

黄芩苷对 PMMA 表面的修饰

张换平^a, 王书红^a, 李现常^b, 杜慧^a, 侯绍刚^a, 李安林^a, 王芳^a

(安阳工学院 a.化学与环境工程学院;b.数理学院,河南 安阳 455000)

摘要:为得到一种具有特殊功效的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),用氢氧化钠溶液对 PMMA 片的表面进行预处理,在黄芩提取液中用黄芩苷对 PMMA 表面进行修饰.该修饰工艺在常温常压下,pH 值为 5 的黄芩提取液中进行,修饰后的透明 PMMA 板材,使用贴膜法进行抑菌测试.使用发光二极管(LED)光源对修饰后的 PMMA 进行滤光测试,对修饰后的 PMMA 进行红外光谱扫描,并对黄芩苷上能量分布进行了简单计算,依据修饰后的 PMMA 板材的红外光谱和黄芩苷上能量分布,初步分析了黄芩苷对透明 PMMA 板材表面修饰的机理.结果表明,该工艺简单、成本低,易操作,且修饰后的 PMMA 具有一定的抑菌及去除蓝光的效果.

关键词:黄芩苷;PMMA;修饰

中图分类号:TQ041.8

文献标志码:A

黄芩苷作为中药黄芩提取物的主要成分,具有显著的抗菌作用^[1-3],已经在治疗和医用材料中广泛使用;作为天然色素,其色泽鲜艳、自然、舒适,可用于丝绸、纺织、食品等行业染色^[4-10].聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种广泛使用的透光性能良好的高分子材料.使用具有特殊活性的化合物,对高分子材料的表面进行修饰,可获得一些功能性的材料.例如,用气压氧气介质阻挡放电等离子体对 PMMA 表面进行修饰后,可使 PMMA 的生物相容性和抗菌性得到很大提高^[11];用肝素和聚乙二醇表面修饰后,PMMA 人工晶状体的抗凝性显著提高,同时紫外线透过率降低^[12];作为人工义齿,表面修饰后的 PMMA 材料的硬度和耐磨性都有显著提高^[13].另外,表面修饰后的 PMMA,还可用作传感器^[14-15]以及光学或滤光材料等^[16-18].

目前,还没有用天然产物对 PMMA 进行修饰的报道,本文报道了一个在常温常压下,直接用黄芩提取液中的黄芩苷对 PMMA 表面进行修饰的工艺.黄芩提取液是非单一成分的溶液,用于染色,其过程可能较为复杂,但是与使用分离提纯后的黄芩苷溶液对透明 PMMA 板材修饰相比较,具有工艺简单、成本低廉的特点.以修饰后的 PMMA 的紫外-可见透射光谱为指标,研究了 pH、温度、时间等因素对修饰效果的影响.通过使用纯化后的黄芩苷溶液修饰后的 PMMA 的红外光谱以及对黄芩苷上能量分布的简单计算,初步探讨了黄芩苷对透明 PMMA 板材表面的修饰机理.对修饰后的 PMMA 透明板材,使用贴膜法测试了其抗菌性能,通过测定对发光二极管(LED)光源中蓝光的滤除效果,研究将其作为 LED 光源的滤光片时,是否能够滤除部分蓝光,从而改善 LED 光源对人的视力的影响^[19].

1 仪器与试剂

修饰装置见图 1.含有黄芩苷的黄芩提取液放在三角瓶内,三角瓶置于恒温水浴锅中(电热恒温水浴锅:DK-98-11A,中国天津市泰斯特仪器有限公司),搅拌装置(JJ-1A 数显电动搅拌器,中国金坛市荣华仪器有限公司)通过三角瓶口进行搅拌,搅拌器轴材料为不锈钢,待修饰的 PMMA 板材悬挂于搅拌轴上.三角瓶口用橡胶塞密封,使用塑料管穿过橡胶塞作为搅拌器转轴通过口,使塑料孔管与搅拌器转轴的间隙小于 0.2 mm,并以少许凡士林密封,以减小溶剂的蒸发,保持修饰液浓度的稳定.

收稿日期:2016-12-23;**修回日期:**2017-06-12.

基金项目:国家自然科学基金(21302003);安阳工学院科研基金项目(YJJ2014004).

作者简介(通信作者):张换平(1971-),女,河南林州人,安阳工学院副教授,研究方向为应用化学,E-mail:ayitsuc508@

紫外可见分光光度计(T6 新世纪,中国北京普析通用);红外光谱仪(Spectrum RX-1,美国 Rerkin Elmer 公司);高效液相色谱仪(1200 系列,安捷伦科技有限公司);Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18 液相色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm).

PMMA 板材(市售)厚度为1.0 mm,取其板材粉末用 KBr 压片法测定其红外光谱,以确认其材质.

黄芩苷标准物:纯度≥98%(中国北京盈泽纳新化工技术研究所);磺基水杨酸:分析纯(中国河南安阳特种试剂厂);氢氧化钠:分析纯(天津市天力化学试剂有限公司).

黄芩提取液(自制,其高效液相色谱图见图4),使用磺基水杨酸为内标物,用内标标准曲线法测得其黄芩苷质量浓度为0.19%.将提取液稀释10倍,使用紫外可见分光光度计测得最大吸收波长为278 nm.

大肠杆菌:ATCC 25922(由安阳工学院生物与食品工程学院提供).

所用纯水均用1810i 纯水机(中国重庆摩尔水处理设备有限公司)制备,所得纯水电阻率为18 MΩ·cm.

2 试验方法

2.1 修饰工艺

将厚度为1 mm 的 PMMA 板材,切割为1.2 cm×3.2 cm 的小片;将其放入70℃、质量分数为15%的氢氧化钠溶液中预处理30 min,取出后在同样温度的纯水中清洗30 s,将 PMMA 薄片悬挂于黄芩提取液中,旋转修饰,取出后用纯水清洗60 s,自然晾干,以未修饰的 PMMA 为参比,测其紫外-可见透射光光谱.

2.2 修饰的条件试验

在30℃,pH值分别为4、5、6、7、8的黄芩提取液中旋转浸泡修饰30 s,研究pH值对修饰效果的影响.

在pH=5,温度分别为20℃、30℃、40℃、50℃、60℃的条件下,修饰30 s,研究温度对修饰效果的影响.

在30℃、pH=5时,旋转浸泡修饰,时间分别为30 s、60 s、90 s、120 s、150 s,研究时间对修饰效果的影响.

所有数据均测定3次,结果取平均值.

2.3 修饰后的 PMMA 对 LED 光谱的滤光作用

将722光栅可见分光光度计(中国厦门分析仪器厂)的光源,替换为LED灯珠,LED灯用恒流源供电,电流为12 mA,将修饰后的 PMMA 板材(按2.1对 PMMA 进行预处理后,在30℃,用黄芩苷质量浓度为0.19%,pH值为5的黄芩提取液进行修饰30 s)置于吸收池位置,测其发射光谱,与未修饰的 PMMA 板材的发射光谱比较,以研究其对LED光的滤光作用,测量示意图见图2(测量时以未放置 PMMA 板材时的光谱作为参考).

2.4 抑菌试验方法

在50 mm×50 mm、1 mm厚的修饰后的 PMMA 板材上均匀滴加0.2 mL 培养好的浓度为 8×10^5 cfu/mL 的菌悬液,每个样品做5个平行,将40 mm×40 mm、厚度为0.05 mm 的聚乙烯薄膜,铺平覆盖在样品上,使菌均匀接触样品,置于灭菌平皿中,37℃、相对湿度大于90%条件下培养24 h.取出培养24 h 的样品,反复洗样品及覆盖膜,取1 mL 接种于营养琼脂培养基中,

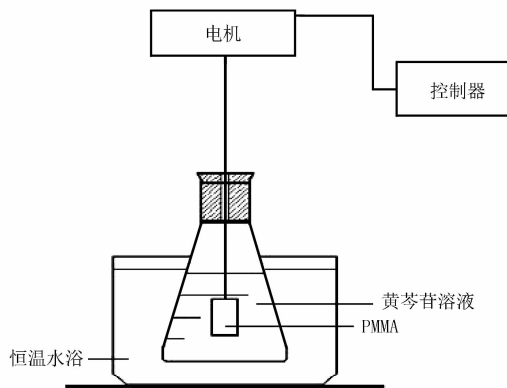


图1 PMMA 的修饰装置



图2 测量示意图

37 ℃下培养 24 h 后活菌计数,按 GB4789.2 的方法测定活菌数.试验中有阴性对照样品和空白对照样品进行对照,操作方法与试验样品相同.试验重复 2 次,结果取平均值^[20].抗菌率的计算公式为: $R(\%) = \frac{B-C}{B} \times 100$,式中: R 为抗菌率,%; B 为空白对照样品的平均回收菌落数,cfu/片; C 为抗菌塑料样品的平均回收菌落数,cfu/片.

3 结果与讨论

3.1 PMMA 材料的确认和黄芩提取液的成分

用于修饰的 PMMA 板材的红外光谱图见图 3.在图 3 中,强度逐渐降低的 1 269~1 149 cm^{-1} 处的四连峰,表明样品为 PMMA.

黄芩提取液的液相色谱图见图 4.色谱条件为:流动相 $v=0.9$ mL/min, pH=2.6,梯度斜率为 0.405,甲醇初始流速为 0.495 mL/min,检测波长 0~2.7 min 为 297 nm,2.7~8 min 为 278 nm.图 4 给出了磺基水杨酸的吸收峰和经标准品对照确认的黄芩苷的峰.提取液中的主要成分为黄芩苷,并含有黄芩素和汉黄芩素等物质.

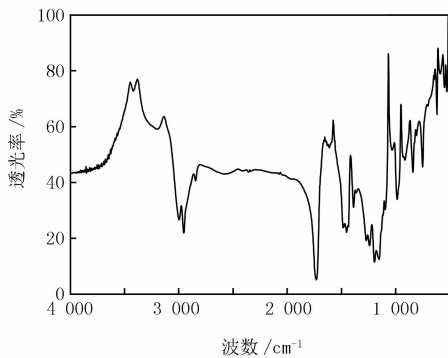
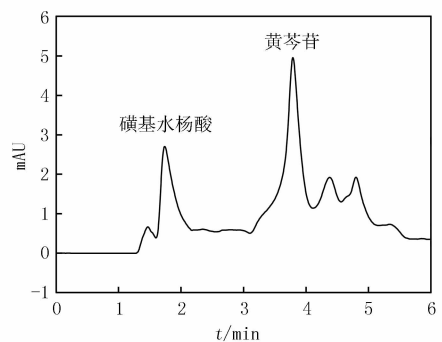


图3 PMMA 的红外光谱图



(流动相 $v=0.9$ mL/min, pH=2.6, 梯度斜率为 0.405, 甲醇初始流速为 0.495 mL/min, 检测波长 0~2.7 min 为 297 nm, 2.7~8 min 为 278 nm.)

图4 黄芩提取液的高效液相色谱图

3.2 修饰条件的影响因素

3.2.1 pH 值的影响

PMMA 板材在 30 ℃、pH 值分别为 4、5、6、7、8 的黄芩修饰液中修饰 30 s 后,其紫外-可见吸收光谱图见图 5,当修饰黄芩溶液的 pH 值约为 5 时,透光度较低,说明在此点附近较容易修饰.

3.2.2 温度的影响

在 pH=5、修饰 30 s、温度分别为 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃时,PMMA 表面被修饰的情况如图 6 所示(以波长为 500 nm、600 nm、700 nm 3 处为例),可以看出随着温度的变化,透光度变化不大,说明温度对修饰效果影响很小,修饰在常温下即可进行.

3.2.3 修饰时间的影响

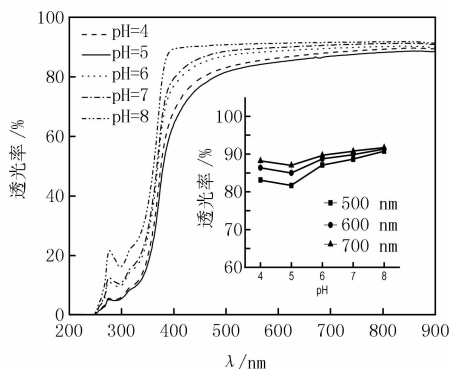
图 7 的结果表明,随着修饰时间的增加,透光度略微有增加的趋势,但当修饰时间超过 90 s 后,又有下降的趋势,在修饰时间为 30~35 s 区间,透光度变化不明显,修饰时条件好控制,选修饰时间为 30 s.

3.3 修饰后的 PMMA 对蓝光的滤除作用

在用改装后的 722 光栅分光光度计测修饰后的 PMMA 板材对 LED 灯的发射光谱影响时,以不放 PMMA 板材时的蓝光峰值 448 nm 处的透光度为参考,求相对透光度,从图 8 可以看出,修饰后的 PMMA 的透射光谱,在蓝光峰值 448 nm 处下降了 5.6%,而其他波长处下降幅度小于蓝光峰值处,说明修饰后的 PMMA 对蓝光有一定的滤除作用.

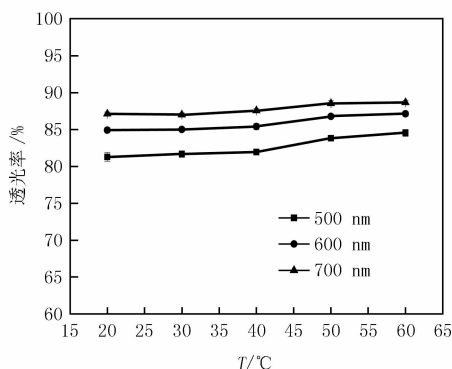
3.4 塑料抗菌性能测试

使用贴膜法,对黄芩苷修饰后的 PMMA 进行了抑菌性能测试,其抗菌率达 91.8%,见表 1.



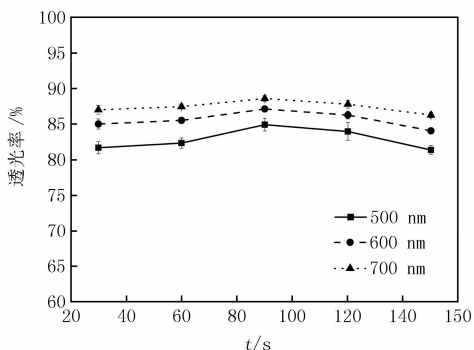
(黄芩苷质量分数: 0.19%; 修饰温度: 30 ℃; 修饰时间: 30 s; 预处理: 70 ℃、质量分数为 15% 的 NaOH 溶液处理 30 min.)

图 5 pH 值对 PMMA 修饰的影响



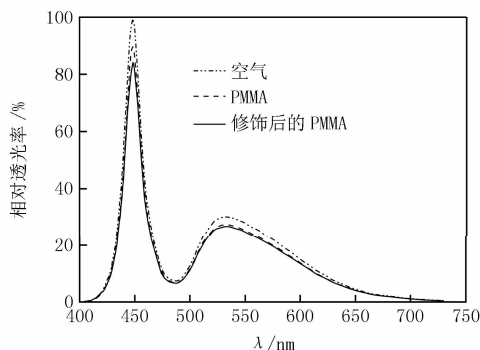
(黄芩苷质量分数: 0.19%; pH=5; 修饰时间: 30 s; 预处理: 70 ℃、质量分数为 15% 的 NaOH 溶液处理 30 min.)

图 6 温度对 PMMA 修饰的影响



(黄芩苷质量分数: 0.19%; pH=5; 修饰温度: 30 ℃; 预处理: 70 ℃、质量分数为 15% 的 NaOH 溶液处理 30 min.)

图 7 修饰时间对 PMMA 修饰的影响



(在 70 ℃, PMMA 板材用质量分数为 15% 的 NaOH 溶液处理 30 min, 然后, 在 30 ℃ 下, 用 pH 值为 5, 黄芩苷质量分数为 0.19% 的黄芩提取液修饰 30 s.)

图 8 修饰后的 PMMA 的滤除蓝光的作用

表 1 抑菌情况统计表

样品	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
平均抑菌率/%	93.1	91.8	92.3	90.2	91.6

3.5 讨论

为分析黄芩苷对透明 PMMA 板材表面修饰的机理,本文使用纯度为 98% 的黄芩苷配制成摩尔浓度为 0.001 6 mol/L 的溶液,对 PMMA 进行了修饰.图 3、图 9 分别为 PMMA、黄芩苷及黄芩苷修饰后的 PMMA 的红外图谱.从图中可以看出,图 9(黄芩苷修饰后的 PMMA 的红外图谱)并不是图 3(PMMA 的红外光谱图)和图 9(黄芩苷的红外图谱)的简单叠加.说明修饰过程并不是单纯的物理吸附.

在图 9 黄芩苷修饰后的 PMMA 红外图谱中出现了 $2\ 361\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 343\ \text{cm}^{-1}$ 和 $806\ \text{cm}^{-1}$ 等黄芩苷的峰,而图 3 中并未出现,说明在黄芩苷修饰后的 PMMA 样品中存在着黄芩苷的成分.黄芩苷中由于分子内或分子间氢键对应的 $3488\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3392\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰,在图 9(黄芩苷修饰后的 PMMA 的红外图谱)中并未出现,这说明黄芩苷和 PMMA 结合后,分子内或分子间的氢键减弱或消失了,也可能是在黄芩苷分子内或分子间能产生氢键的位置处发生了反应.

PMMA 的 $1\ 195\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 152\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C—O—C δ_{as} 振动在修饰后向低频处位移,提示发生的反应可能是 PMMA 上的侧链酯基中甲氧基断裂后,羰基又与黄芩苷上的羟基发生了反应^[21-22].

为了初步判断黄芩苷哪个位置与 PMMA 发生了反应,对各个反应位置进行了初步理论计算,计算使用高斯 03 软件进行结构优化,使用 DFT-B3LYP 函数,采用 6-311tG(d,p) 基组进行计算,计算结果见图 10.

计算表明,在黄芩苷的糖基的 4' 位羰基处发生反应的可能较大,发生的反应可能是如图 11 所示.

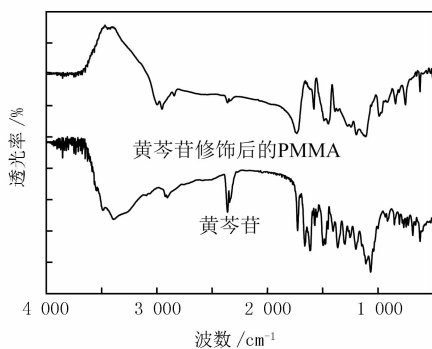


图9 黄芩苷及黄芩苷修饰后的 PMMA 红外图谱

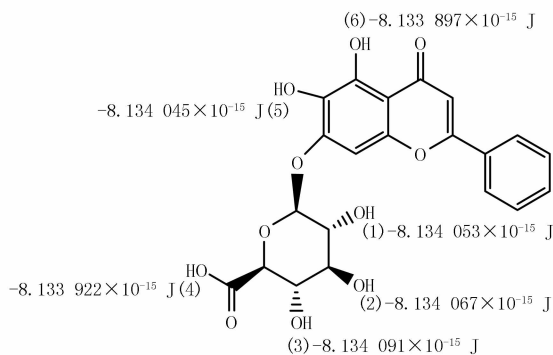


图10 黄芩苷能量分布图

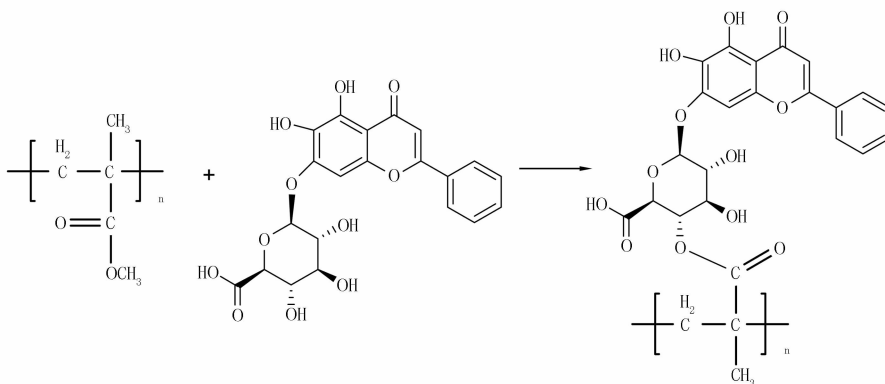


图11 黄芩苷与 PMMA 的反应历程推测图

由于机理的初步分析仅依据红外图谱和初步的理论计算,以及黄芩提取液中并非只含有黄芩苷一种成分,所以在修饰过程中,PMMA 表面实际发生了什么反应及其历程是什么,今后还需进一步从实验和计算两个方面来进行研究.

4 结 论

将透明 PMMA 板材用 70 ℃、质量分数为 15% 的 NaOH 溶液预处理后,在 pH=5、温度为 30 ℃、反应时间为 30 s 的条件下,在黄芩苷提取液中进行修饰.修饰后的透明 PMMA 板材表面,使用贴膜法测试的抑菌率大于 90%.通过使用 LED 光源测定修饰后的 PMMA 的透射光谱,发现修饰后的 PMMA 对蓝光有一定的滤除作用.

由于黄芩提取液成分复杂,所以修饰条件的影响因素也比较复杂,表现为不能简单通过理论来判断修饰条件的影响.

依据修饰后的 PMMA 板材的红外光谱和黄芩苷上能量分布,初步分析了黄芩苷对透明 PMMA 板材表面修饰的机理:可能是 PMMA 上的侧链酯基中甲氧基断裂后,羰基与黄芩苷糖基上 C4 位置处的羟基发生了反应.

参 考 文 献

- [1] Zeng L X, Dong J C, Yu W Q, et al. Baicalin attenuates inflammation by inhibiting NF-kappaB activation in cigarette smoke induced inflammatory models[J]. *Pulm Pharmacol Ther*, 2010, 23(5): 411-419.
- [2] Cushnie T P, Hamilton V E, Lamb A J. Assessment of the antibacterial activity of selected flavonoids and consideration of discrepancies between previous reports[J]. *Microbiol Res*, 2003, 158(4): 281-289.
- [3] Zhang P, Hou J, Fu J, et al. Baicalin protects rat brain microvascular endothelial cells injured by oxygen-glucose deprivation via anti-inflammation.[J]. *Brain Research Bulletin*, 2013, 97(8): 8-15.

- [4] 刘正明,刘建华,余志成,等.黄芩苷-Al(III)络合染料的制备及其真丝绸修饰[J].浙江理工大学学报,2011,28(2):155-159.
- [5] 方涛,王祥荣,赵建平,等.黄芩甙在真丝上的抗菌整理研究[J].丝绸,2007(11):31-33.
- [6] 孙鑫,程万里.黄芩对真丝织物修饰的研究[J].丝绸,2002(2):11-13.
- [7] 方涛,赵建平.黄芩苷在蚕丝上的修饰热力学研究[J].纺织学报,2008,29(6):77-80.
- [8] 曹机良,孟春丽.黄芩苷对聚酯 PET 纤维的修饰[J].染料与修饰,2011,48(2):30-32.
- [9] 曹机良,张晓峰,韩付响,等.黄芩苷对锦纶 6 的修饰[J].染整技术,2011,33(11):29-33.
- [10] 吴坚,林明霞.天然植物染料黄芩对羊毛织物的修饰性研究[J].针织工业,2005(9):57-59.
- [11] Rezaei F, Shokri B, Sharifian M. REMOVED; Atmospheric-pressure DBD plasma-assisted surface modification of polymethyl methacrylate: A study on cell growth/proliferation and antibacterial properties[J]. Estuar Coast Shelf S, 2015, 164: 471-481.
- [12] Zhang L, Wu D, Chen Y, et al. Surface modification of polymethyl methacrylate intraocular lenses by plasma for improvement of anti-thrombogenicity and transmittance[J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(15): 6840-6845.
- [13] Kamonwanon P, Yodmongkol S, Chantarachindawong R, et al. Wear resistance of a modified polymethyl methacrylate artificial tooth compared to five commercially available artificial tooth materials[J]. J Prosthet Dent, 2015, 114(2): 286-292.
- [14] Sreenivasan K, Raj V, Hari P R. In vitro binding of C-reactive protein on to chemically modified polymethyl methacrylate surfaces[J]. Sensor Actuat B: chem, 2007, 127(2): 330-334.
- [15] 孙交通. 聚合物表面修饰无机纳米材料及其功能性应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [16] 陈卢松, 黄争鸣, 董国华, 等. PMMA 透光纳米复合材料的制备[J]. 航空材料学报, 2008, 28(1): 59-64.
- [17] 任洪波. 紫外光固化丙烯酸酯/二氧化硅杂化光学增透膜的研制[J]. 强激光与粒束, 2004, 16(4): 623-625.
- [18] Rogers J A, Bao Z, Meier M, et al. Printing, molding, and near-field photolithographic methods for patterning organic lasers, smart pixels and simple circuits[J]. Synthetic metals, 2000, 115(1): 5-11.
- [19] 何兴汉. LED 照明产品富蓝化和蓝光危害的检测分析[J]. 科学时代, 2014(13): 120-121.
- [20] QB/T 2591-2003 抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果[S].
- [21] 李云霞, 索全伶, 贺文智, 等. 黄芩中黄芩苷的分离与结构表征[J]. 中成药, 2007, 29(11): 1648-1651.
- [22] 苏亦姝, 唐福培, 何明仪. 航空有机玻璃老化后结构变化及机理探索研究[J]. 合成材料老化与应用, 1988(4): 1-7.

Modifying Process of Baicalin on the Surface of Polymethyl Methacrylate

Zhang Huanping^a, Wang Shuhong^a, Li Xianchang^b, Du Hui^a, Hou Shaogang^a, Li Anlin^a, Wang Fang^a

(a. School of Chemical & Environmental Engineering; b. School of Mathematical & Physical Science, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: To obtain a kind of polymethyl methacrylate (PMMA) with special function, the surface of PMMA sheets were pretreated with sodium hydroxide solution, and were modified with the baicalin. The best modification process was carried out in scutellaria extract solution of pH=5, under the normal temperature and pressure. After modified, the surface antibacterial activity against escherichia coli and transmittance spectrum of transparent PMMA sheet were studied by membrane adhering method and light emitting diode (LED) light source, respectively, and the preliminary modifying mechanism was analysed according to the infrared spectrum of modified PMMA sheet and the energy distribution of baicalin. The results show that the process is simple, low cost, easy to operate, and the modified transparent PMMA sheet possesses remarkable antibacterial activity and has some filtration effects against blue light.

Keywords: baicalin; polymethyl methacrylate; modifying

[责任编辑 赵晓华]