

固体核磁共振研究纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯复合材料的 结构与分子运动

侯立峰, 黄海龙, 杨仲丽, 徐 敏

(华东师范大学物理与材料学院, 上海市磁共振重点实验室, 上海, 200062)

摘 要: 利用固体核磁共振方法对纤维素凝胶 (CG) /聚 ϵ -己内酯 (PCL) 复合材料进行了结构表征, 研究了其在温度变化过程中的分子运动, 阐释了 CG 与 PCL 之间的相互影响。变温氢谱研究发现, 与纯 PCL 相比, 复合材料的谱图存在明显的宽化现象, 表明 CG 和 PCL 两种组分之间存在很强的偶极相互作用。质子的自旋-自旋弛豫时间表明, PCL 与 CG 之间相互影响, PCL 组分受到 CG 组分的限制, 运动能力大大降低, 而 CG 组分受到 PCL 组分的影响, 分子运动反而变得稍有活跃。这种相互作用造成了复合材料强度、韧性以及耐热性的大幅度提高。

关键词: 纤维素; 聚己内酯; 固体核磁共振; 分子运动

中图分类号: O631

文献标志码: A

Study on the Structure and Molecular Motion of Cellulose Gel/Poly-(ϵ -Caprolactone) Composites by Solid-State NMR

HOU Lifeng, HUANG Hailong, YANG Zhongli, XU Min

(School of Physics and Materials Science & Shanghai Key Laboratory of Magnetic Resonance, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Cellulose Gel (CG)/Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) composites showed extraordinary mechanical properties compared with pure PCL. The tensile maintained quite good even at temperature 40 degree higher than the melting point of PCL. In this paper, CG/PCL composite was prepared by in-situ ring-opening polymerization. The structure of CG/PCL composites was characterized by XRD, DCS and solid-state NMR. The mass ratio of CG and PCL of composites was measured by quantitative solid-state ^{13}C CP/MAS NMR. The mass ratio of the grafted chains and free chains of PCL in the composites was also obtained. By solid-state ^1H MAS NMR, the average molecular weight of PCL content of composites was measured. To understand the reinforcement mechanism of the CG/PCL composite, molecular motion of the composites at different temperature was also studied. Solid-state ^1H MAS NMR spectrum showed that the full width at half maximum of the composites was significantly wider than that of pure PCL, indicating that

收稿日期: 2018-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21544003; 51273067)

作者简介: 侯立峰 (1993-), 男, 江苏南京人, 硕士生, 主要研究方向为核磁共振在化学材料方面的应用。E-mail: 1091975134@qq.com

通信联系人: 徐 敏, E-mail: xumin@phy.ecnu.edu.cn

there was a strong dipole-dipole interaction between CG and PCL. The relationship between spin-spin relaxation time (T_2) and temperature showed quite different trends for pure PCL and PCL content of CG/PCL composites. T_2 of pure PCL showed a sudden increase when temperature increased to near melting point, while for PCL content of composite, the change was not so sharp. This result hints that the molecular motion of PCL chain was restricted by CG, which makes the substantial increase of the thermo stability and high-temperature strength. From the other side, the molecular chains of CG were also influenced by PCL, leading to slight increase of its molecular motion, which makes the composite much more flexible than pure CG.

Key words: Cellulose; Poly (ϵ -caprolactone); Solid-State NMR; Molecular Motion

近年来, 随着人们对能源与环境问题的日益关注^[1], 为了谋求社会的可持续发展, 可再生、可生物降解的绿色材料^[2]成为了研究热点。纤维素是这类材料的典型代表。纤维素在自然界中储量丰富, 因此材料的价格也很低廉^[3]。随着新型溶剂体系的发展, 纤维素材料可以被制成粉体、膜、凝胶等形式^[4], 并与其他不同种类的材料进行复合, 得到种类丰富、功能多样的纤维素基复合材料。这些纤维素基复合材料可以应用在工业、食品工程、生物医药等领域^[5]。

聚 ϵ -己内酯 (PCL) 也是一类可降解的高分子聚合物, 它可以通过 ϵ -己内酯在催化剂的作用下开环聚合得到。PCL 是热塑性半结晶聚合物, 熔点为 53-63 °C, 具有优良的生物相容性和可完全降解性, 在生物医药等领域具有广泛的应用^[6]。但是, 由于亲水性较差、结晶度较高、降解速率慢、机械强度和熔点较低等不足之处, 限制了 PCL 在很多方面的应用^[7, 8]。因此, 很多研究者对 PCL 进行了各种改性。与天然高分子进行复合改性是 PCL 改性的重要方面, 常见的天然高分子包括淀粉、壳聚糖、木质素、纤维素等, 这些天然高分子材料往往具有较好的生物相容性和生物可降解性能, 且材料丰富廉价。JUNG S M 等^[9]将 PCL 和壳聚糖进行复合, 这种材料无毒且生物相容性优良, 可以用作伤口敷料和载药介质。李伟^[10]通过共混制得了蚕丝素纤维/聚己内酯复合材料, 结果表明: 蚕丝素纤维的加入可以明显提高聚己内酯的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量。我们在前期的工作^[11]曾经制备了纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯复合材料 (CG/PCL), 主体是 PCL, 纤维素含量在 7% 到 38%。我们发现, 即使在高于熔点 40 °C 的高温下, 复合材料依然保持着良好的力学性能, 与纯的 PCL 相比发生了几个数量级的增加。一般而言, 熔点以上材料的强度会直线下降, 然而 CG/PCL 复合材料在熔点 40 °C 以上高温仍然具有很高的强度。显然纤维素凝胶起到了极大的增强效果。但是这种增强的机理并不明确。

对于聚合物复合材料来说, 它的微观结构和动力学性质决定了它的宏观性能, 阐明复合材料体系的分子动力学性质与宏观性能的对对应关系有助于提高对材料的结构-性能关系的认识, 指导设计性能更佳的新材料。核磁共振 (NMR) 技术因为可以研究不同频率的分子运动而成为研究材料分子动力学的有效手段之一^[12, 13]。原位的固体 NMR 更是必不可少的分析手段之一^[14]。例如, 王立英^[15]等采用固体 NMR 研究了乙烯-醋酸乙烯共聚物不同相结构中的分子链段运动, TIAN Donglin 等^[16]利用固体 NMR 研究了纤维素/丝素蛋白共混膜的构象和分子间相互作用。固体样品中通常存在 J 耦合相互作用^[17]、偶极-偶极相互作用^[18]、四极相互作用^[19]、化学位移各向异性^[20]等各种相互作用。由于这些相互作用的存在, 多数情况下固体样品的核磁共振谱图具有谱线宽、分辨率低的特点。另一方面, 这些相互作用不仅大小不等, 而且受到样品中自旋的运动性质调制, 因此可以用于研究固体中粒子的空间排布和分子运动情况。

本文采用固体核磁共振方法并结合其他表征技术研究纤维素凝胶、聚 ϵ -己内酯以及纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯复合材料的结构和分子运动, 探讨材料在复合前后分子运动的变化, 并与材料的宏观性能相联系, 阐释了纤维素凝胶对聚 ϵ -己内酯的增强机理。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

纤维素原料, 湖北化纤集团有限公司, 武汉大学张俐娜课题组友情提供, 在氢氧化钠 (NaOH) / 尿素水溶液中测得的重均分子量为 3.46×10^4 。一水合氢氧化锂 (LiOH \cdot H₂O)、尿素、无水乙醇: 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司。ε-己内酯、四氢呋喃 (THF)、辛酸亚锡、月桂醇: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上试剂未经处理直接使用。

1.2 测试与表征

1.2.1 广角 X 射线衍射 (WXR) 实验

采用广角 X 射线衍射仪 (荷兰 Panalytical 公司 PRO PW3040/60 型) 测定材料的晶体结构。入射光源为 CuKα 辐射, Ni 片滤波, X 光管工作电压为 35 kV, 电流为 25 mA, 使用连续扫描方式, 扫描速率为 5 °/min, 扫描范围 5 °~80 °。所有样品都采用相同的条件进行测试。

$$\chi\% = S_C / (S_C + S_N) \quad (1)$$

利用 Jade 6.5 软件对所得 XRD 数据进行分峰拟合, 通过公式 (1) 计算得到结晶度 (χ%) 的数据, 其中 S_C 为结晶峰的面积, S_N 为非晶峰的面积。

1.2.2 差示扫描量热 (DSC) 实验

采用差示扫描量热仪 (美国 TA 公司 Q2000 型) 测定材料的相转变温度。设置升温速度 5 °C/min, 温度从 -20 °C 升到 80 °C, 氮气流速为 50 ml/min。所有样品均采用相同的条件进行测试。

1.2.3 固体核磁共振 (Solid-state NMR) 实验

固体核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司 AVANCE III 400 WB 型): ¹H 的共振频率为 400.13 MHz, ¹³C 的共振频率为 100.62 MHz。实验中, 所用转子规格为 4 mm, 90° 脉冲所用脉宽 P1 为 4 μs, 180° 脉冲所用脉宽为 8 μs, 转速为 10 kHz, ¹H 和 ¹³C 的化学位移定标用金刚烷 (¹H δ=1.46 ppm, ¹³C δ=38.56 ppm) 完成。所用实验方法如下:

(1) ¹H MAS NMR: 采样时间 40~100 ms 不等, 谱宽设定为 200 ppm, 采样次数 ns=16, 等待时间 D1=2 s。变温实验的温度设定为 298 K、303 K、308 K、313 K、318 K、323 K、328 K、333 K, 达到指定温度后平衡 10 分钟开始采样。

(2) ¹³C CP/MAS NMR: 交叉极化时间 P15=1500 μs, 采样次数 ns=2 k, 等待时间 D1=2 s, 温度为室温。

(3) 采用 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 脉冲序列^[21]来测量质子自旋-自旋弛豫时间 T₂, 如图 1 所示。在 CPMG 序列中, VCLIST 为一系列不同回波个数的集合, 时间 τ 为 100 μs, 通过测量不同回波个数下自旋信号的强度, 磁化矢量与自旋回波个数 (时间) 之间的关系如公式 (2) 所示, 通过指数拟合即可得

到 T_2 。

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{2t}{T_2}\right) \quad (2)$$

其中 M_0 为初始磁化矢量, M 是 $2t$ 时刻的回波强度。

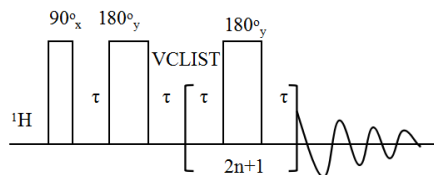


图 1 测量 ^1H T_2 的 CPMG 脉冲序列

Fig.1 The CPMG pulse sequence for measuring proton T_2

(4) ^{13}C QCP NMR^[22]: 该实验脉冲序列如图 2 所示。实验中, 等待时间 $D1=5$ s, 散相时间 t_d 为 0.2 ms, CP 极化时间 t_{CT} 为 1 ms, t_{CP} 和 t_{CDP} 为一组完全相同的时间变量, 每个实验累加次数均为 1024, 温度为室温。具体实验及计算过程请见附件。

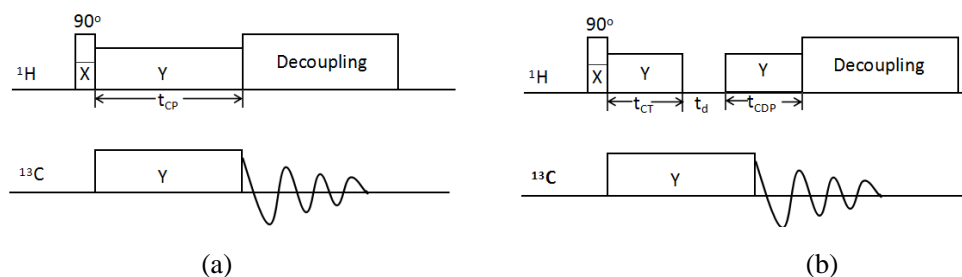


图 2 (a) ^{13}C 交叉极化 CP 的脉冲序列, t_{CP} 为 CP 接触时间; (b) ^{13}C 交叉去极化 CDP 的脉冲序列, t_{CT} 为 CP 极化时间, t_d 为散相时间, t_{CDP} 为 ^1H 核的 CDP 接触时间。

Fig. 2 (a) Pulse sequence of ^{13}C cross polarization, t_{CP} is the cross polarization time during CP; (b) Pulse sequence of ^{13}C cross depolarization, t_{CT} is the cross polarization time, t_d is the dephasing time, t_{CDP} is the depolarization time.

1.3 纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯复合材料的制备

1.3.1 纤维素凝胶的制备

按照质量分数比例为 4.6wt% LiOH/15wt% 尿素/80.4wt% H_2O 的配比配置水溶液 100 g, 放入冰箱预冷至 -12°C 。将 4 g 纤维素加入到上述预冷好的溶剂中, 在转速为 1200 r/min 的机械搅拌下, 使之溶解, 得到均匀透明的纤维素溶液, 质量分数为 4wt%。将所得纤维素溶液在低转速下离心 3 min, 去除体系中的气泡。

将纤维素溶液铺展成厚度均匀的膜, 在无水乙醇凝固浴中浸泡 8 h 得到纤维素凝胶 (CG)。随后用去离子水进行浸泡洗涤, 直至纤维素凝胶呈中性。将所得的纤维素凝胶裁剪成 $5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 的长方形条状, 在索氏提取仪中用 THF (b.p. 66°C) 置换纤维素凝胶中的水。

1.3.2 纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯复合材料的制备

在 21.76 g ϵ -己内酯中加入 0.0716 g 月桂醇和 0.0444 g 辛酸亚锡, 得到 ϵ -己内酯溶液。将上述所得的纤维素凝胶浸入 ϵ -己内酯溶液中 12 h, 使得 ϵ -己内酯充分浸入到纤维素凝胶的多孔结构里。随后将 ϵ -己内酯充分浸润的纤维素凝胶放入 250 ml 单口圆底烧瓶中, N_2 保护, 油浴 110 $^{\circ}C$ 反应 12 h, 得到纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯 (CG/PCL) 复合材料。在同样的条件下制备纯聚 ϵ -己内酯 (PCL)。

2 结果与讨论

2.1 CG/PCL 结构表征

图 3 (a) 为不同样品的 XRD 图。由图可知, CG 的 X 射线衍射图谱为大宽包, 说明纤维素凝胶主要是以非晶形式存在; 纯 PCL 在 21.3 $^{\circ}$ 和 23.6 $^{\circ}$ 位置出现了两个衍射强度不等的衍射峰, 而 CG/PCL 复合材料在 21.6 $^{\circ}$ 和 23.9 $^{\circ}$ 位置出现了两个衍射强度接近的衍射峰, 出峰位置与 PCL 相比略有偏移, 衍射峰相对强度发生明显变化。根据文献^[23]报道, 这两个出峰位置分别对应于 PCL 正交晶系的 (110) 晶面和 (200) 晶面, 说明在复合之后, PCL 的晶胞结构没有发生改变, 但是样品的晶相发生较大的变化。我们利用公式 (1), 通过软件 Jade 6.5 计算了两个样品的结晶度: 纯 PCL 为 70.71%; 复合材料的结晶度为 40.09%。

图 3 (b) 为 DSC 结果。由图可知, 纯 PCL 的熔点为 317 K, 而 CG/PCL 复合材料的熔点测定为 324 K。

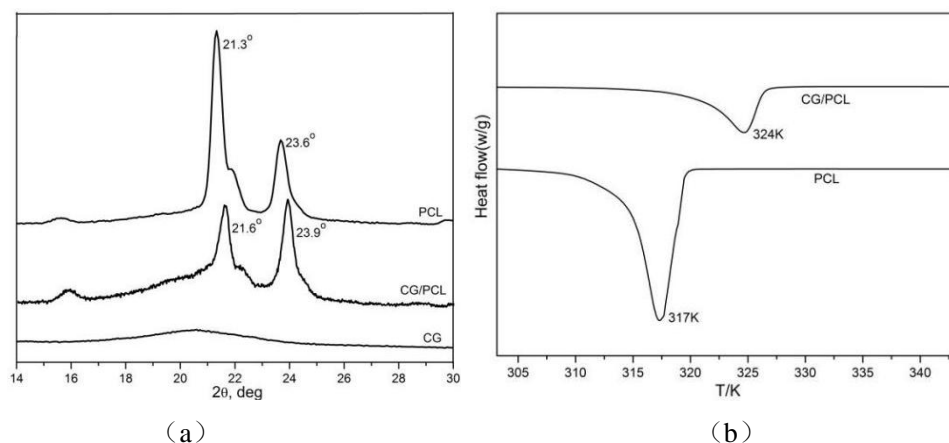


图 3 (a) PCL、CG、CG/PCL 的 XRD 图谱; (b) CG/PCL、PCL 的 DSC 图谱

Fig. 3 (a) XRD patterns of the PCL, CG, CG/PCL; (b) DSC thermogram of the PCL and CG/PCL

由于 CG/PCL 不能溶解, 所以我们采用固体 NMR 对其结构进行表征。我们用固体 NMR 对 CG、纯 PCL 以及 CG/PCL 进行了对比研究。图 4 是各样品在室温下的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图, 我们对其信号进行归属。

(c) 为 CG 的碳谱, 自左向右依次是: C1', 105.5 ppm; C4', 85.2 ppm 和 90 ppm; C2', 3', 5', 74.6 ppm 处的两个峰; C6', 63.1 ppm。纯 PCL 的碳谱如 (b) 所示, 自左向右依次为: C1, 174.0 ppm; C6, 65.9 ppm; C2, 33.5 ppm; C5, 29.5 ppm; C3、C4, 26.0 ppm; 其中化学位移为 74.6 ppm 处 (*) 的小峰为纯 PCL 羰基碳信号的旋转边带。(a) 为 CG/PCL 复合材料的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图, 同时含有 CG 和 PCL 的信号。通过比较上述 3 个样品的谱图可以知道, PCL 和 CG 成功的复合在一起。PCL 在纤维素凝胶中的聚合可能是均聚, 也可能是接枝共聚, 因此体系中可能存在接枝链和游离链两种形式。

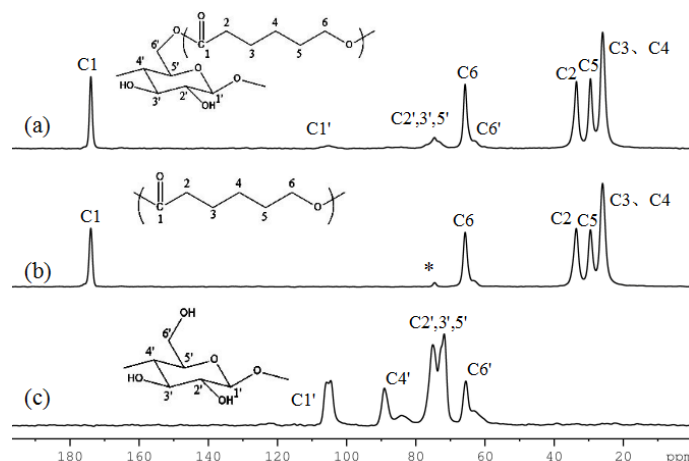


图 4 不同样品的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图: (a) CG/PCL, (b) PCL, (c) CG

Fig. 4 The ^{13}C CP/MAS NMR spectra of different samples: (a) CG/PCL, (b) neat PCL, (c) CG

为了获得 CG/PCL 复合材料样品中 CG 和 PCL 两种组份的比例, 我们采用定量碳谱 (^{13}C QCP NMR) 对 CG/PCL 复合材料进行了定量研究。上述对图 4 (a) 的分析可以知道, PCL 组份和 CG 组份中的碳具有较好的分辨率, 其中 PCL 的羰基碳 C1 信号和 CG 中的 C1' 信号与其他信号均没有重叠, 为了方便计算, 我们采用这两个信号作为定量计算的依据。通过文献^[22]可以知道, 在接触时间 0.2 ms 以内, 复合材料碳谱的 C1 信号和 C1' 信号满足互易关系, 可以用于定量计算。通过计算 (见附件) 可知, CG/PCL 复合材料中 PCL 和 CG 的重复单元个数比为 6.9 : 1, 由于 PCL 单元摩尔质量为 114 g/mol, 纤维素单体的摩尔质量为 162 g/mol, 因此, CG/PCL 复合材料中, PCL 和 CG 的质量比计算为 4.9 : 1。

为了确定体系中 PCL 的游离链与接枝链的质量比例, 我们取 0.3427 g 样品浸泡在二氯甲烷中, 通过索氏提取器除去其中游离的 PCL 链, 最后称得质量为 0.1069 g, 由此可知游离链质量为 0.2358g。由 PCL 和 CG 的质量比 4.9 : 1 可以计算体系中纤维素的质量为 0.0581 g。由此计算得到样品中 PCL 的游离链与接枝链的质量比为 4.83 : 1。

由于碳谱中 PCL 的端基碳和分子链中部的碳没有分辨率, 所以难以从碳谱中计算 PCL 的分子量。但是我们却发现 PCL 的固体氢谱却具有很好的分辨率。

图 5 是纤维素凝胶、纯 PCL 以及 CG/PCL 复合材料在室温下的固体 ^1H MAS NMR 谱图, 我们对其信号进行归属。CG 的 ^1H MAS NMR 谱信号是一单峰, 如 (c) 所示, 说明对于纤维素凝胶来说, 氢谱没有分辨。

(b) 是纯 PCL 的信号, 自左向右依次是: H6, 3.74 ppm; H2, 1.96 ppm; H4、H5, 1.28 ppm; H3, 1.05 ppm; 其中化学位移为 3.23 ppm (6a) 以及 6.72 ppm (6b) 处的信号分别是纯 PCL 端基 H6 的信号和与之相连的羟基的信号。(a) 为复合材料的 ^1H MAS NMR 谱, 与 (b) 相比, 其信号出峰位置变化不大, 但是各个信号明显宽化, 并且由于信号的宽化, 末端羟基的信号 (6b) 埋没在宽包里, 只能看到末端 H6 (6a) 的小尖峰。

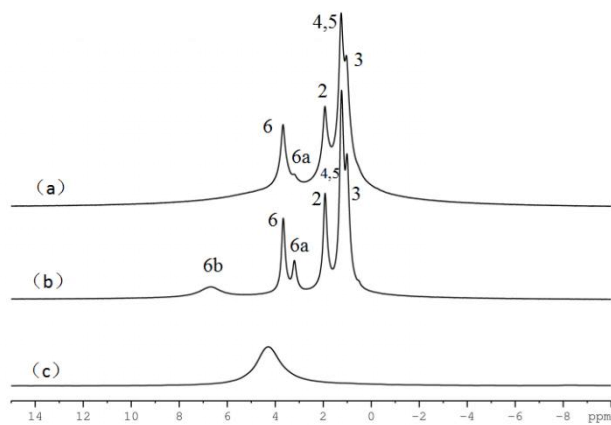


图 5 不同样品的 ^1H MAS NMR 谱: (a) CG/PCL, (b) PCL, (c) CG

Fig. 5 The ^1H MAS NMR spectra of different samples: (a) CG/PCL, (b) PCL, (c) CG

通过上述对氢谱的分析,我们可以通过计算 H6 和 H6a 的积分面积比例来得到复合材料 CG/PCL 中 PCL 的平均聚合度,利用 dm2007 软件对该谱图进行分峰拟合,得到 H6 和 H6a 的积分面积比例约为 57 : 1。在 CG/PCL 复合材料中,无论是 PCL 接枝链还是 PCL 游离链,均只有一个末端 H6,因此 PCL 的平均聚合度为 58,由单体单元的摩尔质量 (114 g/mol) 可得数均分子量为 6612 g/mol。

2.2 CG/PCL 的分子运动研究

从图 5 的 ^1H MAS NMR 谱图中我们可以初步看出, PCL 与纤维素的分子运动性差别巨大。纯 CG 的氢谱只显示出一个宽包,说明纤维素分子刚性很强。而 PCL 的氢谱却具有相当好的分辨率,与液体氢谱比较接近,说明 PCL 分子具有良好的运动性。二者复合之后所具有的优异性能引领我们对该复合材料的分子运动进行更深入的研究。如前所述,即使高于熔点 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,复合材料依然保持着良好的力学性能,显然 CG 起到了极大的增强效果。为此,我们通过变温氢谱来观察复合前后结构和分子运动能力的变化。

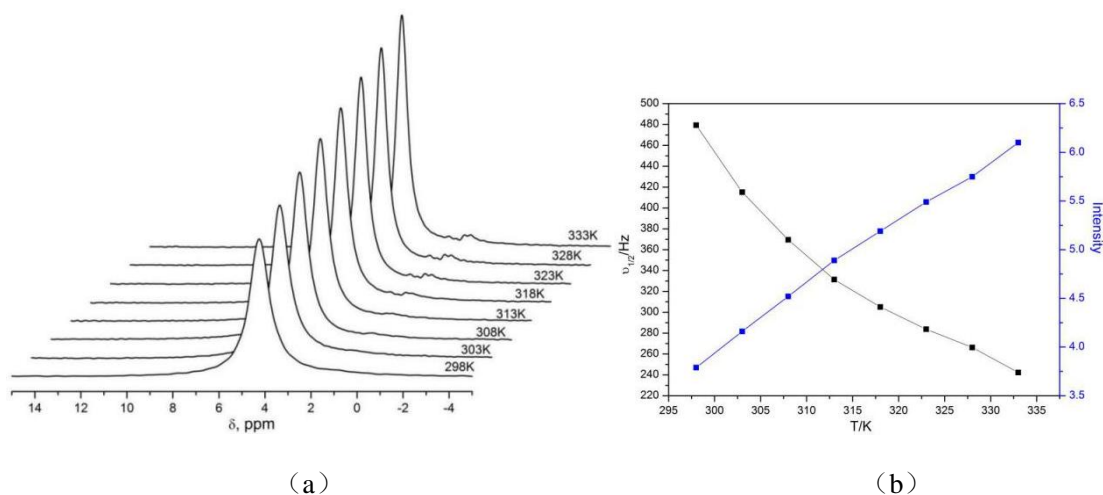


图 6 (a) 纤维素凝胶的变温氢谱 (b) 谱峰半高宽和峰强与温度的关系

Fig. 6 (a) Variable-temperature solid-state ^1H MAS NMR spectra of CG; (b) The dependence of $\nu_{1/2}$ and intensity of spectrum on temperature

图 6 (a) 为纯 CG 的变温氢谱。由图可知, 在 298~333 K 的温度范围内, 氢谱的峰形基本保持不变, 只是有所窄化, 且强度增加。我们对不同温度下谱峰的半高宽和信号强度进行计算, 二者与温度之间的关系如图 6 (b) 所示, 半高宽从 479.36 Hz 降低至 242.32 Hz, 降幅约为 50%。谱峰的强度随着温度的升高缓慢单调增加, 二者之间的关系接近线性关系。

图 7 (a) 是纯 PCL 的变温氢谱, 我们在前面已经对谱图做过归属。与 CG 的变温氢谱相比, 相似之处在于, 纯 PCL 的各个峰的信号强度均随着温度的升高而增加, 谱峰的峰宽也有所窄化, 只是幅度更大。由于 PCL 的氢谱具有较好的分辨率, 我们对各个基团分别进行了研究, 不同基团质子的信号强度和半高宽与温度之间的关系如图 7 (b) 所示。实验结果显示, H6 的半高宽从 77.46 Hz 降低至 10.46 Hz, H2 的半高宽从 90.17 Hz 降低至 13.10 Hz, H4,5 的半高宽从 76.96 Hz 降低至 18.50 Hz, H3 的半高宽从 99.60 Hz 降低至 20.80 Hz。平均降幅达到 82%。

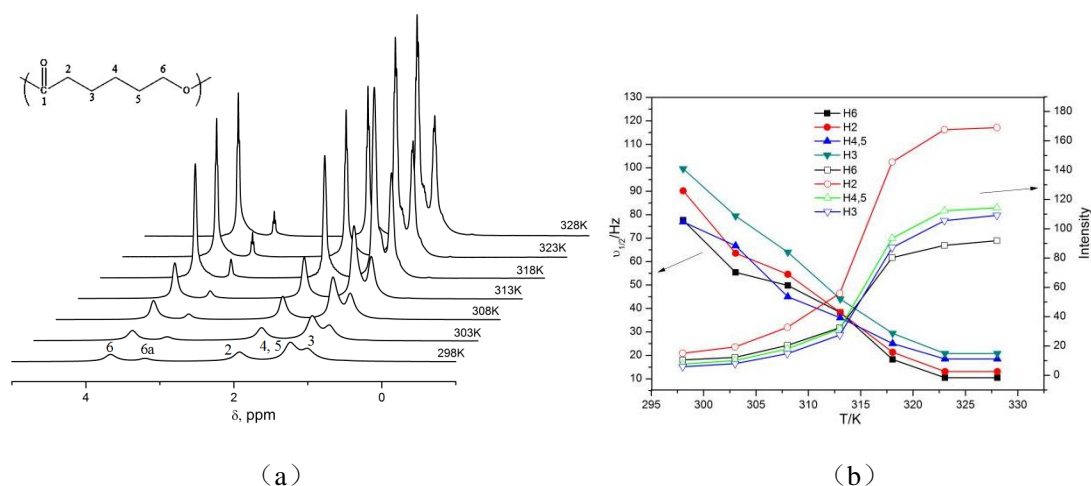


图 7 (a) 纯 PCL 的变温氢谱 (b) 谱峰半高宽和峰强与温度的关系

Fig. 7 (a) Variable-temperature solid state ¹H MAS NMR spectra of neat PCL; (b) The dependence of $\nu_{1/2}$ and intensity of spectrum on temperature

更显著的差异在于二者的谱峰强度随温度的变化趋势。与 CG 随温度升高的单调增加不同, 纯 PCL 各个峰的强度随温度增加呈现 S 形增长。在 313-318 K 温度区间内, 峰的强度随温度的升高迅速增大, 当温度低于 313 K 以及高于 318 K 时, 峰的强度随温度的升高增幅却相对较小。这是因为纯 PCL 在 313-318 K 温度区间内发生了熔融, 前文 DSC 结果表明, 纯 PCL 的熔点约为 317 K, 证明了我们的推测。我们还发现, 在较高温度 (323 K 和 328 K) 下, 纯 PCL 的信号出现 J 耦合裂分。一般而言, 只有液体核磁共振氢谱的信号才会呈现出 J 耦合裂分现象, 因此, J 耦合裂分的出现说明在高温下, PCL 基本上是以运动自由的液体形式存在。

图 8 是 CG/PCL 复合材料的变温氢谱。由图可知, 随着温度的升高, 复合材料中 PCL 组分中各个基团的谱峰也都出现窄化, 其中, H6 的半高宽从 143.32 Hz 降低至 20.12 Hz, H2 的半高宽从 172.23 Hz 降低至 23.56 Hz, H4,5 的半高宽 124.48 Hz 降低至 26.64 Hz, H3 的半高宽从 166.51 Hz 降低至 31.32 Hz。平均降幅

为 83%，与纯 PCL 接近。对比纯 PCL 的数据，我们发现，在相同温度下，CG/PCL 复合材料中 PCL 组分的半高宽大约是纯 PCL 的 1.5~2 倍，明显增宽。说明在 CG/PCL 复合材料中 PCL 组分受到更强的 ^1H - ^1H 偶极相互作用，这可以作为二者之间具有较好相容性的一个佐证。随着温度的升高，PCL 组分的峰强变化规律与纯 PCL 类似，呈现 S 形变化，即存在一个突变的温度区间，为 323~328 K，高于纯 PCL 的 313-318 K。在此区间内峰强迅速增大，说明 CG/PCL 复合材料在这个温度区间内存在一个熔融的过程。DSC 结果表明，CG/PCL 的熔点为 324 K，恰好位于 323~328 K 之间。但是高温下的谱图显示，CG/PCL 复合材料中 PCL 组分在高温下并不出现 J 耦合裂分，说明 ^1H - ^1H 偶极相互作用在空间上无法完全平均。造成复合材料中 PCL 组分在高温下并不是运动完全自由的液体状态，与纯 PCL 的熔融态有明显差异。

由图 6 可以知道，在 298~333K 温度范围内，CG 不存在相转变点，具有良好的热稳定性。因此，我们推测，对于复合材料来说，一是热稳定性良好的 CG 基体限制了 PCL 的分子运动，二是 CG 能够提供纤维素与 PCL 的分子间 ^1H - ^1H 偶极相互作用，这两点原因造成了 ^1H - ^1H 偶极相互作用的残留，使得 CG/PCL 复合材料的氢谱明显宽化。谱线宽化的结果表明，CG 和 PCL 很好的复合在一起，它们之间存在着很强的偶极相互作用。正是这种相互作用，使得复合材料在熔融温度以上依然能保持良好的力学性能。

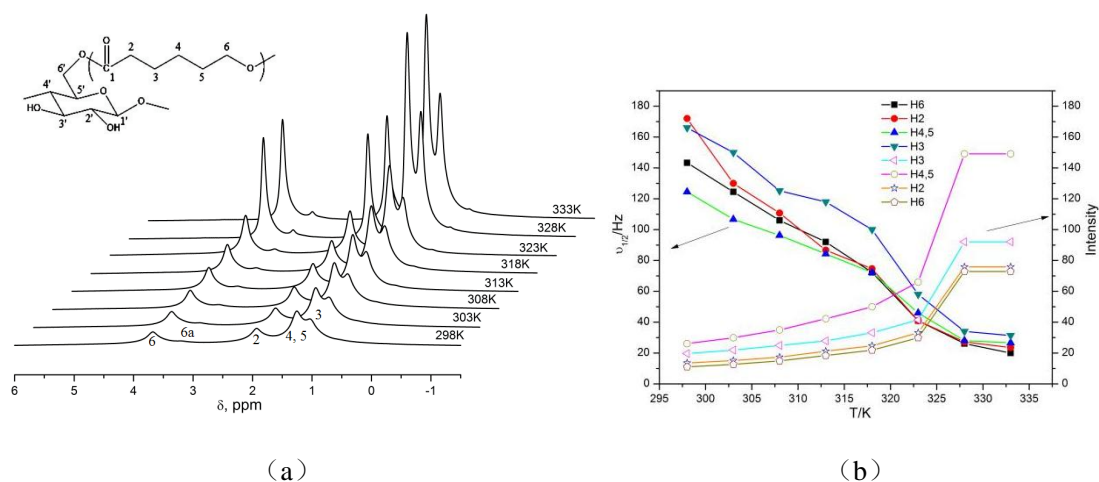


图 8 (a) CG/PCL 的变温氢谱 (b) 谱峰半高宽和峰强与温度的关系

Fig. 8 (a) Variable-temperature solid-state ^1H MAS NMR spectra of CG/PCL; (b) The dependence of $\nu_{1/2}$ and intensity of spectrum on temperature

由于半高宽只能给出关于分子运动的定性描述，因此我们进一步测量了各样品的弛豫时间。我们知道，自旋-晶格弛豫时间 T_1 对分子高频运动敏感，反映的是与拉莫尔进动频率相近（频率为兆赫兹）的分子运动，自旋-自旋弛豫时间 T_2 则能够提供分子低频的信息，反映频率为千赫兹的分子运动^[24]。由于高分子材料中的分子链运动通常以低频运动为主，并且 PCL 在 CG 的限制下分子运动受到进一步的限制，因此采用 T_2 能够有效观察体系复合前后分子链运动的变化^[25]。

表 2 给出了各个材料不同质子的 T_2 值。由表 2 可以知道，各个质子的 T_2 均小于 200 ms，说明在实验所研究的温度范围内，链段运动处于低频区域^[25]。自旋-自旋弛豫时间的大小主要与核间 ^1H - ^1H 偶极相互作用强弱有关，它与质子间距的三次方成反比，同时也与链段运动快慢有关。质子间距越大，链段运动越快， ^1H - ^1H 偶极相互作用就越弱，反映出来的质子 T_2 数值就越大。

表 2 CG、PCL、CG/PCL 中质子的自旋-自旋弛豫时间 T_2 (ms)

Table 2 The spin-spin relaxation time T_2 (ms) of proton of CG, PCL and CG/PCL

temperature	CG H		H6		H2		H4,5		H3	
(K)	Pure CG	CG/PCL	Pure PCL	CG/PCL	Pure PCL	CG/PCL	Pure PCL	CG/PCL	Pure PCL	CG/PCL
298	0.828	1.04	7.63	3.71	6.78	3.45	7.56	4.08	6.60	3.44
303	0.921	1.26	11.13	4.42	10.13	4.13	10.95	4.86	9.80	3.99
308	1.031	1.50	21.67	5.33	21.10	4.97	21.94	5.82	19.90	4.81
313	1.143	1.80	35.26	6.61	35.12	6.25	35.78	7.15	33.72	5.83
318	1.263	2.44	67.82	7.80	77.05	7.56	77.71	8.49	79.26	7.13
323	1.389	3.50	86.06	9.64	95.19	9.34	97.25	10.46	99.78	9.02
328	1.529	4.48	99.52	16.88	111.02	16.87	112.68	18.34	114.65	16.76
333	1.667	5.58	/	36.12	/	38.03	/	41.14	/	39.33

我们用各样品的 T_2 对温度作图，得到图 9。

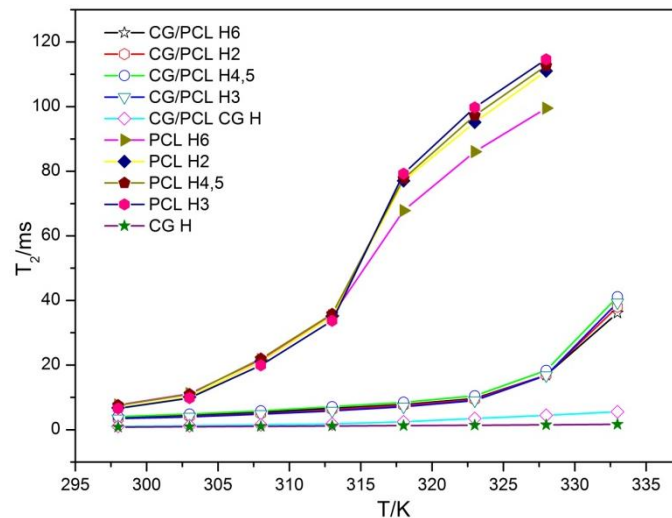


图 9 样品自旋-自旋弛豫时间 T_2 与温度关系

Fig. 9 The dependence of spin-spin relaxation times T_2 on temperature

对于纤维素凝胶材料来说，随着温度的升高， T_2 值从 0.828 ms 缓慢增加到 1.667 ms，增加幅度不是很大，约 2 倍。这说明在纤维素刚性链中，质子运动性较差，并且具有良好的热稳定性，随着温度的升高，体系中质子的运动性变化不大。

对于纯 PCL 来说，由于分子链上有较多的亚甲基基团，内旋转自由性使得分子链具有良好的柔性，与纤维素的刚性链完全不同，因此在 T_2 -T 图中表现出完全不同的变化趋势。H2、H3、H4,5、H6 质子的 T_2 值

在同一温度下基本上相差不大,随着温度的升高增加较快,尤其在 313 K 以上增幅进一步提高。其中 H6 质子的 T_2 值在温度高于 318 K 后增加的幅度略小于其他的质子。总体来看在温度低于 313 K 时,纯 PCL 体系中各个亚甲基质子的分子运动速度相差不大,随着 PCL 的熔融,体系由固态转变为液态,分子运动速度加快,体系中的各个质子间的距离迅速增大,使得体系中的 ^1H - ^1H 偶极相互作用迅速减弱,质子的 T_2 迅速增大。由于酯基的影响,与其相邻的亚甲基质子 H6 在高温下的运动能力较弱。

对于 CG/PCL 复合材料,CG 组分的质子 (CG H) T_2 从 1.04 ms 增加到 5.58 ms,增加了 5 倍,大大高于纯 CG 的 T_2 随温度的增幅。而 PCL 组分与纯 PCL 相比,同一温度下,CG/PCL 复合材料中 PCL 组分各个质子的 T_2 值都大幅度减小,说明复合材料中,PCL 分子链的分子运动受到很大的限制。这种限制使得 PCL 中各个基团质子的运动能力几乎没有差异, T_2 值相差不大。对于 CG 组分来说,质子的 T_2 随着温度的升高增速高于纯 CG,说明 PCL 的加入能够改善纤维素链段的运动能力。上述分析表明,复合材料中的两组分之间是相互影响的,CG 能够大大限制 PCL 的分子运动,从而提高材料的耐热性,使得材料在高于熔点 40 °C 的情况下,依然能保持着良好的力学性能;CG 在 PCL 的影响下,分子运动能力稍有增加,使得复合材料的韧性增加,脆性降低。

3 结 论

本文采用固体核磁共振方法对纤维素凝胶/聚 ϵ -己内酯复合材料的结构进行了充分的表征,并重点研究了温度变化过程中分子运动的变化,并将这些微观特征和宏观性质相结合,阐释了 CG 与 PCL 之间的相互影响。变温氢谱研究发现,与纯 PCL 相比,复合材料的氢谱存在明显的宽化现象,表明 CG 和 PCL 两种组分之间存在很强的相互作用。由质子的自旋-自旋弛豫时间 T_2 可以看出,PCL 组分受到 CG 组分的限制,运动能力大大降低,而 CG 组分受到 PCL 的影响,分子运动反而变得较为活泼。CG 和 PCL 之间相互影响,CG 的刚性结构为 PCL 提供了刚性和良好的耐热性,PCL 的柔性结构则有助于提高复合材料的韧性。

参考文献:

- [1] HE Chenglin, HUANG Jianying, LI Shuhui, *et al.* Mechanically resistant and sustainable cellulose-based composite aerogels with excellent flame retardant, sound-absorption, and superantwetting ability for advanced engineering materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 927-936.
- [2] RAMAMOORTHY S K, SKRIFVARS M, PERSSON A. A review of natural fibers used in biocomposites: plant, animal and regenerated cellulose fibers[J]. Polymer reviews, 2015, 55(1): 107-162.
- [3] 侯佳, 方向晨, 白富栋, 等. 醋酸纤维素/PET 接枝共聚物的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(2): 197-201.
- [4] GRUNERT M, WINTER W T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(1-2): 27-30.
- [5] SHEN Xiaoping, SHAMSHINA J L, BERTON P, *et al.* Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications[J]. Green Chemistry, 2016, 18(1): 53-75.
- [6] RAVI P R, VATS R, DALAL V, *et al.* Design, optimization and evaluation of poly- ϵ -caprolactone (PCL) based polymeric nanoparticles for oral delivery of lopinavir[J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2015, 41(1): 131-140.
- [7] 葛祥军, 田源, 熊向源, 等. 聚己内酯在药物载体方面的研究进展[J]. 高分子通报, 2017 (3): 11-18.
- [8] 汪冬, 肖艳. 酶-有机金属催化合成阳离子聚己内酯[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(4): 450-456.
- [9] JUNG S M, YOON G H, LEE H C, *et al.* Chitosan nanoparticle/PCL nanofiber composite for wound dressing and drug delivery[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2015, 26(4): 252-263.
- [10] 李伟. 蚕丝素纤维增强聚 (ϵ -己内酯) 复合材料的制备, 表征与应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [11] LI Kai, SONG Jianhui, XU Min, *et al.* Extraordinary reinforcement effect of three-dimensionally nanoporous cellulose gels in poly (epsilon-caprolactone) bionanocomposites[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(10): 7204-7213.
- [12] DEESE A J, DRATZ E A, HYMEL L, *et al.* Proton NMR T_1 , T_2 , and $T_{1\rho}$ relaxation studies of native and reconstituted sarcoplasmic reticulum and phospholipid vesicles[J]. Biophysical journal, 1982, 37(1): 207-216.
- [13] CHATANI K, KUSAKA Y, MIFUNE T, *et al.* Topographic differences of ^1H -NMR relaxation times (T_1 , T_2) in the normal intervertebral disc and its relationship to water content[J]. Spine, 1993, 18(15): 2271-2275.
- [14] ASHBROOK S E, MCKAY D. Combining solid-state NMR spectroscopy with first-principles calculations—a guide to NMR crystallography[J]. Chemical Communications, 2016, 52(45): 7186-7204.
- [15] 王立英, 冯继文, 叶朝辉. 典型高分子材料的固体核磁共振研究[J]. 波谱学杂志, 2006, 23(4): 547-549.

- [16] TIAN Donglin, LI Tao, ZHANG Rongchun, *et al.* Conformations and intermolecular interactions in cellulose/silk fibroin blend films: a solid-state NMR perspective[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121(25): 6108-6116.
- [17] SHEN Yang, ROCHE J, GRISHAEV A, *et al.* Prediction of nearest neighbor effects on backbone torsion angles and NMR scalar coupling constants in disordered proteins[J]. Protein Science, 2018, 27(1): 146-158.
- [18] TUTTLE M D, COMELLAS G, NIEUWKOOP A J, *et al.* Solid-state NMR structure of a pathogenic fibril of full-length human α -synuclein[J]. Nature Structural and Molecular Biology, 2016, 23(5): 409-410.
- [19] STAHLBERG S, LANGE S, DOBNER B, *et al.* Probing the role of ceramide headgroup polarity in short-chain model skin barrier lipid mixtures by ^2H solid-state NMR spectroscopy[J]. Langmuir, 2016, 32(8): 2023-2031.
- [20] ZHANG Dainan, DUAN Dandan, HUANG Youda, *et al.* Composition and structure of natural organic matter through advanced nuclear magnetic resonance techniques[J]. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2017, 4(1): 8-9.
- [21] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. Review of Scientific Instruments, 1958, 29(8): 688-691.
- [22] 宋建会. 纤维素与水复合溶剂的相互作用及其衍生物和荧光性水凝胶的制备与结构研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [23] BITTIGER H, MARCHESSAULT R H, NIEGISCH W D. Crystal structure of poly- ϵ -caprolactone[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1970, 26(12): 1923-1927.
- [24] 黄静, 唐惠儒. 自旋弛豫时间测定对固体代谢物分子动力学性质的研究[J]. 波谱学杂志, 2013, 29(4): 605-620.
- [25] 黎明, 孙平川. 交联网络和浓溶液中高分子链运动的 NMR 研究: ^1H 质子自旋-自旋弛豫与凝胶和浓溶液体系中高分子链段运动[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 327-331.