

文章编号: 0253-9721(2006)10-0050-04

磁控溅射制备纳米结构银抗菌非织造布

王锦嫣, 王鸿博, 魏取福, 高卫东

(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基非织造布表面沉积 0.5 ~ 3 nm 厚的纳米结构银薄膜, 实现纺织材料表面抗菌功能化。采用振荡烧瓶法, 测试了非织造布基纳米银薄膜样品的抗菌性能; 同时利用原子力显微镜 (AFM) 分析了纳米银薄膜的表面形态。结果表明, 随着纳米结构银薄膜厚度的增加, 样品的抗菌效果逐渐增强。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, 纳米银颗粒粒径呈增大趋势。

关键词 磁控溅射; 银靶; 抗菌性能; 原子力显微镜

中图分类号: TS176 **文献标识码**: A

Preparation and characterization of nanosize silver anti-bacterial non woven by magnetron sputtering

WANG Jin-yan, WANG Hong-bo, WEI Qu-fu, CAO Wei-dong

(The Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract The nanosize silver films with thickness ranging from 0.5 nm to 3 nm were deposited on the surface of polypropylene nonwoven by magnetron sputtering technology to impart it the anti-bacterial function. The anti-bacterial effect of the nonwoven covered with nanosize silver films was measured using shake flask test, and the surface morphology of nanosize silver films was analyzed by atomic force microscope (AFM). The results showed that the anti-bacterial performance was improved gradually as film thickness increased. The AFM images revealed that silver film was formed by nanosize and homogeneous particles, assuming continuous covering state. As sputtering time prolonged, the size of nano silver increased.

Key words magnetron sputtering; silver target; anti-bacterial performance; atomic force microscope (AFM)

纳米银具有优异的抗菌性能, 且安全无毒, 近年被广泛应用于抗菌材料的开发, 国内外对其的研究开发也在不断深入^[1~4]。目前纳米结构抗菌纺织材料的制备方法主要有纤维改性法和织物后整理法^[5,6]。纤维改性法主要是将抗菌剂作为填料, 在纺丝过程实现纤维改性, 制备抗菌纤维, 但是在其加工过程中存在纳米银颗粒的分散和纳米银颗粒对纤维主体性能的影响问题; 织物后整理技术则是通过在织物表面涂层或浸渍的方式, 使纺织材料表面形成抗菌层, 但其加工过程中存在“三废”现象, 且织物耐洗性及抗菌效果持久性较差。

由磁控溅射技术制备的薄膜具有膜层结构均匀、致密, 性能优良, 薄膜与基底材料附着牢固, 沉积速度快, 易于溅射任何物质, 不改变基材性质, 无环境污染等优点^[7], 因此该技术在导电、抗静电、抗反射涂层、抗菌等方面的应用有着显著的优势。目前磁控溅射技术主要以金属、玻璃、陶瓷以及 PET 薄膜等作为基材, 在机械、电子和陶瓷等领域已得到越来越广泛的应用^[8], 而采用纺织材料作基材, 实现纺织材料表面功能化的报道较少。本文采用磁控溅射技术在丙纶非织造布表面沉积纳米银镀层, 实现抗菌功能化; 利用 AFM 分析了纳米银镀层的表面形

收稿日期: 2006-01-19 修回日期: 2006-04-24

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目资助 (106089)

作者简介: 王锦嫣 (1982-), 女, 硕士生。主要从事纺织材料的功能整理研究。

态结构,并测试了样品的抗菌性能。

1 实验部分

1.1 材料

丙纶纺粘非织造布(100 g/m²),将其放在丙酮溶液中洗 30 min,以去除织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后放入 40~45 的烘箱中烘干,裁剪成 2.3 cm × 7.3 cm 试样待用。

1.2 仪器

Ag 薄膜沉积装置采用 JZCK-420B 型高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),配有射频和直流电源,射频频率 13.56 MHz,最大功率 300 W;Ag 薄膜的 AFM 分析在 CSPM4000 型原子力显微镜上进行(广州本原科技有限公司),仪器的水平分辨率 0.1 nm,垂直分辨率 0.01 nm,集原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)、摩擦力显微镜(LFM)于一身,并配有光学显微镜;HYGA 型全温摇瓶柜(太仓市实验设备厂)、MF-160B- 型霉菌培养箱(上海跃进医疗器械厂);超净工作台等。

1.3 方法

样品制备采用高纯金属 Ag(纯度 99.99%,直径 50 mm)为靶材,基片材料选用丙纶纺粘非织造布(100 g/m²)。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^[9],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。为保证纳米银薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空 0.5 mPa,然后充入高纯 Ar 气(99.99%)作为溅射气体。为使溅射出的银粒子能均匀附着在基材上,实验过程中,样品架以 100 r/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,厚度由 FIM-V 型膜厚仪测量控制。工艺参数如表 1 所示。

表 1 溅射工艺参数

溅射功率/W	压强/Pa	时间/s	厚度/nm
40	2.1	513	3
		342	2
		175	1
		90	0.5

1.4 性能测试

1.4.1 抗菌性能测试

参照 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[10],采用振荡烧瓶法对样品进行抗菌性能测试,选择大肠杆菌为实验菌种。

样品的抗菌性能通过抑菌率进行评价,可按下式计算

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

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,扫描范围为 5 000 nm × 5 000 nm,扫描频率为 1.0 Hz。从所得的 AFM 照片分析磁控溅射沉积纳米银镀层前后丙纶非织造布表面形态变化,重点分析纳米银薄膜连续性及粒径的变化。

2 结果与讨论

2.1 薄膜厚度对抗菌性能的影响

参照 GB 15979—2002,测试不同厚度纳米银薄膜样品在不同稀释浓度下的平均菌落数,结果如表 2 所示。

表 2 不同厚度纳米银薄膜的抗菌性能测试结果

样品	大肠杆菌数			抑菌率/ %
	稀释 10 倍	稀释 100 倍	稀释 1 000 倍	
0(零时间接触菌液)	多不可计	多不可计	229	—
振荡 1 h 后的菌液	多不可计	多不可计	252	—
未镀层对照样品	多不可计	多不可计	285	0
3 nm 镀层	无	无	无	100
2 nm 镀层	无	无	无	100
1 nm 镀层	多不可计	195	30	86.90
0.5 nm 镀层	多不可计	多不可计	210	8.3

由表 2 可知,未镀层的丙纶非织造布不具备抗菌性能,而当溅射的纳米银薄膜厚度大于 1 nm 时,丙纶非织造布对大肠杆菌表现出了极强的抗菌性能,抑菌率为 86.90%。随着薄膜厚度的增加,抗菌效果呈逐渐增强的趋势。这是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的总量决

定^[1],随着薄膜厚度的增加,银离子溶出的总量随之增大,因此抗菌性能也随之提高。由于纳米银的价格比较贵,且有资料表明当纳米银薄膜厚度大于 28 nm 时可能会产生生物毒素^[1],为了节约成本,避免生物毒性,同时保证非织造布具有优异的抗菌效果,镀层厚度约为 2 nm 时较为适宜。

2.2 薄膜的表面形态分析

图 1(a) 为处理前丙纶非织造布的 AFM 照片,图 1(b) ~ (e) 为溅射不同厚度纳米银薄膜的丙纶非织造布的 AFM 照片。

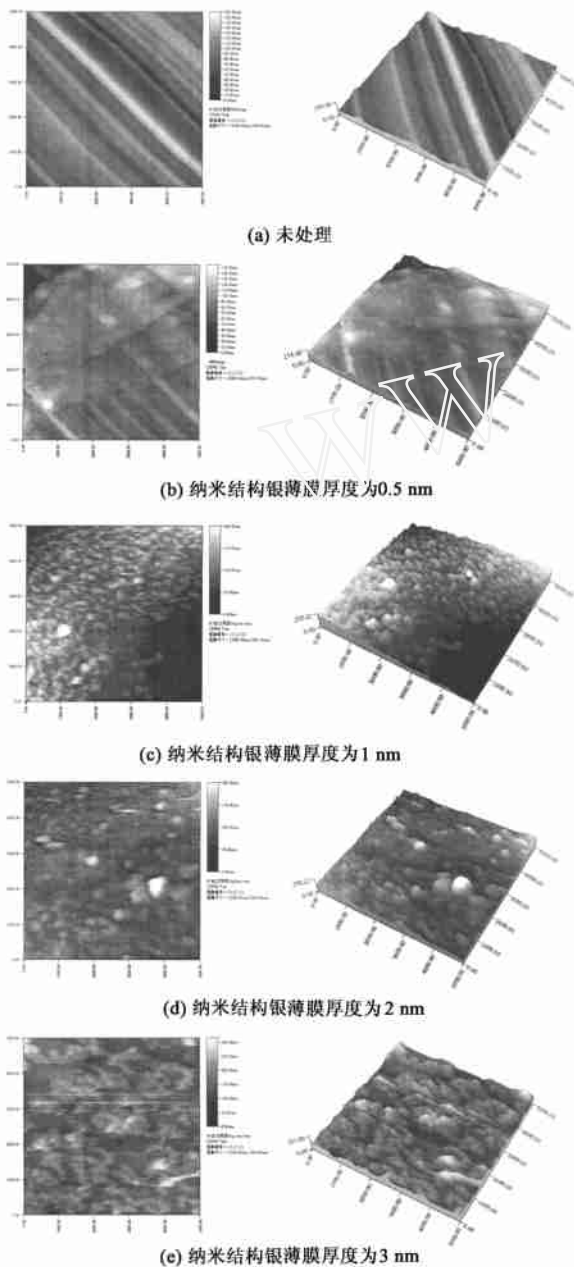


图 1 纳米银薄膜的 AFM 照片

由图 1(a) 可看出,未经溅射的丙纶非织造布其纤维表面有周期性的条纹状结构,且光滑无任何颗粒。这些条纹状结构是丙纶纤维在后道加工牵伸过程中大分子链沿纤维轴向排列而形成的。由图 1(b) 可看出,纳米银薄膜厚度为 0.5 nm 时,丙纶非织造布纤维的表面覆盖有纳米银颗粒,但由于薄膜厚度极薄,纳米银颗粒不能完全覆盖纤维表面,因此还可看到原丙纶纤维表面的条纹状结构。由图 1(c) 可看出,纳米银薄膜厚度为 1 nm 时,纳米银粒子大小非常均匀,仅有极少量纳米银发生团聚形成较大粒径,且丙纶非织造布表面已被纳米银颗粒完全覆盖而看不到丙纶的条纹状结构。由图 1(d) 可看出,纳米银薄膜厚度为 2 nm 时,纳米银粒子大小相差较大,有较大的纳米银颗粒形成,粒子间隙减小,在非织造布表面分布均匀。由图 1(e) 可看出,纳米银薄膜厚度为 3 nm 时,纳米银颗粒明显增大,大量的纳米银粒子发生团聚,分布均匀。

通过 AFM 照片分析可知,纳米银薄膜是由极其微小的粒子组成,粒子的均匀性较好,并基本呈连续覆盖的状态。另外粒子的大小受溅射时间影响,随溅射时间的延长,膜的致密性、均匀性越来越好,纳米银粒子的粒径越来越大。这可以理解为由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,因而颗粒直径随溅射时间的延长而增大。

实际上,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,因而在一定程度上提高了纳米结构银抗菌丙纶非织造布的抗菌性能。

3 结 论

纳米结构银薄膜的厚度直接影响样品的抗菌性能。随薄膜厚度的增加,银离子溶出的总量增大,因而抗菌效果逐渐增强。

溅射时间对纳米银薄膜的连续性和粒径有很大的影响。由 AFM 照片可看出,纳米银薄膜由极其微小的粒子组成,粒子的均匀性较好,并呈基本连续覆盖的状态。随溅射时间的延长,纳米银颗粒直径逐渐增大,膜层的连续性越来越好。

(下转第 56 页)

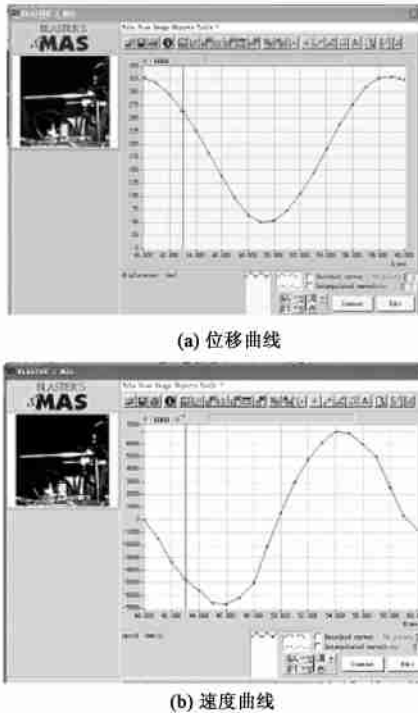


图 5 高速摄像得到的 E 点位移和速度曲线

5 结 论

1) 通过对手套针织横机传动机构的运动学分析,开发了该机构动态模拟软件,通过高速摄像分析验证了运动学模型及运动模拟结果是正确的。

2) 对手套针织横机传动机构所建立的运动学模型为机构运动学参数优化打下了基础。

3) 本文所开发的动态模拟分析软件具有良好的人机对话界面,可用于对手套针织横机传动机构进行人机一体优化设计^[2],为手套针织横机的设计和改进提供有力的技术保障和工具。 FZXB

参考文献:

- [1] 赵匀,俞高红,武传宇,等. 机构数值分析与综合[M]. 北京:机械工业出版社,2005. 34.
- [2] 张国凤,李革,俞高红,等. 基于人机一体优化的手套编织机构的参数设计[J]. 纺织学报,2005,26(3): 69 - 72.

(上接第 52 页)

随溅射时间的延长,膜层的致密性越来越好,膜层的表面积也越来越大,银离子释放的几率也随之增大,抗菌性能也因此有所提高。 FZXB

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 antimicrobial 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] 严国良,苏英. 抗菌卫生纺织品的现状与展望[J]. 金山化纤,2001, (3): 37 - 40.
- [6] 阎均,龚羽. 抗菌织物及其抗菌性能的评价[J]. 上海纺织科技,2005,33(3): 62 - 64.
- [7] 孙东明. 圆柱形平面式磁控溅射靶的特点与设计原理[J]. 昆明理工大学学报,2000,25(2): 54 - 57.
- [8] 赵锡钦. 溅射镀膜技术的应用[J]. 电子机械工程, 1999,79(3): 58 - 61.
- [9] 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.
- [10] GB 15979—2002, 一次性使用卫生用品卫生标准[S].