

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.001

PC/铜负载氧化石墨烯复合材料的力学及抗菌性能

梁佳丰^{1,2,3}, 郭建强^{1,2,3}, 李岳^{1,2,3}, 李炯利^{1,2,3}, 王旭东^{1,2,3}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京石墨烯技术研究院有限公司, 北京 100095;

3. 北京市石墨烯及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 利用喷雾干燥法得到了铜负载氧化石墨烯(Cu@GO), 并通过高速混合、挤出、注塑工艺成功制备了聚碳酸酯(PC)/Cu@GO 抗菌复合材料。观察了 Cu@GO 抗菌颗粒在 PC 中的分散情况, 探究了不同 Cu@GO 添加量下 PC 复合材料的力学及抗菌性能。结果表明, Cu@GO 在 PC 基体中分散均匀, 没有出现明显团聚。添加适量的 Cu@GO 能够提高 PC 的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度。Cu@GO 有效地提升了 PC 的抗菌性, 当 Cu@GO 质量分数为 0.1% 时, PC 对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌率分别为 99.8% 和 99.9%, 当其质量分数大于 0.2% 时, PC 对两种细菌的抗菌率均超过 99.9%。

关键词: 喷雾干燥; 铜负载氧化石墨烯; 聚碳酸酯; 力学性能; 抗菌性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0001-05

Mechanical and Antibacterial Properties of PC/Copper-Loaded Graphene Oxide Composites

Liang Jiafeng^{1, 2, 3}, Guo Jianqiang^{1, 2, 3}, Li Yue^{1, 2, 3}, Li Jiongli^{1, 2, 3}, Wang Xudong^{1, 2, 3}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Institute of Graphene Technology, Beijing 100095,

China; 3. Beijing Engineering Research Centre of Graphene Applications, Beijing 100095, China)

Abstract: Copper-loaded graphene oxide (Cu@GO) was prepared by spray drying method, and polycarbonate (PC)/Cu@GO antibacterial composites were successfully prepared by high-speed mixing, extrusion and injection molding processes. The dispersion of antibacterial particles in PC was observed, the effects of different amounts of addition on the mechanical strength of PC were investigated, and the antibacterial properties of PC with different contents of Cu@GO were compared. The results show that the copper/graphene oxide is uniformly dispersed in the PC matrix without obvious agglomeration. Adding an appropriate amount of copper/graphene oxide can increase the tensile strength, flexural strength and compressive strength of PC. Cu@GO effectively improves the antibacterial properties of PC. When the addition amount is 0.1wt%, the antibacterial rates of PC against E.coli and Staphylococcus aureus are 99.8% and 99.9%, respectively. When the addition amount is greater than 0.2wt%, the antibacterial rates of PC against both kinds of bacteria are more than 99.9%.

Keywords: spray drying; copper-loaded graphene oxide; polycarbonate; mechanical property; antibacterial property

聚碳酸酯(PC)是分子链中含有碳酸酯基的高分子聚合物,最早由德国科学家 Alfred Einhorn 在 1898 年首次合成,由于其优异的力学性能及耐高温性,被广泛应用于医疗器械、汽车内饰、家电玩具及民航客机等领域^[1-3]。在上述应用中,PC 制品会与人体皮肤广泛接触,其表面常会滋生细菌、病毒及真菌等微生物,并随着使用而转移传播,危害人体的健

康^[4]。因此,通过引入抗菌材料来提高 PC 的抗菌性,研究制备抗菌性聚合物材料显得十分重要,这对于 PC 在实际应用中的安全性具有重要意义。

抗菌剂主要分为天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂^[5]。其中,天然抗菌剂抗菌效率较低,耐温性较差,有机抗菌剂热稳定性较差,使用寿命偏低,因此这两种抗菌剂在高分子领域应用较少^[6]。无机

基金项目: 国家自然科学基金项目(51802296),北京市科技新星计划项目(Z191100001119102)

通信作者: 王旭东,研究员,主要从事石墨烯金属复合材料研究工作

收稿日期: 2021-07-28

引用格式: 梁佳丰,郭建强,李岳,等. PC/铜负载氧化石墨烯复合材料的力学及抗菌性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(10): 1-5.

Liang Jiafeng, Guo Jianqiang, Li Yue, et al. Mechanical and antibacterial properties of PC/copper-loaded graphene oxide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 1-5.

抗菌剂主要是由银系金属负载到沸石等多孔材料中制成的抗菌剂,由于具有抗菌效率高、安全性好等优点而被广泛使用^[7-9]。然而,银属于贵金属,较高的成本和易变色的特性制约了其在塑料领域中的大规模应用^[10],因此有必要探索一种成本低、工艺简便且抗菌性能优异的抗菌 PC 制备方法。

笔者选用铜作为负载金属,氧化石墨烯作为载体,通过喷雾干燥工艺,制备了铜负载氧化石墨烯(Cu@GO)。随后将该材料加入到 PC 粒料中,高速混合后挤出造粒实现了充分混合,并注塑加工成不同含量 Cu@GO 对应的 PC 复合材料。最后,探究了不同 Cu@GO 含量下 PC 复合材料的力学及抗菌性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC:南沙 940A-116,沙伯基础创新塑料有限公司;

五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):分析纯,上海麦克林生化科技公司;

氧化石墨烯(GO):采用 Hummers 氧化法^[11],自制。

1.2 主要设备及仪器

小型喷雾干燥机:QFN-9000Z 型,上海乔枫实业有限公司;

高速混合机:SHR-10A 型,张家港神丹机械有限公司;

精密热风循环烘箱:RSD-140HS 型,昆山荣仕达电子设备有限公司;

双螺杆造粒机:SJSH-30 型,石家庄星烁实业有限公司;

注塑机:HTF150 型,宁波海天塑机有限公司;

万能材料试验机:Instron 5567 型,美国英斯特朗公司;

摆锤冲击试验机:RESIL 5.5 型,意大利西斯特公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):SU8020 型,日本日立公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:Thermo escalab 250Xi 型,美国赛默飞世尔公司;

光学显微镜:LV100ND 型,日本尼康公司。

1.3 试样制备

Cu@GO 的制备:按照 1 : 9 的质量比称取 GO 粉末和五水合硫酸铜,分别加入适量去离子水并充

分搅拌均匀后,将两种水溶液混合并超声 30 min。最后将上述混合液加入到喷雾干燥机中,200℃喷雾干燥,得到 Cu@GO。

PC/Cu@GO 复合材料的制备:首先,分别将 Cu@GO 按质量分数为 0.01%,0.05%,0.1%,0.2% 和 0.5% 与 PC 在高速混合机中以 1400 r/min 的转速混合 30 min;随后将上述混合材料加入双螺杆造粒机中进行造粒,挤出的粒子经过冷却后放入烘箱中 120℃烘干 3 h。最后将烘干的颗粒加入注塑机,注塑成标准 PC 试样,注塑温度为 240℃,注塑压力为 90 MPa,制得试样,分别标记为 PC-0.1, PC-0.5, PC-1, PC-2 和 PC-5,不含 Cu@GO 的空白对照组标记为 PC-0。

1.4 性能测试与表征

分散性分析:使用超薄切片机将 PC 试样切成厚度约为 500 μm 的切片,使用光学显微镜的透光模式进行观察。

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,测试速率为 50 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,摆锤能量为 5.5 J。

弯曲强度按照 GB/T 9341-2006 测试,测试速率为 2 mm/min。

压缩屈服强度按照 GB/T 1041-2008 测试,测试速率为 1 mm/min。

SEM 及能量色散 X 射线光谱(EDS)分析:将 Cu@GO 粉末粘贴在样品台上的导电胶带表面,真空下进行喷金处理,采用 SEM 对样品表面形貌进行分析,测试电压为 15 kV,采用 EDS 面扫模式对样品表面进行元素定量分析。

XPS 分析:全谱能量扫描取 200~1200 eV。

抗菌性能测试:PC 试样的抗菌性能按照 GB/T 31402-2015 测试,数据由广东省微生物分析检测中心提供。测试微生物选用大肠杆菌(ATCC 8739)和金黄葡萄球菌(ATCC 6538P),试样尺寸为 50 mm×50 mm×2 mm,每组样品为 12 个试样同时测试取平均值,抗菌率的计算公式如下:

$$R=(A-B)/A \times 100\%$$

式中:R——抗菌率,%;

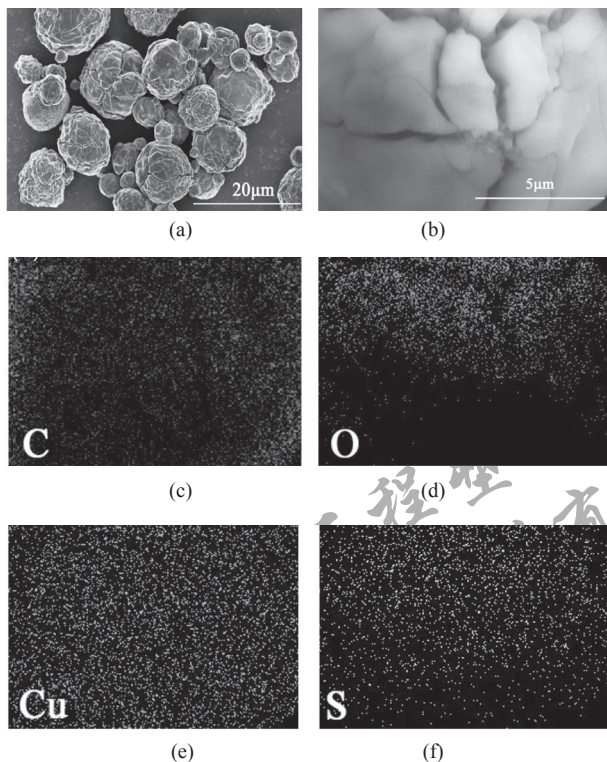
A——无加工试样接种后放置 24 h 得到的活菌数;

B——抗菌试样接种后放置 24 h 得到的活菌数。

2 结果与讨论

2.1 Cu@GO 的形貌及元素分析

图1为Cu@GO的SEM照片和EDS面扫结果。由图1a可见,经过喷雾干燥的氧化石墨烯形貌呈球状,其尺径在20 μm 以内。该球形结构EDS面扫结果如图1c至图1f显示,C、O、Cu和S等元素较为均匀地分布在表面,其中C、O、Cu和S四种元素原子百分比分别为11.80%,73.48%,7.26%和7.45%。



a—Cu@GO SEM照片(放大2000倍);
b—Cu@GO SEM照片(放大10000倍);
EDS:c—C;d—O;e—Cu;f—S

图1 Cu@GO的SEM图和EDS面扫结果

Cu@GO的XPS宽扫结果如图2所示。在结合能为169.2,285.1,532.0 eV和936.0 eV处分别出现了S 2p^[12]、C 1s^[13]、O 1s^[14]和Cu 2p^[15]的典型特征峰位,说明Cu元素已成功负载到GO上,该结果与EDS结果相一致。

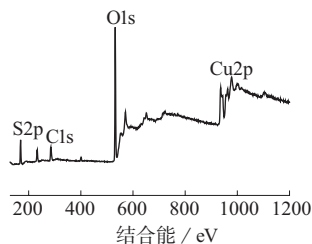
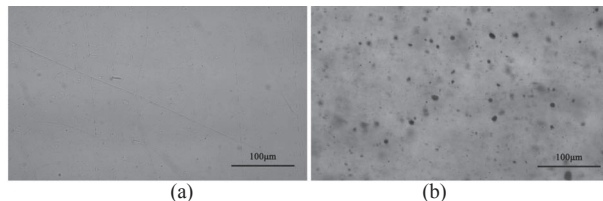


图2 Cu@GO的XPS宽扫结果

2.2 分散性分析

通过光学显微镜表征了Cu@GO在PC中的分散情况,图3为空白对照组与Cu@GO质量分数为0.2%的PC-2试样切片在透射模式下的光学显微镜照片。可以看到,当Cu@GO质量分数为0.2%时,Cu@GO颗粒在PC基体中分散均匀,其颗粒尺径与混合造粒前没有明显区别,说明在混合及注塑过程中,Cu@GO没有发生明显团聚现象。

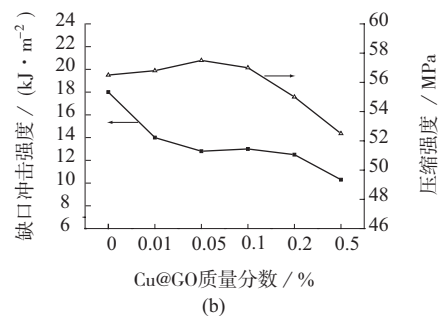
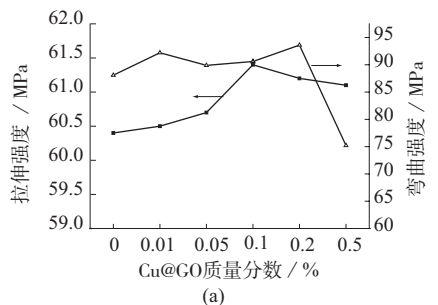


a—空白对照组;b—质量分数为0.2%的PC/Cu@GO复合材料

图3 空白对照组和质量分数为0.2%的PC/Cu@GO复合材料的光学显微镜照片

2.3 力学性能分析

为了研究Cu@GO对PC试样力学性能的影响,分别测试了PC/Cu@GO材料的拉伸性能、弯曲性能、压缩性能和冲击性能。力学性能测试结果如图4所示。



a—拉伸强度及弯曲强度;b—冲击强度及压缩强度

图4 PC及PC/Cu@GO试样的力学性能测试结果

由图4可知,当Cu@GO质量分数为0.1%时PC/Cu@GO复合材料的拉伸强度最高,达到了61.4 MPa,仅较空白组提高了1.0 MPa。当Cu@GO质量分数为0.2%时PC/Cu@GO复合材料的弯曲强度为93.6 MPa,较纯PC提升了5.5 MPa,

当 Cu@GO 含量继续增加,则弯曲强度明显下降。纯 PC 具有较高的缺口冲击强度 18.0 kJ/m^2 ,随着 Cu@GO 含量的增加,PC/Cu@GO 复合材料的缺口冲击强度总体下降。当 Cu@GO 质量分数为 0.05% 时 PC/Cu@GO 复合材料具有较高的压缩屈服强度 57.5 MPa ,较纯 PC 提升了 1.0 MPa ,当 Cu@GO 含量继续增加,压缩强度呈现逐渐降低的趋势。以上结果说明,向 PC 中加入适量的 Cu@GO,可以在一定程度提升 PC 的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度,当质量分数超过 0.2% 时,拉伸强度、弯曲强度及压缩强度均会下降。这可能是由于在拉伸、弯曲及压缩过程中,氧化石墨烯阻碍了高分子链段间的滑动^[16],其优异的强度对复合材料进行了增强;当 Cu@GO 添加量过大时,氧化石墨烯会导致

PC 交联密度和基体连续性显著下降^[17],影响了其本征性能,进而导致复合材料的力学性能降低。

2.4 抗菌性能分析

分别对上述几种 PC 复合材料进行了抗菌测试,结果见表 1。由表 1 可见,随着 Cu@GO 含量的增加,PC 对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌率逐渐提高。空白组样品对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌率分别为 0% 和 22.2%,几乎不具有抑菌效果。PC-0.5 对两种细菌的抗菌率分别为 99.7% 和 98.0%,而 PC-1 的抗菌率则分别提升为 99.8% 和 99.9%,说明仅添加质量分数 0.1% 的 Cu@GO,PC 复合材料就具有优异的抗菌效果^[18]。当 Cu@GO 的质量分数为 0.2% 和 0.5% 时,样品对两种细菌的抗菌率均超过了 99.9%。

表 1 不同 Cu@GO 含量下 PC 试样的抗菌测试结果

试样 编号	大肠杆菌			金黄葡萄球菌		
	24 h 对照样活菌数 / (cfu · cm ⁻²)	24 h 试样活菌数 / (cfu · cm ⁻²)	抗菌率 / %	24 h 对照样活菌数 / (cfu · cm ⁻²)	24 h 试样活菌数 / (cfu · cm ⁻²)	抗菌率 / %
PC-0	6.5×10^4	7.1×10^4	0	5.4×10^4	4.2×10^4	22.2
PC-0.1	6.5×10^4	2.7×10^4	58.5	5.4×10^4	1.9×10^4	64.8
PC-0.5	2.8×10^5	7.4×10^2	99.7	1.6×10^4	3.2×10^2	98.0
PC-1	2.8×10^5	5.1×10^2	99.8	1.6×10^4	9.7	99.9
PC-2	2.8×10^5	63	> 99.9	1.6×10^4	< 0.62	> 99.9
PC-5	2.8×10^5	49	> 99.9	1.6×10^4	< 0.62	> 99.9

3 结论

(1) 采用喷雾干燥工艺制备了微米尺度的球形 Cu@GO,将其与 PC 高速混合、挤出、注塑后成功制备了 PC/Cu@GO 复合材料。通过光学显微镜观察发现,Cu@GO 在 PC 基体中分散较均匀,未出现明显团聚现象。

(2) Cu@GO 的添加对 PC 具有增强效果,加入适量 Cu@GO 能够提高 PC/Cu@GO 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度,然而加入 Cu@GO 会降低 PC/Cu@GO 复合材料的缺口冲击强度。

(3) Cu@GO 的加入能有效提升 PC/Cu@GO 复合材料的抗菌性能,当 Cu@GO 的质量分数为 0.1% 时,PC 对大肠杆菌及金黄葡萄球菌的抗菌率为 99.8% 和 99.9%,当其质量分数超过 0.2% 时,PC/Cu@GO 复合材料对以上两种细菌的抗菌率均超过了 99.9%。

参考文献

- [1] 李博文. 聚碳酸酯的需求与市场分析[J]. 化工管理,2019(7):26-28.
Li Bowen. Development and market demand of polycarbonate[J]. Chemical Enterprise Management,2019(7):26-28.

- [2] 张桂华,牛建洲,郭兴田. 我国聚碳酸酯生产及市场应用前景分析[J]. 化学工业,2018,36(5):45-51,56.
Zhang Guihua, Niu Jianzhou, Guo Xingtian. Analysis of polycarbonate production and market application prospect in China[J]. Chemical Industry,2018,36(5):45-51,56.
- [3] 史国力,李复生,田红兵. 聚碳酸酯在汽车和航空透明材料领域应用的研究进展[J]. 材料导报,2006(S1):404-407.
Shi Guoli, Li Fusheng, Tian Hongbing. Advances and application of polycarbonate in automobile windows and aero glass[J]. Materials Reports,2006(S1):404-407.
- [4] Lders M N, Renner M, Errenst C, et al. Incorporation of antibacterial active additives inside polycarbonate surfaces by using compressed carbon dioxide as transport aid[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2018,132:83-90.
- [5] 张立娟. 抗菌塑料的研究进展简述[J]. 广州化学,2016,41(1):76-79.
Zhang Lijuan. Briefly introduction of progress in antibacterial plastics[J]. Guangzhou Chemistry,2016,41(1):76-79.
- [6] 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.

- [7] 娄小安. 抗菌聚丙烯制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6):53-57.
Lou Xiaolan. Preparation and property of antibacterial polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):53-57.
- [8] 陆漓, 梁俊, 黄忠辉, 等. 纳米载银沸石抗菌剂的制备及其在抗菌塑料的应用[J]. 塑料助剂, 2017, 45(1):27-30, 52.
Lu Li, Liang Jun, Huang Zhonghui, et al. Preparation of a silvler carrying nano-sized zeolite antibacterial agent and its application in antibacterial plastic[J]. Plastics Additives, 2017, 45(1):27-30, 52.
- [9] 王静, 水中和, 冀志江, 等. 银系无机抗菌材料研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(17):59-64, 78.
Wang Jing, Shui Zhonghe, Ji Zhijiang, et al. Research progress of the silver-typed inorganic antibacterial materials[J]. Materials Reports, 2013, 27(17):59-64, 78.
- [10] 秦嘉旭, 张亚涛, 陈义丰, 等. 无机纳米抗菌剂及其载体[J]. 材料导报, 2011, 25(S2):67-72.
Qin Jiayu, Zhang Yatao, Chen Yifeng, et al. Inorganic nano-antibacterial agent and its carriers[J]. Materials Reports, 2011, 25(S2):67-72.
- [11] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80:1334-1339.
- [12] Siriwardane R V, Poston J A. Interaction of H_2S with zinc titanate in the presence of H_2 and CO [J]. Applied Surface Science, 1990, 45(2):131-139.
- [13] Pez L G, Castner D G, Ratner B D. XPS O1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups[J]. Surface and Interface Analysis, 1991, 17(5):267-272.
- [14] Endo K, Inoue C, Kobayashi N, et al. Spectra analysis of the XPS core and valence energy levels of polymers by an ab initio method using simple model molecules[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 1994, 55(6):471-478.
- [15] Strohmeier B R, Levden D E, Field R S, et al. Surface spectroscopic characterization of Cu/Al_2O_3 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1985, 94(2):514-530.
- [16] 吴殿国, 郭娜, 殷鸿尧, 等. 石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):1-7, 14.
Wu Dianguo, Guo Na, Yin Hongyao, et al. Preparation and properties of graphene-modified polymethyl methacrylate composites[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2020, 36(10):1-7, 14.
- [17] 王学宝, 李晋庆, 罗运军. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7):161-165.
Wang Xuebao, Li Jinqing, Luo Yunjun. Preparation and mechanical properties of graphene / epoxy composites by in situ reduction of graphene oxide[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2013, 29(7):161-165.
- [18] Li Shuhong, Chen Guiyun, Qiang Siqi, et al. Synthesis and evaluation of highly dispersible and efficient photocatalytic TiO_2 / polylactic acid nanocomposite films via sol-gel and casting processes[J]. International Journal of Food Microbiology, 2020, 331. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2020.108763.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 4 000 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款

户名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.net>