

文章编号:1671-7147(2007)04-0474-04

## 负载纳米 TiO<sub>2</sub> 的纯棉抗菌织物

徐阳, 魏取福\*, 汪莹莹, 黄锋林, 李鸥

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

**摘要:**在室温条件下采用射频磁控溅射方法,在纯棉机织物表面沉积 TiO<sub>2</sub> 功能纳米结构层.利用原子力显微镜和 X 射线衍射仪分别分析其表面形貌和晶态结构,同时对负载纳米 TiO<sub>2</sub> 织物的抗菌性和耐洗性进行了初步研究.实验表明,在拟定的溅射工艺条件下,纯棉机织物表面沉积了晶粒较为均匀、粒径较小的锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 功能结构层,这一功能层使负载织物呈现出优良的抗菌性能;同时负载织物具有良好的耐洗性,经 30 次洗涤后,其抗菌性能仍保持在很高的水平.

**关键词:** 射频磁控溅射;二氧化钛;棉织物;抗菌

**中图分类号:** TS 195.6

**文献标识码:** A

## Study on Antibacterial Cotton Fabrics Coated with Nanoscale Titanium Dioxide

XU Yang, WEI Qu-fu\*, WANG Ying-ying, HUANG Feng-lin, LI Ou

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

**Abstract:** Nanoscale titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) functional films were deposited on the surface of cotton fabric by RF magnetron sputter coating process. The surface microstructure and morphology were characterized by Atomic Force Microscope (AFM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the nanoscale titanium dioxide deposited on the surface of the treated cotton fabrics is at different anastasia phase. The particles of titanium dioxide had diameters in nano meter and distributed uniformly on the surface of cotton fibers. It was found that the coated fabrics shows excellent antibacterial property, and after 30 launderings, the antibacterial activity still maintained at a high level.

**Key words:** radio frequency magnetron sputtering; titanium dioxide; cotton fabrics; antibacterial

棉型纺织材料是人体接触最多的纺织材料,在与人体接触过程中,人体的汗液、皮脂以及其他各种分泌物成为各种微生物良好的营养源,在合适的外界条件(包括湿度、温度等)下,微生物迅速生长、

繁殖,并通过各种途径传播疾病,威胁人类的生存和发展.因此随着健康意识的提高和科学技术的快速发展,具有杀菌和抗菌功能的纯棉纺织品的开发受到人们的关注.常用的一些有机抗菌材料因抗菌

收稿日期:2006-09-20; 修订日期:2006-12-04.

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(106089).

作者简介:徐阳(1964-),男,江苏丹阳人,讲师,纺织工程专业博士研究生.

\*通讯联系人:魏取福(1964-),男,安徽巢湖人,教授,工学博士,博士生导师.主要从事功能纺织材料的物理与化学以及纳米结构纺织材料的研究. Email: qufu\_wei@sina.com

性较弱,耐热性、稳定性差,自分解产物和挥发物可能对人体有害,不适合于高温加工等缺点,其应用受到限制,逐渐被光稳定性、持久性、安全性好的无机抗菌材料所替代<sup>[1]</sup>. TiO<sub>2</sub> 是近十年来迅速发展起来的一种无机抗菌材料,由于具有杀菌力强、性能广谱、耐久、安全性能,无二次污染,同时具有抗菌和防霉等一系列优点,故在纺织品、卫生用品等方面显示了十分广泛的应用前景<sup>[2]</sup>.

目前负载纳米 TiO<sub>2</sub> 织物的制备方法大都采用溶胶-凝胶法(sol-gel method),该法工艺简单易行,但负载层不够均匀、致密,与织物的黏着力差,难以适应长期、循环应用的要求.而采用磁控溅射方法在织物表面生成的纳米 TiO<sub>2</sub> 层,厚度均匀且易控制,表面均匀、致密,光学性能优良<sup>[3]</sup>.文中采用低温射频磁控溅射方法在纯棉机织物表面沉积纳米 TiO<sub>2</sub> 功能结构层.利用原子力显微镜(AFM)对负载织物的表面形貌进行了扫描,分析在拟定溅射工艺条件下表面纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的大小及分布;利用X射线衍射(XRD)分析负载织物表面纳米 TiO<sub>2</sub> 晶态结构;同时对负载织物的抗菌性和耐洗性进行了初步探索.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

基材:纯棉机织物,规格:18.5 tex ×18.5 tex, 270 根/10 cm ×246 根/10 cm;

靶材:99.99%纯金属 Ti 靶(D50 mm),中国科学院沈阳金属研究所提供.

### 1.2 主要试剂

蛋白胨、琼脂粉、牛肉浸膏,均为生化试剂;氯化钠、氢氧化钠、磷酸二氢钠,均为分析纯,皆由中国医药集团上海化学试剂公司提供.

### 1.3 主要仪器

KQ-50B 型超声波洗涤器,昆山超声仪器有限公司制造;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制造;JSM-5610LV 型扫描电镜,日本 JEOL 公司制造;XD/max-2500 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社制造;HYG-A 型全温摇瓶柜,太仓实验设备厂制造;MJ-160B- 型霉菌培养箱,上海跃进医疗器械厂制造;Y802A 恒温烘箱,常州纺织仪器厂制造;SW-CJ-IBU 洁净工作台,苏州安泰空气技术有限公司制造;MW9-Y12 型汞灯,佛山电器照明股份有限公司制造.

### 1.4 制备方法

1.4.1 织物预处理 将织物试样放入丙酮溶液

中,用超声波洗涤器洗涤 30 min,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.

1.4.2 制备工艺 以高纯金属 Ti 靶为靶材,经预处理的织物为基材,采用射频磁控溅射设备制备负载 TiO<sub>2</sub> 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,采用水冷装置冷却基材;为避免杂质颗粒落到基材表面,采用基材在上、靶材在下的结构,即由下向上的溅射方式;为使溅射反应产生的 TiO<sub>2</sub> 粒子能均匀地附着在基材上,实验过程中,样品架以约 100 r/min 的速度旋转;为保证 TiO<sub>2</sub> 纳米层的纯度,先将反应室抽至本底真空 0.5 mPa,然后冲入体积分数为 99.999%高纯氩气作为溅射气体,体积分数为 99.999%的氧气为反应气体.每次溅射前,先在氩气气体中放电 5 min 左右以除去靶表面的氧化物,当观察到靶表面辉光放电的颜色由粉红变为蓝白色,或者放电电压迅速下降到某一稳定值时,表明氧化物已被除去,然后,再通入氧气进行反应溅射.

实验中通过控制溅射时间以控制 TiO<sub>2</sub> 纳米层的沉积厚度,控制功率和压强以控制溅射速率. O<sub>2</sub>/Ar 的大小对产生的 TiO<sub>2</sub> 晶型有很大影响,为了获得光催化性能较理想的功能织物,在实验中选择表 1 实验工艺参数.

表 1 溅射工艺参数

Tab.1 Experimental parameters of sputtering equipment

| 实验参数       | 数据                 |
|------------|--------------------|
| 本底真空度/ Pa  | $5 \times 10^{-4}$ |
| 射频源频率/ MHz | 13.56              |
| 溅射功率/ W    | 150                |
| 溅射气压/ Pa   | 0.5                |
| V(氧) V(氩气) | 1 2                |
| 靶与基材间距/ mm | 70                 |
| 基底温度       | 室温                 |
| 溅射时间/ h    | 1.5                |

### 1.5 表征

1.5.1 AFM 分析 采用 AFM 对织物试样负载前后的表面结构形貌进行表征,选择接触式的工作模式,扫描范围为 5 000 nm ×5 000 nm,扫描频率为 1.5 Hz.并利用 AFM 随机分析软件(Imager 4.40)对负载织物表面纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的大小和分布进行分析.

1.5.2 XRD 分析 X 射线衍射仪分析负载织物表面纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体结构及组成.射线源 Cu K<sub>α</sub>,电压 30 kV,电流 20 mA,波长 0.154 nm,扫描范围 5°~80°.

### 1.6 抗菌试验

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,根据 FZ/T 01021-1992<sup>[4]</sup>,采用振荡烧瓶法对样品进行抗菌性能测试.摇瓶柜内照明采用 12 W 汞灯.

样品的抗菌性能通过抑菌率进行评价,可按下列公式计算得出:

$$X_s = \frac{A - B}{A}$$

式中:  $X_s$  为抑菌率(%);  $A, B$  分别为被测试样振荡前和振荡后的平均菌落数.若  $B > A$ , 则  $X_s$  按 0 计算.

### 1.7 抗菌耐久性试验

用标准洗涤方法<sup>[5]</sup>洗涤负载纳米  $\text{TiO}_2$  织物试样,分别对试样进行不同洗涤次数处理,并参照 FZ/T 01021-1992<sup>[4]</sup>,采用振荡烧瓶法对样品进行抗菌性能测试,考察负载织物的抗菌耐久性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 AFM 表征

图 1 为未负载纯棉织物纤维表面 AFM 扫描图 ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ).可以看出,原棉纤维表面非常粗糙,有类似波纹状高低起伏的原纤组织,原纤组织宽度约在 100 ~ 500 nm.

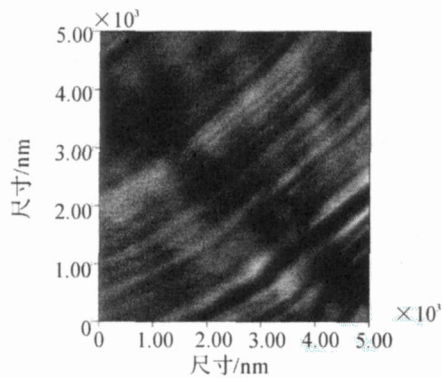


图 1 未负载纯棉织物纤维 AFM 表面形貌

Fig. 1 The topography AFM image of uncoated fiber

图 2 为负载纯棉织物纤维表面 AFM 扫描图 ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ).由图可知,纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒已沉积于织物纤维表面.图 3 是负载织物表面  $\text{TiO}_2$  的粒径大小及分布情况.由图 2 和图 3 可知,棉纤维表面纳米  $\text{TiO}_2$  晶粒分布较为均匀,且颗粒较小,平均直径为 45.83 nm,96.44% 的颗粒直径小于 100 nm,团聚现象较少.这是因为棉纤维属纤维素类高分子物,不仅具有粗糙的表面形态,有利于颗粒分布,减少团聚;而且棉纤维素分子上含有大量的羟基 (-OH),亲水性强<sup>[6]</sup>,除了溅射产生的冲击力外,纳米  $\text{TiO}_2$  还可通过氢键、范德华力与棉纤维结合,在增加与棉纤维结合牢度的同时, Ti 与  $\text{O}_2$  反应得

到的纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒在溅射到达基材表面时不易因扩散运动而发生团聚.较小的粒径和颗粒的均匀分布使得纯棉织物表面负载的纳米  $\text{TiO}_2$  功能层比表面积增大,将有利于纳米  $\text{TiO}_2$  光催化氧化反应的进行,提高抗菌和杀菌速率,增强杀菌力.

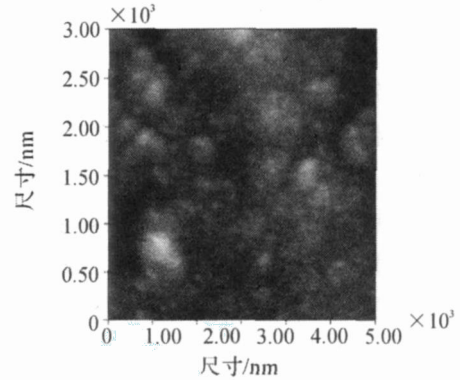


图 2 负载纯棉织物纤维 AFM 表面形貌

Fig. 2 The topography AFM image of coated fiber by AFM

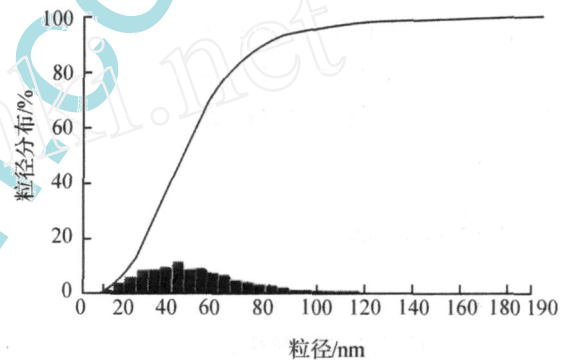


图 3 负载织物表面  $\text{TiO}_2$  的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of coated fiber

### 2.2 XRD 分析

图 4 为负载织物的 XRD 谱图.

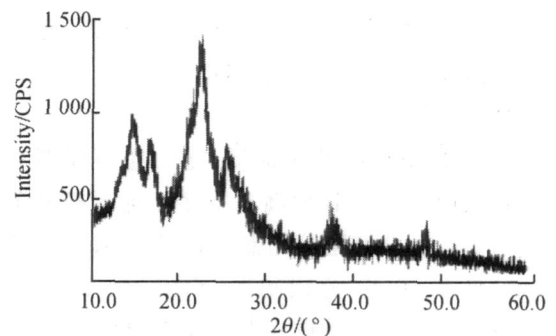


图 4 负载织物 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectrum of fabrics coated with nanoscale  $\text{TiO}_2$

图 4 中,谱线特征峰由棉织物中存在的纤维素特征峰(2 分别约为  $14.8^\circ$ ,  $16.4^\circ$  和  $22.7^\circ$ )和锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  的特征峰(2 分别约为  $25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$  和  $48.1^\circ$ )混合构成.说明在



拟定的溅射工艺条件下,在纤维表面沉积的是锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub>。TiO<sub>2</sub> 的晶体结构有3种:金红石、锐钛矿和板钛矿。其中锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 具有最显著的光催化特性<sup>[7]</sup>。

### 2.3 抗菌试验分析

表2为纯棉织物负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的抗菌测试结果。可见,未负载纳米 TiO<sub>2</sub> 的纯棉织物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;而文中制备的负载纳米 TiO<sub>2</sub> 纯棉织物对两种试验菌均表现出了优异的抗菌性能,抑菌率均为100%。这一结果,一方面说明了纳米 TiO<sub>2</sub> 具有优良的抗菌性能及其广谱性,另一方面也印证了拟定溅射工艺参数的合理性。负载织物纤维表面纳米 TiO<sub>2</sub> 晶粒分布较为均匀,团聚现象少,颗粒较小,比表面积较大,有利于光催化杀菌反应的进行,这与AFM分析相吻合。此外,由于化合物的光催化降解主要是由氢氧自由基和氧负离子的氧化作用引起的,当紫外光照射到 TiO<sub>2</sub> 表面时,在其表面生成电子-空穴对,空穴和电子分别与吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面的水和氧气作用形成具有强氧化性的氢氧自由基和氧负离子,棉纤维的亲水性有利于氢氧自由基的生成,从而使负载纳米 TiO<sub>2</sub> 的纯棉织物表现出优异的光催化活性,体现其较好的抗菌效果。

表2 抗菌性能测试结果

Tab. 2 Antibacterial properties of cotton fabrics

| 试样                       | 抑菌率(%) |         |
|--------------------------|--------|---------|
|                          | 大肠杆菌   | 金黄色葡萄球菌 |
| 纯棉机织物原样                  | 0      | 0       |
| 负载纳米 TiO <sub>2</sub> 织物 | 100    | 100     |

### 参考文献:

- [1] 于向阳,程继健,杜永娟. TiO<sub>2</sub> 光催化抗菌材料[J]. 玻璃与搪瓷, 2000, 28(4): 42-48.  
YU Xiang-yang, CHENG Ji-jian, DU Yong-juan. TiO<sub>2</sub> Photocatalytic antibacterial materials[J]. Glass & Enamel, 2000, 28(4): 42-48(in Chinese).
- [2] Fujishima A, Rao Tata N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review. 2000, 1(1): 1-21.
- [3] 谢强,王全,魏正和,等. TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构和光学性质的研究[J]. 武汉大学学报:理学版, 2002, 48(5): 593-596.  
XIE Qiang, WANG Qu-quan, WEI Zheng-he, et al. Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films[J]. Journal of Wuhan University: Natural Science Edition, 2002, 48(5): 593-596(in Chinese).
- [4] 上海市疾病预防控制中心. GB15979-2002. 一次性使用卫生用品卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2002.
- [5] 全国纺织品标准化技术委员会. GB/T 8629-2001. 纺织品试验用家庭洗涤及干燥程序[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.
- [6] Schick M J. 纤维和纺织品的表面性能(上)[M]. 杨建生译. 北京:纺织工业出版社, 1982: 88-90.
- [7] Szczyrbowski J. Some properties of TiO<sub>2</sub> layers prepared by medium frequently reactive sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112(1-3): 261-266.

(责任编辑:邢宝妹)

### 2.4 负载织物的耐洗性

表3为洗涤次数对负载织物抗菌性能的影响。

表3 洗涤次数对抗菌性能的影响

Tab. 3 The influence of the laundry times on the antibacterial property

| 洗涤次数 | 抑菌率(%) |         |
|------|--------|---------|
|      | 大肠杆菌   | 金黄色葡萄球菌 |
| 0    | 100    | 100     |
| 5    | 100    | 100     |
| 10   | 98.87  | 100     |
| 15   | 96.02  | 99.23   |
| 20   | 93.65  | 97.77   |
| 25   | 90.37  | 95.43   |
| 30   | 86.74  | 92.85   |

从表3可知,在洗涤30次后,负载纳米 TiO<sub>2</sub> 的纯棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别降至86.74%和92.85%,仍然保持在一个较高的水平。因此文中制备的负载纳米 TiO<sub>2</sub> 抗菌织物具有良好的耐久性。

### 3 结语

- 1) 采用低温射频磁控溅射方法在纯棉机织物表面沉积了 TiO<sub>2</sub> 功能纳米结构层。结构层中纳米 TiO<sub>2</sub> 晶粒分布较为均匀,团聚现象少,颗粒较小。
- 2) 在拟定的溅射工艺条件下,在棉纤维表面沉积的是锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub>。
- 3) 在拟定的溅射工艺条件下制备的负载纳米 TiO<sub>2</sub> 纯棉织物表现出了优良的抗菌性能,印证了拟定溅射工艺参数的合理性。
- 4) 在洗涤30次后,负载纳米 TiO<sub>2</sub> 的纯棉织物的抗菌性能仍保持在一个较高的水平,体现出了较强的耐洗性。