

氩等离子体预处理对纳米结构银非织造布抗菌性能的影响*

王锦嫣,王鸿博,赵晓燕

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 采用磁控溅射技术,在丙纶非织造布(PP)基材表面沉积厚度为0.5~3nm的纳米结构银薄膜,重点研究了PP基材经氩等离子体预处理前后对纳米结构银薄膜抗菌性能的影响。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)观察氩等离子体处理前后PP基材表面的形态变化,同时应用EDX对纳米结构银薄膜进行元素分布及定量分析。实验结果表明:在纳米结构银薄膜厚度相同的条件下,经氩等离子体预处理的丙纶非织造布具有更好的抗菌性能;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,纤维表面凹凸不平,形成很多微小的空隙,溅射出的银粒子不易团聚,活性增加,抗菌性能因此提高;而EDX结果分析表明,抗菌性能提高是由于经氩等离子体处理后,银离子溶出总量增加的缘故。

关键词 等离子体 纳米结构银 抗菌 AFM EDX

Effect of Argon Plasma Pretreatment on Antibacterial Properties of Non wovens Coated with Silver Films

WANG Jinyan, WANG Hongbo, ZHAO Xiaoyan

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textiles of Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract Magnetron sputtering coating technology is used to deposit nanostructured silver films with different thicknesses ranging from 0.5 nm to 3 nm on PP nonwovens, and the effect of argon plasma pretreatment for PP nonwovens on antibacterial properties of the coated nonwovens is studied. The antibacterial performance is assessed using shake flask test. The surface morphologies of PP nonwovens before and after treated with argon plasma are observed with AFM. Surface elemental distribution and elemental quantitative analysis is measured employing EDX. The results show that compared with the unpretreated PP nonwovens, the ones coated with silver films with the same thickness but pretreated with plasma exhibit better antibacterial properties. The AFM 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 hard to cluster, leading to the increased activity of nanostructured silver on films, which contributes to the improved antibacterial performance. The analysis of EDX indicates that after plasma pretreatment, the overall amount of silver ions released from the silver films is increased, resulting in the improved antibacterial properties.

Key words plasma, nanostructured silver, antibacterial, AFM, EDX

0 前言

众所周知,纳米结构银由于表面效应、量子效应的作用,比普通银具有更优异的抗菌效果^[1,2],且由于其安全无毒、热稳定性好,具有防止伤口发炎、提高伤口愈合速度等独特的优点,近年来被广泛应用于伤口敷料、尿管等医疗卫生用品^[3,4]。目前,在纺织材料领域,制备纳米结构银抗菌材料的方法主要有纤维改性法、表面涂层法、浸渍法^[4,5],而利用磁控溅射技术实现纺织材料功能化的研究较少。

本文采用磁控溅射技术,在未处理和经氩等离子体预处理的丙纶非织造布表面沉积纳米结构银镀层,探讨了PP基材经等离子体预处理后对抗菌性能的影响,且利用AFM和EDX的表征

结果分析了等离子体预处理影响抗菌性能的原因。

1 实验

1.1 实验材料与设备

实验材料:丙纶热轧纺粘非织造布(50g/m²)。

实验设备: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;JZC-K420B高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),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;X射线能谱仪(OXFORD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

*教育部科学技术研究重点项目资助(106089)

王锦嫣:女,1982年生,硕士研究生,主要从事纺织材料的功能整理研究 E-mail:wjy0324@163.com 王鸿博:通讯作者 E-mail:wzwanghb@163.com

疗器械厂);超净工作台等。

1.2 样品制备

1.2.1 基材洗涤

把丙纶非织造布试样放在丙酮溶液中,用超声波洗涤剂洗涤 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 40~45 的烘箱中烘干。

1.2.2 氩等离子体预处理

将烘干的丙纶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 10Pa 以下后,通入氩气。将真空度调至 25Pa,打开射频电源,将功率调至 35W,处理 2min 后取出,裁剪成 2.3cm ×7.3cm 试样待用。

1.2.3 纳米银薄膜沉积

在室温条件下,以纯度为 99.99% 的银为靶材,将等离子体处理前后的丙纶非织造布同时并排固定于样品架上,采用基材在上、靶材在下的结构,即由下向上的溅射方式制备纳米银薄膜。溅射过程中,采用纯度 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,薄膜厚度通过膜厚仪(FTM-V)来测量控制。具体溅射条件见表 1。

表 1 溅射工艺参数表

Table 1 Sputtering technical parameters

实验序号	压强/ Pa	功率/ W	厚度/ nm	时间/ s
1	2.0	40	0.5	65
2	2.0	40	1	137
3	2.0	40	2	253
4	2.0	40	3	420

1.3 性能测试

1.3.1 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 GB15979-2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[6],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,可按公式(1)计算得出:

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

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。

1.3.2 AFM 分析

采用 CSPM4000 原子力显微镜,观察等离子体处理前后丙纶非织造布的表面形态变化,选择接触式的工作模式,扫描范围为 3000nm ×3000nm,扫描频率为 1.5 Hz。

1.3.3 EDX 分析

利用 EDX 对纳米银薄膜表面进行元素分布及定量分析。

2 结果与讨论

2.1 氩等离子体预处理对抗菌效果的影响

表 2 为 PP 基材经氩等离子体预处理前后分别沉积有不同厚度纳米结构银薄膜的丙纶非织造布的抗菌测试结果。

表 2 氩等离子体预处理对样品抗菌性能的影响

Table 2 Effect of argon plasma pretreatment on antibacterial properties

纳米结构银薄膜厚度/ nm	未处理丙纶非织造布抑菌率/ %		氩等离子体预处理后丙纶非织造布抑菌率/ %	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
未镀层	0	0	0	0
0.5	52.44	92.82	78.61	100
1	87.58	100	98.97	100
2	98.53	100	100	100
3	100	100	100	100

由表 2 可见,未镀层的丙纶非织造布不具备抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的能力,抑菌率均为 0。而沉积纳米银薄膜后,各样品对两试验菌种均表现出了优异的抗菌性能,且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,抑菌率均在 52% 以上。由表 2 还可看到,随着纳米结构银薄膜厚度的增加,样品的抗菌性能逐渐增强;同时在纳米结构银薄膜厚度相同的条件下,经氩等离子体预处理后的丙纶非织造布具有更佳的抗菌能力,抑菌率明显提高。

2.2 氩等离子体处理前后丙纶非织造布的表面分析

图 1 为等离子体处理前后丙纶非织造布的 AFM 图片。

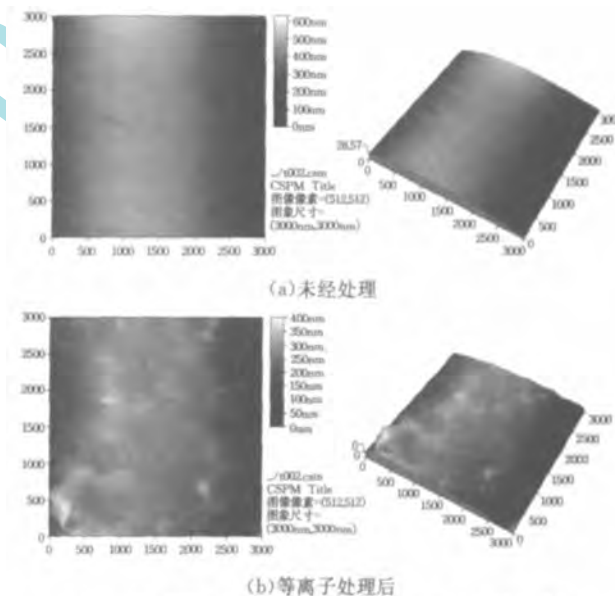


图 1 氩等离子体处理前后丙纶非织造布的 AFM 图片

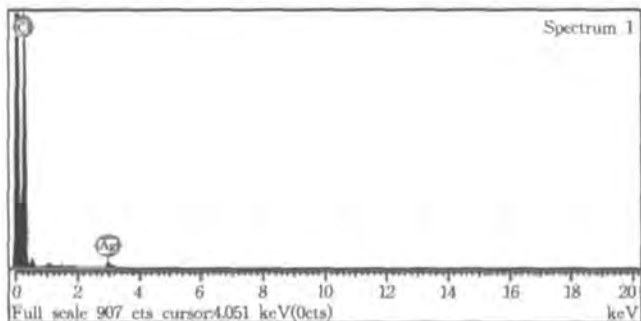
Fig. 1 AFM pictures of PP nonwovens before and after argon plasma treatment

由图 1(a) 可以看到,未经处理的丙纶非织造布的纤维表面光滑无坑凹,但具有规则的浅条纹结构,这些条纹状结构是在丙纶纤维后生产加工过程中被牵伸使得大分子链沿纤维轴向排列而形成的^[7]。而经氩等离子体处理后的纤维表面有明显的刻蚀痕迹,纤维表面凹凸不平,形成了很多微小的空隙,如图 1(b) 所示。AFM 图片说明了氩等离子体可使纤维表面的粗糙度增加,并使纤维的比表面积增大^[8,9]。

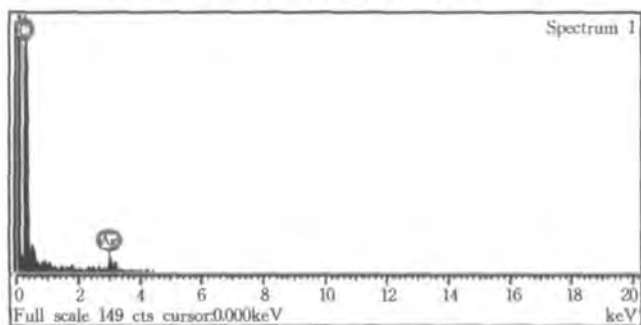
2.3 氩等离子体预处理前后表面元素分析

图 2 为 PP 基材经氩等离子体预处理前后,磁控溅射纳米银

薄膜厚度为 2nm 时,织物表面单位面积的元素分布图,表 3 为对应的织物表面单位面积的元素定量分析结果。



(a) 未经氩等离子体预处理(纳米银膜厚 2nm)



(b) 经氩等离子体处理(纳米银膜厚 2nm)

图 2 氩等离子体预处理前后纳米银薄膜表面的元素分布图

Fig. 2 Elemental distribution spectra of nanostructured silver film before and after argon plasma pretreatment

由表 3 可知,经等离子体预处理后,织物单位面积上的银含量增加了。

表 3 EDX 元素定量分析

Table 3 Elemental quantitative analysis of EDX

	C/ at %	Ag/ at %
未处理	93.85	6.15
等离子体预处理后	91.03	8.97

有资料表明^[3,10],纳米银薄膜的抗菌性能主要是由银离子的活性和银离子溶出的总量决定。PP 基材经氩等离子体预处理后,一方面,由于丙纶非织造布表面凹凸不平,溅射出的银粒子到达基材表面时不易因扩散运动而发生团聚,银粒子活性增大;

另一方面,因丙纶非织造布的比表面积增大,使溅射出的银粒子更多地附着在织物的表面,EDX 测试结果证实了这一点,银离子溶出的总量增加。因此,在纳米结构银薄膜厚度相同的条件下,经氩等离子体预处理后的丙纶非织造布抗菌性能明显改善。

3 结论

(1) PP 非织造布基纳米结构银薄膜具有良好的抗菌性能,且随着纳米结构银薄膜厚度的增加,抗菌效果逐渐增强。

(2) 氩等离子体处理对丙纶基材有明显的刻蚀作用,使纤维表面粗糙度增加,比表面积增大。

(3) 在纳米银薄膜厚度相同的条件下,经氩等离子体预处理后的丙纶非织造布具有更好的抗菌效果。

参考文献

- 程家宠,余敏. 纳米银抗菌非织造材料展现的新市场空间. 非织造布,2004,12(2):31
- Xiong Y Q, Wu H, Guo Y, et al. Preparation and characterization of nanostructured silver thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2000, 300-303:602
- Dowling D P, Donnelly K, McConnell M L, et al. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates. Thin Solid Films, 2001, 398-399:602
- 严国良,苏英. 抗菌卫生纺织品的现状与展望. 金山油化纤, 2001, (3):37
- 阎均,龚羽. 抗菌织物及其抗菌性能的评价. 上海纺织科技, 2005, 33(3):62
- GB15979-2002《一次性使用卫生用品卫生标准》
- Wei Q F. Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers. Mater Character, 2004, 52:231
- 朱友水,王红卫. 丙纶非织造物的等离子体金属化处理. 纺织学报, 2005, 26(5):83
- 金郡潮,戴瑾瑾,陆望,等. 丙纶薄膜等离子体表面改性处理研究. 印染, 2000, 4:11
- Dowling D P, Betts A J, Pope C, et al. Anti-bacterial silver coating exhibiting enhanced activity through the addition of platinum. Surf Coat Techn, 2003, 163-164:637