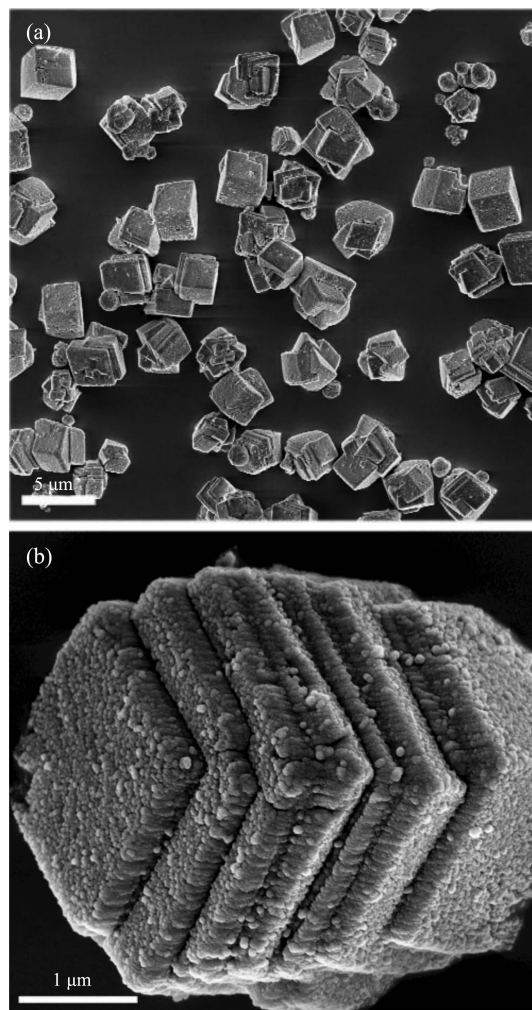
采用德国 LEO 公司生产的型号为 LEO1530VP 场发射扫描电子显微镜(SEM)对产物的形貌和尺寸进行了测试,加速电压为 20 kV;采用 Bruker D8 Advanced X-ray 射线衍射仪(XRD)对样品进行了物相定性和结构分析, $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\ 178\ \text{nm})$,管流 50 mA,管压 30 kV,扫描速度 $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.02° 。

2 结果与讨论

2.1 不同实验条件下碳酸钙粒子形貌变化

图 1(a)是在室温下没有添加 SDS 而只有 P123 的条件下所得产物的 SEM 图。从图中可以看出此时得到层状方块聚集体,颗粒直径在 2~3 μm 范围内。

图 1(b)为高倍率的 SEM 放大图,从图中可以清楚的显示片状晶体叠加而成的层状结构的颗粒。从图中还可以看到其中片状晶体是由碳酸钙的纳米棒纵向堆积而成,棒状粒子的平均长度约为 200 nm。



(a) Low-magnification SEM image of the sample

(b) High-magnification SEM image of the sample

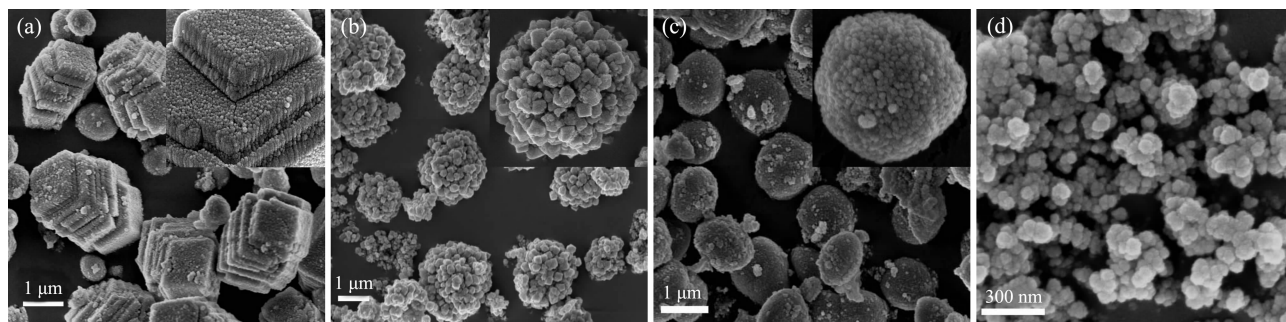
图 1 在室温下采用 P123($w_{P123}=1\%$)水溶液中放置 24 h 后所制备的碳酸钙粒子的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of CaCO_3 prepared from P123 ($w_{P123}=1\%$) solution after 24 h

实验考察了在 4 种 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 比下碳酸钙的晶型和形貌。在图 2 中可以看出各个浓度比下得到的碳酸钙晶体在扫描电子显微镜下所呈现的形貌存在着很大的差异。图 2(a)是当 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 为 0.116(即 $c_{\text{SDS}}=0.2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时的碳酸钙粒子的 SEM 照片,可以看出,当 SDS 浓度很低时得到的碳酸钙形貌为片状纳米粒子的方型聚集体,聚集体直径在 2 μm 左右。图 2(b)是当 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 为 1.16 时($c_{\text{SDS}}=2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 SEM

照片,粒子的形貌有了明显不同,从图中可以看出是一种碳酸钙纳米粒子堆积的球形聚集体,球体平均直径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。随着 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 升高为 5.8 (即 $c_{\text{SDS}}=10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时,从图 5(c)中可以看到此时形成的球

型聚集体与先前的较为相似但粒子聚集更为紧凑。当 c_{SDS} 升高到 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所得样品的 SEM 照片如图(d)所示,样品为分散的不规则球形粒子,球体直径在 $300\sim 400\text{ nm}$ 范围内。



(a) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123+ $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS; (b) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123+ $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS; (c) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123+ $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS; (d) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123+ $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS. Typical SEM image of CaCO_3 with high magnification (inset)

图2 室温下在 P123-SDS 水溶液中所制备的碳酸钙粒子的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of CaCO_3 prepared from P123-SDS solution

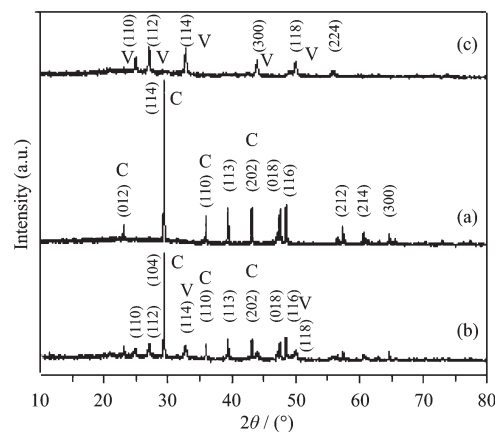
2.2 不同实验条件下碳酸钙粒子的 XRD 图

对样品进行 XRD 表征发现,实验中所得到的碳酸钙产物的 XRD 图有很大不同(如图 3 所示)。图 3(a)为单独采用 P123 时碳酸钙的 XRD 曲线,图中的衍射峰表明它是典型的方解石晶体;图 3(b)为 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 为 1.16 时碳酸钙的 XRD 图,该曲线除了有方解石型晶体各个晶面的衍射峰外,还有球霏石型晶体的 (110)、(112) 和 (114) 3 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分。图 3(c)为 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 大于 10 时碳酸钙的 XRD 曲线,其中 (110)、(112)、(114)、(300)、(118)、(224) 等晶面的衍射峰表明它是典型的球霏石 CaCO_3 晶体。

2.3 讨论

生物矿化中,生物体在固定的不溶基质上通过界面分子识别调控矿物的成核结晶,对晶体的取向、大小和形貌起着重要影响^[13]。室温下质量分数为 1% 的 P123 水溶液在气液界面形成 PEO 刷子型结构^[14-18];基质中的 PPO 链段是疏水的并吸附在气液界面,而亲水的 PEO 链段舒展在水相中;且 1 个 PPO(聚丙烯氧化物)链段连接着 2 个 PEO(聚乙烯氧化物)刷子型链段形成 π 结构。在实验的搅拌中,当两个气液界面接触时会形成泡沫薄膜且由于静电相互作用以及范德华力的作用使这种薄膜能在溶液中稳定的存在。其为碳酸钙的成核结晶、生长和聚集提供了基质:由于 P123 的浓度较低,所以其在溶液中表现为单分散性的; Na^+ 作为桥梁将 CO_3^{2-} 与疏水的 EO 链连接在一起,当加入 CaCl_2 时, Ca^{2+} 与上述

CO_3^{2-} 作用锚固了晶核结晶成为方解石(图 3a)。由于剩余的自由的 P123 微相可能在碳酸钙集合过程中作为基质模板导致形成一个优先的生长方向,从而导致形成碳酸钙纳米棒。在沉淀过程中,由于界面能趋于最小化,最终形成由碳酸钙纳米棒堆积的层状聚集体^[19]。当 SDS 浓度很低时,微量的 SDS 单体最初增溶在嵌段共聚物 P123 中,其对碳酸钙的形貌并没有太大的作用,所以图 2(a)中所呈现的碳酸钙粒子与单独 P123 存在条件下的产物没有明显区别,仍是层状方块型的聚集体。随着 SDS 在水溶液中的增加,双亲型嵌段共聚物 P123 在水溶液中将有着不同的临



(a) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123; (b) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123+ $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS; (c) $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ P123+ $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS

图3 室温下在 P123-SDS 水溶液中所制备的碳酸钙产物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of calcium carbonate prepared from P123-SDS solution

界胶束浓度和胶束空间构象^[12]。在 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 为 1.16 时(即 $c_{\text{SDS}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 溶液中存在着 P123-SDS 混合胶束, SDS 与碳酸钙晶体表面有强烈的静电相互作用, 其为碳酸钙的成核结晶提供了有机基质。原子表面结构模型表明(001)、(101)、及(110)面具有裸露的 Ca^{2+} 离子, 表现出正电性, 负电性的聚合物基团如 SDS 能吸附在这些晶面上^[20]。此外由于 CaCO_3 在纯水中(即不加入任何添加剂)结晶, (110)面是不会出现的。样品中出现的(110)晶面表明, 在此 P123-SDS 混合水溶液体系中, 复合胶束(或自由聚合物分子)将优先吸附在特定的碳酸钙晶面上, 最终形成了片状粒子, 且片状粒子表面也具有疏水性。这样, 片状粒子之间的疏水协同作用^[21]促使其形成球形聚集体。而此时产物的晶型为方解石和球霏石的混合体, 由此说明溶液中胶束不仅对产物的形貌有控制作用, 对晶型也有一定的影响。当体系中的 SDS 相对浓度继续不断增大, $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 大于 5(即 $c_{\text{SDS}}=10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 越来越多的 SDS 阴离子与共聚物分子中的 PPO 段相互作用形成复合物分散在水溶液中, 由于发生了 P123 和 SDS 间的相互作用, 使 P123 中疏水的 PPO 段和 SDS 的长链紧密的结合在一起, 产生了具有抑制 P123 胶束形成的作用, 所以溶液中大分子复合物胶束在溶液中急剧下降。溶液中以两部分形态出现, 一种是 P123-SDS 混合胶束, 另一种就是由部分混合胶束破裂形成的分子链。根据文献报道, 聚合物/表面活性剂溶液中当表面活性剂浓度过高, 将形成“珍珠项链结构”^[22]。因此, 在此时的浓度机制下, P123-SDS 胶束由于静电相互作用将附着在胶束破裂形成的大分子链上, 从而形成珍珠项链结构的复合胶束。 CaCO_3 晶体的成核及生长将在复合胶束的作用下形成小的基本粒子。由于复合胶束的疏水端朝外, 使得基本粒子表面呈现出疏水性并通过疏水协同相互作用最终形成球型聚集体结构。当 $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 大于 10 时(如 $c_{\text{SDS}}=40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 此时平均每个高分子链与 10 个以上的 SDS 阴离子相互作用形成复合物, 使得该体系内的 P123 胶束大分子分解且 PPO 段再水合而会导致没有可以发生疏水相互作用的部位, 所以 P123 不能胶束化, 从而只有 SDS-P123 的大分子复合物的存在。而此时 SDS 的浓度使其能自发形成胶束了, 溶液中除了有自由的 SDS-P123 的大分子为抑制剂外, 出现更多的是独立的小的 SDS 胶束, 这些 SDS 胶束吸附了大部分 Ca^{2+} 离子, 从而存在更多的碳酸钙晶粒, 而溶液中 Ca^{2+} 的浓度没

有提高, 导致了碳酸钙纳米球粒子的直径变小。XRD 表征得到此时的产物是球霏石晶型, 由此说明溶液中的胶束的确发生了变化。

3 结 论

本文研究了 P123/SDS 水溶液中 CaCO_3 的晶型和形貌变化, $n_{\text{SDS}}/n_{\text{P123}}$ 的变化对其起到了决定性的作用, 这与 SDS 浓度变化而相应引起的 P123-SDS 胶束结构的改变有着很大的关系。

参考文献:

- [1] 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
- [2] Mann S. *In Biomineralization*, Oxford: Oxford University Press, **2001**. 219
- [3] Dujardin E, Mann S. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**(7):461~474
- [4] Aizenberg J. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**(15):1295~1302
- [5] GUO Yu-Ming(郭玉明), ZHANG Xiu-Ying(张秀英), JIANG Kai(蒋 凯), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2001**, **59**(5):755~758
- [6] Sondi I, Matijevic E J. *Colloid Interface*, **2001**, **238**:208~214
- [7] Brigid R H, Stephen M. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**(1):9~12
- [8] Dai Y D, Sheng J Y. *Chinese Journal of Zoology*, **1995**, **30**(5): 38~41
- [9] Qiang Shen, Hao Wei. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:18342~18347
- [10] Alexandridis P, Hatton T A. *Colloids Surfaces*, **1995**, **96**:1~46
- [11] Nivaggioli, Alexandridis P, Hatton T A. *Langmuir*, **1995**, **11**: 730~737
- [12] Desai P R, Jain N J, Sharma R K. et al. *Colloids Surf. A*, **2001**, **178**:57~69
- [13] Won Kim, Richard E, Robertson. *Crystal Growth & Design*, **2005**, **5**(2):513~522
- [14] Belcher A M, Christensen R J, Hansma P K, et al. *Nature*, **1996**, **381**(5677):56~58
- [15] Sedev R, Ivanova R, Kolarov T, et al. *Sci. Technol.*, **1997**, **18**:751
- [16] Exerowa D, Sedev R, Ivanova R, et al. *Colloids Surf. A*, **1997**, **257**:123~129
- [17] Exerowa D, Ivanova R, Sedev R. *Colloid Polym. Sci.*, **1998**, **109**:17~29
- [18] Sedev R, Exerowa D. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **1999**, **83**: 111~136
- [19] Naka K, Chujo Y. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:3245~3259
- [20] Yu S, Colfen H, Hartmann J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, **12**:541~545
- [21] Rautaray D, Sinha K, Sastry M, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 1356~1361
- [22] Holmberg K, Jossion B, Kronberg B, et al. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York:Wiley, **2002**.