

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.003

PBS/天然虎杖提取物复合材料的界面作用及其性能^{*}

宋洁¹, 延小雨¹, 张敏¹, 许小玲¹, 马晓燕²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 西北工业大学理学院, 西安 710129)

摘要: 将天然虎杖提取物 (PCSZ) 与可生物降解材料聚丁二酸丁二酯 (PBS) 复合, 为了提高两者之间的相容性, 采用硅烷偶联剂 KH-550 对提取物进行预处理, 通过分子模拟阐明了 PCSZ, KH-550 与 PBS 间的界面作用, 探讨了界面作用对 PBS/PCSZ, PBS/KH-550 改性 PCSZ (PCSZ+K) 复合材料性能的影响。结果表明, PCSZ 只与 PBS 进行了共混, 偶联剂对提取物进行预处理时, 其乙氧基发生了水解。分子模拟表明提取物与 PBS 能够形成 $C=O \cdots H-O$; 而偶联剂与提取物之间首先形成 $H-O \cdots H-O$, 再通过偶联剂有机官能团 $-NH_2$ 与 PBS 形成静电吸附, 同时未与偶联剂作用的提取物仍可与 PBS 形成 $C=O \cdots H-O$, 增强了界面结合强度。PBS/PCSZ+K 复合材料的混合能和 Huggins 参数相对于 PBS/PCSZ 复合材料更低, 其相容性更好, 使得 PBS/PCSZ+K 复合材料的热稳定性、拉伸性能、疏水性均较 PBS/PCSZ 复合材料有所提高。

关键词: 虎杖提取物; 聚丁二酸丁二酯; 硅烷偶联剂; 复合材料; 界面作用; 分子模拟

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0013-05

Interfacial Interaction of PBS/Natural Polygonum Cuspidatum Sieb. et Zucc Extracts Composite and Its Performances

Song Jie¹, Yan Xiaoyu¹, Zhang Min¹, Xu Xiaoling¹, Ma Xiaoyan²

(1. Key laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Natural Polygonum Cuspidatum Sieb. et Zucc extracts (PCSZ) were compounded with biodegradable material poly(butylene succinate) (PBS), in order to improve the compatibility of PCSZ and PBS, the extracts were pretreated with silane coupling agent KH-550. The interfacial interaction between PCSZ, coupling agent KH-550 and PBS were clarified by molecular simulation, and the performances of PBS/PCSZ, PBS/PCSZ modified by KH-550 (PCSZ+K) composites affected by the interfacial interaction were discussed. The results show that PCSZ is only blended with PBS. When PCSZ is pretreated by KH-550, the ethoxy groups of KH-550 is hydrolyzed. Molecular simulation demonstrates PCSZ can form $C=O \cdots H-O$ with PBS, but for KH-550 and the extracts, they first form $H-O \cdots H-O$, and then form electrostatic adsorption with PBS by organic functional group $-NH_2$ of KH-550. Meanwhile, the extracts don't interact with KH-550 can still form $C=O \cdots H-O$ with PBS, so that the bonding strength is enhanced. The mixing energy and Huggins parameter of PBS/PCSZ+K composite are lower than those of PBS/PCSZ composite and has better compatibility, so the thermal properties, tensile properties, hydrophobicity of PBS/PCSZ+K composites are higher than those of PBS/PCSZ composites.

Keywords: Polygonum Cuspidatum Sieb. et Zucc extract; poly(butylene succinate); silane coupling agent; composite; interfacial interaction; molecular simulation

随着高分子材料的研究突飞猛进, 其已逐渐深入到生活和生产的各个领域, 为人们带来了巨大的便利^[1-2]。但随着高分子材料的用量逐渐增大, 废弃高分子材料对环境的污染已成为世界性的问题^[3-4]。治理白色污染并寻求新的环境友好型聚合物材料成为当前全球关注的热点, 可生物降解天然聚合物材料正是治标又治本的有效途径, 成为可持续发展的需要^[5-7]。

以植物提取物作为塑料添加剂, 具有独特的优势: 它来源于大自然, 具有再生性, 其本身结构的形成完全是天然生长的结果, 对人类及环境无不良影

^{*} “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 (15JK1090), 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: 2016-05-31

响。利用植物提取物染色已得到广泛应用,其染色色泽温和、自然,且有的草木本身就是传统的中草药,具有一定的抗菌保健作用。提取过程中留下的残渣,经处理还可作为肥料、增强纤维等其它应用^[8-10]。因此,植物源提取物符合复合材料环保添加剂的标准。

在笔者前期工作中,已将天然植物提取物与可生物降解材料聚丁二酸丁二酯(PBS)共混制备了着色抗菌型功能复合材料。但研究中发现植物提取物的主要成分中通常含有亲水性基团,因而如何提高植物提取物与高分子材料的相容性从而提高复合材料的各项性能,成为后续研究的首要问题。这就需要从分子的角度阐明各组间的作用关系,而计算机模拟可以实现材料的“零消耗”,大大降低研究成本。为提高复合材料的相容性,采用两亲硅烷偶联剂 KH-550 对天然虎杖提取物(PCSZ)进行预处理,并与 PBS 复合制备 PBS/PCSZ, PBS/KH-550 改性 PCSZ (PCSZ+K) 复合材料。采用 Materials Studio 7.0 软件模拟复合材料中 PCSZ-PBS, PCSZ-KH-550-PBS 间产生的界面作用,探讨复合材料界面作用对其结晶性、热性能、力学性能、亲疏水性的影响。目前,将植物提取物与可生物降解材料复合制备功能材料,并利用分子模拟建立界面作用来探讨其与复合材料性能关系的研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBS: 数均分子量为 100 000, 日本昭和化学株式会社;

天然植物虎杖(根部): 市售;

无水乙醇: 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂;

硅烷偶联剂 KH-550: 工业纯, 市售。

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;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: VERTE70 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: AD/Max-3c 型, 日本理学株式会社;

热重(TG)分析仪: Q600 型, 美国 TA 公司;

接触角测定仪: FM40MR2 Easydrop 型, 德国 KRUSS 公司;

万能实验机: XWW-10A 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 虎杖提取物的提取。

将虎杖根部干燥后粉碎, 采用 95% 乙醇为溶剂, 超声波辅助提取。提取工艺如下: 料液比 1:15、超声温度 30℃、超声时间 60 min、旋转蒸发温度 40℃。

提取完毕, 将滤液旋转蒸发浓缩后冷冻干燥, 得到黄褐色粉末状 PCSZ, 根据相关文献, 其具有的染色成分主要为含有大量酚羟基的物质, 如: 大黄素、白藜芦醇、白藜芦醇葡萄糖苷、大黄素甲醚、大黄素-1-O-b-D-葡萄糖吡喃糖苷等^[11-12]。

(2) 复合材料的制备。

采用无水乙醇将硅烷偶联剂 KH-550 稀释至浓度为 1% 后, 将溶液与 PCSZ 粉末等质量均匀混合, 干燥后备用。

将开放式炼塑机辊筒温度加热到 110℃, 将 PBS 颗粒逐渐放入两辊之间, 完全熔融后将未经偶联剂处理及处理后的 PCSZ 粉末, 分别按质量分数 1.5%、3.0%、4.5% 加入到 PBS 中制备 PBS/PCSZ, PBS/PCSZ+K 复合材料。混炼 10 min, 待提取物与 PBS 均匀混合后, 自然冷却后取下备用。

1.4 测试与表征

FTIR 表征: 采用溴化钾压片法制备样品, 测试范围 500~4 000 cm⁻¹。

热稳定性分析: 采用 TG 分析仪, N₂ 气氛, 气体流量 100 mL/min, 升温速度 20℃/min。

拉伸性能测试: 按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 5 mm/min。

接触角测量: 以蒸馏水在复合材料表面的接触角表示复合材料的亲疏水性能。

1.5 分子模拟方法

采用材料模拟软件 Materials Studio 7.0 中的 Visualizer 构建单链 PBS, 在 Build 模块构建 PBS 均聚物, 聚合度为 20, 进行结构优化。以 Dynamic 模块对偶联剂 KH-550 及 PCSZ 成分的小分子结构进行能量最小化, 计算过程中, 能量采样为 1×10^5 个, 精度为 Fine, 使用的力场为 COMPASS 力场, 其它参数为默认, 以此对 PBS/PCSZ 复合材料和 PBS/PCSZ+K 复合材料进行分子模拟, 并通过 Blends Analysis 计算分析。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 FTIR 谱图

图 1 为纯 PBS, PCSZ 质量分数为 3.0% 的 PBS

/PCSZ 和 PBS/PCSZ+K 复合材料的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,3 种材料均出现了 2964 cm^{-1} 处亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1720 cm^{-1} 处羰基的伸缩振动吸收峰, $1157,1043\text{ cm}^{-1}$ 处酯基中 C—O 键的伸缩振动吸收峰,说明复合材料的出峰位置与 PBS 相似,提取物无论是否经偶联剂处理,均只是与 PBS 进行了共混,无化学反应产生。 3300 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰, PBS/PCSZ 复合材料在此处的特征峰较纯 PBS 变宽,验证了所得提取物主要为含有大量酚羟基的物质。经偶联剂处理后, PBS/PCSZ+K 复合材料在 3300 cm^{-1} 处的吸收强度进一步增加,说明偶联剂在对提取物处理时,其乙氧基发生了水解,羟基数量增加,使其具有了与提取物形成分子间作用的可能。

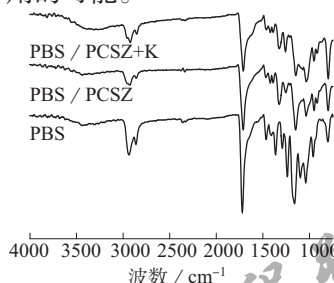


图 1 纯 PBS, PBS/PCSZ 和 PBS/PCSZ+K 复合材料的 FTIR 谱图

2.2 复合材料的界面作用

PCSZ 中的主要成分为以大黄素为代表的蒽醌类物质和以白藜芦醇为代表的芪三酚及其衍生物。因此以大黄素和白藜芦醇为研究对象,利用 MS 对 PBS/PCSZ, PBS/PCSZ+K 复合材料进行分子模拟,大黄素、白藜芦醇和偶联剂 KH-550 的结构式如图 2 所示, PCSZ—PBS, PCSZ—KH-550—PBS 间产生的界面作用如图 3 所示。

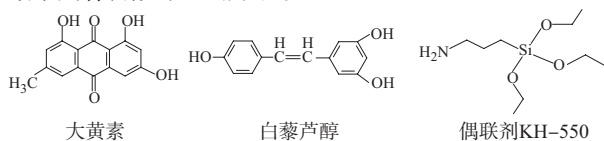
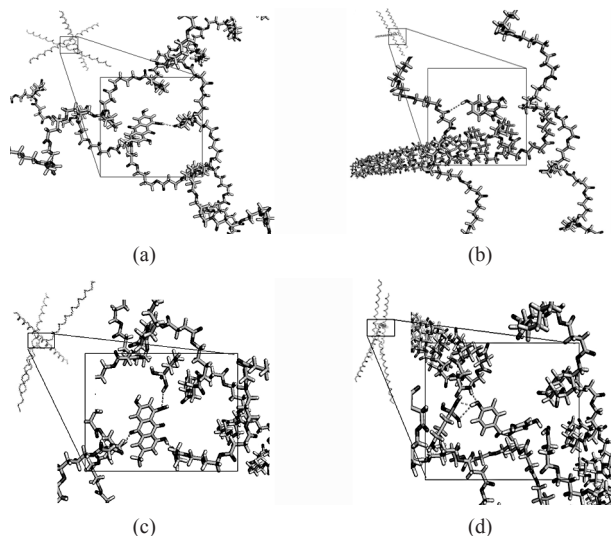


图 2 大黄素、白藜芦醇和偶联剂 KH-550 的结构式

图 3 中球棍模型为共混体系的分子模拟,虚线表示 PCSZ—PBS, PCSZ—KH-550—PBS 间形成的氢键,大黄素 +K 和白藜芦醇 +K 表示为经偶联剂 KH-550 处理后的大黄素和白藜芦醇。可以看出:PCSZ 作为亲水性物质,能够与 PBS 形成相容体系,这与其主要成分中存在的大量酚羟基有着密切的关系。提取物成分—OH 中的 H 可以作为质子给体,使 PBS 酯基 C=O 中的 O 成为质子受体,形成 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$,从而增强 PCSZ 与 PBS 间的界面



a—PBS/ 大黄素; b—PBS/ 白藜芦醇;
c—PBS/ 大黄素 +K; d—PBS/ 白藜芦醇 +K

图 3 4 种复合材料的界面作用

结合力,达到相容的目的。而偶联剂 KH-550 在对 PCSZ 进行处理时,其亲水端的乙氧基发生水解,使得偶联剂与提取物分子间形成了 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$,从而使大量的非亲水性基团暴露在预处理物表面,并通过有机官能团— NH_2 与 PBS 形成静电吸附,从而相容。而对于提取物上未与偶联剂形成氢键的其它—OH,由于 PBS 酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的存在,两者同样可形成 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$,进一步增强了 PCSZ、偶联剂 KH-550 和 PBS 三者之间的界面结合作用。

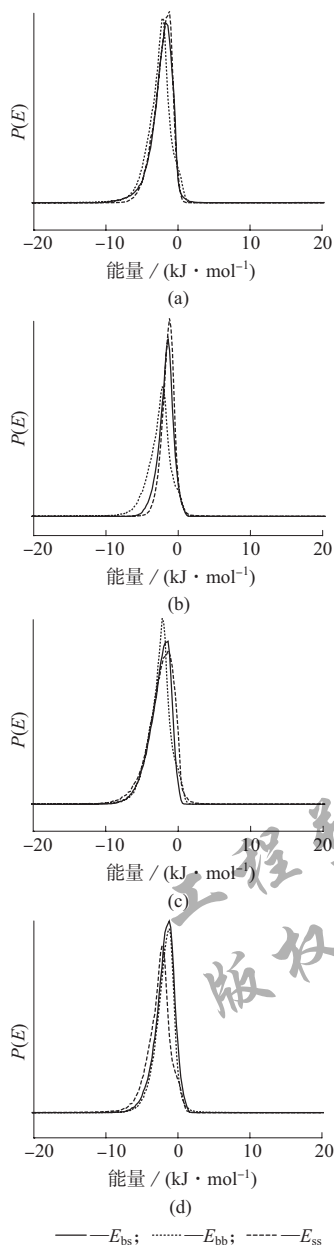
两个组分相互作用能量可以用共混结合能 E_{bs} 进行度量,其中, b 为 PBS 基体, s 为 PCSZ 或偶联剂 KH-550 与 PCSZ 形成的预处理物。模拟所得各种组合的相互作用能 E_{bb}, E_{bs}, E_{ss} 函数曲线如图 4 所示,图 4 中纵坐标的 $P(E)$ 为结合能分布函数,其峰值代表了 E_{bb}, E_{bs}, E_{ss} 的最大值。

混合能为溶质分子溶解到溶剂中所引起的能量变化,以 E_{mix} 表示。Huggins 参数 χ 能够反映高分子混合时相互作用能的变化。通过 E_{mix} 和 χ 可以评价高分子材料共混时,共混体系的相容性, χ 值和 E_{mix} 值越小表明相容性越好。经偶联剂处理前后的大黄素、白藜芦醇与 PBS 复合制备的材料 $E_{bs\max}, E_{mix}$ 和 χ 如表 1 所示。

表 1 复合材料的 $E_{bs\max}, E_{mix}$ 和 χ

项 目	复合材料中的填料种类			
	大黄素	白藜芦醇	大黄素 +K	白藜芦醇 +K
$E_{bs\max}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-7.524	-5.585	-5.585	-5.016
$E_{mix}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	105.978	98.292	81.312	50.295
χ	42.796	39.692	32.835	20.310

从图 4 中的曲线分布趋势可以看出,4 种复合



a—PBS/ 大黄素; b—PBS/ 白藜芦醇;
c—PBS/ 大黄素 +K; d—PBS/ 白藜芦醇 +K

图4 4种复合材料的共混结合能曲线

体系的结合能分布均可以看作: $E_{bb} < E_{bs} < E_{ss}$, 表明虎杖提取物无论是否经 KH-550 处理均与 PBS 具有良好的共混性, 说明了提取物与 PBS 间确实存在着分子间氢键作用。从表 1 得出, 虎杖提取物经 KH-550 处理与 PBS 复合后, 复合材料的界面结合能增强, 混合能及 χ 更加趋近于 0, 说明 PCSZ+K/PBS 复合材料的相容性优于 PCSZ/PBS 复合材料。证明了 KH-550 的引入, 使得偶联剂与提取物形成了 $H-O \cdots H-O$, 并且所形成的预处理器与 PBS 间产生了静电吸附; 同时与未经处理的复合材料相同,

提取物还可以与 PBS 间产生 $C=O \cdots H-O$, 进一步增强了界面结合强度, 充分改善了提取物与基材间的相容性。

2.3 复合材料的热稳定性

偶联剂修饰前后 PCSZ 改性 PBS 复合材料的 TG 曲线如图 5 所示, 图中 PCSZ 前面的数字代表 PCSZ 的质量分数。表 2 为纯 PBS 及其复合材料在失重 5% 和失重 50% 时所对应的热失重温度 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 。

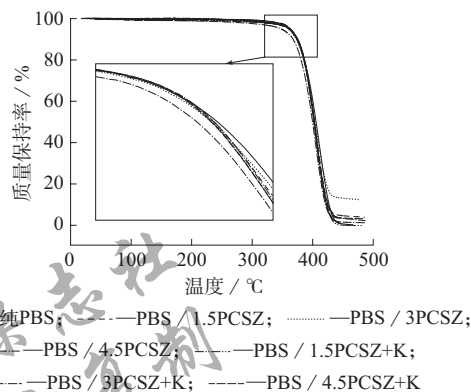


图5 纯PBS及其复合材料的TG曲线

表2 纯PBS及其复合材料的热失重温度/℃

项 目	纯 PBS	PBS/PCSZ 中 PCSZ 质量分数/%			PBS/PCSZ+K 中 PCSZ 质量分数/%		
		1.5	3.0	4.5	1.5	3.0	4.5
$T_{5\%}$	363	362	360	348	363	362	362
$T_{50\%}$	406	403	402	400	403	403	402

天然提取物的添加无疑是向 PBS 引入了一种热稳定性相对较差的物质, 所以复合材料的热失重温度较纯 PBS 应呈现整体下降的趋势, 且随着提取物添加量的增加, 其下降趋势应越来越明显。但从图 5 及表 2 可以看出, 与纯 PBS 相比, 随着提取物含量的增加, PBS/PCSZ 复合材料的热失重温度虽有所下降, 但在 PCSZ 含量较小时下降幅度并不大, 进一步说明提取物与 PBS 间存在 $C=O \cdots H-O$, 使得热稳定性在一定程度上得以保持。而 PBS/PCSZ+K 复合材料的热失重温度较未经偶联剂处理的有所提高, 特别是当 PCSZ 质量分数达到 4.5% 时, 相比于 PBS/PCSZ 复合材料, 其热失重温度仍与纯 PBS 基本持平, 由此也证明了 PCSZ-KH-550-PBS 之间产生的界面作用更强, 保持了 PBS 的热稳定性。

2.4 复合材料的力学性能

表 3 为纯 PBS 及其复合材料的拉伸性能。从表 3 可以看出, 不同 PCSZ 含量下, PBS/PCSZ 和 PBS/PCSZ+K 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均低于纯 PBS, 且随 PCSZ 含量增加而呈下降趋势,

其标准偏差 σ 较纯 PBS 呈现依次增大的趋势,说明提取物的添加使得复合材料的致密性较纯 PBS 有所下降,复合材料在拉伸过程中应力集中点增加,从而导致复合材料的拉伸性能降低。但与 PBS/PCSZ 复合材料相比, PBS/PCSZ+K 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率均较 PCSZ/PBS 复合材料有所增强,标准偏差 σ 较 PCSZ/PBS 复合材料有所降低,这再次证明了 PCSZ-KH-550-PBS 间界面结合强度高于 PCSZ-PBS 间的界面结合强度,使 PBS/PCSZ+K 复合材料的力学性能得以改善。

表 3 纯 PBS 及其复合材料的拉伸性能

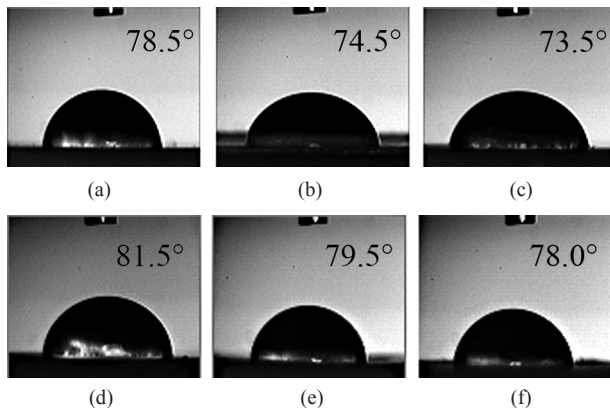
项 目	纯 PBS	PBS/PCSZ 中 PCSZ 质量分数/%			PBS/PCSZ+K 中 PCSZ+K 质量分数/%		
		1.5	3.0	4.5	1.5	3.0	4.5
拉伸强度 / MPa	32.86	26.25	25.84	25.78	30.22	28.48	28.03
标准偏差 σ	0.4338	0.5892	0.6352	0.6825	0.4721	0.5237	0.5679
断裂伸长率/%	18.12	10.31	5.95	5.07	10.57	8.26	7.56
标准偏差 σ	0.4679	0.5743	0.6436	0.7017	0.4904	0.5311	0.5806

2.5 复合材料的亲疏水性

图 6 为纯 PBS 的接触角照片,图 7 为 PBS/PCSZ 和 PBS/PCSZ+K 复合材料的接触角照片,图 7 中 PCSZ 前面的数字代表其质量分数。



图 6 纯 PBS 的接触角照片



a—PBS/1.5PCSZ; b—PBS/3PCSZ; c—PBS/4.5PCSZ; d—PBS/1.5PCSZ+K; e—PBS/3PCSZ+K; f—PBS/4.5PCSZ+K

图 7 复合材料的接触角照片

从图 6 及图 7 可以看出,添加不同比例 PCSZ 后,两种复合材料的接触角均依次变小,再次验证了所添加的提取物成分为含有大量酚羟基的物质。另外,当添加偶联剂后, PBS/PCSZ+K 复合材料的接触角相对于 PBS/PCSZ 复合材料有所提高,疏水性

得到增强,进一步证明了偶联剂 KH-550 在对提取物进行处理时,其与提取物形成了 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 或提取物与 PBS 间产生氢键作用,使大量非亲水性的基团暴露在预处理物的表面,增强了复合材料的疏水性。

3 结论

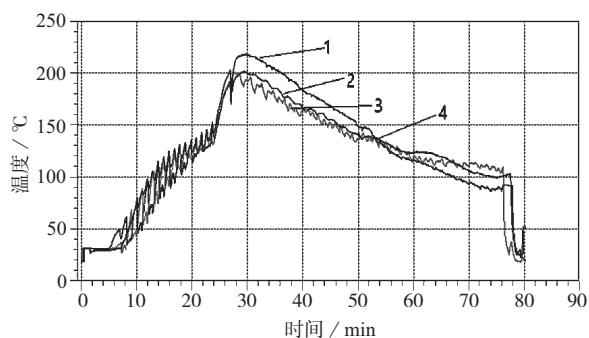
(1) 虎杖提取物主要为含有大量酚羟基的物质,提取物与 PBS 复合时,两者之间只形成了共混而未发生化学反应。硅烷偶联剂 KH-550 对提取物进行预处理时,乙氧基发生了水解,羟基数量增加,使得两者之间具有了形成分子间作用的可能。

(2) 分子模拟表明提取物与 PBS 形成 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$,从而能够形成相容体系;而偶联剂与提取物之间形成了 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$,使得大量非亲水性基团暴露在预处理物表面并通过 $-\text{NH}_2$ 与 PBS 中的酯键形成静电吸附,或提取物本身与 PBS 形成 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$,增强了 PCSZ-KH-550-PBS 间的界面结合强度。PBS/PCSZ+K 复合材料的混合能和 Huggins 参数更低,体系相容性更好。

(3) 界面作用的不同使得 PBS/PCSZ+K 复合材料的热稳定性、拉伸性能、疏水性均较 PCSZ/PBS 复合材料有所提高。

参考文献

- [1] Silva B D S, Ulhoa C J, Batista K A, et al. Biodegradable and bioactive CGP / PVA film for fungal growth inhibition[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(3):964-970.
- [2] Liu Qingquan, Tang Zhe, Ou Baoli, et al. Design, preparation, and application of ordered porous polymer materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 144(3):213-225.
- [3] Tsai C J, Chen M L, Chang K F, et al. The pollution characteristics of odor, volatile organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from plastic waste recycling plants [J]. Chemosphere, 2009, 74(8):1 104-1 110.
- [4] Özkan K, Ergin S, Işık Ş, et al. A new classification scheme of plastic wastes based upon recycling labels[J]. Waste Management, 2015, 35(1):29-35.
- [5] Stloukal P, Kalendova A, Mattausch H, et al. The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2015, 41(2):124-132.
- [6] Wang Caixia, Ming Wei, Yan Daojiang, et al. Novel membrane-based biotechnological alternative process for succinic acid production and chemical synthesis of bio-based poly (butylene succinate)[J]. Bioresource Technology, 2014, 156(4):6-13.



1—中部模内温度; 2—前部模内温度; 3—后部模内温度; 4—补火点

图4 工艺3下皮划艇不同部位的模内温度测量曲线图

3 结论

(1) 壁厚不均、壁内存在大量气孔和模内温度不均造成PE-HD滚塑皮划艇变形的主要因素,首先应通过增加预热程序以及延长摇摆停留时间来提高壁厚的均匀度,然后通过预热和提升加热温度来调节模内温度,从而达到消除壁内气孔的目的。

(2) 应充分考虑冷却过程的控制,在冷却过程中,由于模内温度不均匀,产品不同部位的温度存在较大差异,是产生变形的主要因素。保持温度均一下降,是缓解变形的控制要点,在这一过程中,不能采用可能扩大温差的手段,如全面强制风冷、水冷等,而应根据模具外部的实际温度情况,采用局部风冷、局部再次加热等手段。

参考文献

- [1] 严淑芬. 滚塑制品用高性能LLDPE[J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(1):51.
Yan ShuFen. High performance LLDPE used for rotational molding products[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(1):51.
- [2] 陈学连. 功能型滚塑用聚乙烯材料的研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(12):8-13.
Chen Xuelian. Research in progress in functional polyethylene rotational molding[J]. China Plastics, 2015, 29(12):8-13.
- [3] 温原, 国朝聘, 郭强, 等. 滚塑级PE-LLD和化学溶液的相容性测试[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11):85-88.

(上接第17页)

- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Boo H O, Hwang S J, Bae C S, et al. Extraction and characterization of some natural plant pigments[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 40(12):129-135.
- [10] 宋洁, 张敏, 许小玲, 等. 植物虎杖及其提取物改性PBS的性能

对比研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):7-10.

- Wen Yuan, Guo Chaopin, Guo Qiang, et al. Compatibility test of rotomolding grade PE-LLD and chemical solutions[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):85-88.
- [4] 陈枫. 聚乙烯滚塑专用料的现状及发展[J]. 现代塑料加工应用, 2009, 21(1):60-63.
Chen Feng. Present situation and development of polyethylene rotational special resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2009, 21(1):60-63.
- [5] 徐洪波, 许迎军, 何杰, 等. 塑料滚塑制品缺陷分析及解决方案[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10):40-44.
Xu Hongbo, Xu Yingjun, He Jie, et al. Investigation and solution of defects on plastic products by rotational molding processing[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10):40-44.
- [6] 孙筱. 滚塑成型的关键技术[J]. 模具技术, 2012(6):31-33.
Sun Xiao. Key technology of rotational molding[J]. Die and Mould Technology, 2012(6):31-33.
- [7] 蒋晨, 丁玉梅, 谢鹏程, 等. 大型汽车水箱滚塑成型的变形分析[J]. 塑料, 2013, 42(3):83-85.
Jiang Chen, Ding Yumei, Xie Pengcheng, et al. Deformation analysis of rotational molding large-scale automotive radiator grille[J]. Plastics, 2013, 42(3):83-85.
- [8] 李实, 张立光, 陈耀灵, 等. 一种新型滚塑用塑料EPA的研究报告[J]. 广东化工, 2013, 40(20):101-102.
Li Shi, Zhang Liguang, Chen Yaoling, et al. Research report on a new kind of rotational moulding plastic EPA[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(20):101-102.
- [9] 裴小静, 张超, 刘少成, 等. 助剂对滚塑专用茂金属聚乙烯树脂MPE6性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(6):11-14.
Pei Xiaojing, Zhang Chao, Liu Shaocheng, et al. Effects of additives on properties of special metallocene polyethylene resin MPE6 for rotational molding[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2014, 31(6):11-14.
- [10] 吕红萍. 整体成型电动汽车车身轻量化技术研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
Lyu HongPing. Research on integral forming of lightweight electric vehicle car body technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- 对比研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):7-10.
- Song Jie, Zhang Min, Xu Xiaoling, et al. Performance comparison study on PBS modified by Polygonum Cuspidatum Sieb. et Zucc. and its extracts[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):7-10.
- [11] Shan B, Cai Y Z, Brooks J D, et al. Antibacterial properties of Polygonum cuspidatum roots and their major bioactive constituents[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3):530-537.
- [12] 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.