

羧甲基纤维素与聚乳酸之间相互作用的光谱法研究*

胡勇¹, 扶雄², 陈旭东³

- (1. 广东药学院食品科学学院, 广东 中山 528458;
2. 华南理工大学轻工研究所, 广东 广州 510640;
3. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 应用共振光散射光谱(RLS)、荧光光谱, 并结合红外光谱, 探讨了羧甲基纤维素(CMC)与聚乳酸(PLA)在溶液中的相互作用机理。结果表明 CMC 和 PLA 可以通过相互作用的氢键而形成稳定的分子间复合物(IPCs)。基于 RLS 技术详细讨论了 CMC 与 PLA 的质量比对其相互作用的影响。特别地, 通过分析体系 RLS 信号强度的变化趋势, 直观考察了 CMC 与 PLA 在溶液中相互作用过程。同时, 基于 RLS 数据, 利用自建模型计算了 CMC 与 PLA 之间的平均结合位点数。

关键词: 羧甲基纤维素; 聚乳酸; 相互作用; 光谱

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)04-0067-05

Interaction between Carboxymethyl Cellulose and Polylactic Acid Revealed by Spectroscopy

HU Yong¹, FU Xiong², CHEN Xudong³

- (1. College of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China;
2. College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The interaction mechanism between carboxymethyl cellulose (CMC) and polylactic acid (PLA) in solution was studied by FTIR, resonance light scattering (RLS), and fluorescence spectroscopy. The results indicated that the CMC and PLA formed a steady homogeneous intermolecular complex (IPCs) due to the interaction of hydrogen bonding. The effect of mass ratio on the forming of the complex was investigated based on RLS technology. The interaction process of CMC and PLA in solution was directly observed by the analysis of changing trends of RLS signal. The average number of bind sites of the complex was also investigated by self-built mathematical models based on RLS values.

Key words: carboxymethyl cellulose; polylactic acid; interaction; spectroscopy

众所周知, 当大分子与大分子之间相互作用超过大分子与溶剂间的相互作用时, 两种或两种以上的大分子在水溶液中可以通过氢键、库仑力、电荷转移等作用形成分子间复合物(IPCs), 从而显示出不同于单一体系的特征^[1]。在过去的几十年, IPCs 因其在食品、医药和材料中的重要应用而得

到了广泛的研究。特别地, 多糖衍生物与可降解的合成高分子组成的复合材料更是被赋予厚望以提高材料的降解性能以及其它新颖性能^[2-4]。

羧甲基纤维素(CMC)是一种可以完全生物降解的天然聚合物, 具有独特的反应功能和分子结构, 可通过分子修饰和改性制备各种新材料, 在许

* 收稿日期: 2009-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673104)

作者简介: 胡勇(1977年生), 男, 讲师; 通讯作者: 扶雄; Email: lxfu@scut.edu.cn

多方面具有广泛的用途^[5-6]。在可生物降解的合成聚合物家族中,聚乳酸 (Polylactic acid, PLA) 因其优良的生物降解性能以及机械力学性能使得它在很多方面都有着潜在的应用。比如在医药工业上可用作药物的黏合剂、包衣剂、组织工程支架材料以及药物缓释包装剂等,是一种良好的医用高分子材料^[7-8]。但是,聚乳酸中有大量的酯键,亲水性差,降低了它与其它物质的生物相容性。同时,聚乳酸为线型聚合物,材料的强度往往不能满足要求,脆性较高,因此有必要改进聚乳酸的性能,从而能更好地满足生物医用以及环保材料的需要。目前,有关 CMC 与 PLA 发生相互作用而生成分子间复合物 (IPCs) 的报道很少,因此,研究 CMC 与 PLA 在溶液中的结合行为有着理论和实际上的意义。

1 材料与实验方法

1.1 仪器及试剂

RF-5301PC 型荧光分光光度计 (日本岛津公司); Nexus670 型红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); PHS-10A 型精密 pH 计 (上海雷磁仪器厂); FC-204 电子分析天平 (上海天平仪器厂)。

羧甲基纤维素溶液 (CMC, 1×10^{-3} g/mL): 准确称取羧甲基纤维素 (黏度为 348, 上海化学试剂公司) 0.1 g 于小烧杯中用沸水溶解后,然后加热到 90 °C 直到 CMC 凝胶化成均一的溶液,超声波震荡溶解后,将 CMC 溶液转移到 100 mL 容量瓶,用二次蒸馏水定容至刻度。聚乳酸溶液 (PLA, 1×10^{-3} g/mL): 准确称取聚乳酸 (相对分子质量为 25 000, 上海化学试剂公司) 0.1 g 于小烧杯中用 $\varphi = 0.5\%$ 的吡咯烷酮溶解后,加入二次蒸馏水,超声波震荡溶解后,转移到 100 mL 的容量瓶中,用二次蒸馏水定容至刻度。

所有的化学试剂最低都是化学纯级别,并且在使用前没有进一步纯化。实验用水为二次去离子水,经检验无荧光杂质。

1.2 试验方法

用移液管计量将不同质量比例的 CMC 与 PLA 溶液混合 (10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 干基), 将它们搅拌至均匀状态并在室温下存放一段时间。然后,在 10 mL 比色管中,依次加入一定量的样品溶液及磷酸盐缓冲液,用蒸馏水定容刻度,振荡摇匀。最后,用 1 cm × 1 cm 样品池,在 RF-5301PC 型荧光光度计以 $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$ (即 $\Delta\lambda = 0$ nm) 在 250 ~ 650 nm 进行同步扫

描,得到体系的光散射图谱,狭缝宽度为 1.5 nm。于最大散射峰处测量体系光散射强度。选择激发波长为 385 nm,用 RF-5301PC 荧光分光光度计记录体系的荧光光谱。激发和发射狭缝宽度均为 3 nm,扫描速度为 256 nm/min。用 Nexus 670 型红外光谱仪分析了体系相互作用中氢键性质。溶液酸度用 PHS-2C 数字 pH 计 (上海雷磁仪器厂) 来校正溶液酸度。

2 结果与讨论

2.1 共振光散射光谱

CMC、PLA 复合体系的 RLS 光谱如图 1 所示。从图 1 可知,随着质量比率 ($MR = m_{CMC}/m_{PLA}$) 的增加,体系的 RLS 强度出现了持续的增强。由 RLS 基本理论可知^[9-11],持续增强的 RLS 信号反映了两之间发生了不断的结合,可能是 CMC 与 PLA 之间通过形成分子间氢键而生成了分子体积更大的 CMC/PLA 复合物。然而,从图 1 中插图可看出,随着质量比率的增加,体系不断增强的 RLS 信号出现了两个明显上升拐点,这表明不同组成的 CMC 与 PLA 之间存在不一样的结合特性。首先,在 $MR \leq 5/5$ 时,随着质量比率的增大,复合物的 RLS 强度出现较为明显的上升,这可解释于两者之间不断发生的结合反应;当 $5/5 < MR < 7/3$ 时,随着质量比率的增大,复合物的 RLS 强度的变化则趋于平稳,这反映了两之间的结合作用达到了一个暂时的动态平衡。然而,当质量比率从 7/3 上升到 9/1 时,体系的 RLS 强度则出现了急剧的增加,这表明此时溶液中复合物形成了分子间互缠网络结构,从而显著提高了其 RLS 强度。

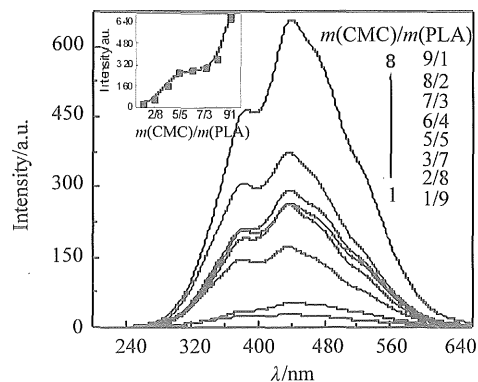


图 1 质量比率对 CMC/PLA 复合物 RLS 强度的影响

Fig. 1 RLS profile of CMC/PLA blends in different of mass ratios

二维相关谱是将原来的光谱信号扩展到第二维上,可清楚地反映出聚合物大分子在外界微扰作用下,分子内各结构单元、官能团发生变化,然后弛豫恢复到初始的先后关系,从而获得某些在一维谱图中无法得到的光谱信息。

根据图1,将其数据导入2D Shige处理软件,计算得出了体系在不同质量比率时二维同步和异步RLS光谱图,见图2所示。根据Noda相关理论^[12],从图2(a)同步谱中发现在438 nm处有明显的自相关峰,说明这个峰在观察的区间内其RLS强度发生了显著变化,同时也表明体系可能存在着一定的相互作用。从在图2(b)异步谱中交叉相关峰(323 nm/469 nm)说明位于323 nm处的RLS峰与位于469 nm处的RLS峰的变化是不同步的。交叉相关峰为负表明位于323 nm处的RLS峰的变化比位于469 nm处的要慢,基于检测的敏感性,故用469 nm处的RLS强度变化来进一步分析CMC与PLA之间的相互作用。

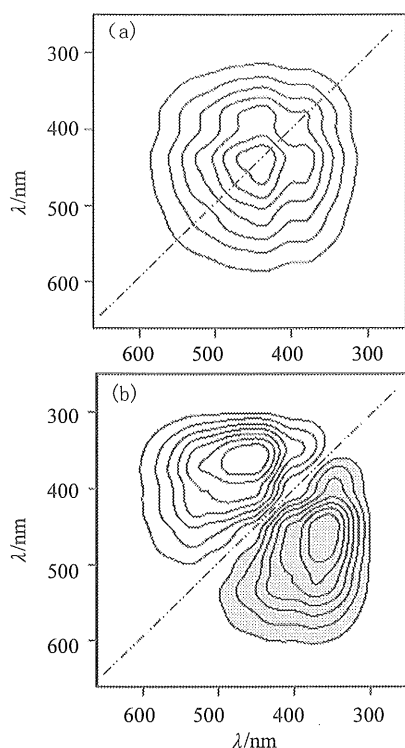


图2 不同质量比率时 CMC 与 PLA 相互作用的
(a) 同步和 (b) 异步二维共振光散射光谱

Fig. 2 2D RLS correlation spectra of the mixture of CMC and PLA: (a) Synchronous spectrum and (b) asynchronous spectrum

2.2 荧光光谱

CMC 能与 PLA 在溶液中发生的结合作用也可用荧光光谱来证实。图3显示了 CMC/PLA 分子间

复合物随质量比率变化的荧光光谱图。从图3中可以看出,PLA 的荧光特征峰在 448 nm,同时在 428 nm 处有一个肩峰,而 CMC 几乎不表现出任何荧光峰。随着体系质量比率的增加,不仅 PLA 的最大荧光发射波长发生了蓝移,而且其荧光强度也出现了相应的下降。可能是 CMC 分子与 PLA 分子通过氢键生成了稳定的 CMC/PLA 分子间复合物,从而抑制了 PLA 分子的荧光发射^[13]。特别地,从图3中插图可以看出,PLA 的荧光在随着体系质量比率的增加而下降的过程中出现了一个明显的拐点。这表明生成的复合物开始在溶液形成分子间互缠网络结构,PLA 分子被越来越多的 CMC 分子所包裹,从而导致其荧光非辐射钝化过程更加明显。

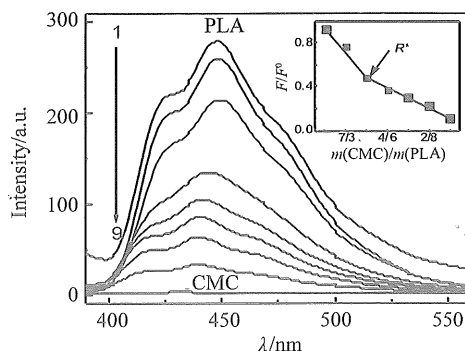


图3 CMC/PLA 复合物在不同质量比率下的荧光光谱图
Fig. 3 Fluorescence spectra of CMC/PLA blends
in different mass ratios

2.3 红外光谱

红外光谱可以提供有关物质结构的数据,反映出分子间相互作用的信息。将冷冻干燥所制备的 CMC 薄膜和 CMC 与 PLA 复合薄膜分别取 1 ~ 2 mg 的样品,置于玛瑙研钵中与干燥的溴化钾晶体混合研磨,待其混合均匀后,压制成片进行测试。测试结果如图4所示,红外光谱图分析可确定 CMC 与 PLA 混合前后各组分振动峰的位置及强度变化情况,从而说明 CMC 与 PLA 之间的相互作用特性。从图4中可以看出,曲线在 2891 cm^{-1} 为 CMC 缔合羟基的伸缩振动吸收峰。然而,随 PLA 的加入,CMC 的红外吸收峰向高波数发生了明显的位移,从 2891 cm^{-1} 处蓝移到了 2874 cm^{-1} ,并且 CMC 的羟基红外吸收峰谱带加宽、吸收强度增强。这表明 PLA 的加入扰动了 CMC 原有的氢键结构,并与之发生了新的强烈的氢键结合。

2.4 结合位点数的计算

既然 CMC 与 PLA 的结合行为在一定的质量比

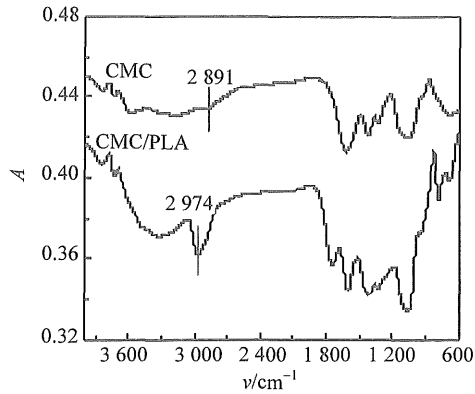


图 4 CMC 与 PLA 相互作用前后的红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectra of CMC and CMC/PLA blend

率范围内存在结合平衡, 那么研究两种高分子之间形成稳定复合物时的结合位点数就非常必要。下面的简化理论公式可以用来估算两者之间的结合位点数。

体系总散射强度, I_{total} 可以用下列公式来表达

$$I_{total} = I_{complex} + I_{cmc} + I_{PLA} \quad (1)$$

其中, $I_{complex}$ 是溶液中形成 CMC/PLA 分子间复合物的 RLS 强度, I_{cmc} 是体系中自由运动的单个 CMC 分子的 RLS 强度, I_{PLA} 是溶液中自由运动的单个 PLA 分子的 RLS 强度。

$I_{complex}$ 可假定分割为 N 个 CMC 分子以及 N 个 PLA 分子的 RLS 贡献之和, 即有

$$I_{complex} = N_{CMC} I_{CMC} + N_{PLA} I_{PLA} \quad (2)$$

所以公式 (1) 可以进一步转变为;

$$I_{total} = (N_{CMC} + 1) I_{CMC} + (N_{PLA} + 1) I_{PLA} \quad (3)$$

假定平均一个 PLA 分子可以结合数个 CMC 分子, 则可假定 $N_{PLA} = 1$, 所以公式 (3) 可以简化为下列公式

$$I_{total} = 2I_{PLA} + (N_{CMC} + 1) I_{CMC} \quad (4)$$

对公式 (4) 进行转化, 可得下式

$$(N_{CMC} + 1) = (I_{total}/I_{PLA} - 2) \cdot (I_{PLA}/I_{CMC}) \quad (5)$$

这样, 当 CMC 与 PLA 形成稳定复合物时, 每一个 PLA 分子结合 CMC 分子数可以近似得到。一般地, 单一聚合物在低浓度范围内对体系 RLS 强度贡献不大, 且随浓度变化较小, 故可近似认为 I_{PLA}/I_{CMC} 是一个常数。这样 CMC 与 PLA 在 $5/5 < MR < 2/3$ 之间的平均结合位点数可以通过公式 (5) 近似的得到。通过计算它们之间的平均结合位点数近似为 4, 这表明在 $5/5 < MR < 2/3$ 范围内, 一个 PLA 分子平均与 4 个 CMC 分子发生交联作用。

3 结 论

用红外光谱、RLS 光谱、荧光光谱研究了 CMC 与 PLA 之间相互作用机理。研究表明, 由 PLA 分子羰基氧原子和 CMC 分子羟基作用而生成的分子间氢键是形成 CMC/PLA 复合物主要的作用力。其中, CMC 与 PLA 之间的质量比率对其相互作用过程影响较大。随着 CMC 质量比率的增加, 体系的 RLS 强度及荧光强度都出现了明显的拐点, 表明 CMC/PLA 复合物的形成和溶液中分子间互缠网络结构的出现。在结合平衡过程中, 一个 PLA 分子平均与 4 个 CMC 分子发生交联作用而形成较为稳定的分子间复合物。

参考文献:

- [1] WANG Y, GOETHALS E J, DU PREZ F E. Association behavior between end-functionalized block copolymers PEO-PPO-PEO and poly(acrylic acid) [J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205(13):1224 - 1281.
- [2] ETRYCH T, LECLERCQ L, BOUSTTA M, et al. Release of polyanions from polyelectrolyte complexes by selective degradation of the polycation [J]. *Eur J Pharm Sci*, 2005, 25:281.
- [3] DRAGR N E S, SCHWARZ S. Polyelectrolyte complexes. VI. Polycation structure, polyanion molar mass, and polyion concentration effects on complex nanoparticles based on poly(sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) [J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2004, 42(10): 2495 - 2505.
- [4] WANG Q, DORDICK J S, LINHARDT R J. Synthesis and application of carbohydrate-containing polymers [J]. *Chem Mater*, 2002, 14:3232 - 3244.
- [5] CLASENI C, KULICKE W M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives [J]. *Prog Polym*, 2001, 26:1839 - 1919.
- [6] ZHANG, M Q, RONG M Z, LU X. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: all-plant fiber composites [J]. *Compos Technol*, 2005, 65:2514 - 2525.
- [7] LIU L J, LI S M, GARREAU H, et al. Selective enzymatic degradations of poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) Blend Films [J]. *Biomacromolecules*, 2000, 1:350 - 359.
- [8] KIKKAWA Y, FUJITA M, ABE H, et al. Effect of water on the surface molecular mobility of poly(lactide) thin films: an atomic force microscopy Study [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5:1182 - 1192. (下转第 76 页)

3 结 论

合成了一种新型的含硫醚结构联苯型聚酰亚胺,结果显示,硫醚结构的引入有效地改善了聚合物薄膜表面的性能,其表面张力与铜箔相当;黏附功的测试数据显示,含硫醚结构聚酰亚胺与铜箔之间的黏附功明显大于传统的聚酰亚胺,在无胶挠性线路板应用方面显示出较好的应用前景。同时,本工作利用高级旋转流变仪建立了一种在线跟踪反应进程的方法,以获得优化的反应时间条件;采用热失重分析仪研究反应条件对热酰亚胺化(酰亚胺化温度)及化学酰亚胺化法(酰亚胺化时间)的影响,这些方法的建立为进一步制备高性能的聚酰亚胺提供有效的实验手段。所获得的聚合物的绝对重均相对分子质量为 $(3.8 \pm 1.1) \times 10^4$ g/mol,同时具有较高的热稳定性,分解温度均高于 560 °C;采用化学酰亚胺化更利于获得更高的玻璃化转变温度、高酰亚胺化程度的聚合物。

参考文献:

- [1] 余德超,谈定生. 挠性印制电路板技术及发展趋势[J]. 上海有色金属,2006,27(3):43-47.
- [2] 陈军君,傅岳鹏,田民波. 微电子封装材料的最新进展[J]. 半导体技术,2008,33(3):185-189.
- [3] 杨邦朝,顾永莲. 新型挠性印制电路板基材[J]. 印制电路信息,2004,10:39-43.
- [4] 付敏,叶金文. 印制电路板基材用工程塑料的应用进展[J]. 塑料工业,2007,35:46-50.
- [5] 徐庆玉,范和平,王洛礼. 低热膨胀聚酰亚胺研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(6):29.
- [6] XU K, JANES E. Hyperbranched thermosetting poly(imide-ester): synthesis and properties[J]. Macromolecules, 2004, 37: 4146-4155.
- [7] 刘金刚,尚玉明,范琳,等. 高耐热、低介电常数含氟聚酰亚胺材料的合成与性能研究[J]. 高分子学报,2003(4):565-570.
- [8] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [9] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [10] 孙杰,聂福德,张凌. TATB 与与氟聚合物界面张力及黏附功的计算[J]. 黏接,2001,22(1):27-28.
- [11] 张际先. 表面和表面间的相互作用[J]. 江苏工学院学报,1984(4):105-118.
- [12] 王虹. 三元共聚型聚酰亚胺的合成[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(3):337-338.
- [13] BURRELL M C, CODELLA P J, FONTANA J A, et al. Interfacial reactions at copper surfaces coated with polyimide films prepared from poly(amide-acid) precursors[J]. J Vac Sci Technol, 1989, 7(1):55-58.
- [14] BURRELL M C, CODELLA P J, FONEANA J A, et al. Interfacial reactions at copper surfaces coated with polyimide films[J]. J Vac Sci Technol, 1989, 7(3):1780-1783.
- [15] HYUNCHEOL K, JYONGSIK. Studies on the adhesion of polyimide coatings on copper foil[J]. J Applied Polymer Science, 2000, 78: 2518-2524.
- [9] LUO H Q, LIU S P, LI N B., et al. Resonance Rayleigh scattering spectra for studying the interaction of heparin with some basic phenothiazine dyes and their analytical applications [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 499 (1): 261-220.
- [10] LI N B, LUO H Q, LIU S P. Resonance Rayleigh scattering study of the inclusion complexation of chloramphenicol with β -cyclodextrin [J]. Talanta, 2005, 66 (2): 495-500.
- [11] LU W, BEATRIZ S, FERNÁNDEZ Band, et al. Resonance light scattering and derived techniques in analytical chemistry: past, present, and future [J]. Microchimica Acta, 2006, 158 (1/2): 29-58.
- [12] 沈怡,彭云,武培怡,等. 二维相关振动光谱技术[J]. 化学进展,2005,12(3):499-513.
- [13] LOH X J, TAN YX, LI Z, et al. Biodegradable thermogelling poly(ester urethane)s consisting of poly(lactic acid): Thermodynamics of micellization and hydrolytic degradation [J]. Biomaterials, 2008, 29: 2164.

(上接第 70 页)