

磁控溅射镀膜织物的抗菌性能研究进展

谭学强 刘建勇*

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘 要 磁控溅射作为一种低温高速溅射技术,是新型的织物表面改性方法。通过对磁控溅射基本原理和纳米银(Ag)、纳米二氧化钛(TiO_2)、纳米氧化镁(MgO)和纳米氧化锌(ZnO)抗菌机理研究成果的介绍,对应用磁控溅射技术制备抗菌织物的方法、性能评价以及安全性问题进行了分析,探讨了镀膜厚度、预处理以及光照时间等因素对抗菌性能的影响。最后对磁控溅射技术用于制备抗菌织物存在的问题和发展趋势进行了总结。

关键词 磁控溅射,抗菌,镀膜,织物

Research progress on antibacterial property of fabrics coated by magnetron sputtering

Tan Xueqiang Liu Jianyong

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract As a sputtering technology with low-temperature and high-speed, magnetron sputtering is a new method of textile surface modification. According to the introduction to the fundamental of magnetron sputtering and the research achievement of antimicrobial mechanism of nano-silver(Ag), nano-titanium dioxide(TiO_2), nano-magnesia(MgO) and nano-zinc oxide(ZnO), the methods, performance evaluation and safety issues of magnetron sputtering technology to produce antibacterial textiles were analyzed. The effects of coating thickness, pretreatment and light time on the antibacterial properties were discussed. Finally, the problems and development trend of antibacterial fabric prepared by magnetron sputtering were summarized.

Key words magnetron sputtering, antibacterial, coating, fabric

禽流感等病毒严重影响人类的身体健康,地震、海啸等大规模破坏性事件带来了大量病菌、病毒,人们在抗菌方面以及如何预防和减少各种病菌的传播给予了高度的重视^[1]。由于细菌具有耐药性,感染性疾病也因而成为全世界最大的健康挑战问题之一,抗菌材料的研究成了科研人员关注的热点。

纳米抗菌材料不仅可以抑制细菌的生长和繁殖,而且相较于传统的抗菌剂,它兼备了更高的反应活性和比表面积,在很大程度上提升了抗菌的效能^[2]。磁控溅射技术具有沉积的薄膜与衬底结合牢固、基材温升低和沉积速率快等优点,尤其适合织物后整理。运用磁控溅射方法,不仅可以要求给织物镀上厚度不同的纳米级金属膜,制得的镀层织物具有均匀性、耐磨性、结合力以及耐洗涤性较好等

特点,而且磁控溅射技术还可以赋予织物抗菌性能等特殊功能,同时加工过程还符合绿色、环保的理念,不会对环境产生较大的影响^[3]。

1 纳米抗菌织物抗菌机理的研究进展

纳米粒子越来越多的应用在抗菌领域,尤其是在纺织领域,它尺寸小、吸附能力强、表面活性位点多,且表面积大、催化效率高等特征,比传统抗菌材料具有更明显的抗菌效能。当无机抗菌剂和纳米粒子抗菌材料巧妙地结合在一起时,抗菌效果将明显增强。无机抗菌剂是利用钛(Ti)、锌(Zn)、镁(Mg)和银(Ag)等离子或其金属原子抑制或杀死细菌的特点制得的。现阶段研究最多的是光催化型和金属离子型分别以二氧化钛(TiO_2)和银离子(Ag^+)为

基金项目:天津工业大学功能智能纺织品成果转化平台项目(52042902)

作者简介:谭学强(1992-),男,硕士,主要研究方向为纺织品功能整理方面的研究。

联系人:刘建勇(1964-),男,硕士,教授,主要研究方向为生态纺织品和数字化染整加工技术研究。

代表。

1.1 纳米 Ag 抗菌机理

纳米 Ag 抗菌机理有多种说法:①认为纳米 Ag 与细胞外膜相互作用,破坏了细胞膜结构和功能,从而引起膜内外电势变化,影响了细胞膜的渗透性,最终导致细胞的离子转运体系发生紊乱^[4],起到杀菌作用;②有一部分纳米 Ag 通过细胞膜进入胞内,引起三磷酸腺苷(ATP)水解以及钾和磷酸盐等流失^[5],最终造成细菌死亡;③纳米 Ag 尺寸极小,粒径仅 10~100nm,它的小尺寸效应和特殊的表面效应使它很容易进入细菌体内,和其中的酶蛋白质巯基(-SH)结合,引起某些必需基团为-SH 的酶失活,中断代谢途径,杀死细菌^[5]。这种作用机制与 Ag⁺ 类似,不同之处在纳米 Ag 是在纳摩(*n* mol)水平,Ag⁺ 是在微摩(*μ* mol)水平,两者活度不同^[6]。

1.2 纳米 TiO₂ 抗菌机理

纳米 TiO₂ 的长效杀菌机制在无机抗菌剂中发挥重要的作用,它是利用光催化反应的产物导致细菌内有机物分解从而达到杀菌的目的^[7-8]。TiO₂ 是一种宽禁带半导体,未被激发的电子大部分存在于价带(VB)中,导带(CB)由于能级较高而缺乏电子,禁带是两者间的过渡区。它的作用可以从两方面体现:一是由于 TiO₂ 是宽禁带半导体,在阳光特别是紫外线条件下,电子会吸收能量,离开价带,跃迁至导带,从而导致价带上形成光生空穴(h⁺),而导带上形成光生电子(e⁻),两者可与细胞膜或细胞内组分反应,破坏细菌的结构,杀死细菌;二是两者都具有很强的氧化能力,可以与接触到的氧气发生反应,生成活性氧类(e⁻ + H₂ + O₂ → H₂O₂, h⁺ + H₂O → OH⁻ + H⁺)。活性氧类的氧化能力极强,可直接氧化细胞内的有机物,导致细菌死亡^[9]。同时过氧化氢(H₂O₂)和氢氧根(OH⁻)也有一定的杀菌能力,可以分解细菌^[10]。

1.3 纳米氧化镁(MgO)抗菌机理

纳米 MgO 具有活性高、性质稳定等特点。溶解在溶液中的氧气在 MgO 表面氧空位的催化作用下发生还原反应,生成过氧根离子(O₂²⁻),O₂²⁻ 有强氧化性,直接与细胞内组分反应,迅速杀菌。此外,纳米级 MgO 比表面积大,很容易与水反应,故可在其周围生成较多的氢氧化镁[Mg(OH)₂],并存在大量 OH⁻,故呈碱性。在碱性条件下,O₂²⁻ 的稳定性较高,所以 O₂²⁻ 能够在 MgO 表面以较高的浓度存在,在无须光照的条件下,迅速杀死细菌,从而具有杀菌作用^[11-12]。

1.4 纳米氧化锌(ZnO)抗菌机理

ZnO 作为活性氧化物类抗菌材料,相较于 TiO₂ 有更强的光催化活性,其作用机制可概括为 3 个方面:① Zn²⁺ 的释放:在含水介质中 ZnO 缓慢释放 Zn²⁺,Zn²⁺ 可通过与蛋白质上某些基团的反应而引起细胞膜结构和通透性改变,进入菌体内,和-SH 结合,使电子传递系统的酶失去作用,引起细菌死亡,之后 Zn²⁺ 还可以从死亡的细胞中游离出来,重新进入新的细胞开始这个过程^[13-14];② 粒子与菌体表面的相互作用:Brayner 等^[15]研究发现,纳米 ZnO 与大肠杆菌表面相互作用,破坏细菌细胞壁,使纳米粒子细胞内化,菌体形态改变,内容物泄漏;Xie 等^[16]用纳米 ZnO 和空肠弯曲杆菌做实验,发现两者相互作用,引起菌体形态变化,内容物释放,同时还可诱导氧化应激基因在生物体内的表达明显增加;③ 活性氧(ROS)的产生:在细胞内,纳米金属氧化物粒子可产生 ROS,如氢过氧化物、羟基自由基、过氧化氢和氧负离子等,研究结果表明,纳米粒子产生的 ROS 是粒子诱导效应常见的表现形式^[17-18],这些 ROS 可引发一系列生化反应,破坏细菌的细胞膜,引发菌体内纳米粒子聚集和溶菌效应,杀灭细菌^[19]。

2 应用磁控溅射技术的抗菌织物研究进展

2.1 表面镀膜抗菌织物的制备方法

化学沉积^[20-21]、化学气相沉积^[22]和溶胶-凝胶^[23]等是抗菌织物表面成膜最常用的方法。和以上这些方法相比,磁控溅射技术具有操作控制方便、环境友好、装置性能稳定、附着力好和低温高速等优点,是织物表面改性的新技术^[24],在合成纤维与天然纤维纺织品后整理中受到越来越多科研人员的关注^[25-26]。通过选用不同的靶材与环境气体,可在纺织品表面形成 Ag、TiO₂、氧化铜(CuO)等金属或其氧化物薄膜,还可形成聚偏氟乙稀(PVDF)等高分子薄膜,而且可进一步改善织物的抗菌性能。

2.2 磁控溅射法制备抗菌织物

在纺织领域中,抗菌材料不仅应具有广谱抗菌性、低抗药性和无毒性,同时还应具备良好的服用性能和耐水洗牢度,更重要的是还要符合绿色环保的特点。利用磁控溅射法制备的抗菌织物均能满足以上所有要求。Cu、Ag、Zn 及其化合物、金属氧化物都是常用的抗菌材料。

2.2.1 镀银膜抗菌织物

王鸿博等^[27]将沉积纳米银于丙纶(PP)非织造

布表面,主要探究镀膜厚度,以及氩等离子体预处理,对基材抗菌性能和表面形貌的影响。研究结果表明,基材预处理能显著提高样品的抗菌性能。预处理后,溅射 1nm 厚的银薄膜时,对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 100%,对大肠杆菌的抑菌率也高达 99.96%。

解文彬等^[28]以纳米聚丙烯腈(PAN)纤维为基材,在其表面沉积 Ag 膜,制备了一种新型的纳米纤维复合材料。得出溅射压强和功率对抗菌性能的影响最显著。虽然增加溅射压强和溅射功率可以提高其抑菌性,但增加到一定值后,抑菌性将趋于稳定。抑菌性会随着 Ag 膜在基材表面膜厚和颗粒的增大,效果越来越好。

2.2.2 镀金属氧化物薄膜抗菌织物

毕松梅等^[1]在涤纶表面沉积纳米 TiO₂ 薄膜,制备出一种具有长效性的抗菌织物。通过表面形貌、服用性和抗菌性测试,发现存在 1 层粒径 30~50nm 的 TiO₂ 颗粒均匀分布在织物表面,不仅使织物具备了优良的抗菌性能,而且对织物疏水性、透气性等服用性能影响很小。

Subramanian 等^[29]在织物上沉积 CuO 薄膜,可以很好的抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长和繁殖。

2.2.3 复合金属镀膜抗菌织物

师艳丽等^[30]先用蒸汽相分离的方式制备 PVDF 均质多孔膜,然后在其表面沉积纳米 Cu 膜,制得 PVDF/Cu 合金膜。研究结果表明,合金膜的抑菌率随溅射时间和功率增加而增加,在溅射为 45min、80W 条件下,抑菌率达 100%。

Rtimi 等^[31-34]制备了含 TiO₂、TiN、TiON、TiO₂/Cu 和 ZrNO/Ag 薄膜的复合抗菌织物^[35],研究结果表明,复合金属镀膜的织物具有良好的抗菌性能,且比单一的金属膜效果更好。

李强林等^[36]以涤纶平纹织物为基材,在其表面沉积铜钛薄膜,并对其耐水洗牢度和抗菌性能进行研究。发现镀膜时间与摩擦次数成正比例关系,摩擦次数最大可达到 3 万次以上,镀膜牢度很高,不仅具备了良好的抗菌性能,还实现了优异的电磁屏蔽效能。

2.3 其他方法制备抗菌织物

赵静等^[37]采用溶胶-凝胶法,制备纳米 ZnO 整理剂,通过抗菌性和抗紫外性的测试,发现织物的抑菌率提高至 99.97%,兼具良好的抗菌性和抗紫外性。贾艳梅等^[38]研制了纳米 ZnO 溶胶,整理柞蚕

丝织物,通过抗菌性和抗紫外性的检测,发现该纳米溶胶抑菌率可达 90%以上,同时还具有较高的抗紫外性和水洗牢度。李酩等^[39]采用微波预组装和水热再结晶相结合法,以 ZnO 为抗菌材料,制得性能良好的抗菌/防紫外纺织品。研究结果表明,紫外灯照射后,织物抑菌圈宽度可达 14.3mm,且水洗不影响抗菌活性。王伟华等^[40]采用溶胶-凝胶法合成了具有不同形貌和比表面积的纳米 MgO 薄膜,抗菌性优异。

3 磁控溅射法制备抗菌织物的影响因素

3.1 等离子体预处理及织物厚度对抗菌性能的影响

有研究表明^[27],经氩等离子体预处理对聚丙烯(PP)非织造布基纳米 Ag 薄膜的抗菌效能有着明显的影响,而且镀膜的厚度和不同菌种对抗菌效能也有着不同程度的影响。其中,未镀膜的织物,无论是否经等离子体预处理,都不具备抗菌能力;然而,沉积纳米银薄膜后,无论是否经过预处理,织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率都在 52%以上,表现出良好的抗菌能力。且氩等离子体预处理能够显著增加抗菌性,当膜厚度为 1nm 时,对大肠杆菌的抑菌近 100%,对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 100%。此外,在镀膜厚度一致的情况下,样品对大肠杆菌的抑制能力稍弱于金黄色葡萄球菌。

3.2 光照时间对抗菌性能的影响

对镀 TiO₂ 薄膜的织物而言,其抗菌机理决定了光照对抗菌性能有重要的影响,特别是光照时间的长短对织物的抑菌率有很大的影响。研究结果表明^[41],随着光照时间的延长,织物的抑菌率呈上升的趋势,当光照时间达到 18h 后,抑菌率为 96.36%,抑菌效果非常好。这是因为镀在织物上的纳米 TiO₂ 薄膜随着光照时间的延长,反应生成更多的活性氧自由基,可以更有效的破坏细菌体结构,达到杀菌的目的。但当光照时间达到 20h 条件下,抑菌率基本保持不变和 18h 几乎一样,故 18h 为最佳光照时间。此时,抗菌效果也最佳。

3.3 磁控溅射镀膜织物抗菌性能影响因素的综合评价

现阶段人们广泛关注的抗菌材料,是光催化型和金属离子型,分别以 TiO₂ 和 Ag⁺ 为代表。两者的抗菌机理不同,抑菌性的影响因素也不同。对镀纳米 Ag 薄膜的织物,镀膜的厚度、等离子体预处理是最主要的影响因素。而镀 TiO₂ 和金属氧化物薄膜的织物,由于其抗菌机理是光催化作用,所以光照

时间的长短决定抑菌率的高低。对具体产品而言,选择哪种镀膜取决于产品使用的环境和用途。

4 磁控溅射法制备抗菌织物性能的评价

镀膜抗菌织物的性能评价主要包括:常规服用性能、抗菌性能以及安全性评价 3 个方面。其中评价镀膜织物抗菌性能,主要是定量法和定性法。定量方法主要有转印法、转移法、振荡法、吸收法和奎因法等。定性方法主要有平行划线法、晕圈法(琼脂平皿扩散法和琼脂平板法)等。

4.1 磁控溅射镀膜织物抗菌性能的适用测试方法

织物抗菌性能的测试主要有 3 种:奎因法、吸收法和振荡法。其中,奎因法具有操作简单,测试精确度受样品颜色及主观因素影响大等特点,适用于溶出型和非溶出型抗菌织物;吸收法对金黄色葡萄球菌测试效果好,而对其他菌种一般,具有操作误差大,对试样吸水性要求高等特点,适用于溶出型抗菌织物和吸水性较好且洗涤次数较少的非溶出型抗菌织物;而振荡法对试样吸水性要求不高,且试料应用范围较广,只适用于非溶出型抗菌织物。

4.2 表面镀膜抗菌纺织品的安全性

抗菌织物可直接与人体接触,所以评价它的安全性,应借鉴医学标准的卫生毒理检验数据^[42]。 Ag^+ 可导致细菌细胞膜被破坏,细胞凋亡,如果用于服用纺织品,游离出的 Ag^+ 是否会损害皮肤? 或者进入人体内部进而危害健康? 人们不免会对此产生质疑。表面镀膜抗菌织物是否会对人体、环境等造成危害,与我们的健康,安全紧密相关,因此表面镀膜抗菌织物的安全性评价非常重要^[43]。

车新宝等^[44]通过豚鼠皮肤过敏试验和家兔皮肤刺激试验,对纳米 Ag 纤维的安全评价问题进行了研究,发现未有刺激反应和过敏现象。但是关于镀膜抗菌纺织品的安全性方面研究还较少。因此,在加强安全性研究的同时,尽快制定相应的产品标准也势在必行。

5 结语

运用磁控溅射技术所制备的复合织物镀膜结构稳定,致密均匀,不仅保持了织物原有的服用性和柔软性,还赋予纺织品良好的抗菌性以及更多的附加值。但表面镀膜抗菌纺织品的研究仅仅局限于纳米 Ag 、纳米 TiO_2 等少数抗菌材料(靶材),为拓展抗菌织物的实际应用领域,提高其织物的抗菌性能,未来运用磁控溅射技术的抗菌织物的研究要关注以下几

点:(1)实现抗菌织物的低抗药性、广谱抗菌性,大部分织物使用的抗菌材料,通常会在不同程度上,对某些病菌产生抗药性,因此应加强抗菌材料种类(靶材)的扩展开发,磁控溅射抗菌整理应做到抗菌具有广谱性,并且无毒性,使抗药性程度降到最低;(2)实现抗菌织物的多功能性,通过采用创新型工艺,实现抗菌织物的抗静电、抗腐蚀和抗紫外等功能,可以通过仿生学构造来实现其自清洁功能等;(3)实现抗菌织物的高价值、低成本,加强对污染小、可循环利用的新型纳米抗菌材料的研究,向低成本工艺的发展迈进;(4)表面镀膜抗菌纺织品虽然具有抗菌功能,但由于纳米粒子尺寸极小,游离出来的粒子很有可能进入人体内,从而对人体健康产生影响,因此表面镀膜的抗菌织物对人体的安全性研究有待进一步加强。

参考文献

- [1] 毕松梅,鲍进跃,赵华俊.磁控溅射法制备纳米 TiO_2 抗菌纺织品及其性能研究[J].纺织科学研究,2008,10(2):24-28.
- [2] 邹训重,刘亚杰,张莉杰,等.纳米抗菌剂的研究进展[J].广东微量元素科学,2013,20(5):63-66.
- [3] Thornton J A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1978, 15(2): 171-177.
- [4] Lok C N, Ho C M, Chen R, et al. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles[J]. Journal of Proteome Research, 2006, 5(4): 916-924.
- [5] 孙倩,李明春,马守栋.纳米银抗菌活性及生物安全性研究进展[J].药学研究,2013(2):103-105.
- [6] Dibro P, Dzioba T, Gosink K K, et al. Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag^+ in *Vibrio cholerae* [J]. Antimicrob Agents Chemother, 2002, 46(8): 2668-2670.
- [7] 邱松山,姜翠翠,海金萍. SiO_2 、 TiO_2 纳米抗菌材料的制备与抗菌性能研究[C]. 广州:广东省食品学会,2010.
- [8] 李建平,徐维平,李鹏飞,等.银/二氧化钛纳米抗菌材料的光还原制备优化与抗菌性能研究[J].中国新药杂志,2009,19(10):885-904.
- [9] 鞠剑峰.纳米 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料的抗菌性能[J].精细化工,2006,23(11):1048-1055.
- [10] 马超,吴瑛.抗菌剂抗菌机理简述[J].中国酿造,2016,35(1):5-9.
- [11] 李敏,李巧玲.氧化镁的制备及其杀菌性能研究[J].能源化工,2015,36(1):72-75.
- [12] Bolla J M, Alibert-Franco S, Hanzlik J, et al. Strategies for bypassing the membrane barrier in multidrug resistant Gram-negative bacteria [J]. FEBS Letters, 2011, 585(11): 1682-1690.

- [13] 胡占江,赵忠,王雪梅.纳米氧化锌抗菌性能及机制[J].中国组织工程研究,2012,16(3):527-530.
- [14] 况慧娟,杨林,许恒毅,等.纳米氧化锌抗菌性能及机制的研究进展[J].中国药理学与毒理学杂志,2015,29(1):153-157.
- [15] Brayner R, Ferrari-Iliou R, Brivois N, et al. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium[J]. Nano Lett, 2006, 6(4):866-870.
- [16] Xie Y, He Y, Irwin P L, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*[J]. Appl Environ Microbiol, 2011, 77(7):2325-2331.
- [17] Lakshmi Prasanna V, Vijayaraghavan R. Insight into the mechanism of antibacterial activity of ZnO: surface defects mediated reactive oxygen species even in the dark[J]. Langmuir, 2015, 31(33):9155-9162.
- [18] Ma H, Williams P L, Diamond S A. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles[J]. Environ Pollut, 2013, 172(1):76-85.
- [19] Mei X J, Wang Z W, Zheng X, et al. Soluble microbial products in membrane bioreactors in the presence of ZnO nanoparticles[J]. J Membr Sci, 2014, 451(1):169-176.
- [20] Lu Y. Electroless copper plating on 3-mercaptopropyltriethoxysilane modified PET fabric challenged by ultrasonic washing[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(20):8430-8434.
- [21] 徐文龙,熊杰,徐勤,等.化学镀银涤纶织物的制备及其性能[J].纺织学报,2011,32(9):42-46.
- [22] Lomovs V, Wicks S, Gorbatikh L, et al. Compressibility of nanofibre-grafted alumina fabric and yarns: aligned carbon nanotube forests[J]. Composites Science and Technology, 2014, 90(1):57-66.
- [23] Pan C, Shen L, Shang S, et al. Preparation of super-hydrophobic and UV blocking cotton fabric via solgel method and self-assembly[J]. Applied Surface Science, 2012, 259(259):110-117.
- [24] Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33(4):17-32.
- [25] Vaideki K, Jayakumar S, Rajendarn R, et al. Investigation on the effect of RF air plasma and neem leaf extract treatment on the surface modification and antimicrobial activity of cotton fabric[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8):2472-2478.
- [26] Xue H, Wang L, Zhang J, et al. Growth of ZnO nanorod forests and characterization of ZnO coated nylon fibers[J]. Materials Letters, 2010, 64(3):327-330.
- [27] 王鸿博,高秋瑾,王银利,等.等离子体预处理对丙纶基材溅射银薄膜的影响[J].印染,2009,35(15):10-12.
- [28] 解文彬,侯大寅,魏安方,等.纳米 PAN 纤维基磁控溅射 Ag 膜工艺的优化及其抗菌性研究[J].化工新型材料,2014,42(3):163-165.
- [29] Subramanian B, Anupriyak, Thanka Rajan S, et al. Antimicrobial activity of sputtered nanocrystalline CuO impregnated fabrics[J]. Materials Letters, 2014, 128(1):1-4.
- [30] 师艳丽.磁控溅射法 PVDF/Cu 合金膜的制备及其结构与性能研究[D].天津:天津工业大学,2016.
- [31] Rtimi S, Baghrich O, Sanjines R, et al. TiON and TiON-Ag sputtered surfaces leading to bacterial inactivation under indoor actinic light[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 256(1):52-63.
- [32] Rtimi S, Baghrich O, Sanjines R, et al. Photocatalysis /catalysis by innovative TiN and TiN-Ag surfaces inactivate bacteria under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123/124(14):306-315.
- [33] Rtimi S, Baghrich O, Pulgarin C, et al. Growth of TiO₂/Cu films by hipms for accelerated bacterial loss of viability[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232(9):804-813.
- [34] Rtimi S, Sanjines R, Andrzejczuk M, et al. Innovative transparent non-scattering TiO₂ bactericide thin films inducing increased *E. coli* cell wall fluidity[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 254(4):333-343.
- [35] Rtimi S, Pascu M, Sanjines R, et al. ZnO-Ag co-sputtered surfaces leading to *E. coli* inactivation under actinic light: evidence for the oligodynamic effect[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138/139(14):113-121.
- [36] 李强林,黄方千,任建华,等.磁控溅射镀膜钛织物及其电磁屏蔽性能[J].天津纺织技,2015,12(2):7-9.
- [37] 赵静,邓桦,李海霞.纳米氧化锌抗紫外和抗菌棉织物[J].印染,2009,35(8):19-21.
- [38] 贾艳梅.纳米氧化锌溶胶对柞蚕丝织物的抗紫外及抗菌整理[J].丝绸,2015,52(11):1-5.
- [39] 李骅,刘敏,刘金城,等.抗菌/防紫外织物的制备及性能[J].兰州理工大学学报,2015,41(3):26-31.
- [40] 王伟华.纳米氧化镁/聚乳酸复合纳米纤维的制备与抗菌性能研究[D].深圳:深圳大学,2015.
- [41] 张正君.纳米二氧化钛用于织物的抗菌整理[D].天津:天津工业大学,2008.
- [42] 张复全,郭金福. Cleancool~纤维抗菌性能检测及安全性评述[J].针织工业,2010,10(10):58-61.
- [43] Russell A D. Biocide use and antibiotic resistance: the relevance of laboratory findings to clinical and environmental situations[J]. The Lancet Infectious Diseases, 2003, 3(12):794-803.
- [44] 车新宝.纳米银纤维抗菌性能及安全性研究[D].青岛:青岛大学,2015.

收稿日期:2017-08-23

修稿日期:2018-10-04