

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.027

黄连对 PBAT / 纳米 MgO 抗菌材料性能影响

王雄刚,李霞,崔玲娜,巴熙,范淑红

(湖南工业大学,湖南株洲 412007)

摘要:通过熔融共混方法制备了聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)/纳米 MgO/黄连抗菌材料,探讨了加工温度对黄连分散性的影响并测试了抗菌材料的力学性能和抗菌性能。结果表明,加工温度对黄连的分散性影响较大,抗菌材料的最佳加工温度为 145℃。随着黄连含量的增加,PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料的拉伸强度和弯曲弹性模量均增大,而断裂伸长率下降明显,当黄连质量分数为 15% 时,拉伸强度为 49.0 MPa,弯曲弹性模量为 148 MPa,相比 PBAT/纳米 MgO 抗菌材料分别提高 63.9% 和 32.1%。黄连能进一步提高 PBAT/纳米 MgO 抗菌材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能,当黄连质量分数为 15% 时,PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别为 13.7 mm 和 8.1 mm,相比 PBAT/纳米 MgO 抗菌材料分别提高 33% 和 19%,抗菌材料对金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于大肠杆菌。

关键词:聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯;黄连;纳米 MgO;抗菌性能;力学性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0157-05

Effects of Coptis on Properties of PBAT / Nano MgO Antibacterial Materials

Wang Xionggang, Li Xia, Cui Lingna, Ba Xi, Fan Shuhong

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Poly(butyleneadipate-co-terephthalate)(PBAT) / nano MgO / coptis antibacterial materials were prepared by melt blending method, the effects of processing temperature on the dispersibility of coptis was discussed, and the mechanical properties and antibacterial properties of the antibacterial materials were tested. The results show that the processing temperature has a great influence on the dispersibility of coptis, and the optimum processing temperature is 145 °C . With the increase of coptis content, the tensile strength and flexural elastic modulus of PBAT / nano MgO / coptis antibacterial material increase, while the elongation at break decreases significantly. When the mass fraction of coptis is 15%, the tensile strength is 49.0 MPa and the flexural elastic modulus is 148 MPa, which are increased by 63.9% and 32.1% compared to those of PBAT / nano MgO antibacterial material respectively. Coptis can further improve the antibacterial properties of PBAT / nano MgO antibacterial material against staphylococcus aureus and escherichia coli. When the mass fraction of coptis is 15%, the inhibition zone diameter of PBAT / nano MgO / copts antibacterial material against staphylococcus aureus and escherichia coli are 13.7 mm and 8.1 mm, which are increased by 33% and 19% compared to those of PBAT / nano MgO antibacterial material respectively. The antibacterial effect of antibacterial material against staphylococcus is better than that against escherichia coli.

Keywords : poly(butyleneadipate-co-terephthalate) ; coptis ; nano MgO ; antibacterial property ; mechanical property

随着人们环保意识的增强,“白色污染”已受到社会的广泛关注,人们对聚烯烃类非降解塑料的使用变得越来越谨慎,要求使用降解材料的呼声也越来越高^[1-3]。我国在 2020 年底开始立法逐步限制使用非降解塑料包装材料,这引发了高校、科研院所和

企业大力研究降解塑料的热潮。在包装材料领域,除了目前国家要求使用降解材料外,包装材料的抗菌性能研究也是该领域的一个重点方向,从目前的国内外文献来看,对于包装材料抗菌性能的研究基本都是使用无机抗菌剂,如银离子、壳聚糖等和有机

通信作者: 王雄刚,博士,主要从事工程塑料改性方面的研究

收稿日期: 2021-04-14

引用格式: 王雄刚,李霞,崔玲娜,等. 黄连对 PBAT / 纳米 MgO 抗菌材料性能影响[J]. 工程塑料应用,2021,49(7): 157-161.

Wang Xionggang, Li Xia, Cui Lingna, et al. Effects of coptis on properties of PBAT / nano MgO antibacterial materials[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 157-161.

抗菌剂,如吡啶化合物、季铵盐类等^[4-6]。但是这两大类抗菌剂都存在一定的使用局限,无机重金属类抗菌剂对人体有伤害^[7-9];有机抗菌剂因为不耐温、易分解导致使用受限或者分解气体影响人体健康^[10]。黄连作为重要的中药材,其来源丰富,成本低廉,属于天然抗菌剂,对人身无任何伤害^[11]。黄连植物及其提取物都具有一定的抗菌性能,特别是对葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果更明显^[12]。查阅目前的文献资料可知^[13-14],对黄连的研究都集中在中药领域,而作为抗菌剂和高分子材料共混未见报道。笔者在研究聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)/纳米MgO抗菌材料的基础上^[15],探讨了天然抗菌中草药黄连粉末对PBAT/纳米MgO抗菌材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT: TH801T, 新疆蓝山屯河聚酯有限公司;

黄连粉末: 粒径 80 μm , 市售;

纳米MgO: 经过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面处理^[15], 粒径 40 nm, 自制;

马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH): M1-A, 科艾斯(厦门)塑胶科技有限公司;

抗氧化剂: B225, 新秀化学(烟台)有限公司。

1.2 主要仪器和设备

注塑机: 90T型, 东华机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-35型, 南京富亚橡塑机械制造有限公司;

电子万能试验机: CMT-4104型, 深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 250型, 捷克FEI公司;

霉菌培养箱: YMJ-100型, 上海姚氏仪器设备厂。

1.3 试样制备

前期研究表明^[15], 当纳米MgO的质量分数为3%时, PBAT/纳米MgO抗菌材料的力学性能及抗菌性能最佳。因此在保持纳米MgO质量分数为3%的基础上, 设计的PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料配方见表1。按表1配方将PBAT、增容剂POE-g-MAH、黄连粉末及抗氧化剂在140~190℃下经双螺杆挤出机挤出造粒, 双螺杆喂料速度为200 g/min, 主机转速为300 r/min。所得粒料在80℃下烘干处理2 h后, 用注塑机制样, 注塑温度为

140~160℃, 注射压力为50~60 MPa。所得试样在温度(23±2)℃、相对湿度(50±5)%的环境中静置24 h之后, 再进行性能检测。

表1 PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料配方 %

原材料	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PBAT	94.7	92.7	89.7	84.7	79.7
纳米MgO	3	3	3	3	3
黄连	0	2	5	8	15
POE-g-MAH	2	2	2	2	2
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

1.4 性能的测试

弯曲性能按照GB/T 1449-2005测试, 弯曲速率为2 mm/min, 取5次测试结果的平均值;

拉伸性能按照GB/T 1040-2006测试, 拉伸速率为50 mm/min, 取5次测试结果的平均值;

SEM分析: 将不同配比的PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料试样在液氮中进行淬断, 再进行喷金处理, 采用SEM对试样断面形貌进行分析, 测试电压为15 kV;

抗菌性能按照SN/T 4946-2017测试。将0.1 mL细菌培养物转移到营养琼脂平板中, 然后将直径5 mm的抑菌圈圆片置于菌落上, 放置霉菌培养箱中, 37℃孵育24 h, 测定抑菌圈直径。

2 结果与讨论

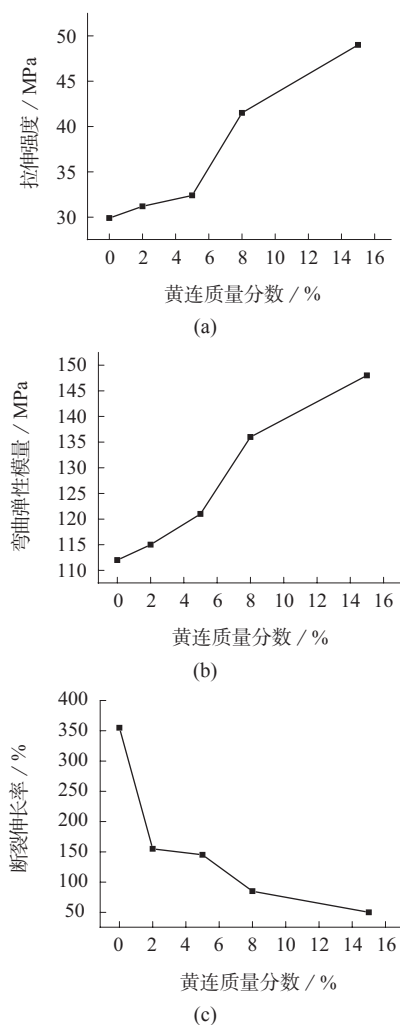
2.1 加工温度对黄连在PBAT/纳米MgO抗菌材料中分散性的影响

实验发现, 当加工温度为125℃时, 由于PBAT的熔点为130℃, 此温度不能使PBAT完全塑化, 从而使黄连不能均匀分散, 导致PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料呈暗黄色, 比黄连本身的黄色略深; 当加工温度为165℃或185℃时, PBAT完全塑化, 但是此时的温度偏高, 加上双螺杆的强剪切, 导致黄连炭化, 此时PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料呈灰暗色甚至暗黑色; 当加工温度为145℃时, PBAT刚好完全塑化, 同时黄连较好地分散, 并未发生炭化变色, PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料呈微黄色, 粒子晶莹光亮, 外观颜色最好。可以看出, PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料在加工过程中对加工温度比较敏感, 这主要是由于黄连本身是一种木纤维, 容易炭化, 因此对加工温度的选择性较高, 在和树脂一起加工时, 需选择适宜的加工温度。

2.2 黄连含量对PBAT/纳米MgO/黄连抗菌材料力学性能的影响

不同黄连含量的PBAT/纳米MgO/黄连抗

菌材料的力学性能如图 1 所示。从图 1 可知,随着黄连含量的增加, PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料的拉伸强度和弯曲弹性模量均呈现增大趋势。当黄连质量分数从 0% 增至 5% 时,拉伸强度从 29.9 MPa 增至 32.4 MPa,提高 8.36%,弯曲弹性模量从 112 MPa 增至 121 MPa,提高 8.04%,抗菌材料的拉伸强度和弯曲弹性模量增加不明显;随着黄连含量的继续增加,拉伸强度和弯曲弹性模量明显增大,当黄连质量分数增至 15% 时,拉伸强度为 49.0 MPa,弯曲弹性模量为 148 MPa,相比未添加黄连时分别提高 63.9% 和 32.1%。这主要是由于在体系中添加少量黄连时,黄连对 PBAT 树脂链运动限制较小,材料增强增刚效果不明显;当黄连质量分数超过 5% 后,由于和 PBAT 相容性变差,黄连类似于填料起到增强增刚作用,随着用量的增加,对 PBAT 链运动影响越来越明显,阻碍链运动,导致抗菌材料的强度和刚性明显提高。



a—拉伸强度; b—弯曲弹性模量; c—断裂伸长率

图 1 不同黄连含量的 PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料的力学性能

从图 1 还可知,加入黄连在提高 PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料的刚性和强度的同时,断裂伸长率大幅下降。在未加黄连时,抗菌材料的断裂伸长率为 355%,当加入黄连质量分数为 2% 时,断裂伸长率降至 155%,降幅达 56.3%,随着黄连含量的继续增加,其降幅慢慢趋于缓和。其原因是,未加黄连时, PBAT 与纳米 MgO 的相容性较好,分子链之间的链接紧密,链运动自由,当加入黄连后,由于其和 PBAT 的相容性差,虽然增容剂 POE-g-MAH 能轻微改善两者之间的相容性,但改善效果有限,阻碍了 PBAT 在受力时链运动的运动和延伸,导致韧性变得较差。

2.3 黄连含量对 PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料抗菌性能的影响

PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌测试结果见表 2。

表 2 PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料对

金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径 mm

样品编号	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
1 [#]	10.3 ± 0.3	6.8 ± 0.5
2 [#]	11.6 ± 0.7	7.1 ± 0.3
3 [#]	12.5 ± 0.4	7.2 ± 0.5
4 [#]	13.1 ± 0.3	7.5 ± 0.2
5 [#]	13.7 ± 0.4	8.1 ± 0.2

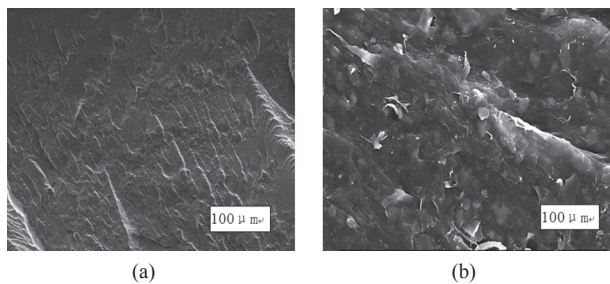
注: 抑菌圈原直径为 5 mm。

从表 2 可知,未加黄连时,由于纳米 MgO 既作成核剂提升了抗菌材料的力学性能,同时又作抗菌剂改善了 PBAT/ 纳米 MgO 抗菌材料的抗菌性能,其金黄色葡萄球菌抑菌圈直径从 5 mm 增加到 10.3 mm,增加了 106%,对大肠杆菌的抑菌圈直径也从 5 mm 增加到 6.8 mm,增幅为 36%。添加黄连后, PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果进一步提升,当黄连质量分数为 15% 时,其对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径从 10.3 mm 增加到 13.7 mm,增加 33%;对大肠杆菌的抑菌圈直径从 6.8 mm 增加到 8.1 mm,增幅为 19%。结果表明,加入黄连可以进一步提高 PBAT/ 纳米 MgO 抗菌材料的抗菌活性,起到较好的抗菌补强效果。同时发现, PBAT/ 纳米 MgO/ 黄连抗菌材料对金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于大肠杆菌。中药的抗菌机理较为复杂,其抗菌效果是中药对细菌机体多环节多途径作用的综合结果^[16],黄连含有多种异喹啉类生物碱,其抑菌的主要成分是小檗碱、黄连碱和药根碱,其抗菌机理主要是这些碱性组分能破坏细菌结构,抑制细菌糖代谢,抑制细

菌核酸、蛋白质合成。

2.4 黄连含量对 PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料冲击断面微观形态的影响

图2为 PBAT/纳米 MgO 抗菌材料及黄连质量分数为 8% 时 PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料试样断面的 SEM 照片。



黄连质量分数: a—0%; b—8%

图2 不同黄连含量的 PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料试样断面的 SEM 照片

从图2可以看出,纳米 MgO 经过 CTAB 表面处理后,纳米 MgO 和 PBAT 的相容性好,纳米 MgO 均匀分散在 PBAT 中,能较好地被 PBAT 包裹,断面较均匀。加入黄连后,因黄连未经过表面处理,与树脂的相容性差,可以看到抗菌材料断面因黄连颗粒脱落而形成的大量空隙,导致抗菌材料的断裂伸长率降低,同时黄连类似于填料,可提高抗菌材料的强度和刚性。

3 结论

(1) 由于黄连不耐温以及 PBAT 加工温度偏低, PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料的最佳加工温度为 145℃,在此温度下黄连的分散均匀。

(2) 黄连在 PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料中类似于填料起到增强增刚作用,随着黄连含量的增加,抗菌材料的拉伸强度和弯曲弹性模量均增大,而断裂伸长率下降明显。当黄连质量分数为 5% 时,拉伸强度为 32.4 MPa,弯曲弹性模量为 121 MPa,相比未添加黄连时分别提高 8.36% 和 8.04%,抗菌材料的拉伸强度和弯曲弹性模量增加不明显;当黄连质量分数为 15% 时,拉伸强度为 49.0 MPa,弯曲弹性模量为 148 MPa,相比未添加黄连时分别提高 63.9% 和 32.1%;当黄连质量分数为 2% 时,断裂伸长率为 155%,降幅达 56.3%。

(3) 加入黄连可进一步提升 PBAT/纳米 MgO 抗菌材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能。当黄连质量分数为 15% 时, PBAT/纳米 MgO/黄连抗菌材料对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径为

13.7 mm,增加 33%,对大肠杆菌的抑菌圈直径为 8.1 mm,增加 19%,抗菌材料对金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于大肠杆菌。

参考文献

- [1] 毛永宁,汪小愁,赵黛青,等.不同城市生活垃圾焚烧技术的综合评价[J].环境污染与防治,2015,37(2):32-37,41.
Mao Yongning, Wang Xiaohan, Zhao Daiqing, et al. Comprehensive evaluation of different municipal solid waste(MSW)incineration technologies[J]. Environmental Pollution & Control, 2015, 37(2):32-37, 41.
- [2] Mulhaupt R. Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(2):159-174.
- [3] 张如孟. 责任视角下我国白色污染治理理论困境的反思[J]. 呼伦贝尔学院学报, 2019(4):55-59.
Zhang Rumeng. Reflection on the ethical dilemma of white pollution control in China from the perspective of responsibility[J]. Journal of Hulunbeier University, 2019(4):55-59.
- [4] Wang Hongxia, Qian Jun, Ding Fuyan. Emerging chitosan-based films for food packaging applications[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(2):395-413.
- [5] Shirakawa M, Uehara I, Tanaka M. Mycorrhizosphere bacterial communities and their sensitivity to antibacterial activity of ectomycorrhizal fungi[J]. Microbes and Environments, 2019, 34(2):191-198.
- [6] 李鑫玲,康怀彬,张慧芸.肉桂精油纳米胶囊制备表征及体外抗菌抗氧化能力[J].食品与发酵工业,2019,45(23):121-127.
Li Xinling, Kang Huaibin, Zhang Huiyun. Preparation and characterization of cinnamon essential oil-loaded chitosan nanocapsule and its antibacterial and antioxidant activities in vitro[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(23):121-127.
- [7] 孙杰,沈锦玉,姚汉强,等.纺织品抗菌安全性评价的新思考[J].针织工业,2018(1):86-88.
Sun Jie, Shen Jinyu, Yao Hanqiang, et al. New ideason evaluation of the safety of anti-bacterial textiles[J]. Knitting Industries, 2018(1):86-88.
- [8] 崔继方,吴卫华.银系无机抗菌剂的发展及应用研究[J].陶瓷,2016(9):9-12.
Cui Jifang, Wu Weihua. Development of Ag-type inorganic antibacterial agents and its application[J]. Ceramics, 2016(9):9-12.
- [9] 吕鹏召.铜纳米粒子及复合材料的制备、表征以及抗菌性、催化加氢性能的研究[D].天津:天津理工大学,2019.
Lyu Pengzhao. Preparation, characterization, antibacterial and catalytic hydrogenation of copper nanoparticles and composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2019.
- [10] Chen Shiguo, Chen Shaojun, Jiang Song, et al. Environmentally friendly antibacterial cotton textiles finished with siloxane sulfopropylbetaine[J]. Applied Materials & Interfaces, 2011,

- 3(4):1154-1162.
- [11] 陈红英,徐健蓉,刘文静,等. 黄连抗氧化活性组分的研究[J]. 食品工业科技,2014,35(18):141-143,148.
Chen Hongying, Xu Jianrong, Liu Wenjing, et al. Study on anti-oxidant activity of constituents from *Coptis chinensis*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(18):141-143, 148.
- [12] Yan Dan, Xiao Xiaohe, Jin Cheng, et al. Microcalorimetric investigation of the effect of berberine alkaloids from *Coptis chinensis* Franch on *Staphylococcus aureus* growth[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51(7):640-645.
- [13] 周长征. 黄连-肉桂药对的研究综述[J]. 齐鲁药事, 2011, 30(2):109-111.
Zhou Changzheng. Review of research on drug pair of *Coptis* and *Cassia*[J]. Qilu Pharmaceutical Affairs, 2011, 30(2):109-111.
- [14] Dong Hui, Wang Nan, Zhao Li, et al. Berberine in the treatment of type 2 diabetes mellitus: A systemic review and meta-analysis[J]. Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, 2012. doi:10.1155/2012/591654.
- [15] Wang Xionggang, Cui Lingna, Fan Shuhong, et al. Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) antibacterial nanocomposites reinforced with MgO nanoparticles[J]. Polymers, 2021, 13. doi:10.3390/polym13040507.
- [16] 李晏乐,岳肖华,孙卫东. 中草药抑菌作用的现代研究进展[J]. 中国中医基础医学杂志, 2018, 24(6):860-862, 封四.
Li Yanle, Yue Xiaohua, Sun Weidong. Modern research progress of antibacterial effect of Chinese herbal medicine[J]. Chinese Journal of Basic Medicine in Traditional Chinese Medicine, 2018, 24(6):860-862, back cover.
- =====
- (上接第 156 页)
- Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [12] 代娇娇,李再峰,温永红. 不同改性锌铝水滑石的制备及其对聚氨酯性能的影响[J]. 弹性体, 2018, 28(3):13-18.
Dai Jiaojiao, Li Zaifeng, Wen Yonghong. Preparation of modified Zn-Al layered double hydroxide and its reinforcement of polyurethane-urea[J]. China Elastomerics, 2018, 28(3):13-18.
- [13] 涂永鑫,张胜,唐武飞,等. 插层改性水滑石对聚丙烯阻燃及力学性能的影响[J]. 塑料, 2017(01):19-21, 25.
Tu Yongxin, Zhang Sheng, Tang Wufei, et al. Flammability and mechanical properties of polypropylene containing amino benzene sulfonic acid-intercalated layered double hydroxides[J]. Plastics, 2017(1):19-21, 25.
- [14] Lu Peng, Liang Shuai, Zhou Tuantuan, et al. Layered double hydroxide nanoparticle modified forward osmosis membranes via polydopamine immobilization with significantly enhanced chlorine and fouling resistance[J]. Desalination, 2017, 421:99-109.
- [15] Wang Wenjia, Wang Julin, Wang Xingguo, et al. Improving flame retardancy and self-cleaning performance of cotton fabric via a coating of in-situ growing layered double hydroxides (LDHs) on polydopamine[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105930.
- [16] Yang Saijiao, Liu Meiyang, Deng Fengjie, et al. A novel fluorescent DNA sensor system based on polydopamine modified MgAl-layered double hydroxides[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2020, 37. doi:10.1016/j.colcom.2020.100294.