

纳米 PAN 纤维基磁控溅射 Ag 膜工艺的优化及其抑菌性研究

解文彬 侯大寅* 魏安方 徐秀珍

(安徽工程大学纺织服装学院, 芜湖 241000)

摘要 纳米纤维材料在增强、过滤、吸附、包装等领域有着广泛的应用前景,为制备一种高性能的纳米纤维复合材料,本研究采用正交试验法对纳米 PAN 纤维基磁控溅射 Ag 膜工艺参数进行优化选择,建立最优化的实验方案,考察影响复合纳米纤维材料抑菌性的主要影响因素,结果表明溅射功率和压强对复合材料抑菌性影响最大。

关键词 静电纺丝,磁控溅射,PAN 纳米膜,Ag 薄膜,优化设计

Process optimization and antimicrobial activity of nano PAN fiber-based magnetron sputtering Ag film

Xie Wenbin Hou Dayin Wei Anfang Xu Xiuzhen

(College of Textiles and Clothing, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract Nano fiber materials have a broad application prospect in enhancement, filtering, adsorption, packaging fields. In order to make a kind of high performance nano fiber composite material, the orthogonal test method was used in optimization of process parameters of magnetron sputtering Ag to PAN fiber film, and established the best experiment scheme. The main influence factors of antimicrobial properties of fiber materials were considered, the results showed that the power and pressure of magnetron sputtering had the vital influence on antibacterial property.

Key words electrospinning, magnetron sputtering, polyacrylonitrile nano-film, silver thin film, optimal design

纳米 Ag 具有优异的抗菌性能,且安全无毒,因此被广泛用于抗菌材料的开发。近年来国内外对其的研究也在不断的深入^[1-2]。目前,在纺织材料领域制备纳米结构 Ag 的复合材料主要方法有纤维改性法、表面涂层法、浸渍法,但均存在不足。因此,本实验采用磁控溅射这种比较新型的制备技术。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,而采用纺织材料作基材,实现纺织材料表面功能化是近年逐渐发展起来的,并见报道。磁控溅射技术具有在纺织材料表面沉积功能性薄膜,具有薄膜和基片结合好、薄膜纯度高、致密性好、成膜均匀性好等特点^[3-4]。虽然国内外对磁控溅射 Ag 膜的研究已有相关报道,但其基材很少有用静电纺丝纺制的纳米薄膜。因此,通过改变其基材,观察其磁控溅射 Ag 膜的性能。

静电纺丝是指聚合物在加热熔融或溶解状态下,通过静电场作用形成纤维的过程。静电纺丝生产的纳米纤维或纳米纤维膜具有显著特征如一个非常大的表面积,孔隙大小在纳米范围,独特的物理特征,灵活机动的物理/化学改性和功能化^[5-6]。

用静电纺丝制的 PAN 属于纳米级的单纤维,其可以掺入其它织物之中,应用范围较广。同时因为纤维是纳米级的,所以在镀膜时可以使纤维与镀膜的离子结合更加紧密,层铺更

加均匀。而且用静电纺制纳米 PAN 纤维本身技术已经相当成熟,并且有人造羊毛之称,具有柔软、蓬松、易染、色泽鲜艳、耐光、抑菌、防虫蛀等优点。但其较易产生静电,因此当镀上 Ag 这种金属离子时,可有效减少静电的产生,从而使纤维性能能进一步提高。

因此,本研究基于正交试验法,对磁控溅射纳米 PAN 基 Ag 膜抑菌性的工艺参数的优化,并利用 AMF 分析了纳米 Ag 膜的表面形态结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAN(聚丙烯腈),国药集团化学试剂有限公司;DMF(N,N-二甲基甲酰胺,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;牛肉浸膏(生化试剂);蛋白胨(生化试剂);氯化钠;蒸馏水;琼脂条;大肠杆菌菌种。

SH05-3 磁力搅拌器,FA2004 分析天平,JUES-1 高压静电纺丝机,S-4800 扫描电子显微镜,JGP450 磁控溅射,GMP4000 型原子力显微镜(广州本原科技有限公司),霉菌培养箱,高压蒸汽灭菌锅等。

1.2 PAN 纳米薄膜的制备

称取一定量的聚丙烯腈(PAN)粉末溶解在 DMF 溶剂中,磁力搅拌 12 h,得到质量分数分别为:8%、10%、12%的 PAN

作者简介:解文彬(1988—),男,硕士研究生,研究方向为功能性纺织品的开发与研究。

联系人:侯大寅,教授。

均匀的纺丝液。

将纺丝液装入 10mL 的注射器中,用砂轮机将内径为 0.7mm 的注射器针头打磨平整。高压电源的正极接在水平固定在注射泵的注射器针尖上(自制的纺丝设备)。在室温下,调节适当的纺丝液流量变化范围从 0.1 到 0.4mL/h,所施加的电压的变化范围为 15~20kV,及针尖对集电极的距离从 8~15cm 之间变化。1 块铝箔覆盖在 1 个接地的固定矩形铜网收集器(30cm×40cm)作为纳米纤维的接收装置。完整的静电纺丝装置水平放置通风橱中,在室温下进行静电纺丝。

1.3 纳米银膜的制备

磁控溅射法是利用高频电场使氩气发生电离,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,在纳米 PAN 薄膜表面沉积 Ag 薄膜。磁控溅射仪以高纯度 Ag(99.99%,直径为 60mm,厚度为 2mm)为靶材,靶材与衬底间距为 5cm。为避免杂质落在基材的表面,所以采用了基材在上,靶材在下的溅射方式。为了保证纳米 Ag 膜的纯度,先将反应室抽至本底真空 8×10^{-4} Pa,然后充入高纯 Ar 气(99.99%)作为溅射气体。

磁控溅射纳米 PAN 基 Ag 膜的正交试验法采用三水平正交表进行实验。考虑了下列 3 种因素对磁控溅射纳米 PAN 基 Ag 膜的抑菌性的影响:(1)溅射功率;(2)溅射压强;(3)溅射时间。所以这 3 种因素的水平见表 1。

表 1 实验因素水平表

水平	因素		
	溅射功率/W	溅射压强/Pa	溅射时间/s
1	40	2	90
2	60	2.5	180
3	80	3	270

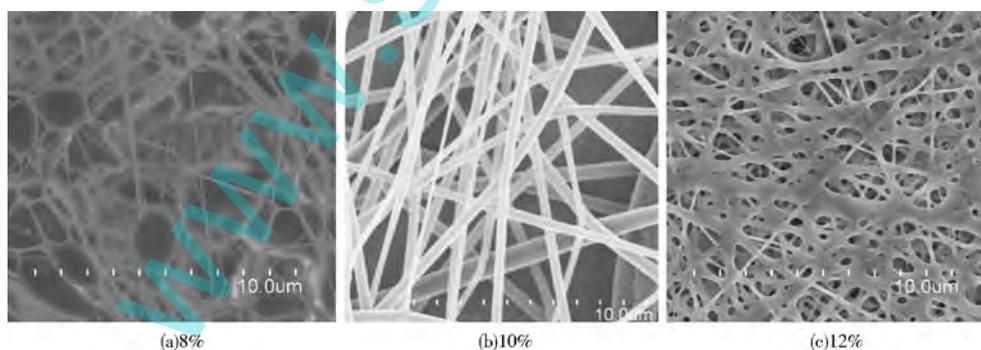


图 1 不同质量分数的 PAN 纳米纤维 SEM 图

2.2 抑菌性结果统计

选择 $L_9(3^3)^{[6]}$ 正交表进行实验,所得的纳米 PAN 基 Ag 膜分别取 3 个样品进行抑菌实验,得出其中的抑菌环大小,采用其平均值作为在该条件下织物所得抑菌环的大小。实验所得 9 次正交试验结果数据见表 2。

由表 2 中极差分析可知,磁控溅射纳米 PAN 基 Ag 膜的各个因素对其抑菌效果的影响主次顺序为:溅射功率(W) > 溅射时间(s) > 溅射压强(Pa)。由极差分析可以看出,溅射功

1.4 抑菌性测试

测试方法采用 AATCC90 试验法^[7]。将 1.8 g 牛肉浸膏,6.0 g 蛋白胨,9.6 g 琼脂条配好加热溶解,制成培养基,用氢氧化钠调节 pH 值在 7.0~7.2 之间。然后将制作完成的培养基连同培养皿、涂布棒等器具放入高压蒸汽锅中高温灭菌。将培养基趁热注入培养皿中。再将稀释过的大肠杆菌菌液用提枪按量取出,滴入培养皿中,再用涂布棒均匀的涂抹在培养皿中的培养基上,将磁控溅射纳米 PAN 基 Ag 膜剪成直径为 4mm 的圆片放在培养皿中,放入恒温培养箱中培养 24h,观察其菌落的生长情况,测量器抑菌环的直径。

1.5 AFM 测试

Ag 薄膜的表面形态 AMF 分析在 GMPS4000 型原子力显微镜上进行(广州本原科技有限公司),扫描模式为接触式。

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝 PAN 纳米纤维膜工艺

以不同浓度的 PAN 进行静电纺丝,以便找到静电纺丝 PAN 的最佳纺丝液浓度,可以制备出无串珠、形态均匀的 PNA 纳米纤维。得到均匀的、重现性好的纳米纤维的最佳纺丝参数是:纺丝液流量 0.3mL/h,所施加的电压 17kV,接收距离 10cm。图 1 为 PAN 纳米纤维的扫描型电子显微镜(SEM)图像。由图 1(a)可知当 PAN 溶液质量浓度较低时(8%),生成的纤维中含有大量串珠,纤维形态较差,条干不匀;随着共混溶液质量浓度的增大(10%),纤维形态均匀、连续、光滑(见图 1(b));当共混溶液质量浓度增大到一定程度(12%)时,由图 1(c)可知纤维开始出现黏连,且纤维直径增加。由此得出 PAN 溶液质量浓度为 10% 时可以得到无串珠的、纤维形态均匀、连续、光滑的纳米纤维。因此采用 PAN 溶液质量分数为 10% 制备出的纳米纤维膜作为磁控溅射的基材。

率的影响最大,并随着溅射功率的增加,抑菌性的效果越好,这是由于溅射功率的增加会让溅射速率增加,在单位时间内会溅射出更多的 Ag 离子,沉积的膜越厚;随着溅射时间的增加,抑菌性能也会逐渐增加,这是由于时间越长,溅射出的 Ag 离子越多,膜越厚;而溅射压强过高和过低都会影响抑菌性的效果,是由于溅射压强过高,反应室内气体密度增加,轰击银靶材的高能带电粒子与反应气体分子之间或者高能粒子与高能粒子之间碰撞的机会增大,使其平均自由程缩短,溅射出的

银原子的动能减小, 不易沉积在基材表面, 从而在单位时间内沉积的薄膜厚度减小。而溅射气体压力过低时, 虽然溅射粒子的平均自由程大, 与气体离子的碰撞的几率小, 使沉积速率增大。但是, 溅射气体压力低时入射离子浓度低, 溅射出的离子数目也少, 又使沉积速率减小。

表 2 $L_9(3^3)$ 实验方案及其结果极差分析表

实验号	因素			
	溅射功率/W	溅射压强/Pa	溅射时间/s	抑菌环宽度/cm
1	40	2	90	0.93
2	40	2.5	180	1.03
3	40	3	270	1.09
4	60	2	180	1.26
5	60	2.5	270	1.36
6	60	3	90	1.15
7	80	2	270	1.47
8	80	2.5	90	1.29
9	80	3	180	1.33
\bar{K}_1	1.007	1.220	1.123	—
\bar{K}_2	1.257	1.227	1.207	—
\bar{K}_3	1.363	1.190	1.307	—
R	0.346	0.037	0.184	—

2.3 纳米 PAN 基沉积 Ag 膜的 AFM 分析

在 9 组样品中, 选取溅射压强为 2 Pa, 溅射功率和溅射时间成等差增加的 3 组样品(即 1 号、4 号、7 号)进行 AFM 分析。各组样品 AFM 图像分别见图 2、图 3、图 4。

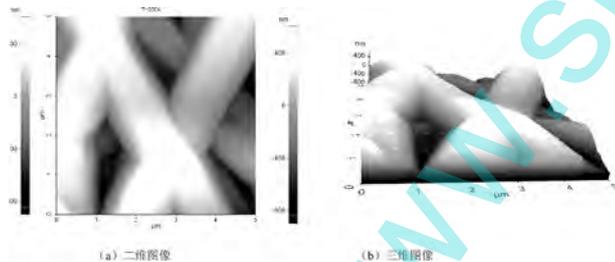


图 2 1 号实验组的 AFM 图像

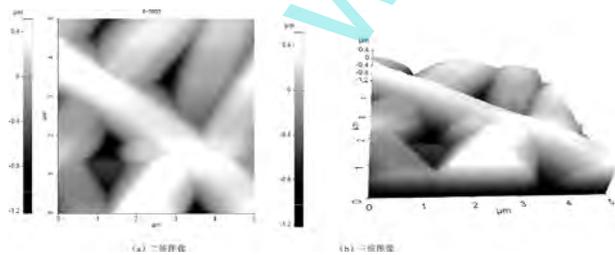


图 3 4 号实验组的 AFM 图像

由图 2(a)可知, 当溅射功率和溅射时间都比较小时, 基材表面只有一些细密的颗粒, 颗粒直径也比较小。由图 2(b)可看出基材表面比较平滑, 颗粒覆盖不连续。由图 3(a)可知, 随

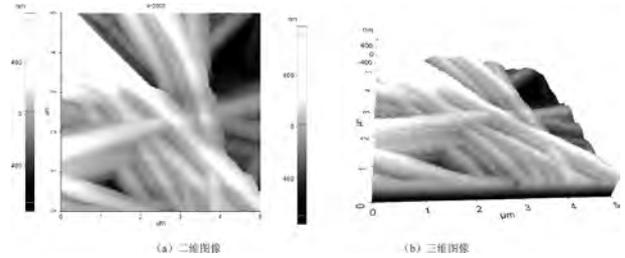


图 4 7 号实验组的 AFM 图像

着溅射功率和溅射时间的增加, Ag 膜在基材表面已经基本覆盖了表层, 由图 3(b)可见颗粒直径开始增大, 表面的凹凸比较明显。由图 4(a)可知, Ag 膜在基材表面已经完全覆盖了, 由图 4(b)可见膜的凹凸更见明显, 颗粒直径也在增加, 纳米 Ag 颗粒形状也由长椭圆逐渐转变成圆形了。由图 2、图 3 和图 4 这 3 组图可知, 随着溅射功率和溅射时间的增加, Ag 靶材中溅射出的原子数目增多, 沉积到纤维表面的离子和原子的密度也随之增大, 并且也逐渐堆积, 形成层状结构。

3 结论

通过分析上述试验得出以下结论:

- (1) 由扫描电镜观察出 10% 的 PAN 纳米为最优, 做为磁控溅射的基材。
- (2) 由抑菌性实验得出, 溅射功率对抑菌性的影响最大。虽然增加溅射功率和溅射压强可以提高抑菌性, 但当增加到一定值后, 它的抑菌性增加会趋于平缓。
- (3) 由 AFM 分析可知, 抑菌性的效果会随着 Ag 膜在基材表面颗粒和膜厚的增大, 效果越好。

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.
- [3] Dowling D P, Donnellyk. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates[J]. Thin Solid Films, 2001, (389-399): 602-606.
- [4] Jiang S Q, Newton E, Yuen C W M, et al. Chemical silver plating and its application to textile[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 919-926.
- [5] Tamer, Uyar, Cristian C. Rusa, et al. Reorganization and improvement of bulk polymers by processing with their cyclodextrin inclusion compounds[J]. Polymer 2005, 46(13): 4762-75.
- [6] Quan Feng, Bin Tang, Qufu Wei, et al. Preparation of a Cu(II)-PVA/PA6 composite nanofibrous membrane for enzyme immobilization[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2012, (13): 12734-12746.
- [7] 商成杰. 纺织品抗菌及防螨整理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009, (1): 26-27.

收稿日期: 2013-07-03