Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



纺织品等离子体辅助抗菌整理技术概述

Maryam Naebe ^{a,*}, Abu Naser Md Ahsanul Haque ^a, Aminoddin Haji ^b

^a Deakin University, Institute for Frontier Materials, Geelong, VIC 3216, Australia ^b Textile Engineering Department, Yazd University, Yazd 89138-75639, Iran

ARTICLE INFO	摘要
Article history: Received 8 September 2020 Revised 10 November 2020 Accepted 19 January 2021 Available online 1 April 2021	新冠病毒肺炎疫情的大流行,使得抗菌纺织品的重要性以及人们对其需求达到了新的高度。除了医疗目的,抗菌纺织品还可以成为普通人对抗微生物的自我防御实体。抗菌纺织品可以有效地防止微生物在全世界的传播。纺织品的传统抗菌整理工艺采用的是湿式处理方法,即采用填充一干燥一固化或排气技术。但纺织品湿处理行业是世界范围内引起环境污染的主要原因之一,这一点令人极为担忧。鉴于目前和近期的高需求,将等离子体纳入抗菌整理工艺,以实现高效率的生产,同时保持一个安全的环境,是当
关键词 等离子体 接枝 聚合 溅射 纳米材料 抗菌剂	务之急。因此,本文通过对近期研究的批判性分析,回顾了等离子体在纺织品抗菌整理技术中的应用原理,并强调了用于实际应用的等离子体技术的类型和机制。 © 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

1. 引言

微生物是只在微观范围内被感知的生物体。它们在地 球上几乎随处可见,或是以单细胞形式,或是以细胞群的 形式出现[1]。最常见的微生物是真菌、细菌和病毒,其中 前两种是在纺织材料上暴发疫情的主要原因[2]。但纺织品 也可以通过加工来实现抗病毒的特性,从而有助于防止病 毒的传播[3]。尽管对纺织品抗病毒性能的研究仍处于新兴 阶段,但纺织品的抗真菌和抗菌性能已被广泛研究。

抗菌整理技术可以保护纺织品不受微生物的破坏,提 高耐久性,同时保护穿着者不受微生物感染。未加工的纺 织材料上的微生物干扰与用抗菌剂加工的纺织品的对比示 意图如图1所示。除了真菌和细菌之外,在目前新冠疫情 中,如果为纺织品提供抗病毒处理,那么使用纺织品来阻碍病毒传播的意义和机会就成为人们关注的焦点。因此, 纺织品的抗菌整理技术正在成为一个非常重要的问题,并 得到了极大的关注。

Engineering

到目前为止,已经有几种方法被用于将抗菌剂应用于 纺织品。一种方便的抗菌整理技术是在涂料溶液中使用整 理剂,在纺纱过程中通过喷丝板和凝固浴形成纺织纤维 [4]。这种方法能产生非常耐用的整理,因为整理剂成为 了纤维本身的一个组成部分。但这种方法只能应用于再生 纤维或合成纤维,而不是天然纤维。垫干固化技术(paddry-cure technique)是一种广泛使用的方法,用于对由天 然或合成纤维制成的纺织品进行整理。然而尽管这是一种 具有工业规模的实用方法,但它有一些主要的缺点。例

* Corresponding author.



E-mail address: maryam.naebe@deakin.edu.au (M. Naebe).

^{2095-8099/© 2021} THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/). 英文原文: Engineering, 2022, 12(5): 145–163

引用本文: Maryam Naebe, Abu Naser Md Ahsanul Haque, Aminoddin Haji. Plasma-Assisted Antimicrobial Finishing of Textiles: A Review. *Engineering*, https://doi. org/10.1016/j.eng.2021.01.011.



图1. 微生物对未完成的纺织品的攻击(a)和成品纺织品对微生物的抗菌活性(b)的示意图。

如,填充物会产生70%~100%的湿吸附,需要通过能源密 集型的干燥过程来蒸发水分。此外,在蒸发过程中,整理 剂会在织物表面发生迁移,这往往会导致整理不均匀[2]。 另一种常用的整理技术是排气或浸渍,这也需要用水作为 介质并进一步干燥[5]。一些先进的抗菌整理方法也已被 报道,包括溶胶-凝胶技术和逐层沉积[6-7]。溶胶-凝胶技 术是一种将织物浸渍在溶胶(一种逐渐变为凝胶形式的胶 体溶液)中,然后通过后续的填充和干燥-洗涤系统的方 法[7]。逐层沉积技术是将织物在一个步骤中浸入阳离子 聚合物溶液,在另一个步骤中浸入阴离子聚合物溶液,依 次沉积聚合物层[6]。在这种技术中,在两次浸渍操作之 间需要对织物进行漂洗和干燥。尽管这些方法相对来说比 传统的湿法整理更有效,但使用水和能源进行干燥仍然是 一个令人担忧的问题。文献中已经报道了一些相对干燥的 抗菌整理技术。例如,已经报道了紫外线固化壳聚糖在棉 花和丝绸上的沉积以赋予其抗菌特性,其中织物被浸泡在 含有光敏引发剂的壳聚糖溶液中,然后在固化过程之前进 行干燥[8]。在另一项研究中,报道了在棉花上原位生成和 沉积氧化锌纳米颗粒(ZnONP)的情况,将织物浸入乙酸 锌水/乙醇溶液中,在超声烧瓶中照射30 min (20 kHz, 750 W), 然后清洗和干燥[9]。尽管达到的抗菌性能令人 鼓舞, 但考虑到水和随后干燥的必要性, 这些方法并不是 完全干燥或节能的。

在传统工艺中需要大量的水(随后产生废水)和随后 的能源密集型的干燥过程,这意味着工业对高效和环境友 好的替代解决方案具有极大的兴趣。在这种情况下,在纺 织品整理中使用等离子体是一种独特的方法,可以大大减 少水和能源的使用,因为等离子体处理不需要水或干燥, 从而节省大量的水和能量[10-11]。图2说明了与传统的湿 法技术(如垫干固化法)相比,在抗菌整理中使用等离子 体的优势。纺织品的等离子体辅助抗菌整理是通过聚合物 沉积或接枝聚合实现的。聚合物沉积涉及通过将抗菌整理 聚合物以薄膜的形式散布在纺织基材上而将其纳入其中, 而接枝聚合则是将抗菌整理剂与纺织品表面结合起来[10, 12-13]。此外,即使将等离子体作为整理前的预处理过程, 纺织品的基本功能特性(如吸收性)也可以得到极大的改 善善善善善善善。而且可以用更少的水和时间达到类似的整理效果。

考虑到纺织品抗菌整理的重要性以及等离子体参与时 整理效果的根本改善,等离子体辅助的纺织品抗菌整理是 一个最令人感兴趣的话题。但现有的相关综述是基于在纺



图2. 垫干固化法(a)和纺织品抗菌整理(b)的典型等离子体应用的示意图。

织品上使用的抗菌整理剂或使用等离子体时可达到的功能 和效率。到目前为止,还没有详细的综述集中于等离子体 辅助抗菌整理对纺织品的重要性。因此,本文的主要目的 是关注和讨论使用等离子体对纺织品进行抗菌整理,并研 究其原理和未来的机遇。为了实现这一目标,我们讨论了 微生物侵害的机制、抗菌剂的类型、抗菌测试的方法和等 离子体及其机制,然后对各种纺织材料的等离子体辅助抗 菌整理进行了严格的评估。

2. 微生物对纺织品的侵害机制

微生物(主要是真菌和细菌)可以在纺织材料的使用 和储存期间在其上繁殖。潮湿的环境和纺织品吸收水分的 倾向会促进微生物的生长[14]。由于天然纤维的吸湿能力 相对较强,因此天然纤维的纺织品比合成纤维更容易受到 微生物的侵害[15]。微生物会对纺织品造成视觉和功能上 的改变,也会对其造成不卫生的问题,对穿着者造成伤 害。如上所述,在微生物中,真菌和细菌是对纺织材料最 有害的。其中,真菌大多是造成变色、污渍和纤维损坏的 原因。虽然细菌不像真菌那样具有破坏性,但它们会产生 难闻的气味,并会导致纺织品表面出现黏稠的纹理[2]。

微生物对纺织材料的影响通常与两个主要现象有关: 同化和降解。同化作用是指微生物(即真菌和细菌)将纺 织品作为其营养来源的阶段[16]。植物性纤维(如棉花) 中的碳水化合物和动物性纤维(如羊毛)中的蛋白质可作 为微生物的营养源。例如,棉花更容易受到真菌的侵害而 不是细菌的侵害,而羊毛则更容易受到细菌的侵害而不是 真菌的侵害[2]。

微生物可以侵害整个材料,也可以只侵害单一的成

表1 纺织品中常用的抗菌剂类型及其优点和缺点

分,如存在于表面的污垢或加入纺织品中的任何适合它们 生长的添加剂。微生物为收集食物而产生胞外酶,导致纺 织品特性的物理变化,如失去强度和弹性[17]。植物纤维 (如棉花、黄麻、大麻和亚麻)更容易受到纤维素分解真 菌产生的纤维素酶的侵害[2]。此外,许多真菌可以产生 色素,因此能够导致纺织品变色。由于其结构与纤维素相 似,再生纤维素纤维(如黏胶、乙酸纤维和三乙酸纤维) 也容易受到微生物侵害。蛋白质纤维,如羊毛和丝绸,对 真菌的抵抗力比植物纤维高。但在不利的条件下,由于真 菌和细菌产生的蛋白分解(蛋白质降解)酶的作用,会损 害蛋白质纤维[17]。合成纤维,如聚酯(PET)、尼龙和丙 烯酸,对微生物有相当的抵抗力。但其链条中存在的添加 剂,如抗静电剂、润滑剂和增稠剂,以及污垢、土壤和灰 尘的存在,会促使微生物的生长。此外,穿着者的身体废 物,即汗液和皮脂,会促进纺织品中微生物的生长[2]。

在纺织品表面看到的小斑点或气泡往往发生在微生物 生长的初始阶段。然后,通过微生物在纤维腔内的渗透和 键的断裂,降解阶段成为主导,这对物理性能(如质量损 失)、力学性能(断裂强度的降低)和化学性能(如纤维 素或蛋白质的降解)产生不利影响[16]。

3. 抗菌整理剂的类型

多年来,人们提出了各种抗菌整理剂来防止微生物对 纺织品的侵害。这些产品包括金属化合物和纳米颗粒、有 机化合物[季铵盐化合物(QAC)、聚双胍、N-卤胺和三氯 生(2,4,4-三氯-2-羟基二苯醚)]、天然聚合物和染料,如 壳聚糖和植物提取物。表1列出了纺织品应用中最常见的 几种抗菌剂及其优点和缺点[15,18–35]。

Туре	Action	Merits	Demerit	Applications	Refs
Ag and other	Producing reactive oxygen species, demolition of	Effective and	Chance of depletion	Cotton, wool, silk, polyester,	[15,18–27]
metals	protein, lipid, and DNA	durable		nylon, and regenerated cellulose	
QACs	Formation of complex with microbes, denaturing	Effective and	Often hazardous	Cotton, polyester, nylon, and wool	[26–29]
	protein, disturbing DNA to reduce propagation	durable			
Polybigua -	Damaging lipids, leakage of cytoplasmic sources	Effective and	Large amount	Cotton, polyester, and nylon	[26-27]
nide		durable	required		
Triclosan	Prohibiting lipid biosynthesis, cell membrane	Effective and	Breaks into toxic	Polyester, nylon, polypropylene,	[26-27,30]
	integrity depletion	durable	dioxin	cellulose acetate, and acrylic	
N-halamines	Binding with microbes, preventing enzymatic	Effective and	Needs regeneration,	Cotton, polyester, nylon, and wool	[27,31]
	and metabolic processes	durable	can cause odor		
Chitosan	Blocking protein synthesis, obstructing transpor-	Eco-friendly	Poor durability,	Cotton, polyester, and wool	[26,32–35]
	tation of solutes toward cells		opposing effect on		
			handle		

重金属,如银、铜和锌,以及金属氧化物,如二氧化 钛和金属盐,已被普遍用于纺织材料的抗菌整理。这些金 属或金属化合物显示出有效的抗菌性能,因为它们能够阻 止微生物的DNA复制,导致细胞质膜的不规则运行,排 出细胞内的成分,并破坏蛋白质的连接[15]。这些化合物 在非常低的浓度下对微生物是有毒的,可以使微生物失去 活性或杀死它们。在这些无机化合物中,银因其对人体的 低毒性而最常被用于纺织品[36]。市场上有许多可以直接 应用于纺织品的银基商业抗菌整理产品,如AlphaSan (Milliken,美国)、MicroFresh (O'Mara,美国)和Silpure (Thomson Research Associates,加拿大)[2]。

最近,通过使用金属纳米颗粒,金属化合物在纺织品中的抗菌活性得到了改善。这是因为纳米颗粒具有独特的物理化学特性,并具有较高的表面积与体积比,这在与微生物接触时表现得很有利[37]。尽管银纳米颗粒(Ag-NP)、二氧化钛纳米颗粒(TiO₂NP)、氧化锌纳米颗粒(ZnONP)和铜纳米颗粒(CuNP)都是最经常报道的用于纺织品的抗菌整理剂,但AgNP仍然是最佳材料。尽管在使用可穿透人体皮肤的小颗粒(<10 nm)时,存在与金属纳米颗粒相关的毒性问题,但由于AgNP的低毒性和广泛的抗菌活性,其应用已被广泛研究[38–39]。许多研究报道,当AgNP被用于关键的纺织纤维,如棉花、羊毛、丝绸、聚酯和聚酰胺时,微生物会减少约99.9%[18–25]。相对而言,其他用于纺织品抗菌整理的纳米颗粒,除了一些例外,大多是在棉花上应用的报道[39]。

除了上述的无机来源,各种有机化合物也被广泛用于 纺织品的抗菌整理。例如,QAC被广泛用于此目的。 QAC的抗菌性能取决于其烷基链的长度,通常约12~18个 碳原子显示出良好的抗菌活性[2]。QAC中的阳离子有助 于其附着在带负电荷的纺织纤维表面,并与带电负性的细 胞膜形成QAC/微生物复合物[28-29,40]。QAC/微生物复 合物的形成破坏了微生物的蛋白质活性和功能[40]。它还 通过干扰微生物的DNA来降低其繁殖能力[41]。

除了 QAC 之外,聚双胍、N-卤胺和三氯生是另外三 组用于纺织品的合成有机抗菌剂。聚双胍由阳离子双胍组 成,被长的碳氢链分隔[30]。聚双胍的聚合物链较长,可 提供更多的阳离子位点,从而使抗菌活性更高。在所使用 的聚双胍中,聚六亚甲基双胍(最低抑制浓度为0.5~ 10 ppm)是纺织品中最常用的抗菌整理剂[2]。N-卤胺是 具有一个或两个卤素(X)与氮(N)共价键的杂环化合 物[31]。在有水的情况下,卤素离子被氢离子取代(N– H),然后与微生物结合,停止其代谢和酶促的过程。由 于应用 N-卤胺会在织物表面留下大量的游离卤素(通常 是氯),因此需要进一步的还原过程以避免织物变色和产 生难闻的气味。三氯生是一种有机合成聚合物,是一种适 合抑制多种微生物生长的抗菌剂[30]。由于三氯生的分子 尺寸较小,它被用于纺织材料,如分散染料。在纺织品使 用过程中,三氯生的缓慢释放导致了抗菌活性[2]。

尽管上述的合成抗菌剂已被证明在纺织品上是有效和 持久的,但它们的缺点之一是对人类健康和周围环境的有 害影响。在这方面,可以考虑一些天然聚合物和染料,因 为它们具有环境友好的性质和确定的抗菌活性。在天然抗 菌剂中,壳聚糖可能是使用最广泛的具有抑菌活性的聚合 物[30]。壳聚糖是一种去乙酰化的甲壳素,是仅次于纤维 素的第二大多糖[35,42]。由于壳聚糖中的胺基提供了正电 荷,它们与微生物中的负电荷相互作用,改变了微生物的 细胞表面和通透性,同时在其分子中产生泄漏。这可以通 过渗透到微生物的细胞核中抑制信使 RNA(mRNA)蛋 白的合成。此外,壳聚糖可以与金属离子形成螯合物,这 对微生物的生长至关重要。壳聚糖在棉花、丝绸、聚酯、 黏胶等方面经常被研究,并作为抗菌整理剂(甚至作为纳 米颗粒),使用交联剂可以进一步提高它在纺织品上的耐 久性[32-35]。但由于它只有在较高的浓度下才有效,并 且有改变纺织品其他重要特性(如手感和渗透性)的倾 向,因此仍然不建议将其作为与合成抗菌聚合物同等水平 的商业整理剂[2]。

各种具有抗菌活性的天然染料和提取物也被用于纺织 品整理。天然染料和提取物的抗菌性能在很大程度上取决 于化学结构和官能团,以及其成分中是否存在单宁酸(一 种天然多酚)。与商业合成抗菌剂(96.2%~98.4%)相比, 以海鸥果(gull nut, Ouercus infectoria)为原料的天然染 料显示出更高的微生物菌落形成单位减少率(97.4%~ 99.5%) [43]。此外,其他许多天然染料,如姜黄(Curcuma longa)、石榴 (Punica granatum)、阿玛拉 (Mallotus philippinensis)、刀豆 (Acacia catechu)、樱桃李 (Terminalia chebula)和松果,在用于棉花和羊毛等纺织材料 时显示出抗菌性能[43-45]。使用媒染剂(金属盐)使天 然染料的耐久性和抗菌性能进一步提高。除了染料之外, 各种天然提取物和聚合物,如印楝(Azadirachta indica)、 芦荟 (Aloe barbadensis)、银杏 (Ginkgo biloba)、海藻酸 盐、肉桂精油和蜂胶,也被有效地用于纺织品的抗菌整理 [46-50]。

但使用天然化合物的主要问题是它们的初始成分,因 为它们通常是各种元素的复杂混合物,而且从不同来源收 集的成分也不同。此外,对于天然聚合物来说,抑制微生 物所需的浓度通常很高,因此纺织品的其他特性也可能被 改变。因此,天然材料与合成聚合物的组合,如海藻酸/ QAC、壳聚糖/AgNP和壳聚糖/ZnONP,也被认为是抗菌 整理剂,并且显示出积极的效果[33,49,51]。

4. 纺织品抗菌性能的测试方法

有几种标准方法可用于测试纺织品的抗菌性能。这些 技术允许微生物在纺织品基质的存在下生长,然后评估基 质对特定微生物的电阻率(使用真菌、细菌或病毒)。虽 然有纺织品抗真菌、抗菌和抗病毒测试的标准,但由于真 菌和细菌对纺织品的物理和化学性能影响较大,所以前两 者被广泛采用[2]。

这些测试方法可以分为定性和定量的测试方法。定性 方法提出了一种快速、简便的方法来确定抗菌活性,特别 是当测试样品数量大且需要筛选时,而定量方法一般有烦 琐的过程,需要消耗大量的材料[52]。

定性测试方法也被称为琼脂扩散法,因为在实验过程 中,纺织材料被放置在含有细菌细胞营养琼脂板上[53]。 ISO 20645:2004 [54]、AATCC 147:2004 [55]和JIS L 1902: 2008 [56]是一些著名的琼脂扩散试验的例子。在 ISO 20645方法中,测试样品被放置在两层琼脂板之间,其中 上层接种了微生物,下层仅由琼脂组成。在JIS L 1902方 法中,测试样品放在含有微生物细胞的一层琼脂上,而在 AATCC 147方法中,在将测试样品放置在琼脂上之前, 琼脂层上划有微生物[52]。这些方法通过观察测试样品上 的光晕形成,即微生物不生长的地方来测量抗菌活性。尽 管更大的光环尺寸可能是更高的抗菌性能的标志,但通常 不使用这些方法进行量化[38]。

抗菌活性测试的定量方法也被称为吸收或悬浮试验。

这些方法可以根据微生物生长的减少量提供抗菌性能的数 值[2,57]。一般来说,在定量方法中,细菌接种体被直接 放在测试样品上,导致所有液体吸附在纺织材料上。培养 一段时间后,通过连续稀释将细菌从测试样本中去除,并 确定细菌总数。测试样品的抗菌性能是以与未用抗菌剂处 理(完成)的对照样品相比,细菌减少的百分比来计算的 [52]。 ISO 20743: 2007 [58]、JIS L 1902: 2008 [56] 和 AATCC 100:2004 [59]是一些常见的定量方法的例子,通 常用于测试纺织品的抗微生物特性。

5. 等离子体处理

5.1. 等离子的功能

等离子体由高浓度的活性物质组成,能够改变聚合物 表面的物理化学特性[11]。由于等离子体不同于固体、液 体或蒸汽状态,因此其被称为物质的第四状态。等离子体 状态是通过对中性气体施加能量实现的,如加热或暴露于 电磁场中[11,60]。因此,各种活性物质的准中性混合物, 如电子、离子、中子、自由基、光子、受激分子和可转移 原子,以高能量产生。因此,当等离子体被引导到一个材 料的表面时,它解离了表面上的化学键的范围(通常在深 度小于10 nm 处),从而改变了其功能。此外,等离子体 的应用会产生各种同步重组机制,可以通过接枝或涂层在 纺织品表面沉积聚合物层[61]。使用等离子体处理的纺织 品表面的功能特性和聚合物接枝的示意图如图3[60] 所示。

通过选择合适的气体或气体组合(主要是O₂、H₂、 N₂、NH₃、空气和惰性气体),并选择正确的等离子体参数(如压力、能量、时间和气体流速),可以实现纺织品



图3. 实现功能特性(a)和聚合物在纺织品表面接枝(b)的示意图。(i)等离子体处理期间;(ii)等离子体处理之后。

166

表面性质的明确改变[62]。例如,正确选择等离子体参数 和处理条件可以改善材料的润湿性、化学反应性、耐化学 性和力学性能以及黏附性能[63]。根据等离子体环境和参 数,在纺织基材上通常会观察到四个关键现象(同时发生 且相互关联): 蚀刻、链裂解、自由基的形成和聚合物沉 积[60]。

蚀刻是在非常狭窄的范围内(即几百埃)消除纺织品 表面的颗粒,而不改变整体特性[64]。这种现象也与聚合 物在纺织品上的沉积有关,因为蚀刻的颗粒在等离子体环 境中被电离并沉积在表面,因此它们会继续进行重组 [65]。活性物质与纺织品表面的分子的碰撞导致链的裂解 和原子的提取(通过蚀刻)。此外,当等离子体自由基与 表面自由基相互作用时,会在表面产生新的基团,使表面 变得功能化[图3(a)][65]。此外,链交联是通过自由基 的重组发生的。当整理聚合物(如抗菌整理)被引入等离 子体室时,通过等离子体自由基的同时交联,聚合物被嫁 接到纺织基材上[图3(b)][60]。

5.2. 纺织品加工中使用的等离子体

等离子体可以在高温或低温下应用。因为大多数纺织 纤维对热敏感,所以只有低温等离子体(也被称为冷等离 子体)被应用于纺织品[66-70]。等离子体处理可以使用 低频(1~500 kHz)、射频(RF)(常用13.56 MHz 或 27.12 MHz)和微波(常用915 MHz或2.45 GHz)能量通 过直流(DC)或交流(AC)进行[66,71]。

等离子体既可以在密闭室中的低压下产生,也可以在 大气压下产生[72]。低压(1~100 Pa)等离子体通常使用 射频或微波能量来应用[11]。尽管这种技术可以产生均匀 的效果,并且对纺织品具有良好的可重复性,同时消耗少 量的气体,但由于样品的大小受限于封闭室的大小,因此 很难适应大规模连续生产的纺织品[66,71]。因此,等离子 体在大气条件下的应用被认为对连续的纺织生产线生产更 实用[72]。

如图4所示,四种类型的常压等离子体通常用于纺织品,即电晕放电(CD)、介质屏障放电(DBD)、常压辉光

放电(APGD)和常压等离子体喷射(APPJ),具体如表2 中所列[11,61,63,73]。在CD方法中,使用的电极不同:一 种是针状的,另一种是圆柱体或片状的[11]。等离子体存 在于针尖附近的扩展气体区域,称为电离区。等离子体物 质向另一个电极扩散,产生一个漂移区域[图4(a)]。两 个电极之间的距离通常非常小,适用于薄的纺织品[61]。 但这种方法中的电离是非常弱的,并且对表面的影响是不 均匀的。因此,目前CD在纺织品中的应用非常有限。

DBD 是一种升级的技术(与CD 相比),绝缘材料被 相隔2~5 mm的两个电极中的至少一个所覆盖[图4(b)]。 普通DBD技术的应用电压约为20kV(AC)[11]。尽管可 能出现两种形式的 DBD, 即均匀的或丝状的, 但通过仔 细选择处理条件,可以实现均匀和均质的表面处理。第三 种技术,即APGD,通常在高频率(2~60 MHz)和低电 压(约200V)下进行,使用两个裸露的电极(未涂覆金 属),电极间的距离为几毫米[图4(c)][11]。虽然这种 技术通常能在纺织品上产生均匀和均质的效果,但其缺 点是必须使用昂贵的氦气以避免在电极之间形成电弧。为 了抵消这个问题,有时会使用其他气体(如Ar和N₂)作 为替代品[71,73]。最后, APPJ技术是最近加入的, 其中 两个电极以同心的方式放置[图4(d)]。气体通过电极, 施加的能量(RF, 100~250 V)将气体转化为等离子体。 然后,等离子体通过一个喷嘴向纺织基材的表面流出。 APPJ技术可以均匀地应用于任何形状的纺织品[11,73]。

除了上面提到的那些,还有一些其他类型的等离子体 应用技术常用于纺织品整理,包括气相沉积和电感耦合等 离子体[74-75]。等离子体气相沉积是将连续的气相投射到 纺织品基材上,以实现薄膜层。在纺织工业中,这种薄层 大多是通过在磁场存在下的等离子体溅射沉积(也称为磁 控溅射沉积系统)实现的[图5(a)][74]。纺织基材放在阳 极上,用阴极夹住金属或合金目标。在阴极附近放置与目 标平行的磁场以捕获目标附近的电子。通常,氩气(Ar) 被用于此目的;Ar随着能量的应用而被分解,形成异常的 辉光放电。磁场的存在增加了等离子体密度和击中目标的 溅射原子的数量,从而在纺织基材上产生了更高的沉积。

表2	纺织品加工中大气等离子体处理的常用方法	
----	---------------------	--

Application method	Characteristics	Common parameters	Refs
Corona discharge	Weak ionization, inhomogeneous effect	Near 1 mm inter-electrode spacing	[11,61]
Dielectric barrier discharge	Mostly uniform or filamentous effect	20 kV (AC)	[11]
Atmospheric-pressure glow	Uniform and homogenous effect, requires expensive helium	High frequency (2-60 MHz) and low	[11]
discharge	(He) gas	voltage (~200 V)	
Atmospheric-pressure plasma jet	Uniform toward any shape though only toward one side of	RF, 100—250 V	[63,73]
	textiles		



图4. 纺织品上不同常压等离子体处理的示意图。(a) CD;(b) DBD;(c) APGD;(d) APPJ。

另一种类型的等离子体,即电感耦合等离子体,可以 是圆柱形的[图5(b)],也可以是平面的[图5(c)],通 常由射频能量驱动[75]。圆柱形是由初级线圈的轴向静电 场或电磁场维持的。但在平面线圈系统中,从轴线到外半 径都是一个扁平的螺旋线,外面使用多极磁铁来加强向外 的等离子体的均匀性。虽然电感耦合等离子体可以在低压 或常压下使用,但以前的研究大多采用低压条件,以达到 更高的等离子体密度。 5.3. 评估等离子改性的纺织品特征

通过等离子体处理评估纺织品改性的常见方法包括物 理和化学分析。等离子体的应用通常在很窄的深度上破坏 纺织品的表面(通常称为等离子体蚀刻)。这可以通过纺 织物表面的形态分析来观察,如扫描电子显微镜(SEM) 图像[35]。但由于表面的变化是名义上的,有时在 SEM 图像中无法察觉。在这种情况下,分析表面形貌的其他 技术是有用的,如扫描探针显微镜,可以提供表面粗糙



图5. 磁控溅射沉积系统(a)及使用射频能量的圆柱形(b)和平面几何形状(c)的电感耦合等离子体的示意图。

度的数值[68]。

纺织品经等离子体处理后的化学变化主要取决于纺 织品本身的化学结构和使用的等离子体气体。不同的等 离子体气体可以通过引入新的化学基团在纺织品表面产 生不同的功能。例如,含氧(O₂)的等离子体可以在纤 维素纤维上产生新的C=O或O-C-O基团,而含氮的 等离子体可以产生C-N或O=C=NH基团[76]。含氟气 体(如C₂F₆、C₃F₆和SF₆)经常被用来在纺织基材上产生 一个薄的疏水层[60]。化学结构的变化可以用各种技术来 研究,包括傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电 子能谱(XPS)。在纺织品上应用等离子体会影响其表面 能量、润湿性和颜色(由蚀刻引起的标称变化,改变了 光的反射模式)。因此,纺织品上的等离子体修饰也经常 通过研究表面的亮度、表面能测量和毛细管高度测量来 评估[60,77-78]。

6. 等离子体处理在纺织品抗菌整理中的应用

6.1. 抗菌化合物的接枝和聚合

与垫干固化等普通工艺不同,在纺织品上接枝各种化 合物时,等离子体处理可以激活基材和单体,诱导接枝反 应,无需加热或浸泡在化学浴中,从而减少了水和能源的 消耗,将环境污染降到最低[79]。可聚合的前体,如乙烯 基、芳香族、环状和饱和碳氢化合物或金属有机化合物, 可以在等离子体的帮助下直接在基材表面聚合。如果在等 离子体室中不能直接使用可聚合的前体,可以使用活性气 体(如O₂或N₂)或非活性气体(如Ar和He)进行表面活 化。在等离子体介质中存在的高能物种与基材的聚合链碰 撞过程中,表面会产生自由基[80-81]。乙烯基单体可以 与等离子体产生的自由基反应,并在活化的基质上进行接 枝聚合。通常情况下,纺织基材的表面被等离子体激活, 表面上产生自由基。然后,通过浸渍、填充或喷涂的方法 使被激活的基材受到乙烯基单体溶液的影响。加热等离子 体处理过的基材,单体处理过的基材可以提高接枝的产 量。通过填充、蒸发或喷涂将单体沉积在纺织基材上,使 该过程能够与常压等离子体处理连续进行,从而减少化学 品、能源和时间的消耗[12,26]。

含有乙烯基的QAC可以用等离子体嫁接到纺织纤维 上,并具有抗菌功能。等离子体处理会在纤维的表面产生 自由基。最初形成的自由基暴露在O₂或空气中时,会形 成过氧自由基,这就引发了乙烯基单体在基材上的接枝聚 合。加入莫尔盐[Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O]可以防止溶液中的 均聚作用,增加接枝率。Cornelius等[12]采用大气等离子 体(DBD和APPJ)将(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵 (作为乙烯基QAC)接枝到聚丙烯(PP)和棉无纺布上。 过程的顺序是等离子体一衬垫一干燥一等离子体。XPS、 SEM 和酸性染料吸附实验都证实了接枝的效果。接枝过 程的机制如图6所示。这个过程在不需要使用热溶剂或湿 溶剂的情况下,得到了高的接枝率和均匀性[12]。

二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)通过APGD等 离子体(99% He/1% O₂)的预活化和后处理被嫁接到 PP 无纺布上。样品经过一个过程,包括等离子体预活化、 用 DADMAC 和季戊四醇四丙烯酸酯(作为交联剂以增 加涂层的耐久性)进行填充、干燥、等离子体诱导接枝 聚合和漂洗的过程。等离子体诱导接枝聚合的过程和自 由基机制如图7所示。通过 SEM、FTIR 和飞行时间二次



图6. 由DBD等离子体引发的(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵在PP非织造布上的接枝机制示意图[12]。HV:高电压。



图7. 等离子体诱导接枝聚合的示意图。(a)等离子体激活 DADMAC在 PP 非织造布上的附着过程;(b)附着机理。

离子质谱(TOF-SIMS)证实了聚DADMAC在PP纤维上的嫁接。在优化条件下制备的样品对金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*)和肺炎克雷伯菌(*K. pneumoniae*)[10]显示出 良好的抗菌活性。同样的过程被应用于尼龙/棉(50%/ 50%)混纺面料,据报道细菌生长减少了99.9%。由于高 程度的交联,用这种方法制备的抗菌涂层具有高耐久 性[13]。

Arik 等[82]研究了 Ar DBD 等离子体处理(130 W, 40 s)对使用基于 Ag、二氯苯酚、三氯生和二苯基烷衍生物的商业抗菌产品的棉花整理的影响,使用的是垫干式固 化程序。能量色散 X 射线能谱(EDX)结果证实,等离子 体处理过的棉花中的银含量高于未处理过的样品。通过等 离子体处理,其抗菌活性和耐久性得到明显改善,对二苯 基烷烃衍生物的负载和耐久性更有效[82]。

等离子体处理可以增强壳聚糖在纺织纤维上的吸附和 附着。Naebe等[35]使用氦气和He/O₂常压等离子体,使用 垫干固化工艺将壳聚糖附着在棉织物上。等离子体处理 后,壳聚糖涂层的表面能和厚度得到了改善。整理后的成 品织物对革兰氏阴性大肠杆菌(*E. coli*)表现出明显的抗 菌活性[图8(a)]。但结果表明,单独的等离子体处理和 没有任何进一步的壳聚糖涂层也能够降低细菌的活性 (图8),因为形成了活性物质,如氦亚稳态物种(He*)、 O和OH [35]。黏胶织物的低压氧等离子体处理(800 W, 27.12 MHz, 75 Pa, 30 s)提高了壳聚糖的负载量,并赋予 成品织物良好的抗菌活性[83]。Haji等[84–89]表明,O₂等 离子体处理增强了壳聚糖在棉和羊毛纤维上的附着,并改 善了织物的染色性和抗菌活性。DBD等离子体增加了 PET织物表面的含O₂基团的数量,并通过浸泡在乙酸壳 聚糖溶液[2% (w/V)]和真空干燥增强了壳聚糖的沉积。壳 聚糖涂层样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出高的抗 菌活性[图8(b)][90]。当使用垫烤程序将Ar/O2等离子 体处理过的PET样品涂上壳聚糖聚合物和低聚物时,也得 到了类似的结果[91]。以空气作为处理气体,用功率为 1000 W的APPJ对尼龙织物进行活化,改善了壳聚糖在织 物上的接枝,提高了涂层织物的抗菌活性。两种类型的壳 聚糖,即壳聚糖低聚物 ($M_w = 12\,000\,\text{Da}$) 和壳聚糖聚合 物 ($M_{\rm m}$ = 170 000 Da), 被用于接枝。经等离子体处理的 织物立即在壳聚糖溶液中浸渍6min,并在95℃下固化 8 min,然后进行清洗。通过 XPS 分析证实了表面活化、 引入新的含O、基团以及将壳聚糖接枝到尼龙纤维上。接 枝了壳聚糖聚合物的织物样品比接枝了低聚物的样品显示 出更高的抗菌活性。通过等离子体后处理,抗菌活性和亲 水性得到进一步提高[92]。基于壳聚糖的抗菌整理剂的抗 菌活性取决于分子量、壳聚糖的脱乙酰化程度和介质的 pH值。尽管壳聚糖具有广泛的抗菌谱,但其效率在碱性 pH值下会降低。通过对壳聚糖进行化学修饰,引入永久 性的正电荷,可以提高其抗菌活性,而不受介质的 pH 值 影响[93-94]。

胍基抗菌剂因其阳离子特性而具有良好的抗菌和生物 杀灭作用,它与细菌或生物体细胞膜产生静电相互作用, 导致其死亡。Yim等[95]使用DBD系统,通过常压等离子 体增强化学气相沉积(AP-PECVD)工艺在超高分子量聚 乙烯(UHMWPE)薄膜上沉积1,1,3,3-四甲基胍(TMG)。 前体水溶液被加热到25℃,用氦气作为载气将蒸汽转移



图8. (a) (i) 0h后仅接种物,(ii) 1h后仅接种物,(iii) 对照棉织物, (iv) 壳聚糖处理的棉织物,(v) 氦气等离子体处理的棉织物,(vi) 氦 气等离子体/壳聚糖处理的棉织物,(vii) He/O₂等离子体处理的棉织物, (viii) He/O₂等离子体/壳聚糖处理的棉织物的抗菌活性;(b) DBD等离 子体/壳聚糖处理的聚酯织物。DD: 脱乙酰基的程度。经 Springer Nature ©2016、2010许可,转载自参考文献[35,90]。

到电极之间的空间。等离子体处理在 330 W 下进行 30~ 180 s(90 kHz)。通过 SEM、原子力显微镜(AFM)、衰 减全反射(ATR)-FTIR 和 XPS 分析,证实了表面有岛状 胍聚合物的涂层。在最佳条件下涂布的样品显示大肠杆菌 和金黄色葡萄球菌的生长完全减少。这种工艺的优点是胍 类化合物的阳离子和碱性性质导致其在所有 pH 值范围内 都具有抗菌活性[95]。表3提供了通过各种等离子体处理 技术在各种纺织纤维上实现的抗菌整理的总体比较[10,13, 35-36,38,57,80,82-92,95-141]。

6.2. 通过表面活化提高抗菌剂的负载

通过等离子体处理进行表面活化或功能化被认为是一 种快速和经济的预处理过程,可促进纺织品基材上不可聚 合的抗菌剂的负载。通常,QAC、纳米颗粒和药物等抗 菌剂在纺织品上的负载和牢度性能较低,尤其是那些由疏 水性纤维制成的纺织品。需要进行表面处理以改善纺织纤 维的润湿性、表面张力和反应活性。

OAC具有热稳定性、低人体毒性和氧化性(不会恶 化纺织品的物理性能)等优点,使得这些化合物在纺织品 表面的抗菌整理中得到了广泛的应用,而且成本低、杀菌 效果好。Song等[97]采用DBD等离子体处理来改善作为 QAC的烷基二甲基苄基氯化铵(ADBAC)与棉、PET和 棉/PET湿巾之间的相互作用。DBD等离子体处理增加了 ADBAC在PET和棉/PET湿巾上的吸附,因为其表面与等 离子体产生的含O,基团相互作用。尽管 ADBAC 在未经处 理的棉样上的吸附量高于未经处理的PET和棉/PET样品, 但经过 DBD 等离子体处理后,棉表面的 ADBAC 含量有 所下降,这可能是由于 ADBAC 在纤维内部的渗透。因 此,与其他织物相比,经等离子体处理的PET样品显示出 最高的抗菌活性,因为它的表面上有最高浓度的AD-BAC。由于大部分ADBAC渗透到亲水棉纤维中,降低了 其在表面的浓度,因此经过等离子体处理过的棉布样品的 抗菌活性处于最低水平[97]。总的来说,DBD等离子体处 理改善了抗菌活性,并延长了含PET湿巾的抗菌功效的保 质期[96]。



图 9. 未经处理(R)和等离子处理(P)擦拭样品的细菌对数减少。 W1~W3分别是纯聚酯、纤维素/聚酯(55%/45%)和100%漂白棉的样品。经Elsevier Ltd. ©2019许可,转载自参考文献[97]。

表3 在不同纺织纤维上进行抗菌整理的常见等离子体处理技术和报道的结果

Substrates	Antimicrobial agents	Type of plasma	Method of application	Properties	References
PP	DADMAC	APGD (He/O ₂)	Pre-activation and post-treatment	Good antibacterial activity	[10]
Nylon/	DADMAC	APGD (He/O ₂)	Pre-activation and post-treatment	99.9% reduction in bacterial growth	[13]
cotton					
Cotton	Ag, dichlorophenol, triclosan and diphenyl alkane derivative	DBD (Ar)	Pre-activation and pad-dry-cure	Improved antibacterial activity and durability	[82]
Cotton	Chitosan	DBD (He and He/O_2)	Pre-activation and pad-dry-cure	Significant antimicrobial activity	[35]
Viscose	Chitosan	Low-pressure O, plasma	Pre-activation and pad-dry	Excellent antibacterial activity	[83]
Cotton and Wool	Chitosan	Low-pressure O_2 plasma	Pre-activation and pad-dry	Improved dyeability and antibacte- rial activity	[84-89]
PET	Chitosan	DBD (air)	Immersion-vacuum drying	High antibacterial activity	[90]
PET	Chitosan	DBD (Ar)	Pre-activation and pad-cure	Good biocompatibility and antibac- terial activity	[91]
Nylon	Chitosan	APPJ (air)	Pre-activation and pad-cure	Good biocompatibility and antibac- terial activity	[92]
UHMWPE	TMG	DBD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition	Excellent antibacterial activity	[95]
PET	Alkyldimethylbenzylammonium chloride (ADBAC)	DBD (air)	Pre-activation and immersion	Good antimicrobial efficacy with increased shelf life	[96–97]
PP mesh	Ampicillin	Low-pressure Ar	Pre-activation, grafting with tetra	Antibacterial activity used for her-	[98]
		plasma	ethylene glycol dimethyl, loading of ampicillin by pad-dry-cure	nia repair	
PET and PP	Octenidine	DBD (air)	Ink-jet printing of nanoparticles	Continuous antibacterial finishing	[99]
Nylon	Poly(<i>N</i> -vinylpyrrolidone) (PVP)-coated AgNPs	DBD (air)	Spray and exhaustion	Antibacterial activity using very low amount of AgNPs	[100]
Nylon	AgNPs	DBD (air)	Pre-activation, immersion, and curing	Enhanced hydrophobicity, Long- term antibacterial effect	[36,101]
PET	AgNPs	Low-pressure air	Pre-activation, immersion, and	Durable antibacterial activity	[102]
		plasma	curing		
Cotton	Ag nitrate	Corona (air)	Pre-activation-Immersion-pad-	Enhanced loading and durability of	[103]
			dry–cure	antibacterial effect	
Cotton	Cu and ZnONPs	Corona (air)	Pre-activation-exhaustion-drying	Improved self-cleaning and anti- bacterial activity	[104]
Bamboo	AgNPs	DBD (air)	Pre-activation-in-situ synthesis of	Excellent UV protection and anti-	[105]
			AgNPs using microwave	bacterial activity	
Cotton	AgNPs	Low-pressure CF_4	Simultaneous reactive dyeing and	Good antibacterial activity without	[106]
DET		plasma	nano-finishing (exhaustion)	affecting the color of the fabric	51053
PET	Ag nano-gel and chlorhexidine	$DBD(CO_2)$	Immersion and drying	Excellent antibacterial and healing properties	[107]
PP	AuNPs	DBD and diffuse copla-	Immersion and drying	Good antibacterial activity	[108]
		nar surface barrier dis-			
		charge (DCSBD) (air)			54.0.03
Viscose	Ag' and Cu ² ' ions	DBD (air)	Immersion and drying	Enhanced antimicrobial activity,	[109]
Cotton/ PET	Ag^+ ions	DBD (air)	Immersion and drying	Enhanced antimicrobial activity	[110]
Cotton	AgNPs	Sputtering	Simultaneous sputtering of AgNPs	Hydrophobic, Durable antibacterial	[38]
			and plasma deposition of hexa-	activity with controlled release of	
			methyldisiloxane (HMDSO)	nanoparticles	

续表

Substrates	Antimicrobial agents	Type of plasma	Method of application	Properties	References
PET	Ag, Cu, and ZnONPs	APPJ (O ₂ /N ₂)	Embedding of NPs between two plasma-polymerized HMDSO lay-	Hydrophobic, Durable antibacterial activity with controlled release of	[57,111– 112]
			ers	nanoparticles	
Cotton	AgNPs	APPJ	Sputtering	Good antibacterial activity	[113]
Modal	ZnONPs	APGD	Pre-activation and <i>in-situ</i> synthesis of ZnO NPs	Wash-fast antibacterial property	[114]
Cotton	ZnONPs	Low-pressure O ₂	Pre-activation-Immersion-pad-	Ultra violet (UV) protection	[115]
		plasma	dry-cure		
Cotton	5,5-dimethyl hydantoin (DMH)	APPJ (N ₂)	Pad-plasma-dry-cure	Regenerable antibacterial activity	[80,116– 119]
bamboo	Extract of <i>Aloe barbadensis</i> <i>miller</i> leaves and <i>Rosa</i> <i>damascene</i> flowers	Low-pressure air plasma	Pre-activation-pad-dry-cure	Wash-fast antibacterial property	[120]
Banana	Green tea and tulsi extracts	DBD (air)	Pre-activation-immersion-dry-cure	Enhanced antimicrobial activity	[121]
Cotton	Thymol	Low-pressure plasma (O ₂ and N ₂)	Pre-activation and exhaustion	Great antibacterial activity durable after 50 washing cycles	[122]
Cotton	Neem leaf extract	Low-pressure plasma (air or O_2)	Pre-activation and Pad-dry-cure in presence of citric acid	Excellent and durable antifungal and antibacterial activity	[123–127]
Cotton	Neem oil vapor	Low-pressure plasma (air)	Pre-activation and vapor treatment	Good antibacterial activity	[128]
Cotton	Onion skin extract	Low-pressure O ₂	Pre-activation and exhaustion	Good antibacterial activity	[129]
Wool	Berberine	Low-pressure O ₂	Pre-activation followed by β- cyclodextrin grafting and dyeing	Significant antibacterial activity	[130]
Wool	Berberine	DBD (air)	Exhaustion dveing	Good antibacterial activity	[131]
Cotton	Ag	Low-pressure plasma	DC magnetron sputtering	Durable antibacterial and UV pro- tective	[132]
PET	Ag/TiO ₂	Low-pressure plasma	DC/RF sputtering	Structural coloration, significant anti- bacterial activity and improved anti- static and UV protection properties	[133]
Cotton	Ag and Zn	Low-pressure plasma (Ar)	Magnetron sputtering	Biocompatibility, wound healing and antimicrobial activity	[134]
PET	Ag	Hollow discharge cathode plasma (Ar)	Sputtering	antibacterial activity	[135]
PET/Silk	Cu	Low-pressure plasma (Ar)	Sputtering	Conductivity and antibacterial activity	[136]
Cotton	Titanium oxynitride (TiON)/Cu	Low-pressure plasma $(Ar, O_2, and N_2)$	Co-sputtering	Good antibacterial activity	[137]
Cotton	Ag and SiO_2	Low-pressure plasma (Ar)	Co-sputtering	High antibacterial activity	[138]
РР	AgNPs	DBD (H ₂ /Ar)	<i>In-situ</i> reduction of Ag ions by p lasma	Self-cleaning property	[139]
Cotton	AgNPs	DBD (H ₂ /Ar)	<i>In-situ</i> reduction of Ag ions by plasma	High antimicrobial activity with good fastness	[140]
Cotton	AgNPs	APGD (Ar)	<i>In-situ</i> reduction of Ag ions by plasma	Significant antimicrobial activity	[141]

为了提高用于疝气修复的PP网片上作为抗菌剂的氨 苄西林的负荷,PP纤维的表面通过四乙二醇二甲醚的等 离子体聚合进行了功能化。采用低压射频等离子体,使用 Ar作为载气。该过程是由一个简短的预激活步骤开始的, 使用Ar等离子体在100W的条件下进行30s。然后,通过 在液体单体中鼓泡Ar,将四乙二醇二甲醚蒸气引入等离 子体室。聚合是在压力为40Pa、功率为200W的情况下 进行的,时间为2h。通过将等离子体聚合的样品浸泡在 4%的氨苄青霉素水溶液中24h,然后进行填充和干燥来 进行氨苄青霉素的负载。修饰过的PP网片上的氨苄西林 的负载量比未处理的样品高3倍,样品对金黄色葡萄球菌 和大肠杆菌显示出抗菌活性。这个过程导致了高的药物负 载,而成纤维细胞的特性,如趋化性、黏附性和形态保持 不受影响[98]。

Ivanova等[99]使用包括等离子体处理和喷墨打印的连续工艺,将含有辛烯酸的聚(L-乳酸)(PLLA)聚合物纳米颗粒作为抗菌剂应用于PET和PP无纺布上。简而言之,织物样品用常压空气等离子体进行预处理,然后用喷墨打印机印上抗菌纳米粒子。等离子体处理改善了纳米颗粒在织物表面的润湿性、分布和扩散。这个过程是连续的,并有可能通过廉价、简单、快速和全自动的程序来制备抗菌纺织品[99]。

DBD处理改善了低浓度(10 mg·L⁻¹)的聚乙烯吡咯 烷酮(PVP)涂层AgNP在聚酰胺66织物上使用喷雾和排 气方法的沉积。30℃的排气法显示出最好的效果,AgNP 在等离子体处理过的织物上的抗菌效果在五个洗涤周期后 仍然没有改变。等离子体处理增加了聚酰胺纤维的粗糙 度,并在表面产生了新的官能团,从而使其更好地吸附和 黏附 AgNP。这种方法的优点是使用非常少量但有效的 AgNP进行抗菌整理[100]。Zille等[101]也研究了DBD等 离子体处理和老化对不同尺寸的AgNP的负载和聚酰胺66 织物的抗菌活性的影响。结果表明,含氧化学物质的形成 促进了纳米粒子与尼龙纤维之间的离子键和共价键,从而 增加了等离子体处理后的粗糙度、表面能和润湿性。未 经处理和等离子体处理的聚酰胺织物都显示出很高的抗 菌活性,即使是在30天的老化之后。等离子体处理促使 AgNP 的吸附量增加了三倍,并提高了涂层的耐久性。 AgNP的装载量随着粒径的减小而增加。对用颗粒大小在 10~100 nm 范围内的 AgNP 涂层的等离子体处理过的样品 的抗菌活性进行比较,结果显示使用40~60 nm的AgNP 时,其功能最高且最持久。这是一个优势,因为较小的 AgNP 具有较高的毒性[36,101]。用低压空气等离子体 (27 Pa, 100 W, 2.5 min) 进行表面活化, 增强了胶体 AgNP 在 PET 织物上的结合效率、抗菌活性和稳定性。尽管经过五个洗涤周期后,抗菌活性仍然持久,但银仍被释放到洗涤槽中[102]。

Nourbakhsh [103]报道,棉的电晕处理增加了羧基含量,改善了对硝酸银溶液中银离子的吸附,并提高了织物的抗菌活性和耐洗牢度。电晕预处理也改善了涂有 Cu 和 ZnO 纳米颗粒的棉织物的自清洁和抗菌活性[104]。用常 压空气等离子体对竹子织物进行预处理增强了 AgNP 的负载。在这项研究中,将等离子体处理过的竹子织物浸泡在 含有硝酸银和柠檬酸三钠的浴液中,并使用微波加热 3 min 在纤维上合成 AgNP。在竹纤维表面合成 AgNP,改善了紫外线防护,增加了水接触角[105]。棉花的低压四氟甲烷(CF₄)等离子体处理(40 Pa, 27.12 MHz, 1200 W, 10 s)在表面引入了 C=O、O-C-O、C-O和O=C-O 基团,增加了粗糙度。通过 XPS 分析,证实在表面没有 观察到含氟(F)的基团。CF₄等离子体处理增强了 AgNP (30 nm)的负载,成品棉织物显示出良好的抗菌活 性[106]。

Anjum 等[107] 通过向 1% 的聚乙二醇溶液中滴加 1000 ppm 的硝酸银溶液,并在 60 ℃下搅拌 15~120 min, 制备了一种纳米 Ag 负载凝胶。合成的纳米颗粒的粒径范 围为 10~50 nm。二氧化碳等离子体(60 s, 40 W)被用于 PET 单丝缝合线的功能化,然后再附着 AgNP 和洗必泰 (葡萄糖酸氯己定)。等离子处理增加了 PET 长丝表面的羧 基含量。将经过等离子体处理的样品在 25 ℃下浸泡在所 制备的 AgNP 负载的凝胶或 1% 的洗必泰水溶液中 2 h,然 后清洗并在真空下干燥。与对照样品相比,所制备的缝合 线显示出良好的抗菌和愈合性能。

Radić等[108]比较了两种类型的常压等离子体处理对 非织造布上的金纳米颗粒沉积的影响。通过使用没食子酸 还原Au³⁺ (HAuCl₄, 1 mmol·L⁻¹)来制备AuNP。使用空气作 为处理气体的DBD和扩散共面表面阻挡放电(DCSBD) 被应用于非织造布 PP 的表面活化。等离子体处理系统的 配置如图10 [108]所示。在DBD 设置中,沸石颗粒被用在 接地电极上,以吸附湿度并确保均匀放电。电感耦合等离 子体原子发射光谱(ICP-AES)显示,DBD和DCSBD等 离子体处理都增加了 PP 纤维上沉积的AuNP 的数量。在 DBD 处理和DCSBD 处理的样品中,金纳米颗粒的含量分 别是未处理样品的4倍和3倍。当用DCSBD 预处理12 s (24 J·cm⁻²)或DBD 预处理120 s (14.4 J·cm⁻²)并涂上AuNP 时,PP 样本的抗菌活性最好[108]。使用图10 所示的DBD 装置对黏胶织物进行空气等离子体预处理,增加了织物对 Cu²⁺和Ag⁺的吸收,从而提高了成品的抗菌活性。等离子 处理后和Ag离子负载7天前的样品老化,使Ag⁺的加载量 增加到100% [109]。如上所述[110],用DBD等离子体预 处理棉/涤纶织物时,所得样品的Ag离子负载和抗菌活性 都有所提高。



图10. DBD和DCSBD常压等离子体系统的配置。

尽管在应用纳米颗粒之前对纺织品表面进行等离子体 处理可以改善其黏附性,但将纳米颗粒纳入聚合物基体可 以进一步改善纳米颗粒的稳定性。等离子体聚合物是通过 单体在气体或液体状态下的等离子体聚合而产生的。等离 子体聚合物的厚度、孔隙率和硬度可以通过调整工艺参数 轻松控制,金属离子(如Ag离子)的释放行为可以通过在 等离子体聚合物中嵌入纳米颗粒得到充分控制[142–143]。

Irfan等[38]通过在纤维表面同时溅射AgNP和等离子体沉积六甲基二硅氧烷(HMDSO)对棉织物进行功能化。 在优化条件下沉积的复合薄膜可制备出具有抗菌活性的高 疏水性棉织物,该织物在10次洗涤过程中都很稳定[38]。 在另一项研究中,首先使用O₂/N₂等离子体将HMDSO聚 合在PET无纺布的表面,以获得厚度为70 nm的有机硅涂 层。然后,将样品浸入不同Ag、Cu和ZnO纳米颗粒在乙 醇中的悬浮液中1 min,并进行干燥。最后,如前所述, 又沉积了一层厚度为10 nm的有机硅涂层。Ag和Cu涂层 的样品显示出很高的抗菌活性,而ZnO涂层的样品的抗菌 活性略低,这是由于所使用的ZnO纳米颗粒的尺寸较大 [57]。第二个有机硅层作为一个屏障,防止纳米颗粒的脱 离和不受控制的释放,涂有该层的样品显示出纳米颗粒的 持入释放,在10个洗涤周期后仍然稳定[111–112]。

利用一种新型的 APPJ 将 Ag 颗粒溅射到棉织物上以获 得抗菌涂层[113]。该装置由放置在两个玻璃管中的两个 Ag 电极组成。O₂和 Ar 的混合物通过电极,并对其施加高 电压(15 kV, 450 W)。棉布和喷嘴之间的距离是 5 mm。 APPJ装置示意图如图 11 [113]所示。

光学发射光谱证实了等离子体溅射的Ag,而SEM图



图11. 为溅射Ag而设计的APPJ装置的示意图。

像证实了Ag颗粒沉积在棉花样品上。所制备的样品对革 兰氏阳性和革兰氏阴性细菌显示出抗菌活性,并且抑制区 随着处理时间的延长而增加[113]。

常压直流辉光放电等离子体处理莫代尔织物,改善了 ZnONP的涂层,增强了织物的抗菌活性。FTIR分析显示,O₂和空气等离子体处理在模态纤维表面产生了C=O和-OH基团,导致水接触角下降,并提高了ZnONP的负载[114]。Jazbec等[115]的研究表明,用400W的低压电感耦合射频O₂等离子体处理棉织物10~30s,增加了棉纤维的表面官能团和粗糙度,从而使ZnONP的负载更好,并 增强了防紫外线(UV)性能。由于等离子体蚀刻导致纱 线和纤维之间的摩擦力增加,样品的断裂强度和断裂伸长 率在等离子体处理后也得到改善[115]。

Zhou等[80]使用垫干式等离子体固化方法将5,5-二甲 基海因(DMH)应用于棉织物。成品织物使用次氯酸钠 进行氯化处理,将DMH的酰胺基团转化为*N*-卤胺,可以 杀死细菌。常压He/N₂等离子体处理提高了对金黄色葡萄 球菌的抗菌活性的耐久性,并且所赋予的抗菌活性是通过 氯化作用产生的。DMH氯化反应如图12所示[80, 116–119]。

等离子体预处理可以提高天然抗菌提取物在纺织品上的负载。Kongarasi等[120]的研究表明,当用两种草药提取物,即芦荟叶和大马士革玫瑰花的组合进行整理时,低压空气等离子体处理增强了竹纤维织物的抗菌和抗真菌效率及耐久性。与水、氯仿和石油醚提取物相比,乙醇提取物显示出最高的抗菌活性。在25次洗涤循环后,其抗菌活性得以保持[120]。在另一项研究中,用绿茶(Camellia sinensis)和图尔西(Ocimum sanctum)叶提取物整理时,空气DBD等离子体处理4 min,改善了润湿性,增加了香蕉纤维上的表面极性基团,并增强了香蕉织物的抗菌活性和耐久性[121]。棉花的低压O₂和N₂等离子体处理改善了棉织物上百里酚的负载,并赋予样品极大的抗菌活性,这些样品在50个洗涤周期内都很稳定。负载百里酚的棉质



图12. 使用He/N,等离子体和NaClO的氯化作用使DMH附着在棉花上的机制。

样品在未经等离子体激活的情况下,其抗菌活性在5个洗 涤周期内是稳定的[122]。

低压射频空气等离子体预处理改善了棉织物的润湿 性,增强了印楝树叶提取物作为天然抗菌剂的吸收能力。 提取物与柠檬酸作为交联剂,采用垫干固化工艺进行应 用。当样品在50W的功率下被等离子体处理5min,而电 极之间的距离为3 cm时,获得了最高的抗菌活性。用纤 维素酶水解棉花也显示了同样的效果,当样品先经过酶处 理,然后再经过等离子体处理时,会出现协同效应。 ATR-FTIR分析证实在纤维素链上引入了新的羰基官能团。 图13显示了空气等离子体处理期间纤维素的化学变化 [123]。用纤维素和空气等离子体处理的棉花样品及用印 楝树叶提取物整理的棉花样品显示出抗真菌活性, 对革兰 氏阳性和革兰氏阴性细菌都有100%的细菌减少。30次洗 涤循环后, 抗菌效果稳定[123-125]。O2等离子体显示出 比空气等离子体稍好的结果[126-127]。经空气等离子体 处理的棉花在150℃下经受印楝油蒸气作用60min,也显 示出良好的抗菌活性[128]。用低压O,等离子体预处理并 用洋葱皮和洋葱果肉提取物染色的棉织物显示出对金黄色 葡萄球菌具有抗菌活性[129]。

用低压O₂等离子体对羊毛织物进行预处理,通过以 柠檬酸为交联剂的垫干式固化工艺,增强了β-环糊精在羊 毛织物上的附着。经过等离子体处理和β-环糊精处理的羊 毛织物上有小檗碱,显示出明显的抗菌活性[130]。空气 DBD处理羊毛可以增强以天然着色剂小檗碱的羊毛可染 性,在最佳条件下制备和染色的样品对革兰氏阳性和革兰 氏阴性细菌显示出抗菌活性[131]。

6.3. 等离子体溅射

通过直流磁控溅射在棉布上镀上Ag纳米层[基础压力: 0.02 mTorr (1 mTorr = 0.133 Pa),进料时的工作压力Ar: 0.05 Torr, 5 min],使成品织物具有抗菌和防紫外线的特性,其在10个洗涤周期后仍然稳定[132]。

Yuan等[133]使用连续溅射系统在涤纶织物上沉积银/ 二氧化钛纳米复合材料。旋转的圆柱形Ag和Ti靶材被用 作阴极。试验室压力为0.006 Pa,采用直流和直流/射频溅 射方法。在直流溅射中,首先溅射的是Ag,然后是Ti。 Ti溅射层在短时间暴露于空气中后被转化为TiO₂。使用 Ar/O₂作为处理气体对Ti进行反应性溅射时,直接获得了 TiO₂纳米涂层。涤纶织物在结构上被着色,溅射后的织物 的物理性能略有下降。溅射涂层的织物显示出明显的抗菌 活性,并改善了抗静电和防紫外线性能[133]。

在对纺织品进行金属溅射涂层时,整个表面都被均匀的金属薄层所覆盖。据报道,在使用纺织品进行伤口愈合时,对整个表面进行涂层不利于产品的生物相容性。Liu等[134]在棉质无纺布上使用PET模板,在表面溅射Ag和Zn点,获得高的抗菌活性,同时保留了生物相容性和加



图13. 空气等离子体处理在纤维素上引起的化学变化[123]。

速伤口愈合的特性。通过激光烧蚀制备的PET模板被放置在棉布的上面。分别采用Ag和Zn靶材进行溅射,使用Ar作为处理气体[15 sccm(标准状态下,15 cm³·min⁻¹],功率为100 W。与单独涂覆Ag或Zn的样品相比,涂覆两种金属的样品在伤口愈合和抗菌活性方面表现出协同作用[134]。

Naeem等[135]使用空心放电阴极等离子体系统在PET 织物上沉积Ag以获得抗菌性能。在空心阴极的中心使用 了高纯度的Ag,并在1Pa的压力和10 sccm的Ar流速下 进行了10~60 min的沉积。电压为340 V,电流为0.4 mA。 在不同的等离子体处理时间下,水和甘油在Ag涂层的 PET织物表面的接触角如图14 (a)所示。接触角的增加 导致了细菌在表面上的附着力的减少和抗菌活性的提高。 图14 (b)显示,等离子体处理时间增加到60 min后,颗 粒尺寸和密度略有增加。Ag涂层样品的抗菌活性随着等 离子体处理时间的增加而提高[135]。

金属或非金属性质的均匀和高纯度的薄膜可以通过磁



图14. 等离子体处理时间对接触角(a)和Ag涂层PET织物的尺寸和密度(b)的影响[135]。

控溅射沉积在各种纺织材料上。通过适当地选择工艺参 数,可以很容易地调整薄膜的厚度和与表面的黏附力。通 过在纺织物上溅射选定的金属或金属氧化物,可以获得不 同的功能特性,包括电磁干扰(EMI)屏蔽、紫外线防 护、红外线防护、抗静电、导电性、气敏性、亲水性、疏 水性、结构着色、雷达反射和改善染色。铜、银、钛、 铝、铂、锌、黄铜、氧化锌、氧化铜、氧化镁和二氧化钛 是通过溅射用于纺织品抗菌整理的金属和金属氧化物靶标 的例子[144-145]。诸如激光预处理等准备工作可以增强 溅射金属涂层与基材之间的附着力[146]。等离子体在涤 纶/丝绸织物上溅射铜40 min, 使水接触角增加到146°, 并明显降低了表面电阻率。涂层织物对大肠杆菌和金黄色 葡萄球菌显示出抗菌活性[136]。在Ar、O,和N,作为工作 气体的情况下,使用Ti和Cu靶材在棉织品上溅射了氮氧 化钛(TiON)/Cu复合涂层。涂有TiON的棉布显示出 90%的细菌减少量,当Cu被共溅射时达到100% [137]。 将Ag和SiO,在棉织物上射频共溅射15~80min,使Ag嵌 入到SiO,薄膜中,并控制释放Ag离子,这给涂层样品带 来了很高的抗菌活性[138]。

6.4. 纳米颗粒的合成

纳米颗粒涂层的纺织材料的制备方法有多种。最方便 和最流行的方法之一是使用各种还原剂对金属离子进行原 位还原。在这种方法中,金属离子首先沉积在纺织纤维 上,然后通过化学还原转化为纳米颗粒。硼氢化钠是最著 名的还原剂之一,用于在纺织纤维上合成纳米颗粒,如Ag [147-148]。最近,对使用环境友好型工艺的要求越来越 高,如生物合成(例如,使用植物提取物)、光或紫外线还 原、电子还原或冷等离子体还原。冷等离子体被认为是一 种环境友好、快速和简便的方法,用于合成表面高分散度 的小金属纳米颗粒。通过使用等离子体处理来合成表面的 金属纳米颗粒,避免了聚集,并提高了纳米颗粒的催化活 性和稳定性。应用冷等离子体时,高能电子和氢物种(含 氢气体如氨、甲烷、氢气、乙醇或水蒸气被用作工作气体) 可以作为还原剂,将金属离子转化为原子和纳米颗粒。在 大气压等离子体中, 电子的能量因电子与其他重金属原子 和分子之间的频繁碰撞而降低;因此,仅靠高能电子无法 有效地还原金属离子,必须同时使用含氢气体[149]。Ar/ He等离子体合成AgNP的机制显示在以下反应中[139,150]:

$$e^{*} + Ar \longrightarrow Ar^{*} + e$$

$$e^{*} + H_{2} \longrightarrow H_{2}^{*} + e$$

$$2Ag^{+} + H_{2}^{*} + 2e \longrightarrow 2Ag + H_{2}$$

$$Ag^{+} + Ar^{*} + e \longrightarrow Ag + Ar$$

7. 未来展望 目前世界范围内积极健康的生活方式的趋势激发了人

Fan 等[140]使用 DBD 等离子体(5.7 kV, 10.4 kHz)在

棉花上合成AgNP。这个过程包括用硝酸银(AgNO₃)和 PVP 浸渍棉样,离心,以及 DBD 等离子体处理。使用 Ar/

H,混合物作为处理气体。活性氢物种(包括H、H*和

H,*)将Ag离子还原成纳米颗粒。在合成AgNP后,棉花

样品的颜色从白色变为黄色和棕色。使用SEM、X射线衍

射、FTIR、XPS、SEM和透射电子显微镜(TEM)确认

了棉纤维上AgNP的制造。合成的纳米粒子的平均尺寸约

为5 nm。所制备的涂层在超声处理 30 min 后显示出良好

的坚牢度。用这种方法包覆的棉样对革兰氏阳性和革兰氏

NP。将棉花样品在室温下浸泡在含有硝酸银和聚乙烯吡

咯烷酮的溶液中1h,然后将其置于功率为6~12W的氩气

辉光放电等离子体中3 min。合成的纳米粒子的尺寸从

4.4 nm 到 6.3 nm 不等(图 15) [141]。涂有 AgNP 的棉样对

上进行表面活化和合成Ag纳米颗粒。在第一步中,空气

DBD 等离子体被用于 PP 的表面活化,以改善其润湿性并

提高TiO₂NP在表面的负载。然后,将制备的样品浸入 AgNO₃溶液中,并滴加氨水。AgNO₃被转化为AgOH,然

后通过在60℃下干燥30 min转化为Ag,O。通过随后用

H,/Ar(体积比为1:1)DBD等离子体在22.5W的功率下

以30 mL·min⁻¹的流速处理5 s,将Ag离子转化为Ag纳米

颗粒。获得的AgNP的直径从4nm到11nm不等,平均直

径为7 nm。合成的 AgNP 增强了 TiO, NP 对亚甲基蓝的光

催化降解作用。在模拟阳光照射4h的情况下, TiO,NP涂

层PP无纺布上AgNP的存在,使染料去除率从73%提高

到99% [139]。

Dong 等[139]使用 DBD 等离子体分两步在无纺布 PP

革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌均有显著抗菌活性[141]。

Li等[141]使用氩气辉光放电在棉织物上合成了Ag-

阴性细菌显示出很高的抗菌活性[140]。

们对抗菌整理剂的兴趣,特别是在纺织品上。目前,人们 更加关注纺织品可能携带的微生物对人体健康的有害影 响。因此,抗菌整理已经成为当前纺织品发展趋势的一个 关键过程。目前已经有商业化的抗菌产品,特别是Ag、 QAC、聚六亚甲基双胍和三氯生,它们可以覆盖大多数 常见的纺织纤维(如棉、聚酯、尼龙、羊毛、再生纤维 素、丙烯酸和PP)[28]。人们对天然抗菌产品也很感兴 趣,如壳聚糖及其衍生物。此外,等离子体辅助整理技术 具有快速、经济和环保等优点,是一种很有前景的纺织品 整理技术。

等离子体在纺织品上的应用带来了一些严峻的挑战。 尽管从长远来看,等离子体可以提供经济的生产,但最初 的设置成本很高,需要对已经存在的传统设置进行彻底的 改变[63]。这往往会使各行业不愿意采用这种技术。此 外,与平面薄膜相比,纺织品的三维结构和较高的表面积 也有一些实际问题[151]。总的来说,考虑到第一次应用 是在20世纪80年代,等离子体在大规模纺织品生产中的 应用一直进展缓慢。但由于商业上可用的机器和令人鼓舞 的工业设置的例子,其进展是相当稳定的[63]。例如, Europlasma (比利时)、Textilveredelung Grabher GmbH (奥地利)和HTP Unitex (意大利)使用低压等离子体来 处理纺织品表面,以增加润湿性和附着力,从而改善纺织 品的整理[152]。Sefar AG(瑞士)使用大气等离子体装 置,可以以25 m·min⁻¹的速度运行,同时处理宽达4 m的 纺织品[152]。目前市场上也有几家等离子体机械设备供应 商,如IPLAS、Ahlbrandt、Softal Corona & Plasma GmbH 和 Diener electronic (德国), Coating Plasma Innovation



图15. (a) TEM; (b) 粒度分布; (c) 使用氩气辉光放电在棉织物上合成的 AgNP的 SEM 图像。经 Elsevier Ltd. 许可,转载自参考文献[136], ©2017。

(CPI)和AcXys(法国),Tri-Star(美国),GRINP、Arioli和Mascioni(意大利)以及Plasmatreat(新加坡)[63],为等离子体在纺织领域的融入和进步提供支持和机会。

纺织业,特别是传统的湿法工艺,在全世界的污染中 占了很大的比例。对环境的日益关注也在推动各行业采用 等离子体等环境安全技术。关于使用等离子体对纺织品进 行抗菌整理的研究也显示出良好的效果和大规模应用的合 理性。尽管早期的纺织品抗菌整理大多集中在抗菌和抗真 菌产品上,但纺织品抗病毒整理的开发也在兴起。例如, Iyigundogdu等[3]报道了五水合五硼酸钠-三氯生处理的棉 织物具有抗病毒、抗真菌、抗菌和抗感染的特性。Parthasarathi等[153]报道了用经等离子体增强碳氟化合物处 理的非织造纺黏 PP制成的手术服,根据美国医疗器械促 进协会(AAMI)分类,该手术服能够提供抗病毒特性并 具有4级液体屏障保护。

因此,考虑到等离子体的潜力和与传统湿法整理有关 的问题,在纺织品抗菌整理中采用等离子体技术可能是一 种合理的方法,因为在目前新冠疫情期间和之后对服装的 卫生要求很高。

8. 结论

微生物会对纺织品产生有害影响,并常常对纺织品的 穿着者产生影响。目前全球的新冠疫情强调了保护人类免 受微生物影响的责任。使用抗菌加工的纺织品可能是大众 免受微生物侵害和限制其传播的最重要的盔甲。因此,纺 织品的抗菌整理越来越重要,人们正在寻求更快的、经济 的和环保的技术。为此,等离子体在纺织品中的应用正变 得至关重要。到目前为止,利用等离子体辅助进行抗菌整 理的研究已经采用了各种方法。这包括整理剂在纺织品基 材上的接枝聚合,改变纺织品的功能(如润湿性)以增强 整理剂的负载,等离子体溅射,以及在纺织品上合成纳米 颗粒以进行抗菌保护。结果表明,所有的研究技术都取得 了良好的效果,适合在抗菌整理中使用等离子体。因此, 等离子体在纺织品抗菌整理中的应用可以开创纺织品制造 的新时代,实现可持续的环境和更健康的生活。

Compliance with ethics guidelines

Maryam Naebe, Abu Naser Md Ahsanul Haque, and Aminoddin Haji declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Nomenclature

AAMI	Association for the Advancement of Medical
	Instrumentation
AATCC	American Association of Textile Chemists and
	Colorists
AC	Alternating current
ADBAC	Alkyldimethylbenzylammonium chloride
AFM	Atomic force microscopy
APGD	Atmospheric pressure glow discharge
APPECVD	Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemi-
	cal vapor deposition
APPJ	Atmospheric pressure plasma jet
ATR	Attenuated total reflection
AgNPs	Silver nanoparticles
AuNPs	Gold nanoparticles
CD	Corona discharge
CuNPs	Copper nanoparticles
DADMAC	Diallyldimethylammonium chloride
DBD	Dielectric barrier discharge
DC	Direct current
DCSBD	Diffuse coplanar surface barrier discharge
DMH	5,5-Dimethyl hydantoin
DNA	Deoxyribonucleic acid
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EMI	Electromagnetic interference
FTIR	Fourier transform infrared
IR	Infra-red
ISO	International Organization for Standardization
JIS	Japanese Industrial Standards
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission
	spectroscopy
mRNA	Messenger ribonucleic acid
NPs	Nanoparticles
PP	Polypropylene
PET	Polyester
PVP	Poly(N-vinylpyrrolidone)
PLLA	Poly(L-lactide)
RF	Radio frequency
SEM	Scanning electron microscopy
SPM	Scanning probe microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
TiON	Titanium oxynitride

TiO2NPs	Titanium dioxide nanoparticles
TMG	1,3,3-Tetramethylguanidine
TOF-SIMS	Time-of-flight secondary ion mass spectrometry
QACs	Quaternary ammonium compounds
UHMWPE	Ultra-high molecular weight polyethylene
UV	Ultra violet
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
ZnONPs	Zinc oxide nanoparticles

References

- [1] Chauhan A, Das A, Kharkwal H, Kharkwal AC, Varma A. Impact of microorganisms on environment and health. In: Chauhan AK, Varma A, editors. Microbes: health and environment. New Delhi: I. K. International Publishing House Pvt. Ltd.; 2006. p. 1–12.
- [2] Nayak R, Padhye R. Antimicrobial finishes for textiles. In: Paul R, editor. Functional finishes for textiles: improving comfort, performance and protection. Amsterdam: Woodhead Publishing Ltd. 2014. p. 361–85.
- [3] Iyigundogdu ZU, Demir O, Asutay AB, Sahin F. Developing novel antimicrobial and antiviral textile products. Appl Biochem Biotechnol 2017;181 (3):1155–66.
- [4] Son WK, Youk JH, Lee TS, Park WH. Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles. Macromol Rapid Commun 2004;25(18):1632–7.
- [5] Anita S, Ramachandran T, Rajendran R, Koushik CV, Mahalakshmi M. A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric. Text Res J 2011;81(10):1081–8.
- [6] Cerkez I, Kocer HB, Worley SD, Broughton RM, Huang TS. N-halamine biocidal coatings via a layer-by-layer assembly technique. Langmuir 2011; 27(7):4091–7.
- [7] Xing Y, Yang X, Dai J. Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol–gel method. J Sol-Gel Sci Technol 2007;43(2):187–92.
- [8] Ferrero F, Periolatto M. Antimicrobial finish of textiles by chitosan UV-curing. J Nanosci Nanotechnol 2012;12(6):4803–10.
- [9] Perelshtein I, Applerot G, Perkas N, Wehrschetz-Sigl E, Hasmann A, Guebitz GM, et al. Antibacterial properties of an in situ generated and simultaneously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics. ACS Appl Mater Interfaces 2009; 1(2):361–6.
- [10] Mazloumpour M, Malshe P, El-Shafei A, Hauser P. Conferring durable antimicrobial properties on nonwoven polypropylene via plasma-assisted graft polymerization of DADMAC. Surf Coat Technol 2013;224:1–7.
- [11] Haji A, Naebe M. Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and natural dyes: a review. J Cleaner Prod 2020;265:121866.
- [12] Cornelius C, McCord M, Bourham M, Hauser P. Atmospheric pressure plasma grafting of a vinyl-quaternary compound to nonwoven polypropylene and cotton. J Eng Fibers Fabrics 2018;13(3):45–58.
- [13] Malshe P, Mazloumpour M, El-Shafei A, Hauser P. Functional military textile: plasma-induced graft polymerization of DADMAC for antimicrobial treatment on nylon-cotton blend fabric. Plasma Chem Plasma Process 2012;32(4):833–43.
- [14] Tan LY, Sin LT, Bee ST, Ratnam CT, Woo KK, Tee TT, et al. A review of antimicrobial fabric containing nanostructures metal-based compound. J Vinyl Addit Technol 2019;25(S1):E3–E27.
- [15] Gutarowska B, Michalski A. Microbial degradation of woven fabrics and protection against biodegradation. In: Jeon HY, editor. Woven fabrics. Rijeka: InTech; 2012.
- [16] Haghi AK, Zaikov GE. Green nanofibers—production and limits. In: Wilkie CA, Geuskens G, Matos Lobo VM, editors. Handbook of research on functional materials: principles, capabilities, and limitations. Boca Raton: CRC Press; 2014. p. 11–104.
- [17] Hamlyn PF. Talking rot and mildew. Textiles 1990;19(2):46-50.
- [18] Ki HY, Kim JH, Kwon SC, Jeong SH. A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver. J Mater Sci 2007;42(19):8020–4.
- [19] Lee HJ, Jeong SH. Bacteriostasis and skin innoxiousness of nanosize silver colloids on textile fabrics. Text Res J 2005;75(7):551–6.
- [20] Dong H, Wang D, Sun G, Hinestroza JP. Assembly of metal nanoparticles on

electrospun nylon 6 nanofibers by control of interfacial hydrogen-bonding interactions. Chem Mater 2008;20(21):6627–32.

- [21] Sashina ES, Dubkova OI, Novoselov NP, Goralsky JJ, Szynkowska MI, Lesniewska E, et al. Silver nanoparticles on fibers and films of Bombyx mori silk fibroin. Russ J Appl Chem 2009;82(6):974–80.
- [22] Ilić V, Šaponjić Z, Vodnik V, Potkonjak B, Jovančić P, Nedeljković J, et al. The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles. Carbohydr Polym 2009;78(3):564–9.
- [23] Marcato PD, Nakasato G, Brocchi M, Melo PS, Huber SC, Ferreira IR, et al. Biogenic silver nanoparticles: antibacterial and cytotoxicity applied to textile fabrics. J Nano Res 2012;20:69–76.
- [24] Lee HJ, Yeo SY, Jeong SH. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. J Mater Sci 2003;38(10):2199–204.
- [25] Gouda M. Nano-zirconium oxide and nano-silver oxide/cotton gauze fabrics for antimicrobial and wound healing acceleration. J Ind Text 2012;41(3):222–40.
- [26] Morais DS, Guedes RM, Lopes MA. Antimicrobial approaches for textiles: from research to market. Materials 2016;9(6):498.
- [27] Gao Y, Cranston R. Recent advances in antimicrobial treatments of textiles. Text Res J 2008;78(1):60–72.
- [28] Son YA, Sun G. Durable antimicrobial nylon 66 fabrics: ionic interactions with quaternary ammonium salts. J Appl Polym Sci 2003;90(8):2194–9.
- [29] Zhao T, Sun G. Antimicrobial finishing of wool fabrics with quaternary aminopyridinium salts. J Appl Polym Sci 2007;103(1):482–6.
- [30] Shahidi S, Wiener J. Antibacterial agents in textile industry. In: Bobbarala V, editor. Antimicrobial agents. Rijeka: InTech; 2012. p. 387–406.
- [31] Worley SD, Williams DE, Crawford RA. Halamine water disinfectants. Crit Rev Environ Control 1988;18(2):133–75.
- [32] Vellingiri K, Ramachandran T, Senthilkumar M. Eco-friendly application of nano chitosan in antimicrobial coatings in the textile industry. Nanosci Nanotechnol Lett 2013;5(5):519–29.
- [33] Abdel-Mohsen AM, Abdel-Rahman RM, Hrdina R, Imramovsky' A, Burgert L, Aly AS. Antibacterial cotton fabrics treated with core-shell nanoparticles. Int J Biol Macromol 2012;50(5):1245–53.
- [34] Lu YH, Chen YY, Lin H, Wang C, Yang ZD. Preparation of chitosan nanoparticles and their application to Antheraea pernyi silk. J Appl Polym Sci 2010;117(6):3362–9.
- [35] Naebe M, Li Q, Onur A, Denning R. Investigation of chitosan adsorption onto cotton fabric with atmospheric helium/oxygen plasma pre-treatment. Cellulose 2016;23(3):2129–42.
- [36] Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnol Adv 2009;27(1):76–83.
- [37] Vu NK, Zille A, Oliveira FR, Carneiro N, Souto AP. Effect of particle size on silver nanoparticle deposition onto dielectric barrier discharge (DBD) plasma functionalized polyamide fabric. Plasma Process Polym 2013;10(3):285–96.
- [38] Irfan M, Polonskyi O, Hinz A, Mollea C, Bosco F, Strunskus T, et al. Antibacterial, highly hydrophobic and semi transparent Ag/plasma polymer nanocomposite coating on cotton fabric obtained by plasma based codeposition. Cellulose 2019;26(16):8877–94.
- [39] Zille A, Almeida L, Amorim T, Carneiro N, Esteves MF, Silva CJ, et al. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles. Mater Res Express 2014;1(3):032003.
- [40] Gilbert P, Moore LE. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. J Appl Microbiol 2005;99(4):703–15.
- [41] Marini M, Bondi M, Iseppi R, Toselli M, Pilati F. Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via solgel process. Eur Polym J 2007;43(8):3621–8.
- [42] Lim SH, Hudson SM. Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals. J Macromol Sci Part C Polym Rev 2003;43(2):223–69.
- [43] Gupta D, Khare SK, Laha A. Antimicrobial properties of natural dyes against Gram-negative bacteria. Color Technol 2004;120(4):167–71.
- [44] Han S, Yang Y. Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin. Dyes Pigments 2005;64(2):157–61.
- [45] Bahtiyari MI, Yilmaz F. Investigation of antibacterial properties of wool fabrics dyed with pine cones. Ind Text 2018;69(5):369–74.
- [46] Joshi M, Ali SW, Purwar R, Rajendran S. Ecofriendly antimicrobial finishing of textiles using bioactive agents based on natural products. Indian J Fibre Text Res 2009;34(3):295–304.
- [47] Jang YJ, Lee JS. Antimicrobial treatment properties of Tencel Jacquard fabrics treated with ginkgo biloba extract and silicon softener. Fibers Polym 2010; 11(3):422–30.
- [48] Ammayappan L, Jeyakodi Moses J. Study of antimicrobial activity of aloevera,

chitosan, and curcumin on cotton, wool, and hairrabbit. Fibers Polym 2009; 10(2):161-6.

- [49] Kim HW, Kim BR, Rhee YH. Imparting durable antimicrobial properties to cotton fabrics using alginate – quaternary ammonium complex nanoparticles. Carbohydr Polym 2010;79(4):1057–62.
- [50] Chirila L, Constantinescu GC, Danila A, Popescu A, Constantinescu RR, Săndulache IM. Functionalization of textile materials with bioactive polymeric systems based on propolis and cinnamon essential oil. Ind Text 2020;71(2):186–92.
- [51] Petkova P, Francesko A, Fernandes MM, Mendoza E, Perelshtein I, Gedanken A, et al. Sonochemical coating of textiles with hybrid ZnO/chitosan antimicrobial nanoparticles. ACS Appl Mater Interfaces 2014;6(2):1164–72.
- [52] Pinho E, Magalhães L, Henriques M, Oliveira R. Antimicrobial activity assessment of textiles: standard methods comparison. Ann Microbiol 2011; 61(3):493–8.
- [53] Virk RK, Ramaswamy GN, Bourham M, Bures BL. Plasma and antimicrobial treatment of nonwoven fabrics for surgical gowns. Text Res J 2004; 74(12): 1073–9.
- [54] ISO 20645:2004: Textile fabrics—determination of antibacterial activity—agar diffusion plate test. ISO standard. Geneva: International Organization for Standardization; 2004.
- [55] AATCC 147: 2004: Antibacterial activity assessment of textile materials: parallel streak method. US standard. New York: American Association of Textile Chemists and Colorists; 2004.
- [56] JIS L 1902: 2008: Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products. Japanese Industrial Standard. Tokyo: Japanese Standard Association; 2008.
- [57] Nikiforov AY, Deng X, Onyshchenko I, Vujosevic D, Vuksanovic V, Cvelbar U, et al. Atmospheric pressure plasma deposition of antimicrobial coatings on nonwoven textiles. Eur Phys J Appl Phys 2016;75(2):24710.
- [58] ISO 20743: 2007: Textiles—determination of antibacterial activity of antibacterial finished products. ISO standard. Geneva: International Organization for Standardization; 2007.
- [59] AATCC 100: 2004: Antibacterial finishes on textile materials: Assessment of. US standard. New York: American Association of Textile Chemists and Colorists; 2004.
- [60] Haji A, Haque ANMA, Naebe M. The effect of plasma treatment on dyeing of synthetic fibers. In: Rather LJ, Haji A, Shabbir M, editors. Innovative and emerging technologies for textile dyeing and finishing. Beverly: Scrivener Publishers; 2021. p. 213–33.
- [61] Naebe M, Haque ANMA, Haji A. The effect of plasma treatment on dyeing of natural fibers. In: Rather LJ, Haji A, Shabbir M, editors. Innovative and emerging technologies for textile dyeing and finishing. Beverly: Scrivener Publishers; 2021. p. 191–212.
- [62] Radetic M, Jovancic P, Puac N, Petrovic ZL. Environmental impact of plasma application to textiles. J Phys Conf Ser 2007;71:012017.
- [63] Jelil RA. A review of low-temperature plasma treatment of textile materials. J Mater Sci 2015;50(18):5913–43.
- [64] Olde Riekerink MB, Terlingen JGA, Engbers GHM, Feijen J. Selective etching of semicrystalline polymers: CF4 gas plasma treatment of poly (ethylene). Langmuir 1999;15(14):4847–56.
- [65] Hwang YJ. Characterization of atmospheric pressure plasma interactions with textile/polymer substrates [dissertation]. Raleigh: North Carolina State University; 2003.
- [66] Kan C, Yuen CW. Plasma technology in wool. Text Prog 2007;39(3):121-87.
- [67] Dave H, Ledwani L, Nema SK. Nonthermal plasma: a promising green technology to improve environmental performance of textile industries. In: Shahid-ul-Islam, Butola BS, editors. The impact and prospects of green chemistry for textile technology. Amsterdam: Elsevier; 2019. p. 199–249.
- [68] Naebe M, Denning R, Huson M, Cookson PG, Wang X. Ageing effect of plasmatreated wool. J Text Inst 2011;102(12):1086–93.
- [69] Naebe M, Cookson PG, Denning R, Wang X. Use of low-level plasma for enhancing the shrink resistance of wool fabric treated with a silicone polymer. J Text Inst 2011;102(11):948–56.
- [70] Naebe M, Cookson PG, Rippon J, Brady RP, Wang X, Brack N, et al. Effects of plasma treatment of wool on the uptake of sulfonated dyes with different hydrophobic properties. Text Res J 2010;80(4):312–24.
- [71] McCoustra MRS, Mather RR. Plasma modification of textiles: understanding the mechanisms involved. Text Prog 2018;50(4):185–229.
- [72] Ratnapandian S, Wang L, Fergusson SM, Naebe M. Effect of atmospheric plasma treatment on pad-dyeing of natural dyes on wool. J Fiber Bioeng Inf 2011;4(3):267–76.
- [73] Herbert T. Atmospheric-pressure cold plasma processing technology. In:

Shishoo R, editor. Plasma technologies for textiles. Cambridge: Woodhead Publishing; 2007. p. 79–128.

- [74] Vaideki K. Plasma technology for antimicrobial textiles. In: Sun G, editor. Antimicrobial textiles. Cambridge: Woodhead Publishing; 2016. p. 73–86.
- [75] Kan CW, Yuen CWM. Textile modification with plasma treatment. Res J Text Apparel 2006;10(1):49–64.
- [76] Pransilp P, Pruettiphap M, Bhanthumnavin W, Paosawatyanyong B, Kiatkamjornwong S. Surface modification of cotton fabrics by gas plasmas for color strength and adhesion by inkjet ink printing. Appl Surf Sci 2016;364:208–20.
- [77] Pandiyaraj KN, Selvarajan V. Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics. J Mater Process Technol 2008;199(1–3): 130–9.
- [78] Peng S, Gao Z, Sun J, Yao L, Qiu Y. Influence of argon/oxygen atmospheric dielectric barrier discharge treatment on desizing and scouring of poly (vinyl alcohol) on cotton fabrics. Appl Surf Sci 2009;255(23):9458–62.
- [79] Shahid-ul-Islam, Shahid M, Mohammad F. Green chemistry approaches to develop antimicrobial textiles based on sustainable biopolymers—a review. Ind Eng Chem Res 2013;52(15):5245–60.
- [80] Zhou CE, Kan CW, Matinlinna J, Tsoi J. Regenerable antibacterial cotton fabric by plasma treatment with dimethylhydantoin: antibacterial activity against S. aureus. Coatings 2017;7(1):11.
- [81] Zhou CE, Kan CW. Review of antibacterial finishing processes with plasma for cotton. Res J Text Apparel 2013;17(4):12–24.
- [82] Arik B, Demir A, Özdoğan E, Gülümser T. Effects of novel antibacterial chemicals on low temperature plasma functionalized cotton surface. Tekstil ve Konfeksiyon 2011;21(4):356–63.
- [83] ZemljicLFras, Persin Z, Stenius P. Improvement of chitosan adsorption onto cellulosic fabrics by plasma treatment. Biomacromolecules 2009;10(5):1181–7.
- [84] Haji A, Ashraf S, Nasiriboroumand M, Lievens C. Environmentally friendly surface treatment of wool fiber with plasma and chitosan for improved coloration with cochineal and safflower natural dyes. Fibers Polym 2020;21(4): 743–50.
- [85] Haji A. Plasma activation and chitosan attachment on cotton and wool for improvement of dyeability and fastness properties. Pigm Resin Technol 2020;49 (6):483–9.
- [86] Haji A. Improved natural dyeing of cotton by plasma treatment and chitosan coating. Optimization by response surface methodology. Cellul Chem Technol 2017;51(9–10):975–82.
- [87] Haji A, Qavamnia SS, Bizhaem FK. Salt free neutral dyeing of cotton with anionic dyes using plasma and chitosan treatments. Ind Text 2016;67(2):109–33.
- [88] Haji A, Mehrizi MK, Sharifzadeh J. Dyeing of wool with aqueous extract of cotton pods improved by plasma treatment and chitosan: optimization using response surface methodology. Fibers Polym 2016;17(9):1480–8.
- [89] Haji A, Khajeh Mehrizi M, Hashemizad S. Plasma and chitosan treatments for improvement of natural dyeing and antibacterial properties of cotton and wool. Vlakna Text 2016;23(3):86–90.
- [90] Sophonvachiraporn P, Rujiravanit R, Sreethawong T, Tokura S, Chavadej S. Surface characterization and antimicrobial activity of chitosan-deposited DBD plasma-modified woven PET surface. Plasma Chem Plasma Process 2011;31 (1):233–49.
- [91] Chang YB, Tu PC, Wu MW, Hsueh TH, Hsu SH. A study on chitosan modification of polyester fabrics by atmospheric pressure plasma and its antibacterial effects. Fibers Polym 2008;9(3):307–11.
- [92] Tseng HJ, Hsu SH, Wu MW, Hsueh TH, Tu PC. Nylon textiles grafted with chitosan by open air plasma and their antimicrobial effect. Fibers Polym 2009; 10(1):53–9.
- [93] Goy RC, de Britto D, Assis OBG. A review of the antimicrobial activity of chitosan. Polímeros 2009;19(3):241–7.
- [94] Goy RC, Morais STB, Assis OBG. Evaluation of the antimicrobial activity of chitosan and its quaternized derivative on *E. coli* and *S. aureus* growth. Rev Bras Farmacogn 2016;26(1):122–7.
- [95] Yim JH, Fleischman MS, Rodriguez-Santiago V, Piehler LT, Williams AA, Leadore JL, et al. Development of antimicrobial coatings by atmospheric pressure plasma using a guanidine-based precursor. ACS Appl Mater Interfaces 2013;5(22):11836–43.
- [96] Song X, Cvelbar U, Strazar P, Vossebein L, ChemicalZille A., thermomechanical and antimicrobial properties of DBD plasma treated disinfectant-impregnated wipes during storage. Polymers 2019;11(11):1769.
- [97] Song X, Cvelbar U, Strazar P, Vossebein L, Zille A. Antimicrobial efficiency and surface interactions of quaternary ammonium compound absorbed on dielectric barrier discharge (DBD) plasma treated fiber-based wiping materials. ACS Appl Mater Interfaces 2020;12(1):298–311.

- [98] Labay C, Canal JM, Modic M, Cvelbar U, Quiles M, Armengol M, et al. Antibiotic-loaded polypropylene surgical meshes with suitable biological behaviour by plasma functionalization and polymerization. Biomaterials 2015; 71:132–44.
- [99] Ivanova TV, Krumpolec R, Homola T, Musin E, Baier G, Landfester K, et al. Ambient air plasma pre-treatment of non-woven fabrics for deposition of antibacterial poly(L-lactide) nanoparticles. Plasma Process Polym 2017;14(10): 1600231.
- [100] Ribeiro AI, Senturk D, Silva KK, Modic M, Cvelbar U, Dinescu G, et al. Antimicrobial efficacy of low concentration PVP–silver nanoparticles deposited on DBD plasma-treated polyamide 6,6 fabric. Coatings 2019;9(9):581.
- [101] Zille A, Fernandes MM, Francesko A, Tzanov T, Fernandes M, Oliveira FR, et al. Size and aging effects on antimicrobial efficiency of silver nanoparticles coated on polyamide fabrics activated by atmospheric DBD plasma. ACS Appl Mater Interfaces 2015;7(25):13731–44.
- [102] Ilić V, Saponjić Z, Vodnik V, Lazović S, Dimitrijević S, Jovancić P, et al. Bactericidal efficiency of silver nanoparticles deposited onto radio frequency plasma pretreated polyester fabrics. Ind Eng Chem Res 2010;49(16):7287–93.
- [103] Nourbakhsh S. Antimicrobial performance of plasma corona modified cotton treated with silver nitrate. Russ J Appl Chem 2018;91(8):1338–44.
- [104] Nourbakhsh S, Sepehrnia H, Akbari E. Novel corona discharge treatment of cotton fabric with Cu and ZnO nanoparticles. J Text Inst 2020;111(9):1269–76.
- [105] Peng L, Guo R, Lan J, Jiang S, Wang X, Li C, et al. Synthesis of silver nanoparticles on bamboo pulp fabric after plasma pretreatment. J Mater Sci Mater Electron 2016;27(6):5925–33.
- [106] Gorjanc M, Bukošek V, Gorenšek M, Mozetič M. CF4 plasma and silver functionalized cotton. Text Res J 2010;80(20):2204–13.
- [107] Anjum S, Gupta A, Sharma D, Kumari S, Sahariah P, Bora J, et al. Antimicrobial nature and healing behavior of plasma functionalized polyester sutures. J Bioact Compat Polym Biomed Appl 2017;32(3):263–79.
- [108] Radić N, Obradović BM, Kostić M, Dojčinović B, Hudcová M, Kuraica MM, et al. Deposition of gold nanoparticles on polypropylene nonwoven pretreated by dielectric barrier discharge and diffuse coplanar surface barrier discharge. Plasma Chem Plasma Process 2013;33(1):201–18.
- [109] Kramar A, Prysiazhnyi V, Dojčinović B, Mihajlovski K, Obradović BM, Kuraica MM, et al. Antimicrobial viscose fabric prepared by treatment in DBD and subsequent deposition of silver and copper ions—investigation of plasma aging effect. Surf Coat Technol 2013;234:92–9.
- [110] Kostić M, Radić N, Obradović BM, Dimitrijević S, Kuraica MM, Skundrić P. Silver-loaded cotton/polyester fabric modified by dielectric barrier discharge treatment. Plasma Process Polym 2009;6(1):58–67.
- [111] Deng X, Yu Nikiforov A, Coenye T, Cools P, Aziz G, Morent R, et al. Antimicrobial nano-silver non-woven polyethylene terephthalate fabric via an atmospheric pressure plasma deposition process. Sci Rep 2015;5(1):10138.
- [112] Deng X, Nikiforov A, Vujosevic D, Vuksanovic V, Mugoša B, Cvelbar U, et al. Antibacterial activity of nano-silver non-woven fabric prepared by atmospheric pressure plasma deposition. Mater Lett 2015;149:95–9.
- [113] Ocampo IND, Malapit GM, Baculi RQ. Ar/O₂ atmospheric pressure plasma jet treatment of pure cotton fabric for antibacterial application. Plasma Fusion Res 2018;13:3406116.
- [114] Nanjappan K, Aarumugam V, Kesavan V. Plasma process for coated fabric materials with Zinc to prepare antibacterial modal fabric. Mater Technol 2018; 33(10):635–41.
- [115] Jazbec K, Šala M, Mozetič M, Vesel A, Gorjanc M. Functionalization of cellulose fibres with oxygen plasma and ZnO nanoparticles for achieving UV protective properties. J Nanomater 2015;2015:1–9.
- [116] Zhou CE, Kan C, Yuen CM, Lo KC, Ho C, Lau KR. Regenerable antimicrobial finishing of cotton with nitrogen plasma treatment. BioResources 2016;11(1): 1554–70.
- [117] Zhou CE, Kan CW, Yuen CW, Matinlinna JP, Tsoi JH, Zhang Q. Plasma treatment applied in the pad – dry – cure process for making rechargeable antimicrobial cotton fabric that inhibits S. Aureus. Text Res J 2016;86(20):2202–15.
- [118] Zhou CE, Kan CW. Optimizing rechargeable antimicrobial performance of cotton fabric coated with 5,5-dimethylhydantoin (DMH). Cellulose 2015;22(1): 879–86.
- [119] Kan CW. Using plasma treatment for enhancing the coating for rechargeable antimicrobial finishing of cotton fabric. Int J Chem Eng Appl 2015;6(6):432–5.
- [120] Kongarasi K, Rajendran R, Radhai R, Karthik Sundaram S, Rajalakshmi V, Manikandan A, et al. Antimicrobial property of plasma treated bamboo fabric imparted with combinatorial herbal extract. Int J Pure Appl Biosci 2016;4(6): 76–87.
- [121] Vajpayee M, Singh M, Ledwani L, Prakash R, Nema SK. Investigation of

antimicrobial activity of DBD air plasma-treated banana fabric coated with natural leaf extracts. ACS Omega 2020;5(30):19034-49.

- [122] Shahidi S, Aslan N, Ghoranneviss M, Korachi M. Effect of thymol on the antibacterial efficiency of plasma-treated cotton fabric. Cellulose 2014;21(3): 1933–43.
- [123] Nithya E, Radhai R, Rajendran R, Jayakumar S, Vaideki K. Enhancement of the antimicrobial property of cotton fabric using plasma and enzyme pretreatments. Carbohydr Polym 2012;88(3):986–91.
- [124] Nithya E, Jayakumar S, Vaideki K, Rajendran R. The influence of DC air plasma and cellulase enzyme on the antimicrobial activity of azadirachtin (neem leaf extract) treated cotton fabric. In: Mendez-Vilas A, editor. Science and technology against microbial pathogens. Singapore: World Scientific; 2011. p. 196–201.
- [125] Vaideki K, Jayakumar S, Rajendran R, Thilagavathi G. Investigation on the effect of RF air plasma and neem leaf extract treatment on the surface modification and antimicrobial activity of cotton fabric. Appl Surf Sci 2008;254 (8):2472–8.
- [126] Vaideki K, Jayakumar S, Rajendran R. Investigation on the enhancement of antimicrobial activity of neem leaf extract treated cotton fabric using air and oxygen DC plasma. Plasma Chem Plasma Process 2009;29(6):515–34.
- [127] Vaideki K, Jayakumar S, Thilagavathi G, Rajendran R. A study on the antimicrobial efficacy of RF oxygen plasma and neem extract treated cotton fabrics. Appl Surf Sci 2007;253(17):7323–9.
- [128] Anitha S, Vaideki K, Jayakumar S, Rajendran R. Enhancement of antimicrobial efficacy of neem oil vapour treated cotton fabric by plasma pretreatment. Mater Technol 2015;30(6):368–77.
- [129] Chen C, Chang WY. Antimicrobial activity of cotton fabric pretreated by microwave plasma and dyed with onion skin and onion pulp extractions. Indian J Fibre Text Res 2007;32(1):122–5.
- [130] Haji A, Khajeh Mehrizi M, Akbarpour R. Optimization of β-cyclodextrin grafting on wool fibers improved by plasma treatment and assessment of antibacterial activity of berberine finished fabric. J Incl Phenom Macrocycl Chem 2015;81(1–2):121–33.
- [131] Haji A, Shoushtari AM. Natural antibacterial finishing of wool fiber using plasma technology. Ind Text 2011;62(5):244–7.
- [132] Shahidi S, Ghoranneviss M. Plasma sputtering for fabrication of antibacterial and ultraviolet protective fabric. Cloth Text Res J 2016;34(1):37–47.
- [133] Yuan X, Yin W, Ke H, Wei Q, Huang Z, Chen D. Properties and application of multi-functional and structurally colored textile prepared by magnetron sputtering. J Ind Text 2022;51(8):1528083719900671.
- [134] Liu S, Li J, Zhang S, Zhang X, Ma J, Wang Na, et al. Template-assisted magnetron sputtering of cotton nonwovens for wound healing application. ACS Appl Bio Mater 2020;3(2):848–58.
- [135] Naeem M, Felipe MBMC, de Medeiros SRB, Costa THC, Libório MS, Alves Jr C, et al. Novel antibacterial silver coating on PET fabric assisted with hollowcathode glow discharge. Polym Adv Technol 2020;31(11):2896–905.
- [136] Rani KV, Sarma B, Sarma A. Plasma sputtering process of copper on polyester/ silk blended fabrics for preparation of multifunctional properties. Vacuum 2017; 146:206–15.
- [137] Khamseh S, Tekieh Fatemi SM, Koozegar kaleji B, Sadeghi-Kiakhani M. Investigations on sputter-coated cotton fabric with regard to their microstructure, antibacterial, hydrophobic properties and thermal stability. J Text Inst 2017;108(12):2184–90.
- [138] Irfan M, Perero S, Miola M, Maina G, Ferri A, Ferraris M, et al. Antimicrobial functionalization of cotton fabric with silver nanoclusters/silica composite coating via RF co-sputtering technique. Cellulose 2017;24(5):2331–45.
- [139] Dong P, Nie X, Jin Z, Huang Z, Wang X, Zhang X. Dual dielectric barrier discharge plasma treatments for synthesis of Ag–TiO₂ functionalized polypropylene fabrics. Ind Eng Chem Res 2019;58(19):7734–41.
- [140] Fan Z, Di L, Zhang X, Wang H. A surface dielectric barrier discharge plasma for preparing cotton-fabric-supported silver nanoparticles. Nanomaterials (Basel) 2019;9(7):961–72.
- [141] Li Z, Meng J, Wang W, Wang Z, Li M, Chen T, et al. The room temperature electron reduction for the preparation of silver nanoparticles on cotton with high antimicrobial activity. Carbohydr Polym 2017;161:270–6.
- [142] Kratochvíl J, Kuzminova A, Kylián O. State-of-the-art, and perspectives of, silver/plasma polymer antibacterial nanocomposites. Antibiotics 2018;7(3):78.
- [143] Nikiforov A, Deng X, Xiong Q, Cvelbar U, DeGeyter N, Morent R, et al. Nonthermal plasma technology for the development of antimicrobial surfaces: a review. J Phys D Appl Phys 2016;49(20):204002.
- [144] Tan XQ, Liu JY, Niu JR, Liu JY, Tian JY. Recent progress in magnetron sputtering technology used on fabrics. Materials 2018;11(10):1953.

- 182
- [145] Surdu L, Visileanu E, Ardeleanu A, Mitran C, Rădulescu IR, Stancu C, et al. Research regarding the cover factor of magnetron sputtering plasma coated fabrics. Ind Text 2019;70(2):154–9.
- [146] Peng L, Guo R, Lan J, Jiang S, Zhang Z, Xu J. Preparation and characterization of copper-coated polyester fabric pretreated with laser by magnetron sputtering. J Ind Text 2018;48(2):482–93.
- [147] Aboutorabi SN, Nasiriboroumand M, Mohammadi P, Sheibani H, Barani H. Biosynthesis of silver nanoparticles using safflower flower: structural characterization, and its antibacterial activity on applied wool fabric. J Inorg Organomet Polym Mater 2018;28(6):2525–32.
- [148] Boroumand MN, Montazer M, Simon F, Liesiene J, Šaponjic Z, Dutschk V. Novel method for synthesis of silver nanoparticles and their application on wool. Appl Surf Sci 2015;346:477–83.
- [149] Di L, Zhang J, Zhang X. A review on the recent progress, challenges, and perspectives of atmospheric-pressure cold plasma for preparation of supported metal catalysts. Plasma Process Polym 2018;15(5):1700234.
- [150] Dong P, Yang F, Cheng X, Huang Z, Nie X, Xiao Y, et al. Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag-TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl 2019;96:197–204.
- [151] Buyle G. Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment. Mater Technol 2009;24(1):46–51.
- [152] Zille A, Oliveira FR, Souto AP. Plasma treatment in textile industry. Plasma Process Polym 2015;12(2):98–131.
- [153] Parthasarathi V, Thilagavathi G. Development of plasma enhanced antiviral surgical gown for healthcare workers. Fashion Text 2015;2(1):4.