

生物高分子模板调控球形碳酸钙的仿生合成

叶桂生

(安徽大学化学化工学院 合肥 230039)

摘 要 采用羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 为软模板, 在 CaCl_2 、 Na_2CO_3 体系中调控合成了球霏石型的碳酸钙球形晶体。研究了碳酸钙球体的成型原因, 分析了不同浓度 HPMC 对晶体生长的影响; 分别用 SEM、XRD 和 FT IR 测试技术对晶体的形貌和结构进行了观察和表征。结果表明, 在纯水溶液中所得的碳酸钙为菱形方解石; HPMC 的加入促使球霏石相碳酸钙的异相成核, 碳酸钙的晶型与形貌随 HPMC 质量分数的变化而改变, 当 HPMC 的质量分数达到 1.0% 时, 可成功地诱导碳酸钙晶体取向生长形成球体。

关键词 羟丙基甲基纤维素, 碳酸钙, 模板, 球体, 合成

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)12-1413-03

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, 研究生物矿化机理可用于指导新型仿生材料的合成^[1-2]。在生物矿化过程中, 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。因此利用生物矿化原理调控合成特定形貌的无机材料成为一个研究热点^[3]。

碳酸钙具有六方 (方解石)、斜方 (文石) 和六方 (球霏石) 3 种晶型, 其稳定性依次降低。生物矿化过程中, 在一般的水溶液体系中, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 相结合最先形成无定形碳酸钙, 然后迅速转变成另外 2 种结晶相——球霏石和方解石。最后是球形的球霏石向斜方六面体的方解石转变。因此如果选择合适的反应条件或添加剂, 调控阻止球霏石向热力学更稳定的方解石转变, 就可制得稳定的球形球霏石^[4]。据报道^[5-8], 二价金属离子、表面活性剂 [二 (2-乙基己基) 磺酸钠]、双亲水基嵌段共聚物、阳离子树枝状化合物等均可作为添加剂调控诱导获得稳定的球形球霏石。但是用高分子化合物尤其是生物高分子化合物作模板或添加剂, 调控无机化合物合成的研究尚少^[9-10], 所合成的材料与天然生物矿物不尽一致。本文选用从天然纤维素改性而得的可降解生物高分子化合物羟丙基甲基纤维素为软模板, 首次在模拟矿化环境的体系中制备了稳定的球形球霏石材料。

羟丙基甲基纤维素 (HPMC) (英国 Colorcon 公司)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量 > 99.0%、无水碳酸钠。所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次水。

DSM 940 A 型扫描电子显微镜 (法国 Opbn 公司); PDS 120 型 X 射线衍射仪 (德国 Nonius GmbH); Nicolet 870 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司)。

在室温下将羟丙基甲基纤维素作为添加剂软模板溶于 5 mmol/L 的 CaCl_2 溶液中, 用稀 NaOH 溶液调节溶液的 pH=7.0 将 250 mL 5 mmol/L 的 Na_2CO_3 溶液在搅拌下加入上述溶液中, CaCO_3 的最终浓度为 2.5 mmol/L。 CaCO_3 从溶液中沉淀出来后, 继续搅拌 10 min 然后将烧杯封口, 在室温下静置 24 h 最终溶液中 HPMC 的质量分数分别为 0.05% 和 1.0%。用二次水 and 无水乙醇洗涤, 滤出 CaCO_3 沉淀, 干燥后作分析用。

结果与讨论

图 1 为不同溶液体系中所获得样品的扫描电子显微镜照片。图中可见, 在纯水溶液体系中, 所得的碳酸钙晶体为规则的菱形结构 (图 1a); 当加入质量分数为 0.5% 的 HPMC 作为软模板时, 所得的碳酸钙

2005-12-29 收稿, 2006-04-25 修回

安徽省高等学校自然科学研究项目 (2005KJ102)

通讯联系人: 叶桂生, 男, 实验师; E-mail: jhx@ahu.edu.cn 研究方向: 无机功能材料的合成与分析

晶体为片状叠加体(图 1b);当 HPMC 的质量分数达到 1.0%时,所得晶体为分散性良好的球形(图 1c)。

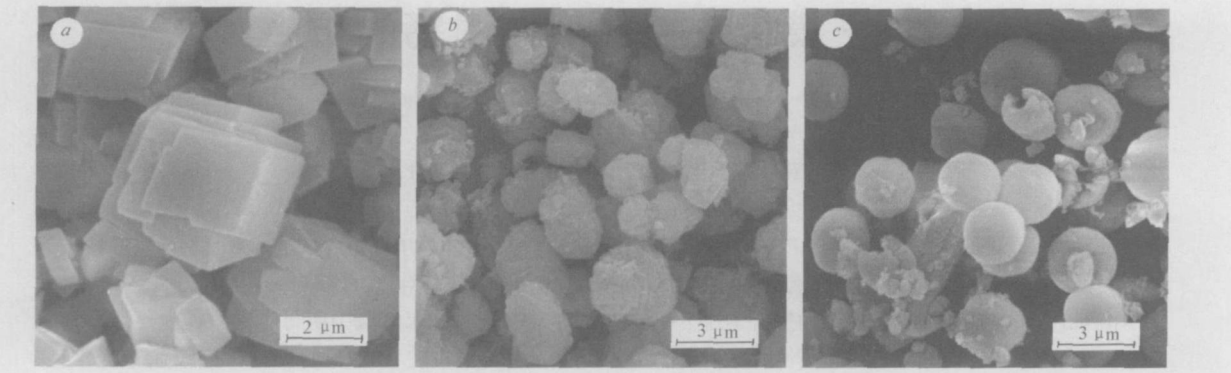


图 1 不同浓度的 HPMC 溶液体系中所得碳酸钙晶体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of CaCO_3 crystals prepared in HPMC solution different concentration
 $\omega(\text{HPMC})/\%: a. 0. b. 0.5. c. 1.0$

图 2 为不同质量分数的 HPMC 溶液体系中所得碳酸钙晶体的 FT-IR 图谱。由图可见,在纯水溶液体系中所得到的晶体红外光谱的吸收峰(图 2a)出现在 $1\,420\sim1\,507$ 、 875 和 713 cm^{-1} ,与文献值^[11](方解石) $1\,420$ 、 876 和 714 cm^{-1} 基本一致,其中 $875/713\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为方解石的特征峰^[12]。这表明在纯水体系中所得到的碳酸钙晶体为方解石型。而当加入 HPMC 作为添加剂后(图 2b、2c),除上述吸收峰外,在 $1\,084$ 和 745 cm^{-1} 处出现球霏石碳酸钙的特征吸收峰,且峰强随 HPMC 质量分数的增加而明显增强。说明这 2 个体系中所得到的碳酸钙晶体是方解石和球霏石的混合物,HPMC 的诱导作用有利于热力学不稳定的球霏石碳酸钙的形成。

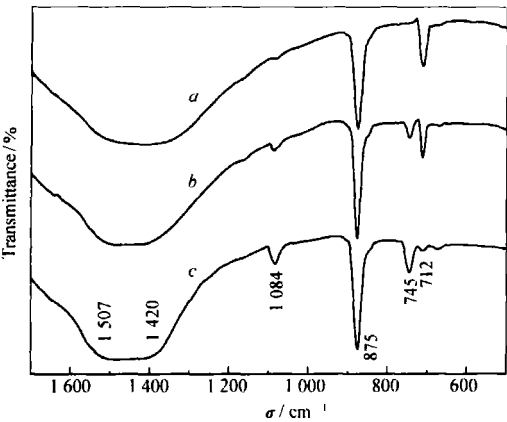


图 2 不同浓度的 HPMC 溶液体系中所得碳酸钙晶体的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of CaCO_3 crystals prepared in HPMC solution different concentration
 $\omega(\text{HPMC})/\%: a. 0; b. 0.5; c. 1.0$

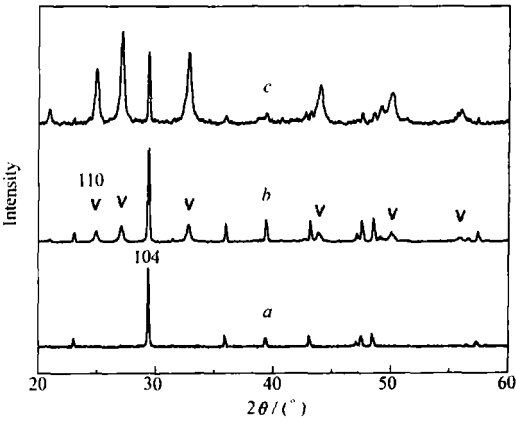


图 3 不同溶液体系中所得碳酸钙晶体的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectra of CaCO_3 crystals prepared in HPMC solution different concentration
 $\omega(\text{HPMC})/\%: a. 0; b. 0.5; c. 1.0$

X 射线粉末衍射图表明,纯水溶液中所得菱形碳酸钙的晶型为方解石(图 3a),而含 HPMC 的溶液体系中所得的碳酸钙为方解石和球霏石(图 3b、3c)的混合物。用图 3 中方解石 {104} 峰的积分强度代表混合物中方解石的含量,球霏石的 {110} 峰的积分强度代表混合物中球霏石的含量,通过线性拟合得如下方程^[13]:

$$\frac{I_{104}}{I_{110}} = 7\,691 \times \frac{X_c}{X_v} \tag{1}$$

式中, I_{104}/I_{110} 表示混合物中方解石 {104} 衍射峰和球霏石的 {110} 衍射峰的积分强度的比值; X_c/X_v 为混合物中方解石和球霏石的摩尔比。

由 XRD 分析结果可知, 3种体系中所得产物比例如下: 纯水中全部为方解石; $\omega(\text{HPMC}) = 0.5\%$ 时, 方解石和球霏石含量分别为 53.3%和 46.7%; $\omega(\text{HPMC}) = 1.0\%$ 时, 方解石和球霏石含量分别为 14.4%和 85.6%。可见, 热力学不稳定的球霏石型碳酸钙所占的比例随 HPMC 质量分数的增加而明显增大。当 HPMC 质量分数达到 1.0%时, 所得晶体中球霏石的含量接近 85.6%。

一般来说, 在 CaCO_3 结晶体系中的添加剂起 2 种作用^[14]: 一是附着在晶体的生长点上阻碍晶体的进一步生长; 二是作为异类的成核物质控制和稳定所沉积的晶体的结晶状态。HPMC 中羧酸基团在电离状态下能够束缚溶液中的钙离子, 且随着 HPMC 质量分数的增加, HPMC 的高分子链在饱和碳酸钙水溶液中的构象逐渐发生卷曲, 并且有一部分可能形成半球形结构。研究表明^[15], 碳酸钙的晶型与其所处的能量状态有关, 线型构象等能量较低的体系所诱导的碳酸钙晶体多为热力学稳定的方解石型, 当诱导体系处于能量较高的状态时, 所诱导的晶体多为球霏石型。而当 HPMC 的分子链处于半球构象时, 其能量较高, 最终诱导产生了球霏石型的碳酸钙球体。

参 考 文 献

1 Smith B L. *Nature* [J], 1999 **399**: 761
2 Shenton W, Douglas T Young M, *et al*. *Adv Mater* [J], 1999 **11**: 253
3 Man S. *Nature* [J], 1998 **332**: 119
4 Clarkson J R, Price T J Adams C J. *J Chem Soc Faraday Trans* [J], 1992 **88**: 243
5 Brecevic L. *J Chem Soc Faraday Trans* [J], 1996 **92**: 1 017
6 Lopezacipe A. *J Crystal Growth* [J], 1996 **166**: 1 015
7 Falini G, Albeck S, Weiner S. *et al*. *Science* [J], 1996 **271**: 67
8 Naka K, Tanaka Y, Chujo Y. *et al*. *Chem Commun* [J], 1999: 1 931
9 Kawaguchi H, Hirai H, Sakai K. *et al*. *Colloid Polym Sci* [J], 1992 **270**: 1 176
10 Naka K, Keum D K, Tanaka Y. *et al*. *Chem Commun* [J], 2000: 1 537
11 Andersen E, Brecevic A L. *Acta Chem Scandinavica* [J], 1991 **45**: 1 018
12 Benias E, Aizenberg J, Addadi L. *et al*. *Proc Soc London Ser B* [J], 1997 **264**: 461
13 Kontoyannis C G, Vagenas N V. *Analyst* 2000 **125**: 251
14 JIANG Lu Hua(姜鲁华), DU Fang Lin(杜芳林), ZHANG Zhi(张志). *China Powder Sci Tech*(中国粉体技术) [J], 2002 **8**(5): 31
15 NIE Qir Lin(聂秋林), ZHENG Yifan(郑遗凡), YUE Lin Hai(岳林海), *et al*. *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报) [J], 2003 **19**(4): 445

Biomimetic Synthesis of Spherical CaCO_3
Induced by Biomolecules

YE Gui Sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract Spherical calcium carbonate was prepared by the reaction of sodium carbonate with calcium chloride in the presence of a biomolecule(HPMC) as the template. The products were characterized by SEM, FT-IR and XRD, respectively. The results show that calcite formed in the absence of HPMC and vaterite formed in the presence of HPMC. The effect of HPMC on the crystal form and morphology of the as prepared CaCO_3 was investigated. It was found that the shape of the produced calcium carbonate crystallites could be well controlled by adjusting the HPMC concentration. Vaterite spheres were induced when the $\omega(\text{HPMC})$ reached 1.0%.

Keywords HPMC, calcium carbonate, template, sphere synthesis