

两亲 PS-b-PAA 共聚物水溶液中球形碳酸钙复合物的合成及其热分解性质

岳林海 金达莱

(浙江大学化学系, 杭州 310027. E-mail: ylh@mail.hz.zj.cn)

摘要 在两亲聚苯乙烯-丙烯酸嵌段共聚物(简称 PS-b-PAA)的水溶液中合成了球形碳酸钙复合物. 扫描电子显微镜(SEM), X 射线衍射(XRD)分析表明: 所合成的复合物球径随 PS-b-PAA 浓度增加而减小, 其中碳酸钙为方解石晶型但其微晶尺寸及形貌则各有差异. 运用红外和 TG-DTA 分析了复合物中各组分及其对应的热分解行为, 表明复合物由 PS-b-PACa 和纳米 CaCO_3 微晶组成, 其中 PS 段在 330°C 左右分解, 而 PACa 段在 400°C 以上分解, 在复合物中的热稳定性明显提高, 且有规律性变化. 利用匹配理论初步解释了共聚物浓度条件的改变导致了复合物特殊而规律性的内部微晶性质、外部形貌特征和热分解行为.

关键词 碳酸钙复合物 两亲嵌段共聚物 SEM XRD IR TG-DTA

具有特殊尺寸、形貌的晶体无机材料在医药、微电子器件及能源技术等领域有着非常重要的应用价值. 众多研究表明, 在有机介质的存在下可以合成多种尺寸及形貌的晶体并具有优异的功能化性质^[1,3], 其中对碳酸钙的研究最为广泛深入. Langmuir 单层膜^[4]、自组装膜^[5]、印记聚合物表面^[6]、交联凝胶膜^[7]常用作多形碳酸钙生长的模板. 也有报道各种生物大分子^[2]、多肽^[8]等会对碳酸钙结晶有显著的影响. 最近双亲嵌段共聚物的自组装行为所引起的碳酸钙晶体特殊形状和空间结构被许多研究学者关注, Colfen 工作组^[9]发现双亲水嵌段共聚物 DHBC 可以控制包括 CaCO_3 在内的多种无机晶体的形貌, 并在双亲水共聚物 PEG-b-PMAA 的水溶液中合成出多种形貌的碳酸钙复合物^[10]. 然而, 水溶性两亲共聚物分子中嵌段的热力学不相容性及极性、非极性两部分形成不对称结构, 可以形成多种空间构象, 如 PS-b-PAA 共聚物在水溶液中可以形成 6 种形状的胶束^[11]. 而其中的亲水链段与无机晶体在界面上产生强相互作用, 疏水链段则在溶液中趋向自聚而保持热力学稳定, 因此将可能对无机物结晶产生特殊的空间和化学的协同影响. Moffitt 等人选用 PS-b-PAA 在水溶液中形成聚集体的微环境控制 CdS 纳米微晶形成^[12], 但用于合成特殊形貌和结构的碳酸钙研究尚未见报道. 本研究在 PS-b-PAA 的水溶液中合成出球形纳米碳酸钙复合物, 通过调节 PS-b-PAA 浓度制备出不同球径和微结构的复合物,

并发现复合物中所含碳酸钙微晶性质有其规律性和特殊性.

1 实验

(i) 球形碳酸钙复合物的制备. 将 PS-b-PAA ($\bar{M}_w = 12500$, 酸值 210 mg (KOH)/g , 嵌段比 $f_v = 2:1$, Rohm & Haas 公司)与碳酸钠(分析纯, 上海虹光工厂)固体共同溶解于去离子水中, 配成 Na_2CO_3 浓度为 0.2 mol/L 的 PS-b-PAA 溶液. 在搅拌过程中加入 2 mol/L 的 CaCl_2 (分析纯, 广州化学试剂分公司)溶液. 所加入的 CaCl_2 与 Na_2CO_3 的摩尔比约为 $1:1$. 30°C 下反应 0.5 h . 将抽滤得到的沉淀物洗涤, 干燥, 过 100 目 样品筛. 根据初始 PS-b-PAA 溶液浓度 0.24 mmol/L , 0.64 mmol/L , 1.28 mmol/L , 分别给所得产物编号为 A, B, C.

(ii) PS-b-PACa 的制备. 将 PS-b-PAA 固体用适量 NaOH 溶液完全溶解于去离子水中, 搅拌过程中缓慢加入过量低浓度的 CaCl_2 溶液. 充分反应后, 将抽滤得到的沉淀物漂洗至用 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液检测无 Cl^- 存在. 将产物干燥, 过 100 目 样品筛.

(iii) 分析与测试. 热分析过程采用 WCT-1 型微机差热天平(空气气氛). 准确称取样品, 以气流量 $20\sim 30 \text{ mL/min}$, 升温速率 $10 \text{ min}/^\circ\text{C}$ 进行热分析. X 衍射采用 X pert MPD Philips 全自动衍射仪, 功率为 $40 \text{ kV} \times 45 \text{ mA}$, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型, 阶宽 0.02° , 步速为 $1^\circ/\text{min}$. 采用

philips XL 30 场发射扫描电子显微镜, 在室温下进行形貌观察, 功率为 10.0 kV. 采用 KBr 固体压片法在 470FT-IR 红外仪上进行红外光谱测定.

2 结果与讨论

2.1 XRD 微晶性质研究

将复合物作 X 射线粉末衍射, 结果基本如图 1 所示, 谱图在 $2\theta = 29.4^\circ, 35.9^\circ, 39.5^\circ, 43.1^\circ$ 等位置附近出现特征衍射强峰, 对照 ASTM(The American Society for Testing and Materials)No.05-0586 卡片可知, 复合物中所含碳酸钙微晶均属方解石型.

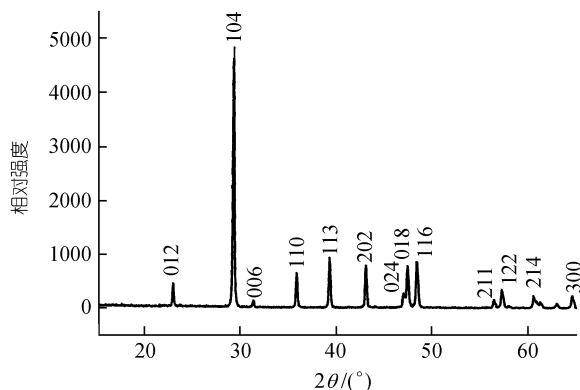


图1 复合碳酸钙 A 的 XRD 谱图

2.2 SEM 微晶形貌分析

图 2 为球形碳酸钙复合物的 SEM 照片. 复合物 A 具有较大的球体尺寸, 约 7~8 μm , 其所含微晶尺寸在 100 nm 左右, 依层次阶梯状堆砌, 微晶棱角分明, 是结晶较完整的方解石型碳酸钙典型的斜方六面体形貌. 复合物 B 的球体尺寸略小于 A, 约为 4 μm ; 但其所含微晶为细小颗粒, 约 30~60 nm, 无序聚集体, 颗粒间有明显的微间隙. 复合物 C 大致呈现直径约 2 μm 球, 但球体形状不太规整, 大小差异较大, 均匀性略差. 其所含微晶呈碎米粒状, 约 50~100 nm, 微晶间存在一定的空隙. 复合物 B, C 中的微晶均没

有明显的斜方六面体形貌, 说明其晶体生长不太规整.

2.3 IR 与热重的联合分析

图 3 为各复合物的 TG-DTA 曲线. 图中三组曲线的变化趋势较一致: TG 曲线初始略有下降, 对应 DTA 曲线上有微弱的吸热峰, 为水的脱附. 735 $^\circ\text{C}$ 左右有一个大的失重台阶, 对应 DTA 曲线上有一吸热峰, 判断为 CaCO_3 分解. 碳酸钙的分解温度比普通碳酸钙均有不同程度的提前, 根据以往的文献报道^[13], 这是粒子尺寸纳米化而造成的.

TG 曲线在 500 $^\circ\text{C}$ 前有两个小的失重台阶, 对应 DTA 曲线上两个强的放热峰, 前一个峰值在 320~335 $^\circ\text{C}$, 较宽缓, 对应的失重由 A~C 分别为 8.37%, 9.45%, 10.48%. 后一个峰值在 400 $^\circ\text{C}$ 以上, 非常尖锐. 且随着初始 PS-b-PAA 浓度的升高, 第 2 个放热峰依次提前, 样品 A~C 分别为 482, 470, 450 $^\circ\text{C}$, 而对应的失重均为 4.25% 左右. 两峰所对应的失重比约为 2 左右.

图 4 为纯 PS-b-PACa 在马弗炉中 350 $^\circ\text{C}$ 下煅烧不同时间后产物的 TG-DTA 曲线. 图 4(a) 为纯 PS-b-PACa 的 TG-DTA 曲线, 在 314, 347, 364, 434 $^\circ\text{C}$ 处产生放热峰, 温度由低至高编号为峰 1~4. 峰 1 低缓, 峰 2~4 相互重叠, 形成比较宽的放热带, 其中峰 2 与峰 3 形成连续放热双峰. 前三个放热反应相对比较集中, 对应 42.09% 的总失重率, 峰 4 对应失重率为 16.25%, 两者之比 2.59 与图 3 各 TG 曲线前两个失重台阶的比值接近, 也与 PS 链与 PAA 链的嵌段比例较接近. 经 1 h 煅烧后, 峰 1~3 基本消失, 峰 4 仍然存在, 相对于 a 曲线同一位置的放热峰强度明显减弱, 对应失重也有减少. 煅烧 3 h 后的 PS-b-PACa, 500 $^\circ\text{C}$ 之前的失重放热现象消失, 只存在 700 $^\circ\text{C}$ 以上归属于碳酸钙的失重台阶和相应的吸热峰.

图 5 为图 4 中各样品对应的红外分析谱. PS-b-PACa 的红外谱图与原料 PS-b-PAA 的比较相似.

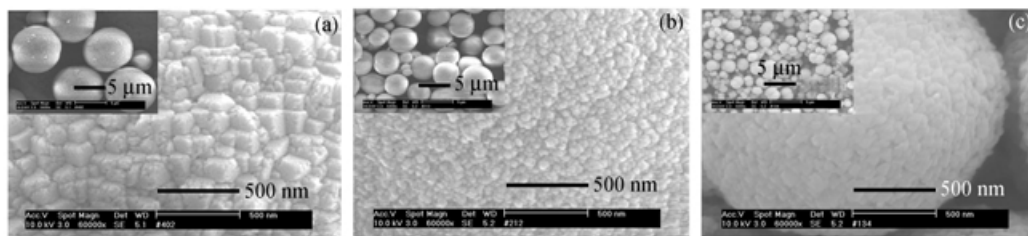


图2 球形复合碳酸钙的 SEM 照片

左上角小图反映出各复合物的总体形貌和分散程度. 大图反映了复合物所含微晶大小和聚集结构情况. (a)~(c)分别为聚合物 A, B, C

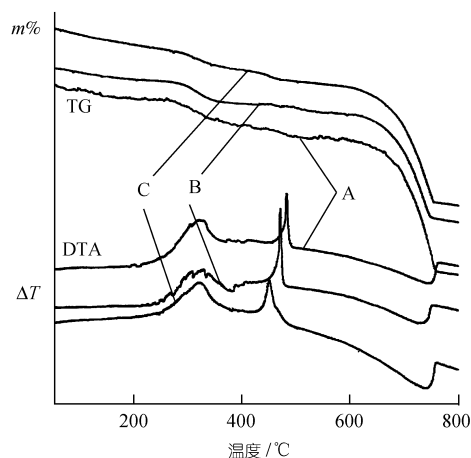


图 3 球形碳酸钙复合物的 TG-DTA 曲线

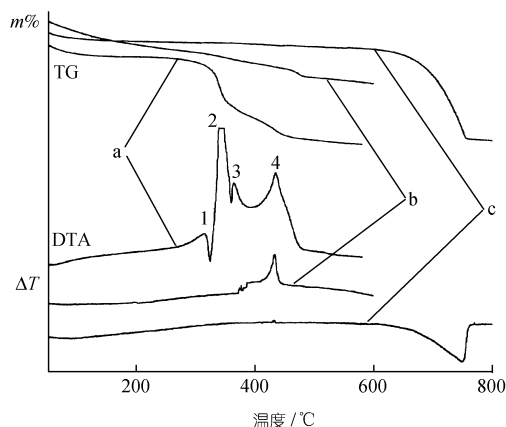


图 4 PS-b-PACa 经 350℃煅烧的 TG-DTA 曲线
a: 0 h; b: 1 h; c: 3 h;

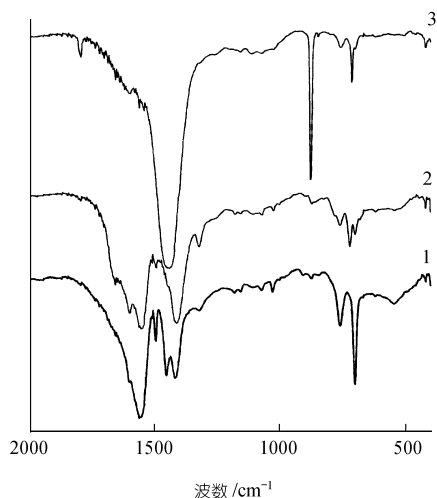


图 5 PS-b-PACa 经 350℃煅烧的红外谱图
1—0 h; 2—1 h; 3—3 h

对照手册 Sadtler research laboratories monomers and polymers FT-IR spectra No. D11319K 和 No.D9925K 的 PS 和 PAA 的标准谱图, 波数为 700, 760 cm^{-1} 左右

强的尖锐红外吸收峰为 PS 链段中单取代苯环中 C-H σ 键的面外弯曲振动频率吸收峰; 1700~2000 cm^{-1} 之间连续的锯齿状倍频吸收弱峰进一步确证了单取代苯环的存在. 而 PAA 链段中在波数为 1700 cm^{-1} 左右的羧酸 C=O 的振动频率吸收强峰, 因离子化形成羧酸盐而红移, 在 1550 cm^{-1} 附近产生一个强峰, 进一步证实了 $[-\text{COOCa}]$ 结构的存在. 在 1200 cm^{-1} 左右中等强度的锯齿状宽峰是 PAA 链段产生的特征红外吸收峰, 包含了羧酸的 C—O 键在 1240 cm^{-1} 附近的伸缩振动频率吸收. 图 5(曲线 2)的红外谱显示, 经 1 h 煅烧后的 PS-b-PACa 其 PS 链段在 700, 760 cm^{-1} 左右的强吸收峰变得非常弱, 而 PACa 在 1550, 1450 cm^{-1} 附近的特征吸收峰仍然明显. 712 cm^{-1} 处已显现方解石碳酸钙的 $\nu_4-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 平面内弯曲振动特征吸收峰. 经 3 h 煅烧后, 产物的红外图显示为方解石碳酸钙的特征谱图, 这是 PS-b-PACa 分解生成碳酸钙的结果.

综合图 3~5 的复合物和 PS-b-PACa 的红外和热重分析, 可以认为复合物由 Ca^{2+} 离子化后形成的 PS-b-PACa 和纳米碳酸钙微晶组成. 从热重分析结果看, 图 4 中 PS-b-PACa 的 TG-DTA 曲线上峰 1~3 包络线形成的峰与图 3 各 DTA 曲线的第一个放热峰接近, 而峰 4 的峰值温度及峰形均与图 3 各 DTA 曲线第二个放热峰非常接近. 这表明复合物中在 500℃ 以前受热分解的应是 PS-b-PACa 组分. 从图 4 和图 5 分析可知 PS-b-PACa 各链段热分解稳定性, PS-b-PACa 中的 PS 段受热较易分解, 分解温度在 300~400℃ 之间, 分解放出大量热. 而 PACa 由于 $[-\text{COOCa}]$ 结构中钙氧键的存在而具有较高的热稳定性, 在 400~500℃ 之间分解. 并且形成复合物后 PACa 的热稳定性明显提高, 但从复合物 A~C 分解温度依次降低.

Mann 等^[14]指出, 在硬脂酸盐羧酸头基上键合的 Ca^{2+} 能构成 Stern 层与单层膜表面上碳酸钙特定晶面形成多种形式的匹配. 当以几何方式匹配时有利于方解石型碳酸钙晶体的形成. 许多有机模板法合成碳酸钙的理论研究也指出, 一些可以和 Ca^{2+} 键合的有机基团, 只要空间距离和立体角度匹配, 在一定程度上会影响碳酸钙的结晶行为^[15,16]. 而 Yu 等^[17]认为方解石碳酸钙各晶面具有不同的电性, 聚合物因其电负性进行选择性的电荷匹配吸附于相应晶面上. 被吸附晶面, 如 $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 晶面因此受到抑制而生长缓慢; 不被吸附的晶面, 如 $\langle 104 \rangle$ 晶面则有相对较快的生长速率. 匹配关系的存在导致该晶面在

最终晶体形貌中将占主导地位, 出现棱角分明的表面结构. 在 Mann^[18]的研究中列出了方解石晶胞中各晶格点间距, 其中〈110〉晶面的两个钙原子间距为 5.0 Å, 而 PAA 两个同构象的羧酸头基距离 5.03 Å^[19]. 这两个极为相近的间距使羧酸钙与方解石碳酸钙〈110〉晶面的空间匹配完全成为可能. 而〈110〉晶面所带的正电性也可以与羧酸根基团进行电荷匹配. 这种匹配使复合物中 PS-b-PACa 与碳酸钙晶体不仅是一种简单混合的存在方式, 其相互间存在着一定的键合力作用, 因此复合后的 PS-b-PACa 热稳定性增加. 图 3 中各复合物中 PACa 分解温度不同则可能是由这种键合力的强弱所引起的. 在低浓度下, 碳酸钙晶体的生长与共聚物之间的匹配关系较为严格, 因此球形复合物表面棱角分明. 而在浓度大的 PS-b-PAA 钠盐溶液中, 共聚物分子由于空间限制而相互紧密缠绕, 离子化生成的 PS-b-PACa 上钙离子排列形成的类 Stern 层与碳酸钙晶格点阵的匹配程度下降, 因而构成类 Stern 层的钙氧键稳定性下降, 热分解温度依次降低, 并形成难以判断优先生长晶面的曲面(如球面).

3 结论

(1) 在两亲性质的 PS-b-PAA 溶液中合成了球形碳酸钙复合物. 通过 PS-b-PAA 浓度的改变, 复合物中的碳酸钙微晶性质发生规律性变化: 随着 PS-b-PAA 浓度的增大, SEM 观察到的微晶规整性下降.

(2) 热重与红外分析结果表明, 复合物由 PS-b-PACa 与纳米碳酸钙微晶组成, 其中 PS-b-PACa 中的 PS 段在 300~400℃之间受热分解并放出大量热. 而 PACa 在 400~500℃之间分解, 产物为 CaCO₃, 复合后的 PS-b-PACa 热稳定性增加, 且 PACa 段的分解温度随复合物 A~C 依次提前.

(3) 通过复合物中碳酸钙微晶尺寸、形貌、热分解规律, 并结合 Stephen^[14]和 Yu^[17]等的匹配理论, 我们认为复合物中 PS-b-PACa 与方解石碳酸钙微晶由于钙离子晶格点阵排列的相似性和存在着一定程度的几何匹配, 而共聚物中具有电负性的羧酸根基团亦可以选择性地与带有正电性的方解石晶面进行电荷匹配. 溶液中共聚物的浓度促成分子的运动形式和存在构象, 并影响匹配的程度, 浓度越大, 匹配关系越不明显, 最终导致复合物特殊而规律性的内部微晶性质变化、热分解行为和外部形貌特征.

参 考 文 献

- 1 Aizenberg J, Tkachenko A, Weiner S, et al. Calcitic microlenses as part of the photoreceptor system in brittlestars. *Nature*, 2001, 412: 819~822
- 2 Falini G, Albeck S, Weiner S, et al. Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, 1996, 271(5245): 67~69
- 3 Smith B L, Schaffer T E, Viani M, et al. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature*, 1999, 399(6738): 761~763
- 4 Heywood B R, Mann S. Template-directed nucleation and growth of inorganic materials. *Adv Mater*, 1994, 6: 9~20
- 5 Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature*, 1999, 398(6727): 495~498
- 6 D'Souza S M, Alexander C, Carr S W, et al. Directed nucleation of calcite at a crystal-imprinted polymer surface. *Nature*, 1999, 398(6725): 312~316
- 7 Falini G, Fermani S, Gazzano M, et al. Biomimetic crystallization of calcium carbonate polymorphs by means of collagenous matrices. *Chem Eur J*, 1997, 3(11): 1807~1814
- 8 DeOliveira D B, Laursen R A. Control of calcite crystal morphology by a peptide designed to bind to a specific surface. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(44): 10627~10631
- 9 Colfen H, Qi L. A systematic examination of the morphogenesis of calcium carbonate in the presence of a double-hydrophilic block copolymer. *Chem Eur J*, 2001, 7: 106~116
- 10 Colfen H, Antonietti M. Crystal design of calcium carbonate microparticles using double-hydrophilic block copolymers. *Langmuir*, 1998, 14: 582~589
- 11 Zhang L F, Eisenberg A. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers. *Science*, 1995, 268: 1728~1731
- 12 Moffitt M, McMahon L, Pessel V, et al. Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites. 2. Control via sizes of spherical ionic microdomains in styrene-based diblock ionomers. *Chem Mater*, 1995, 7: 1185~1192
- 13 岳林海, 水淼, 徐铸德, 等. 超细碳酸钙微晶结构与热分解特性. *高等学校化学学报*, 2000, 21(10): 1555~1559
- 14 Mann S, Heywood B R, Rajam S, et al. Controlled crystallization of CaCO₃ under steric-acid monolayers. *Nature*, 1988, 334(6184): 692~695
- 15 Amir B, Dong J A, Anna L, et al. Total alignment of calcite at acidic polydiacetylene films: cooperativity at the organic-inorganic interface. *Science*, 1995, 269: 515~518
- 16 Lara A E, Andrew D H. At the interface of organic and inorganic chemistry: bioinspired synthesis of composite materials. *Chem Mater*, 2001, 13: 3227~3235
- 17 Yu S H, Colfen H, Hartmann J, et al. Biomimetic crystallization of calcium carbonate spherules with controlled surface structures and sizes by double-hydrophilic block copolymers. *Adv Funct Mater*, 2002, 12(8): 541~545
- 18 Mann S, Didymus J M, Sanderson N P, et al. Morphological influence of functionalized and non-functionalized α,ω -dicarboxylates on calcite crystallization. *J Chem Soc Faraday*, 1990, 86(10): 1873~1880
- 19 Zhang J, Gonsalves K E. Synthesis of calcium carbonate-chitosan composites via biomimetic processing. *J Applied Polymer Science*, 1995, 56: 687~695

(2003-06-19 收稿, 2003-09-01 收第 1 次修改稿,
2003-12-11 收第 2 次修改稿)