

## 基于纳米银负载氧化石墨烯的新型聚乙烯复合材料

张峰<sup>1,2</sup>, 张凯立<sup>1</sup>, 周明明<sup>2</sup>, 陈超<sup>3</sup>, 蔡志威<sup>3</sup>, 魏国辉<sup>4</sup>,  
姜兴茂<sup>4,5</sup>, 张诚<sup>1</sup>, 劳伦·鲁尔曼<sup>6</sup>, 吕耀康<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江大学医学院附属儿童医院, 杭州 310052; 3. 浙江省食品药品检验研究院, 杭州 310052; 4. 常州英中纳米科技有限公司, 常州 213000; 5. 武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430205; 6. 斯特拉斯堡大学 化学研究所, 斯特拉斯堡 67081)

**摘要:** 通过超声波辅助液相法将纳米银(AgNPs)与氧化石墨烯(GO)结合制得了一种新的负载纳米银的氧化石墨烯材料 AgNPs@GO。分析表明在该材料中 AgNPs 主要被锚接在 GO 片层的含氧基团和缺陷上, 部分 Ag 单质被氧化为 Ag<sup>+</sup> 离子并有部分 GO 被还原。AgNPs@GO 能有效抑制铜绿假单胞菌生长, 其抑菌能力显著强于 AgNPs 和 GO。将 AgNPs@GO 作为添加剂引入聚乙烯(PE)基体, 进一步制备了新型的 AgNPs@GO 掺杂 PE 复合材料 0.48wt%-AgNPs@GO/PE, 相比 PE 和 AgNPs 掺杂 PE 复合材料, 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 具有更好的抑菌能力和更强的阻隔水蒸气性能, 并且在水和乙醇溶液中都具有良好的耐溶出性能。

**关键词:** 纳米银; 氧化石墨烯; 铜绿假单胞菌; 聚乙烯; 抑菌; 阻隔水蒸气性能

中图分类号: O614 文献标识码: A

## A New Polyethylene Composite Material Based on Nano Silver Particels Loaded Graphene Oxide

ZHANG Feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Kai-Li<sup>1</sup>, ZHOU Ming-Ming<sup>2</sup>, CHEN Chao<sup>3</sup>, CAI Zhi-Wei<sup>3</sup>, WEI Guo-Hui<sup>4</sup>,  
JIANG Xing-Mao<sup>4,5</sup>, ZHANG Cheng<sup>1</sup>, Laurent RUHLMANN<sup>6</sup>, LÜ Yao-Kang<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. The Children's Hospital, Zhejiang University School of Medicine, Hangzhou 310052, China; 3. Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou, 310052, China; 4. Changzhou Yingzhong Nano Technology Co., Ltd, Changzhou 213000, China; 5. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 6. Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Strasbourg 67081, France)

**Abstract:** A new nano silver particels loaded graphene oxide (AgNPs@GO) was obtained through ultrasonic assisted liquid phase method. In AgNPs@GO, nano silver particels (AgNPs) are mainly anchored at oxygen containing groups and defects of graphene oxide (GO) sheets, part of GO sheets are reduced and some Ag(0) atoms have been oxidized to Ag<sup>+</sup> ions. AgNPs@GO exhibits significantly stronger ability for inhibiting *Pseudomonas aeruginosa* than that of AgNPs and GO. Therefore, AgNPs@GO was further introduced to polyethylene (PE) matrix as an additive to prepare a new composite material 0.48wt%-AgNPs@GO/PE. Compare with bare PE and AgNPs doped PE composites, 0.48wt%-AgNPs@GO/PE not only has a better antibacterial ability and stronger water vapor barrier property, but also dissolves out less nonvolatile substance than PE in water and ethanol solution.

**Key words:** nano silver particels; graphene oxide; *pseudomonas aeruginosa*; polyethylene; antibacterial ability; water vapor barrier property

收稿日期: 2018-08-09; 收到修改稿日期: 2018-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(21501148); 浙江省药品接触材料质量控制研究重点实验室开放基金; 浙江省自然科学基金(LY19B01000)

National Natural Science Foundation of China (21501148); Open Funding from Zhejiang Provincial Key Laboratory for Quality Control of Drug Contact Materials; Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LY19B01000)

作者简介: 张峰(1980-), 男, 副主任医师. E-mail: zfwl@zju.edu.cn

通讯作者: 吕耀康, 副研究员. E-mail: yaokanglv@zjut.edu.cn

随着经济高速发展以及人民生活质量的提高, 对口服药剂以及方便食品的需求量不断增加, 与之紧密相联的塑料包装材料也在向绿色、抗菌、高阻隔等方向发展<sup>[1-2]</sup>。聚乙烯(Polyethylene, PE)是目前最常用的包装材料之一, 但普通的 PE 材料对氧气、水蒸气的阻隔性能不佳, 易被细菌污染, 不利于食品和药品的保存<sup>[3]</sup>。

纳米银(Silver nanoparticles, AgNPs)是一种抗菌谱广、抗菌效能久、热稳定性好、生物安全性高的纳米抗菌材料<sup>[4-5]</sup>。AgNPs 可以作为功能化添加剂对 PE 等包装材料进行改性, 制备抗菌包装材料, Sanchez-Valdes<sup>[6]</sup>将 AgNPs 沉积在线性低密度聚乙烯/环烯烃共聚物(LLDPE/COC)共混物挤出膜表面, 获得了对尼日尔曲霉属真菌有良好抑菌活性的包装膜。李振兴等<sup>[7]</sup>制备了 AgNPs 质量分数为 1% 和 2% 的抗菌活性 PE 薄膜, 可延长虾仁在冷藏过程中的保质期。但是 AgNPs 的表面作用能很强, 纳米粒子之间极易团聚, 导致制备的 PE 复合材料容易产生缺陷, 影响其阻隔水蒸气性能等物理化学性能。因此, 研究和开发 AgNPs 均匀分散的 PE 复合材料, 在不降低 PE 材料物理化学性能的前提下赋予 PE 复合材料高效的抗菌能力, 具有重要的意义。

氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)具有优异的杀菌活性及温和的细胞毒性, 也可以作为高效抗菌剂使用<sup>[8]</sup>; GO 独特的平面结构使含 GO 的复合材料具有一定的阻隔小分子透过的能力, 而 GO 边缘丰富的亲水官能团, 使其能均匀地分散在水等极性溶液中, 并易于被其它基团修饰或负载<sup>[9-11]</sup>, 最近的研究表明, 将金属纳米粒子与 GO 结合, 可能产生协同作用, 获得具备优异性能的新材料<sup>[12-14]</sup>。本研究通过超声波辅助液相复合法成功获得了纳米银负载氧化石墨烯材料 AgNPs@GO, 实验发现该材料抑制铜绿假单胞菌的能力显著强于 AgNPs 和 GO;

进一步将 AgNPs@GO 作为添加剂引入 PE 基体, 制备新型的 AgNPs@GO 掺杂聚乙烯复合薄片材料, 并研究了该复合材料的抗菌性能、耐溶出性能和阻隔水蒸气性能。

## 1 实验方法

### 1.1 AgNPs@GO 的制备

GO 采用改良的 Hummers 法<sup>[15]</sup>制备(补充材料 1), AgNPs 的制备参照发明专利“制备单分散超细颗粒的方法”公开的制备方法<sup>[16]</sup>, 由常州英中纳米科技有限公司提供(产品号 YZN-Y400, AgNPs 含量为 0.4wt%), 本研究所用的其它试剂均为分析纯(补充材料 2)。如图 1 所示, 将 128 mg 的 GO 粉末和 100 mL AgNPs 溶胶加入 100 mL 的乙醇中, 使用频率为 40 KHz 的超声波发生器在 40 °C 超声波振荡 2 h, 得到澄清的 AgNPs@GO 溶胶, 在 60 °C 真空环境干燥 12 h, 得到 AgNPs@GO 固体粉末, 其中 AgNPs : GO 的质量比为 3 : 1。

### 1.2 AgNPs@GO 掺杂聚乙烯复合材料的制备

将 AgNPs@GO 复合材料与 PE 母粒按质量比 AgNPs@GO : PE = 0.48 : 99.52 进行搅拌共混, 在 60 °C 真空环境干燥, 并置于双棍筒开炼机中, 在 160 °C 下进行混炼, 再使用平板硫化仪在 160 °C 的温度下制备得到厚度为 1.0 mm 的 AgNPs@GO 掺杂聚乙烯复合材料薄片, 该新材料被命名为 0.48wt%-AgNPs@GO/PE。

将 AgNPs 和 PE 母粒分别按照质量比为 AgNPs : PE = 0.48 : 99.52 和 2.88 : 97.12 进行搅拌共混, 在 60 °C 真空环境干燥, 采用上述相同制备方法得到不同 AgNPs 含量的复合材料薄片, 依次命名为 0.48wt%-AgNPs/PE, 2.88wt%-AgNPs/PE, 并将它们与 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的性能进行比较。

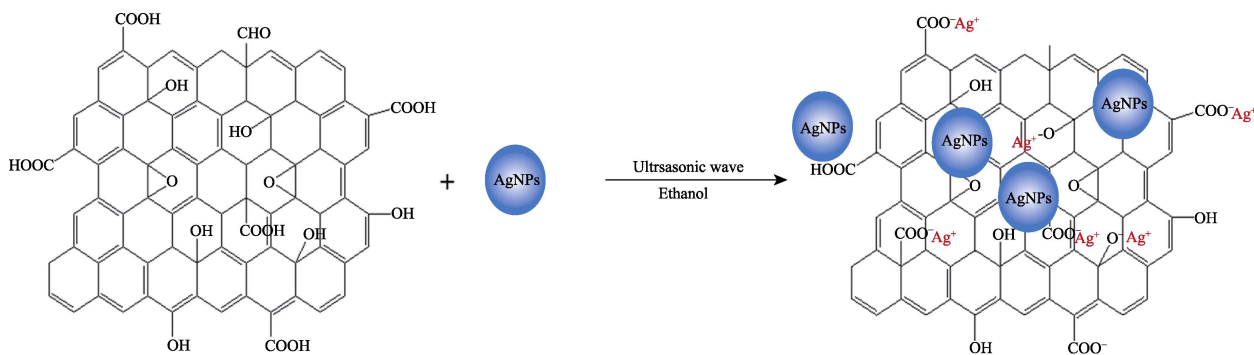


图 1 AgNPs@GO 的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of AgNPs@GO

### 1.3 结构和形貌的表征

透射电子显微镜(TEM)数据采集自 FEI 公司 Tecnai G2 F30 S-Twin 透射电镜; X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)采用岛津 AXIS Kratos Ultra DLD 多功能光电子能谱仪测试(补充材料 4); 红外光谱(IR)分析采用赛默飞公司的 Nicolet 6700 spectrometer 型傅里叶转换红外光谱仪(补充材料 5); 紫外-可见光谱(UV-Vis)分析采用岛津紫外-可见光度计 UV-2700; X 射线粉末衍射(pXRD)分析采用 Bruker D8 衍射仪(补充材料 6)。

### 1.4 抗菌性能研究

选用铜绿假单胞菌标准菌株(ATCC27853, 购自美国菌种收藏中心), 用纸片扩散法和直接接触实验测试 AgNPs@GO、GO 和 AgNPs 三种材料的抑菌性能; 用直接接触实验测试 0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 三种材料的抑菌性能。将-80 °C 冻存的 ATCC27853 菌株复苏, 在 35 °C 培养 24 h 后接种于哥伦比亚血琼脂培养基上。

纸片扩散法实验步骤为: 挑取 ATCC27853 菌落, 用无菌生理盐水调制 0.5 MCF 左右的菌液 5 mL。用无菌棉签蘸取上述 0.5 MCF 左右的菌液均匀涂布于 MH 培养基上, 之后将相同质量的 AgNPs@GO、GO 和 AgNPs 三种溶胶涂布在直径为 12.0 mm 的纸片上, 将纸片分别贴于培养基上, 然后将培养基放置于 35 °C 培养箱中培养 24 h 后取出。观察抑菌圈大小, 抑菌圈大小为抑制细菌生长的抑菌圈直径用游标卡尺测量并记录。每个抑菌圈测量 3 次, 精确到 0.01 mm, 取平均值。

AgNPs@GO、GO 和 AgNPs 三种材料直接接触实验的步骤为: 挑取 ATCC27853 菌落, 用无菌 LB 肉汤调制 0.5 MCF 左右的菌液 4 mL。取 4 个无菌试管, 1 个试管内加入 1 mL 菌液作为空白对照, 用上述菌液分别将 AgNPs@GO、GO 和 AgNPs 三种材料配成终浓度为 0.024 mg/mL 的溶液各 1 mL, 振荡试管使材料分布均匀, 然后将试管放入 35 °C 恒温箱培养。用生物梅里埃的比浊仪分别在 0、1、3、6 和 24 h 测量各试管中 ATCC27853 菌液的浊度, 每个试管测 3 次, 取其平均值; 分别在 0、1、3、6 和 24 h 时取菌液接种于营养琼脂平板上进行细菌培养及计数。

0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 三种材料的直接接触实验的步骤为: 挑取 ATCC27853 菌落, 用无菌生理盐水

调制 0.5 MCF 左右的菌液 5 mL。取 4 个无菌试管, 每个试管内加入 1 mL 上述配制的 0.5 MCF 左右的 ATCC27853 菌液。分别将 0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 三种材料各 50 mg 置于 3 个试管内, 振荡试管使材料分布均匀, 另外 1 管不加任何材料作为阴性对照。然后将试管放入 35 °C 恒温箱培养, 用生物梅里埃的比浊仪分别在 1、3、6、24、48 和 72 h 测量各试管中 ATCC27853 菌液的浊度, 每个试管测 3 次, 取其平均值。

### 1.5 耐溶出性能和阻隔水蒸气性能研究

溶出物实验参考《中华人民共和国药典》中对塑料包装样品的溶出物实验的测试方法(补充材料 7 和 8); 水蒸气透过率数据采集自 MOCON 公司 MCON Pematran-W3/33 水蒸气透过率测试仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AgNPs@GO 的结构与形貌

如图 2 所示, AgNPs@GO 粉末呈棕黑色, 能够被超声分散在水中形成淡棕色透明的 AgNPs@GO 溶胶。如图 S1 所示, AgNPs 溶胶的紫外吸收光谱在 420 nm 附近显示出 Ag 单质的特征吸收峰, 而 AgNPs@GO 溶胶的紫外吸收光谱(图 S1)与 GO 溶胶相似, 在 300 nm 附近均出现了较强的吸收带, 这是由 GO 碳骨架双键所连-C=O 上未成键的孤对电子的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的 R 带<sup>[17]</sup>。AgNPs@GO 溶胶在 400~600 nm 处的光吸收强度较相同浓度的 GO 溶胶强, 这一现象可以归因于 AgNPs 与 GO 的结合。

图 3(a, b)是 AgNPs@GO 的 TEM 照片。由图可见, AgNPs 与 GO 结合后主要负载在 GO 片层上, 并且基本没有团聚。从 AgNPs@GO 的高分辨 TEM(HRTEM)照片中可以观察到 AgNPs 晶粒的晶格条纹间距为

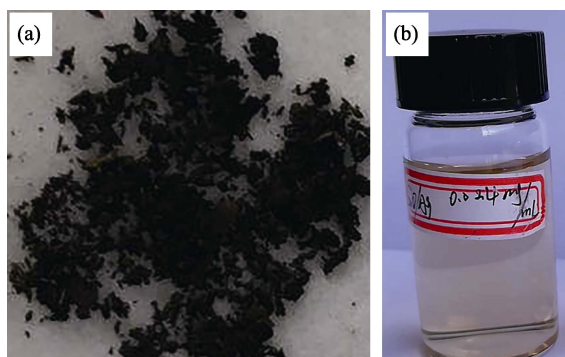


图 2 AgNPs@GO 粉末(a)和其溶胶(b)的照片  
Fig. 2 Photographs of AgNPs@GO powder (a) and its sol (b)

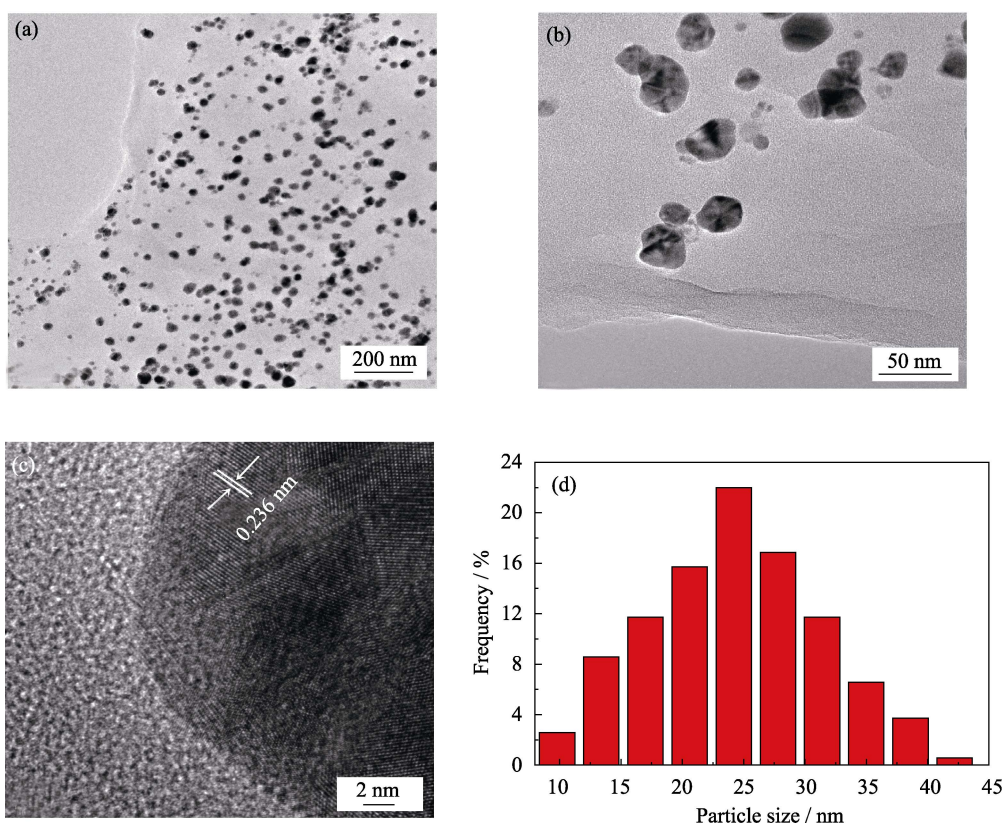


图 3 AgNPs@GO 的 TEM(a,b)和 HRTEM(c)照片以及 AgNPs@GO 上负载的 AgNPs 粒径分布的统计结果(d)

Fig. 3 TEM (a, b) and HRTEM (c) images of AgNPs@GO, and statistical result of the particle size distribution of AgNPs loaded on AgNPs@GO (d)

0.236 nm, 基本对应于立方 Ag 晶体的(111)晶面间距(图 3(c))。如图 3(d)所示, 采用粒度分析软件 Nano Measurer1.2 对 AgNPs 的粒径分布进行统计分析, 分析结果表明 AgNPs 的粒径分布主要集中在 20~30 nm 之间。

GO 和 AgNPs@GO 的 XRD 图谱如图 4(a)所示, GO 在  $2\theta$  约为  $10.3^\circ$  附近有一个对应于其(001)晶面的强衍射峰, 而 AgNPs@GO 位于  $10.3^\circ$  附近的衍射峰已基本消失, 同时其在  $23^\circ$  附近对应于石墨烯(002)晶面的漫峰显著增强, 说明在 AgNPs@GO 中, GO 已经被部分还原。此外, AgNPs@GO 在  $2\theta$  为  $38.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $64.4^\circ$  和  $77.5^\circ$  处的衍射峰分别对应于面心立方结构的金属单质 Ag(JCPDS No.04-0783)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 通过 Debye-Scherrer 公式计算(补充材料 S4)推测 AgNPs@GO 中纳米银晶粒的平均粒径约为 24 nm, 这与 TEM 照片分析的结果相一致。

图 4(b)为在动能 280~294 eV 区间, 对 GO 样品窄区域高分辨扫描采集 C1s 的 XPS 图谱和应用拟合软件 XPSpeak 4.1 对 C1s 谱峰进行分峰拟合的曲线。从拟合的结果判断, 在 GO 中碳元素的主要存在形式有 5 种, 分别为:  $C(sp^2)$ 、 $C(sp^3)$ 、C-O、C=O 和

O=C=O, 其对应的结合能分别为 284、284.8、286.4、287.6 和 288.9 eV。而对 AgNPs@GO 样品的 C1s 峰的精细扫描及分峰拟合(图 4(c))表明, C-O 和 C=O 的结合能强度相对 GO 明显变小, 这一方面是由于 AgNPs 以 GO 的含氧官能团为结合点使其负载; 另一方面原因是 AgNPs 在与 GO 结合时, 部分 GO 被还原。图 4(d)为在动能 526~538 eV 区间, 对 AgNPs@GO 样品的 O1s 峰的精细扫描及分峰拟合的曲线。从拟合的结果判断, AgNPs@GO 中有大量含氧官能团存在, 氧的存在形式有 4 种: 与 AgNPs 连接的氧原子(530.2 eV)、羟基氧(531.4 eV)、羧基氧(532.4 eV)以及样品中结合水中的氧原子(533.8 eV)。AgNPs@GO 样品的 Ag 3d 的 XPS 窄区扫描图谱(图 4(e))在 367.6 和 373.8 eV 处分别出现了 Ag  $3d_{5/2}$  和 Ag  $3d_{3/2}$  的特征峰, 而从 AgNPs@GO 的 AES 能谱(图 4(f))得出的最高峰的动能为 351.8 eV。这一结果说明在 AgNPs@GO 中还存在 +1 价的  $Ag^+$  离子<sup>[18]</sup>。

红外光谱分析也证实了上述结果(图 S3)。

目前已报道的纳米银/石墨烯复合材料的制备方法大多是采用可溶性银盐为前驱体与石墨烯或氧化石墨烯复合, 并采用还原性的化学试剂还原  $Ag^+$  离子制备复合材料<sup>[19-20]</sup>。本研究通过微波辅助

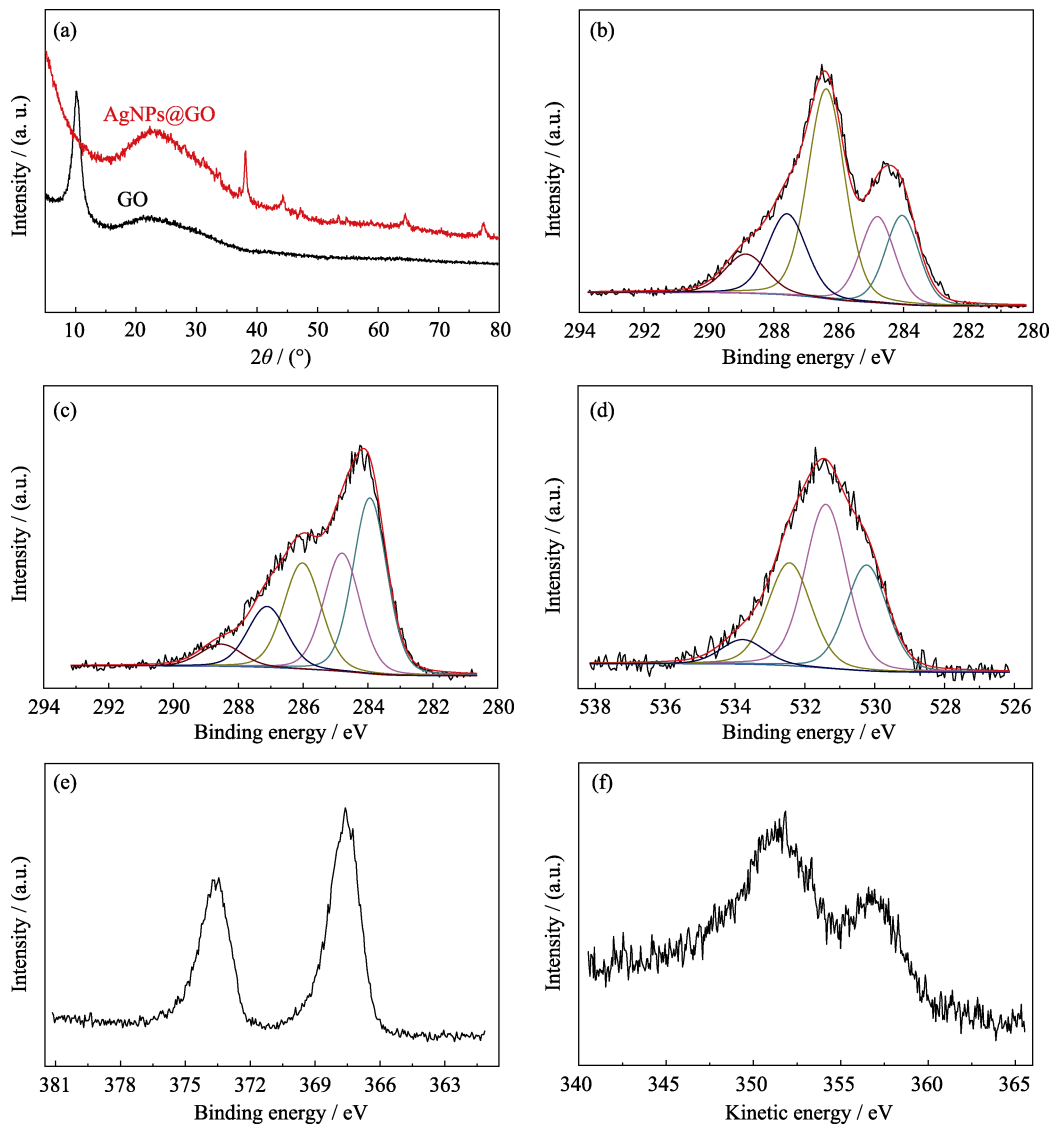


图4 GO和AgNPs@GO的XRD图谱(a); GO的XPS C1s图谱(b); AgNPs@GO的C1s(c)、O1s(d)、Ag3d(e)的XPS图谱和Ag(f)的AES能谱

Fig. 4 XRD patterns of GO and AgNPs@GO(a); XPS C1s spectra of GO (b); XPS spectra C1s (c), O1s (d), Ag3d(e) of AgNPs@GO, and AES energy spectrum (f) of Ag

气溶胶技术获得单分散 AgNPs 颗粒和溶胶, 并借助超声波辐射压强产生的空化效应和扰动效应增大 GO 和 AgNPs 溶胶粒子在溶剂中的运动频率和速度, 使 GO 和 AgNPs 充分接触和结合, 制备 AgNPs@GO 溶胶。与现有方法相比, 本方法更加简便和绿色。

## 2.2 AgNPs@GO 的抗菌性能

如图 5 所示, AgNPs@GO 纸片的抑菌圈直径 ( $26.85 \pm 0.35$ ) mm 明显大于 GO 纸片 ( $23.10 \pm 0.10$ ) mm 和 AgNPs 纸片的 ( $22.18 \pm 0.41$ ) mm 抑菌圈。从图 5 还可进一步发现 AgNPs@GO 抑菌圈周围梯度变化较 AgNPs 和 GO 都更为明显, AgNPs@GO 周围 ( $17.30 \pm 0.09$ ) mm 范围内铜绿假单胞菌完全抑制。

AgNPs@GO、GO 和 AgNPs 与铜绿假单胞菌的直接接触实验结果如图 6 所示。1、3、6 和 24 h 时取菌液接种于营养琼脂平板上进行细菌培养 (图 6(a)) 及计数结果 (图 6(c)) 表明, AgNPs@GO 接触组在这 4 个时间点琼脂平板上未见明显的铜绿假单胞菌落, 而 AgNPs 和 GO 接触组在 3 h 之后均出现菌落生长, 可见 AgNPs@GO 抑制铜绿假单胞菌生长能力明显强于 GO 和 AgNPs; 这一结果与比浊仪在相同时间段测量各试管中菌液的浊度结果一致 (图 6(b))。

铜绿假单胞菌是医院内引起感染的常见致病菌群之一, 对临床多种抗生素产生一定的耐药性<sup>[21]</sup>。该细菌在口腔颌面部手术后可引起伤口化脓性感染, 甚至导致败血症, 危及患者的生命<sup>[22]</sup>。以上实验结

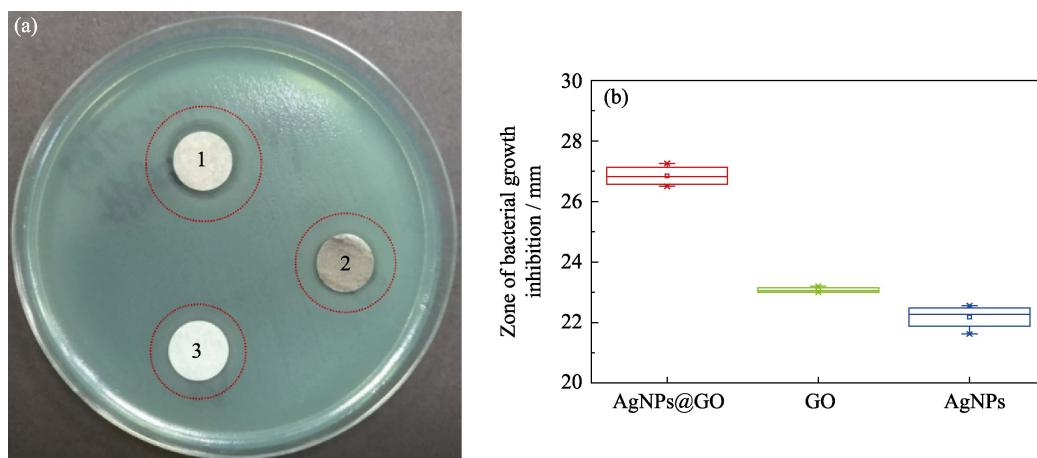


图 5 AgNPs@GO、GO 和 AgNPs 的铜绿假单胞菌的抑菌圈实验照片(a)((1)涂有 AgNPs@GO 的纸片, (2)涂有 GO 的纸片, (3)涂有 AgNPs 的纸片)和抑菌圈实验数据结果图(b)

Fig. 5 Photograph of inhibition zone of *Pseudomonas aeruginosa* ((1) paper coated with AgNPs@GO, (2) paper coated with GO, (3) paper coated with AgNPs) (a) and results of experimental data of inhibition zone of AgNPs@GO, GO and AgNPs (b)

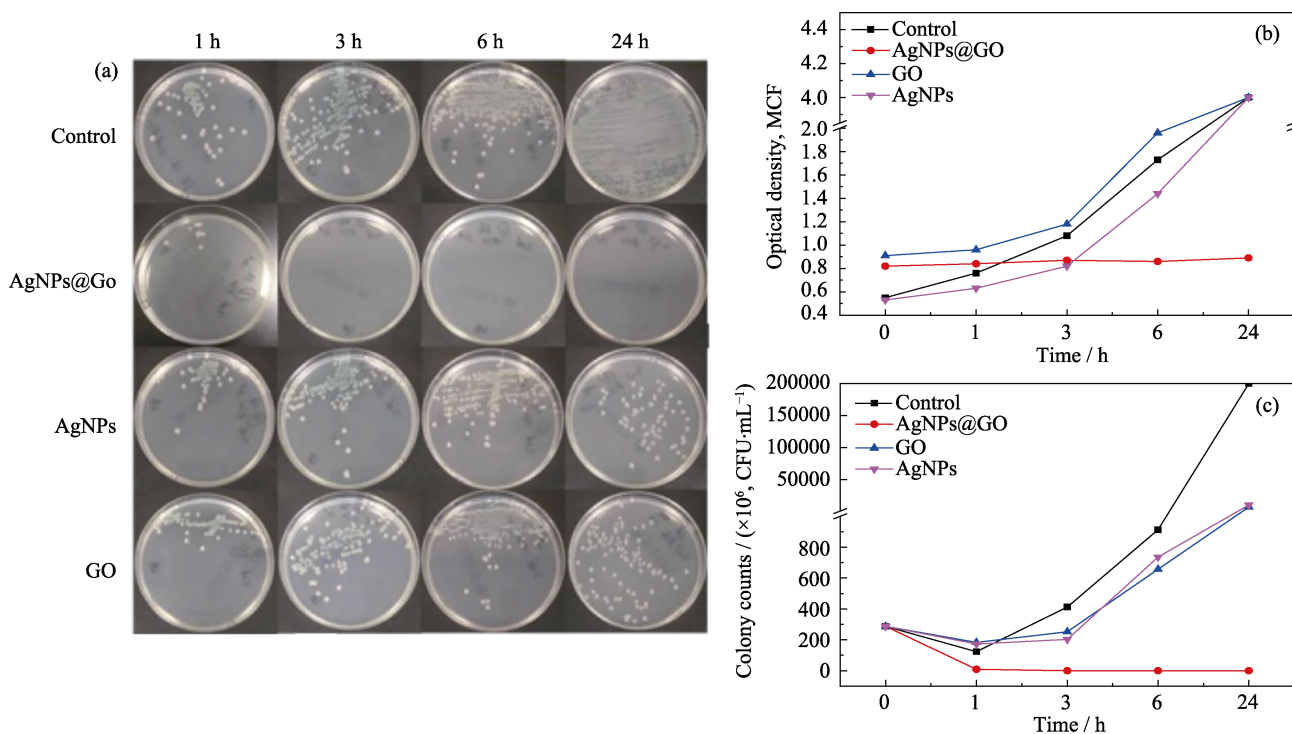


图 6 不同时间取菌液接种于营养琼脂平板上进行的细菌培养照片(a)及其在不同时间的各试管中菌液的浊度(测量上限为 4 MCF)(b) 和计数曲线(c)

Fig. 6 Photos (a) and turbidity (b) of the bacteria liquid in each test tube at different time (The upper limit of turbidity measurement is 4 MCF) and its counting curves of the bacterial culture on the nutrient agar plate at different time (c)

果均表明 AgNPs@GO 能有效抑制铜绿假单胞菌的生长进而有可能切断传播途径, 并且其抑菌能力明显优于 AgNPs 和 GO。

### 2.3 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的抗菌性能

如图 7 所示, 在 1、3、6、48 和 72 h 各个时间点抑菌能力强弱顺序为: 0.48wt%-AgNPs@GO/PE > 2.88wt%-AgNPs/PE > 0.48wt%-AgNPs/PE > 空白对照组。其中掺杂低浓度(0.48wt%)的 AgNPs@GO 的

材料 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 显示了最强的抑菌能力, 掺杂高浓度(2.88wt%)AgNPs 的材料 2.88wt%-AgNPs/PE 虽然比掺杂低浓度(0.48wt%)AgNPs 的 0.48wt%-AgNPs/PE 材料的抗菌能力强, 但仍然弱于 0.48wt%-AgNPs@GO/PE。

推测 AgNPs@GO 能把 AgNPs<sup>[23-27]</sup>与 GO<sup>[28]</sup>的抗菌能力叠加起来, 并且产生了协同效应, 使 AgNPs@GO 的抗菌能力大幅增强。另外, 由于 GO

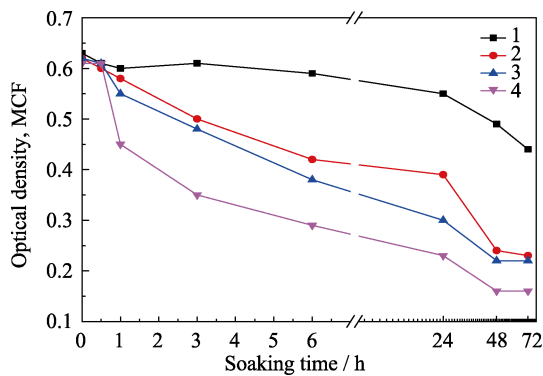


图 7 抑制铜绿假单胞菌生长实验结果

Fig. 7 Inhibition of *Pseudomonas aeruginosa* growth test results

Line 1: Blank control group; Line 2: 0.48wt%-AgNPs/PE; Line 3: 2.88wt%-AgNPs/PE; Line 4: 0.48wt%-AgNPs@GO/PE

表面大量的含氧基团能将 AgNPs 固定在片层结构上, GO 对 AgNPs 起到了稳定和保护作用, 减少了 AgNPs 的溶出, 从而降低了纳米银的细胞毒性, 提高了 AgNPs@GO 以及 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的长效抗菌能力。

## 2.4 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的阻隔水蒸气性能

如图 8 所示, 在标准测试条件下 0.48wt%-AgNPs/PE 薄片(图 S5)的水蒸气透过率为  $0.07477 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  高于 PE 薄片(图 S4)的水蒸气透过率为  $0.03885 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 而 2.88wt%-AgNPs/PE 薄片(图 S6)的水蒸气透过率更高, 为  $0.09484 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 这说明随着掺入的 AgNPs 的增加, 水蒸气透过率有上升趋势。然而 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 薄片(图 S7)的水蒸气透过率仅为  $0.02410 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ , 比 PE 薄片下降了 38.5%, 这说明 AgNPs@GO 的掺入能有效地提高 PE 基复合材料阻隔水蒸气的性能。这一现象一方面可能是由于 AgNPs@GO 上丰富的极性基团能在复合材料内部形成氢键, 减缓了水蒸气

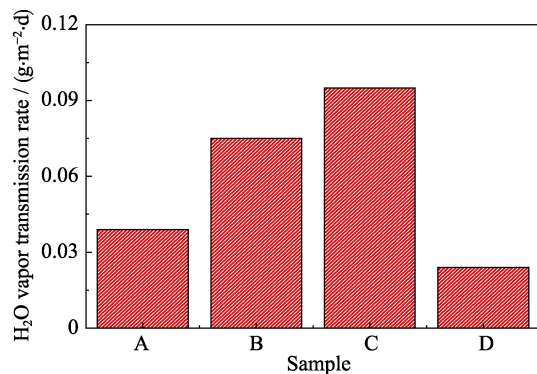


图 8 水蒸气透过率实验结果

Fig. 8 The results of water vapor transmission rate experiments A: PE; B: 0.48wt%-AgNPs/PE; C: 2.88wt%-AgNPs/PE; D: 0.48wt%-AgNPs@GO/PE

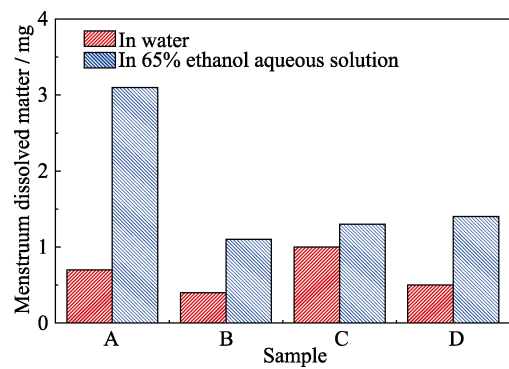


图 9 溶出物实验结果

Fig. 9 The results of the dissolution tests

A: PE; B: 0.48wt%-AgNPs/PE; C: 2.88wt%-AgNPs/PE; D: 0.48wt%-AgNPs@GO/PE

分子在复合材料内部的扩散速度, 另一方面也可归因于部分 AgNPs@GO 的二维片层结构取向与薄片平行, 能很好地阻隔水分子的扩散传递。

## 2.5 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的耐溶出性能

如图 9 所示, 0.48wt%-Ag@GO/PE 薄片在  $121^\circ\text{C}$  高压水浴 30 min 溶出的不挥发物质量为 0.5 mg, 略小于相同条件下 PE 薄片的不挥发物溶出量 0.7 mg, 但 2.88wt%-AgNPs/PE 在高压水浴中的不挥发物溶出量为 1.0 mg 明显高于 PE 薄片。此外, 0.48wt%-Ag@GO/PE 薄片、0.48wt%-AgNPs/PE 薄片和 2.88wt%-AgNPs/PE 薄片浸泡在  $58^\circ\text{C}$  的 65%乙醇溶液中 30 min 溶出的不挥发物量分别为 1.4、1.1 和 1.3 mg, 均远小于相同条件下 PE 薄片不挥发物溶出量 3.1 mg, 这说明 0.48wt%-Ag@GO/PE 在水和乙醇溶液中都具有良好的耐溶出性能。

## 3 结论

采用绿色简便的超声波辅助液相法制备了一种新的负载纳米银的氧化石墨烯材料 AgNPs@GO, 该材料能有效抑制铜绿假单胞菌生长, 并且其抑菌性能优于 AgNPs 和 GO 材料。AgNPs@GO 掺杂 PE 制备的新型复合材料 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 具有更好的抑菌能力和更强的阻隔水蒸气性能, 并且在水和乙醇溶液中都显示出较好的耐溶出性能, 有望用于食品和药品的包装材料。

## 参考文献

- [1] ZAHRA S A, BUTT Y N, NASAR S, *et al.* Food packaging in perspective of microbial activity: a review. *J. Microbiol. Biotech. Food Sci.*, 2018, **6(2)**: 752–757.
- [2] LIM M, KIM D, SEO J. Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications. *Polym. Int.*, 2016,

- 65(4): 400–406.
- [3] JJOKAR M, RAHMAN R A, IBRAHIM N A, *et al.* Melt production and antimicrobial efficiency of low-density polyethylene (LDPE)-silver nanocomposite film. *Food Bioprocess Tech.*, 2012, **5(2)**: 719–728.
- [4] DAGLIA M. Polyphenols as antimicrobial agents. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2012, **23(2)**: 174–181.
- [5] KIM J S, KUK E, YU K N, *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed-Nanotechnol.*, 2007, **3(1)**: 95–101.
- [6] SANCHEZ-VALDES S. Sonochemical deposition of silver nanoparticles on linear low density polyethylene/cyclo olefin copolymer blend films. *Polym. Bull.*, 2014, **71(7)**: 1611–1624.
- [7] LUO CHEN, DONG ZHENG, LI ZHEN-XING, *et al.* The effect of nano-silver antibacterial package on the quality of shrimp meat during cold storage. *Packging Engineering*, 2018, **39(7)**: 60–64.
- [8] HE Y, QIAN L, LIU X, *et al.* Graphene oxide as an antimicrobial agent can extend the vase life of cut flowers. *Nano Res.*, 2018: 1–13.
- [9] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, *et al.* Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chem. Rev.*, 2016, **116(9)**: 5464–5519.
- [10] PHAM T A, KUMAR N A, JEONG Y T. Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles. *Synthetic Met.*, 2010, **160(17/18)**: 2028–2036.
- [11] DU W, LÜ Y, LU H, *et al.* Surface modification by graphene oxide: an efficient strategy to improve the performance of activated carbon based supercapacitors. *Chinese Chem. Lett.*, 2017, **28(12)**: 2285–2289.
- [12] JI H, SUN H, QU X. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: recent achievements and challenges. *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 2016, **105**: 176–189.
- [13] THAVANATHAN J, HUANG N M, THONG K L. Colorimetric detection of DNA hybridization based on a dual platform of gold nanoparticles and graphene oxide. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, **55(10)**: 91–98.
- [14] RODRIGUEZ-GONZÁLEZ C, VELAZQUEZ-VILLALBA P, SALAS P, *et al.* Green synthesis of nanosilver-decorated graphene oxide sheets. *Iet Nanobiotechnol.*, 2016, **10(5)**: 301–307.
- [15] DU W, LÜ Y, CAI Z, *et al.* Flexible all-solid-state supercapacitor based on three-dimensional porous graphene/titanium-containing copolymer composite film. *Acta Phy.-Chim. Sin.*, 2017, **33(9)**: 1828–1837.
- [16] 姜兴茂, 闵建中, 黎珊. 制备单分散超细颗粒的方法: 中国, CN104690295A. 2013. 12. 05.
- [17] LU C, MAI Y W. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(10)**: 3350–3352.
- [18] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Japan: ULVAC-PHI, Inc, 1992: 12–86.
- [19] TANG J, CHEN Q, XU L, *et al.* Graphene oxide-silver nanocomposite as a highly effective antibacterial agent with species-specific mechanisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(9)**: 3867–3874.
- [20] DAS M R, SARMA R K, SAIKIA R, *et al.* Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity. *Colloid. Surface. B*, 2011, **83(1)**: 16–22.
- [21] MESARO N, NORDMANN P, PLESIAT P, *et al.* *Pseudomonas aeruginosa*: resistance and therapeutic options at the turn of the new millennium. *Clin. Microbiol. Infect.*, 2007, **13(6)**: 560–578.
- [22] POLLACK M, YOUNG L. Protective activity of antibodies to exotoxin A and lipopolysaccharide at the onset of *Pseudomonas aeruginosa septicemia* in man, *J. Clin. Invest.*, 1979, **63(2)**: 276–286.
- [23] SONG H, KO K, OH I, *et al.* Fabrication of silver nanoparticles and their antimicrobial mechanisms. *Eur. Cells. Mater.*, 2006, **11**: 58.
- [24] FENG Q L, WU J, CHEN G Q, *et al.* A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2000, **52(4)**: 662–668.
- [25] SONDI I, SALOPEK-SONDI B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Colloid Interface Sci.*, 2004, **275(1)**: 177–182.
- [26] LIU Z, STOUT J E, BOLDIN M, *et al.* Intermittent use of copper-silver ionization for Legionella control in water distribution systems: a potential option in buildings housing individuals at low risk of infection. *Clin. Infect. Dis.*, 1998, **26(1)**: 138–140.
- [27] PARK H J, KIM J Y, KIM J, *et al.* Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. *Water Res.*, 2009, **43(4)**: 1027–1032.
- [28] ZHENG H, MA R, GAO M, *et al.* Antibacterial applications of graphene oxides: structure-activity relationships, molecular initiating events and biosafety. *Sci. Bull.*, 2018, **63(2)**: 133–142.



# 基于纳米银负载氧化石墨烯的新型聚乙烯复合材料

张峰<sup>1,2</sup>, 张凯立<sup>1</sup>, 周明明<sup>2</sup>, 陈超<sup>3</sup>, 蔡志威<sup>3</sup>, 魏国辉<sup>4</sup>,  
姜兴茂<sup>4,5</sup>, 张诚<sup>1</sup>, 劳伦·鲁尔曼<sup>6</sup>, 吕耀康<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江大学医学院附属儿童医院, 杭州 310052; 3. 浙江省食品药品检验研究院, 杭州 310052; 4. 常州英中纳米科技有限公司, 常州 213000; 5. 武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430205; 6. 斯特拉斯堡大学 化学研究所, 斯特拉斯堡 67081)

## 1. 氧化石墨烯水分散液的制备

称取 1 g 的鳞片石墨, 置于 100 mL 烧杯中, 依次加 12 mL 浓硫酸, 5 g 过硫酸钾, 5 g 五氧化二磷。将混合物置于 80 °C 油浴加热搅拌反应 6 h。反应结束后, 用大量去离子水抽滤洗涤上述混合物, 直至混合物的 pH≈7, 再将其置于 60 °C 真空烘干, 得到预氧化石墨。第二步将预氧化石墨置于 250 mL 烧杯中, 加入 0.8 g 硝酸钠, 34 mL 浓硫酸, 将烧杯置于冰水浴中, 边搅拌边缓慢加入 5 g 高锰酸钾。然后, 将烧杯置于 40 °C (精确控温) 水浴中搅拌反应 2 h。将反应后所得的混合物再放入冰水浴中, 边搅拌边分别加入 100 mL 去离子水与 4 mL 双氧水(30%), 得到橙黄色的混合液。将所得到的混合液用大量去离子水通过离心分离的方法进行若干次洗涤, 直至离心上层清液 pH≈7。将离心下层沉淀的氧化石墨取出与一定量去离子水混合, 超声剥离 3 h。之后将混合液通过 6000 r/min 离心 6 min, 分离出未完全剥离的石墨, 取上层液体, 即为氧化石墨烯(GO)水分散液。再将氧化石墨烯(GO)水分散液使用冷冻干燥得到氧化石墨烯(GO)。

## 2. 其他实验材料

鳞片石墨, 型号: 325 mesh, 99.9995%, 购自阿法埃莎(中国)化学有限公司; 低密度聚乙烯, 型号: 2426H, 购自神华化工有限公司, 密度为 0.925 g/cm<sup>3</sup>, 熔体流动速率为 2.16 g/10 min; 浓硫酸(95%~98%), 购自西陇科学股份有限公司; 硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>, ≥99% AR)、五氧化二磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ≥98% AR)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>, ≥99.5%, AR)购自国药集团化学试剂有限公司; 纳米银溶胶由常州英中纳米科技有限公司提供。

## 3. AgNPs@GO 的结构与性质表征

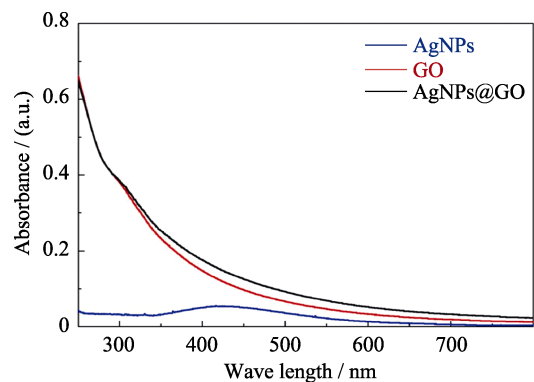


图 S1 AgNPs、GO 和 AgNPs@GO 水分散液的紫外-可见吸收光谱

Fig. S1 UV-Vis spectra of AgNPs, GO and AgNPs@GO aqueous dispersions

## 4. Debye-Scherrer 公式计算 X 射线粉末衍射数据

$$D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta} \quad (1)$$

采用 Debye-Scherrer 公式(1)估算晶粒尺度, 其中  $K$  为 Scherrer 常数  $K = 0.89$ ,  $\theta$  为衍射角, 选取的衍射峰  $2\theta = 37.980^\circ$ ,  $B$  为实测样品衍射峰半高宽度(FWHM)为  $0.341^\circ$ ,  $\gamma$  为 X 射线波长, 实验使用的是铜靶, 因此  $\gamma = 0.154056$  nm,

通过公式(1)计算得晶粒尺寸  $D$  约为 24.36 nm。

## 5. 复合材料薄片的红外光谱分析

如图 S3 所示, PE、0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 具有相似的红外光谱, 位于  $2915.59 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰

对应的是 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动峰,  $2847.87\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应的是 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰, 而  $1467\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 同时位于  $725\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 $-(\text{CH}_2)_n-$  ( $n \geq 4$ ) 的面内摇摆振动峰。  $1262.19\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是反式 $-\text{CH}=\text{CH}_2$  的面外变形峰;  $1099.86\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 $-\text{CH}=\text{CH}_2$  的面外变形峰;  $1023.82\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 $-\text{CH}=\text{CH}_2$  的面外变形峰;  $800.86\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $>\text{C}=\text{CH}_2$  的面外变形峰。通过红外光谱可以验证所使用的 PE 是低压高密度聚乙烯材料。

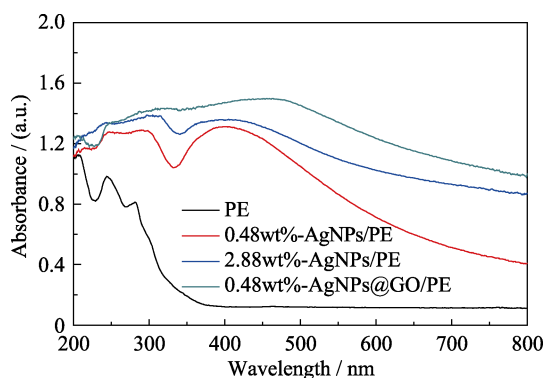


图 S2 PE、0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的紫外-可见吸收光谱

Fig. S2 UV-Vis spectra of PE, 0.48wt%-AgNPs/PE, 2.88wt%-AgNPs/PE, and 0.48wt%-AgNPs@GO/PE

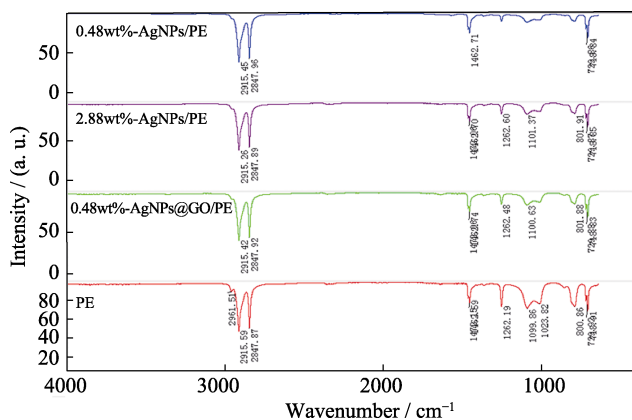


图 S3 PE、0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 的红外光谱

Fig. S3 IR spectra of PE, 0.48wt%-AgNPs/PE, 2.88wt%-AgNPs/PE, and 0.48wt%-AgNPs@GO/PE

## 6. 复合材料薄片的紫外-可见吸收光谱分析

图 S2 分别为 PE、0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 和 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 薄片在 200~800 nm 波长范围内的紫外-可见吸收光谱。

由图可见, 0.48wt%-AgNPs/PE、2.88wt%-AgNPs/PE 在 430 nm 附近均具有明显的吸收峰, 归

属为 Ag 单质的特征吸收峰。表明了纳米银是以单质形式存在复合材料中。0.48wt%-AgNPs/PE 的紫外-可见吸收光谱与 0.48wt%-AgNPs/PE 相比有明显的不同, 在 250~550 nm 处有更宽的吸收带, 这可以归因于 GO 的吸收带。

## 7. 溶出物测试实验

取内表面积  $50\text{ cm}^2$  切成  $3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$  小块, 加水 100 mL, 置于  $121\text{ }^\circ\text{C}$  高压灭菌锅内 30 min 取出, 另制 1 份分别加 65%乙醇溶液 100 mL, 在  $58\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温水浴中保温 2 h。分别量取水、65%乙醇与对应空白试液 100 mL, 置于已恒重的蒸发皿中水浴蒸干, 在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥至恒重。

## 8. 水蒸气透过率的测量

根据塑料薄膜和薄片水蒸气透过率测定的国家标准 GB/T 21529-2008, 水蒸气透过率数据采集自美国 MOCON 公司 MCON Pematran-W3/33 水蒸气透过率测试仪。测试条件为: 环境温度为  $23.0\text{ }^\circ\text{C}$ , 压力为 760 mmHg, 相对湿度为 91.2%, 水蒸气流速为  $9.77\text{ sccm}$ 。

### MODULE INFORMATION:

Module 1, Serial	M+_01073
Setup Name:	590553225Default Setup
Temp Setpoint/Actual:	Auto: 23.0 / 23.0 °C.
Barometric Pressure:	Manual: 760.00 mmHg
Relative Humidity:	Cell B - Auto: 91.2%
Flow Rate:	Auto: 9.77 SCCM
Ambient Temp:	Manual: 23.0 °C.

### CELL B INFORMATION:

Sample Type:	Film: 50 cm <sup>2</sup> , 1 mil
Test Mode:	Continuous
Control Params:	Infinite
Exam Minutes:	30
Individual Zero:	No Ind. Zero
Conditioning:	0.5 Hours
Cycles Complete:	30
Current Status:	Testing
Started Testing:	12/18/2017 9:14:22 AM
Elapsed Time:	23:00

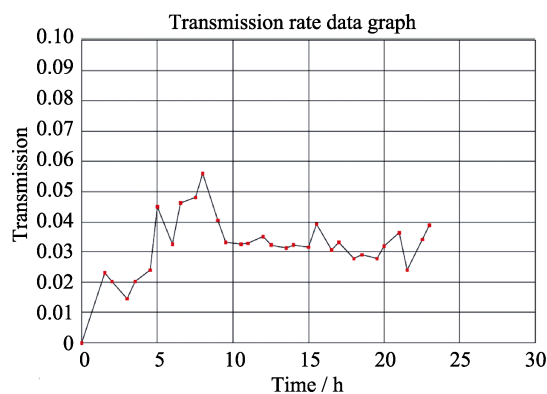


图 S4 PE 薄片的水蒸气透过率数据图, 其水蒸气透过率为  $0.03885\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

Fig. S4 Water vapor transmittance data of PE sheet is  $0.03885\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

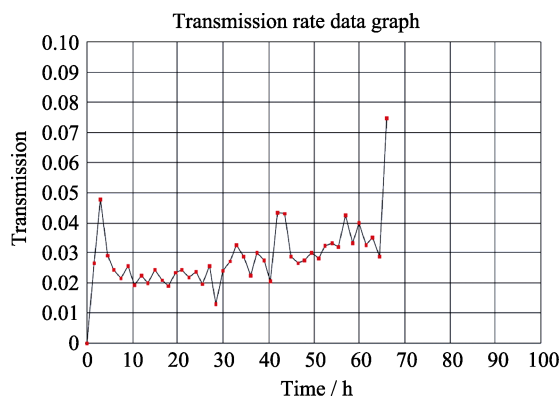


图 S5 0.48wt%-AgNPs/PE 薄片的水蒸气透过率数据图, 其水蒸气透过率为  $0.07477 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$   
 Fig. S5 Water vapor transmittance data of 0.48wt%-AgNPs/PE sheet is  $0.07477 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$

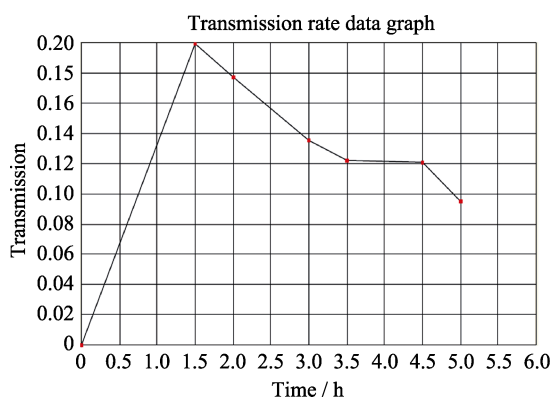


图 S6 2.88wt%-AgNPs/PE 薄片的水蒸气透过率数据图, 其水蒸气透过率为  $0.09484 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$   
 Fig. S6 Water vapor transmittance data of 2.88wt%-AgNPs/ PE sheet,  $0.09484 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$

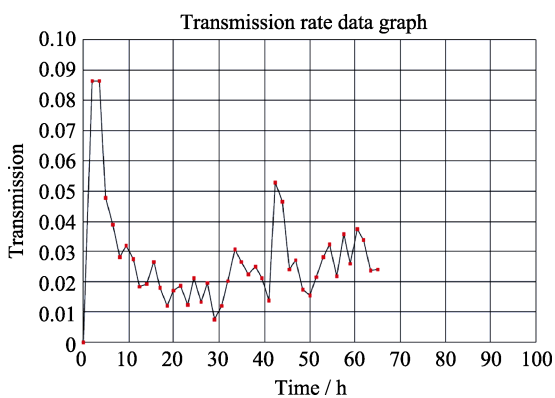


图 S7 0.48wt%-AgNPs@GO/PE 薄片的水蒸气透过率数据图, 其水蒸气透过率为  $0.02410 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$   
 Fig. S7 Water vapor transmittance data of 0.48wt%-AgNPs@GO/PE sheet,  $0.02410 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$