

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.003

PBS/鞣花酸酯化物复合材料的性能研究^{*}

宋洁,张敏,袁慧,许小玲

(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:利用五倍子单宁酸氧化制备鞣花酸,通过响应曲面法优化了合成工艺。采用乙酰氯对其进行外酯化,并与可生物降解材料聚丁二酸丁二酯(PBS)复合,探讨了鞣花酸酯化物(EAE)对PBS结晶形态、热稳定性、力学性能和亲疏水性的影响。结果表明,鞣花酸合成的最佳工艺条件为过硫酸铵0.6 g、碱溶pH=9、反应时间24 h,在此条件下鞣花酸的产量为1.34 g/10 g五倍子粉末。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,鞣花酸及其酯化物均为目标合成物。复合材料FTIR分析表明EAE与PBS只进行了物理共混,两者相似相容。同时,EAE对PBS起到了成核剂的作用,使得复合材料的球晶尺寸变小,热稳定性、拉伸强度、疏水性较PBS均有所提高,断裂伸长率相应降低。

关键词:五倍子;鞣花酸;PBS;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(2015)10-0013-05

Research on Properties of PBS/Ellagic Acid Esterification Product Composites

Song Jie, Zhang Min, Yuan Hui, Xu Xiaoling

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

Abstract: The ellagic acid was prepared by tannic acid from *Galla chinensis* oxidation, the synthesis process was optimized by response surface methodology. Using acetyl chloride, the ellagic acid was esterified, and the ellagic acid esters (EAE) was compounded with poly(butylene succinate) (PBS), the effects of the EAE on the crystallizing morphology, thermal stability, mechanical properties and hydrophilic and hydrophobic characteristics of PBS were discussed. The results show that the ellagic acid synthesis optimum conditions are ammonium persulfate 0.6 g, alkali solution pH=9, reaction time 24 h, and the yield of ellagic acid is 1.34 g/10 g galla powder. FTIR analysis illustrates the ellagic acid and EAE all are the target composition. FTIR analysis of the composite show that EAE is only physical blended with PBS, the polarity is similar and makes compatibility. EAE plays the role as a nucleating agent to PBS, which makes the spherulite size of the composite becomes smaller, and the thermal stability, tensile strength, hydrophobicity are all improved higher than PBS, but the elongation at break decreases accordingly.

Keywords: *Galla chinensis*; ellagic acid; PBS; composite; property

五倍子为中药材的一种,其富含单宁酸、没食子酸等成分,其中单宁酸含量高达60%左右^[1-2]。鞣花酸是广泛存在于各种软果、坚果等植物组织中的一种天然多酚组分,是一种多酚二内酯,具有与塑料相容的基础。鞣花酸类化合物具有抗肿瘤、抗病毒、抗氧化、抗菌及增强免疫作用等多种生物活性,经济价值及应用范围广泛^[3-5]。但目前从植物提取物中合成鞣花酸及其酯化物,并与可生物降解材料复合制备复合功能材料的研究文献还较少。

聚丁二酸丁二酯(PBS)由丁二酸和丁二醇经缩聚而得,与其它可生物降解塑料相比,其聚合单体既可以从石油产品中得到,也可以由发酵生物资源制备,是一种可完全生态循环的绿色材料。其力学性能优异,耐热性能良好,成型加工性能优异,是能够

成为可广泛推广并代替石油基塑料应用的通用型生物降解塑料之一^[6-8]。

笔者利用天然中草药五倍子提取液中的单宁酸通过氧化反应制备鞣花酸,为了提高鞣花酸与PBS的相容性,采用乙酰氯对其进行外酯化,然后将酯化物与可生物降解塑料PBS复合,在提高相容性的同时,探讨了鞣花酸酯化物(EAE)对PBS结晶形态、热稳定性、力学性能、亲疏水性的影响,旨在为天然提取物与可生物降解塑料复合制备环保型复合功

^{*}“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:2015-07-28

能材料提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS: 数均分子量 $M_n=1 \times 10^5$, 自制;

五倍子: 市售;

丙酮、过硫酸铵、碳酸氢钠、乙酰氯、苯: 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司;

盐酸: 分析纯, 北京化工厂;

吡啶: 分析纯, 广东光华科技股份有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂。

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;

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

偏光显微镜 (POM): BX51 型, 日本 OLYMPUS 公司;

热重 (TG) 分析仪: Q600 型, 美国 TA 公司;

万能实验机: XWW-10A 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

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

1.3 试样制备

(1) 鞣花酸的制备。

采用浓度 60% 丙酮溶液在五倍子与丙酮溶液质量比 1:15、超声温度 35℃、超声时间 30 min 的条件下将五倍子粉末进行提取。将提取液过滤后加入过硫酸铵 (用以提供碱性条件), 用碳酸氢钠调节至一定 pH 值, 采用鼓入空气的方式反应一定时间后过滤, 滤饼用碳酸氢钠溶液洗涤后悬浮于去离子水中, 用盐酸调节至 pH=2.0, 静置 30 min 后过滤。粗产品于 40℃ 真空干燥 24 h 后, 采用索氏提取法提纯后重结晶, 得鞣花酸产品。其主要反应过程如图式 1 所示。

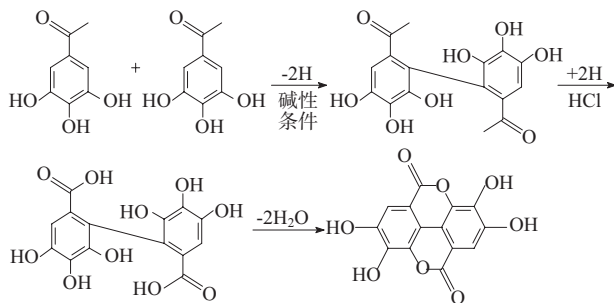


图 1 由五倍子提取液中的单宁酸氧化制备鞣花酸的主要反应过程

(2) 鞣花酸的酯化。

称取 2.0 g 利用最佳合成工艺制备出的鞣花酸, 用一定量吡啶混合均匀后移至三口烧瓶。将与鞣花酸摩尔质量比为 1:2 的乙酰氯用苯混合均匀后, 用滴液漏斗缓慢滴入三口烧瓶中, 在水浴 55℃ 加热条件下反应 18 h, 得到 EAE。将 EAE 用旋转蒸发的方式去除其中的溶剂等挥发分后用无水乙醇重结晶并干燥后备用。其酯化反应方程式如图 2 所示。

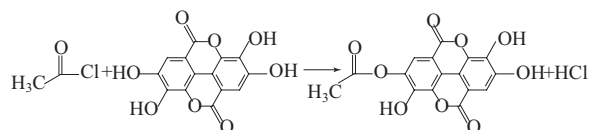


图 2 鞣花酸的酯化反应方程式

(3) PBS/EAE 复合材料的制备。

将质量分数为 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 的 EAE 分别加入到 PBS 中, 采用开放式炼塑机在 110℃ 下将两者混炼 10~15 min, 待均匀混合后, 自然冷却后取下制成标准试样。

1.4 结构表征及性能测试

FTIR 分析: 将试样用溴化钾压片, 测试范围 400~4000 cm^{-1} 。

POM 分析: 将试样置于显微镜载玻片上, 熔融后将其压平, 在 400 倍的放大倍率下观测复合材料的结晶形态。

TG 测试: 采用三氧化二铝坩埚承载试样, N_2 气氛, 气体流量 100 mL/min, 升温速度 20℃/min。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速度 10 mm/min。

亲疏水性测试: 在同一复合材料不同位置取三个点, 通过测试蒸馏水在其表面的接触角来表征复合材料的亲疏水性。

2 结果与讨论

2.1 鞣花酸合成工艺的优化

鞣花酸的产率 (以每 10 g 五倍子粉末所能够提取并制备的鞣花酸质量表示, 下同) 反映了其合成工艺的效率, 影响着最终酯化物的产率, 由于鞣花酸的合成工艺为多步反应, 因此其产率的高低受较多因素的影响, 故采用响应面法 Box-Behnken 设计分析并建立相关数学模型, 对其合成工艺进行优化。试验因素水平编码见表 1。试验设计方案及相应的鞣花酸的产率如表 2 所示。

表1 试验设计因素水平及编码

因素	编码	编码水平		
		-1	0	1
过硫酸铵/g	x_1	0.4	0.5	0.6
pH值	x_2	7	8	9
反应时间/h	x_3	16	20	24

表2 试验方案及结果

试验编号	x_1	x_2	x_3	鞣花酸的产率/g
1 [#]	0.5	8	20	0.67
2 [#]	0.4	9	20	0.53
3 [#]	0.5	9	24	1.06
4 [#]	0.4	8	16	0.46
5 [#]	0.5	9	16	0.50
6 [#]	0.4	8	24	0.58
7 [#]	0.5	8	20	0.60
8 [#]	0.6	8	24	1.05
9 [#]	0.5	8	20	0.59
10 [#]	0.6	7	20	0.46
11 [#]	0.5	7	24	0.43
12 [#]	0.6	9	20	0.95
13 [#]	0.5	8	20	0.63
14 [#]	0.6	8	16	0.79
15 [#]	0.4	7	20	0.37
16 [#]	0.5	7	16	0.39
17 [#]	0.5	8	20	0.62

通过 Design-Expert 7.0 数据分析软件对试验结果进行分析,得到鞣花酸的产率(Y)对 x_1 , x_2 和 x_3 的二次多元回归模型方程:

$$Y=0.62+0.16x_1+0.17x_2+0.12x_3+0.082x_1x_2+0.035x_1x_3+0.13x_2x_3+0.040x_1^2-0.085x_2^2+0.058x_3^2$$

表3为回归模型的方差分析结果。

表3 回归模型方差分析

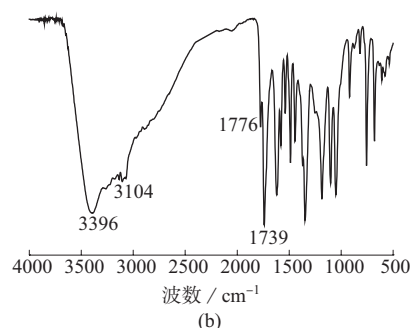
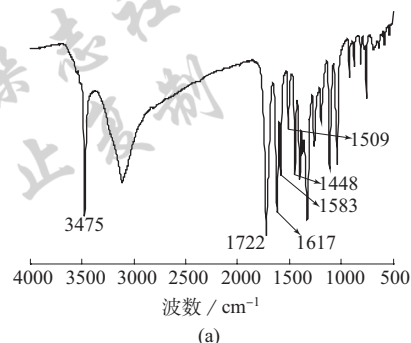
系数	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.724 392	9	0.080 488	26.260 360	<0.000 1
x_1	0.214 513	1	0.214 513	69.987 770	<0.000 1
x_2	0.241 513	1	0.241 513	78.796 900	<0.000 1
x_3	0.120 050	1	0.120 050	39.168 030	0.000 4
x_1x_2	0.027 225	1	0.027 225	8.882 545	0.020 5
x_1x_3	0.004 900	1	0.004 900	1.598 695	0.246 6
x_2x_3	0.067 600	1	0.067 600	22.055 460	0.002 2
x_1^2	0.006 821	1	0.006 821	2.225 552	0.179 4
x_2^2	0.030 242	1	0.030 242	9.867 004	0.016 4
x_3^2	0.014 042	1	0.014 042	4.581 523	0.069 6
误差项	0.021 455	7	0.003 065		
失拟项	0.017 575	3	0.005 858	6.039 519	0.057 5
纯误差	0.003 880	4	0.000 970		
总和	0.745 847	16			

由表3分析可得,模型的 F 值=26.260 36, P 值<0.000 1<0.01,由方程的显著性检验可知,该方程模型达到极显著。由方程的失拟性检验分析得, F 值=6.039 519, P 值=0.057 5>0.05,模型失拟项不显著。说明按此方法进行试验的分析合理可靠。且模型的复相关系数 $R^2=0.9712$,大于 90%,说明该模型拟合程度良好,可用于对鞣花酸的合成进行预测。通

过分析计算求得鞣花酸合成的最佳工艺条件为过硫酸铵用量 0.6 g、碱溶时 pH=9、氧化反应时间 24 h。在此最佳工艺条件下鞣花酸的产率为 1.34 g。

2.2 鞣花酸及其酯化物的 FTIR 分析

纯化后的鞣花酸及其酯化物的 FTIR 谱图如图 3 所示。从图 3a 可以看出,所制备的鞣花酸的主要吸收峰位于 3 475,3 114,1 722,1 617,1 583,1 509,1 448,1 400,1 326,1 263,1 195,1 112,1 037,925,875,813,757 cm^{-1} 处。其中 3 475 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动吸收峰,1 722 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 617,1 583,1 509,1 448 cm^{-1} 处是苯 C=C 的伸缩振动吸收峰,这些谱峰都是鞣花酸的特征吸收峰。且与文献 [9-10] 对照,所制备的产品的 FTIR 谱图与文献中鞣花酸标准样品各谱峰的波数基本一致,说明成功的从五倍子提取液中合成了鞣花酸。



a—鞣花酸; b—EAE

图3 鞣花酸及其酯化物的 FTIR 谱图

从图 3b 可以看出,鞣花酸经酯化后,其 FTIR 谱图与酯化前基本相似,其主要的区别在于,在 3 475,3 114 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰明显发生变化,且向小角度发生了移动,这说明了鞣花酸中的一 OH 产生了取代。同时由图 3a 可以看出,鞣花酸在 1 722 cm^{-1} 处出现了 C=O 的伸缩振动吸收峰,而酯化物的 C=O 的伸缩振动峰位于 1 739 cm^{-1} 处,且其在 1 776 cm^{-1} 出现了另一个 C=O 的伸缩振动吸收峰,这两处的 C=O 伸缩振动吸收峰充分说明了乙酰氯对鞣花酸实现了外酯化。

2.3 PBS/EAE复合材料的FTIR分析

图4示出纯PBS和EAE质量分数为3%的PBS/EAE复合材料的FTIR谱图。从图4可以看出,与纯PBS相比,复合材料在 2962 cm^{-1} 处甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1714 cm^{-1} 处C=O的伸缩振动吸收峰和 $1157, 1045\text{ cm}^{-1}$ 处酯基中C—O的伸缩振动吸收峰基本没有发生变化,说明EAE与PBS仅实现了物理共混,两者极性相似,从而达到相容。

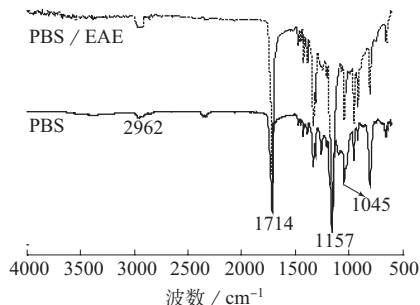
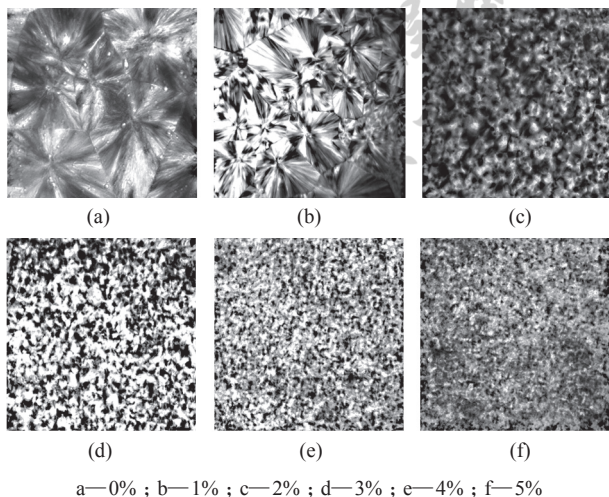


图4 PBS和PBS/EAE复合材料的FTIR谱图

2.4 PBS/EAE复合材料的结晶形态分析

图5为纯PBS及不同EAE含量的PBS/EAE复合材料的POM照片。



a—0%; b—1%; c—2%; d—3%; e—4%; f—5%

图5 纯PBS及不同EAE含量的PBS/EAE复合材料的POM照片

从图5可以看出,不同EAE含量的PBS/EAE复合材料的结晶形态与纯PBS基本相似,且随着EAE含量的增加,复合材料的晶粒尺寸依次减小,说明EAE对PBS起到了功能性成核作用,能够作为成核剂使用。

2.5 PBS/EAE复合材料的热稳定性分析

图6为不同EAE含量的PBS/EAE复合材料的TG分析曲线。表4汇总了不同复合材料在失重5%、失重50%和最大失重速率时所对应的热失重温度 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 。

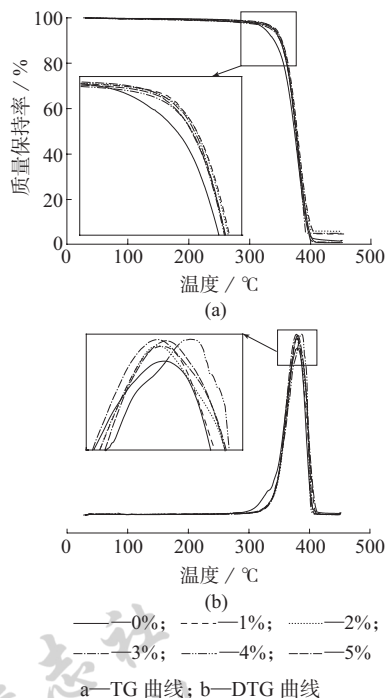


图6 不同EAE含量的PBS/EAE复合材料的TG和DTG曲线

表4 PBS/EAE复合材料的相关TG分析数据

项 目	EAE 质量分数 / %					
	0	1	2	3	4	5
$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	325	343	341	341	335	339
$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	373	378	377	376	376	376
$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	380	380	378	378	386	380

与纯PBS相比,鞣花酸及其酯化物的热稳定性较差,将其与PBS复合后,按照简单共混原则,复合材料的热稳定性应该下降,但从图6及表4可以看出,EAE的加入使复合材料的热稳定得到提高,再次证明EAE与PBS复合时起到了成核剂的作用,使得复合材料的结晶度增大,热稳定性提高。另外,从DTG曲线只有一个峰的现象可以推测出EAE与PBS具有良好的相容性。同时也可看出,EAE的含量对复合材料的热稳定性影响不大。

2.6 PBS/EAE复合材料的拉伸性能分析

表5为不同EAE含量的PBS/EAE复合材料的拉伸性能。

表5 PBS/EAE复合材料的力学性能

项 目	EAE 质量分数 / %					
	0	1	2	3	4	5
拉伸强度 / MPa	32.9	32.7	34.0	35.0	35.9	36.2
断裂伸长率 / %	21.6	20.2	20.1	17.3	15.3	12.9

从表5可以看出,随着EAE含量的增加,复合材料的拉伸强度呈现增大的趋势,而断裂伸长率呈现减小的趋势,再次体现了EAE的成核作用。在拉伸过程中,EAE的添加为PBS的结晶提供了大量的晶核,结晶细化,分子间的作用力增强,晶区束缚

了大分子的移动,增加了材料抵抗变形的能力,从而使拉伸强度升高。但小而细密的球晶结构使复合材料的韧性降低,脆性增加,从而使断裂伸长率降低。

2.7 PBS/EAE 复合材料的亲疏水性能分析

图 7 为不同 EAE 含量的 PBS/EAE 复合材料的水接触角照片。表 6 为相应的水接触角数据。从图 7 和表 6 可以看出,随着 EAE 含量的不断增加,复合材料的水接触角逐渐增大,说明 EAE 的成核作用使复合材料中的球晶排列紧密,不利于水分子的深入,从而使亲水性下降。

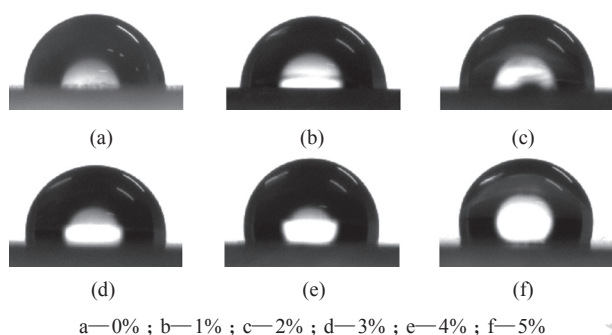


图 7 不同 EAE 含量的 PBS/EAE 复合材料的水接触角照片

表 6 PBS/EAE 复合材料的水接触角

项 目	EAE 质量分数 / %					
	0	1	2	3	4	5
水接触角 / (°)	91.7	93.9	97.9	101.8	105.8	111.4

3 结论

(1) 通过响应曲面法对鞣花酸合成工艺进行了优化,其最佳合成条件为过硫酸铵用量 0.6 g、碱溶时 pH=9、氧化反应时间 24 h。在此条件下鞣花酸的产量为 1.34 g/10 g 五倍子粉末。FTIR 谱图表明从五倍子提取液中成功合成了鞣花酸,并实现了外酯化。

(2) EAE 与 PBS 仅实现了物理共混,两者极性相似从而相容。复合材料结晶形态与纯 PBS 基本相似,但其晶粒尺寸随着 EAE 含量的增加而减小,说明 EAE 能够作为 PBS 的功能性成核剂使用。

(3) 由于 EAE 成核作用的产生,复合材料的热稳定性、拉伸强度、疏水性均较 PBS 有所提高。

LG 化学重庆塑料项目奠基

2015 年 9 月 25 日下午, LG 化学(重庆)工程塑料有限公司 2 万 t 工程塑料及塑料合金项目在重庆长寿经济技术开发区开工奠基。据悉, LG 化学(重庆)工程塑料项目将于 2016 年 6 月份竣工,7 月开始投产。

LG 化学是 LG 集团最重要的支柱产业之一,其业务范围主要为基础材料、信息电子材料、光学材料、电池四大事业领域。

参考文献

- [1] Huang Xuelian, Cheng Lei, Exterkate R A M, et al. Effect of pH on Galla chinensis extract's stability and anti-caries properties in vitro[J]. Archives of Oral Biology, 2012, 57(8):1 093-1 099.
- [2] Xiang Fa, Peng Lianci, Yin Zhongqiong, et al. Acute and subchronic toxicity as well as evaluation of safety pharmacology of Galla chinensis solution [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2015, 162(3):181-190.
- [3] Tang Bing, Chen Guangxian, Liang Mengya, et al. Ellagic acid prevents monocrotaline-induced pulmonary artery hypertension via inhibiting NLRP3 inflammasome activation in rats[J]. International Journal of Cardiology, 2015, 180(2):134-141.
- [4] Lalitha G, Lakshmi N R, Swaminathan S, et al. Ellagic acid encapsulated chitosan nanoparticles as anti-hemorrhagic agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(10):215-221.
- [5] Dinesh D, Aabha J. Antiepileptic activity of ellagic acid, a naturally occurring polyphenolic compound, in mice[J]. Journal of Functional Foods, 2014, 10 (9):364-369.
- [6] Dimitrios G P, Evgeny Z, George Z P, et al. Kinetics of nucleation and crystallization in poly(butylene succinate)nanocomposites[J]. Polymer, 2014, 26(12):6 725-6 734.
- [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] Matteo G, Andrea N, Giulio Z, et al. Environmentally friendly PBS-based copolyesters containing PEG-like subunit:Effect of block length on solid-state properties and enzymatic degradation[J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73(5):764-771.
- [9] 盛达成. 利用五倍子单宁酸生产废弃物制备鞣花酸研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013.
Sheng Dacheng. Study on manufacturing technology of ellagic acid from the wastes of processing tannin acid in chinese gall[D]. Changsha:Hunan Agricultural University, 2013.
- [10] 薛茗月, 罗星晔, 湛志华, 等. 甜茶根中鞣花酸的提取纯化、表征及含量测定 [J]. 林业科技, 2011, 36(4):25-28.
Xue Mingyue, Luo Xingye, Zhan Zhihua, et al. Separation, characterization and content determination of the ellagic acid from rubus suavissimus roots[J]. Forestry Science & Technology, 2011, 36(4):25-28.

LG 化学自 1995 年进入中国以来,投资总额达 121 亿元,先后在北京、宁波、天津、广州、南京、重庆等地建立了 11 家生产法人。这次开工的 2 万 t 工程塑料项目,是 LG 在重庆投资的第一个项目。项目总投资为 2 095.4 万美元。

LG 集团成立于 1947 年,业务领域涉及石油化工、电子和通讯服务领域,是韩国具有代表性的跨国集团公司。2014 年全球销售额约 8 100 亿元,全球员工人数超过 22 万人。

(中塑机网)