

# 行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

奈米級加工材料於紡織及生醫材上之應用研究  
Application of nano-material to the textile and biomedical materials

計畫編號：932001 INER 022

受委託機關(構)：國立台灣大學化工系

計畫主持人：戴怡德

報告日期：中華民國九十三年十二月

## 目 錄

第一章 摘要.....	1
1-1 中文摘要.....	1
1-2 英文摘要.....	2
第二章 計畫目的與緣起.....	4
第三章 執行方法與進度說明.....	6
3.1 實驗藥品.....	6
3.2 實驗裝置.....	8
3.3 量測儀器.....	8
3.4 實驗步驟.....	10
3.4.1 後照射處理.....	10
3.4.2 前照射處理(pre-irradiation).....	10
3.5 纖維中銀含量計算.....	11
第四章 結果與建議.....	12
4.1 無機中間體之接枝.....	12
4.1.1 中間體之選擇.....	12
4.1.2 含銀二氧化矽粉體之性質.....	12

4.1.3 抗菌紡織之製備及其性質量測.....	16
4.2 奈米銀粒子之接枝.....	21
4.2.1 直接輻射照射法.....	21
4.2.2 添加自由基去除劑(Isopropyl alcohol)法.....	28
4.3 有機中間體之接枝.....	35
4.4 前照射對纖維銀含量的影響.....	39
4.5 抗菌能力檢驗.....	39
4.6 建議.....	41
第五章 結論.....	41
參考文獻.....	43
附錄 抗菌力檢驗報告.....	45

奈米級加工材料於紡織及生醫材上之應用研究  
Application of nano-material to the textile and biomedical materials

戴怡德<sup>a</sup>，蕭博元<sup>a</sup>，伍德馨<sup>b</sup>，傅應凱<sup>b</sup>

a:國立台灣大學化工系，b:原子能委員會核能研究所

## 第一章 摘要

### 1-1 中文摘要

本計畫為開發高抗菌功能紡織品之一部分，抗菌材料中無機粉體的粒徑需相當細小方能製造輕薄柔軟的紡織品，故本研究採用奈米級銀系抗菌劑為起始反應物，配合目前普遍使用的 Nylon 與 PET 纖維，以合成高抗菌功能的紡織品。

本研究探討無機中間體之接枝，直接輻射接枝與有機中間體之接枝。首先本研究使用奈米級載銀二氧化矽抗菌粉體，經輻射照射後與 Nylon 與 PET 纖維接合。其次，運用輻射還原法將奈米銀粒子還原沈積於纖維表面。最後，探討有機中間體幫助奈米銀粒子與纖維相接合之可能性。本研究以 SEM，TEM 等電子顯微鏡分析銀系抗菌劑與纖維接合情形，利用 ICP(感應耦合電漿發射光譜儀)分析纖維之銀含量，使用 XRD(X-ray 繞射分析儀)分析纖維沈積抗菌劑後的晶相變化。

本研究發現無機中間體接枝法，雖經輻射照射後可在纖維上接枝 15 wt% 之抗菌粉體，但因載銀二氧化矽粉體之含銀量僅有 4 wt% 左右，故纖維之銀含量偏低僅約為 0.5 wt%。而直接輻射接枝法可以在纖維上均勻接枝一層奈米銀粒子，並且纖維之銀含量可高達 1.8 wt%。添加有機中間體 PAA 可以提升 PET 纖維的銀含量但對 Nylon 纖維卻使銀含量降低。最後本研究選擇纖維含銀量較高的直接輻射接

枝法所製備的抗菌紡織針對金黃色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*) 進行抗菌力檢驗，發現含銀之 Nylon 與 PET 抗菌纖維均具有優異的抗菌效果，其中以含銀之 PET 抗菌紡織的表現最佳，可以高達 99.92% 以上的滅菌效果。

## 1-2 英文摘要

The aim of this project is to develop an antibacterial textile by radiation grafting technique. A textile should be soft and comfortable; therefore, antibacterial materials need to be very small in size to graft on the textile. In this point of view, this work used nanosized antibacterial powder and two widely used fabrics, Nylon and PET, as starting materials to prepare antibacterial textiles.

This project was carried out in three parts. Firstly, the nanosized silica powder containing silver(named Ag/SiO<sub>2</sub>) was introduced to Nylon or PET (Polyethylene Terephthalates) fabric by means of  $\gamma$ -irradiation. Secondly, the nanosized silver particles were reduced and deposited on the surface of fabric by means of radiation reduction. Finally, the organic intermediate such as PAA for connection between antibacterial powder and fabric was also investigated. The microscope, TEM, was applied to observe the size of nanosized antibacterial powder. The scanning electron

microscope was applied to study the surface structure of antibacterial textile. The silver amount of antibacterial textile was measured by ICP.

The silver amount of antibacterial textile synthesized from radiation reduction was 1.8 wt%, which was the highest silver content among the methods used in this study. In the other hand, the textile containing Ag/SiO<sub>2</sub> had low amount of silver, 0.5 wt%, despite the 15 wt% of powder deposited on the fabric, because the powder contains merely 4 wt% silver. The Nylon irradiated by  $\gamma$ -ray with addition of PAA decreased the silver content from 2.15 wt% to 0.83 wt%. On the contrary, the silver content of PET increased from 1.08 wt% to 3.04 wt%. Finally, the antibacterial textile prepared by radiation reduction method was subjected to test the antibacterial effect. The results showed that silver-Nylon and -PET antibacterial textile have good antibacterial effects against *Staphylococcus aureus*, especially the silver-PET textile having 99.92% of reduction of bacterial number.

## 第二章 計畫目的與緣起

目前，紡織工業中所開發的抗菌紡織品基本上是應用奈米銀粒子作為抗菌功能的添加物，由於其熱穩定性佳可添加於纖維母液中，再經過抽絲等步驟製成抗菌纖維。但由於奈米粒子的粒徑其小、表面活性大，往往易受製程中高溫影響於人纖原料中形成聚集體，因此要穩定分散奈米粒子需添加許多分散劑；如此一來，成本不僅增加，也增加製程困難。故需開發一新技術以簡化製程，在紡織後段製程中將奈米無機抗菌粉體牢固的附著於紡織纖維上。

1960 年以來，利用輻射照射技術可以有效的將兩種不同的高分子聚合物，以接枝(grafting)，交聯(crosslinking)等反應機制形成共聚合物[Hughes, 1973]。因輻射照射物質表面後，可以激發物質至激發態，產生自由基與過氧化物進而誘發高分子之間的接枝與交聯等反應。輻射接枝技術僅需利用輻射照射高分子纖維後，即可將兩種高分子相結合，且製程簡單有很大的潛力運用於紡織工業上。目前已有利用 Co-60 輻射照射將丙烯酸(acrylic acid)、異丙基丙烯醯胺(N-isopropylacrylamide)與聚甲殼醣(chitosan)接枝在不織布上[林浩慈，2003]，以改善親水性、功能性與抗菌性。唯其反應較為複雜，除先需經 Co-60 照射將丙烯酸、異丙基丙烯醯胺等先在纖維上形成薄膜，再用 UV 照射方可將聚甲殼醣接枝其上。因此本研究擬進一步簡



化輻射照射技術合成抗菌紡織的製程，而纖維布料即採用普遍使用的 Nylon 與 PET 纖維。

依照抗菌劑原理，抗菌材料可分成有機與無機抗菌粉體兩大類。上個世紀，人們開發出種類繁多的有機抗菌劑，可以快速有效的殺滅危害人體的細菌[Maxwell and Critchlow, 1997; Subbalakshmi and Sitaram, 1998]。雖然有機抗菌劑有強大的滅菌效果，其最大的缺點是細菌亦會產生抗藥性。此外，有機抗菌劑的缺點仍有熱穩定性差、化學穩定性不佳等，並不適用於輻射接枝技術上，無機抗菌劑因而備受重視。另外，無機抗菌劑，可分為光觸媒類型之奈米二氧化鈦、奈米氧化鋅等，及傳統銀系抗菌劑。光觸媒類型殺菌劑為被動式殺菌機制，需受陽光或紫外線照射方具有滅菌效果。光觸媒型最大缺點是除了分解細菌外，亦分解纖維。相對的，銀系抗菌劑則是主動的與細菌中的酵素作用，或是破壞細胞壁等機制以達到抗菌作用。綜合上述，本研究選用銀系抗菌劑作為抗菌紡織品的起使反應物。

由於紡織品需輕薄柔軟方具有實用性，所以抗菌材料中無機粉體的粒徑需相當細小。隨著奈米科技的發展，目前已有各種技術將粉體粒徑縮小至奈米級。另外，奈米粒子具有與塊才顯著不同的特性，添加奈米粒子可以提升固有材料的特性並開發不同的性能[莊萬發，

1995]。因此本研究探討利用輻射照射技術將銀系抗菌劑奈米粒子與高分子纖維相接合，以製備輕薄柔軟之抗菌紡織品。

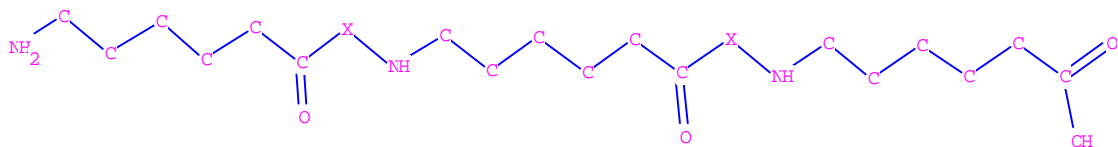
### 第三章 執行方法與進度說明

#### 3.1 實驗藥品

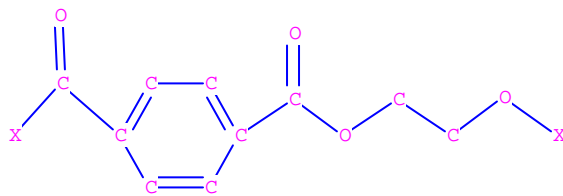
##### (1) 纖維：

本實驗所用的纖維，Nylon-6 與 PET 均是國內昶和纖維興業有限公司公司出的產品(Taiwan, Taoyuan)。

Nylon-6 的結構圖 Poly[imino(1-oxo-1,6-hexanediyl)]; poly(iminocarbonylpentamethylene)



PET(Polyethylene Terephthalates)的結構圖



##### (2) 硝酸銀：

本實驗所用之硝酸銀購自光洋化工股份有限公司。

(3) 無機中間體：

本實驗採用載銀二氧化矽奈米粉體，購自舟山明日公司(中國大陸)，其基本性質如下，平均粒徑為 $<100\text{ nm}$ ，比表面積為 $30.2\text{ m}^2/\text{g}$ (台大粉粒體實驗室)，含銀量為 $3.8\text{ wt}\%$ (台大思亮館 EDS 分析儀)。

另外本實驗採用之多孔隙二氧化矽粉體擔任銀與纖維之中間體，購自舟山明日公司(中國大陸)，其平均粒徑為 $20\pm 5\text{ nm}$ ，比表面積為 $700\pm 30\text{ m}^2/\text{g}$ 。

(4) 有機中間體：

本研究欲利用有機中間體幫助銀粒子與纖維結合，選用合成奈米粒子時常用的的高分子聚合物，如 Poly(acrylic acid)與 Polyvinyl alcohol 等。

Poly(acrylic acid): 簡寫為 PAA，分子量  $M_w=2000$ ，美國 Aldrich 公司。

Polyvinyl alcohol: 簡寫為 PVA，分子量亦為  $M_w=2000$ ，美國 Aldrich 公司。

(5) 自由基去除劑 Isopropyl alcohol: 簡稱為 IPA，日本 TEDIA 公司，ACS 級。

### 3.2 實驗裝置

#### (1) 輻射照射裝置：

原子能委員會核能研究所之輻射照射廠，輻射源為 Co-60，輻射強度 50 萬居里。

(2) 壓吸機：使紡織布料含吸載銀二氧化矽，Labortex Co. LTD. Model PAO, NO 461。

(3) 上皿電子天平：量測樣品質量，美國 Ohaus 公司 TP4KD 型。

(4) 高溫箱型煨燒爐：最高溫度為 1100°C，高溫煨燒含有硝酸銀之多孔隙二氧化矽粉體，得到載銀之多孔隙二氧化矽粉體粉體，Lindberg/Blue 公司所製造，使用 91P 程式溫控器。

(5) 磁石攪拌器：可提供 50-1800 rpm 的轉速，作為清洗紡織纖維之用。

### 3.3 量測儀器

#### (1) 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)

用途：觀察銀粒子在纖維上聚集、分散情況及粉體形態與大小。

廠牌：Hitachi 公司 S-800 scanning electron microscope 型。

地點：台灣大學思亮館電子顯微鏡室。

## (2) 穿透式電子顯微鏡(TEM)

用途：觀察載銀二氧化矽粉體之聚集情形、分散情況及粉體形態與大小。

廠牌：Hitachi 公司 H-7100 transmission electron microscope 型。

地點：台灣大學思亮館電子顯微鏡室。

## (3) X 光繞射儀(XRD)

用途：分析各式纖維之晶相。

廠牌：Mac science 公司 MXP-3TXJ-7266 型。

地點：台灣大學化工系共同儀器實驗室。

## (4) 比表面積測定儀(BET)

用途：利用氣體吸附法，測量各式粉體之比表面積。

廠牌：Micromeritic 公司 ASAP2010 型。

地點：台灣大學化工系粉粒體實驗室。

## (5) 感應耦合電漿發射光譜儀(ICP)

用途：量測纖維中銀含量。

廠牌：Perkin Elmer (ELAN 6000)

地點：台灣大學化工系共同儀器實驗室。

## (6) 能量分散光譜儀(EDX)

用途：量測含鈮氧化鋯粉體之組成與均勻性。

廠牌：Hitachi 公司 Kevex Delta class 80000 型。

地點：台灣大學思亮館電子顯微鏡室。

#### (7) X 光光電子能譜儀(XPS)

用途：量測纖維中銀含量。

廠牌：英國 VG MICROTECH, MT-500

地點：台灣大學化工系共同儀器實驗室。

### 3.4 實驗步驟

#### 3.4.1 後照射處理

本研究進行輻射照射的步驟分為前照射(pre-irradiation)與後照射(mutual irradiation)兩部分。後照射(mutual irradiation)在本研究代表著纖維壓吸處理後吸含有硝酸銀溶液的濕潤狀態下進行輻射照射，其實驗步驟為：

- (1) 首先配製硝酸銀溶液。
- (2) 將 Nylon-6 與 PET 布料剪成 20 cm × 20 cm 之方巾。
- (3) 將 Nylon-6 與 PET 布料含浸於硝酸銀溶液中 8 小時。
- (4) 取出布料以  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  之壓力，12 rpm 轉速通過壓吸機的滾輪以將多餘的硝酸銀溶液排出。
- (5) 將 Nylon-6 與 PET 布料置入 PE 封口袋中，送交核研所進行輻射照射。

### 3.4.2 前照射處理(pre-irradiation)

前照射(mutual irradiation)在本研究代表著纖維先經輻射照射後，再進行硝酸銀溶液的壓吸處理，其實驗步驟為：

- (1) 首先將 Nylon-6 與 PET 布料剪成 20 cm × 20 cm 之方巾。
- (2) 將 Nylon-6 與 PET 布料置入 PE 封口袋中，送交核研所進行輻射照射。
- (3) 將 Nylon-6 與 PET 布料含浸於硝酸銀溶液中，依實驗條件不同調整浸泡時間。

### 3.5 纖維中銀含量計算

本研究以 ICP(感應耦合電漿發射光譜儀) 量測輻射照射後纖維中的含銀量，其步驟為：

- (1) 在輻射處理後的布料上任意取  $W_1$  g 的纖維，置於 500ml 燒杯中。
- (2) 加入 10g 濃硝酸使纖維上的銀溶解形成硝酸銀。
- (3) 加入去離子水至 500ml，並取樣進行 ICP 量測，得  $x$  ppm。
- (4) 假設整個溶液的密度為  $1 \text{ g/cm}^3$ ，則纖維的銀含量為：

$$\text{Ag wt\%} = (x \times 500 \text{ ml} \times 1 \text{ g / ml}) / W_1 \text{ g} \times 100\%$$

## 第四章 結果與建議

### 4.1 無機中間體之接枝

#### 4.1.1 中間體之選擇

目前我們並沒有文獻顯示銀粒子可經由輻射照射與 Nylon 和 PET 的纖維結合在一起，因此本研究擬先尋找適當的中間體將銀與 Nylon 和 PET 的纖維相結合。由於二氧化矽可依不同的目的(如表面改質、高分子接枝等)以輻射照射方式與多種高分子相結合[Hayashi et al., 2000; Teshima et al., 2003; Sulitzky., 2002; Wall et al., 2001]，所以本研究首先探討在高能輻射誘發下能否以二氧化矽作為銀與纖維結合之中間體，經輻射照射後把銀與纖維結合在一起。

#### 4.1.2 含銀二氧化矽粉體之性質

實驗材料我們採用舟山明日公司型號 MFS350 之奈米級抗菌載銀二氧化矽粉體(命名為 Ag/SiO<sub>2</sub>)，其基本性質如表一所示。由其技術指標，可得知其此載銀二氧化矽粉體的粒徑小於 80nm，含銀量為 3.4%。為了驗證此載銀二氧化矽粉體所宣稱的技術指標，我們使用電子顯微鏡，能量分散光譜儀與比表面積測定儀檢驗其粉體性質。圖 1 為舟山明日公司的奈米級抗菌載銀二氧化矽粉體的 SEM，我們可以直接由電子顯微鏡觀察到其粒徑均小於 100nm，而其平均粒徑可由



BET 比表面積量測後再換算成平均粒徑，此粉體之比表面積為 30.2 m<sup>2</sup>/g，其平均粒徑經換算為 86nm。另外，藉由 EDX 元素分析其含銀量，奈米級抗菌載銀二氧化矽的 Ag 含量為 3.8 wt%，綜合以上結果顯示舟山明日公司的載銀二氧化矽粉體確實為奈米級的粉體。

Table 1. 奈米級抗菌載銀二氧化矽粉體之技術指標。

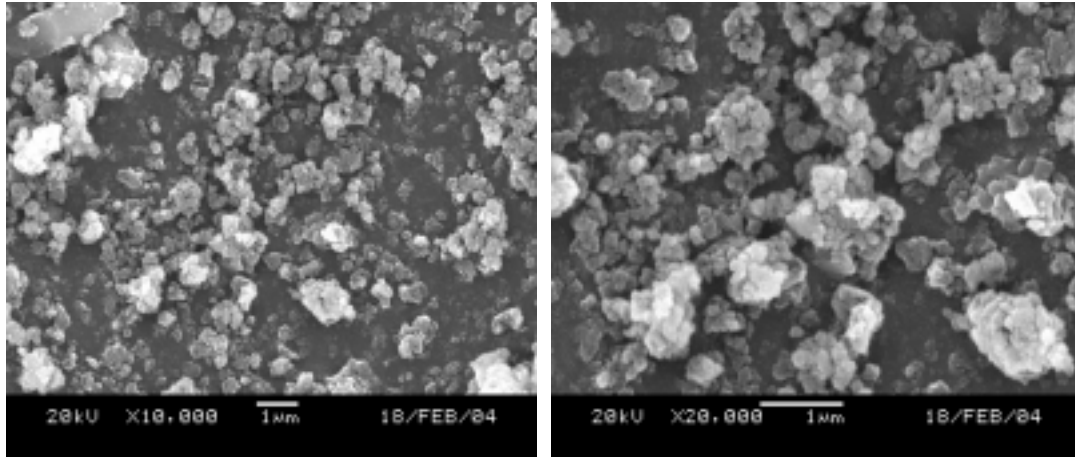
項目	測試方法	技術指標	
產品代號	-----	MFS350	MFS200
晶相	X 光繞射儀	非晶相	非晶相
原始粒徑	穿透式電子顯微鏡	< 100 奈米	< 80 奈米
外觀	目測	白色粉末	白色粉末
耐 溫	-----	< 980°C	< 950°C
元素含量	X 光能量儀	Ag3.4%	Ag2.5%
鬆裝密度	量筒測量法	0.25-0.45g/cm <sup>3</sup>	0.2-0.4g/cm <sup>3</sup>

另一方面，我們認為具有高比表面積的奈米級粉體因含有大量的表面原子且表面能亦高，若經輻射照射，有較大的機會與 Nylon 或 PET 纖維產生接枝作用，因此本研究採用舟山明日公司之多孔隙二氧化矽粉體(型號 DP1)作為自行合成載銀抗菌粉體的先驅體，其粉體性質列於表二。本實驗室自行合成載銀二氧化矽之步驟為將二氧化矽粉體含浸於 0.1M 硝酸銀溶液中 24 小時，以離心方式收集粉體後再經清洗、煅燒後得載銀抗菌粉體(命名為 Ag/SiO<sub>2</sub>P)。自行合成之起始物為多孔隙二氧化矽粉體，其 BET 比表面積經量測高達 852 m<sup>2</sup>/g。當

此多孔隙二氧化矽粉體含浸 0.1M 硝酸銀溶液後以 450°C 熱處理 1 小時(可將硝酸銀熱分解且沈積奈米銀粒子於多孔隙二氧化矽粉體上即為載銀之抗菌粉體)，其比表面積因吸附銀粒子下降為 330 m<sup>2</sup>/g，此值仍遠高於舟山明日公司之奈米級抗菌載銀二氧化矽粉體 (Ag/SiO<sub>2</sub>)，其平均粒徑經換算為 8nm。圖 2 為本實驗室自行合成之含銀抗菌粉體的 SEM 圖，由 SEM 檢驗可證實其為粒徑小於 100nm 之奈米粉體，其外型為球形結構，其含銀量用 EDX 分析為 1.9 wt%。另外，硝酸銀熱分解後在孔洞中沉積奈米銀，唯其粒徑太小且深陷於二氧化矽孔隙中以致於無法直接量測奈米銀之粒徑。

Table 2. 二氧化矽粉體之技術指標

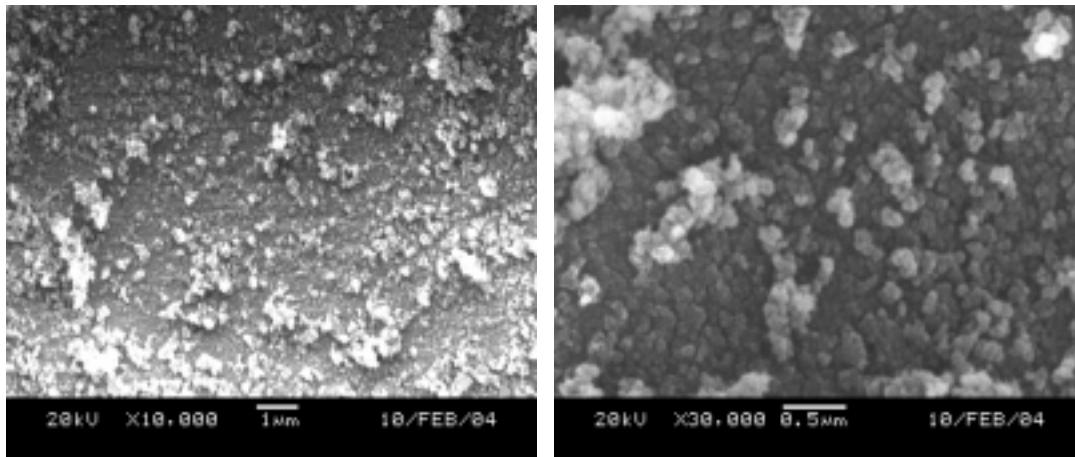
項目		平均粒徑 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	鬆裝密度 (g/cm <sup>3</sup> )	純度 (%)	羥基含量 (%)
多微孔粒子	SP1	20±5	640±30	<0.12	≥99.5	>45
	DP1	20±5	700±30	<0.08	≥98	>15
球狀粒子	SS1	30±5	160±20	<0.11	≥99.5	>19
	DS1	30±5	200±20	<0.07	≥98	>10



(a)

(b)

Figure 1. 舟山明日公司之載銀二氧化矽粉體的 SEM 照片，(a)一萬倍與(b)二萬倍。



(a)

(b)

Figure 2. 本實驗室自行合成之載銀二氧化矽粉體的 SEM 照片，(a)一萬倍與(b)二萬倍。

#### 4.1.3 抗菌紡織之製備及其性質量測

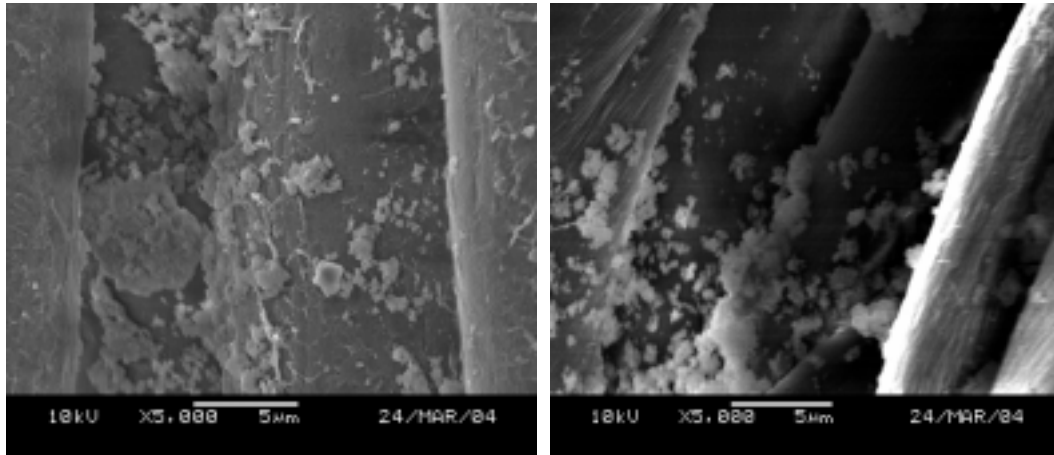
合成抗菌紡織的步驟，先將 Nylon 與 PET 布料浸泡於含有 2.5wt% 抗菌粉體的懸浮液中 8 小時，經過壓吸機將多餘的懸浮液排出，再經 30 kGy 劑量之輻射照射將抗菌粉體與紡織布料相結合，最後將布料清洗乾燥後即得抗菌紡織。圖 3(a)與(b)分別為抗菌粉體經輻射照射後附著於 Nylon 與 PET 纖維上的 SEM 照片，我們觀察到纖維表面附著有許多抗菌粉體。這些粉體有可能僅是乾燥後僅是以凡得瓦力吸附在纖維表面的粉體，或者已與纖維發生鍵結的粉體(如共價鍵、螯合作用等)。

我們認為清洗的動作可將乾燥後以凡得瓦力吸附在纖維表面的抗菌粉體去除，因含銀纖維在燒杯中經由長時間磁石攪拌，纖維表面經由磁石反覆捶打、碰撞，其表面留下的抗菌粉體應是與纖維發生接枝。圖 4 即是清洗後的抗菌紡織，明顯的留在纖維表面的抗菌粉體少了許多。

由於抗菌紡織之 XRD 圖形很難判讀出是否含有銀成分，此原因可能是纖維上銀含量太低所致，因此我們利用 XPS(X-ray photoelectron spectra)判斷纖維上是否含有銀成分。圖 5 與圖 6 分別為含有 Ag/SiO<sub>2</sub> 與 Ag/SiO<sub>2</sub>P 抗菌粉體之 Nylon 與 PET 的 XPS 分析光譜圖。由圖 5 與圖 6，在束縛能(Binding Energy)為 368 eV 附近出現 Ag 3d

的特徵波峰，由此可以推斷我們所合成的抗菌纖維上含有銀成分。

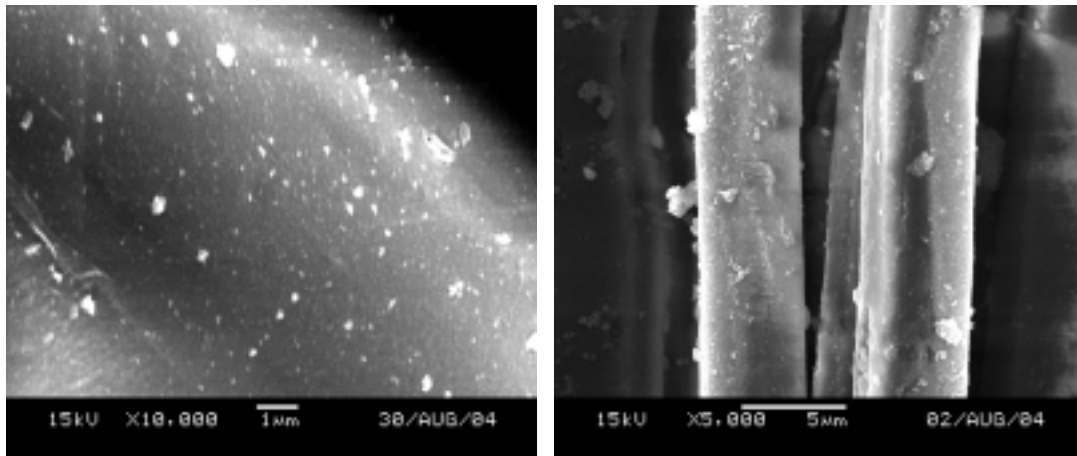
此外為了進一步瞭解輻射照射後的銀含量，我們利用濃硝酸將附著於紡織上的抗菌粉體中的銀溶解(因銀易與硝酸反應形成硝酸銀)，再用 ICP 定量抗菌紡織的銀含量。表 3 為 Co-60 照射 30 kGy 劑量後之 Nylon 與 PET 纖維所含的銀含量。由表 3 可以清楚看出清洗前的銀含量均高達 1 wt% 以上，但清洗後銀含量降低很多，顯示清洗後僅有部分的抗菌粉體留在纖維表面。藉由表 3，我們也發現 PET 纖維的含銀量遠低於 Nylon 纖維。經由計算，清洗後抗菌粉體與本研究所製備的抗菌粉體留在 Nylon 纖維表面分別為 15 與 16 wt%。而留在 PET 纖維表面的粉體的比例較低，抗菌粉體與本研究所製備的抗菌粉體分別為 5 wt% 與 4wt%。雖然輻射照射後抗菌粉體附著於 Nylon 與 PET 纖維上的含量最高可以高達 16 wt%，但由於抗菌粉體的銀含量很低僅是數個 wt%，使得 Nylon 與 PET 布料的銀含量均相當低，最高亦不過 0.57 wt%。



(a)

(b)

Figure 3. 含有舟山明日公司之載銀二氧化矽粉體的(a)Nylon 與(b)PET 抗菌紡織布。



(a)

(b)

Figure 4. 含有本實驗室製備之載銀二氧化矽粉體的(a)Nylon 與(b)PET 抗菌紡織布。

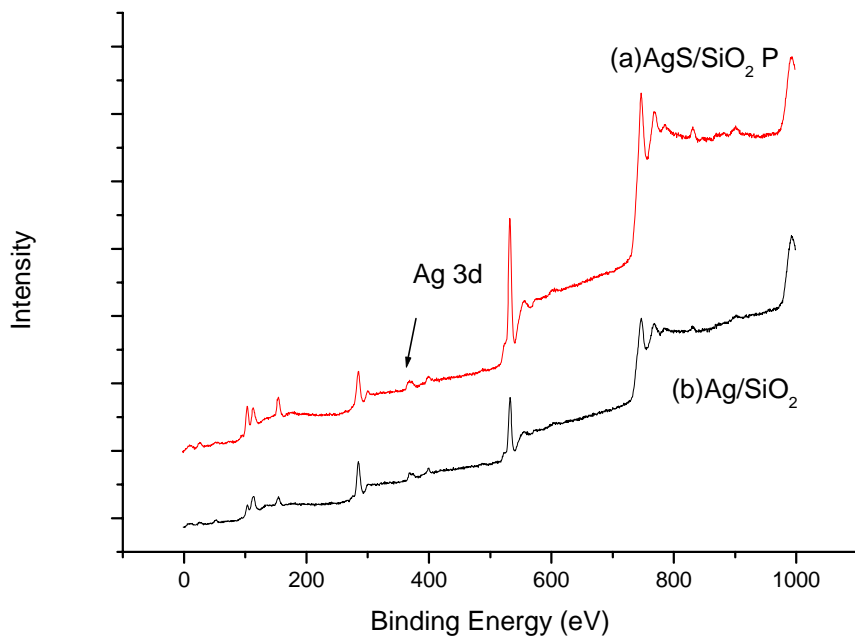


Figure 5. 含有(a)舟山明日公司之載銀二氧化矽粉體與(b)本實驗自行合成之載銀二氧化矽粉體的 Nylon 抗菌紡織的 XPS 光譜圖。

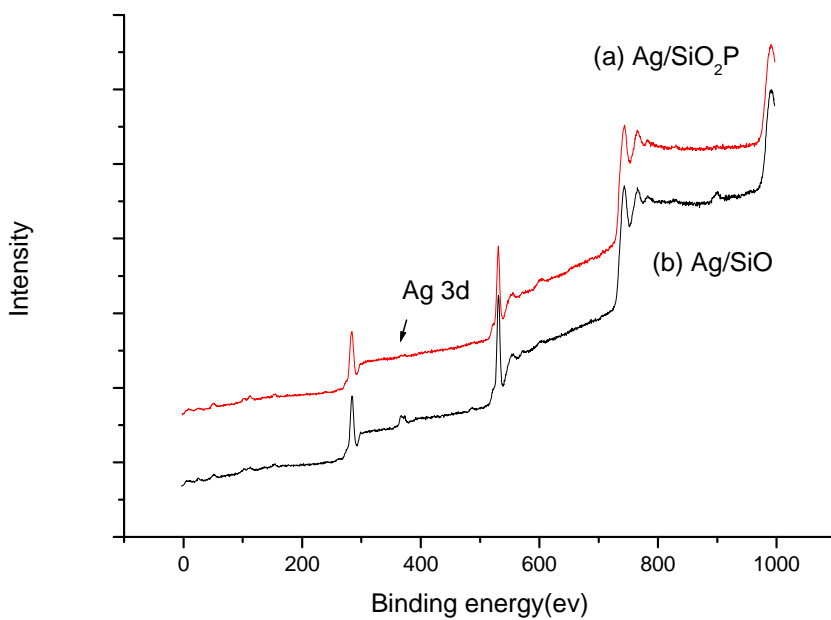


Figure 6. 含有(a)舟山明日公司之載銀二氧化矽粉體與(b)本實驗自行合成之載銀二氧化矽粉體的 PET 抗菌紡織的 XPS 光譜圖。

Table 3. 含有舟山明日公司之載銀二氧化矽粉體與本實驗自行合成之載銀二氧化矽粉體的銀含量。(鈷-60 照射量為 30kGy)。

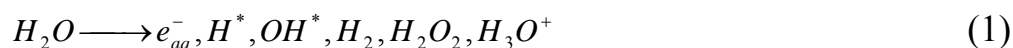
Nylon	before washing	after washing	
	Ag wt%	Ag wt%	SiO <sub>2</sub> wt%
Ag/SiO <sub>2</sub>	1.09 wt%	0.57 wt%	15 wt%
Ag/SiO <sub>2</sub> P	2.21 wt%	0.31 wt%	16 wt%
PET			
Ag/SiO <sub>2</sub>	1.22 wt%	0.19 wt%	5 wt%
Ag/SiO <sub>2</sub> P	0.22 wt%	0.08 wt%	4 wt%



## 4.2 奈米銀粒子之接枝

### 4.2.1 直接輻射照射法

水溶液受 Gamma-ray 照射可引發一連串的反應，可生成許多如下產物



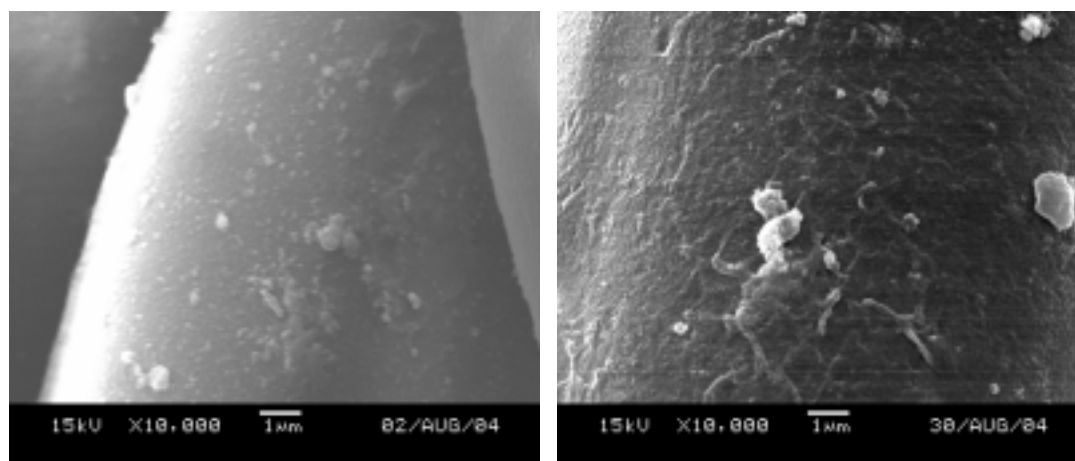
其中  $e_{aq}^-$  為水合電子(hydrated electron)，可作為還原電子(reductive particle)將離子態的銀還原成金屬銀，其反應式如下所示[Yin et al, 1998]：



本研究探討輻射照射直接還原銀粒子於纖維表面，首先將 Nylon 與 PET 纖維含浸於硝酸銀溶液中 8 小時後，經壓吸機排出多餘的硝酸銀溶液，再送交核研所進行輻射照射(照射量為 30kGy)。圖 7 與圖 8 分別為含浸硝酸銀之 Nylon 與 PET 纖維經輻射照射後的 SEM 照片。圖 7(a)為清洗前 Nylon 纖維的 SEM 照片，其表面分散許多微小的粒子，雖然有少部分稍大之聚集體，但基本上粒子分佈情形相當均勻。我們認為經由輻射照射後，沈積於纖維表面上應有輻射還原之銀

粒子與硝酸銀沈積物，其中銀粒子部分應可再分為以凡得瓦力吸附於纖維表面之銀粒子與和纖維發生鍵結或螯合之銀粒子。其中硝酸銀沈積物與以凡得瓦力吸附纖維表面之銀粒子應可被以清洗的方式與纖維分離，清洗後殘留於纖維表面應是與纖維發生鍵結或螯合作用之銀粒子。圖 7(b)為清洗後的 SEM 照片，粒子分佈比圖 7(a)稀疏，顯示大部分的銀粒子被洗去，僅留下和纖維發生鍵結或螯合的銀粒子。

圖 8(a)與(b)為硝酸銀含浸的 PET 纖維經輻射照射後的 SEM 照片。藉著 SEM 鏡頭的觀察，清洗前的 PET 纖維表面銀的沈積分佈與 Nylon 不同，為許多樹枝狀與顆粒狀的沈積物，此原因目前仍不清楚。但清洗後樹枝狀的沈積物可以被洗去，留下許多微小顆粒狀的銀粒子在 PET 纖維的表面，如圖 8(c)與(d)所示。



(a)

(b)

Figure 7. 含浸硝酸銀之 Nylon 紡織以 30 kGy 劑量之  $\gamma$  輻射照射後之 SEM 照片，(a)清洗前，(b)清洗後。

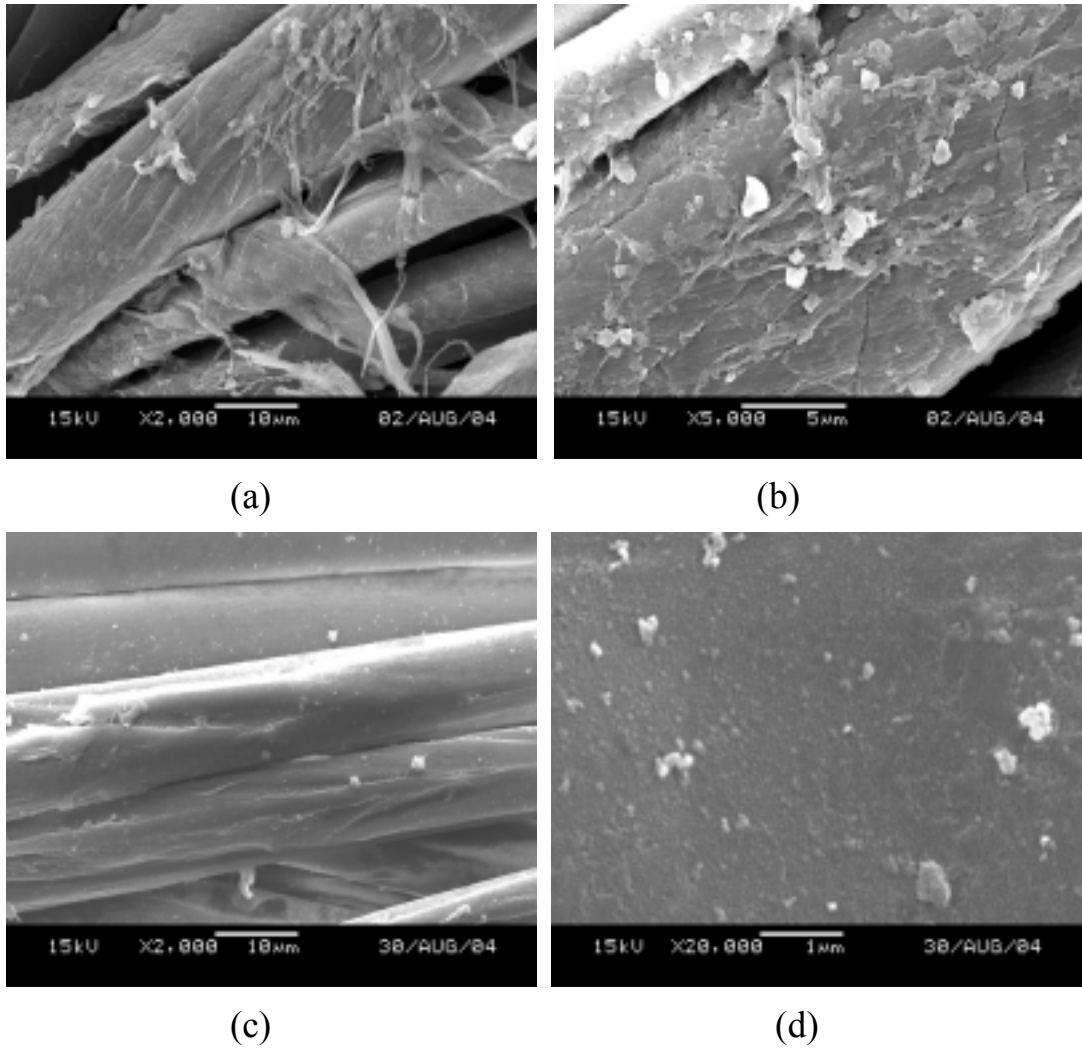


Figure 8. 含浸硝酸銀之 Nylon 紡織以 30 kGy 劑量之鈷-60 之  $\gamma$  輻射照射後之 SEM 照片，清洗前之(a)二千倍，(b)五千倍 SEM 照片，與清洗後之(c) 二千倍，(d)二萬倍之 SEM 照片。

圖 9 為 Nylon 纖維與硝酸銀壓吸之 Nylon 纖維經輻射照後的 XRD 圖形。圖 9(a)為玻璃載台之 XRD 圖形，其在  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$  之繞射角度有強烈寬廣的波峰。(b)為 Nylon 纖維，同樣在  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$  之繞射角度有相同的波峰，因此我們推斷 Nylon 纖維不具有晶形。圖 9(c)為含硝酸銀之 Nylon 纖維經輻射照射後之 XRD 圖形，其在  $38^{\circ}$  與  $44^{\circ}$  分別出現 Ag(111)

與 Ag(200)之 XRD 波峰[Yin et al, 1998; JCPD #040783]但相當微弱。

因此我們很難藉由 XRD 圖形判斷 Nylon 纖維上之硝酸銀經輻射照射後是否由  $\text{Ag}^+$  還原為 Ag。

圖 10(b)為壓吸有 0.5M  $\text{AgNO}_3$  溶液的 PET 纖維經 Co-60 照射後的 XRD 圖形。與圖 9(a)的圖形相比，壓吸有硝酸銀之 PET 纖維其 XRD 圖形並未在  $2\theta=38^\circ$ 附近出現銀的波峰。因此我們很難藉由 XRD 圖形判斷 PET 纖維上之硝酸銀經輻射照射後是否由  $\text{Ag}^+$  還原為 Ag。

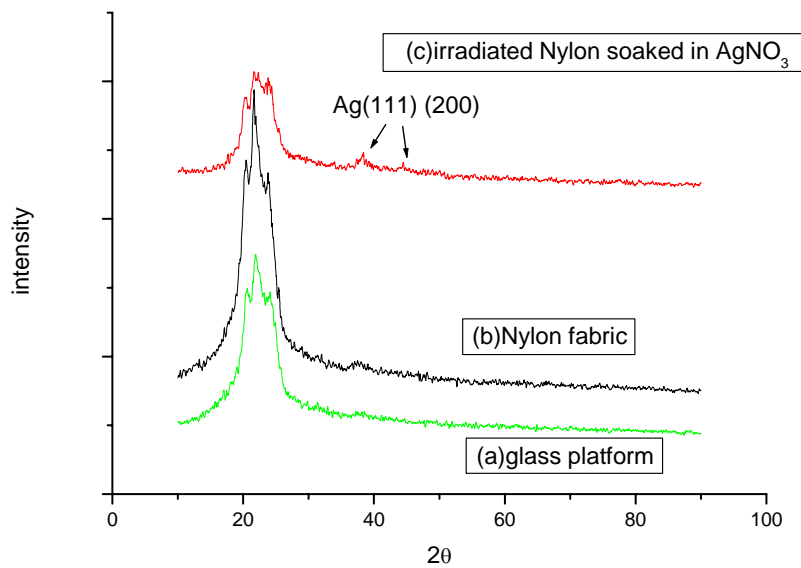


Figure 9. (a)玻璃載台，(b)Nylon 紡織，與(c)輻射照射後之含浸有硝酸銀之 Nylon 紡織的 X 光繞射光譜圖

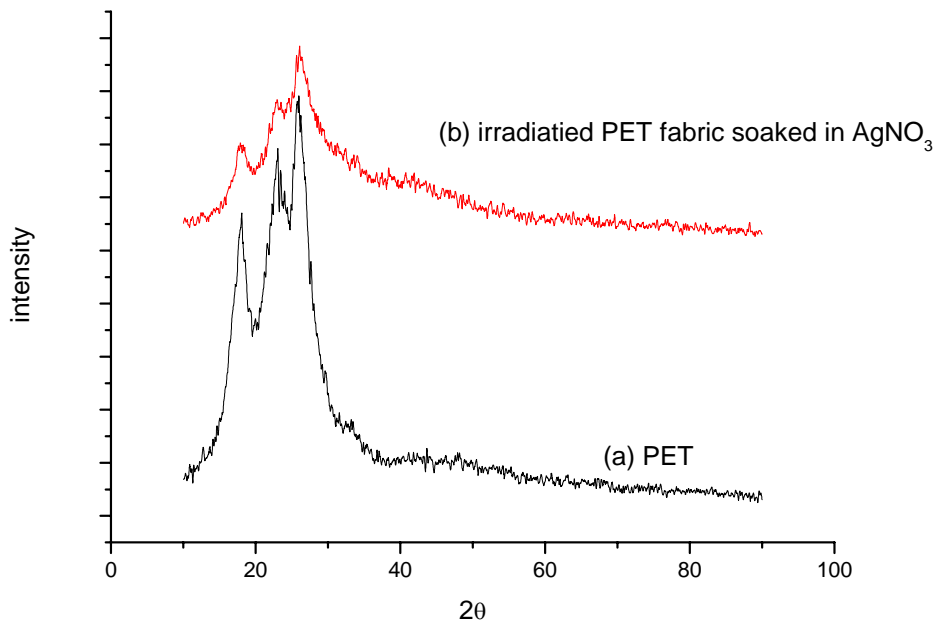


Figure 10. X 光繞射光譜圖，(a)PET 紡織，(c)輻射照射後之含浸有硝酸銀之 PET 紡織。

因抗菌紡織之 XRD 圖形很難判讀出是否含有銀成分，我們利用 XPS(X-ray photoelectron spectra)判斷纖維上是否含有銀成分。圖 11 與圖 12 分別為含有 Ag/SiO<sub>2</sub> 與 Ag/SiO<sub>2</sub>P 抗菌粉體之抗菌紡織的 XPS 分析光譜圖。由圖 11 與圖 12，在束縛能(Binding Energy)為 368 eV 附近出現 Ag 3d 的特徵波峰，由此可以推斷我們所合成的抗菌纖維上含有銀成分。

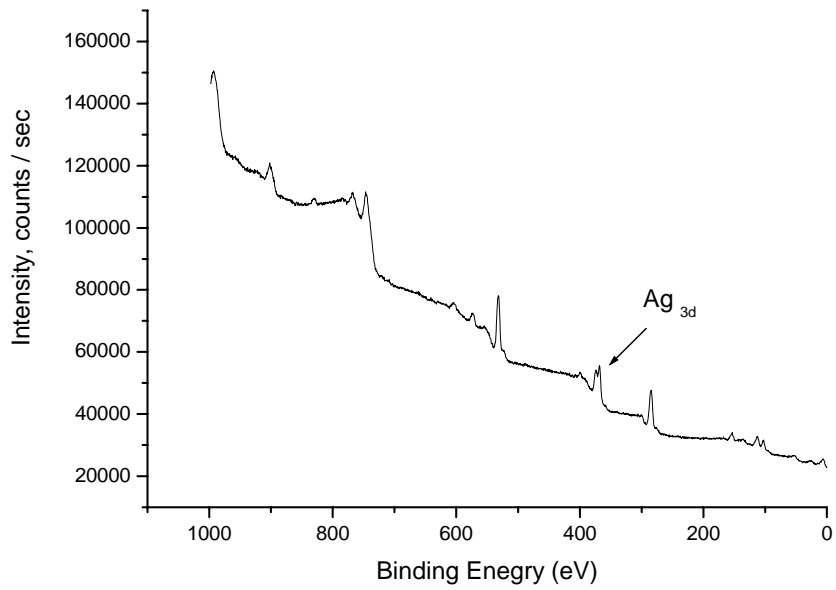


Figure 11. 直接輻射照射法所製備之 Nylon 抗菌紡織之 XPS 光譜圖。

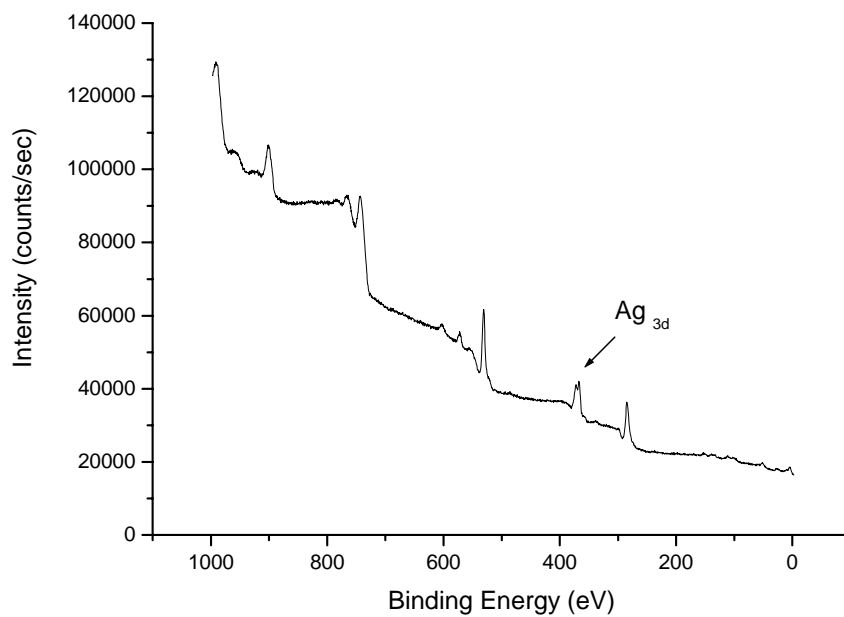


Figure 12. 直接輻射照射法所製備之 PET 抗菌紡織之 XPS 光譜圖。

表 4 為輻射照射後，以 ICP 量測清洗前與清洗後銀粒子接枝於纖維表面的含量。壓吸有 0.5M 硝酸銀溶液的 PET 與 Nylon 纖維經  $\gamma$ -射線照射後，清洗前分別以 ICP 量測分別為 11.57 wt%與 15.33 wt% 的銀離子含量，經過清洗後銀離子含量則會大幅下降，分別降至 1.08 wt%與 2.15 wt%，此應為銀粒子與纖維產生鍵結的銀粒子的含量。另外 PET 纖維的銀離子含量比 Nylon 纖維低，此原因應為 PET 為疏水性材質，壓吸後的含水量較低，以致於輻射照射後銀離子含量低於 Nylon 纖維。

Table 4. 直接輻射照射法所製備之 PET 與 Nylon 抗菌紡織之含銀量。

	before washing	after washing
PET	11.57 wt%	1.08 wt%
Nylon	15.33 wt%	2.15 wt%

#### 4.2.2 添加自由基去除劑 Isopropyl alcohol

由於水溶液經  $\gamma$  射線照射後，除了水合電子(hydrated electron)外，也會產生許多的反應物，其中包括許多自由基。為了避免自由基與銀離子或與纖維產生其他不必要的反應，本研究在硝酸銀溶液中添加自由基去除劑 IPA(Isopropyl alcohol)。首先將 Nylon 與 PET 纖維浸泡於添加 IPA 之硝酸銀溶液約 8 小時後經壓吸處理。處理後的 Nylon 與 PET 纖維再經 Co-60 以 30kGy 的劑量照射以還原銀粒子。圖 13 為含浸硝酸銀之 Nylon 纖維經 Co-60 照射後的 XRD 圖譜。儘管 IPA 用量由 0 vol%增加至 30 vol%，但圖譜上並沒有明顯 Ag(111)波峰。另一方面，圖 14 為含浸硝酸銀之 PET 纖維經 Co-60 照射後的 XRD 圖譜。同樣的，在 IPA 用量為 0 vol%至 20 vol%，XRD 圖譜上 Ag(111)的波峰並不明顯，但當 IPA 用量為 30 vol%時，在  $2\theta=38^\circ$ 附近出現 Ag(111)微弱的波峰。

圖 15 與圖 16 分別為 Nylon 與 PET 纖維銀離子含量對 IPA 用量圖。在進行 ICP 量測銀離子前，所有的纖維均已用去離子水清洗一小時。由銀離子含量圖，我們發現輻射照射後的 Nylon 纖維所含的銀離子含量雖然因 IPA 用量不同稍有變動，但其銀離子含量均約在 2 wt%左右。另一方面，輻射照射後的 PET 纖維所含的銀離子含量則稍受 IPA 用量影響，呈現一個淺淺的 U 字形。在 IPA 濃度 0 vol%至 20 vol%



之間，銀離子含量隨著 IPA 濃度增加而下降，直到 IPA 濃度增至 30 vol%，銀離子濃度又增高至 1.37 wt%。

圖 17 為 Nylon 纖維含浸添加不同比例 IPA 的 0.5M 硝酸銀溶液之 SEM 照片。我們發現加入自由基去除劑 IPA 後，銀粒子在纖維上沈積方式與未加入 IPA 時截然不同。加入 10 vol%與 20 vol%的 IPA 後，硝酸銀經輻射照射還原後在 Nylon 纖維表面沈積一層排列緊密的奈米銀粒子層。若放大 SEM 的鏡頭倍率，可以清楚看到此銀粒子層厚度約為單顆銀粒子之粒徑，如圖 17(b)、(c)所示，而且 20vol% IPA 條件下的銀粒子顆粒比 10vol% IPA 用量稍大。另外，10vol%與 20vol% IPA 用量條件下，Nylon 纖維的銀含量以 ICP 量測的結果分別為 1.60 wt%與 1.96wt%。我們亦發現 IPA 用量若達到 30 vol%，則沒有在纖維表面觀察到排列緊密的奈米銀粒子層，如圖 17(e)與(f)，但 ICP 量測銀含量的結果為 1.82 wt%。

圖 18 為 PET 纖維含浸添加不同比例 IPA 的 0.5M 硝酸銀溶液之 SEM 照片。我們發現加入自由基去除劑 IPA 後，銀粒子在 PET 纖維上沈積方式與未加入 IPA 時不同，也與 Nylon 纖維不同。加入 10 vol%與 20 vol%的 IPA 後，硝酸銀經輻射照射還原後在 PET 纖維表面沈積一層排列遠比 Nylon 纖維更緊密的奈米銀粒子層如圖 18 所示。若將放大倍率提高至二萬倍，我們可以發現，此奈米銀粒子層形成一均勻

的銀薄膜，除了表面的坑洞外幾乎沒有空隙，如圖 18(b)。若提升 IPA 用量我們發現 20 vol% IPA 用量的條件下，奈米銀粒子層形成的均勻銀薄膜比 10 vol% IPA 用量下更為細緻，如圖 18(d)。另外，10vol% 與 20vol% IPA 用量條件下，PET 纖維的銀含量以 ICP 量測的結果分別為 0.72wt%與 0.79wt%。與 Nylon 纖維類似的是，添加 30 vol% IPA 之條件下，銀粒子沈積在纖維表面的方式稍有不同，似乎沈積一層厚厚的銀膜，如圖 18(e)、(f)所示。而且此條件之纖維銀含量為 1.37wt%，遠比 10vol%與 20vol% IPA 用量的纖維銀含量條件高出許多。

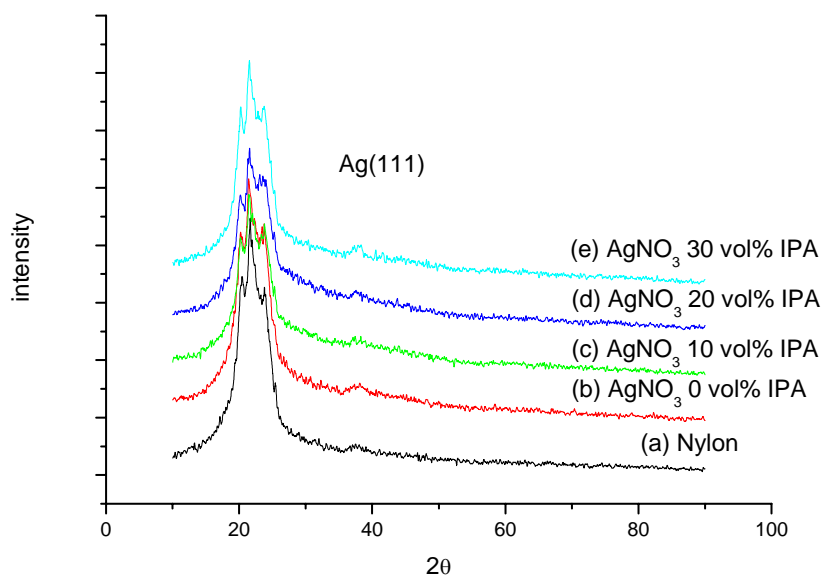


Figure 13. (a) Nylon 紡織，(b)含浸硝酸銀 (c)含浸含有 10 vol% IPA 之硝酸銀，(d)20 vol% IPA 之硝酸銀，(e)30 vol%之硝酸銀之 Nylon 紡織，經輻射照射後的 X 光繞射光譜圖。

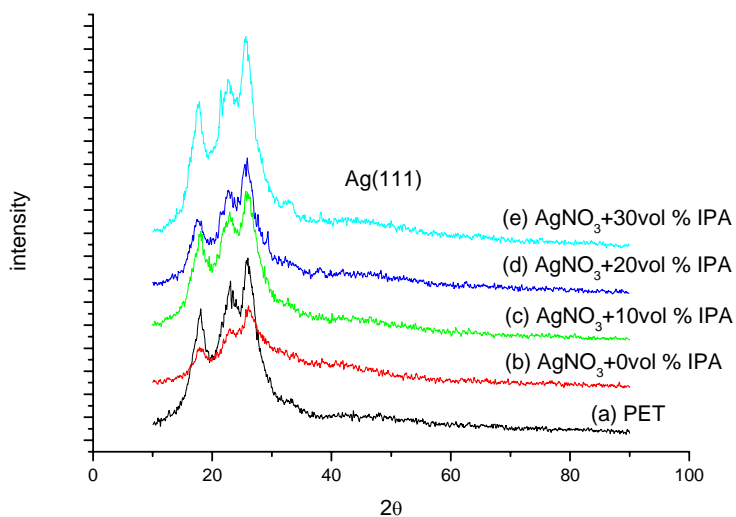


Figure 14. (a)PET 紡織，(b)含浸硝酸銀 (c)含浸含有 10 vol% IPA 之硝酸銀，(d)20 vol% IPA 之硝酸銀，(e)30 vol%之硝酸銀之 PET 紡織，經輻射照射後的 X 光繞射光譜圖。

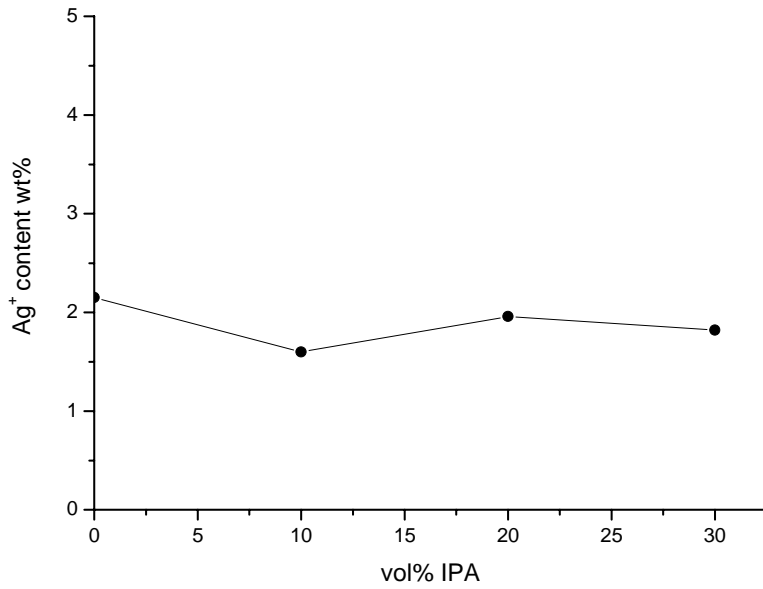


Figure 15. 含浸含有 IPA 之硝酸銀的 Nylon 紡織經輻射照射後的銀含量。

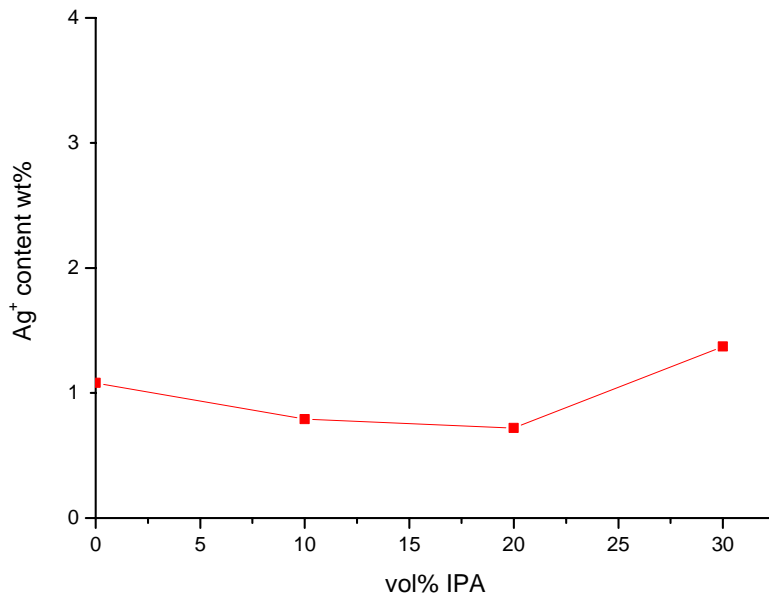
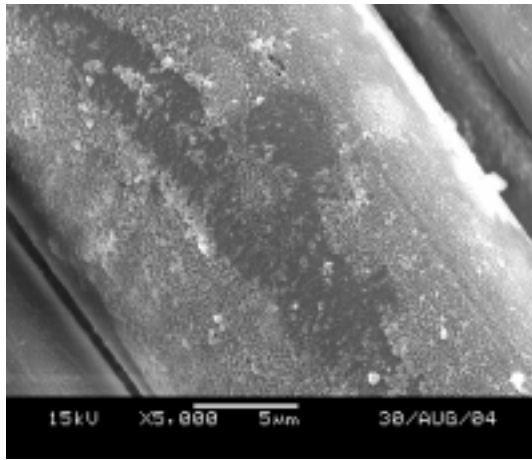
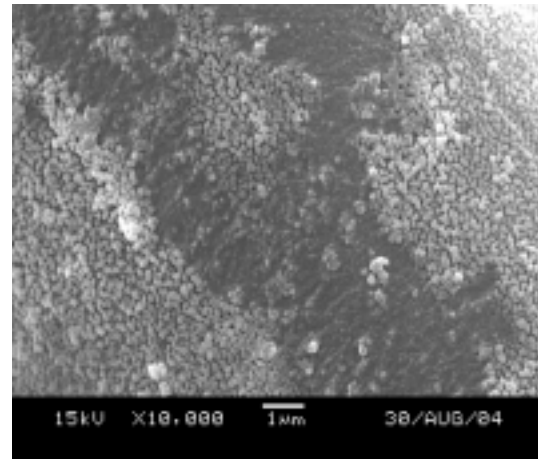


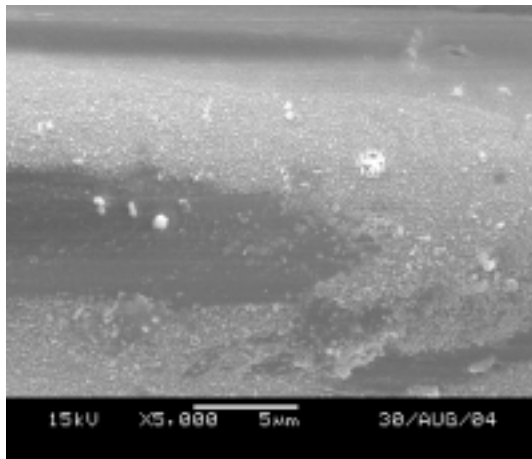
Figure 16. 含浸含有 IPA 之硝酸銀的 PET 紡織經輻射照射後的銀含量。



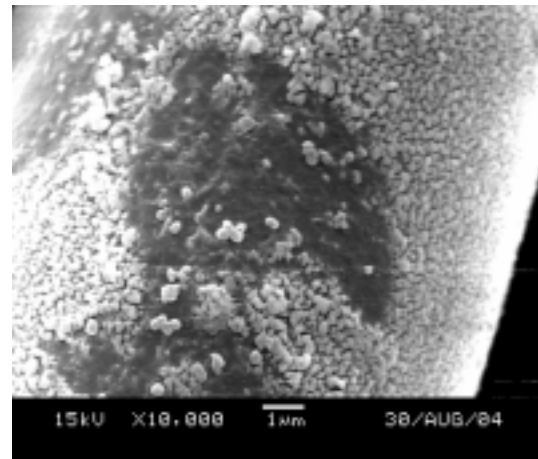
(a)



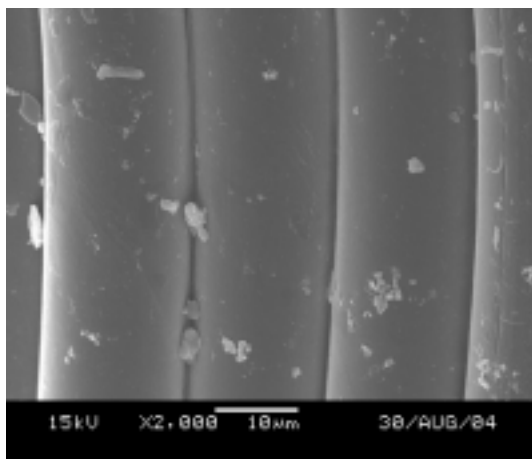
(b)



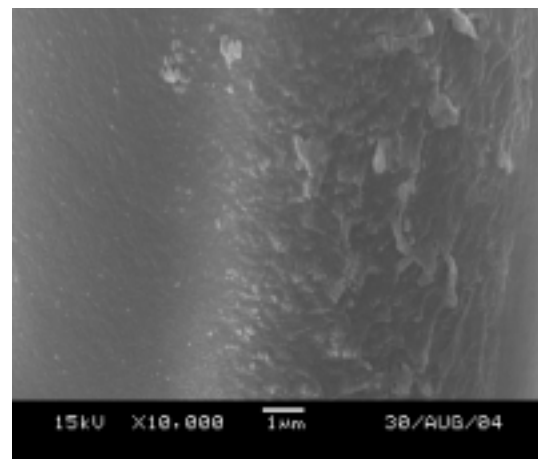
(c)



(d)

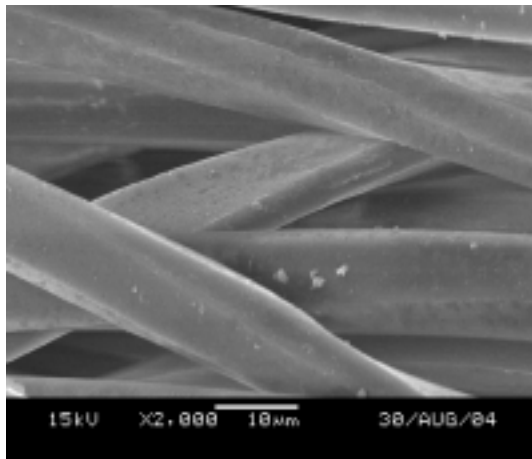


(e)

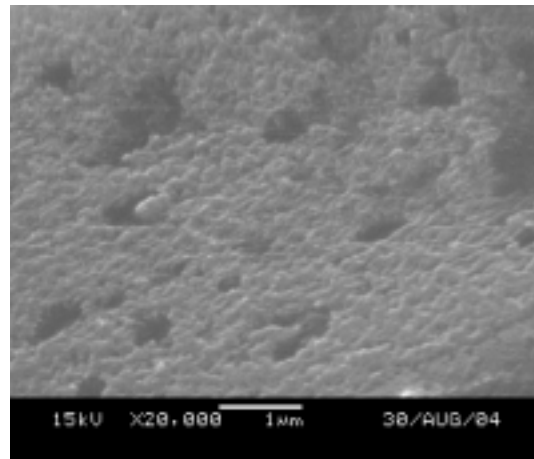


(f)

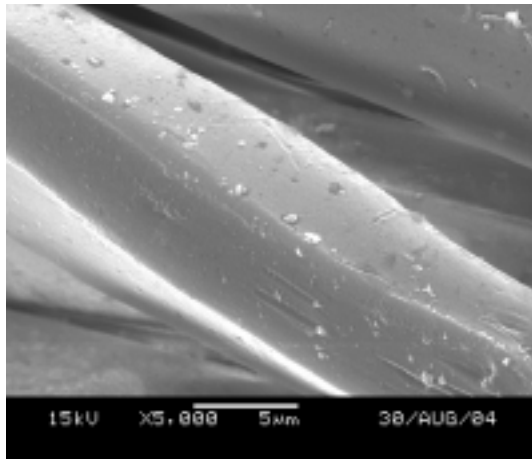
Figure 17. (a)放大 5000 倍，(b)放大 10,000 倍之含浸含有 10 vol% IPA，(c) 放大 5000 倍，(d)放大 10,000 倍含浸含有 20 vol% IPA，(e) 放大 5000 倍，(f)放大 10,000 倍含浸含有 30 vol% IPA 之硝酸銀的 Nylon 紡織經輻射照射後的 SEM 照片



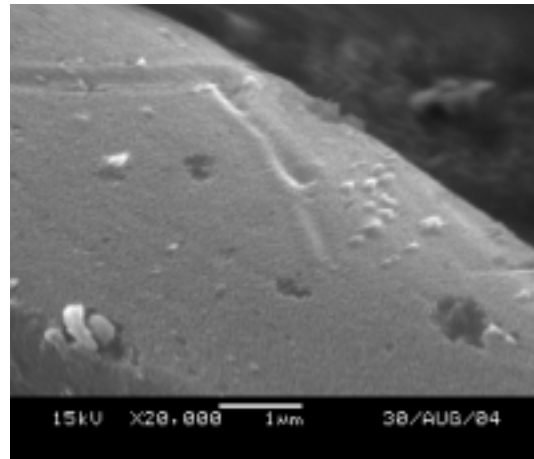
(a)



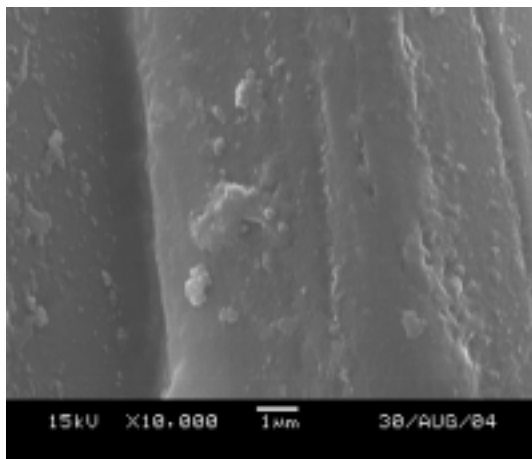
(b)



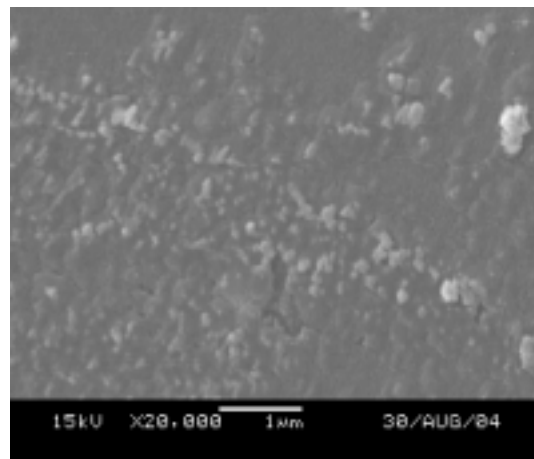
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 18. (a)放大 5000 倍，(b)放大 10,000 倍之含浸含有 10 vol% IPA，(c) 放大 5000 倍，(d)放大 10,000 倍含浸含有 20 vol% IPA，(e) 放大 5000 倍，(f)放大 10,000 倍含浸含有 30 vol% IPA 之硝酸銀的 PET 紡織經輻射照射後的 SEM 照片

### 4.3 有機中間體之接枝

本研究最後探討有機中間體對輻射接枝的影響[Kim and Saito, 1999; Yin et al., 1998]。Poly(acrylic acid)經常作為合成奈米粒子的膠體穩定劑與避免聚集的保護劑；另一方面 PAA 也可經輻射接枝與纖維結合在一起。因此本研究先選擇此一常見的聚合物作為銀與纖維輻射接枝的中間體，期望能提升輻射接枝銀含量。

首先本研究依理論上溶液中可還原之銀粒子與保護劑 PAA 的重量比 1:1，在 0.5L 的 0.5M  $\text{AgNO}_3$  溶液中添加 13.5g PAA。接著將 Nylon 與 PET 纖維浸入溶液中 8 小時後經壓吸處理。處理後的 Nylon 與 PET 纖維再經 Co-60 以 30kGy 的劑量照射以還原銀粒子。

圖 19 為輻射照射後 Nylon 纖維的 SEM 照片。由圖 19(a)可以發現 Nylon 纖維表面相當光滑，沒有如同圖 17 與 18 一樣的銀粒子沈積層產生。為了更仔細觀察纖維表面，我們將放大倍率放大至 10,000 倍，如此可以觀察到 Nylon 纖維表面似乎附著一層覆蓋物。我們推測此層覆蓋物應是 PAA 因輻射照射而接枝於 Nylon 纖維表面所形成。為了瞭解 Nylon 纖維的含銀量，ICP 的量測結果顯示銀含量僅為 0.83wt%。圖 20 為輻射照射後 PET 纖維的 SEM 照片。由圖 20(a)可以清楚看出纖維表面披覆一層覆蓋物，此覆蓋物應是 PAA 輻射接枝 (radiation grafting) 於 PET 纖維表面所形成。為了更仔細觀察纖維表面

我們將放大倍率放大至 5,000 倍，在光滑的纖維表面有許多粒子狀的凸起物，我們推測很有可能是在 PAA 披覆層中還原的銀粒子。

表 5 為 PAA 對纖維中銀含量的影響，對 Nylon 纖維而言加入 PAA 反而減少纖維的銀含量，由 2.15 wt% 降至 0.83 wt%。但是，對 PET 纖維而言添加 PAA 卻是提升纖維中的銀含量，由 1.08 wt% 提高至 3.04wt%。

Table 5. PAA 對輻射照射後之纖維含銀量的影響

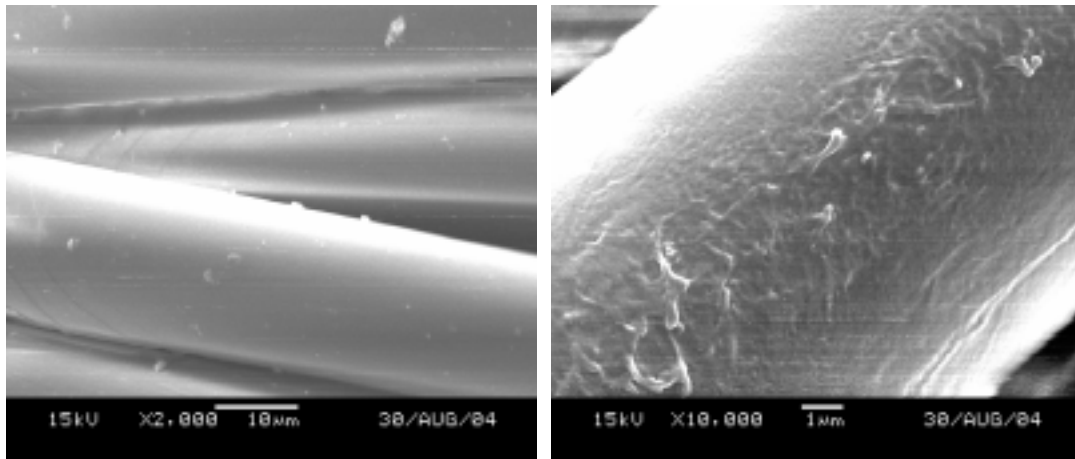
Nylon	Before washing	After washing
0 PAA*	15.33 wt%	2.15 wt%
1/1 PAA*	13.43 wt%	0.83 wt%

PET	Before washing	After washing
0 PAA	11.57 wt%	1.08 wt%
1/1 PAA	15.61 wt%	3.04 wt%

\*0 PAA 表示純硝酸銀，1/1 PAA 表示依硝酸銀溶液中銀含量添加入相對重量的 PAA。

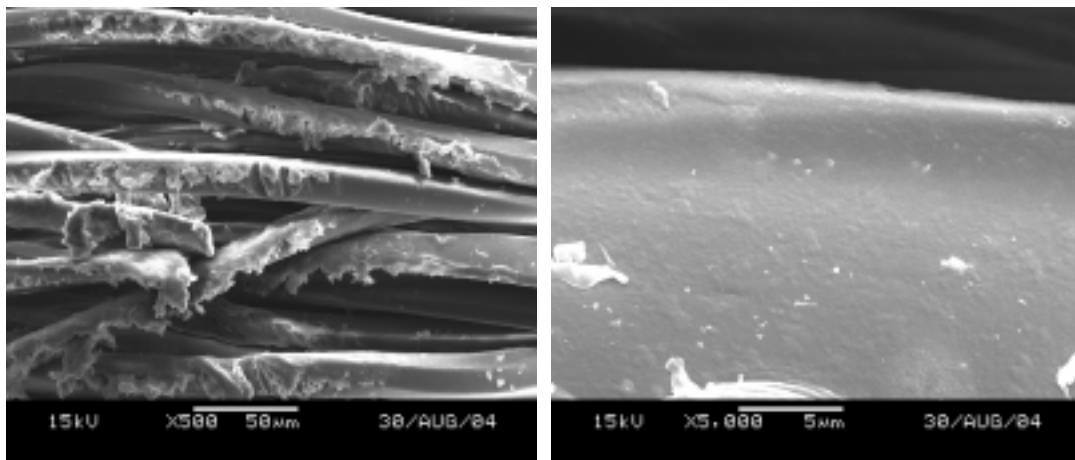




(a)

(b)

Figure 19. (a)放大 5000 與(b)10,000 被之 Nylon 抗菌紡織之 SEM 照片。實驗條件：在 0.5 升之 0.5M 硝酸銀溶液加入 13.5g PAA，以 30kGy 劑量照射 Nylon 紡織。



(a)

(b)

Figure 20. (a)放大 5000 與(b)10,000 被之 PET 抗菌紡織之 SEM 照片。實驗條件：在 0.5 升之 0.5M 硝酸銀溶液加入 13.5g PAA，以 30kGy 劑量照射 PET 紡織。

#### 4.4 前照射對纖維銀含量的影響

除了輻射之後照射處理外，本研究也探討纖維經前照射處理後 (pre-irradiation) 其銀含量的變化。前輻射照射處理之抗菌紡織之合成步驟簡介如下，Nylon 與 PET 紡織布先經  $\gamma$  射線照射 30 kGy 後，浸入含有硝酸銀溶液中 1 小時，再經壓吸、乾燥、清洗等步驟即為含銀之抗菌紡織。

表 6 為前照射處理之纖維銀含量表。由表 4，前照射處理的纖維清洗後的銀含量均偏低，均不及 0.1 wt%。其原因有二，首先 Nylon 與 PET 纖維經輻射照射後，其表面所產生的自由基或過氧化物存活時間太短，以致於無法還原硝酸銀溶液中的銀離子。第二，還原銀粒子需水合電子 (hydrated electron)，但前照射處理無法提供大量的水合電子以致於無法有效地還原硝酸銀溶液中的銀離子。

Table 6. 前照射對抗菌纖維銀含量的影響。

	sample	before washing Ag content (wt%)	after washing Ag content (wt%)
Nylon	0.5M AgNO <sub>3</sub>	0.141	0.01
	0.5M AgNO <sub>3</sub> +10vol% IPA	0.164	0.007
	0.5M AgNO <sub>3</sub> +20vol% IPA	0.172	0.032
	0.5M AgNO <sub>3</sub> +30vol% IPA	0.012	0.012
PET	0.5M AgNO <sub>3</sub>	0.191	0.006
	0.5M AgNO <sub>3</sub> +10vol% IPA	0.2	0.006
	0.5M AgNO <sub>3</sub> +20vol% IPA	0.183	0.004
	0.5M AgNO <sub>3</sub> +30vol% IPA	0.007	0.006

#### 4.5 抗菌能力檢驗

為了驗證所合成之抗菌紡織品是否具有抗菌能力，我們將二氧化矽為中間體經輻射接枝之 Nylon 與 PET 抗菌布送核研所進行簡單的定性量測，發現其抗菌力並不明顯，我們推測可能是其含銀量太低(僅約為 0.57 wt%與 0.19 wt%)。因此挑選含銀量較高之抗菌布(直接輻射照射法)送往紡織產業綜合研究所(Taiwan Textile Research Institute)進行定量的抗菌力檢驗。本研究選擇金黃色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)作為測試用之菌種，採用美系標準檢驗法 AATCC 100-1999 量測所合成之抗菌布的抗菌能力。送測之抗菌布則挑選直接輻射照射法所製備之抗菌布，因其銀含量較其他製備方法為高。

表 7 為輻射還原法所製備之抗菌 Nylon 布料之抗菌力檢驗報告。除了添加 10 wt% IPA 所製備之抗菌紡織外，其餘含有銀之 Nylon 纖維均具有抗菌的效果。10 wt% IPA 之抗菌紡織無抗菌效果，我們推測可能是實驗誤差所致。添加 30 wt% IPA 所製備的抗菌紡織具有高抗菌效果，其抗菌力可高達 99.92%以上。表 8 為輻射還原法所製備之抗菌 PET 布料之抗菌力檢驗報告。含有銀之 PET 纖維具有顯著的抗菌能力，均具有 99%以上的抗菌效果。由抗菌力實驗我們發現含有銀之 Nylon 與 PET 纖維均具有抗菌效果，其中以 PET 纖維的抗菌力較為顯著。

Table 7. 紡織綜合研究所抗菌力檢驗報告(Nylon 抗菌紡織)。

Test Item		Test Result (Nylon)				Test Methods
		AgNO <sub>3</sub> with wt% IPA				
		0wt%	10wt%	20wt%	30wt%	
Staphylococcus aureus	B*	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	AATCC 100-1999
	A*	1.8 E+3	1.66 E+5	2.67 E+4	<100	
	R (%)*	98.58	< 0	78.89	>99.92	

\* A= the number of bacteria recovered from the inoculated treated test specimen swatches in the jar incubated at 37°C ±2°C for 18-24 hours. B=the number of bacteria recovered from the inoculated treated and untreated control specimen swatches in the jar immediately after inoculation (at “0” contact time). R=% reduction: 100(B-A)/B=R. For the R(%) values distributed between 0<R% ≤ 100, it means having Antibacterial Effects, as for the R% value with negative it means no Antibacterial Effects.

Table 8. 紡織綜合研究所抗菌力檢驗報告(PET 抗菌紡織)。

Test Item		Test Result (PET)				Test Methods
		AgNO <sub>3</sub> with wt% IPA				
		0wt%	10wt%	20wt%	30wt%	
Staphylococcus aureus	B*	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	AATCC 100-1999
	A*	333	<100	100	<100	
	R (%)*	99.74	>99.92	99.92	>99.92	

\* A= the number of bacteria recovered from the inoculated treated test specimen swatches in the jar incubated at 37°C ±2°C for 18-24 hours. B=the number of bacteria recovered from the inoculated treated and untreated control specimen swatches in the jar immediately after inoculation (at “0” contact time). R=% reduction: 100(B-A)/B=R. For the R(%) values distributed between 0<R% ≤ 100, it means having Antibacterial Effects, as for the R% value with negative it means no Antibacterial Effects.

## 4.6 建議

社會大眾目前仍對奈米級粉體或奈米產品對人體是否產生危害仍存有疑慮，尤其是粉體吸入肺部後對肺臟的影響為何目前仍不清楚。本研究雖可經由輻射接枝技術將細小的粉體接枝或與纖維相結合形成功能化的紡織品，但產品的穩定性如穿脫衣物是否會使奈米粉體脫落，以及脫落後的粉體對人體是否有危害應做長期且深入的研究。

## 第五章 結論

1. 載銀二氧化矽粉體，採用無機中間體幫助銀與纖維結合在一起，其抗菌粉體接枝於 Nylon 纖維上最高為 15 wt%，PET 纖維上最高為 15 wt%，但其銀含量約僅 0.57 wt%與 0.19 wt%。
2. 載銀二氧化矽粉體經輻射照射後，以顆粒狀方式沈積於纖維表面，且於少部分地區形成聚集體。
3. 直接輻射照射還原法，Nylon 纖維的含銀量為 2.15 wt%，PET 纖維僅為 1.08 wt%。
4. 直接輻射照射還原法並添加自由基去除劑 IPA，對 Nylon 纖維沒有明顯提升銀含量均約為 2 wt%。對 PET 纖維，銀含量隨 IPA 用量增加，先是下降再上升至 30 vol% IPA 的 1.37 wt%。
5. 添加自由基去除劑 IPA，銀粒子在纖維上沈積方式與未加入 IPA 時

截然不同。加入 10 vol%與 20 vol%的 IPA 後，硝酸銀經輻射照射還原後在 Nylon 纖維表面沈積一層排列緊密的奈米銀粒子層。

6. 加入自由基去除劑 IPA 後，銀粒子在 PET 纖維上沈積方式與未加入 IPA 時不同，也與 Nylon 纖維不同。加入 10 vol%與 20 vol%的 IPA 後，硝酸銀經輻射照射還原後在 PET 纖維表面沈積一層排列遠比 Nylon 纖維更緊密的奈米銀粒子層
7. 加入 30 vol% IPA 後，在 Nylon 或 PET 纖維卻觀察不到銀粒子層沈積。
8. 有機中間體(PAA)，對 Nylon 纖維而言加入 PAA 反而減少纖維的銀含量，由 2.15 wt%降至 0.83 wt%。對 PET 纖維，添加 PAA 可提升 PET 纖維之銀含量由 1.08 wt%提升之 3.04 wt%。
9. 前輻射照射處理，因水合電子產生量太少，以致於紡織布料之銀含量均不到 0.1 wt%。
10. 由抗菌力實驗含有銀之 Nylon 與 PET 纖維均具有抗菌效果，但其中以 PET 纖維的抗菌力較為顯著。含有銀之 PET 布料其具有 99.92 %以上的抗菌效果。

## 參考文獻

- Chien A, R. Maxwell, D. Chambers, B. Balazs, J. LeMay, Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites, *Radiation Physics and Chemistry*, 59, (2000) 493-500.
- Gläsel H.-J., F. Bauer, E. Hartmann, R. Mehnert, H. Möbus, V. Ptatschek, Radiation-cured polymeric nanocomposites of enhanced surface-mechanical properties, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, (2003) 303–308.
- Hughes G., *Radiation Chemistry*, Oxford University Press, London, UK, (1973).
- Hayashi S., K. Fujiki, N. Tsubokawa, Grafting of hyperbranched polymers onto ultrafine silica: postgraft polymerization of vinyl monomers initiated by pendant initiating groups of polymer chains grafted onto the surface, *Reactive & Functional Polymers*, 46, (2000) 193–201.
- Kim M., and Saito K., Preparation of silver-ion-loaded nonwoven fabric by radiation-induced graft polymerization, *Reactive & Functional Polymers*, 40, (1999) 275–279.
- Maxwell A., Critchlow S. E., Mode of Action, In *Quinolone Antibacterials*, Edited by Kuhlmann J., Dalhoff A., Zeiler H. J., Springer Verlag, 119-158, (1997).
- Naeem M. El-Sawy, Fakhreia Al Sagheer, Radiation-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer films: complexation with some transition metals and biological activity, *European Polymer Journal*, 37, (2001) 161-166.
- Sulitzky C., B. Rückert, Andrew J. Hall, Francesca Lanza, Klaus Unger, and Börje Sellergren, Grafting of Molecularly Imprinted Polymer Films on Silica Supports Containing Surface-Bound Free Radical Initiators, *Macromolecules*, 35, (2002), 79-91
- Subbalakshmi C., N. Sitaram, Mechanism of antimicrobial action of indolicidin, *FEMS Microbiol Letts*, 91-96, (1998).
- Teshima K., H Sugimura, Y. Inoue, and O. Takai, Gas Barrier Performance of

Surface-Modified Silica Films with Grafted Organosilane Molecules, *Langmuir* 19, (2003), 8331-8334

Wall, J. S., B. Hu, J. A. Siddiqui, and R. M. Ottenbrite, Monolayer Grafting of Organo-Silica Nanoparticles on Poly(ethylene naphthalate) Films, *Langmuir*, 17, (2001), 6027-6029

Yin Y., Xu X., Ge X., and Zhang Z., Preparation and characterization of polyacrylamide-silver nanocomposites, *Radiation Physics and Chemistry*, 53, (1998) 567-570.

Yu D., X-S., J. Bian, Z. Tong, Y. Qian, Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions, *Physica E*, 23, (2004) 50 – 55.

林浩慈，藉由鈷六十照射與 UV 光照射法以丙烯酸、異丙基丙烯醯胺與聚甲殼醣改質聚丙烯不織布之親水性與抗菌性研究，長庚大學博士論文，(2003)。

莊萬發編，超微粒子理論應用，復漢出版社，(1995)。



附錄 抗菌力檢驗報告

**TTRI** 財團法人紡織產業綜合研究所  
Taiwan Textile Research Institute



正本  
ORIGINAL

試驗報告

日期: Oct. 20, 2004 Received Date: Oct. 05, 2004 TEST REPORT

報告編號: TFF31065 數量: 4PC 報告頁次/頁數(P1/2) 求文字數: NIL  
 Report No.: TFF31065 Quantity: 4PC Page Order/Pages: 1/2 No. of Characters: NIL  
 委託者: Department of Chemical Engineering, NTU, Taiwan(50016) 試件類別: WOVEN FABRIC  
 Client: Department of Chemical Engineering, NTU, Taiwan(50016) Item: WOVEN FABRIC  
 地址: No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei, Taiwan, 106  
 Address: No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei, Taiwan, 106

Test Item	Test Results	Test Results				Test Methods
		AgNO3 IPA(NYLON)				
		0%	10%	20%	30%	
Staphylococcus aureus	B	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	AATCC 300-1990
ATCC 6538	A	1.80 E+3	1.66 E+5	2.67 E+4	< 100	
	R(%)	98.58	< 0	78.89	> 99.92	

Note1: A = the number of bacteria recovered from the inoculated treated test specimen swatches in the jar incubated at 37°C±2°C for 18-24 hours.

B = the number of bacteria recovered from the inoculated treated and untreated control specimen swatches in the jar immediately after inoculation (at "0" contact time). If the two number are not significantly different, calculate the average. If they are not similar, the larger number should be used.

$R = \frac{A}{B} \times 100$  reduction:  $100(B-A)/B = R$

2: 2.0E+2 is equal to 200, 1.3E+4 equal to 13000, etc.

3: For the R(%) value distributed between 0-95% ≤ 100, it means having Antibacterial Effects, as for the R% value with negative or less than 0% it means no Antibacterial Effects.

4: Since the sample given by the client was not sufficient, the results are indicative test only.

5: The number of treated swatches used per jar: AgNO3 IPA(Nylon) 0% : 4

10% : 4

20% : 4

30% : 4

The report is not allowed to use for commercial purpose without permission

附記: 1. 本報告僅對樣品負責, 樣品保留期限為一個月  
 Note: This report is only responsible for the submitted samples, which will be kept for one month period.

2. 本報告請向本所檢中心索取同意, 不得隨意複製、  
 社會媒體製片  
 This report must be reproduced in any way, except in full context, without the prior approval in writing of this testing center.

3. Color, F. Colorfastness to  
 CLR, Color in Bleaching

財團法人紡織產業綜合研究所  
 所長 郭正隆 授權發言人  
 Authorized by S.C. Yoo, president  
 of Taiwan Textile Research Institute

*Gwo-Tsun Yoo*

紡織綜合所檢驗中心 台北縣土城永夫路六號  
 Testing Center, Taiwan Textile Research Institute  
 6, Chuan-fu Road, Tel: 02(29770321) ext. 707, 710  
 Tu-chun City, 02(29892229, 29892230)  
 Taiwan, 336 R. O. C. Fax: 02(29771109, 29898819)



正本  
ORIGINAL

試驗報告

TEST REPORT

日期: Oct.20,2004 Received Date: Oct.05,2004

報告編號: TFFJ1065 數量: 4PC 報告頁次/頁數(P2/2) 英文字號: NIL

委託者: Department of Chemical Engineering, NTU, Taiwan(S0016) 試件類別: MOVEN FABRIC

地址: No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei, Taiwan, 106

Test Item		Test Results				Test Methods
		AgNO3 IPA(PET)				
		0%	10%	20%	30%	
Staphylococcus aureus ATCC 6538	B	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	1.27 E+5	AATCC 100-1999
	A	333	< 100	100	< 100	
	R(%)	99.74	> 99.92	99.92	> 99.92	

Note: A = the number of bacteria recovered from the inoculated treated test specimen swatches in the jar incubated at 37°C±2°C for 18-24 hours.

B = the number of bacteria recovered from the inoculated treated and untreated control specimen swatches in the jar immediately after inoculation (at "0" contact time). If the two numbers are not significantly different, calculate the average. If they are not similar, the larger number should be used.

R = % reduction:  $100(B-A)/B$

2: 2.0E+1 is equal to 20, 1.3E+4 equal to 13000, etc.

3: For the R(%) value distributed between 0-99.92, it means having Antibacterial Effects, as for the R% value with negative or less than 0% it means no Antibacterial Effects.

4: Since the sample given by the client was not sufficient, the results are indicative test only.

5: The number of treated swatches used per jar: AgNO3 IPA(PET) 0% : 2  
10% : 3  
20% : 3  
30% : 3

The report is not allowed to use for commercial purpose without permission

附註: 1.本報告僅對樣品負責,樣品保留期限為一個月  
Note: This report is only responsible for the submitted samples, which will be kept for one month period.  
2.本報告未經本檢驗中心書面同意,不得翻印複製,但全案複製除外  
This report cannot be reproduced in any way, except in full content, without the prior approval in writing of this testing center.  
3.代辦: F. Coker/Inhouse to C.I.H. Coker in Hsinchu

財團法人紡織產業綜合研究所  
所長授權引技檢驗簽名  
Authorized by S.C. Yau, president  
of Taiwan Textile Research Institute

*S.C. Yau*

紡織綜合所檢驗中心 台北縣土城市永矢路六號  
Testing Center, Taiwan Textile Research Institute  
# Chen-shan Road, Tel: 0222670321 ext. 707, 710  
Yu-shen City, 4012209629, 22096230  
Taiwan, 236 R.O.C. Fax: 0222675108, 22096838