

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.002

植物虎杖及其提取物改性 PBS 的性能对比研究^{*}

宋洁,张敏,许小玲,滕超男

(陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021)

摘要:将天然植物虎杖粉碎,分别与可生物降解材料 PBS 直接共混和提取后共混,制备了 PBS/虎杖复合材料。研究了 PBS/虎杖粉末及 PBS/虎杖提取物复合材料的结晶性能、亲疏水性、热稳定性、力学性能及抗菌性能。结果表明,虎杖粉末和提取物的添加均对 PBS 的晶型没有影响,且能起到成核剂的作用,两者成分中均以亲水性成分为主。PBS/虎杖粉末复合材料的热性能、力学性能均优于 PBS/虎杖提取物复合材料。两种天然虎杖添加物赋予了复合材料抗菌功能性, PBS/虎杖提取物复合材料抗菌效果相对较好。各种比例复合材料可根据其综合性能应用于不同场合。

关键词:聚丁二酸丁二酯;植物虎杖;复合材料;性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0007-04

Performance Comparison Study on PBS Modified by Polygonum Cuspidatum Sieb.et Zucc and Its Extracts

Song Jie, Zhang Min, Xu Xiaoling, Teng Chaonan

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education,
Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract : The natural plant polygonum cuspidatum sieb.et zucc was crushed and compound with biodegradable materials poly (butylene succinate)(PBS) directly or after extracted. so PBS / polygonum cuspidatum sieb.et zucc composites were prepared. The crystallinity, hydrophilicity, thermal stability, mechanical properties and antibacterial properties of PBS / polygonum cuspidatum sieb.et zucc powder composites and PBS / polygonum cuspidatum sieb.et zucc extracts composites were studied. The results show that polygonum cuspidatum sieb.et zucc powder and extracts all have no impact on the crystalline of PBS and could play the role as a nucleating agent. The components of the powder and extracts are both hydrophilic based. The thermal stability and mechanical properties of PBS / polygonum cuspidatum sieb.et zucc powder composites are better than polygonum cuspidatum sieb.et zucc extracts composites. Two natural polygonum cuspidatum sieb.et zucc additives are all given the antibacterial functionality to the composites. The antibacterial ability of PBS / polygonum cuspidatum sieb.et zucc extracts composites is relatively good. The two kinds of composites in various ratios could be used in different situations according to their overall performance.

Keywords : poly (butylene succinate) ; polygonum cuspidatum sieb.et zucc ; composite ; performance

聚丁二酸丁二酯 (PBS) 易被自然界的多种微生物或动植物体内的酶分解、代谢,最终分解为二氧化碳和水,是典型的可完全生物降解聚合物材料^[1-3]。与其他可生物降解材料相比, PBS 价格相对较低,力学性能优异,耐热性能好,热变形温度和制品使用温度高,成为国内外研发的重点^[4-5]。

目前,合成色素安全问题不断出现,回归天然,崇尚绿色已成为发展的主流,其也将逐渐被天然色素所替代,特别是在食品包装,儿童玩具等制备中更是如此^[6-7]。而天然色素大多来自植物、动物、矿石等,其中又以植物为主。植物色素不仅可以用来染色,许多植物还源于我国中草药,具有特殊的抗菌、保健功能^[8-9]。现代研究表明,这些中草药天然提取

物在染色过程中,其药效活性成分、芳香成分和天然提取物一起被染色材料吸收,使得染色后的材料具有特殊的药物保健功能。

虎杖别名活血龙、大活血、花斑竹、酸筒杆、酸桶笋、酸汤梗、川筋龙、斑庄、斑杖根、大叶蛇总管等,为蓼科植物,具有较广的抗菌谱,且含有蒽醌类色素成分^[10-11]。笔者将天然植物虎杖粉末及其提取物分别与 PBS 复合,比较各种提取物及粉末对 PBS

^{*} “863” 计划项目子课题项目 (2011AA100503), 陕西省教育厅专项科研计划项目 (15 JK1090), 陕西科技大学科研启动基金项目 (BJ14-01)

联系人: 宋洁, 讲师, 博士, 主要从事环境友好高分子材料的研究

收稿日期: 2016-01-28

结晶性能、亲疏水性、热稳定性、力学性能的影响,同时对复合材料的抗菌性能进行测试,为后续的应用研究提供理论支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS:日本昭和和高分子株式会社, $M_n=1 \times 10^5$;

天然虎杖(根部):市售;

无水乙醇:分析纯,天津市红岩化学试剂厂;

金黄色葡萄球菌、大肠杆菌:陕西科技大学生命科学与工程学院。

1.2 主要设备及仪器

开放式炼塑机:SK-160型,上海齐才液压机械有限公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:AD/Max-3c型,日本理学株式会社;

接触角测定仪:FM40MR2 Easydrop型,德国KRUSS公司;

热重(TG)分析仪:Q600型,美国TA公司;

万能试验机:XWW-20型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 虎杖粉末及其提取物的制备。

将虎杖根部洗净,干燥后粉碎。将粉碎后的虎杖过200目(75 μm)筛,作为虎杖粉末备用。

采用超声波辅助提取法对虎杖粉末进行提取。以95%乙醇为溶剂,料液质量比为1:15,超声温度40℃,超声时间30 min,旋转蒸发温度为40℃。提取完毕后,滤液浓缩,冷冻干燥,得到红褐色粉末状植物源提取物。

(2) 复合材料的制备。

采用开放式炼塑机,辊子温度110℃。开启滚筒,将PBS颗粒逐渐放入两辊之间,完全熔融后将虎杖粉末和其提取物分别按照质量比1%,5%,9%的比例加入PBS中,待粉末或提取物与PBS均匀混合后,将辊子距离调整至一定厚度,混炼,自然冷却后取下备用。

1.4 性能测试

结晶性能测试:40 kV,40 mA,Cu靶,扫描速度6°/min。

亲疏水性:以蒸馏水在复合材料表面的接触角(θ)表示复合材料的亲疏水性能,三次测量取平均值。

热性能测试: N_2 气氛,流速100 mL/min,升温

速度20℃/min,三氧化二铝坩埚,采用TG分析仪测试热性能;

力学性能:按照GB/T 1040-2006,采用万能试验机测试待测样品拉伸性能;

抗菌性能:按照QB/T 2591-2003对复合材料的抗菌性能进行测试。供试菌种:金黄色葡萄球菌、大肠杆菌。

抗菌率的计算方法如下:

$$R=(A-B)/A \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为抗菌率; A 为空白对照试样平均回收菌数; B 为抗菌塑料试样平均回收菌数。

2 结果与讨论

2.1 PBS/虎杖复合材料的结晶性能

图1、图2分别为PBS及不同含量虎杖粉末及其提取物改性PBS复合材料的WAXD分析。

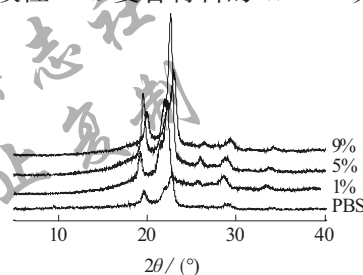


图1 PBS及PBS/虎杖粉末的WAXD图

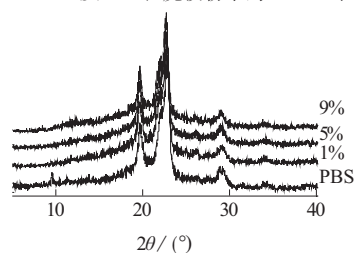
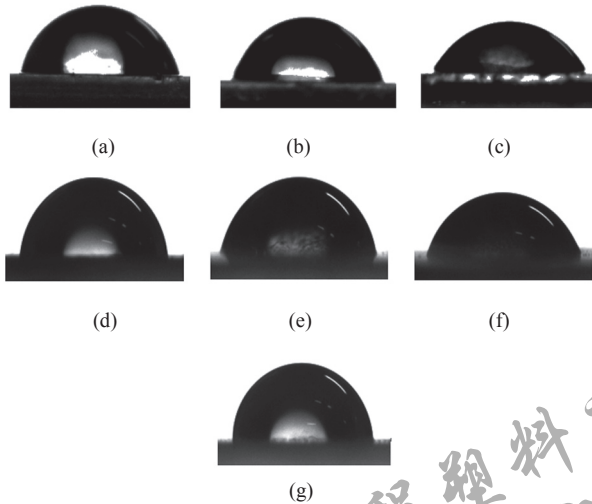


图2 PBS及PBS/虎杖提取物的WAXD图

从图1、图2可以看出,纯PBS在(020),(021)和(110)的晶面显示出较强的特征衍射峰,(111)晶面显示一个较弱的衍射峰。随着虎杖粉末及其提取物含量的增加,各种比例复合材料衍射角 2θ 变化均小于1°,说明虎杖粉末和提取物的添加对PBS的晶型几乎没有影响。从图中还可以看出,随着虎杖粉末和提取物添加比例的不同,复合材料在相同晶面的衍射角 2θ 均向小角度方向产生了移动,说明虎杖粉末和提取物的添加使得复合材料的晶面间距增大,晶粒尺寸相对减小,且粉末的添加使得衍射角 2θ 的变化大于提取物的影响。在虎杖粉末含量为1%时PBS复合材料的晶粒尺寸相对最小,说明在该比例下粉末起到的成核作用最强,阻碍了分子链的移动和伸展。

2.2 PBS/虎杖复合材料的亲疏水性

PBS/虎杖复合材料的亲疏水性如图3所示。从图3可以看出:PBS是疏水的,当分别加入虎杖粉末和虎杖提取物时,随着粉末和提取物含量的增大,各添加比例复合材料的接触角较纯PBS呈现减小的现象。说明虎杖粉末和提取物成分中均以亲水性成分为主,其中:虎杖粉末中以植物纤维为主,提取物中以蒽醌类物质及芪三酚为主^[12-13]。



虎杖粉末质量分数: a—1%; b—5%; c—9%
虎杖提取物质量分数: d—1%; e—5%; f—9%; g—PBS

图3 PBS及PBS/虎杖复合材料亲疏水性照片

2.3 PBS/虎杖复合材料的热稳定性

图4、图5分别为PBS及PBS/虎杖粉末或提取物复合材料的TG及DTG分析曲线。

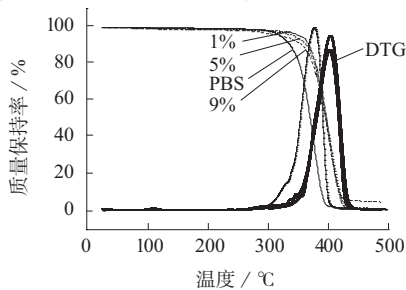


图4 PBS/虎杖粉末复合材料的TG及DTG图

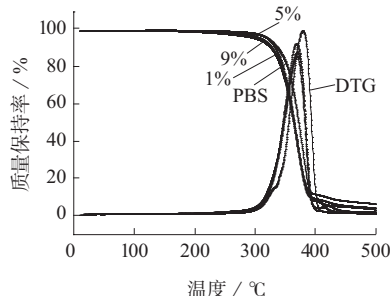


图5 PBS/虎杖提取物复合材料的TG及DTG图

表1为PBS及PBS/虎杖复合材料在失重5%、失重50%和最大失重速率所对应的热失重温度,分别标记为 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{\max}$ 。

表1 PBS/虎杖复合材料的热性能

复合材料	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
PBS	325	373	380
PBS/1% 虎杖粉末	358	400	406
PBS/5% 虎杖粉末	347	400	405
PBS/9% 虎杖粉末	328	399	404
PBS/1% 虎杖提取物	325	367	369
PBS/5% 虎杖提取物	315	365	371
PBS/9% 虎杖提取物	308	365	371

从图4及表1可以看出:与纯PBS膜相比,天然虎杖粉末的添加使得复合材料的热性能均有所提高,在添加比例比较小时热性能提高更多,这是由于小比例添加时,粉末能更好地分散在PBS基体中,使其含有的纤维素等成分能够更好地与PBS相容,热稳定性得以提升。但在粉末含量较高时其本身热性能的缺陷会对复合材料的热性能带来负面影响。

从图5及表1可以看出:随着虎杖提取物含量的增加,PBS复合材料的热稳定性有所降低,但下降幅度不大,说明提取中的蒽醌类等亲水性成分中的—OH可能与PBS中的酯基形成了氢键作用,使得热性能得以保持。但当虎杖提取物含量持续上升时,PBS复合材料的热稳定性受提取物本身的影响大于其分子间作用力,热性能产生下降。

由两种复合材料对比可知,PBS/虎杖粉末复合材料的热性能优于PBS/虎杖提取物复合材料的热性能。且各种比例复合材料在失重5%时,其分解温度均在300℃以上,能够满足成型加工的需求。

2.4 PBS/虎杖复合材料的力学性能

表2为PBS/虎杖复合材料的力学性能。

表2 PBS/虎杖复合材料的力学性能

复合材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PBS	32.9	21.6
PBS/1% 虎杖粉末	43.3	24.2
PBS/5% 虎杖粉末	36.7	21.5
PBS/9% 虎杖粉末	28.6	17.9
PBS/1% 虎杖提取物	34.1	11.3
PBS/5% 虎杖提取物	29.1	12.2
PBS/9% 虎杖提取物	26.6	10.5

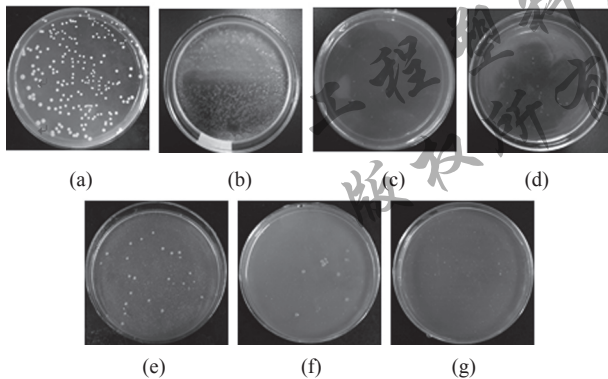
从表2可以看出,PBS/虎杖粉末复合材料的拉伸强度和断裂伸长率在虎杖粉末添加比例为1%时均较纯PBS有所升高,这是由于PBS为双螺旋结构,虎杖粉末与PBS复合后能够缠绕在PBS的双螺旋结构当中,在拉伸过程中能够起到“桥梁”的

作用。但随着粉末含量的进一步增加,复合材料的相容性会得到破坏,因而拉伸强度和断裂伸长率呈逐渐减小的趋势。

虎杖提取物为颗粒状,使其镶嵌在 PBS 当中时, PBS/虎杖提取物复合材料的致密性较纯 PBS 大幅下降,使其在拉伸过程中的应力集中点增加,从而使复合材料的拉伸强度及断裂伸长率随着虎杖提取物含量的增加产生依次下降。但在提取物添加量为 1% 时复合材料的拉伸强度较纯 PBS 有所增高,且提取物添加量为 5% 时 PBS 复合材料的断裂伸长率最大,同样说明了提取中的亲水性成分可能与 PBS 形成了分子间作用,使得复合材料的力学性能得以保持。但总体比较, PBS/虎杖粉末复合材料的力学性能优于 PBS/虎杖提取物复合材料的力学性能,应用范围更加广泛。

2.5 PBS/虎杖复合材料的抗菌性能

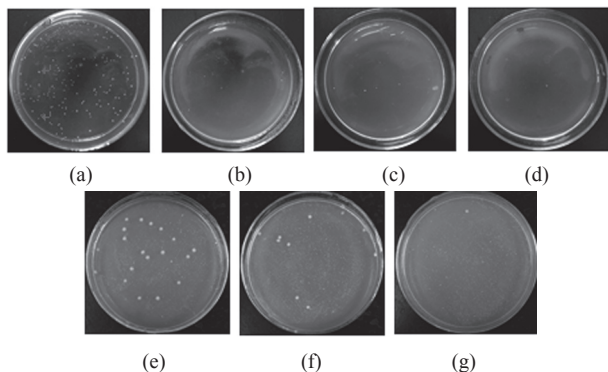
图 6、图 7 分别为 PBS 及不同含量虎杖粉末及其提取物改性 PBS 复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果。



虎杖粉末质量分数: a—0; b—1%; c—5%; d—9%

虎杖提取物质量分数: e—1%; f—5%; g—9%

图 6 PBS 及 PBS/虎杖复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌效果



虎杖粉末质量分数: a—0; b—1%; c—5%; d—9%

虎杖提取物质量分数: e—1%; f—5%; g—9%

图 7 PBS 及 PBS/虎杖复合材料对大肠杆菌的抗菌效果

从图 6 可看出,从 PBS 薄膜上转移下来的金黄色葡萄球菌液在培养基上形成的菌落较密集,其中也夹杂有些较大的菌斑,这表明菌液与 PBS 薄膜接触后,活菌数量依然较多。由图 6b~图 6g 以及图 7b~图 7g 可知,从各种复合材料上转移下来的菌液培养出的活菌较少,且随着粉末和提取物含量的增加,经培养后形成的菌落数呈现依次较小的趋势,表明复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌均具有一定的抑制作用。

表 3 为不同含量虎杖粉末及其提取物改性 PBS 复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能。

表 3 PBS/虎杖复合材料的抗菌性能

复合材料	金黄色葡萄球菌		大肠杆菌	
	菌落数 / $\times 10^5$	抗菌率 / %	菌落数 / $\times 10^5$	抗菌率 / %
PBS	183	0	174	0
PBS/1% 虎杖粉末	107	41.0	101	42.0
PBS/5% 虎杖粉末	87	51.9	79	54.6
PBS/9% 虎杖粉末	64	62.0	57	67.2
PBS/1% 虎杖提取物	26	85.8	20	88.5
PBS/5% 虎杖提取物	12	93.4	10	94.3
PBS/9% 虎杖提取物	2	98.9	1	99.4

由表 3 可以看出,两种 PBS 复合材料对大肠杆菌的抗菌能力均大于对金黄色葡萄球菌的抗菌能力。PBS/虎杖提取物复合材料的抗菌性能优于 PBS/虎杖粉末复合材料的抗菌性能,其中 PBS/9% 虎杖提取物复合材料有强抗细菌作用。

3 结论

(1) 虎杖粉末和虎杖提取物的添加均对 PBS 的晶型几乎没有影响,且能起到成核剂的作用。

(2) 虎杖粉末和提取物成分中均以亲水性成分为主。PBS/虎杖粉末复合材料的热性能、力学性能均优于 PBS/虎杖提取物复合材料,说明虎杖粉末能够缠绕在 PBS 的双螺旋结构当中,与 PBS 很好相容,而提取物可以与 PBS 形成氢键作用使得各项性能得以保持。

(3) 虎杖粉末和提取物均赋予了复合材料抗菌功能性, PBS/虎杖粉末复合材料的抗菌效果略低于 PBS/虎杖提取物复合材料。各种比例复合材料可根据其综合性能应用于不同场合。

参考文献

- [1] Zhang Xuzhen, Zhang Yong. Poly (butylene succinate-co-butylene adipate) / cellulose nanocrystal composites modified with phthalic anhydride[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134(10):52-59.

- (PMMA) nanocomposites with modified nanoclay by melt intercalation[J]. *Composite Interfaces*, 2014, 21(9):819–832.
- [13] Wang Jialiang, Shi Zixing, Ge Yu, et al. Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 136(1):43–50.
- [14] Sain S, Ray D, Mukhopadhyay A, et al. Synthesis and characterization of PMMA-cellulose nanocomposites by in situ polymerization technique[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S1): E127–E134.
- [15] Young Jang J, Mo Jeong H, Kim B K. Compatibilizing effect of graphite oxide in graphene / PMMA nanocomposites[J]. *Macromolecular Research*, 2009, 17(8):626–629.
- [16] Tripathi S N, Saini P, Gupta D, et al. Electrical and mechanical properties of PMMA / reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(18):6 223–6 232.
- [17] Novoselov K S, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5 696):666–669.
- [18] 邓芹英. 波谱分析教程 [M]. 北京: 科学出版社, 2003. Deng Qinying. *Spectrum analysis tutorial* [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [19] Seresht R J, Jahanshahi M, Rashidi A M, et al. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene[J]. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2013, 4(1):53–59.
- [20] Xu K, Erricolo D, Dutta M, et al. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA / graphite nanoplatelet ensembles[J]. *Superlattices & Microstructures*, 2012, 51(5):606–612.
- [1] (上接第 10 页)
- [2] Mao Hailong, Liu Huifang, Gao Zhaoying, et al. Biodegradation of poly(butylene succinate) by fusarium sp. FS1301 and purification and characterization of poly(butylene succinate) depolymerase[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 114(4):1–7.
- [3] 宋洁, 张敏, 袁慧, 等. PBS/ 鞣酸酯化物复合材料的性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(10):13–17. Song Jie, Zhang Min, Yuan Hui, et al. Research on properties of PBS/ ellagic acid esterification product composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(10):13–17.
- [4] Luo Xuegang, Li Jiwei, Feng Juan, et al. Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly (butylene succinate) composites [J]. *Materials & Design*, 2014, 57(5):195–200.
- [5] Elisabete F, Nadia B, Laura S, et al. Biocomposites based on poly (butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties [J]. *Polymer Testing*, 2015, 45(8):168–173.
- [6] Elisa G, Ilaria D, Maria P C, et al. A multi-analytical study on the photochemical degradation of synthetic organic pigments[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 123(12):396–403.
- [7] Maran J P, Priya B, Nivetha C V. Optimization of ultrasound-assisted extraction of natural pigments from *Bougainvillea glabra* flowers [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 63(1):182–189.
- [8] Zhang Lin, Ravipati A S, Koyyalamudi S R, et al. Anti-fungal and anti-bacterial activities of ethanol extracts of selected traditional Chinese medicinal herbs[J]. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 2013, 6(9):673–681.
- [9] Palaniselvam K, Mashitah M Y, Narasimha R P, et al. Evaluation of in-vitro antioxidant and antibacterial properties of *Commelina nudiflora* L. extracts prepared by different polar solvents[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2015, 22(3):293–301.
- [10] Peng Wei, Qin Rongxin, Li Xiaoli, et al. Botany, phytochemistry, pharmacology, and potential application of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.: A review [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2013, 148(3):729–745.
- [11] 樊慧婷, 丁世兰, 林洪生. 中药虎杖的药理研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(15):2 545–2 548. Fan Huiting, Ding Shilan, Lin Hongsheng. Pharmacological of *Polygonum cuspidatum* rhizoma[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2013, 38(15):2 545–2 548.
- [12] Shan Bin, Cai Yizhong, Brooks J D, et al. Antibacterial properties of *Polygonum cuspidatum* roots and their major bioactive constituents [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(3):530–537.
- [13] 廖国平, 贺帅, 张忠义. 均匀设计法优化超高压提取虎杖中虎杖苷和白藜芦醇 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(24):3 282–3 286. Liao Guoping, He Shuai, Zhang Zhongyi. Optimization of ultrahigh pressure extraction for polydatin and resveratrol from *Polygonum cuspidatum* by using uniform design[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2013, 38(15):3 282–3 286.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)