

文章编号: 0253-9721(2008)06-0052-04

PLA 基纳米结构银薄膜的抗菌性能

王鸿博, 何艳丽, 高卫东, 李 静, 顾璐英, 王园园

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘 要 在低温条件下, 利用磁控溅射技术, 在聚乳酸非织造布表面沉积不同厚度的纳米结构银薄膜, 研究 PLA 基纳米结构银薄膜厚度对样品抗菌性能的影响。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)分析纳米结构银薄膜表面形态及粒径, 应用 EDX 分析薄膜表面的元素分布。结果表明: 随着薄膜厚度的增大, 样品抗菌性能提高; 溅射时间延长, 薄膜厚度增大, 膜层的致密性改善, 单位面积上的银含量增加, 膜层表面积增大, 银离子释放几率增大, 是提高抗菌性能的主要原因; 当纳米结构银薄膜厚度为 1 nm 时, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均达到 100%。

关键词 磁控溅射; 聚乳酸; 纳米结构银; 抗菌; 薄膜厚度

中图分类号: TS 146.4 文献标识码: A

Antibacterial properties of PLA nonwovens deposited with nanostructured silver films

WANG Hongbo, HE Yanli, GAO Weidong, LI Jing, GU Luying, WANG Yuanyuan

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

Abstract Nanostructured silver films of different thicknesses were deposited on the surface of PLA nonwovens by magnetron sputter coating, and the effect of film thickness on antibacterial properties of the prepared samples was studied. 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 nanostructured silver films and the grain size of silver particles was analyzed. EDX was used to analyze the surface elemental distribution. The results showed that the antibacterial properties were improved as the film thickness increased. AFM images revealed that as the sputtering time was prolonged, the film thickness increased, the film became compacter, and the specific area of the film also increased, thus, the release rate of silver ions increased, which led to improved antibacterial properties. EDX test results indicated that increase in film thickness led to increase in silver weight percentage per unit surface, causing improved antibacterial properties. Moreover, when the film thickness was 1 nm, the inhibition percentage of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* were 100%.

Key words magnetron sputter coating; PLA; nanostructured silver; antibacterial; film thickness

纳米结构银由于其特有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应而拥有普通金属银所无法比拟的优良抗菌效果^[1]。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, 但均存在不足。而利用磁控溅射技术, 在纺织材料表面沉积功能性薄膜,

实现纺织材料功能化的研究较少^[2-6]。

本文利用磁控溅射技术, 在聚乳酸非织造布表面沉积纳米结构银薄膜, 实现纺织材料抗菌功能化, 用于医疗用抗菌材料; 采用振荡烧瓶法, 测试 PLA 基纳米结构银薄膜的抗菌性能; 借助 AFM 和 EDX 测试结果, 分析了薄膜厚度影响抗菌性能的主要

收稿日期: 2007-06-27 修回日期: 2007-10-09

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060295005); 生态纺织教育部重点实验室基金项目(KLET0618)

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.

原因。

1 实验部分

1.1 材料

将聚乳酸非织造布基材(35 g/m²)放在丙酮溶液中,用超声波洗涤剂洗涤15 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30~35℃的烘箱中烘干,裁剪成3 cm×8 cm试样待用。

1.2 仪器

JZCK-420B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,射频源频率13.56 MHz,最大功率300 W;CSPM4000原子力显微镜(广州本原科技有限公司),其水平分辨率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)的功能于一身,并配有光学显微镜;X射线能谱仪(OXFORD公司);HYG-A全温摇瓶柜(太仓市实验设备厂);MJ-160B-II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

在室温条件下,以纯度为99.99%的银为靶材,将聚乳酸非织造布基材固定于样品架上;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,采用纯度为99.99%的氩气为工作气体,靶材与基材距离为170 mm,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,实验过程中,样品架以约100 r/min的转速旋转。溅射条件如表1所示。

表1 纳米银薄膜的制备工艺条件

Tab.1 Deposition conditions of nanostructured silver films

样品编号	薄膜厚度/ nm	流量/ (mL·min ⁻¹)	功率/ W	压强/ Pa	沉积时间/ s
1	0.5				43
2	1	15	40	2	81
3	2				143
4	3				240

1.4 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)为菌种,参照GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》^[7],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,计算公式为

$$X_s = \frac{A - B}{A} \times 100\%$$

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。

1.5 AFM分析

采用CSPM4000原子力显微镜,观察磁控溅射前后聚乳酸非织造布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2 500 nm×2 500 nm,扫描频率为1.1 Hz。

1.6 EDX分析

利用X射线能谱仪对聚乳酸非织造布基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 薄膜厚度对抗菌性能的影响

表2示出具有不同纳米结构银薄膜厚度的聚乳酸非织造布的抗菌测试结果。

表2 不同厚度薄膜的抗菌性能测试结果

Tab.2 Antibacterial test results of samples coated with silver films of different thickness

薄膜厚度/ nm	抑菌率/%	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
织物原样	<5	<5
0.5	86.25	100
1.0	100	100
2.0	100	100
3.0	100	100

由表2可知:未经镀层的聚乳酸非织造布基本不具备抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的能力,抑菌率均小于5%;而沉积有纳米结构银薄膜的样品,对大肠杆菌的抑菌率均大于86%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率均达到100%,表明纳米结构银具有优异的抗菌性能。表2还表明,在相同溅射条件下,聚乳酸非织造布基纳米结构银薄膜对金黄色葡萄球菌的抑制能力大于对大肠杆菌的抑制能力,且随着薄膜厚度的增加,试样抗大肠杆菌和抗金黄色葡萄球菌的性能逐渐增强。考虑到纳米银的价格和生物毒性因素,同时保证优良的抗菌性能,纳米银薄膜厚度为1 nm时较为适宜。

2.2 纳米结构银薄膜 AFM 分析

图1为未镀银层的聚乳酸非织造布的AFM图

片,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。

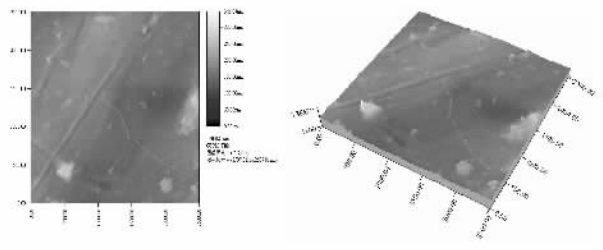


图 1 聚乳酸非织造布原样的 AFM 图

Fig.1 AFM images of PLA nonwovens

图 2 为不同溅射时间下(即纳米结构银薄膜厚度不同)的聚乳酸非织造布上纳米结构银膜的 AFM 图。纳米银薄膜厚度为 0.5 nm 时,见图 2(a),聚乳酸非织造布纤维的表面覆盖有片状的纳米结构银薄片,但并未完全覆盖纤维表面。纳米银薄膜厚度为 1 nm 时,见图 2(b),纳米结构银颗粒状结构明显,有少量纳米银粒子发生团聚而形成了较大的颗粒,颗粒间隙较大。纳米银薄膜厚度为 2 nm 时,见图 2(c),纳米银粒径明显要大于薄膜厚度为 1 nm 时的颗粒直径,大部分粒子发生团聚而具有较大的粒径,且颗粒间隙明显减小。纳米银厚度为 3 nm 时,见图 2(d),纳米银颗粒状明显,且基本覆盖织物表面,有较好的连续性。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

Tab.3 Grain sizes of nanostructured silver particles of different thickness film nm

薄膜厚度	粒径	薄膜厚度	粒径
0.5	36.4	2.0	33.1
1.0	32.8	3.0	40.2

通过 AFM 图片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^[8]。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,因而颗粒直径随溅射时间的延长而增大。由于纳米结构银薄膜的抗菌性能主要由银离子的活性和银离子的溶出总量决定^[6,9],通过对 AFM 图片和抗菌测试结果的综合分析可知:由于随溅射时间的延长,膜层的

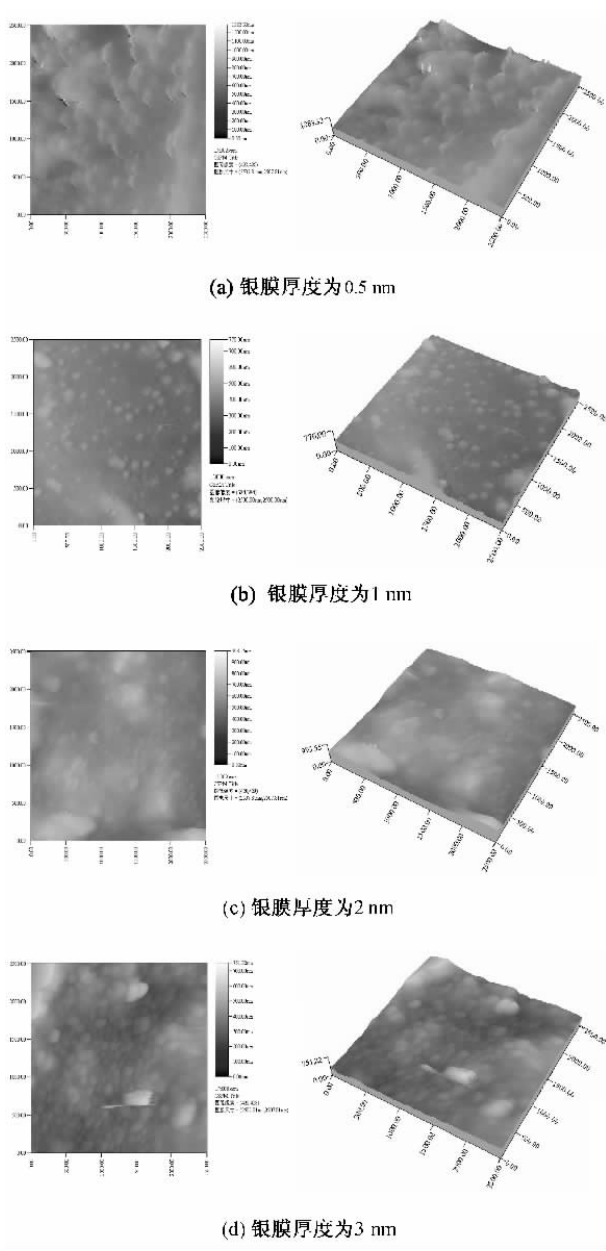


图 2 聚乳酸非织造布上不同厚度纳米银薄膜的 AFM 图

Fig.2 AFM images of PLA nonwovens covered with silver films of different thickness. (a) 0.5 nm; (b) 1 nm; (c) 2 nm; (d) 3 nm

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,而纳米结构银颗粒的尺度变化较小,因而其活性降低不是很大,因此,当纳米银薄膜厚度小于 3 nm 时,纳米结构银抗菌聚乳酸非织造布抗菌性能的提高是由薄膜的致密性增大导致的银离子溶出总量增多而引起的。

2.3 纳米结构银薄膜 EDX 分析

图 3 为溅射前后聚乳酸非织造布上纳米结构银薄膜的 EDX 元素分布图。

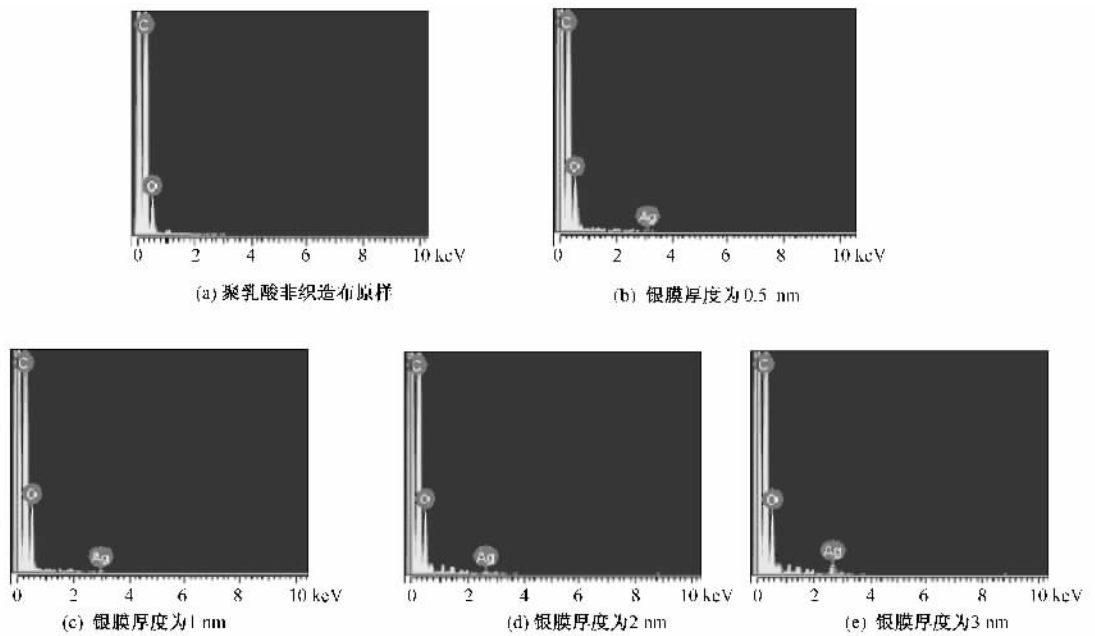


图3 原样及不同厚度纳米银薄膜的EDX能谱图

Fig.3 EDX spectras of uncoated sample and coated samples with different thickness.

(a) Uncoated; (b) 0.5 nm; (c) 1 nm; (d) 2 nm; (e) 3 nm

图3(a)表明,聚乳酸非织造布的主要组成元素为C及O,当纳米结构银沉积于织物表面时,从EDX能谱图(图3(b)~(e))可以看到,除了C、O元素的波峰外,还出现了Ag元素的波峰,说明已有纳米银颗粒附着于聚乳酸非织造布上,且在图中还可看到,随着溅射时间的延长,银膜厚度增加,织物单位面积上的Ag元素含量逐渐增加,因此,银离子释放几率增大,抗菌性能改善。

3 结论

1)纳米银具有优良的抗菌性能,溅射时间对样品抗菌性能有明显影响,随溅射时间的增加,聚乳酸非织造布上纳米结构银薄膜的抗菌效果逐渐增强。

2)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均达到100%。

3)AFM和EDX分析表明:溅射时间延长,薄膜厚度增大,膜层的致密性改善,膜层表面积增大,银离子释放的几率增大;薄膜厚度增大,单位面积上银元素含量增加,是抗菌性能提高的主要原因。FZXB

参考文献:

[1] Xiong Y Q, 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(300/303):602-606.

[2] 何敏珠, 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.

[3] Cheng Y S, Yeung K L. Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 182: 195-203.

[4] Lee Hoon Joo, 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 anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates[J]. Thin Solid Films, 2001 (398/399): 602-606.

[7] GB 15979—2002. 一次性使用卫生用品卫生标准[S].

[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): 50-54.

[9] 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.