

聚(3-羟基丁酸酯)/聚氧化乙烯共混物非晶区相容性的 固体核磁共振研究*

陈 燕 陈 群

(华东师范大学分析测试中心 教育部光谱与波谱学重点实验室 上海 200062)

摘 要 用固体高分辨核磁共振碳谱方法研究了不同组成比的聚(3-羟基丁酸酯)/聚氧化乙烯共混物的结晶度、非晶区的相容性和分子运动能力.结果表明聚(3-羟基丁酸酯)的结晶度几乎不随组成比变化,而聚氧化乙烯的结晶度则随其在共混物中含量的降低而显著降低.聚氧化乙烯的加入使得聚(3-羟基丁酸酯)非晶区的分子运动能力有所增强.共混物的非晶区表现出一定的相容性,相容程度与共混物的组成比有关.

关键词 聚(3-羟基丁酸酯), 聚氧化乙烯, 相容性, 固体高分辨核磁共振

聚(3-羟基丁酸酯)(Poly(3-hydroxybutyrate)(PHB))是一种在微生物体内合成的热塑性材料,由于其生物降解、生物相容等性能而倍受关注^[1],但这种材料脆性大、力学性能差等缺点限制了它的广泛应用.对 PHB 在室温下脆性较大的现象,曾有过一些不同的解释^[1-5].作者在最近的工作中发现,PHB 的非晶区在室温附近刚性较大,并认为这是导致 PHB 高脆性的主要原因^[6].由此我们想到若能通过一定的方法增强 PHB 非晶区的柔性,将可以达到降低脆性、改善 PHB 性能的目的.在本文中,我们选择了高分子量的聚氧化乙烯(Poly(ethylene oxide)(PEO))与 PHB 进行共混,希望以此来增加 PHB 非晶区的柔性. PEO 的非晶区分子链非常柔顺,同时它也是一种环境友好的热塑性材料^[7],因而可能是一种理想的选择.已经有一些小组借助示差扫描量热法(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、拉伸性能测试等研究手段对 PHB/PEO 共混体系的相容性、热行为、结晶行为、力学性能等进行过研究^[8-14]. He 等还曾应用固体核磁共振方法测量了 PEO 含量为 50% 的 PHB/PEO 共混物样品的¹H 自旋-晶格弛豫时间(T_1),得出了在此组成比下共混物 PHB 和 PEO 不相容的结论^[14].与其它的方法相比,固体高分辨核磁共振碳谱在研究多元共混体系的微观结构、相容性和运动行为等方面具有独特的优势^[15].采用这种方法可以在区分出不同聚合物的不同基团信号的基

础上,通过测量各种弛豫时间对某组份与其它组份的相容性以及分子运动情况进行选择性研究,从而反映出更直接、更微观的结构信息.

据此,本文用固体高分辨核磁共振方法测量了不同组成比的 PHB/PEO 共混物的结晶度、¹H 的自旋-自旋弛豫时间(T_2)以及旋转坐标系下的¹H 自旋-晶格弛豫时间($T_{1\rho}$),以期从一个新的角度对此体系的结晶度、两种非晶区间的相容性和分子运动能力进行表征.

1 实验部分

1.1 样品制备

PHB 样品购自 Aldrich 公司; PEO 样品由上海交通大学提供,分子量为 3×10^5 . 将 PHB 分别和 PEO 按一定质量比在氯仿中进行溶液共混.混合均匀的溶液在培养皿上浇铸成膜,溶剂挥发后在真空 40℃ 下干燥至恒重.由于此工作的出发点是使用 PEO 对 PHB 进行共混改性,因而共混物样品以 PHB 为主体,6 个共混物样品中 PEO 的质量含量分别为 0%、5%、10%、20%、50%、100%,依次记作 PEO-0、PEO-5、PEO-10、PEO-20、PEO-50、PEO-100.

1.2 NMR 实验

所有核磁共振实验均在 Bruker DSX-300 谱仪上完成.主要实验参数为:¹H 和¹³C 的共振频率分别为 300.13 MHz 和 75.47 MHz,¹H 和¹³C 的 90°脉

* 2002-03-27 收稿,2002-05-20 修稿;教育部博士点基金(基金号 1999026912)和教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目

宽分别为 $4.1\ \mu\text{s}$ 和 $4.5\ \mu\text{s}$, $4\ \text{mm}$ 转子的魔角旋转速度为 $5\ \text{kHz}$, 累加次数为 $512 \sim 1024$ 次。 ^1H 自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 的测量采用图 1(a) 所示的脉冲序列, ^1H 信号经过不同的弛豫延迟时间后, 交叉极化传递到 ^{13}C 通道, 通过观察 ^{13}C 的信号来间接测量 $^1\text{H}\ T_2$, 运用这种方法可以选择性地观察不同基团上的 $^1\text{H}\ T_2$. 图 1(b) 是通过观察 ^{13}C 的信号间接测量旋转坐标系中 ^1H 自旋-晶格弛豫时间 ($T_{1\rho}$) 的脉冲序列, 其原理与间接测量 $^1\text{H}\ T_2$ 的方法相似. $T_{1\rho}$ 测定时自旋锁定的射频场强度为 $69\ \text{kHz}$; 由于 PHB 的非晶区和 PEO 的非晶区交叉极化效率不同, 测量 PHB 的 $T_{1\rho}$ 时, 交叉极化时间设为 $1\ \text{ms}$, 而测量 PEO 非晶区的 $T_{1\rho}$ 时, 交叉极化时间设为 $5\ \text{ms}$. 谱图拟合采用 Bruker 公司提供的 Winfit 软件.

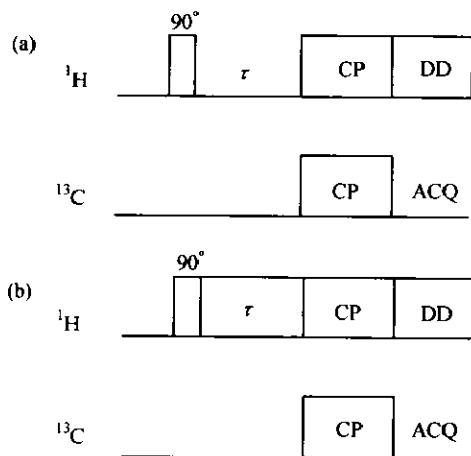


Fig. 1 Pulse sequences used for measuring $^1\text{H}\ T_2$ (a) and $^1\text{H}\ T_{1\rho}$ (b)

2 结果与讨论

首先测量了 6 个样品室温下的 ^{13}C DD/MAS (质子高功率去偶和魔角旋转) 谱. 实验过程中的弛豫延迟时间为 $60\ \text{s}$, 由于这一时间已经大于 PHB 甲基和 PEO 亚甲基 $^{13}\text{C}\ T_1$ 的 5 倍, 因此在以下部分中对这两个信号所进行的分峰拟合分析具有定量意义^[16,17]. 图 2 为 PEO-50 样品的 ^{13}C DD/MAS 谱图及谱图归属. 为了使 PHB 的甲基以及 PEO 信号的特征能够更清楚地表示出来, $\delta 90 \sim 160$ 没有信号的部分在图中未画出. 从谱图上可以看到, PHB 甲基单元的信号明显包含两部分 (甲基左侧的小峰为 PEO 样品中的杂质信号), 即位于低场的线宽较窄的结晶峰和位于高场的线宽较

宽的非晶峰. PEO 的亚甲基信号同样包含两部分, 与 PHB 不同的是, PEO 位于低场的结晶峰线宽很宽, 而位于高场的非晶峰线宽却很窄. 这是由于 PEO 分子链的运动能力比一般的高分子 (如 PHB) 强, 其结晶区的运动频率恰好与去偶频率相当, 从而造成去偶失效^[18]. 对这两个信号分别进行分峰拟合, 可以得到结晶峰和非晶峰的相对强度, 从而算出共混物中 PHB 和 PEO 的结晶度. 表 1 中所列即为 6 个样品中两个组份各自的结晶度.

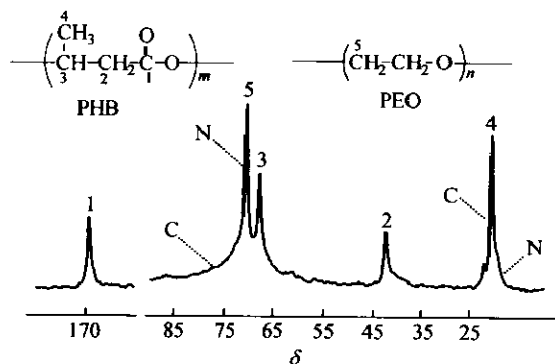


Fig. 2 ^{13}C DD/MAS spectrum of sample PEO-50, C and N denote crystalline and noncrystalline signals, respectively

Table 1 Crystallinity of PHB and PEO in PHB/PEO blends

Sample	PHB	PEO
PEO-0	0.69	
PEO-5	0.67	0
PEO-10	0.66	0
PEO-20	0.65	0.10
PEO-50	0.69	0.67
PEO-100		0.92

从表 1 的结果可以看出, 随着共混组成比的变化, PHB 的结晶度基本不变, 保持在 0.67 左右, 而 PEO 的结晶度却发生了较大的变化. 纯 PEO 样品具有很高的结晶度, 而在共混物中, PEO 的结晶度随着其相对含量的降低而迅速降低, 当 PEO 含量降到 10% 以下时, 谱图上已无法观察到 PEO 的结晶信号. 这说明当共混物中 PEO 含量较低时, PHB 的非晶区和 PEO 之间具有较好的相容性, 使得 PEO 结晶能力下降. 随着含量的增加, PEO 开始结晶, 并形成自己独立的相区, 体系整体的相容性变差. 可以认为 20% 是一个分界点, PEO 含量在 20% 以下时, 形成的是相容性较好的共混体系; PEO 含量大于 20% 时, 从整体上看体系的相容性较差. 这与李荣群等的 DSC 实验结果是一致的^[8]. 但仅从这些结果无法判断, 在 PEO 含量大

于 20% 的情况下,PEO 的非晶区与 PHB 的非晶区之间是否仍有一定的相容性.

为了进一步探讨 PEO 和 PHB 非晶区间的相容性及相互作用,我们测量了共混体系中 PHB 的 ^1H T_2 ,期望通过考察共混物中 PHB 非晶区分子运动能力的变化来进一步研究体系的相容性. ^1H T_2 可以反映较低频率范围内的分子运动状况,较长的 T_2 一般对应运动能力较强的柔性区域,较短的 T_2 则对应运动能力较弱的刚性区域.在前一篇工作中,我们通过测量 PHB 晶区和非晶区的 ^1H T_2 并结合其它方法证明了在室温至 60℃ 的范围内 PHB 的非晶区都有相当高的刚性.由于 PEO 的非晶区具有很高的柔性,如果 PEO 的非晶区与 PHB 的非晶区之间具有一定的相容性,共混之后 PHB 非晶区的分子运动能力应该有所提高,其 ^1H T_2 也应该有所增加.作为示例,图 3 中画出了测量 PEO-50 的 ^1H T_2 所得到的堆积谱.从图中可见,随着弛豫延迟时间的变大,各个峰的强度逐渐减弱.选择 PHB 的甲基峰为观测峰,对堆积谱中每一条谱线的甲基信号进行分峰拟合,可以得到甲基结晶信号和非晶信号随时间的衰减曲线,再对衰减曲线拟合就得到了晶区和非晶区的 ^1H T_2 数值(表 2).

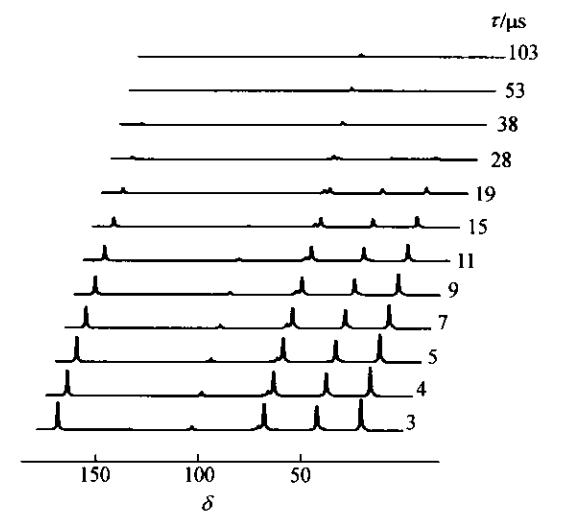


Fig. 3 Partially relaxed ^{13}C CP/MAS spectra of PEO-50 with different delay time measured by pulse sequence shown in Fig. 1a

从实验结果来看,PHB 非晶区的 ^1H T_2 随 PEO 含量的增加,的确有一定的增加,至 PEO-20 时达到最大,当 PEO 含量达到 50% 后, ^1H T_2 又转而下降.这说明合适比例的 PEO 的加入可以使

PHB 非晶区分子运动能力有所增强,从而在一定程度上降低 PHB 非晶区的刚性.但是从 ^1H T_2 数值上的变化可知,即使是在 PEO-20 时,PEO 对 PHB 非晶区刚性程度的改善仍是有限的.这说明 PEO 与 PHB 两种非晶区只能部分相容,当 PEO 含量较低时,它可以较好地与 PHB 的非晶区相容;而随着含量的进一步增加,PEO 开始结晶并形成独立的相区,两种非晶区之间的相容性反而下降.显然当 PEO 含量为 20% 时,两者间的相互作用最显著,这与 ^{13}C DD/MAS 实验的结果非常吻合.

Table 2 ^1H T_2 values of CH_3 in crystalline and noncrystalline regions of PHB in PHB/PEO blends (μs)

Sample	Crystalline region	Noncrystalline region
PEO-0	10.1	15.0
PEO-5	9.8	16.1
PEO-10	10.1	16.9
PEO-20	10.0	20.9
PEO-50	9.7	16.7

实验室和旋转坐标系下的 ^1H 自旋-晶格弛豫时间(T_1 和 $T_{1\rho}$)是用固体核磁共振方法研究共混物体系的两个重要的参数,由于在这两种弛豫过程中有 ^1H 间磁化矢量自旋扩散的影响,因此测量这两种弛豫时间可以直接提供体系相容性以及相容区域尺寸的信息.若所研究的共混物为一个两单元体系,且两个单元自身的 ^1H T_1 ($T_{1\rho}$)本来有较大差别,如果共混物中测出的两个单元的 ^1H T_1 ($T_{1\rho}$)在数值上趋于一致,说明在此弛豫过程中 ^1H 之间的自旋扩散足以平均两种弛豫速率,则该共混体系在 ^1H T_1 ($T_{1\rho}$)尺度上为均匀体系,反之则为该尺度下的相分离体系. ^1H T_1 和 $T_{1\rho}$ 数量级不同,反映的相容性尺度也不同.一般 ^1H T_1 对应的区域半径为几十纳米;而 ^1H $T_{1\rho}$ 对应的区域半径则为几个纳米.He 等测量了 PEO 含量 50% 的 PHB/PEO 共混物样品的 ^1H T_1 ,发现这个样品中的 PHB 和 PEO 分别保持了纯 PHB 和纯 PEO 原有的 ^1H T_1 ,因而认为此样品的相分离的尺寸大于 32 nm^[14].我们认为,该论文中所采用的方法只能反映 PHB 和 PEO 整体的相容情况,而无法将 PHB 和 PEO 的晶区、非晶区分开考察,因此他们的结果实际上无法反映两种非晶区之间是否存在一定的相容,而这个问题恰恰是本文所关注的重点.我们利用图 2(b)所示的脉冲序列分别测量了 6 个样品的 ^1H $T_{1\rho}$.用与 ^1H T_2 同样的处理方法,对谱图进行分峰拟合,获得了 PHB 晶区和非晶区的 ^1H

$T_{1\rho}$ 以及 PEO 非晶区的 ^1H $T_{1\rho}$, 结果一并列于表 3 中. 由于此实验条件下, 共混物样品中的 PEO 结晶区和 PEO-5, PEO-10 中的 PEO 非晶区交叉极化信号太弱, 因此所对应的弛豫时间无法测量.

Table 3 ^1H $T_{1\rho}$ values of PHB and PEO in PHB/PEO blends (ms)

Sample	PHB		PEO
	Crystalline	Noncrystalline	Noncrystalline
	region	region	region
PEO-0	50.1	21.5	
PEO-5	41.3	21.1	
PEO-10	39.8	18.8	
PEO-20	39.0	17.9	13.0
PEO-50	34.3	16.2	9.8
PEO-100			8.4

PHB 晶区的 ^1H $T_{1\rho}$ 随 PEO 含量的增加, 有明显的减小. 这说明 PEO 的加入对 PHB 的晶区产生了影响, 使结晶变得不完善或结晶尺寸变小, 晶区中几十 kHz 频率范围内的分子运动变得剧烈. 这与 DSC 实验所反映的 PHB 在共混体系中随 PEO 含量的增加而熔点下降的现象是一致的^[8]. 纯 PHB 和纯 PEO 非晶区的 ^1H $T_{1\rho}$ 分别为 21.5 ms 和 8.4 ms, 随着共混组成比的变化, PHB 和 PEO 非晶区的 ^1H $T_{1\rho}$ 都发生了变化. PHB 的 ^1H $T_{1\rho}$ 随 PEO

含量增加而逐渐减小, PEO 的 ^1H $T_{1\rho}$ 随 PEO 含量减小而逐渐增加. 即 PHB 的 ^1H $T_{1\rho}$ 和 PEO 的 ^1H $T_{1\rho}$ 随组成比变化呈靠近的趋势, 但同时任何组成比下两者都没有达到完全一致. 这些结果说明 PHB 和 PEO 的非晶区在几个纳米尺度上考察仍具有一定的相容性, 但同时也可肯定两种非晶区不是完全相容的, 否则两种非晶区的 ^1H $T_{1\rho}$ 在数值上应该基本一致.

综合以上实验结果, 对 PHB/PEO 共混体系的相结构和相容性可以做出以下结论: 以 PHB 为主体的共混物中, PHB 保持了较高的结晶度, 但随 PEO 含量增加, 结晶完善程度降低; PEO 的结晶度则与组成比有关, 当 PEO 含量较低时 (低于 20%), PEO 几乎不结晶, 与 PHB 的一部分非晶区形成相容的区域, 使这个区域中的 PHB 的分子运动能力有所增加; 当 PEO 含量较高时 (高于 20%), PEO 形成自己独立的结晶区, 但两种非晶区之间仍有一定的相容性; 整个体系是部分相容的共混体系, 相容程度与组成比相关. 如果要利用 PEO 对 PHB 进行改性以降低其脆性的话, PEO 在共混物中的重量百分含量应该在 20% 以下.

REFERENCES

1 Hocking P J, Marchessault R H. Biopolyesters. In: Griffin G J L, ed. Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers. London: Chapman & Hall, 1994. 48 ~ 96 and references there in

2 Holmes P A. Phys Technol, 1985, 16: 32 ~ 36

3 Azuma Y, Yoshie N, Sakurai M, Inoue Y, Chôjô R. Polymer, 1992, 33: 4763 ~ 4767

4 Barham P J, Keller A. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1986, 24: 69 ~ 77

5 Koning G J M, Scheeren A H C, Lemstra P J, Peeters M, Reynaers H. Polymer, 1994, 35: 4598 ~ 4605

6 Chen Y, Yang G, Chen Q. Polymer, 2002, 43(7): 2095 ~ 2099

7 Tu Jiahao(涂加浩). Poly(ethylene oxide)(聚氧化乙烯). In: Yan Ruixuan(严瑞琯), ed. Water Soluble Polymer(水溶性高分子). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998. 254 ~ 255

8 Li Rongqun(李荣群), An Yuxian(安玉贤), Zhuang Yugang(庄宇钢), Dong Lisong(董丽松), Teng Fengen(滕凤恩), Feng Zhiliu(冯之榴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (4): 498 ~ 501

9 Li Rongqun(李荣群), An Yuxian(安玉贤), Zhuang Yugang(庄宇钢), Dong Lisong(董丽松), Teng Fengen(滕凤恩), Feng Zhiliu(冯之榴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (2): 143 ~ 146

10 Avella M, Martuscelli E. Polymer, 1988, 29: 1731 ~ 1737

11 Avella M, Martuscelli E, Greco P. Polymer, 1991, 32(9): 1647 ~ 1653

12 Avella M, Martuscelli E, Raimo M. Polymer, 1993, 34(15): 3234 ~ 3240

13 Choi H J, Park S H, Yoon J S, Lee H S, Choi S J. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(20): 1636 ~ 1642

14 He Y, Asakawa N, Inoue Y. Polymer International, 2000, 49: 609 ~ 617

15 Asano A, Takegoshi K. Polymer Blends and Miscibility. In: Ando I, Askura T, eds. Solid State NMR of Polymers. London: Elsevier, 1998. 352 ~ 386

16 Dechter J J J. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1985, 23: 261 ~ 266

17 Kamiya N, Sakurai M, Inoue Y, Chôjô R, Doi Y. Macromolecules, 1991, 24: 2178 ~ 2182

18 VanderHart D L, Earl W L, Garroway A N. J Magn Reson, 1981, 44: 361 ~ 401

**SOLID-STATE ^{13}C -NMR STUDIES ON POLY-
(3-HYDROXYBUTYRATE)/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS:
THE MISCIBILITY OF THE NONCRYSTALLINE REGIONS**

CHEN Yan, CHEN Qun

(Analytical Center and the Key Laboratory of Education Ministry for Optics and Magnetic

Resonance Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract A series of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)/poly(ethylene oxide) (PEO) blends with different compositions were studied by solid-state high-resolution ^{13}C -NMR spectroscopy. The crystallinity, ^1H spin-spin relaxation time (T_2) and ^1H spin-lattice relaxation time in the rotating frame ($T_{1\rho}$) of PHB and PEO in the blends were measured. It was found that the crystallinity of PHB may keep almost constant over the whole composition range, while that of PEO decreased dramatically with decreasing PEO content. ^1H T_2 of the noncrystalline region of PHB increases with the increase of PEO content, indicating that the mobility of the noncrystalline region of PHB has been enhanced. ^1H $T_{1\rho}$ s of the noncrystalline PHB and PEO become close to each other as composition of the blend changes. PHB and PEO are found to be partially miscible in the noncrystalline region of the blends. The miscibility depends on the composition. The highest miscibility of noncrystalline regions of PHB and PEO is achieved when the weight content of PEO is about 20%.

Key words Poly(3-hydroxybutyrate), Poly(ethylene oxide), Miscibility, Solid-state high-resolution ^{13}C -NMR