

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.004

PBS/天然黄芩色素复合材料的制备与性能研究^{*}

张敏¹, 安莎莎¹, 宋洁¹, 杨松¹, 邱建辉²

(1. 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; 2. 日本秋田县立大学, 日本秋田 015-0055)

摘要: 采用天然植物黄芩色素添加在可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)中, 以取代对环境有害的化学物质, 制备了PBS/黄芩色素复合材料。研究了黄芩色素对复合材料结晶性、热稳定性和力学性能的影响, 探讨了复合材料的抗菌性及生物降解性。结果表明, 黄芩色素对PBS的晶型几乎没有影响, 但使结晶度有很大提高。随着黄芩色素含量的增加, 复合材料的热稳定性呈先升高后降低的趋势; 拉伸强度和断裂伸长率先增大后减少, 但均比纯PBS要小; 复合材料的抗菌能力增强, 并且对微生物降解有较大的促进。

关键词: 天然黄芩色素; PBS; 热稳定性; 抗菌性; 降解性

中图分类号: TQ633.14

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0016-04

Preparation and Properties of PBT/Natural Scutellaria Baicalensis Georgi Pigments Composites

Zhang Min¹, An Shasha¹, Song Jie¹, Yang Song¹, Qiu Jianhui²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: Adding natural Scutellaria baicalensis Georgi pigments into biodegradable poly (butylene succinate) (PBS) to replace the environmentally harmful chemical substances, the PBS/natural Scutellaria Baicalensis Georgi pigments composites were prepared. The effects of natural pigments on crystallinity, thermal stability, mechanical property, antibacterial activity and degradation property of the composites were studied. The results showed that the addition of natural Scutellaria Baicalensis Georgi pigments had almost no effect on crystal of the PBS; with the content of the pigments increasing, the thermal stability of the composites increased first and decreased later; the tensile strength and elongation also increased first and decreased later, but all of the composites were smaller than pure PBS; the antibacterial property enhanced with the increase of pigments content, and the pigments gave a big promotion on microbial degradation.

Keywords: natural Scutellaria baicalensis Georgi pigments; PBS; thermal stability; antibacterial property; degradation

目前广泛应用于人类生活的塑料制品由于添加的色素多为有害的化学物质, 并且人们日常接触塑料制品、反复使用, 会使塑料制品表面带有大量细菌, 成为一个细菌污染源和疾病传播源。据统计^[1-2], 全世界每年死亡人数中, 大约有1700万是因细菌感染而引起的。因此, 抗菌塑料应运而生, 并有望废弃后能在微生物的作用下降解。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种可生物降解的环境友好脂肪族聚酯, 是目前最有应用前景的可生物降解高分子材料之一^[3-4]。而黄芩是天然无毒无害的植物, 其色素对皮肤无过敏性和致癌性, 具有较好的生物可降解性和环境相容性^[5]。将天然色素添加到PBS中不仅可以对PBS进行着色, 赋予其抗菌性, 还可以在土壤中生物降解, 扩展其用途, 可广泛应用于食品用具、日用品、家电、玩具、卫生用品

等方面^[6-7]。因此, 该研究对于改善人们的生活环境, 减少疾病发生率、保护人类身体健康等方面都具有十分重要的现实意义。

目前, 尚未见到国内外有关PBS/天然色素复合材料的研究报告。笔者采用超声波法从黄芩中提取天然黄芩色素添加到PBS中, 制备了PBS/黄芩色素复合材料, 并研究了黄芩色素对复合材料结晶性、热稳定性、力学性能、抗菌性和生物降解性的影响, 为新材料的开发和应用提供基础数据和理论依据。

^{*} 咸阳市科技计划项目(TD10-01)、陕西科技大学校科研创新团队基金项目(2010K05-02)

联系人: 张敏, 主要从事可生物降解高分子材料的合成、降解和机理研究

收稿日期: 2011-10-12

1 实验部分

1.1 原材料

PBS:数均分子质量约为 1×10^5 ,自制;

黄芩:西安市东郊药材市场;

金黄色葡萄球菌和大肠杆菌:陕西科技大学生命科学与工程学院。

1.2 仪器及设备

广角 X 射线衍射仪(WAXD):D/Max-3c 型,日本 Rigaku 公司;

热重分析仪: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

将黄芩于 40°C 真空干燥 24 h,粉碎。称取 10 g 黄芩粉末,加入到 120 mL 的 60% (质量分数) 乙醇溶液后在 50°C 下超声提取 1 h。过滤,浸提液在 50°C 下浓缩^[8-9]。将浓缩液冷冻干燥,制得黄芩色素粉末。将不同质量百分比的 PBS 与黄芩色素采用开炼机进行熔融共混制备复合材料。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,试样宽度 6 mm,厚度 0.3 mm 左右,拉伸速率 5 mm/min,传感器 500 N。每个配比的试样测试 5 个样条,结果取其算数平均值。

抗菌性能按 GB/T 2591-2003 测试,实验前,将菌种接于营养琼脂培养基斜面上,在 37°C 下培养 24 h;实验时将细菌制成 10^5 cfu/mL 浓度的菌悬液,取适量涂于待测抗菌试片和空白试片 ($25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$) 上,取覆盖膜 ($20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) 贴于试片,将试片放置于相对湿度为 100% 的培养皿中,在 37°C 的培养箱中培养 24 h。取出培养样品,分别加入洗脱液 (20 mL),反复清洗样品及覆盖膜,充分摇匀后分别取 0.2 mL 接种于营养琼脂培养基中,在 37°C 下培养 24 h 后进行活菌计数。抗菌率 (R) 计算公式如下: $R=(A-B)/A \times 100\%$,其中 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。

降解性:将试样裁成 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 样条, 40°C 真空干燥 24 h。取适量陕西花园土,将其与水 (质量比为 1/5) 混合搅拌 12 h 后,静置 12 h,取上层清液作为降解液。将样条精确称量后,分别放入上述降解液中,作为降解研究的唯一碳源。降解后的试样用蒸馏水冲洗干净, 40°C 真空干燥至恒重,准

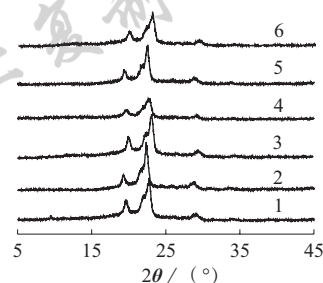
确称量,计算试样降解后的失重率。其计算公式为:失重率 $= (m_0 - m_t) / m_0 \times 100\%$,其中 m_0 和 m_t 分别为试样的原始质量和降解后的质量,每组取 3 个平行样,计算平均值。

2 结果与讨论

2.1 黄芩色素对复合材料的性能影响

(1) 对复合材料结晶性的影响

图 1 为不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的 WAXD 曲线,表 1 是 PBS/黄芩色素复合材料的结晶度。从图 1 可以看出,纯 PBS 显示了 3 个 2θ 角分别为 19.68° , 22.02° 和 22.70° 的特征衍射峰,分别对应着 (020), (021) 和 (110) 晶面^[10-11]。随着黄芩色素含量的增加,各复合材料衍射角 2θ 变化均小于 1° ,差异不大,说明黄芩色素对 PBS 的晶型几乎没有影响。但是,如表 1 所示,对比纯 PBS,黄芩色素使复合材料的结晶度有所提高,可能是黄芩色素扮演了成核剂的角色,促进了复合材料的结晶。



1—0; 2—1.0%; 3—3.0%; 4—5.0%; 5—7.0%; 6—9.0%

图 1 不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的 WAXD 曲线

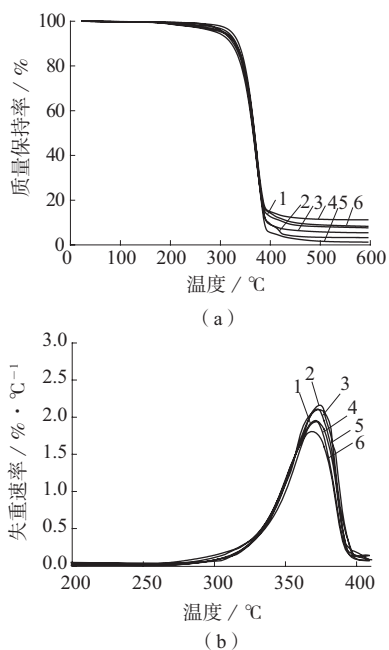
表 1 不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的结晶度

项目	黄芩色素质量分数/%					
	0	1	3	5	7	9
结晶度/%	36.21	46.98	47.29	47.90	47.97	47.46

(2) 对复合材料热性能的影响

图 2 为不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的 TG 和 DTG 曲线。由图 2 可以看出,随着黄芩色素含量的增加,复合材料的 5% 热失重温度 ($T_{-5\%}$) 随之提高,但当黄芩色素质量分数超过 7% 时, $T_{-5\%}$ 有所下降。50% 热失重温度 ($T_{-50\%}$) 和最大速率热失重温度 ($T_{\max}$) 基本不变。表 2 汇总了不同色素含量复合材料的 $T_{-5\%}$, $T_{-50\%}$ 和 $T_{\max}$ 值。由表 2 可看出,黄芩色素质量分数超过 7% 时,复合材料的热稳定性略有下降。这可能是由于少量的黄芩色素中含有的羟基和 PBS 链端羧基发生氢键作用,使得复合材料的热稳定性提高,但是黄芩色素含量过高时,未和 PBS 作用的黄芩色素溢出,从而影响了复合材料的

热稳定性。



1—0; 2—1.0%; 3—3.0%; 4—5.0%; 5—7.0%; 6—9.0%

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图2 不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表2 不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的热稳定性

项目	黄芩色素质量分数/%					
	0	1	3	5	7	9
$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	306	323	315	309	304	293
$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	366	369	367	368	367	365
$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	371	373	372	373	374	370

(3) 对复合材料拉伸性能的影响

不同色素含量对 PBS/黄芩色素复合材料的拉伸性能见表3。从表3可以看出,随着黄芩色素含量的增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都比 PBS 有所降低,这是由于黄芩色素的添加,使复合材料的结晶度有了很大提高,导致拉伸性能有所下降。这也和 WAXD 结果一致。

表3 不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料的拉伸性能

项目	黄芩色素质量分数/%					
	0	1	3	5	7	9
拉伸强度/MPa	32.86	24.56	25.27	25.81	27.06	24.62
断裂伸长率/%	21.60	15.33	16.28	16.45	20.62	17.52

2.2 PBS/黄芩色素复合材料的功能性研究

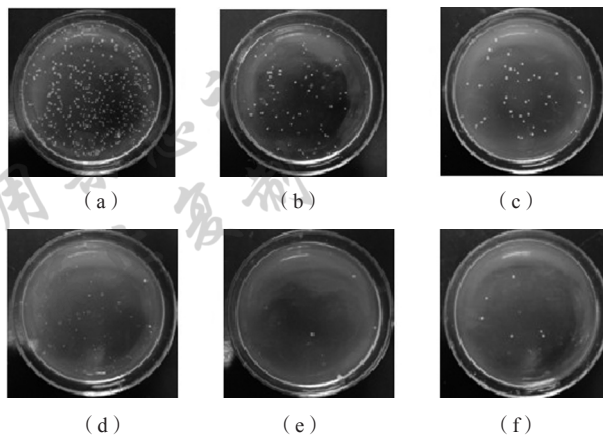
(1) 复合材料的抗菌性

表4示出 PBS/黄芩色素复合材料的抗菌性能。由表4可知,随着黄芩色素含量的增加,复合材料的抗菌率随之提高。这是由于随着黄芩色素含量的增加,复合材料表面单位面积上分布的抗菌有效成分越多,对细菌的抑制作用就越强,抗菌效果越

好。当黄芩色素质量分数为9%时,抗菌率分别达到91.1%和96.1%,复合材料表现出良好的抗菌效果。复合材料与金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作用24 h后的平板培养结果,如图3和图4所示。

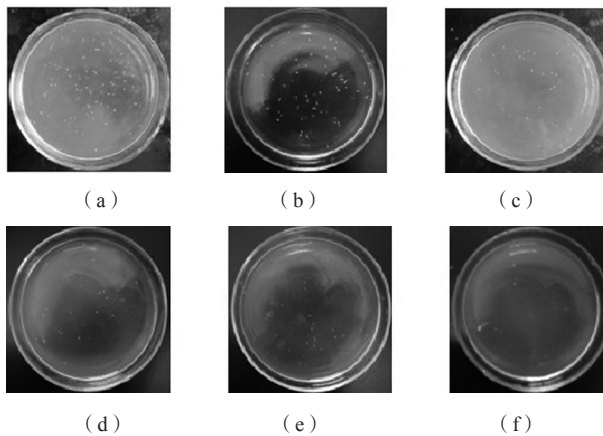
表4 PBS/黄芩色素复合材料的抗菌性能

黄芩色素质量分数/%	测试微生物			
	金黄色葡萄球菌		大肠杆菌	
	平均回收菌数/ 10^5	抗菌率/%	平均回收菌数/ 10^5	抗菌率/%
0	112	0	129	0
1	85	31.8	81	37.2
3	53	52.7	40	69.0
5	37	67.0	26	79.8
7	12	89.3	11	91.5
9	10	91.1	5	96.1



a—0; b—1.0%; c—3.0%; d—5.0%; e—7.0%; f—9.0%

图3 不同色素含量复合材料与金黄色葡萄球菌作用后培养结果



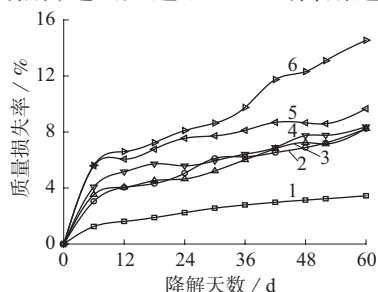
a—0; b—1.0%; c—3.0%; d—5.0%; e—7.0%; f—9.0%

图4 不同色素含量复合材料与大肠杆菌作用后培养结果

(2) 复合材料的降解性能

图5示出不同色素含量 PBS/黄芩色素复合材料降解60 d的研究结果。由图5可见,与纯 PBS 相比,随着黄芩色素含量的增加,复合材料的降解速率明显增大。在降解过程中,开始阶段降解效果明显

(前6 d),随之降解速率有所减缓,但黄芩色素质量分数为9%时后期降解速率依然很快。这可能是因为黄芩色素的亲水作用有利于微生物的侵蚀,导致试样发生崩解,进而加速了PBS的降解速率。



1—0; 2—1.0%; 3—3.0%; 4—5.0%; 5—7.0%; 6—9.0%

图5 不同色素含量PBS/黄芩色素复合材料降解后的质量损失率

3 结论

(1) 黄芩色素的加入不影响PBS复合材料的晶型,但所有复合材料的结晶度都有所提高。

(2) 黄芩色素的添加使得复合材料的拉伸性能略有下降。

(3) 加入少量黄芩色素可使复合材料的热稳定性明显提高。

(4) 随着黄芩色素含量的增加,复合材料显示出明显的抑菌效果。

(5) 随着黄芩色素含量的增加,复合材料的降解速率加快。

参考文献

- [1] 何素芹,陈志坤,孟晓辉,等. 尼龙6/抗菌蛭石复合材料的制备及性能研究[J]. 高分子学报,2011(3):287-292.
- [2] 邢晓东,王晓工. 接枝有抗菌与温度敏感共聚物的聚乙烯薄膜制备及抗菌性能初探[J]. 高分子学报,2009(2):187-190.
- [3] 张敏,黄继涛,崔春娜,等. PBS/PHB 聚酯材料的生物降解性[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(7):43-46.
- [4] 张敏,王晓霞,刘保健,等. 生物可降解脂肪族聚酯在陕西土壤中的降解行为[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(1):91-93.
- [5] Shang Xiaofei, He Xirui, He Xiaoying, et al. The genus scutellaria an ethnopharmacological and phytochemical review [J]. Journal of Ethnopharmacology,2010,128:279-313.
- [6] Liu Fujun, Qin Bing, He Linghao, et al. Novel starch / chitosan blending membrane: Antibacterial, permeable and mechanical properties [J]. Carbohydrate Polymers,2009,78:146-150.
- [7] Shan Bin, Cai Yizhong, Brooks J D, et al. Antibacterial properties of polygonum cuspidatum roots and their major bioactive constituents [J]. Food Chemistry,2001,109:530-537.
- [8] 张敏,安莎莎,宋洁,等. 天然石榴皮色素/PBS着色膜的性能[J]. 塑料,2011,40(3):65-67.
- [9] 刘璐,杨丽杰,李希娜,等. 正交设计优选黄芩苷提取工艺[J]. 中华中医药学刊,2010,28(7):1437-1438.
- [10] 缪文虎,陈双俊,张军. 聚丁二酸丁二醇酯/淀粉复合材料制备与性能研究[J]. 塑料科技,2011,39(4):86-90.
- [11] Ren M Q, Song J B, Song C L, et al. Crystallization kinetics and morphology of poly (butylene succinate-co-adipate) [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,2005,43(22):3231-3241.

中东乙烯产能占全球总产能比例接近20%

中东乙烯产能能在2011年末达到2800万t/a,比2007年1400万t/a的产能翻番,约占全球乙烯总产能的20%,而2007年时仅为11%。

未来中东地区乙烯扩能将继续,但增速将慢于过去几年年均20%~25%的速度。其中,博禄公司2011年乙烯产能超200万t/a,随着2013年底3项目的投产,届时将新增150万t/a乙烯能力。(石化网)

山东道恩获建高性能TPV实验室

近日,山东省科技厅批准山东道恩高分子材料股份有限公司建设高性能热塑性弹性体(TPV)实验室。这是该公司继被认定为国家级企业技术中心、阻燃材料研发中心,以及山东省塑胶弹性体工程技术研究中心、创新型试点企业后,被批准建设的又一个高层次科技创新平台。

据了解,从最初的实验室成果动态全硫化TPV制备技术,发展到拥有目前万吨级的生产线,并开发出不同硬度和功能的200余个牌号的TPV产品,山东道恩用了8年时间。更重要的是,道恩TPV产品的出现,打破了国外在这一高新技术领域的垄断,已在国内市场替代进口产品35%以上,平

抑了国外TPV在国内的销售价格,确立了我国在自主开发TPV产品上的国际地位。(中化报)

康佳研发出大型双色高光无痕注塑模具技术

在2011东莞国际科技合作周暨高层次人才交流会上,东莞康佳模具塑胶有限公司展示了“大型双色高光无痕注塑模具”。

这一技术打破了传统电视机框的单调,在黑色机框基础上加入了红色线条,而整个外壳光滑、剔透,两种颜色间没有任何接痕、熔点。

使用这种技术,不仅可以满足家电产品多样化和个性化的需求,提高产品的竞争力。同时,相对传统注塑工艺的打磨、喷涂、套色等二次加工工序,生产过程及其产品都非常环保,避免了喷涂过程对环境带来的严重污染,而且产品使用报废后便于回收再用,避免造成原材料浪费及对环境的二次污染。

据预计,采用双色高光无痕绿色注塑模具生产塑胶产品,将使康佳模具公司2011年的销售收入达到2500万元人民币,比2010年增加1.5倍,2012年的销售收入则有望达到7500万元人民币。(慧聪网)