

文章编号: 0253-9721(2008)05-0001-05

# 天然纤维素的核磁共振碳谱表征

何建新<sup>1,2</sup>, 王善元<sup>2</sup>

(1. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620)

**摘要** 利用核磁共振碳谱(NMR)和 X 衍射研究几种常见的天然纤维素纤维(苧麻、亚麻、棉纤维)以及 2 种浆粕(竹浆和硬木浆)的结晶结构, 并探究 2 种方法之间的差异。详细解析这些纤维素纤维的核磁共振碳谱, 一些结构特征参数如结晶度、侧向微纤尺寸以及晶型的组成被确定。利用核磁共振计算的几种纤维素的结晶度和晶粒尺寸比利用 X 衍射计算的要小, 只有对于高结晶的纤维素样品如苧麻和亚麻偏差才比较小, 认为主要原因在于 NMR 结晶区信号峰的强度只反映结晶相内部的 C 原子数目, 而没有反映晶区表面 C 原子的数目。

**关键词** 纤维素; 核磁共振碳谱; 结晶结构; X 衍射

中图分类号: TS 182 文献标识码: A

## Characterization of native cellulose using solid-state <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR spectroscopy

HE Jianxin<sup>1,2</sup>, WANG Shanyuan<sup>2</sup>

(1. College of Textile, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450007, China;

2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** Several common native cellulose, ramie, flax, cotton, as well as bamboo pulp and hardwood pulp were investigated using <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR spectroscopy and X-ray diffraction, and the differences between two methods were discussed. NMR spectra of these fibers were analyzed in detail and some structure parameters such as crystallinity, lateral microfibril size, and allomorphs content were determined. Crystallinity and crystalline size calculated by NMR method are less than these obtained by X-ray diffraction. The reason is that the intensity of crystalline signal depends on the number of carbon atoms presented within crystallite in <sup>13</sup>C NMR spectra.

**Key words** cellulose; <sup>13</sup>C NMR; crystalline structure; X-ray diffraction

纤维素是由 D-葡萄糖吡喃糖基以 1,4-β-苷键连接而成的线性均聚物, 是高等植物细胞壁最常见的成分。尽管同为纤维素纤维, 来自不同植物的天然纤维的物理性能有很大的差异, 这种差异主要源于其不同的结晶结构。天然纤维素主要由 2 种不同的晶型 I<sub>α</sub> 和 I<sub>β</sub> 构成。纤维素 I<sub>α</sub> 和 I<sub>β</sub> 分别指的是 1 个链的三斜单元晶胞和 2 个链的单斜单元晶胞<sup>[1]</sup>。不同的晶型其氢键模式不同, 当然其力学性能也不同。研究发现, 晶型的组成取决于植物的种类。表征纤维素结晶结构的方法有 X 衍射、红外光谱法等, 其中 X 衍射给出最为直接的结果(结晶度和晶粒尺

寸), 但还不能精确地反映结晶结构, 需要引入补充的方法如核磁共振法来进一步阐明植物纤维的结晶结构。

核磁共振(NMR)技术已经被广泛地用于研究木质材料的 3 种主要成分——纤维素、木质素和半纤维素的鉴别, 不过通过 NMR 技术表征天然纤维素结晶结构的实例很少。本文通过核磁共振详细地表征天然纤维素的结晶结构, 如结晶度、微纤尺寸、晶形含量, 阐明了几种天然纤维素纤维之间的结构差异, 探究核磁共振和 X 衍射 2 种方法在表征纤维素结构上的差异。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

精干苧麻和打成亚麻来自江苏宜兴,棉纤维来自新疆;硫酸盐竹浆和硬木浆由上海浆粕总厂提供。

### 1.2 X 衍射测试

纤维样品的 X 射线衍射分析在 D/max-2550PC 18 kW 转靶 X 射线衍射仪上测定。样品安放在玻璃样品架上,在稳定条件下分析。测试条件: Ni 滤波, Cu 靶  $K_{\alpha}$  射线,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度  $2(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围从  $5^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。用以下 3 种方法计算结晶度。

第 1 种方法是假设材料具有 1 个两相结构(无定形-结晶),衍射强度最小值之间有 1 条线可以分离出 1 个主观的结晶相和无定形相<sup>[2]</sup>。结晶度计算公式:

$$X_c = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $A_{cr}$  和  $A_{am}$  分别为结晶和无定形相的积分面积。

第 2 种是分峰法,衍射曲线利用 Lorentzian 函数进行分峰,除了 4 个结晶峰 101,  $10\bar{1}$ , 002, 040, 无定形峰的最大值对应于  $10\bar{1}$  和 002 晶面之间的波谷。结晶度可利用式(2)<sup>[2]</sup>计算:

$$X_d = \left[ 1 - \frac{S_a}{S_a + S_{cr}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $S_a$  是无定形峰的面积;  $S_{cr}$  是 4 个结晶峰的面积之和。

第 3 种方法是利用 Segal 等人提出的的经验结晶指数  $CrI$ ,其可用于表示天然纤维素的结晶程度<sup>[3]</sup>。

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{amorph}}{I_{002}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $I_{002}$  表示主结晶峰 002 的最大衍射强度,  $I_{amorph}$  表示  $2\theta$  角为  $18^{\circ}$  时的衍射强度。

结晶微纤的侧向(晶粒)尺寸根据 Scherrer 方程来计算。

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中:  $L$  是晶粒尺寸;  $k$  是 Scherrer 常数;  $\lambda$  是 X 射线波长;  $\beta$  是衍射峰半高宽。

### 1.3 $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR 测试

$^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR 谱利用布鲁克 AV400 核磁共振波谱仪记录,操作频率 75.5 MHz。样品用去离子

水润湿到含水 50%,放入 4 mm 的  $\text{ZrO}_2$  回转管中,转速是 5 kHz,补偿时间 20 ms,接触时间 1 ms,2 个脉冲之间延迟 3 ms。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核磁共振波峰分配

纤维素固态核磁共振碳谱波峰的分配许多文献已有讨论,均是基于纤维素低聚糖和低聚合度的纤维素溶液光谱的比较<sup>[4-6]</sup>,几种纤维素纤维的核磁共振碳谱如图 1 所示,图 2 为纤维素的结构式。在光谱的上场,化学位移为 60~70 的区域分配给主羟基上的 C6,接下来 70~81 之间的共振束归属于不与糖苷键连接的环碳 C2, C3, C5, 81~93 之间的区域归属于 C4,而 102~108 之间的区域归属于 C1。由于 C2, C3, C5 的共振峰重叠,它们不能用于纤维素结晶结构的研究。棉纤维信号峰的分配显示在表 1 中。

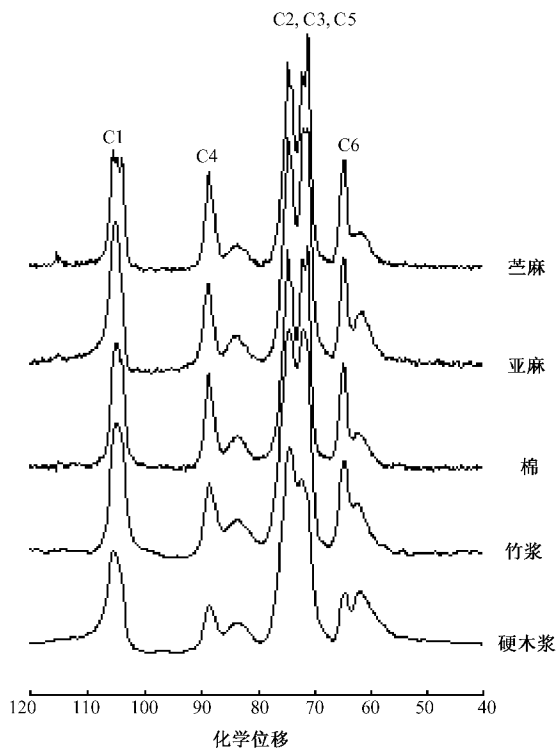


图 1 天然纤维素的  $^{13}\text{C}$  CP/MAS 核磁共振碳谱

Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR spectra of native cellulose fibers

由图 1 可知,这几种纤维素的核磁共振碳谱的分辨率有较大的差异,特别是 C1 和 C2, C3, C5, 高分辨率意味着更完善的结晶结构。苧麻纤维的分辨率最高,其次为棉和亚麻。亚麻纤维的分辨率比棉纤维低,可能与原料为打成麻有关,其含有较高的无定

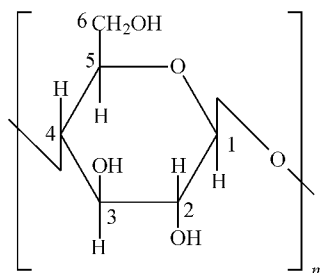


图 2 纤维素的结构示意图

Fig.2 Structural representation of cellulose

表 1 棉纤维核磁共振碳谱中纤维素晶型的波峰分配

Tab.1 Peak assignment of cellulose allomorphs in <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR spectra of cotton

晶型	化学位移		
	C1	C4	C6
无定形	—	86.3 ~ 80.1	63.5 ~ 59.5
纤维素 I <sub>β</sub>	105.6, 104.1	89.4, 88.1	65.4, 64.9
纤维素 I <sub>α</sub>	105.1	90.1, 89.4	—
次晶	104.8	88.8	—

形胶质。而浆粕纤维的分辨率最低,其中竹浆的分辨率又要高于木浆粕,这表明蒸煮破坏了纤维素的结晶结构,这也被 X 衍射曲线所证明,这 2 种浆粕纤维的 X 衍射曲线显示的仍是典型半结晶的纤维素 I 的衍射曲线,不过分辨率要低于其他 3 种植物纤维,因为 101 和 10 $\bar{1}$ 晶面重叠(见图 3)。

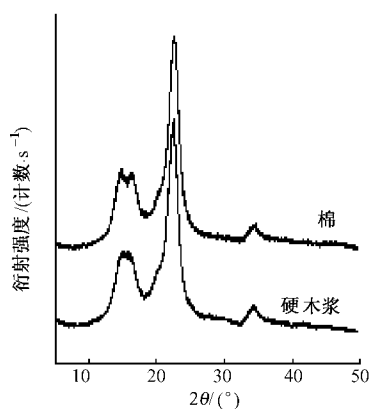


图 3 棉纤维和木浆纤维的 X 衍射曲线

Fig.3 X-ray diffraction curve of cotton and hardwood pulp

### 2.2 纤维素的晶型含量

纤维素 C1 共振区域化学位移在 105 处左右,各种纤维素样品分辨率增强后的图谱如图 4 所示。纤维素 I<sub>α</sub> 在 105.2 处显示 1 个单一的共振峰,而纤维素 I<sub>β</sub> 显示的是 1 个双峰(外侧的 2 个信号峰,105.6 和 104.1 处),104.8 处的单一信号峰归属于次晶,这是 Larsson 提出的概念<sup>[6-7]</sup>,表示有序性不及但运动性大于纤维素 I<sub>α</sub> 和 I<sub>β</sub> 的结晶结构。利用 4 个 Lorentzian 线形,表示不同晶型,对 C1 信号峰拟合,结果见图 4 和表 2。

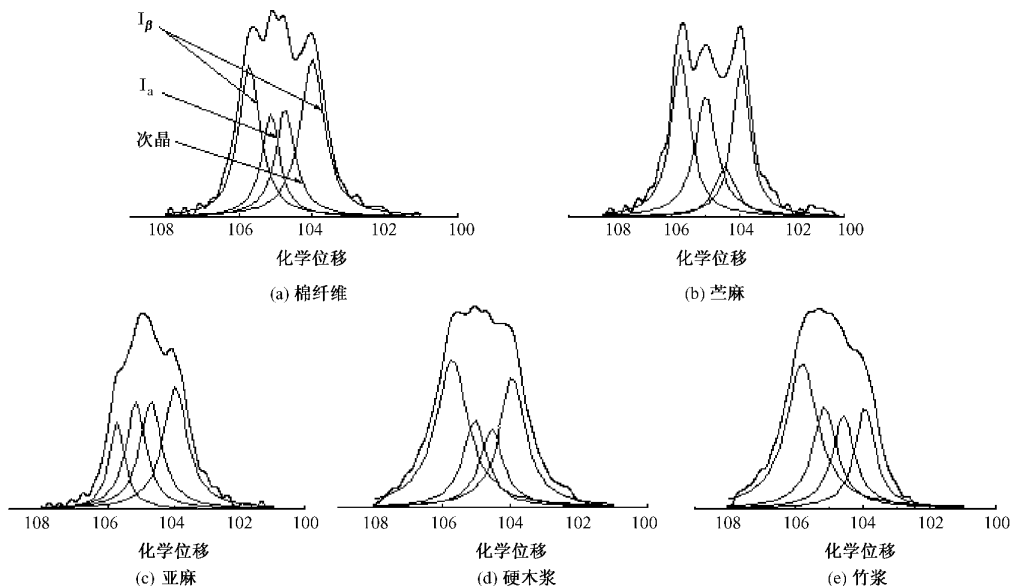


图 4 增强核磁共振碳谱 C1 信号峰的拟合结果

Fig.4 Results from the spectral fitting of the C1 regions in <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR spectrum.

(a) Cotton; (b) Ramie; (c) Flax; (d) Hard wood pulp; (e) Bamboo pulp

很显然,这些天然纤维素纤维均是以 I<sub>β</sub> 晶型占主体,不过在 2 种晶型的相对含量上仍有差异。棉纤维、竹浆和硬木浆具有相近的 I<sub>α</sub>/I<sub>β</sub> 值,明显低于

2 种韧皮类纤维苧麻和亚麻,它们也有相近的 I<sub>α</sub>/I<sub>β</sub> 比。不过导致 2 种韧皮纤维 I<sub>α</sub>/I<sub>β</sub> 值较高的原因并不一致。苧麻主要是由于 I<sub>α</sub> 含量较高,如图 4(b)

表 2 由<sup>13</sup>C 核磁共振图谱计算的  
纤维素样品的结晶度和晶型含量

Tab.2 Crystallinity, contents of crystalline allomorphs  
and microfibril sizes obtained from <sup>13</sup>C NMR spectra

纤维种类	结晶度/ %	晶粒尺寸/ nm	晶型含量/%			I <sub>α</sub> /I <sub>β</sub>
			I <sub>α</sub>	I <sub>β</sub>	次晶	
苧麻	71.30	6.60	28.46	60.66	10.88	0.47
亚麻	64.52	5.20	24.38	48.47	27.15	0.51
棉	62.11	4.80	17.03	63.08	19.89	0.26
竹浆	53.80	4.35	22.13	59.35	18.52	0.25
硬木浆	49.70	3.93	17.17	67.52	15.31	0.23

所示,苧麻纤维在 105.2 处有 1 个显著共振峰,而亚麻纤维主要是由于较低的 I<sub>β</sub> 晶型含量,如图 4(c)所示,亚麻纤维 105.6 和 104.0 处的 2 个共振峰不明显。此外在这些纤维素中,苧麻和亚麻具有最低的和最高的次晶含量。

### 2.3 结晶度和微纤尺寸

如图 5 所示,棉纤维的 C4 信号峰显示低场有 1 个不明显的肩部和高场峰相结合,这证实了 I<sub>α</sub> 晶型的存在。C4 和 C6 有 2 种共振区域,1 个尖锐的共振峰上场重叠 1 个较宽的侧翼,前者归属结晶区内的有序区,侧峰归属于无序区,其包括 2 种纤维素链,一种是结晶微纤表面的纤维素链,因为它存在边界上,它所采纳构象的相关限制比较少,结晶表面可以看成是受限制的二维有序区域。另一种是无定形区纤维素,其分子链比在晶格内以及结晶表面的纤维素采纳更广范围的构象<sup>[6]</sup>。这 2 种环境的纤维素链对上场侧峰强度的相对贡献仍有争议。Wickholm, Larsson 等人把侧峰主要归属于结晶表面纤维素链的贡献<sup>[7-8]</sup>。以化学位移 89 处为中心的信号峰和 84 处为中心的信号峰,分别代表结晶和无定形相,利用 Lorentzian 线形对其进行拟合,根据无定形峰的面积和结晶区波峰面积之和,可计算出样品的结晶度,结果如表 2 所示。

用核磁共振方法计算的结晶度顺序与 3 种 X 衍射方法得到的结晶度的顺序一致。用 NMR 方法计算的结果与式(2)计算的结果更为接近,但比用式(1)、(3)计算结果小得多。这主要是因为相比 X 衍射,<sup>13</sup>C NMR 对小范围的有序更为敏感。在<sup>13</sup>C NMR 中,结晶区信号峰的强度取决于每个相内部的 C 原子数目,也就是说,只有晶区内的材料才能看作结晶区<sup>[4]</sup>,因而结晶度的大小取决于晶粒尺寸以及结晶的完整性。利用 X 衍射计算的 2 种浆粕纤维的结晶度与棉纤维的结晶度只有很小的差距,而利用 NMR

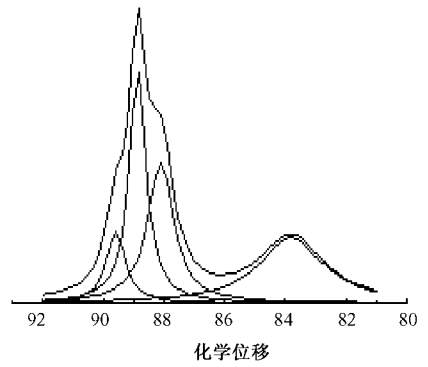


图 5 棉纤维的增强核磁共振碳谱  
信号峰 C4 区的拟合结果

Fig.5 Results from the spectral fitting of the C4  
regions in <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR spectrum of cotton

方法计算的结果显示,这种差距要大得多。这可能是由于蒸煮过程使结晶完整性受到破坏,晶粒的面积增加。

微纤的侧向尺寸(晶粒尺寸)能直接根据<sup>13</sup>C NMR确定的结晶度来计算。假设纤维为微纤的聚集体,微纤截面为正方形并且只含有纤维素,其每个边有  $n$  个链,那么晶粒内部链的数目等于  $(n - 2)^2$ ,晶核内纤维素链与总纤维素链的比就等同于 NMR 的结晶度  $X_n$ <sup>[5]</sup>,计算公式为

$$X_n = \left( \frac{n - 2}{n} \right)^2; L = 0.57n$$

式中: $L$  为微纤侧向的平均尺寸,0.57 对应的是纤维素分子链之间的平均间距。计算结果见表 3。

表 3 根据 X 衍射曲线计算的结晶度和晶粒尺寸  
Tab.3 Crystallinity and crystalline sizes calculated  
from X-ray diffraction

纤维种类	X <sub>d</sub> /%	CrI/%	X <sub>c</sub> /%	L <sub>002</sub> /nm
苧麻	68.98	88.86	71.95	6.80
亚麻	64.15	80.82	67.00	5.40
棉	59.58	79.90	63.15	6.30
竹浆	58.27	78.61	65.72	6.07
硬木浆	54.92	75.79	64.41	5.98

对于 2 种韧皮纤维,用 NMR 方法计算的晶粒尺寸与 X 衍射的计算结果非常接近,但仔细观察可以发现,NMR 的计算结果要小于 X 衍射的计算结果,特别是棉纤维以及 2 种浆粕纤维。从 2 种方法的结果观察到此差异与本文的假设有关。显然侧向微纤尺寸取决于结晶度,结晶度越大,计算的侧向尺寸就越大。在假设中,纤维被看成微纤的堆砌,只有微纤的表面才视作无定形区,事实上,这种情况只对一些高结晶样品比较符合,如 2 种麻纤维,但对棉纤维和

2 种浆粕, 结晶度相对较低, 结晶区和无定形区往往是沿着微纤交替排列的。结合这 2 种表征方法, 能够更全面地了解各种纤维素之间结构的差异。

### 3 结 语

本文提供了一种利用核磁共振碳谱分析纤维素结晶结构的方法。研究表明韧皮纤维如苧麻和亚麻的  $I_{\alpha}$  晶型与  $I_{\beta}$  晶型含量比值要比棉纤维、竹浆和硬木浆的高, 不过这 2 种晶型的组成不同, 苧麻主要是由于  $I_{\alpha}$  晶型的含量高和次晶含量低, 而亚麻是由于  $I_{\beta}$  晶型的含量低而次晶含量最高。纤维素的侧向微纤尺寸计算结果表明只有对高结晶的纤维素如苧麻和亚麻偏差才比较小, 主要原因是在其他纤维中, 结晶区和无定形区往往是沿着微纤交替排列。核磁共振碳谱信号峰反映的结晶区与 X 衍射反映的存在差异, 因只有晶区内的材料才能看作结晶, 因而结合 2 种方法才能反映纤维素材料结晶的完整性。FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] Hinterstoisser B, Salmen L. Two-dimensional step-scan FTIR: A tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of cellulose I [J]. *Cellulose*, 1999( 6): 251 - 263.
- [ 2 ] Focher B, Palma M T. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry [J]. *Industrial Crops and Products*, 2001, 13: 193 - 208.
- [ 3 ] Segal L, Creely L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer [J]. *Textiles Research Journal*, 1959, 29: 786 - 794.
- [ 4 ] Maunu S, Liitia T, Kauliomaki S, et al.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps [J]. *Cellulose*, 2000(7): 147 - 159.
- [ 5 ] Rondeau-Mouroa C, Bouchet B. Structural features and potential texturing properties of lemon and maize cellulose microfibrils [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53: 241 - 252.
- [ 6 ] Larsson P T, Hult E L. CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I [J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1999, 15: 31 - 40.
- [ 7 ] Larsson P T, Westermarck U. Determination of the cellulose  $I_{\alpha}$  allomorph content in a tunicate cellulose by CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy [J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 278: 339 - 343.
- [ 8 ] Wickholm K, Larsson P T, Iversen T. Assignment of non-crystalline forms in cellulose I by CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy [J]. *Carbohydrate Research*, 1998, 312: 123 - 129.