

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.018

PBS/石榴皮提取物复合材料的界面作用及其双功能性

宋洁¹,柯如媛¹,张敏¹,马晓燕²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院,陕西省轻工助剂重点实验室,西安 710021; 2. 西北工业大学理学院,西安 710129)

摘要:对废弃资源石榴皮进行资源再利用,从中提取有效染色、抗菌成分,并与聚丁二酸丁二酯(PBS)复合,制备双功能性 PBS/石榴皮提取物(PGL)复合材料。利用傅里叶变换红外光谱对复合材料进行了分析,采用 Materials Studio 软件对复合材料的界面作用进行了分子动力学模拟,探讨了 PGL 用量对复合材料耐摩擦色牢度、抗菌率的影响。结果表明,PGL 在共混过程中没有与 PBS 发生化学反应,但两者形成了静电能和氢键两种分子间非键合作用力,使得复合材料具有一定强度的界面作用。PGL 质量分数为 1%~7% 时,复合材料的耐摩擦色牢度基本得到保持,表明 PGL 中的染色成分与 PBS 存在一定的分子间界面作用,为分子动力学模拟结果提供了证明。PGL 质量分数为 1% 时,复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抗菌率均达到了 90% 以上,具有了抗菌能力;随着 PGL 用量的增加,复合材料的抗菌能力逐渐提高,当 PGL 质量分数超过 7% 后,复合材料对两种细菌的抗菌率均达到 99% 以上,具有强抗菌作用。

关键词:石榴皮提取物;聚丁二酸丁二酯;复合材料;界面作用;分子动力学模拟;色牢度;抗菌

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0099-06

Interface Interaction of PBS/Punica Granatum L. Extracts Composite and its Bifunctionality

Song Jie¹, Ke Ruyuan¹, Zhang Min¹, Ma Xiaoyan²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Xi'an 710021, China; 2. School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The waste resources Punica granatum L. was reused to extract the effective dyeing and antibacterial ingredients, and they were compounded with poly(butylene succinate) (PBS) for preparing the PBS/Punica granatum L. extracts (PGL) composites with bifunctionality. FTIR was used for analyzing the composites and the molecular dynamics simulation of the interfacial interaction of the composites were carried out using Materials Studio software, the effects of the PGL contents on the color fastness to rubbing and antibacterial ratio of the composites were discussed. The results show that, no chemical reaction is occurred between PGL and PBS during the blending process, but two kinds of intermolecular non-bonded forces of electrostatic energy and hydrogen bonding are formed between them, which makes the composite has interfacial interaction with a certain strength. When the mass fraction of PGL are 1%~7%, the color fastness to rubbing of the composite is maintained basically, which indicates some intermolecular interface interaction exists between the dyeing component of PGL and PBS and provides proof for the molecular dynamics simulation results. When the mass fraction of PGL is 1%, the antibacterial ratio for Staphylococcus aureus and Escherichia coli of the composite are all above 90%, so the composite has antibacterial ability. The antibacterial ability of the composite increases with the increase of PGL content, when the mass fraction of PGL exceeds 7%, the antibacterial ratios for the two bacteria all reach above 99%, the composite has strong antibacterial ability.

Keywords: Punica granatum L. extracts; poly(butylene succinate); composite; interface interaction; molecular dynamics simulation; color fastness; antibacterial

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51803114), 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (17JS014), 西安市科技计划项目 [2017068CG/RC031 (SXKD004)], 陕西省重点研发计划项目 (2018ZDXM-NY-059), 陕西省创新能力支撑计划 (2018TD-015)

通讯作者: 宋洁, 副教授, 主要从事环境友好高分子材料的研究 E-mail: songj3587@163.com

收稿日期: 2018-11-27

引用格式: 宋洁,柯如媛,张敏,等.PBS/石榴皮提取物复合材料的界面作用及其双功能性[J].工程塑料应用,2019,47(2):99-104,121.

Song Jie, Ke Ruyuan, Zhang Min, et al. Interface interaction of PBS/Punica granatum L. extracts composite and its bifunctionality[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 99-104, 121.

塑料着色是塑料制品最外在、最直观的性能,其感官属性及经济重要性不可忽视^[1-2]。染料是塑料着色中的一种重要原料,其中合成染料以其色谱齐全、鲜艳、耐洗耐晒等诸多优点成为主要着色物质。但由于其基本合成原料不可再生,且其中间体、成品均伴随着有毒、易爆、致癌等危害,成为发展弊端^[3-5]。随之,环境相容性好、可降解、可再生的天然染料又重新引起人们的关注,而且很多天然染料来源于废弃植物,其原料不取自石油,这为废弃资源的合理利用开辟了新的途径^[6-8]。

随着塑料制品应用的日趋广阔,制品表面往往会带有大量的细菌,成为疾病传染的媒介,对人类的健康和生命产生很大的威胁,更让人们认识到发展抗菌产品的紧迫性^[9-11]。而有的植物提取物本身就有着优良的抗菌或药物保健作用,可为塑料制品提供相应的抗菌功能。

石榴皮为我国传统中草药,所含成分中鞣质含量高达 10.4%~21.3%,包含没食子酸、安石榴林、安石榴苷、鞣花酸等,具有广谱抗菌性、抗氧化性、抗病毒、驱虫等药理作用,且还具有独特的染色作用^[12-15]。因而从石榴皮中提取到的物质既可以作为天然染料的重要成分,也可以作为抗菌剂的主要成分,若将其与可生物降解塑料材料如聚丁二酸丁二酯(PBS)进行复合,则能够制备出具有染色、抗菌双功能性的环境友好型复合材料。

由于石榴皮提取物(PGL)这一类的植物源提取物含有大量的亲水性成分,其与 PBS 等塑料材料复合时可能存在两相相容性较差的问题。复合过程中若两相的相容性差,互相作用力较小,不能达到分子间的融合,则会使复合材料在使用过程中由于受外界温度、力、pH 等作用因素的影响而使其染色及抗菌成分产生迁移,影响复合材料染色牢固性、抗菌性等方面的使用性能。通过不同方式的界面改性能够对复合材料中 PBS 和 PGL 的相容性进行改善,但若要在不大幅提高成本的前提下同时达到改性效果最大化,则需要先从分子角度揭示 PGL 这一类植物源提取物与 PBS 的界面作用机理,然后在此基础上改善并调控复合材料的相容性,以实现高性价比的改性效果。而在研究 PGL 与 PBS 的界面作用时,利用计算机辅助技术对界面作用进行分子动力学模拟,可以更加直观、便捷地完成相关机理的研究,且能实现材料的“零消耗”。

笔者将具有染色、抗菌双功能性的 PGL 与 PBS

经熔融复合制备出双功能性(染色、抗菌)PBS/PGL 复合材料。采用 Materials Studio 7.0 软件对复合材料中 PBS 相和 PGL 相的界面作用进行分子动力学模拟,揭示相应的界面作用机理,以对后续的相容性调控进行指导;然后以耐摩擦色牢度作为复合材料染色牢固性的指标,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抗菌率作为复合材料抗菌性的指标,研究了 PGL 用量对复合材料耐摩擦色牢度、抗菌率的影响,为环境友好型彩色抗菌复合材料的制备与应用提供技术依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBS: 数均分子量 $=1 \times 10^5$, 日本昭和化工株式会社;

石榴皮: 市售;

无水乙醇: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

旋转蒸发器: RE52CS-1 型, 上海亚荣生化仪器厂;

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: VERTE-22 型, 德国 Bruker 公司;

耐摩擦色牢度测试仪: YG571- II 型, 温州大荣纺织标准仪器厂。

1.3 复合材料的制备

(1) 石榴皮的提取。

将石榴皮洗净、粉碎后干燥, 然后过筛备用。以浓度为 60% 的乙醇水溶液作为溶剂进行超声波辅助提取, 其中, 料液比为 1/12, 超声温度为 30℃, 超声时间为 45 min, 超声功率为 120 W。提取完毕后过滤, 在 40℃ 下采用旋转蒸发器对滤液进行浓缩, 采用冷冻干燥法得到橙黄色粉末状 PGL。

(2) PBS/PGL 复合材料的制备。

使炼塑机两辊升温至 110℃, 开启设备使两辊转动, 将 PBS 颗粒逐渐放入两辊之间, 完全熔融后, 将 PGL 分别按照质量分数 1%, 3%, 5%, 7%, 9% 加入其中, 待 PGL 与 PBS 均匀混合后, 自然冷却后取下备用。

1.4 模型的构建与分子动力学模拟方法

以石榴皮鞣质中结构最简单且能够表达其它成分结构片段的活性单体没食子酸, 以及其中最主

要的活性鞣质安石榴林为代表进行复合材料分子动力学模拟。

首先采用 Gauss View 5.0 软件构建 PBS 及没食子酸、安石榴林的模型;采用 Materials Studio7.0 中 Discovery 和 Forcite 模块进行能量最小化和几何优化。对于 PBS 需再进行 10 个循环的退火处理以消除分子结构中局部畸形的构象。

利用优化好的分子模型,在 Modules Blends Calculation 模块下进行共混,分别以没食子酸、安石榴林为配体(S)与 PBS 可生物降解材料为基体(b)进行共混,能量采样为 1×10^5 ,精度为 Fine,COMPASS 力场。

共混结束后,利用 Amorphous Cell calculation 模块建立周期性边界正方体盒子,其边长为 19.5 cm。然后在 Modules Forcite calculation Dynamic 模块下进行 50 ps 的 NVT 运算,再运行 500 ps 的 NPT 动力学计算,计算条件为:COMPASS 力场,298 K,温度控制器 Andersen,压力控制器 Berendsen,50 万步,1 fs 步长,每 5 ps 保存轨迹一次。最后在 Forcite Analysis 模块下对复合材料的内聚能密度、溶解度参数、径向分布函数进行分析。

1.5 测试与表征

FTIR 分析:将样品用 KBr 压片,然后进行结构分析,测试波长范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

耐摩擦色牢度测试:参照 GB/T 3920-2008,采用干摩擦方式,测试不同 PGL 用量的 PBS/PGL 复合材料的耐摩擦色牢度。

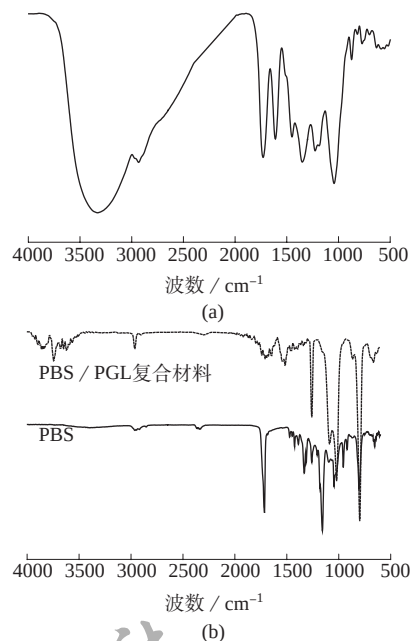
抗菌性能检测:参照 QB/T 2591-2003,以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为供试菌种,按照参照标准中的程序测试不同 PGL 用量的 PBS/PGL 复合材料的抗细菌率。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 PGL, PBS 和 PGL 质量分数为 5% 的 PBS/PGL 复合材料的 FTIR 谱图。

由图 1a 可以看出, PGL 在 3330 cm^{-1} 处有强宽的一OH 伸缩振动吸收峰, $1728, 1606 \text{ cm}^{-1}$ 处对应芳环上骨架的振动吸收峰, $1452, 1353 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为次甲基面内弯曲振动峰, $1220, 1037 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 的伸缩振动峰, $580 \sim 871 \text{ cm}^{-1}$ 处有多个吸收峰,这说明 PGL 结构中苯环上有取代结构。该 FTIR 谱图特征与多酚类化合物 FTIR 谱图特征基本一致,可确认 PGL 为多酚类化合物。



a—PGL; b—PBS 和 PBS/PGL 复合材料

图1 PGL, PBS 和 PBS/PGL 复合材料的 FTIR 谱图

从图 1b 可以看出, PBS 在 $3300, 2962, 1714, 1157, 1045 \text{ cm}^{-1}$ 处均有吸收峰。其中, 3300 cm^{-1} 处为一OH 的伸缩振动吸收峰, 2962 cm^{-1} 处是甲基、亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1714 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, $1157, 1045 \text{ cm}^{-1}$ 处为酯基中 C—O 的伸缩振动吸收峰。与 PBS 相比, PBS/PGL 复合材料的特征吸收峰出现在 $3743, 2962, 1708, 1020 \text{ cm}^{-1}$ 处。其中 3743 cm^{-1} 处为 PGL 多元酚中—OH 的伸缩振动吸收峰, 2962 cm^{-1} 处是甲基、亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰, $1708, 1020 \text{ cm}^{-1}$ 处分别为 C=O 和 C—O 的伸缩振动吸收峰,这些峰与 PBS 的出峰位置相似,说明 PGL 在共混过程中没有与 PBS 发生化学反应。但复合材料的 C=O 伸缩振动吸收峰较纯 PBS 从 1714 cm^{-1} 移动至 1708 cm^{-1} 处,且 C—O 的伸缩振动吸收峰从 1045 cm^{-1} 移动至 1020 cm^{-1} 处,说明了 PGL 与 PBS 存在着分子间非键作用力。

2.2 复合材料的界面作用模拟

(1) 组分优化模型与共混模拟。

以石榴皮中含量较大的没食子酸、安石榴林为代表与 PBS 进行界面作用模拟,各组分优化后的模型如图 2 所示。图 3 为 PBS/没食子酸、PBS/安石榴林复合体系的共混模拟示意图。由图 3 可以看出,没食子酸、安石榴林与 PBS 共混后均形成了氢键,如图中虚线所示。这可能是由于 PGL 中如没食子酸、安石榴林等成分均含有大量的羟基,因而在与

PBS 共混时其—OH 的 H 可作为质子给体,而 PBS 酯基 C=O 中的 O 可作为质子受体,从而形成了如 $C=O \cdots H-O$ 的氢键作用,增强了 PGL 与 PBS 之间的界面结合。

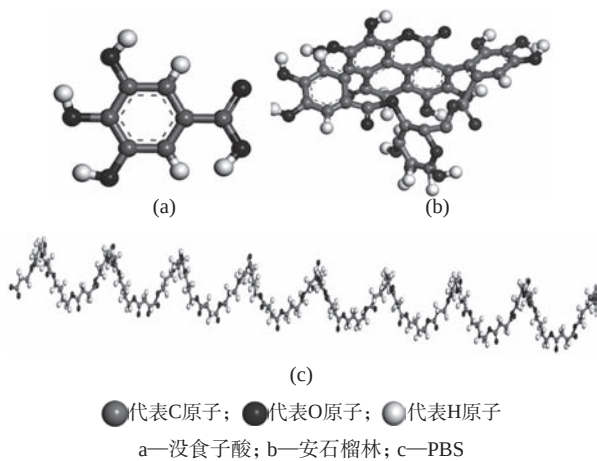


图2 没食子酸、安石榴林、PBS 的优化模型

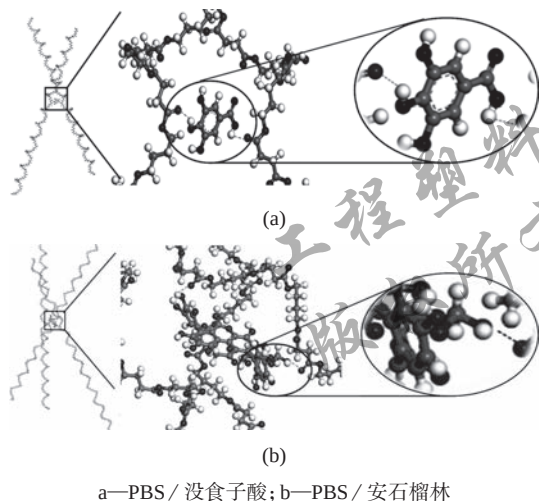


图3 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系的共混模拟

(2) 分子动力学模型。

图4为PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林分子动力学模型,其采用 Amorphous Cell calculation 模块构建。

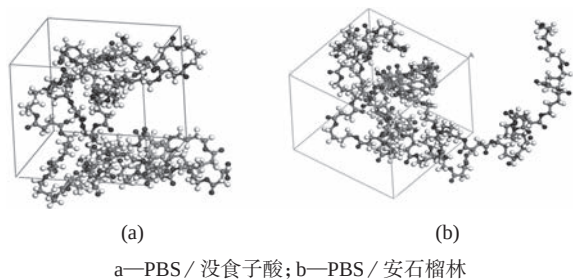


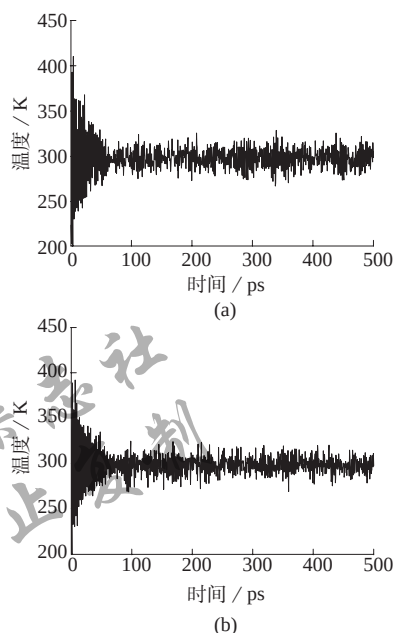
图4 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系的分子动力学模型

(3) 分子动力学模拟精准性分析。

模拟参数的精准度依赖模拟体系是否达到平

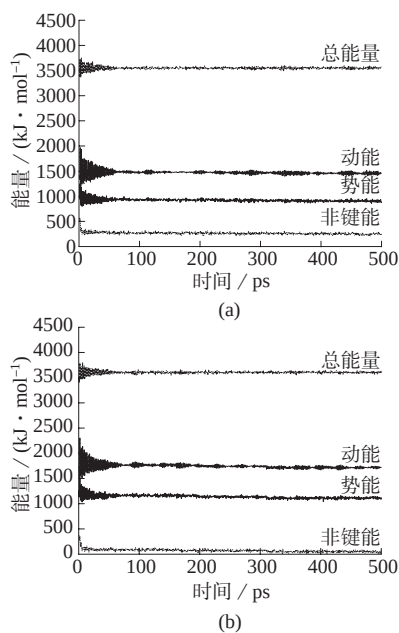
衡状态,而模拟体系是否达到平衡状态关系到体系性质的准确性。一般地,复合体系温度和能量随时间的变化可以作为判别模拟体系是否达到平衡,或者是否接近平衡状态的依据。

图5为PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系温度随时间的变化曲线,图6为两种复合体系各个能量随时间的变化曲线。



a—PBS / 没食子酸; b—PBS / 安石榴林

图5 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系温度随时间的变化曲线



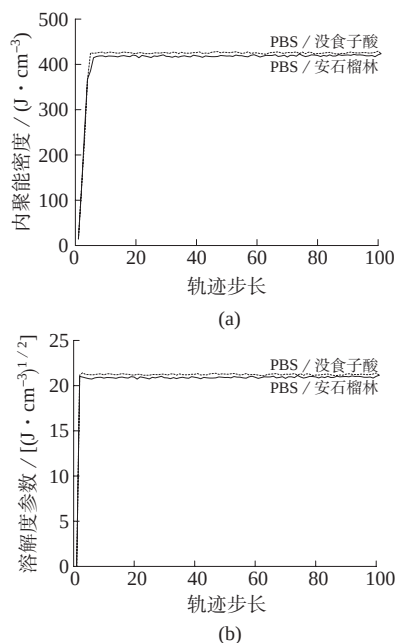
a—PBS / 没食子酸; b—PBS / 安石榴林

图6 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系能量随时间的变化曲线

从图 5 可看出,随着计算时间的延长,在模拟过程中 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系体系的温度随时间的变化逐渐向 298 K 收敛,在很短的时间内达到平衡。图 6 中,总能量为动能和势能之和。动能由粒子单个动量计算得到,而势能为范德华非键结势能、键伸缩势能、键角弯曲势能、双面角扭曲势能、离平面振动势能、库伦静电势能之和。势能越低,构象越稳定,表明该构象在系统中出现的几率越大。从图 6 中可看出,随着计算时间的延长,两种复合体系的各能量也逐渐收敛,在很短时间内达到平衡,说明其所对应的结构为最优化结构。温度与能量能够在很短时间内达到平衡说明用于动力学模拟的两个复合体系能够在很短时间内达到平衡,能够为后续计算的准确性与可靠性提供依据。

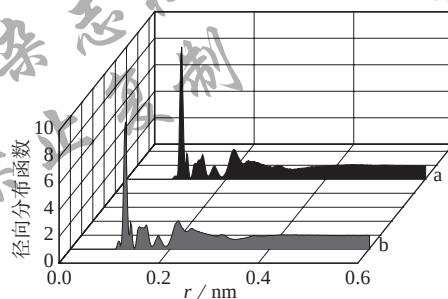
(4) 分子动力学模拟结果分析。

图 7 为 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系的内聚能密度和溶解度参数曲线。从图 7 可以看出,两种复合体系的内聚能密度均大于 $400 \text{ J} / \text{cm}^3$,溶解度参数大于 $20 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$,表明复合体系中 PGL 与 PBS 之间产生了分子间作用力。其中由于安石榴林分子中的亲水性基团数目大于没食子酸分子,故 PBS / 安石榴林复合体系的内聚能密度和溶解度参数均略高于 PBS / 没食子酸复合体系,这说明亲水性强的提取物成分反而在一定程度上提高了 PBS / PGL 复合材料的界面作用。



a—内聚能密度曲线; b—溶解度参数曲线
图 7 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系的内聚能密度和溶解度参数曲线

图 8 为 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系的径向分布函数。该函数反映的是从任意一个“中心”粒子出发到半径 r 位置上出现其它粒子的几率,揭示了组分中非键原子之间相互作用的方式。其中 $r=0 \sim 0.13 \text{ nm}$ 对应为共价键相互作用区域,强度较大;而 $r=0.13 \sim 0.24 \text{ nm}$, $r=0.24 \sim 0.30 \text{ nm}$ 及 $r=0.30 \sim 0.50 \text{ nm}$ 分别对应为分子间非键合力中的静电能、氢键作用和范德华能。在对应的 r 取值范围内出现较强的峰,即表示存在相应的分子间作用力。由图 8 可以看出, PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系在 $r=0.15, 0.17, 0.22 \text{ nm}$ 处分别出现较强的峰,说明 PGL 与 PBS 永久偶极间形成了分子间静电作用;且在 $r=0.25 \text{ nm}$ 处也出现较强的峰,说明 PGL 与 PBS 直接产生了分子间的氢键作用。两种分子间非键合作用的共同作用,使得 PBS / PGL 复合材料两相间具有了一定强度的界面结合。



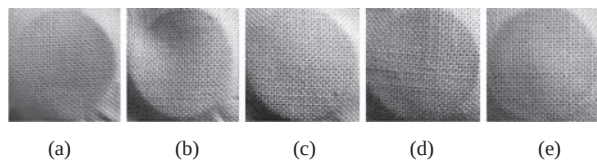
a—PBS / 没食子酸; b—PBS / 安石榴林

图 8 PBS / 没食子酸、PBS / 安石榴林复合体系的径向分布函数

综上所述,虽然 PGL 含有亲水性成分,但由于其与 PBS 存在分子间静电作用和氢键作用,因此使 PBS / PGL 复合材料存在一定强度的界面作用。

2.3 复合材料的染色牢固性分析

耐摩擦色牢度测试后的摩擦布样如图 9 所示,相应的耐摩擦色牢度见表 1。



PGL 质量分数: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%; e—9%

图 9 不同 PGL 用量下耐摩擦色牢度测试后的摩擦布样

表 1 不同 PGL 用量下复合材料的耐摩擦色牢度 级

项 目	PGL 质量分数 / %				
	1	3	5	7	9
耐摩擦色牢度	3~4	3	3	3	2

从图 9 可以看出,在摩擦布与复合材料摩擦过程中,当 PGL 质量分数为 1%~5% 时,摩擦至摩擦布上的颜色较浅,没有明显地变化,而当 PGL 质量

分数达到7%后,摩擦布上的颜色变深。从表1可以看出,随着PGL用量增加,耐摩擦色牢度总体呈下降趋势,表明复合材料的染色牢固性变差,但在PGL质量分数为1%~7%时,耐摩擦色牢度基本不变。以上情况说明在一定量的添加范围内,PGL与PBS存在一定的分子间界面作用,使得PGL中的染色成分能够通过分子间作用力与PBS产生较强的结合,耐摩擦色牢度得以保持,这也为分子动力学模拟结果提供了证明。但随着PGL用量进一步增加,体系中游离的染色成分进一步增多,迁移量增大,耐摩擦色牢度降低。

2.4 复合材料的抗菌性能分析

图10为不同PGL用量的PBS/PGL复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抗菌率。

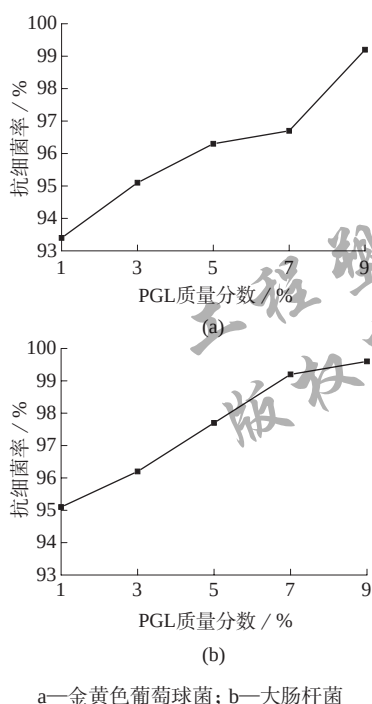


图10 不同PGL用量下PBS/PGL复合材料的抗菌率

PBS本身没有抗菌性能,其抗菌率为0%,而从图10可以看出,当加入质量分数为1%的PGL时,复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抗菌率均达到了90%以上,表明少量的PGL即可使PBS具有抗菌能力。这可能是因为PGL与PBS存在一定的分子间作用,因此在24h细菌培养过程中能够缓慢释放,达到较长时间持续抗菌的效果,故少量的PGL也能使PBS具有抗菌作用。随着PGL用量的增加,复合材料抗金黄色葡萄球菌及抗大肠杆菌的能力呈现依次升高的趋势,且其抗大肠杆菌的能力高于抗金黄色葡萄球菌的能力。当PGL质量分

数为9%时,复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌率显著提高,达到了99%以上;而当PGL质量分数为7%时,复合材料对大肠杆菌的抗菌率也达到了99%以上。表明高用量的PGL可使PBS具有强抗菌作用。

3 结论

(1) FTIR谱图表明,PGL在共混过程中与PBS没有发生化学反应,但产生了分子间非键合作用力。分子动力学模拟结果显示PGL与PBS之间存在分子间的静电作用和氢键作用。

(2) PBS/PGL复合材料的耐摩擦色牢度在PGL质量分数为1%~7%时基本不变,说明在该用量范围内,PGL与PBS存在一定强度的界面作用,为分子动力学模拟结果提供了证明。

(3) 质量分数为1%的PGL即可使复合材料具有抗菌能力。随着PGL用量的增加,复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抗菌率均依次增加,当PGL用量较高时,复合材料的抗菌率达到了99%以上,具有强抗菌作用。

参考文献

- [1] Wang Dongri, Zhao Yongqing, Yu Shiyong. Synthesis of γ -Ce₂S₃ colorant under low temperature and its coloring properties for PE and PVC[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(10):1 042-1 046.
- [2] Robson G S, Ryan A, Lorena M F, et al. Marine debris ingestion and Thayer's law—The importance of plastic color[J]. Environmental Pollution, 2016, 241:585-588.
- [3] Ksenia J G, Thomas B, Bethanie C A, et al. Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards[J]. Science of the Total Environment, 2019, 651(2):3 253-3 268.
- [4] Paris J B, Seyer D, Jouenne T, et al. Elaboration of antibacterial plastic surfaces by a combination of antiadhesive and biocidal coatings of natural products[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2017, 156:186-193.
- [5] 郭洋洋,唐晓宁,张彬,等. 抗菌塑料的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(8):8-13.
Guo Yangyang, Tang Xiaoning, Zhang Bin, et al. Research progress of antibacterial plastics[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8):8-13.
- [6] Deepika P, Michael J S. Poly (N-isopropylacrylamide) microgel-based assemblies for organic dye removal from water[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2011, 3(12):4 714-4 721.
- [7] Thomas N J I E, Raji A, Mathur G S, et al. Reductive-degradation of carcinogenic azo dyes using Anacardium occidentale testa derived silver nanoparticles[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2016, 162(9):604-610.

(下转第121页)

- Materials Science and Technology, 2015, 23(1):45–50.
- [6] 陈师. 电泳沉积法制备 CNT/CF 及其复合材料界面微观力学行为的拉曼研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- Chen Shi. Preparation of CNT/CF by EPD and raman study on interfacial micro-mechanical properties of their composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- [7] 郑林宝, 王延相, 陈纪强, 等. CF-CNTs 多尺度增强体的制备及 CF-CNTs/ 环氧树脂复合材料力学性能 [J]. 复合材料学报, 2017(11):50–58.
- Zheng Linbao, Wang Yanxiang, Chen Jiqiang, et al. Preparation of CF-CNTs multi-scale reinforcement and mechanical properties of CF-CNTs/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017(11):50–58.
- [8] 张舒. 基于上浆法的界面设计及其对 CFRP 界面性能影响研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Zhang Shu. Investigation on interphase design based on sizing process and its effect on interfacial properties of CFRP[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2014.
- [9] 李娜, 王志平, 刘刚, 等. 含碳纳米管上浆剂的制备及对碳纤维/环氧树脂复合材料界面的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3):147–152.
- Li Na, Wang Zhiping, Liu Gang, et al. Fabrication of sizing agent containing multi-walled carbon nanotubes and effect on carbon fibers/epoxy resin composite interface[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3):147–152.
- [10] 王昊, 颜春, 徐海兵, 等. 碳纤维表面改性剂的研究进展 [J]. 热固性树脂, 2016, 31(3):65–69.
- Wang Hao, Yan Chun, Xu Haibing, et al. Research progress of carbon fiber sizing agent[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(3):65–69.
- [11] Cha J, Jin S, Shim J H, et al. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites[J]. Materials & Design, 2016, 95:1–8.
- [12] Qin W, Vautard F, Drzal L T, et al. Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber–matrix interphase[J]. Composites Part B, 2015, 69:335–341.
- [13] 张清杰. 官能化碳纳米管/碳纤维多尺度增强环氧树脂基复合材料基础研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- Zhang Qingjie. The fundamental research on the functionalized carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforced epoxy composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [14] 于倩倩, 陈刚, 郑志才, 等. 酸化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料力学性能研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(5):27–33.
- Yu Qianqian, Chen Gang, Zheng Zhicai, et al. Study of mechanical properties of acidification graphene modified epoxy resin and its carbon fiber composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2018(5):27–33.
- [15] 韩潇, 肇研, 孙健明, 等. 氧化石墨烯/碳纤维/环氧树脂基复合材料的制备及其层间剪切性能 [J]. 新型炭材料, 2017, 32(1):48–55.
- Han Xiao, Zhao Yan, Sun Jianming, et al. Effect of graphene oxide addition on the interlaminar shear property of carbon fiber-reinforced epoxy composites[J]. New Carbon Materials, 2017, 32(1):48–55.
- [16] 秦文贞. 纳米粒子修饰碳纤维及其复合材料性能研究 [J]. 上海: 东华大学, 2016.
- Qin Wenzhen. Study on the nano-particles modified carbon fiber and the propertie of carbon fiber composites[J]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- granatum L., Quercus suber L. and Vicia faba L.[J]. Journal de Mycologie Médicale, 2018, 27(1):83–89.
- [13] Ben A W, Mohamed M, Sonda A, et al. Antimicrobial effect of the Tunisian Nana variety Punica granatum L.extracts against Salmonella enterica (serovars Kentucky and Enteritidis) isolated from chicken meat and phenolic composition of its peel extract[J]. International Journal of Food Microbiology, 2017, 241:123–131.
- [14] 洪浩月, 纪俊玲, 王东方. 石榴皮植物染料的提取及其在真丝上的预媒染工艺研究 [J]. 印染助剂, 2017, 34(2):47–52.
- Hong Haoyue, Ji Junling, Wang Dongfang. Study on natural dye extraction from pomegranate peel and its pre-mordant process on silk[J]. Textile Auxiliaries, 2017, 34(2):47–52.
- [15] 陈鹏, 周本宏. 石榴皮多酚类成分——安石榴林的研究进展 [J]. 中国药师, 2017, 20(4):720–724.
- Chen Peng, Zhou Benhong. Reseach progress in one kind of polyphenols in pericarpium granati——Punicalin[J]. China Pharmacist, 2017, 20(4):720–724.

(上接第 104 页)

- [8] 鲍萍, 蒋红, 申屠献忠. 纺织行业常见受限物质的危害和法规要求——分散染料 [J]. 染料与染色, 2013, 50(5):6–13.
- Bao Ping, Jiang Hong, Shentu Xianzhong. Hazards and regulation requirements of common restricted substances in textile industry:Disperse dye[J]. Dyestuffs and Coloration, 2013, 50(5):6–13.
- [9] Andréa F S C, Júlia D P A, Fabíola C G A, et al. Dyeing of bacterial cellulose films using plant-based natural dyes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121:580–587.
- [10] Sérgio R K V, Luis F W B, Carlos O P, et al. Development of structured natural dyes for use into plastics[J]. Dyes and Pigments, 2017, 136:248–254.
- [11] Kuchekar M, Landge T, Navghare V. Dataset on analysis of dyeing property of natural dye from Thespesia populnea bark on different fabrics[J]. Data in Brief, 2018, 16:401–410.
- [12] Akroum S. Antifungal activity of acetone extracts from Punica