

科学研究

丝织物基纳米结构银膜形貌及抗菌性能研究

高秋瑾 彭程程 王鸿博* 高卫东

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 为了实现纺织材料表面抗菌功能化,采用低温磁控溅射技术在真丝织物表面沉积 1~5nm 厚的纳米结构银薄膜。采用振荡烧瓶法测试样品的抗菌性能;利用原子力显微镜(AFM)分析了纳米银薄膜的表面形态和粒径。结果表明:在实验范围内,1nm 厚的银膜已具有优良的抗菌性能。从纳米银薄膜表面形态结构可以看出,纳米结构银薄膜由极其微小的均匀性较好的粒子组成,基本呈连续覆盖状态,随着溅射时间的延长,纳米银颗粒存在一定团聚现象,粒径呈增大趋势。X 射线衍射(XRD)测试表明,沉积在丝织物表面的纳米银薄膜形成了一定结晶结构。

关键词 磁控溅射,丝织物,纳米银,抗菌,形貌

Study on nano-structured silver film morphology and antibacterial properties of silk fabrics

Gao Qiujin Peng Chengcheng Wang Hongbo Gao Weidong

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The nano-structured silver films with thickness ranging from 1 nm to 5nm were deposited on the surface of silk fabrics by magnetron sputtering technology to impart it the antibacterial function. Shake flask test was used to assess the antibacterial properties of all samples. Atomic force microscope (AFM) was employed to observe the surface morphology of silver films and the grain size of silver particles was analyzed. The results showed that the silver film of 1nm had excellent antibacterial properties in this experiment. The AFM images revealed that silver films was formed by nano-structured and homogeneous particles, assuming continuous covering state. As sputtering time prolonged, nano-silver particles had a certain reunion, the size of silver particles increased. And the XRD tests indicated that the certain crystal structure of nano-structured films was formed on the surface of silk fabrics.

Key words magnetron sputtering, silk fabrics, nano-structured silver, anti-bacterial, morphology

纳米银具有优异的抗菌性能,且安全无毒,近年来被广泛应用于抗菌材料的开发,国内外对纳米银在纺织材料功能化的研究开发也在不断深入^[1-4]。但国内主要以非织造布为基材的研究较多,王鸿博等通过后整理技术实现了不同材质的非织造布的纳米银抗菌功效化^[5];王锦嫣等研究了不同纳米银薄膜厚度的丙纶基非织造布的抗菌性能,同时探讨了经等离子体预处理后的非织造布的抗菌性能得到提高^[6];赵晓燕等研究了 PET 基非织造布上制备的 TiO₂ 薄膜/稀土 Nd 复合薄膜的抗菌性能^[7];王鸿博等研究了 PLA 基纳米结构银薄膜厚度对 PLA 基非织造布抗菌性能的影响^[8-9]。国外 Dowling D P 等对高分子基材上沉积不同厚度银膜的抗菌性及毒性进行了研究^[1]。但以真丝机织物为基材进行磁控溅射镀膜实现

功能化的较少,黄峰林等对真丝织物表面沉积了 PTFE(聚四氟乙烯)的疏水性能进行了研究^[10],但未研究抗菌功能化。本方法利用磁控溅射技术,在真丝机织物表面沉积纳米结构银薄膜,实现纺织材料抗菌功能化,采用振荡烧瓶法,测试真丝机织物表面纳米结构银薄膜的抗菌性能;借助 AFM 的测试结果,分析了薄膜厚度与纳米颗粒粒径的关系,探讨影响抗菌性能的主要原因;另外利用 XRD 的测试分析银膜的晶态结构。

1 实验部分

1.1 材料及处理

织物规格:桑蚕丝,平纹组织,经纬密:514 × 418 根/10cm。将丝织物基材放在丙酮溶液中,用超声波洗涤器洗涤

基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20060295005),江苏省丝绸工程重点实验室资助项目(KJ S0819)

作者简介:高秋瑾(1986-),女,硕士研究生,研究方向:功能纺织材料。

联系人:王鸿博(1963-),男,教授,博士。

30min,以去除织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后将其用去离子水反复冲洗后放入 50 的烘箱中烘干,裁成 9cm × 6.5cm 试样待用。

1.2 仪器

HD-1A 型冷等离子体改性设备(常州新区世泰等离子体技术开发有限公司);电容耦合外电极型,电源频率 13.56MHz;JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),射频源频率 13.56MHz,最大功率 300W;CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司),仪器水平分辨率 0.1nm,垂直分辨率 0.01nm;Bruker D8-Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);HYGA 全温摇瓶柜(太仓市实验设备厂);MJ-160B 型霉菌培养箱(上海跃进医疗器械厂);SW-CJ-IBU 超净工作台(苏州安泰空气技术有限公司)等。

1.3 样品制备

1.3.1 氧等离子体预处理

采用低温等离子体预处理技术以提高纤维与镀层材料的结合力。将烘干的丝织物基材悬挂于等离子体处理室内,开启真空抽气阀,待真空度达到 10Pa 以下后,通入 O₂。处理条件为:真空度 40Pa,功率 30W,时间 3min。

1.3.2 纳米银薄膜沉积

样品制备采用高纯金属 Ag(纯度 99.99%,直径 50mm)为靶材,基片材料选用丝织物。为控制沉积时基材的温度,避免由于高温而发生的基材变形和纳米银颗粒的扩散运动^[11],采用水冷装置冷却基片。为避免杂质落到基材表面,采用基材在上,靶材在下的结构,即采用由下向上的溅射方式。溅射过程中,采用纯度为 99.99%的氩气为工作气体,靶材与基材距离为 170mm,本底真空度为 5 × 10⁻⁴ Pa,实验过程中,样品架以约 54r/min 的转速旋转。溅射时,保持气体流量、溅射功率、溅射压强不变,通过改变溅射时间制备一系列具有不同厚度的样品,薄膜厚度通过膜厚仪(FTM-V)来测量控制。溅射工艺条件溅射功率 80W,压强 0.5Pa,流量 20mL · min⁻¹,薄膜厚度 1nm、3nm、5nm。

1.4 性能测试

1.4.1 抗菌性能测试

以金黄色葡萄球菌(格兰氏阳性菌)为菌种,参照 GB 15979-2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[12],采用振荡烧瓶法对样品进行抗菌性能测试,每样品的重量为 0.45g。

样品的抗菌性能通过抑菌率进行评价,可按下式计算:

$$X_s = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_s 为抑菌率(%); A 为被测试样振荡前平均菌落数; B 为被测试样振荡后平均菌落数。如果振荡后的平均菌落数大于振荡前的平均菌落数,抑菌率按 0 计算。

1.4.2 AFM 分析

采用 CSPM4000 型原子力显微镜对样品表面进行扫描,观察磁控溅射前后丝织物表面纳米结构银薄膜形态及纳米颗粒粒径的变化,选择接触式的工作模式。扫描范围为 3000 × 3000,扫描频率为 1.2 Hz。

1.4.3 XRD 分析

采用 Bruker D8-Advance X 射线衍射仪,测量镀银膜晶态结构。衍射角 2θ 变化范围为 3°~60°,步长为 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 银膜厚度对抗菌性能的影响

参照 GB15979-2002,测试样品在不同稀释浓度的平均菌落数,并计算其抗菌率,如表 2 所示。

由表 2 可知,未经镀层的丝织物本身也稍具备抗金黄色葡萄球菌能力,这是由于真丝蛋白质肽链的氨基酸残基有适度的抗菌性^[13]。而当纳米结构银沉积于丝织物表面时,当薄膜厚度为 1nm,样品对金黄色葡萄球菌已表现出了良好的抑制作用,抑菌率为 99.89%,这证实了纳米结构银具有极其优异的抗菌性能。相关文献^[1,14]指出,纳米银薄膜的抗菌性能主要是由银离子的活性和银离子的溶出总量决定,在一定范围内,随薄膜厚度的增加,银离子溶出的总量随之增大。本方法中当薄膜厚度到 1nm 时,其对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99.89%,之后薄膜厚度继续增加,抗菌率稍有下降。作者认为,这是由于随着银离子总量的增多,表面沉积的越厚,反而会降低银离子的活性或纳米颗粒发生了团聚现象,使得抑菌率稍有下降。

表 2 不同厚度纳米银薄膜的抗菌性能测试结果

样品	稀释液及菌落数				报告方式	抑菌率 / %
	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³		
0 时间接触菌液	多不可计	多不可计	多不可计	140	140000	—
未镀层对照样品	多不可计	多不可计	58	7	5800	—
1nm	6	1	0	0	6	99.89
3nm	20	1	1	0	20	99.65
5nm	27	2	1	0	27	99.53

2.2 纳米结构银薄膜的 AFM 分析

图 1 为未镀层的丝织物的 AFM 图像,由图可以很清楚的看到未经溅射的丝织物的纤维表面十分光滑,而在纤维表面有较多大小不一的颗粒状物质,这些颗粒主要为吸附在织物表面的尘粒。

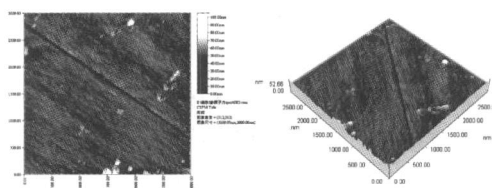


图 1 丝织物原样

丝织物基不同厚度纳米结构银薄膜的 AFM 图见图 2。纳米银薄膜厚度为 1nm 时(图 2a)纳米结构银颗粒状比较明显,纳米银颗粒间的间隙明显比薄膜厚度为 3nm 时的大。纳米银薄膜厚度为 3nm 时(图 2b),纳米银颗粒粒径变大,膜的致密性,均匀性更好。纳米银薄膜厚度为 5nm 时(图 2c),纳米结构银的颗粒明显增大,大量的纳米银粒子发生团聚,且在丝织物表面分布较为均匀。

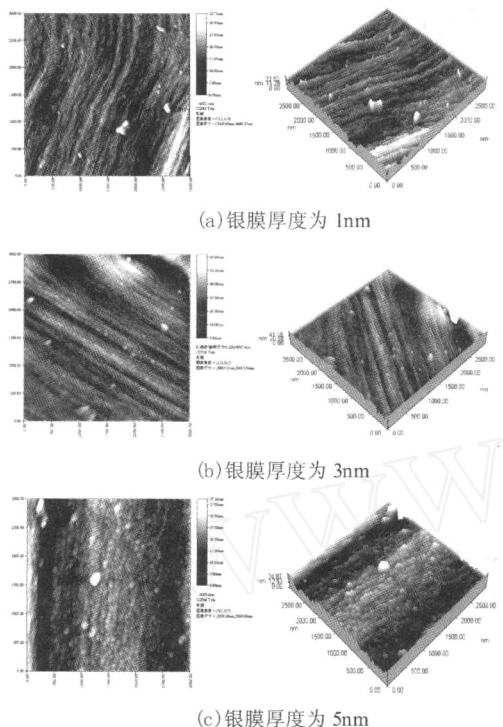


图 2 丝织物上不同厚度的纳米银薄膜的 AFM 图

利用 AFM 附带的软件进行颗粒尺度分析,结果见表 3。

表 3 不同厚度薄膜上纳米银颗粒粒径

薄膜厚度/nm	平均粒径/nm
1	33.43
3	40.14
5	42.21

通过 AFM 图及颗粒尺度分析可知:纳米银薄膜是由极其微小且具有良好均匀性的纳米银颗粒组成。颗粒直径受溅射时间的影响,随着溅射时间的延长,膜的致密性、均匀性越来越好,纳米银粒子的平均粒径逐渐增大。这可以理解为由于磁控溅射具有良好的成膜均匀性,随着溅射时间的延长,基材表面的纳米银颗粒越来越致密,当致密性达到一定程度时,溅射出的纳米银颗粒不可避免地会和已溅射于基材上的纳米银颗粒发生碰撞,产生团聚,因而颗粒直径也随之增大。

结合 AFM 图片及抗菌测试结果的分析可知:随溅射时间的延长,膜层的致密性越来越好,膜层的表面积也随之增大,银离子释放的几率也随之增大。但当薄膜厚度超过 1nm 时,纳米颗粒的团聚现象使得银离子的活性或银离子的溶出量降低,从而引起抗菌率有所下降。此结论与相关文献^[15]中所描述的颗粒的团聚使纳米银失去原有的抗菌效果相一致。

2.3 薄膜的 XRD 分析

对未镀层的丝织物及溅射纳米银薄膜的丝织物进行 XRD 分析,如图 3 所示。在丝织物原样的 XRD 衍射图中(a),在 9.0° 、 20.2° 、 24.1° 出现了真丝分子结构常见的衍射峰。溅射纳米银薄膜的丝织物(薄膜厚度 3nm)的 XRD 衍射图中(b),在 111 晶面($2\theta = 38^\circ$)出现了 Ag 的特征峰,说明通过磁控溅射法沉积在丝织物表面的纳米银薄膜中生成了一定结晶度的银。

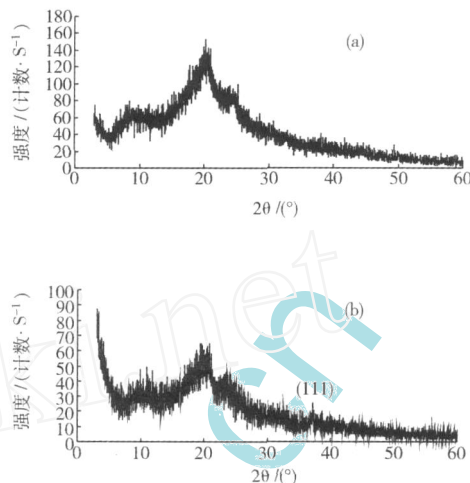


图 3 丝织物原样(a)和镀纳米银薄膜(b)的 XRD 图谱

3 结论

(1)采用磁控溅射技术在丝织物表面溅射纳米银薄膜,丝织物的抗菌性能得到很大提高。薄膜厚度为 1nm 时,抑菌率达到 99.89%;但随着膜厚的增加,由于存在少量的纳米颗粒团聚,抗菌率稍有下降。

(2)AFM 分析表明:随着溅射时间的延长,膜的致密性得到提高,但当致密性达到一定程度时,颗粒产生团聚,颗粒直径也随之增大,从而使得银离子的活性或银离子的溶出量降低,抗菌率稍有下降。

(3)XRD 分析表明:溅射后在丝织物表面形成了具有一定的结晶度的纳米银薄膜。

参考文献

- [1] Dowling D P, Donnelly K, McConnell M L, et al. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates [J]. Thin Solid Films, 2001, (398-399):602-606.
- [2] 程家宠,余敏. 纳米银抗菌非织造材料展现的新市场空间[J]. 非织造布, 2004, 12(2):31-32.
- [3] Scholz J, Nocke G, Hollstein F, et al. Investigations on fabrics coated with precious metals using the magnetron sputter technique with regard to their anti-microbial properties [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192: 252-256.
- [4] Dowling D P, Betts A J, Pope C, et al. Anti-bacterial silver coating exhibiting enhanced activity through the addition of platinum[J]. Surface and Coating Technology, 2003, (163-164): 637-640.
- [5] 王鸿博,王锦嫣,王强. 纳米银抗菌非织造布研究[J]. 纺织学报, 2006, 27(7):35-36.
- [6] 王锦嫣,王鸿博,魏取福,等. 磁控溅射制备纳米结构银抗菌非织造布[J]. 纺织学报, 2006, 27(10):50-54.
- [7] 赵晓燕,王鸿博,高卫东,等. 磁控溅射制备稀土激活 TiO₂ 复合抗菌非织造布[J]. 纺织学报, 2008, 29(3):38-41.
- [8] 王鸿博,何艳丽,高卫东,等. PLA 基纳米结构银薄膜的抗菌性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(6):52-55.

(下转第 99 页)

为 18% (wt), 添加剂 PEG 含量为 5% (wt), PSF 在 PSF/PES 中的比例为 50%, 凝固浴温度为 25 时制得的。

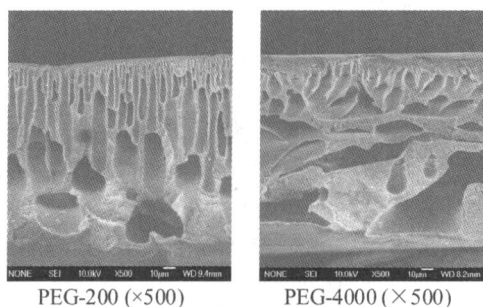


图4 不同分子量 PEG 对膜结构的影响

添加剂 PEG 是一种水溶性小分子物质, PEG 分子量的增加强烈地抑制了铸膜液同凝固浴的双扩散, 在铸膜液的 L-S 相转变过程中, 大分子量的 PEG 起到了一定的动力学阻碍作用。然而 PEG 始终是一种非溶剂添加剂, 其加入改变了体系的热力学状态, 降低 NMP 体系对 PSF/PES 的溶解能力, 增加了体系的不稳定性, 使铸膜液更易快速固化, 形成较疏松的结构, 这有助于水通量的升高和截留率的降低, 在此, 动力学同热力学因素共同作用影响了膜的结构与性能。随着 PEG 分子量的增大, 膜的纯水通量提高, 而对牛血清蛋白的截留率有所下降。

2.4 凝固浴温度对膜性能的影响

在以 NMP 为溶剂的体系下, 铸膜液中固含量为 18% (wt), PSF 在固含量 (PSF/PES) 中所占含量为 50%, 添加剂 PEG-2000 含量为 5%, 考察不同凝固浴温度对膜性能的影响, 见图 5 所示。

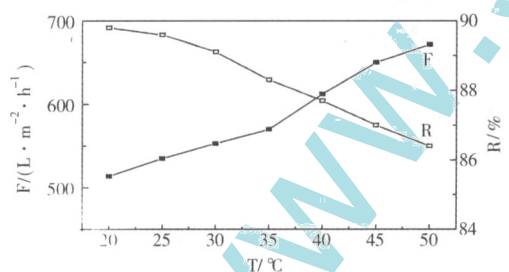


图5 凝固浴温度对膜性能的影响

由图 5 可以看出, 随着凝固浴温度从 20 提高到 50, 膜的水通量 $513 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 从逐渐上升到 $671 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对牛血清蛋白的截留率从 89% 降低到 86%。

在较高的凝固浴温度下, 双扩散速度较快, 大分子在膜内部出现的凝胶点的应力来不及充分消除, 凝胶点就会聚集而形成较大的聚集体, 最终形成较大的空腔^[7], 膜的孔径变大, 水通量呈上升的趋势而截留率下降。

凝固浴温度越低, 液相的铸膜液就固化得越慢, 从而有更多的时间变形、融合, 最终形成的皮层孔径较小, 发生延时液固分相, 皮层聚合物浓度增大慢, 因此铸膜液致密层形成慢, 成膜以后水通量比较低。

3 结论

(1) PSF 与 PES 是部分相容的高聚物, 可溶解在 NMP 中形成铸膜液成膜。

(2) 铸膜液固含量 (PSF/PES) 中 PSF 所占含量为 50% 时, 膜的水通量达到最大值。

(3) 随着加入 PEG 分子量的增大, 水通量提高而牛血清蛋白的截留率降低。

(4) 随着凝固浴温度提高, 膜的水通量上升, 对牛血清蛋白的截留率降低。

参考文献

- [1] 朱平, 周晓东, 张建波, 张林. 羧甲基壳聚糖/纤维素共混膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(5): 73-75.
- [2] 赵粹年, 程晓艳. PVB 对聚氨酯共混杂化膜微孔结构及性能的影响[J]. 化工新型材料, 2008, 36(6): 44-46.
- [3] 俞三传, 等. 聚砜-聚醚砜共混膜相容性及凝胶特性研究[J]. 膜科学与技术, 1999, 19(5): 23-26.
- [4] 吴培熙. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998, 29-34.
- [5] Wijmans J G, Baaij J P B, Smolders C A. The mechanism of formation microporous or skinned membrane produced by immersion precipitation [J]. Membr Sci, 1983, 14(3): 263-274.
- [6] 黄加乐, 郑炳云. 非溶剂添加剂对聚醚砜超滤膜结构的影响[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2002, 30(6): 891-894.
- [7] Lee K W, Seo B K, Nam S T, et al. Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membrane [J]. Desalination, 2003, 159(3): 289-296.

收稿日期: 2009-07-20

修稿日期: 2009-08-21

(上接第 77 页)

- [9] 王鸿博, 高卫东, 何艳丽, 等. 磁控溅射 PET 非织造基膜的微结构及性能[J]. 纺织学报, 2009, 30(2): 29-33.
- [10] Fenglin Huang, Qufu Wei, Ya Liu, Weidong Cao, et al. Surface functionalization of silk fabric by PTFE sputters coating [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(19): 8025-8028.
- [11] 胡作启, 李佐宜, 缪向水, 等. 磁控溅射薄膜的厚度均匀性理论研究[J]. 华中理工大学学报, 1996, 24(1): 89-92.
- [12] GB 15979-2002, 一次性使用卫生用品卫生标准[S].

- [13] 周建华, 张晓镭. 真丝纺织品防霉抗菌技术[J]. 陕西科技大学学报, 2004, 22(3): 122-125.
- [14] Radhesh Kumar, Helmut Munstedt. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites [J]. Biomaterials, 2005, 26: 2081-2088.
- [15] 周少余, 徐水凌, 王晓湊, 等. 纳米银与纳米氧化锌纺织材料抗菌作用的研究[J]. 棉纺织技术, 2008, 36(3): 155-157.

收稿日期: 2009-07-20

修稿日期: 2010-03-30