

等离子体预处理对丙纶基材溅射银薄膜的影响

王鸿博, 高秋瑾, 王银利, 胡杭君, 张 倩

(江南大学 生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 采用磁控溅射技术, 在丙纶 (PP) 非织造布基材表面沉积厚度为 0.5~2 nm 的银薄膜, 研究氩等离子体预处理对 PP 基材沉积银薄膜后表面形貌和抗菌性能的影响。原子力显微镜 (AFM) 分析表明, 经氩等离子体处理后的纤维表面有明显的刻蚀痕迹, 沉积的银粒子分布均匀、不易团聚; X 射线能谱仪 (EDX) 分析表明, 经氩等离子体预处理后, PP 非织造布表面沉积的银粒子总量增加, 表面沉积 1 nm 厚的银薄膜, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 99.96% 和 100%。

关键词: 改性; 等离子体; 抗微生物性; 非织造布; 聚丙烯纤维

中图分类号: TS195.54 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4017(2009)15-0010-03

Effects of plasma pretreatment on silver sputtering film deposited on PP nonwovens

WANG Hong-bo, GAO Qiu-jin, WANG Yin-li, HU Hang-jun, ZHANG Qian

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

Abstract: Magnetron sputtering coating technology is used to deposit silver films with different thicknesses ranging from 0.5 nm to 2 nm on PP nonwovens, and the effect of argon plasma pretreatment on surface morphologies and antibacterial properties of the coated nonwovens is studied. The surface morphologies of PP nonwovens before and after plasma treatment are observed. The AFM (atomic force microscope) images show that the process of argon plasma treatment results in the formation of obvious etch dot and flute on PP fibers, thus the sputtered silver particles are uniform distribution and hard to cluster. EDX (energy dispersive X-ray) analysis indicates that after plasma pretreatment, the overall amount of silver ions deposited on PP nonwovens is increased. Silver film with 1 nm thickness on PP nonwovens has good antibacterial properties of 99.96% and 100% to *E. coli* and *Staphylococcus Aureus* respectively.

Key words: pretreatment; plasma; antibiotoxic property; nonwoven fabric; polypropylene fiber

0 前言

利用磁控溅射技术在纺织材料表面沉积功能性薄膜, 具有薄膜与基材结合好, 薄膜纯度高, 致密性好, 成膜均匀性好, 溅射工艺重现性好等特点。为进一步提高纤维基材与表面所镀薄膜之间的结合牢度, 必须对选用的基材进行预处理。目前常用的基材预处理方式有化学、生物、机械以及物理方法^[1-7]。本试验选用等离子体预处理方法^[8], 研究氩等离子体预处理对丙纶非织造布基材纳米银薄膜形貌及抗菌性能的影响。

1 试验

1.1 基材预处理^[9-10]

试验所用基材为丙纶 (PP) 非织造布。为了清除基材表面的杂质, 提高银薄膜在 PP 基材表面的附着性能, 先将 300 mL 丙酮加入至 300 mL 蒸馏水中, 放入

PP 基材。为防止丙酮挥发, 用保鲜膜将烧杯口封严, 再放入超声波清洗器中, 振动清洗 30 min, 结束后取出 PP 基材, 用蒸馏水清洗多次, 直至无刺激性气味, 放入烘箱在 50 ℃ 下烘干, 取出备用。

氩等离子体预处理过程如下^[11]: 将烘干的 PP 非织造布悬挂于等离子体处理室内, 开启真空抽气阀, 待真空度达到 10 Pa 以下后, 通入氩气。将真空度调至 25 Pa, 打开射频电源, 将功率调至 35 W, 处理 2 min 后取出, 裁剪成 3 cm × 8 cm 试样待用。

1.2 纳米银薄膜制备^[12-14]

磁控溅射镀膜法是利用高频电场使氩气发生电离, 电离产生的正离子高速轰击靶材, 在磁场的控制下使靶材上的银原子溅射出来, 并沉积在 PP 非织造布基材上而形成薄膜。在 JZCK-420B 磁控溅射仪中用高纯金属 Ag (99.99%) 作靶材, 靶与基材间距为 60 mm, 磁控溅射的频率为 13.56 MHz, 输出功率 3 kW。为使溅射出的银粒子能均匀附着在基材上, 减少因银原子入射方向而带来的自身阴影效应, 试验过程中, 样品架以 20 r/min 的速度旋转。为减少气体杂质对材料的污染, 先将反应室抽至本底真空 (5×10^{-4} Pa), 然后充入高纯氩气 (99.999%) 作为反应气体。

收稿日期: 2009-05-19

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课题 (KJS0819)

作者简介: 王鸿博 (1963-), 男, 教授, 博士。研究方向为功能纺织材料。E-mail: wxwanghb@163.com

银薄膜制备条件为:溅射电压 600 V,电流 0.35 A,功率 40 W,压强 2 Pa,气体流量 15 mL/min,溅射基体的温度为室温。溅射的银薄膜厚度分别为 0.5, 1.0 和 2.0 nm,用 FIM-V 膜厚监控仪控制。

1.3 性能测试

1.3.1 表面形貌分析

PP非织造布基材银薄膜形貌采用原子力显微镜 (AFM,型号:CSM4000,广州本原)表征,选择接触式工作模式,扫描频率为 1.1 Hz。

1.3.2 表面元素分布

利用 X射线能谱仪 (EDX)对 PP非织造布基材纳米银薄膜表面进行元素分布及定量分析。

1.3.3 抗菌性能测试

以大肠杆菌 (格兰氏阴性菌)及金黄色葡萄球菌 (格兰氏阳性菌)为试验菌种,参照 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[15],采用振荡烧瓶法对样品进行抗菌性能测试。样品的抗菌性能通过抑菌率进行评价,抑菌率按式 (1)计算:

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

式中:A——被测试样振荡前平均菌落数;

B——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。

2 结果与讨论

2.1 等离子体预处理对 PP非织造布表面形态的影响

图 1 为氩等离子体处理前后 PP非织造布 AFM照片。

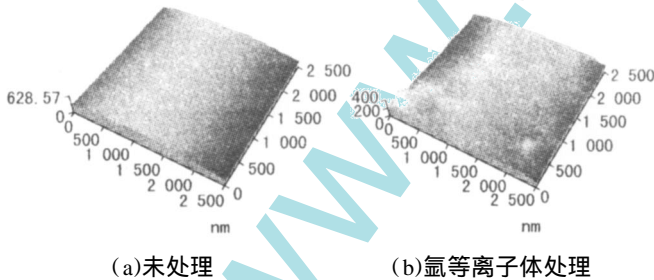
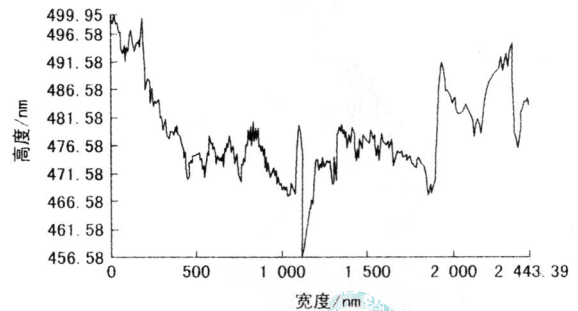


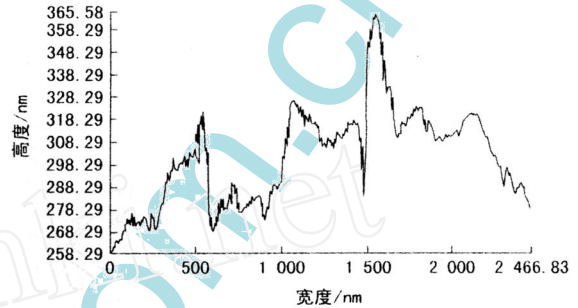
图 1 氩等离子体处理前后 PP非织造布的 AFM照片

如图 1 所示,未经处理的 PP非织造布纤维表面光滑无凹坑,仅有规则的浅条纹结构;经处理后,纤维表面有明显的刻蚀痕迹,纤维表面凹凸不平,形成了很多微小的孔隙^[16]。利用 AFM 附带软件对氩等离子体处理前后的 PP非织造布进行剖面及粗糙度分析,结果见图 2。

由图 2 可知,经氩等离子体处理后,织物表面的粗糙度有所增加,因此织物的比表面积增大,有利于纳米银与基材结合。



(a)未处理 (粗糙度为 6.26)



(b)等离子体处理 (粗糙度为 14.2)

图 2 氩等离子体处理前后 PP非织造布的剖面图

2.2 等离子体预处理对表面形貌的影响

分别将经氩等离子体预处理前后 PP非织造布沉积不同厚度银薄膜 (为确保溅射条件相同,沉积相同厚度银薄膜的 PP非织造布并排固定于溅射设备的样品架上)后,用 AFM 分析表面形貌,见图 3。

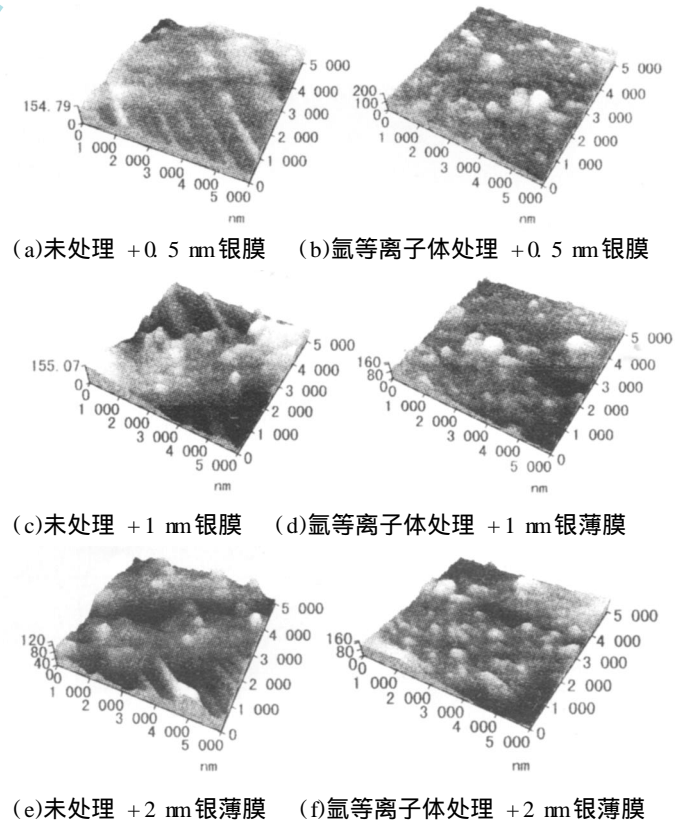


图 3 氩等离子体预处理对不同厚度银薄膜形貌的影响

如图 3 所示,未经氩等离子体预处理的 PP 非织造布,溅射后的银粒子附着性较差,纳米银分布不均匀,未能覆盖基材整个表面,只分布在基材局部;而基材经氩等离子体预处理后,银粒子基本能覆盖基材表面,形成完整的薄膜。这是因为,一方面,PP 非织造布基材经氩等离子体预处理后,表面凹凸不平,溅射出的银粒子到达基材表面时不易发生团聚,银粒子活性增大;另一方面,PP 非织造布经等离子体预处理后,比表面积增大,使溅射出的银粒子更多地附着在织物表面。由于纳米银薄膜的抗菌性能主要由银离子的活性和银离子溶出总量决定,因此,在纳米银薄膜厚度相同的条件下,PP 非织造布经氩等离子体预处理后,其抗菌性能明显改善,这将在 2.3 节中得到证实。

2.3 等离子体预处理对抗菌性能的影响

测试经氩等离子体预处理前后 PP 非织造布基纳米银薄膜对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抑制性能,结果见表 1。

表 1 氩等离子体预处理对银薄膜抗菌性能的影响

镀层厚度 /nm	抗大肠杆菌抑菌率 /%		抗金黄色葡萄球菌抑菌率 /%	
	未预处理	预处理	未预处理	预处理
0	0	0	0	0
0.5	52.17	78.70	78.42	100
1.0	87.82	99.96	95.03	100
2.0	97.86	100	100	100

表 1 中,未镀层的 PP 非织造布(无论是否经等离子体处理),都不具备抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的能力;而沉积有纳米银薄膜后,各样品对以上两种试验菌种均表现出优异的抗菌性能,抑菌率在 52% 以上;此外,在银薄膜厚度相同的条件下,样品对金黄色葡萄球菌的抑制能力明显优于对大肠杆菌的抑制能力,且经氩等离子体预处理后的镀膜 PP 非织造布具有更佳的抗菌能力,溅射纳米银薄膜厚度为 1 nm 时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别接近和达到 100%。

2.4 等离子体预处理对表面元素分布的影响

表 2 为 PP 非织造布基材经氩等离子体预处理前后,溅射 2 nm 银薄膜时,织物表面元素定量分析结果。

表 2 PP 非织造布基材银薄膜 EDX 元素定量分析

元素分析结果 /%	未处理基材 + 溅射 2 nm 银膜	等离子体预处理基材 + 溅射 2 nm 银膜
质量 / (C/Ag)	63.30/36.70	53.17/46.83
原子 (C/Ag)	93.85/6.15	91.03/8.97

由表 2 可知,经氩等离子体预处理后,溅射相同厚度的纳米银薄膜,织物单位面积上的银元素含量增加。这是因为经等离子体预处理后,PP 非织造布的比表面积增大,更多的纳米银颗粒附着于织物表面,这进一步

说明经等离子体预处理的 PP 非织造布,溅射银薄膜后抗菌性能优异的原因。

3 结论

(1) 纳米银具有优良的抗菌性能,基材预处理能显著提高样品抗菌性能。经氩等离子体预处理后的 PP 非织造布溅射 1 nm 厚度银薄膜时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 99.96% 和 100%。

(2) AFM 和 EDX 分析表明,经氩等离子体预处理后,银粒子基本覆盖基材表面,形成完整的薄膜,且膜层的致密性得到改善,比表面积增大,银离子释放的几率增大,单位面积上的银元素含量增加。以上均是镀膜 PP 非织造布抗菌性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1] Xiong YQ, Wu H, Guo Y, et al Preparation and characterization of nanostructured silver thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2000, 375: 300-303.
- [2] Cheng Y S, Yeung KL. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 182: 195-203.
- [3] Hoon Joo Lee, Sung Hoon Jeong. Bacteriostasis of nanosized colloidal silver on polyester nonwovens[J]. Textile Research Journal, 2004, 74(5): 442-447.
- [5] Jiang S Q, Newton E, Yuen C W M, et al Chemical silver plating and its application to textile fabric design[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 919-926.
- [6] Dowling D P, Donnelly K, McConnell M L, et al Deposition of antibacterial silver coatings on polymeric substrates[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 602-606.
- [7] 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.
- [8] 王锦嫣,王鸿博,魏取福. 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): 50-52, 56.
- [9] 王鸿博,魏取福,高卫东. PET 基纳米 Ag 薄膜导电及电磁屏蔽性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(1): 37-41.
- [10] 王鸿博,高卫东,何艳丽,等. 磁控溅射 PET 非织造基银膜的微结构及性能[J]. 纺织学报, 2009, 30(2): 29-33.
- [11] 洪剑寒,王鸿博,魏取福,等. 磁控溅射法制备纳米 Ag 薄膜的 AFM 分析和导电性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(9): 14-17.
- [12] Wang Hong-bo, Wang Jin-yan, Hong Jian-han, et al Preparation and characterization of silver nanocomposite textile [J]. J. Coat Technol Res, 2007, 4(1): 101-106.
- [13] Wang Hong-bo, Wang Jin-yan, Wei Qu-fu, et al Nanostructured antibacterial silver deposited on polypropylene nonwovens[J]. Surface review and letters (SRL), 2007, 14(3): 1-5.
- [14] Wang Hong-bo, Wei Qu-fu, Wang Jin-yan, et al Sputter deposition of nanostructured antibacterial silver on polypropylene nonwovens [J]. Surface Engineering, 2008, 24(1): 70-74.
- [15] GB15979—2002, 一次性使用卫生用品卫生标准 [s].
- [16] 金都潮,戴瑾瑾,陆望,等. 丙纶薄膜等离子体表面改性处理研究[J]. 印染, 2000, 26(4): 11-13.