

羟丙基甲基纤维素凝胶模板合成碳酸钙晶体

赵瑾 李彦军 成国祥*

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072. *联系人, E-mail: gxcheng@tju.edu.cn)

摘要 在羟丙基甲基纤维素(HPMC)水凝胶中合成了碳酸钙晶体. 利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等检测手段对所得的复合碳酸钙进行了形貌与结构表征. 结果表明, 水凝胶中的多羟基基团有利于文石晶体的形成. 而在缺乏多羟基基团的甲基纤维素水凝胶以及不含凝胶的空白体系中并没有文石的产生. 实验中观察到玉米棒状碳酸钙晶体, 进一步研究推断, 此种特殊的晶体形貌与 HPMC 水凝胶网络中大分子的特殊组合形式有着密切的关系.

关键词 羟丙基甲基纤维素 水凝胶 模板 疏水缔合 碳酸钙 结晶

在自然界中, 生命体中的有机大分子通过超分子组装形成凝胶状基质网络, 这种网络基质对矿化过程施加特殊的影响, 从而形成生物矿物^[1]. 人们对生物矿化方面的研究非常活跃, 并试图弄清生物矿化的原理. 许多的研究表明, 蛋白质生物大分子以及一些富含酸性官能团的大分子都对碳酸钙等无机晶体的形成起作用^[2-6]. 这些分子上的特定基团以及分子的进一步组装形式也从静电作用、空间定位、晶格匹配、立体化学等多方面对晶体生长产生影响. 由于生物体是一个典型的胶体系统, 目前很多研究小组开始将目光投向在凝胶体系中合成碳酸钙. 凝胶是一种特殊的分散体系, 在凝胶中, 分子通过组合形成空间网络结构, 对矿物的成核及生长进行干预^[7,8]. 因此, 利用凝胶作为模板合成晶体的研究对深入了解生物界的矿化原理以及从理论上指导功能型碳酸钙材料的合成有重要的意义.

Grassmann等人^[9-11]分别在聚丙烯酰胺水凝胶、被-SO₃H修饰的聚丙烯酰胺凝胶和含-COOH官能团的聚丙烯酰胺凝胶中制备了CaCO₃晶体. 结果都生成了不同形貌的方解石. 他们认为凝胶中的多孔区域是晶体快速生长的起点, 而-COOH, -SO₃H功能团的网络与离子的静电作用以及立体化学作用是导致形貌不同的重要因素. 另外在胶原和明胶基质中也合成了方解石型碳酸钙^[12,13]. Yang等人^[14]还利用富含羟基的琼脂糖凝胶在 30 °C下合成了八瓣星形方解石晶体, 65 °C下得到了长棒状文石. 组成凝胶的分子链可以是以化学键结合(例如聚丙烯酰胺), 也可能是

物理作用结合(例如琼脂糖). 不同的分子组合方式使凝胶的网络结构发生着变化, 从而导致其对矿物晶体的生长产生不同的影响.

本文利用羟丙基甲基纤维素水凝胶作为一种新型有机模板来合成碳酸钙. 这种凝胶具有多羟基官能团. Yu等人^[15]曾在聚乙烯醇等富含多羟基的聚合物溶液中于 80 °C下制备了方解石和文石碳酸钙晶体混合物, 并计算了它们的相对含量. 但是目前对于凝胶网络中含多羟基这种弱极性基团的研究还相对较少. 另外, 羟丙基甲基纤维素(HPMC)凝胶内部分子的排布方式也与已经出现的凝胶模板有所不同. 本文研究此类水凝胶模板对碳酸钙晶体的晶型及形貌的影响.

1 材料与方法

() 实验原料及仪器. 羟丙基甲基纤维素及甲基纤维素(MC)购自山东赫达股份有限公司, 均为医药食品级. 二者的甲氧基含量均为 28% ~ 32%(质量分数), HPMC的羟丙基质量分数为 7% ~ 12%. 20 °C下 2%的HPMC和MC溶液的黏度分别为 17000 和 12000 mPa·s(由乌氏黏度法测得的HPMC和MC的特性黏度分别为 910 和 780 mL/g). 无水Na₂CO₃和无水CaCl₂均为分析纯; 实验用水均为去离子水(天津南开大学). 日本Rigaku公司D/MAX-2500型X射线衍射仪(XRD); 荷兰Philips公司Philips XL30型扫描电子显微镜(SEM); 上海祖发实业有限公司ZRY-2P型TG-DTA综合热分析仪; 美国Bio-rad公司FTS3000型傅里叶变换红外光谱仪.

() 碳酸钙晶体的合成. 将一定量的粉末状无水 CaCl_2 在快速搅拌下分别加入到 0.5% (质量分数,下同) 和 1% 的 HPMC 溶液中, 使 CaCl_2 的质量分数为 3%. 取约 10 mL 的混合溶液置于试管中, 试管置于温度为 65 的恒温水浴中形成凝胶. 待凝胶形成后, 向凝胶上层缓慢加入已预热到 65 的 3% 碳酸钠溶液. 上述体系在水浴中放置 3 d 后, 将凝胶降温回复至溶液状态, 产物离心分离、水洗 3 遍后于烘箱中真空干燥 48 h. 利用同样的方法在 0.5% MC 水凝胶中合成碳酸钙. 并用去离子水代替 HPMC 溶液于 65 下作空白对比实验.

() 碳酸钙晶体的表征. 在扫描电子显微镜下观察产物的形貌. 利用 X 射线衍射仪对产物进行晶型分析. $\text{Cu K}\alpha$ 辐射线, 波长为 1.54056 Å, 管电压 40.0 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $3^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步长 0.02° . 将一定量的样品, 应用 TG-DTA 综合热分析仪, 在 21 ~ 600 范围内, 升温速度为 15 /min 的条件下进行分析, 用以表征晶体中的有机物及其含量. 另外, 分别取结晶进行 1, 2, 3 d 的产物, 取出的凝胶恢复至溶液, 铺膜干燥, 将 3 份样品分别用 KBr 压片, 进行红外光谱分析, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 20 次, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$. 同样使 0.5% HPMC 溶液及 CaCl_2 -HPMC 溶液于 65 下形成凝胶, 再回复成溶液, 运用相同的方法进行红外光谱分析.

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 晶体的形成

众所周知, HPMC 凝胶是由分子上的甲氧基发生疏水缔合而形成的. 在较低温度下, 纤维素分子被水化, 当温度升高时大分子失去结合水使其上的甲氧基暴露于周围环境中, 发生疏水缔合 [16-18]. 将 0.5% 和 1% 羟丙基甲基纤维素溶液加热形成凝胶, 并以凝胶为基质模板合成碳酸钙. 3 d 后产物的 XRD 谱图表明产物的晶型为文石和方解石 (图 1(c) 和 (d)). 而利用去离子水代替纤维素溶液, 在同样实验条件下于 65 下培养碳酸钙 3 d 后发现产物仅为方解石. 这表明少量的含多羟基或醚键等弱极性基团的 HPMC 有助于自然界中不稳定碳酸钙晶型-文石晶型的形成. 这一结果与一些其他体系研究的结果相似 [15,19,20]. 在这些研究中, 同样具有多羟基基团的聚乙烯醇 (PVA) 溶液也引导形成了文石. 考虑到甲基纤维素与羟丙基甲基纤维素一样在加热的条件下可以形成凝胶, 且其凝

胶机理相同 [16]. 我们还在同样温度下, 利用同样方法在 MC 凝胶中合成了 CaCO_3 . XRD 分析结果显示只有方解石一种晶型的晶体产生 (图 1(b)). 对比 MC 和 HPMC 分子, 除了 MC 分子中缺少 HPMC 分子上含有的多羟基基团外, 二者的结构和性能几乎相同. 可以看出, 多羟基在文石型 CaCO_3 形成上起着至关重要的作用, 他们很可能是文石的成核点.

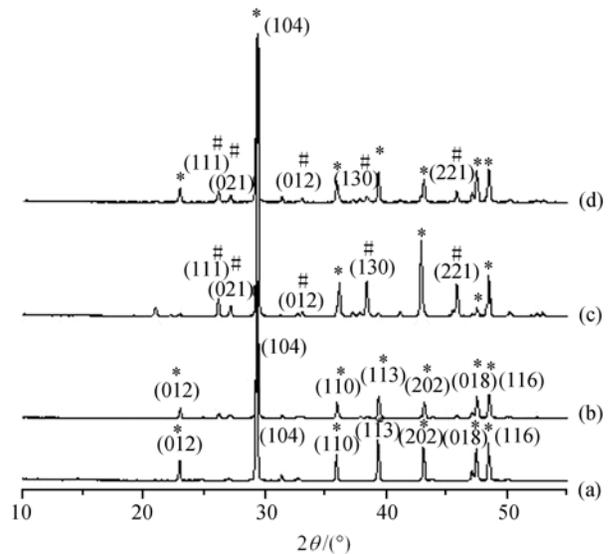


图 1 65 下结晶 3 d 后不同浓度凝胶中形成的碳酸钙晶体 X 射线衍射图

(a) 去离子水; (b) 0.5% MC; (c) 0.5% HPMC; (d) 1% HPMC.

*. 方解石; #. 文石

此外, 结合 XRD 谱图, 根据定义: 当体系中仅存在文石和方解石, 文石的含量可由文石最强衍射峰强度 I_A 与方解石最强衍射峰强度 I_C 之比来计算 [21], 0.5% 和 1% 的 HPMC 凝胶产生的文石的含量分别为 4% 和 6.6%. 可以看出, 随着 HPMC 浓度的增大, 文石的含量有增加的趋势. 这可能是因为, 随着 HPMC 浓度的增加, 羟丙基的含量增加, 可以吸引更多的 Ca^{2+} , 使离子的局域过饱和度增大, 从而使碳酸钙的成核自由能 (ΔG) 不断降低. 众所周知, 文石晶型的临界成核自由能 ΔG^* 大于方解石的临界值. 因此, ΔG 的不断降低使浓度大的体系更易形成文石, 其含量也越高.

2.2 CaCO_3 晶体的形貌

从 SEM 图中可以看出, 在去离子水代替 HPMC 的空白体系中产生的 CaCO_3 为菱形六面体 (图 2(a) 和 (b)). 而 HPMC 凝胶体系中产生的晶体除了菱形六面

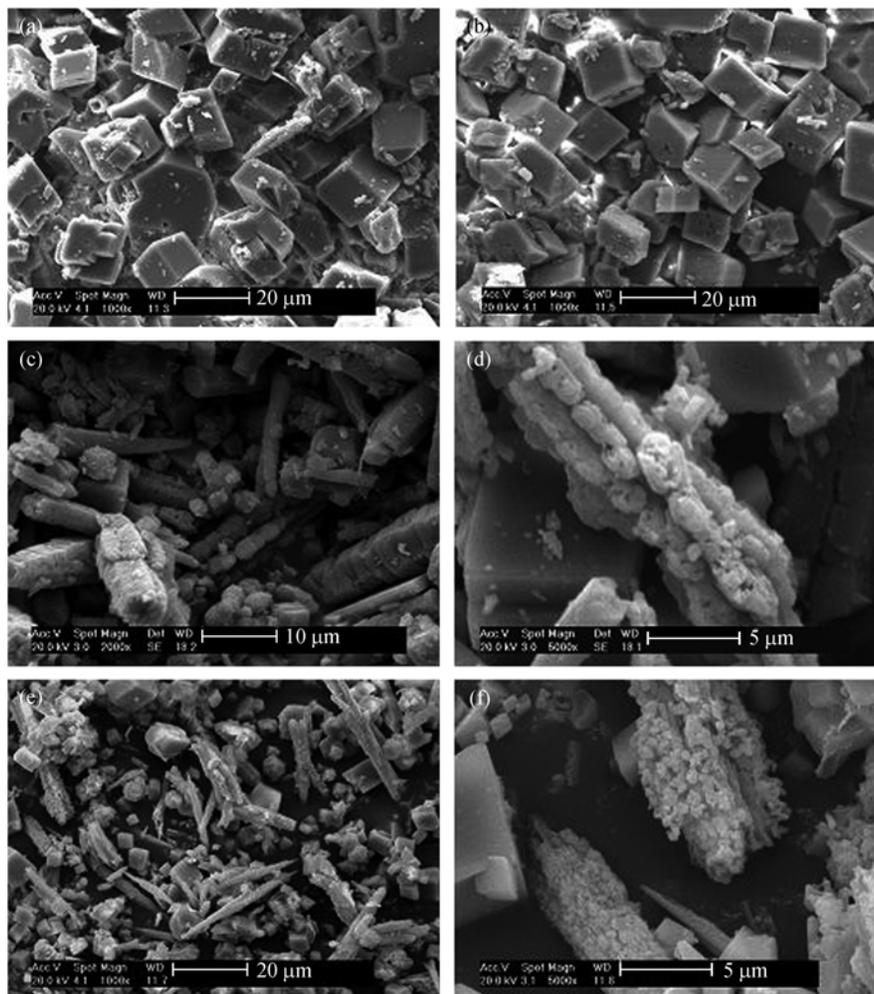


图2 65 °C下结晶3 d后不同浓度的 HPMC 凝胶中形成碳酸钙晶体的 SEM 图
(a), (b) 去离子水; (c), (d) 0.5% HPMC; (e), (f) 1% HPMC

体外, 还有很多长棒状的晶体. 有人曾利用含有多羟基的琼脂糖凝胶作为模板, 在 65 °C 下也得到了长棒状文石^[14]. 但是在 HPMC 凝胶中合成的长棒状晶体则显示出了更加特殊的形貌(图 2(c) ~ (f)). 它们是由一些小棒状晶体沿晶棒长轴按照一定规则排列起来的玉米棒状晶体. 形成如此独特的碳酸钙形貌的原因主要在于 HPMC 凝胶特殊的网络结构. 与其他凝胶的结构不同, HPMC 分子内及分子间通过相邻的甲氧基发生疏水作用, 形成疏水微区. 分子链在这些微区内的排布相对于溶液状态更加有序. 这些微区进一步作为物理交联点形成整个网络结构. 一方面, 这些疏水微区为矿化提供了一定的微环境, 可以控制离子在介质中的扩散. 当反应离子扩散进入凝胶时, 这些疏水微区中的多羟基拦截离子进而影响反应物的扩

散速度. 过多离子的聚集使晶体在微区的特定位置快速成核, 形成长棒上的玉米粒. 另一方面, 晶体的生长也受到这些疏水区的阻碍和限制, 最终导致产生了玉米棒形的碳酸钙晶体. 另外, 从图 2 还可以看出, 1% 凝胶中形成的玉米粒尺寸小于 0.5% 凝胶中的晶体颗粒. 这可能是因为, 随着 HPMC 浓度的增加, 单位体积内甲氧基的数目增大, 使得疏水区在 1% 凝胶中的排布更加紧密. 因此, 浓度大的凝胶中的玉米粒更多、尺寸更小. 由于这样的形貌是第一次观察到, 因此更进一步的分析研究还在进行中.

2.3 CaCO₃晶体中有机物的含量

采用 TG-DTA 综合热分析仪对产物晶体进行分析可以检验产物晶体中是否含有有机物并确定其含量^[22]. 因此, 我们对 0.5% HPMC 凝胶中形成的产物进

行了热重分析, 其热重曲线如图 3 所示. 由图 3 可见, 在 380 附近出现热失重, 失重量为 1.4%, 可能为碳酸钙中所含有机物 HPMC 受热分解所致, 表明产物中含有残留的 HPMC 模板.

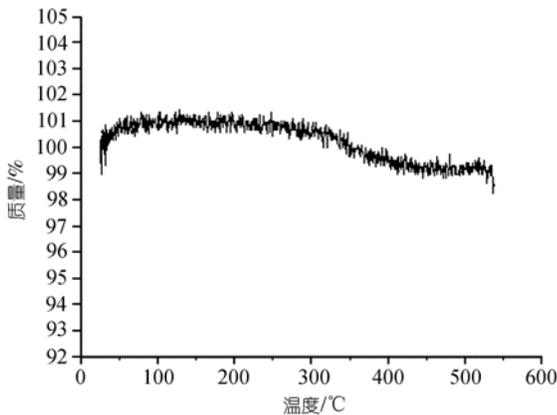


图 3 0.5% HPMC 凝胶中碳酸钙晶体产物的热重曲线

2.4 凝胶模板与 CaCO₃ 的相互作用

图 4 是对 HPMC 膜、含 CaCl₂ 的 HPMC 膜以及结晶 1, 2, 3 d 的产物膜进行红外光谱测试得到的红外谱图.

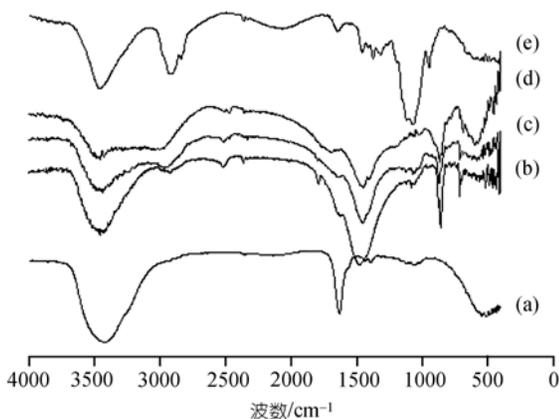


图 4 红外光谱图

(a) CaCl₂-HPMC; (b) 结晶 1 d 的产物; (c) 结晶 2 d 的产物; (d) 结晶 3 d 的产物; (e) HPMC

图 4(e) 是 HPMC 的红外光谱. 其中 3458 cm⁻¹ 处强而宽的吸收带是 HPMC 缔合羟基的伸缩振动吸收带, 1250 ~ 1460 cm⁻¹ 和 2850 ~ 2980 cm⁻¹ 的吸收带是 CH, CH₂ 和 CH₃ 的吸收带, 1648 cm⁻¹ 是聚合物中吸水 (H-O-H) 的吸收带^[23]. 1065 和 1114 cm⁻¹ 处的吸收带是聚合物中 C—O—C 和醇的 C—O 的吸收谱带. 在

含 CaCl₂ 的 HPMC 膜的谱图中可以看到, C—O—C 和醇的 C—O 的吸收带的强度明显变弱, 羟基的吸收带变为 3425 cm⁻¹. 这表明, 聚合物中的多羟基和醚键与 Ca²⁺ 发生了一定的相互作用. 结晶 1, 2, 3 d 的产物的红外谱图显示在 867 cm⁻¹, 672 ~ 745 cm⁻¹, 1320 ~ 1530 cm⁻¹ 处均出现典型的 CO₃²⁻ 的强吸收峰, 表明碳酸钙的形成. 醚键的吸收带依旧较弱. 说明一部分晶体在 C—O—C 处生长, 包裹了醚键, 导致其振动受阻, 强度减弱. 另外, 随着矿化时间的增长, 羟基吸收带产生不断的位移, 且其与 2920 ~ 2980 cm⁻¹ 处的甲基吸收带有慢慢联合为一个宽峰的趋势. 这一现象表明, 也有部分晶体与 HPMC 分子链上的多羟基作用.

3 结论

在 HPMC 凝胶模板中制备了 CaCO₃ 晶体. 在用去离子水代替 HPMC 的对比实验中仅有方解石形成, 而 HPMC 凝胶中则产生了文石和方解石两种晶型的晶体. 表明 HPMC 可以诱导文石的形成. 且随着 HPMC 浓度的增加, 文石含量增加. FTIR 分析表明在晶体与醚键、羟基之间存在着相互作用. 结合 MC 凝胶模板的结果, 可以推测 HPMC 分子链上的多羟基是文石形成的关键. 此外, 本文观察到玉米棒状碳酸钙晶体. 这种特殊形貌与 HPMC 凝胶内部的疏水微区, 即凝胶特殊的形成机理和结构密不可分. HPMC 水凝胶合成碳酸钙为研究凝胶模板对 CaCO₃ 晶体的调制作用提供了新的依据和补充.

参 考 文 献

- 1 Antonietti M, Breulmann M, Goltner C G, et al. Inorganic/organic mesostructures with complex architectures: precipitation of calcium phosphate in the presence of double-hydrophilic block copolymers. *Chem-Eur J*, 1998, 4: 2493—2500
- 2 Falini G, Gazzano M, Ripamonti A. Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes. *J Cryst Growth*, 1994, 137: 577—584 [DOI]
- 3 Gower L A, Tirrell D A. Calcium carbonate films and helices grown in solutions of poly(aspartate). *J Cryst Growth*, 1998, 191: 153—160 [DOI]
- 4 Gower L B, Odum D J. Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. *J Cryst Growth*, 2000, 210: 719—734 [DOI]
- 5 Kato T, Suzuki T, Amaniya T, et al. Effects of macromolecules on the crystallization of CaCO₃ the formation of organic/inorganic composites. *Supramol Sci*, 1998, 5: 411—415 [DOI]
- 6 Butler M F, Glaser N, Weaver A C, et al. Calcium carbonate crys-

- tallization in the presence of biopolymers. *Cryst Growth Des*, 2006, 6(3): 781—794[DOI]
- 7 Mann S, Ozin G A. Synthesis of inorganic materials with complex form. *Nature*, 1996, 382(25): 313—318[DOI]
- 8 Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature*, 1993, 365(7): 499—505[DOI]
- 9 Grassmann O, Neder R B, Putnis A, et al. Biomimetic control of crystal assembly by growth in an organic hydrogel network. *Am Miner*, 2003; 88(4): 647—652
- 10 Grassmann O, Lobmann P. Morphogenetic control of calcite crystal growth in sulfonic acid based hydrogels. *Chem-Eur J*, 2003, 9(6): 1310—1316
- 11 Grassmann O, Lobmann P. Biomimetic nucleation and growth of CaCO_3 in hydrogels incorporating carboxylate groups. *Biomaterials*, 2004, 25: 277—282[DOI]
- 12 Kato T, Sugawara A, Hosoda N. Calcium carbonate-organic hybrid materials. *Adv Mater*, 2002, 14: 869—887[DOI]
- 13 Grassmann O, Muller G, Lobmann P. Organic-inorganic hybrid structure of calcite crystalline assemblies grown in a gelatin hydrogel matrix: relevance to biomineralization. *Chem Mater*, 2002, 14: 4530—4535[DOI]
- 14 Yang D, Qi L M, Ma J M. Well-defined star-shaped calcite crystals formed in agarose gels. *Chem Commun*, 2003, 10: 1180—1181[DOI]
- 15 Yu J G, Lei M, Cheng B, et al. Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction. *J Cryst Growth*, 2004, 261(4): 566—570[DOI]
- 16 Li L. Thermal gelation of methylcellulose in water: scaling and thermoreversibility. *Macromolecules*, 2002, 35: 5990—5998[DOI]
- 17 Sarkar N. Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methylcellulose. *J Appl Polym Sci*, 1979, 24: 1073—1087
- 18 Ford J L. Thermal analysis of hydroxypropylmethylcellulose and methylcellulose: powders, gels and matrix tablets. *Int J Pharm*, 1999, 179(2): 209—228[DOI]
- 19 Kim I W, Robertson R E, Zand R. Effects of some nonionic polymeric additives on the crystallization of calcium carbonate. *Cryst Growth Des*, 2005, 5(2): 513—522[DOI]
- 20 Lakshminarayanan R, Valiyaveetil S, Loy G L. Selective nucleation of calcium carbonate polymorphs: role of surface functionalization and poly(vinyl alcohol) additive. *Cryst Growth Des*, 2003, 3(6): 953—958[DOI]
- 21 Tong H, Ma W T, Wang L L, et al. Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a l-aspartic acid inducing process. *Biomaterials*, 2004, 25: 3923—3929[DOI]
- 22 Cheng B, Lei M, Yu J G, et al. Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction. *Mater Lett*, 2004, 58(10): 1565—1570[DOI]
- 23 Weiss P, Bohic S, Lapkowski M, et al. Application of FT-IR microspectroscopy to the study of an injectable composite for bone and dental surgery. *J Biomed Mater Res*, 1998, 41(1): 167—170[DOI]