

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.001

PC/铜负载氧化石墨烯复合材料的抗菌性能

梁佳丰, 李岳

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 聚碳酸酯(PC)是一种具有优异综合性能的工程塑料,在抗菌产品中的应用中,改进PC材料的短效抗菌性能和耐洗刷性能,可提高其抗菌效率和使用寿命。通过液相混合和喷雾干燥工艺,在不同氧化石墨烯(GO)和硫酸铜添加比例条件下,合成了三种铜负载氧化石墨烯抗菌剂(Cu@GO)。随后,将抗菌剂与PC进行混合和注塑,制备了一系列PC/铜负载氧化石墨烯复合材料(PC/Cu@GO)。测试了三种PC/Cu@GO复合材料的常规抗菌性能、高效抗菌性能和耐洗刷性能。结果表明,Cu@GO抗菌剂能够显著提升PC的抗菌性能,当GO与硫酸铜添加比为1:9时,对应PC的短时间抗菌性能优异,接种6 h,其对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌率为96.8%和70.0%。当GO与硫酸铜质量比为1:3时,经洗刷后PC的抗菌耐久性较好,经过4次洗刷和浸泡处理后,其对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌率仍保持在68.2%和61.7%。

关键词: 铜负载氧化石墨烯;聚碳酸酯;抗菌性能;短时间抗菌性能;耐洗刷性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0001-06

Antibacterial properties of PC/copper-loaded graphene oxide composites

LIANG Jiafeng, LI Yue

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) is an engineering plastic with excellent combination properties. In the application of antibacterial products, the antibacterial efficiency and service life of PC could be improved by improving its short-term antibacterial property and scrub resistance. The Cu@graphene oxide (GO) antibacterial agents were synthesized through liquid phase mixing and spray drying under varying ratios of GO and copper sulfate, resulting in three distinct types. Subsequently, a series of PC/Cu@GO composites were prepared by blending and injection molding the antibacterial agents with PC. The conventional antibacterial performance, the short-term antibacterial property, and the scrub resistance of three PC/Cu@GO materials were evaluated. The results demonstrate that the Cu@GO antibacterial agent significantly enhances the antibacterial performance of PC. Specifically, when the addition ratio of GO to copper sulfate is 1:9, the corresponding PC exhibits favorable short-term antibacterial property with the antimicrobial rates of 96.8% and 70.0%, after 6 hours of Escherichia coli and Staphylococcus aureus inoculation. When the addition ratio of GO to copper sulfate is 1:3, the corresponding PC displayed excellent long-lasting bactericidal efficacy as evidenced by sustained antimicrobial rates of 68.2% for Escherichia coli and 61.7% for Staphylococcus aureus after four cycles of washing and soaking treatment.

Keywords: copper-loaded graphene oxide; polycarbonate; antibacterial property; short-term antibacterial property; scrub resistance

聚碳酸酯(PC)是一种高性能的工程塑料,具有较高的断裂强度和韧性、出色的透光性、耐化学腐蚀性能、耐高温稳定性和优异的生物相容性^[1-2],能

够在与人体皮肤或体液接触时保持稳定。因此,PC在近些年成为了航空、汽车和医疗等领域应用增长最快的一种树脂材料,被广泛应用在汽车及机舱内

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: 李岳,工程师,主要从事抗菌聚合物材料研究工作

收稿日期: 2024-01-18

引用格式: 梁佳丰,李岳.PC/铜负载氧化石墨烯复合材料的抗菌性能[J].工程塑料应用,2024,52(3):1-6.

LIANG Jiafeng, LI Yue. Antibacterial properties of PC/copper-loaded graphene oxide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3):1-6.

饰、家电玩具、医疗设备、仪器外壳、牙科印模等产品中^[3-5]。

在PC的应用场景中,大多数产品的表面会与人体直接接触使用。因此,PC材料的抗菌性能,尤其是短时间抗菌性能和耐洗刷性能对于其在航空高铁内饰和医疗等领域的应用需求日益迫切^[6]。PC材料的短时间抗菌性能提高,能够降低残留细菌在产品表面的存活时间,进而降低细菌交叉传播的几率。耐洗刷性能可以提高材料的使用寿命,降低产品的综合使用成本。因此,开发持久、高效、安全的PC抗菌材料成为了当前该应用领域的研究热点。

研究表明,将石墨烯及金属元素与高分子材料复合,能有效提升高分子材料的抗菌和力学等性能^[7-8]。根据前期研究工作,氧化石墨烯(GO)和铜离子组成的复合抗菌剂当其质量分数为0.1%时,能够综合提升PC的力学性能和抗菌性能^[9]。然而,抗菌材料在应用中存在抗菌效率低和洗刷后易失效的问题,因此PC复合材料的短时间抗菌性能和耐洗刷性能仍有待探索和改进。在前期研究基础上,考虑到抗菌剂的抗菌效果、工艺性和经济性,选用了成本较低、抗菌效果好、低细胞毒性的铜元素作为金属抗菌剂^[10-11],二维结构的GO作为抗菌载体,通过负载和包裹铜离子,协同提升铜抗菌剂的抗菌效率和耐洗刷性能。在前期工作基础上,调整GO与硫酸铜的添加比例,通过液相混合和湿法研磨,随后以喷雾干燥法制备了铜负载GO抗菌剂(Cu@GO)。将该抗菌剂与PC粒料高速粉碎混合,经造粒和注塑加工后,制备得到了PC/Cu@GO复合材料,研究了该系列PC复合材料中的抗菌颗粒分散情况,测试了材料的短时间抗菌性能以及洗刷浸泡后的抗菌耐久性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC:南沙940A-110,沙伯基础创新塑料(中国)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;

GO:采用Hummers氧化法自制^[12]。

1.2 主要设备及仪器

实验室卧式砂磨机:ESW-750,上海易勒机电设备有限公司;

小型喷雾干燥机:QFN-9000Z,上海乔枫实业有

限公司;

高速粉碎机:CW130A,扬州诺亚机械有限公司;

精密热风循环烘箱:RSD-140HS,昆山荣仕达电子设备有限公司;

双螺杆造粒机:SJSH-30,石家庄星烁实业有限公司;

注塑机:HTF150,宁波海天塑机有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):HITACHI SU8010,日本日立公司;

光学显微镜:LV100ND,日本尼康公司;

能量色散X射线光谱(EDS)仪:HORIBA EMAX mics2,日本株式会社堀场制作所;

耐擦洗试验仪:SRT-107,山东赛锐特检测仪器有限公司。

1.3 试样制备方法

Cu@GO抗菌剂的制备:称取2 g GO粉末加入300 mL去离子水中,充分搅拌均匀后超声处理30 min。随后加入若干量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 搅拌均匀,并将混合液转移至卧式砂磨机中,以3 000 r/min转速湿法研磨6 h。随后,将研磨完成的混合液加入到喷雾干燥机中,200 °C进行喷雾干燥,得到Cu@GO抗菌剂粉末。混合过程中,将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入量分别为2, 6 g和18 g得到的抗菌剂分别标记为Cu@GO-1, Cu@GO-2和Cu@GO-3。

PC/Cu@GO复合材料的制备:添加Cu@GO抗菌剂质量分数为0.1%与PC粒料混合,在高速粉碎机中以4 200 r/min的转速混合3 min。随后将上述混合后的材料加入双螺杆造粒机中进行造粒。挤出的粒子经过冷却、切粒后放入烘箱中120 °C烘干3 h。最后将烘干的颗粒加入注塑机,在注塑温度为240 °C,注射压力为90 MPa的条件下加工成PC试样。

1.4 测试与表征

SEM和能量色散X射线光谱分析:将Cu@GO粉末通过导电胶带粘贴到样品台上,真空喷金并进行形貌观察,测试电压为15 kV。

分散性表征: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观察Cu@GO抗菌颗粒在基体中的分散情况。

抗菌性能测试:抗菌性能按照GB/T 31402-2015进行测试,数据由广东省微生物分析检测中心

提供。测试菌种选用大肠杆菌(ATCC 8739)和金黄色葡萄球菌(ATCC 6538P),试样尺寸为50 mm×50 mm×2 mm,每组样品为12块试样同时测试并取平均值。将测试细菌培养后,制备对应接种液,并接种到PC试样表面,盖上薄膜和培养皿盖。将其在(35±1)℃,相对湿度≥90%的条件下培养24 h。培养完成后,回收试样表面的细菌,经平板培养后,测定对应活菌数。抗菌率 R 的计算公式为:

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

式中: R 为抗菌率; A 为无加工试样接种后得到的活菌数; B 为抗菌PC试样接种后得到的活菌数。

短效抗菌性能测试:按照GB/T 31402-2015,将接种液在试样表面接种后的培养时间由24 h分别调整为1,3,6,12 h,随后进行培养、回收和计数。

抗菌耐久性能测试:在实际应用中,相关产品表面会经过多次洗刷、擦拭或浸润,因此希望PC材料不仅具有较好的抗菌性能,还应具备抗菌的长效耐久性。目前,尚无PC抗菌材料的耐久性评价方法或标准,本实验参考抗菌塑料砧板和抗菌陶瓷的耐久性评价试验方法^[13-14],设计了PC复合材料的抗菌耐久性实验。

对PC试样表面进行反复洗刷和浸泡处理,选用耐洗刷仪进行洗刷,刷子为黑猪毛刷,洗刷介质为去离子水。洗刷前,将刷毛12 mm充分浸湿,随后启动仪器,将PC试样的测试面向上,水平固定于耐洗刷仪的试验台上,以25次/min的洗刷速度反复洗刷测试面,同时保持洗刷面润湿。对试样进行500次洗刷后,将其放置于去离子水中浸泡。每完成500次洗刷和7 d浸泡,记作一次洗刷、浸泡处理。将完成1,2,3及4次处理的样品于50℃烘干24 h,进行抗菌性能测试。

2 结果与讨论

2.1 Cu@GO抗菌剂形貌及元素分析

图1为Cu@GO抗菌剂的SEM图,3种经过喷雾干燥的Cu@GO抗菌剂形貌呈球状,粒径并无明显区别,主要分布在2~20 μm之间。通过对比发现,随着硫酸铜加入量的增加,Cu@GO形貌上的褶皱逐渐减少,表面趋于平滑,这可能是由于铜盐的过量加入,GO褶皱间吸附了铜离子所导致的^[15]。通过EDS检测了抗菌剂颗粒表面元素分布结果列于表1。结果表明,随着硫酸铜加入量增加,抗菌颗粒的组分中铜元素含量逐渐增加,而碳元素含量逐渐

降低,这说明抗菌剂中铜盐及其副产物的比例逐渐增加。

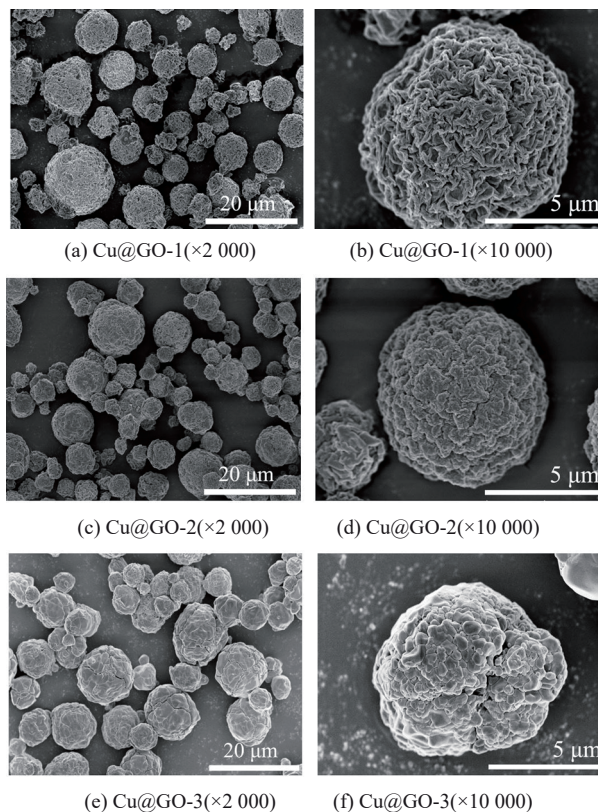


图1 Cu@GO抗菌剂的SEM照片

Fig. 1 SEM images of Cu@GO antibacterial agent

表1 3种Cu@GO抗菌剂表面元素组成情况

Tab. 1 Composition of surface elements of three kinds of Cu@GO antibacterial agent

Antibacterial agent	%			
	C	O	Cu	S
Cu@GO-1	66.28	30.00	1.54	2.18
Cu@GO-2	61.21	30.62	4.71	3.46
Cu@GO-3	17.03	48.26	22.87	11.84

2.2 Cu@GO在PC中的分散性

图2为空白PC和3种Cu@GO抗菌剂复合后PC切片的光学显微镜图,3种抗菌剂在PC基体中分散均较好,抗菌颗粒分布均匀,无明显团聚,其尺寸与造粒加工前SEM观察结果基本一致。

2.3 常规抗菌性能

分别对PC和3种Cu@GO抗菌剂复合的PC材料进行抗菌测试,测试菌种为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,空白PC作为对照组,结果列于表2。结果表明,空白PC材料基本不具有抗菌性能,PC/Cu@GO-1样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为92.9%和90.0%,PC/Cu@GO-2和PC/Cu@GO-3对

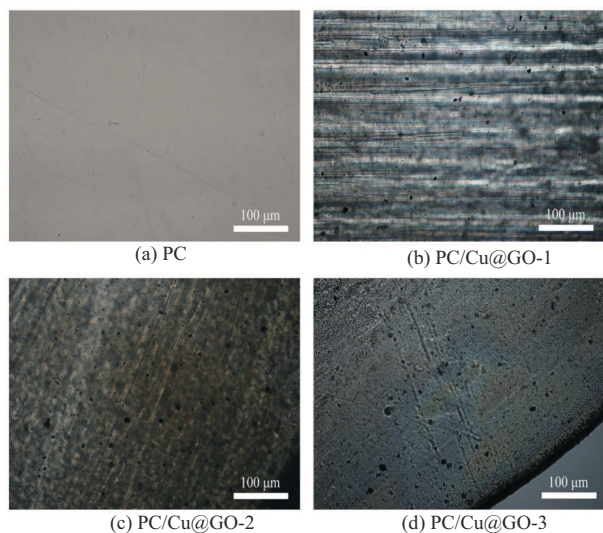


图2 PC和PC/Cu@GO的光学显微图像(放大200倍)

Fig. 2 Optical micro-images of PC and PC/Cu@GO ($\times 200$)

两种细菌的抗菌率均可达到99.9%。由此可见,Cu@GO抗菌剂的加入能够赋予PC材料抗菌性能。在制备过程中,GO与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 比例达到1:3时,PC/Cu@GO材料即可具有优异的抗菌效果。

2.4 短效抗菌性能

将3种PC/Cu@GO试样进行短效抗菌测试,分别在接种后的1,3,6 h和12 h测试其抗菌率,结果如图3所示。可以发现,PC材料的抗菌率随着接种时间增加而逐渐提高,对于大肠杆菌,PC/Cu@GO-2和PC/Cu@GO-3的短效抗菌效果相对较好,当接种时间为6 h时,其抗菌率分别为92.8%和96.8%。对于金黄色葡萄球菌,作用时间6 h,其抗菌率分别为67.5%和70.0%,说明Cu@GO抗菌剂对金黄色葡萄球菌的短效抗菌响应较大肠杆菌慢,需要较长时间才能达到优异的抗菌效果。当接种时间为12 h时,PC/Cu@GO-3对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌率可达到98.4%和91.2%,而PC/Cu@GO-1对两种细菌的抗菌率分别为83.5%和79.3%,这说明当抗菌剂中铜元素含量较高时,对应的PC在短时间内可达到较优异的抗菌效果。

表2 24 h PC/Cu@GO试样抗菌测试结果

Tab. 2 Antibacterial results of PC/Cu@GO in 24 hours

Samples	Escherichia coli			Staphylococcus aureus		
	Control sample/ (cfu·cm ⁻²)	Experimental sample/ (cfu·cm ⁻²)	Antibacterial rate/%	Control sample/ (cfu·cm ⁻²)	Experimental sample/ (cfu·cm ⁻²)	Antibacterial rate/%
PC	6.5×10^4	7.1×10^4	0	5.4×10^4	4.2×10^4	22.2
PC/Cu@GO-1	2.8×10^5	2.0×10^4	92.9	1.6×10^5	1.6×10^4	90.0
PC/Cu@GO-2	2.8×10^5	53	>99.9	1.6×10^5	12	>99.9
PC/Cu@GO-3	2.8×10^5	44	>99.9	1.6×10^5	10	>99.9

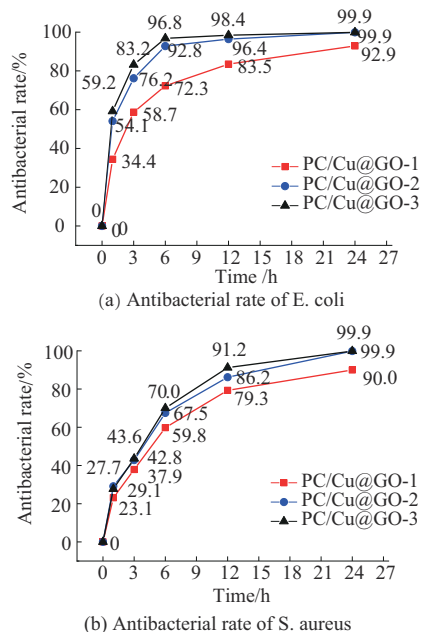


图3 3种PC/Cu@GO材料的短时间抗菌率

Fig. 3 The short-term antibacterial rate of three kinds of PC/Cu@GO materials

2.5 洗刷浸泡后的抗菌性能

对上述3种PC材料进行了若干次洗刷及浸泡处理,并依照GB/T 31402-2015进行抗菌测试,接种时间为24 h,结果见图4。结果表明,随着洗刷浸泡次数的增加,三种PC材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均呈现了逐渐下降的趋势。这是由于洗刷和浸泡处理后,PC表面的抗菌成分逐渐减少。其中,PC/Cu@GO-2的抗菌衰减程度相对较少,经4次处理后,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率仍可保持在68.2%和61.7%。与之相比,PC/Cu@GO-1和PC/Cu@GO-3经洗刷后的抗菌率则相对较低,其中PC/Cu@GO-1经4次处理后,其抗菌率分别为54.2%和55.1%。这可能由于当Cu@GO抗菌剂中铜元素含量过低时,经洗刷后,抗菌剂无法为PC表面提供足够的抗菌活性位点,而当铜元素含量过高时,GO片层在溶液中会产生聚沉^[16-17],导致GO不能充分包裹铜颗粒,致使铜离子在洗刷时

快速流失。

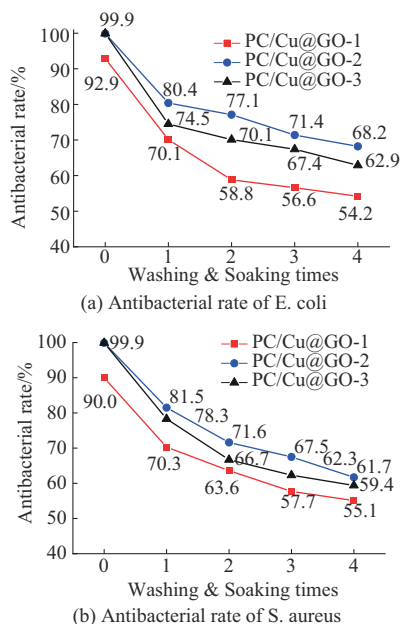


图4 3种PC/Cu@GO材料洗刷处理后的抗菌率

Fig. 4 Antibacterial rate of three kinds of PC/Cu@GO materials after washing treatment

3 结论

(1)采用液相混合和喷雾干燥工艺制备了3种Cu@GO抗菌剂,将其与PC粒料经高速混合、挤出、注塑后制备了PC/Cu@GO复合材料。经光学显微镜观察发现,3种Cu@GO在PC基体中均匀分散。

(2)3种Cu@GO均可有效提升PC对大肠杆菌 and 金黄葡萄球菌的抗菌性能,其中Cu@GO-2和Cu@GO-3两种抗菌剂对应的PC抗菌效果较好。

(3)当接种时间为6 h时,PC/Cu@GO-2和PC/Cu@GO-3对大肠杆菌的抗菌率分别为92.8%和96.8%,对金黄葡萄球菌的抗菌率分别为67.5%和70.0%,两种材料具有较好的短时间抗菌性能。

(4)通过4次洗刷浸泡处理后,PC/Cu@GO-2对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌率仍可保持在68.2%和61.7%,说明其具有较好的耐洗刷性能。

参考文献

- [1] 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,2006,20(5):404-407.
SHI Guoli, LI Fusheng, TIAN Hongbing. Advances and application of polycarbonate in automobile windows and aero glass[J]. Materials Reports, 2006, 20(5):404-407.
- [2] 李峰,冯俊,卓仁禧,等.生物可降解聚碳酸酯研究进展[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):57-61.
LI Feng, FENG Jun, ZHUO Renxi, et al. The research progress of

the biodegradable polycarbonates[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(1):57-61.

- [3] 孟征,孟非然,赵亚风.抗菌剂对高铁内饰用阻燃PC性能的影响[J].工程塑料应用,2021,49(9):13-17.
MENG Zheng, MENG Feiran, ZHAO Yafeng. Effect of antibacterial agent on antibacterial and mechanical properties of flame retardant PC used for high-speed train interior[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):13-17.
- [4] 高友发,倪晓骅,胡广洪.汽车内饰聚碳酸酯膜片热压成型技术仿真及应用研究[J].模具技术,2022(6):8-13.
GAO Youfa, NI Xiaohua, HU Guanghong. Study on simulation and application of automotive interior polycarbonate film thermoforming technology[J]. Die and Mould Technology, 2022(6):8-13.
- [5] AI Junwei, TONG Hui, LIU Fang, et al. Synthesis of quaternary fluoroalkyl phosphonium salts with high thermal stability and their application as antibacterial agents for polycarbonate (PC) [J]. Polymer Testing, 2021, 104. DOI: 10.1016/j. polymertest-ing.2021.107396.
- [6] 邹永昆,范温柔,余彪,等.耐化学抗菌改性PC/TPU共混合金的制备及性能研究[J].中国塑料2023,37(7):41-46.
ZOU Yongkun, FAN Wenrou, YU Biao, et al. Preparation and properties of chemical-resistant and antibacterial PC/TPU blends[J]. China Plastics, 2023, 37(7):41-46.
- [7] 邵磊山,李静静,陈仕兵,等.石墨烯/纳米银抗菌剂在聚丙烯中的应用[J].高分子材料科学与工程,2020,36(11):134-138.
SHAO Leishan, LI Jingjing, CHEN Shibing, et al. Application of graphene/silver nanoparticle as antibacterial agent to polypropylene [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(11): 134-138.
- [8] 杨诗卉.纳米氧化锌/氧化石墨烯改性聚醚醚酮抗菌性能的研究[D].长春:吉林大学,2021.
YANG Shihui. The study of antibacterial property of nano-zinc oxide/graphene oxide modified polyetheretherketone[D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [9] 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.
- [10] 盛平厚,丁筠,韩朝阳,等. PBT/纳米铜粉抗菌复合材料制备及其纺丝应用[J].工程塑料应用,2020,48(10):35-38, 58.
SHENG Pinghou, DING Yun, HAN Zhaoyang, et al. Preparation of PBT/nano-copper powder antibacterial composites and its application in melt spinning[J]. Engineering Plastics Application, 2020,

- 48(10):35–38,58.
- [11] CHEN M, LI Z, CHEN L. Highly antibacterial rGO/Cu₂O nano-composite from a biomass precursor: Synthesis, performance, and mechanism[J]. *Nano Materials Science*, 2020(2). DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.09.005.
- [12] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958(208): 1 334–1 339.
- [13] 周志南. 抗菌塑料砧板抗菌性能的评价方法优化及其应用研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- ZHOU Zhinan. Study on the optimization of evaluation method for antibacterial properties of antibacterial plastic cutting board and its application[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [14] 赵春艳, 王静, 冀志江, 等. 抗菌陶瓷的抗菌耐久性试验方法的研究[J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(7):42–45.
- ZHAO Chunyan, WANG Jing, JI Zhijiang, et al. Research on test methods of antibacterial durability for antibacterial ceramics[J]. *China Ceramics*, 2015, 51(7):42–45.
- [15] 张建民, 王晶, 张继, 等. 氧化石墨烯复合材料的制备及对铜离子吸附性能的研究[J]. *粉末冶金技术*, 2018 (36):445–449,457.
- ZHANG Jianmin, WANG Jing, ZHANG Ji, et al. Preparation of graphene oxide composites and study on adsorption properties of copper ions[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2018(36): 445 – 449,457.
- [16] 毕祺, 胡勇有, 谭平, 等. 改进Hummers法制备氧化石墨烯及其吸附铜离子研究[J]. *工业用水与废水*, 2015, 46(4):45–51.
- BI Qi, HU Yongyou, TAN Ping, et al. Preparation of graphene oxide by modified Hummers method and its adsorption performance on Cu²⁺ [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2015, 46(4): 45–51.
- [17] 贺琼, 祁秀秀, 赵欢迎, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其吸附铜离子应用研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 141–143.
- HE Qiong, QI Xiuxiu, ZHAO Huanying, et al. Study on the preparation and application of copper ion adsorption on graphene oxide/chitosan composite material[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44 (10):141–143.