

文章编号: 1000-324X(2007)03-0427-05

聚丙烯酰胺对草酸钙结晶的调控作用

邓穗平, 邓兰青, 于海燕, 欧阳健明

(暨南大学 生物矿化与结石病防治研究所, 广州 510632)

摘要: 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线粉末衍射 (XRD) 等方法, 研究了聚丙烯酰胺 (PAM) 对草酸钙形貌和晶相的调控作用, 讨论了聚丙烯酰胺浓度、溶液 pH 和草酸钙过饱和度变化对草酸钙结晶的影响. PAM 可以诱导二水草酸钙 (COD) 晶体生成并改变 COD 和一水草酸钙 (COM) 晶体的形貌. 加入 5.0g/L 的 PAM 后, 不但诱导了 30%(w/w) 的 COD 晶体形成, 出现了较为少见的 COD 聚集体, 而且使得 COM 晶体的棱角圆钝. 从 PAM 的分子结构、不同 pH 条件下 PAM 的水解差异、PAM 中羧基与钙离子相互作用、PAM 与 COM 表面 Ca^{2+} 的络合-离解平衡、静电作用等角度讨论了上述结果, 表明通过改变实验条件, 可制备出不同晶相和形貌的草酸钙晶体.

关键词: 聚丙烯酰胺; 草酸钙; 结晶

中图分类号: R318 **文献标识码:** A

Modulation of Polyacrylamide on Phases Compositions of Calcium Oxalate in Aqueous Solutions

DENG Sui-Ping, DENG Lan-Qing, YU Hai-Yan, OUYANG Jian-Ming

(Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The modulation of polyacrylamide (PAM) on the morphology and phase compositions of calcium oxalate crystals was investigated by means of scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction. The effects of the concentration of polyacrylamide, pH value in solution and the supersaturation of calcium oxalate on the crystallization of calcium oxalate were discussed. PAM can induce the formation of calcium oxalate dihydrate (COD) crystals and change the morphology of COD and calcium oxalate monohydrate (COM) crystals. In the presence of 5.0g/L of PAM, about 30 percentage (w/w) COD crystals were induced, the aggregated COD crystals were observed, and the shapes of COM crystals were changed from elongated, twinned and aggregated to oval. These results were discussed from the points of molecular structure of PAM, the hydrolysis difference of PAM at various pH values, the interaction between the carboxylic groups of PAM and Ca^{2+} in solution, the complexation-dissociation balance between the PAM and Ca^{2+} ions on the surface of COM crystals, and electrostatic interaction etc. The results obtained show that by changing the experimental conditions calcium oxalate crystals with various phase and morphologies can be prepared.

Key words polyacrylamide; calcium oxalate; crystallization

1 引言

在植物、微生物和动物体内均可形成矿物, 这些矿物是在特殊反应介质、有机基质和细胞的参与

下完成的, 其矿化机理涉及有机大分子预组织、界面分子识别、生长调控和细胞加工. 有机基质通过静电匹配、几何匹配和立体化学匹配等作用, 控制

收稿日期: 2006-05-22, 收到修改稿日期: 2006-09-22

基金项目: 国家自然科学基金 (20471024); 教育部留学回国人员科研启动基金 (教外司 [2005]55 号)

作者简介: 邓穗平 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 欧阳健明. E-mail: toyjm@jnu.edu.cn

无机矿物的成核和生长,从而使形成的生物矿物具有特殊的形貌和优异的物理性能.

基于生物矿化的启示,近年来,以有机大分子为模板,进行分子操纵,合成各种无机功能材料成为材料和生物医学领域的热点之一^[1,2].聚丙烯酰胺(PAM)(图1(a))是一种水溶性高分子^[3],由于分子量大且分子链上带有水解后形成的阴离子羧酸根(图1(b)),因而易与溶液中的多价金属阳离子发生作用,是一种很好的模板分子.以PAM为模板,已制备出具有独特结构和功能的磷酸八钙^[4]、碳酸钙^[5]、硫化镉^[6]、二氧化锰^[7]和硫化锌^[8]等无机晶体.

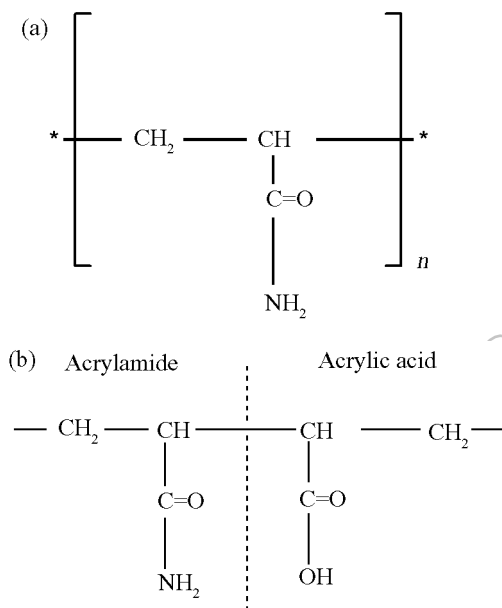


图1 聚丙烯酰胺(a)和部分水解的聚丙烯酰胺(b)的分子结构式^[5]

Fig. 1 Molecular structures of polyacrylamide (a) and partially hydrolyzed polyacrylamide (b)^[5]

泌尿系结石(简称尿石)的形成与尿液中含有的众多聚合物(如聚多糖、蛋白质、聚胺等)密切相关.取决于聚合物本身结构的不同,以及实验条件的差异,聚合物对尿石的形成具有抑制和促进双重影响^[1,9].因此,进一步研究聚合物尤其是带羧酸根的聚合物对草酸钙(CaOxa)晶体生长的影响,不但有助于功能草酸钙材料的开发,而且有助于阐明草酸钙结石形成的机理,预防和治疗草酸钙结石.

2 实验

2.1 试剂

氯化钙、草酸钾(K₂Oxa)等化学试剂均为分析

纯,聚丙烯酰胺为生化试剂,二次蒸馏水.

2.2 仪器

XL-30 ESEM型扫描电子显微镜, XD2型X射线粉末衍射仪(北京大学), PHS-3C精密pH计(上海雷磁仪器厂), PSH500A生化培养箱(重庆实验设备厂).

XRD的测试条件为: Cu靶 K α 辐射, 40kV, 20mA, 石墨弯晶单色器, 狭缝: DS, 1 $^\circ$, RS, 0.15mmol/L, SS, 1 $^\circ$, 扫描范围: 2θ 为5 $^\circ$ ~60 $^\circ$.采用XRD作定量分析时,先制定COM-COD标准工作曲线,然后参照文献^[10]方法计算COD的质量百分含量.

2.3 实验方法

于搅拌下,在40.0mL不同浓度的聚丙烯酰胺溶液中加入2.0mL浓度为25.0mmol/L的草酸钾溶液,搅拌均匀(约2min)后,再加入2.0mL的25.0mmol/L氯化钙溶液,加二次水稀释至50.0mL,然后将其置于生化培养箱中静置生长,温度为37 $^\circ$ C, 1d后取出晶体,干燥.在显微镜下初步观察后再进行XRD和SEM等表征.

3 结果和讨论

3.1 聚丙烯酰胺浓度对CaOxa结晶的影响

当 $c(\text{CaOxa})=1.0\text{mmol/L}$,不添加聚丙烯酰胺(PAM)时,生成叉生、拉长六边形和聚集状草酸钙晶体(图2(a)),其XRD谱(图3(a))中只出现归属于一水草酸钙(COM)晶体 $\{\bar{1}01\}$ 、 $\{020\}$ 、 $\{202\}$ 、 $\{303\}$ 和 $\{040\}$ 晶面的特征峰,表明其为COM晶体.

在上述溶液中添加不同浓度的PAM后, CaOxa晶体的形貌、尺寸和晶相均发生变化:

首先, PAM可以改变COM晶体的形貌.加入5.0g/L的PAM后,不但六边形COM晶体的棱角变得圆钝,而且生成了花生状COM(图2(b)).这是因为聚合物PAM链中含有极性较强的酰胺基团, PAM溶于水后,部分酰胺基发生水解(图1(b)),水解后形成的羧酸根离子间的相互排斥使PAM分子链在溶液中呈现比较舒展的状态^[11], PAM与COM表面的Ca²⁺之间存在络合-离解平衡^[12], COM表面上的Ca²⁺(尤其是在晶体周边的Ca²⁺离子)不断被PAM所溶解,同时溶解的Ca²⁺又不断地沉积到COM表面上,使之形成圆角六边形COM(图4).由于水解后的PAM(带阴离子,图1(b))可以抑制COM晶体带正电荷的 $\{\bar{1}01\}$ 晶面生长^[13],而大部

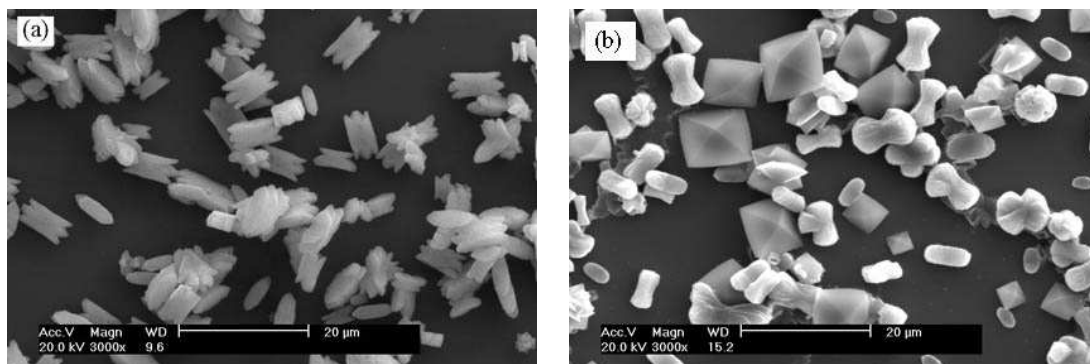


图 2 在加入 PAM 前后 CaOxa 结晶的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of CaOxa crystals grown

(a) In the absence of PAM; (b) In the presence of 5.0g/L PAM; $c(\text{CaOxa})=1.0\text{mmol/L}$

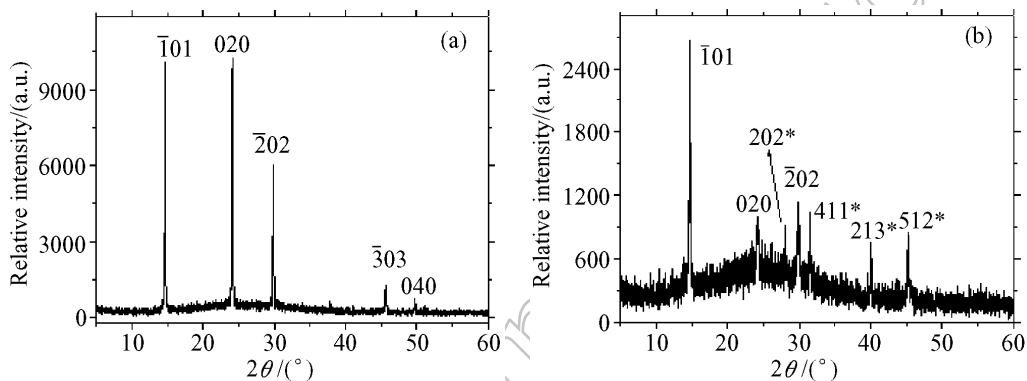


图 3 不同 PAM 浓度下草酸钙结晶的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of CaOxa crystals grown

(a) In the absence of PAM; (b) In presence of 5.0g/L of PAM; $c(\text{CaOxa})=1.0\text{mmol/L}$. The crystal faces with asterisk show COD and those without asterisk show COM

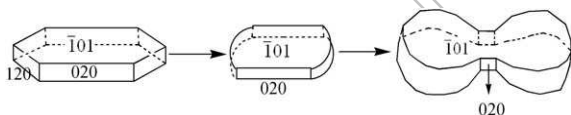


图 4 COM 晶体形貌变化模拟图

Fig. 4 Schematic representation of the morphology of COM crystals showing a likely growth sequence of COM

分未水解的 PAM(不带电荷) 择优束缚在 COM{020} 晶面(不带电荷^[14]), 抑制 {020} 面生长, 而导致其他晶面优先取向生长, 形成花生状 COM, 其生长示意图如图 4 所示. XRD 结果亦表明, 与空白(图 3(a)) 相比, 添加 PAM 后(图 3(b)), COM 的 $\{101\}$ 晶面衍射峰的相对强度的确增大.

其次, PAM 的加入可诱导二水草酸钙(COD) 晶体生成, 且随着 PAM 浓度的增加, COD 含量增加. 当 PAM 浓度分别为 0、2.5 和 5.0g/L(图 2(b)) 时, COD 晶体的百分含量分别为 0、17% 和 30%. 这是因为, 线性共聚物常常对 COM 具有更好的抑制活性^[15]. 聚丙烯酰胺是一种线形水溶性高分子聚合物, 因此, PAM 在抑制 COM 晶体生长的同

时促进了 COD 形成.

再次, PAM 改变 COD 晶体的形貌. 当 PAM 浓度增加至 5.0g/L 时, 出现了较少见的 COD 聚集体(图 5). 随着 PAM 浓度的增加, 将会有更多的羧基与钙离子相互作用, 使得反应体系中出现较多

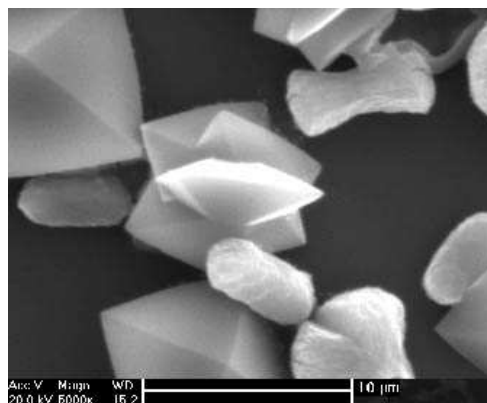


图 5 加入 5.0g/L PAM 后, 生成的聚集体 COD 的 SEM 图像

Fig. 5 SEM image of the aggregate of COD grown in presence of 5.0g/L of PAM $c(\text{CaOxa})=1.0\text{mmol/L}$

的成核位点, 从而导致表面能较高但尺寸较小的晶体生成, 这些小晶体通过相互聚集后可以降低表面能, 从而得以稳定存在^[16].

3.2 草酸钙过饱和度的影响

在 5.0g/L 的 PAM 存在下, 随着 CaOxa 过饱和度增大, 在晶体数量增多的同时, CaOxa 晶体的晶型、形貌和尺寸亦发生变化. XRD 谱定量计算表明, 当 $c(\text{CaOxa})$ 分别为 0.5、1.0 和 2.0mmol/L 时, COD 晶体的百分含量分别为 5%、30% 和 43%.

在 PAM 存在下, CaOxa 成核通常发生在接近 PAM 链表面的化学微环境里, 即在无机-有机界面区域聚集了比体相多的 Ca^{2+} 和 Oxa^{2-} 离子, CaOxa 过饱和度增加后, 使得其成核活化能降低, 界面区域成核速率增大, 进而促使体相溶液中 CaOxa 晶体数量增多. 在添加 PAM 的水溶液中, 存在两种形式的 Ca^{2+} 离子: 一种是体相溶液中游离的 Ca^{2+} 离子, 另一种是结合在 PAM/水界面上的束缚 Ca^{2+} 离子. 当加入的草酸钾与溶液中游离的 Ca^{2+} 离子作用时生成稳定的 COM 晶体, 而与界面 Ca^{2+} 作用时, 由于界面上较高的 CaOxa 过饱和度, 更易生成亚稳态的 COD 晶体^[17].

当 $c(\text{CaOxa})=0.5\text{mmol/L}$ 时(图 6(a)), 生成的草

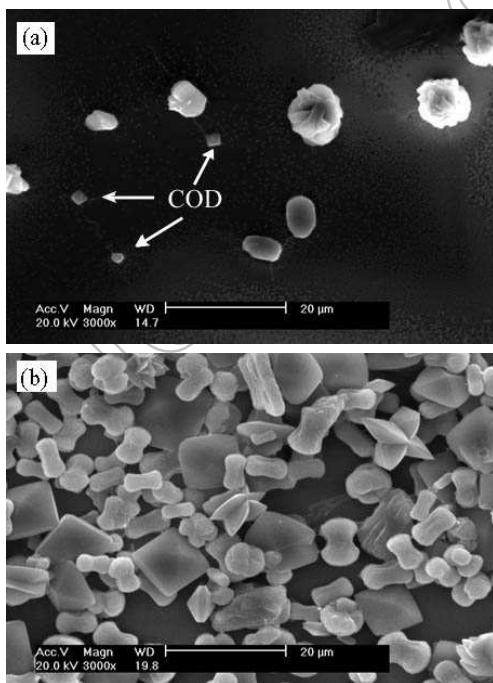


图 6 改变 CaOxa 过饱和度后 CaOxa 结晶的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of CaOxa crystals grown in presence of $c(\text{PAM})=5.0\text{g/L}$ at different initial CaOxa supersaturation

(a) 0.5mmol/L; (b) 2.0 mmol/L

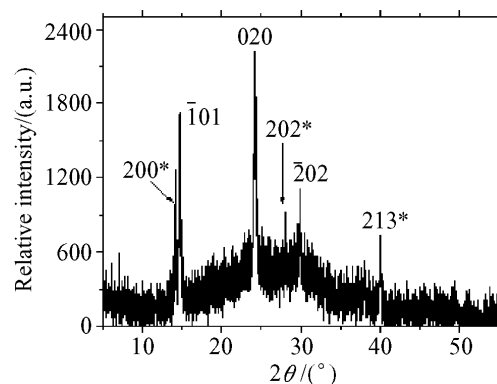


图 7 $c(\text{PAM})=5.0\text{g/L}$, $c(\text{CaOxa})=2.0\text{mmol/L}$ 时 CaOxa 结晶的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of CaOxa crystals grown at initial CaOxa concentration of 2.0mmol/L in the presence of 5.0g/L PAM

The crystal faces with asterisk show COD and those without asterisk show COM

酸钙晶体主要为椭圆形 COM、聚集状 COM 和小尺寸的四角双锥 COD 晶体. 当 $c(\text{CaOxa})$ 增加到 1.0mmol/L(图 2(b)) 时, 出现花生状 COM 晶体, COD 晶体的尺寸显著增加, 且出现少量花状 COD 聚集体. 当 $c(\text{CaOxa})$ 增大至 2.0mmol/L 时(图 6b), COD 沿 [001] 方向进一步生长, 导致 COD 晶体变厚, 并出现了少量十字形 COD 晶体. XRD 谱表明, 当 $c(\text{CaOxa})$ 从 0.5mmol/L 增加到 1.0(图 3(b)) 和 2.0 mmol/L(图 7) 时, COM 的 {020} 面峰增强, {101} 面峰减弱, 这是因为, 在 PAM 浓度不变的前提下, 随着 CaOxa 过饱和度增大, 吸附在带正电荷的 COM 晶体的 {101} 面上的 PAM 分子减少, 使得 COM 晶体的 {101} 面生长速度加快, 由于生长快的晶面消失也快, 因此, 导致 COM 的 {101} 面弱于其 (020) 面.

3.3 pH 的影响

pH 值的变化影响草酸钙晶体的晶相和形貌. 如图 8 所示, 在 pH=4 时, 大约有 50% 的椭圆形 COM、10% 的球状 COM 聚集体和 40% 的四角双锥 COD(图 8(a)). 随着 pH 值增大, 更倾向于形成热力学亚稳定的 COD. 在 pH=11 时, COD 含量增加至约 80%(图 8(b)). 这是因为, 在 pH=11 的强碱性条件下, 可促进 PAM 的水解, 形成大量聚阴离子 ($-\text{COO}^-$)(图 1(b)), 这些 $-\text{COO}^-$ 离子与 COM 的带正电荷晶面 {101} 面存在强的静电作用, 封闭了 COM 晶体的生长位点, 从而抑制了 COM 的生长, 促进 COD 生成; 此外, 聚阴离子链的形成导致了聚合物/水界面间的 Ca^{2+} 浓度急剧上升, 界

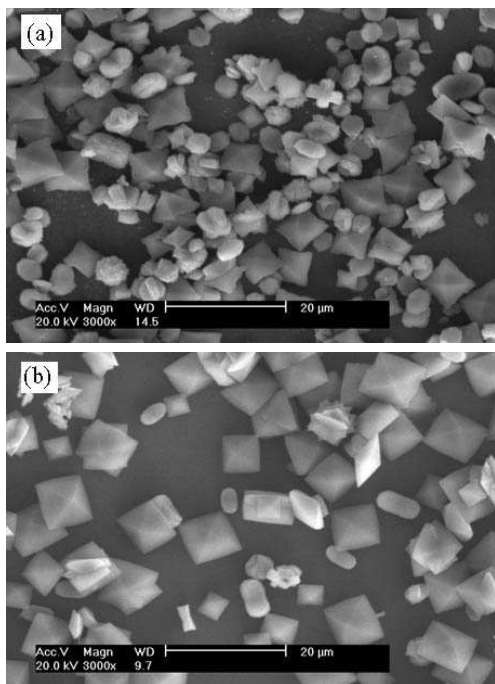


图 8 在 5.0g/L PAM 存在下溶液 pH 值影响 CaOxa 结晶的 SEM 照片

Fig. 8 SEM of CaOxa crystals grown at different pH in the presence of 5.0g/L PAM

(a) pH=4; (b) pH=11. $c(\text{CaOxa})=1.0\text{mmol/L}$

面处的 CaOxa 过饱和度增大, 这亦有利于高能态的 COD 晶体形成^[18].

参考文献

[1] 邓兰青, 欧阳健明. 高分子通报, 2006, **3**: 58-64.

- [2] Stupp S I, Braun P V. *Science*, 1997, **277** (5330): 1242-1248.
- [3] 杨小毛, 罗来涛, 钟 华 (YANG Xiao-Mao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 413-418.
- [4] Iijima M, Moriwaki Y. *J. Cryst. Growth*, 1999, **198/199**: 670-676.
- [5] Qiu Y, Dong O H, Qi S R, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2006, **286**: 178-183.
- [6] Zhan J H, Yang X G, Wang D W, *et al.* *Adv. Mater.*, 2000, **12** (18): 1348-1351.
- [7] Chen Y, Zhang M L, Jing X Y. *Solid State Commol.*, 2005, **133**: 121-123.
- [8] Hu Y, Chen W M, Chen J F, *et al.* *Mater. Lett.*, 2003, **57**: 1312-1316.
- [9] Jung T, Kim W-S, Choi C K. *J. Cryst. Growth*, 2005, **279**: 154-162.
- [10] Donnet M, Jongen N, Lemaitre J, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19**: 749-750.
- [11] 欧阳健明, 姚秀琼, 苏泽轩, 等. 中国科学, B 辑, 2003, **33** (1): 14-19.
- [12] Ouyang J M, Deng S P. *Dalton Transactions*, 2003, **63** (14): 2846-2851.
- [13] Zhang D B, Qi L M, Ma J M, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14** (6): 2450-2457.
- [14] 刘 晓, 陈 忠, 曾凡刚. 矿物岩石, 2004, **24** (1): 97-100.
- [15] Bouropoulos K, Bouropoulos N, Melekos M, *et al.* *J. Urol.*, 1998, **159** (5): 1755-1761.
- [16] Liang P, Zhao Y, Shen Q, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2004, **261**: 571-576.
- [17] Yu J G, Tang H, Cheng B, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**: 3368-3373.
- [18] Yu J G, Tang H, Cheng B. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **288**: 407-411.