http://pmse.scu.edu.cn

聚丙烯熔喷空气过滤材料表面仿生改性及性能

马文龙[1]，郝天煦[1]，张 威[1]，王新亚[1]，李永贵[2]，陈明星[1]

(1. 河北科技大学 纺织服装学院，河北 石家庄 050018；2. 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室(闽江学院)，福建 福州 350108)

摘要：聚丙烯(PP)熔喷空气过滤材料的抗菌性能较差，细菌、霉菌等微生物会寄生于材料表面。文中利用仿生改性法，以单宁酸(TA)为抗菌改性剂、$CuSO_4/H_2O_2$为促进剂制备了具有优异抗菌性能的PP/TA熔喷空气过滤材料。分析讨论了TA改性溶液浓度和$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入对PP/TA熔喷空气过滤材料结构与性能的影响。结果表明，$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入将TA改性时间从24 h缩短至40 min，并增强了PP/TA熔喷空气过滤材料的改性牢度。当TA浓度为6 g/L时，PP/TA熔喷空气过滤材料相较于PP熔喷空气过滤材料其过滤效率和压降分别提升了2.7%和4 Pa，水接触角降低了17.5°；且TA改性对PP熔喷空气过滤材料的驻极性能并无影响，驻极后PP/TA熔喷过滤材料的过滤效率为95.56%，压降为38 Pa，且具备良好的抗菌性能。同时，$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入在材料表面引入了Cu^{2+}，增强了抗菌效果。

关键词：聚丙烯熔喷材料；单宁酸；仿生改性；空气过滤性能；抗菌性能

中图分类号：TS176 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)02-0141-10

随着社会的发展和城镇化、工业化的推进，环境污染特别是空气污染对人类健康造成了严重威胁，加之近年来新冠疫情爆发使得人们对空气污染治理的关注度持续提高。空气过滤材料可有效过滤空气中的颗粒物(PM)，对于空气污染的缓解具有重要作用[1]。传统的空气过滤材料，只是简单地将空气中有害颗粒物、细菌、病毒等阻隔在过滤材料之外，并不能有效杀灭细菌，且部分细菌等微生物会寄存于过滤介质中并进行增长和繁殖[2]。在一定条件下，还会造成传染并损害人体健康[3,4]。因此，有效过滤和去除空气中的PM和细菌微生物成为空气过滤材料的研究热点[5]。

在制备抗菌功能性空气过滤材料时，一般可通过本体改性或通过浸渍、喷涂等表面改性手段将抗菌物质同空气过滤材料相结合来获得[6]。Liu等首先采用反应挤出的方式，将2,4-二氨基-6-二烯丙基氨基-1,3,5-三嗪(NDAM)接枝到聚丙烯(PP)上，制得PP-NDAM树脂[7]，然后以不同比例将PP-NDAM与PP共混制得PP熔喷非织造材料，当PP-NDAM含量为70%时，所得滤材在15 min内对大肠杆菌的灭菌率可达99.99%，抗菌性能优异。Kim等以PP熔喷非织造材料为基底，将其浸没于ZnO前驱体溶液中改性一定时间，制得ZnO改性PP熔喷非织造材料，PP熔喷非织造材料具有优异的抗菌性能[8]。Zendehdel等以玻璃纤维过滤材料为基底，将其浸没于咪唑官能化的Ag/MOFs分散液中，使咪唑官能化的Ag/MOFs负载于玻璃纤维过滤材料表面[9]，当咪唑官能化的Ag/MOFs负载量为3%时，所得改性过滤材料除菌率可达99.4%。相比于本体改性法，表面改性方法工艺流程简单，但存在改性剂脱落的风险。因此，如何通

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0035
收稿日期：2023-04-28
基金项目：河北省自然科学基金资助项目(E2022208027)；河北省高等学校科学技术研究项目(QN2022128)；福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室(闽江学院)开放基金项目资助(FKLTFM2201)；河北科技大学科研启动基金(1181368)
通讯联系人：李永贵，主要从事功能纺织纤维材料研究，E-mail: lygwxjd@sina.com；
陈明星，主要从事高性能过滤材料的制备与应用研究，E-mail: mxchen1990@163.com

过表面改性的方式将抗菌剂与空气过滤材料进行牢固结合成为研究热点之一。

单宁酸(TA)是从植物树皮、叶子和水果中提取和纯化的一种天然多酚大分子，可通过共价键、氢键及疏水相互作用等方式接枝或共聚在固体材料表面，因此TA在固体材料表面改性领域得到了广泛应用[10, 11]。此外，作为一种多酚类物质，TA分子中所含的丰富多酚烃基使其具有杀灭和抑制细菌等微生物生长的作用[12, 13]。Huang等以醋酸纤维素(CA)纳米纤维膜为基底，采用层层沉积的方式用壳聚糖(CS)和TA对其进行改性，制备了具有抗菌性能的CA-(CS/TA)纳米纤维空气过滤材料，所制备的纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别高达86%和99%[14]。Kim等采用浸渍/洗涤工艺将单宁酸(TA)改性功能层涂覆到PP滤材表面，制得单宁酸改性高效空气过滤器TA-HEPA。经测试，所制备改性TA-HEPA表现出优良的抗菌效果，在10 min内对病毒的捕获效率可达2723 pfu/mm^2，比非功能化过滤器高出2个数量级[15]。然而，单纯使用TA溶液对材料进行改性，其所需改性时间和改性后抗菌性能都还有较大提升空间。

鉴于此，本文针对市售普通PP熔喷空气过滤材料不具备抗菌性能这一缺点，以具有抗菌性能的TA为改性剂，采用表面仿生改性法对PP熔喷空气过滤材料进行抗菌改性，制备出具有抗菌功能的PP/TA空气过滤材料。通过对PP/TA空气过滤材料的微观形貌、水接触角、改性牢度、过滤性能和抗菌性能的表征和测试，分析讨论了TA改性溶液浓度和$CuSO_4$/H_2O_2促进剂的加入对PP/TA熔喷空气过滤材料结构和性能的影响。该工作有望为抗菌熔喷空气过滤材料的高效制备提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

盐酸(HCl)：分析纯，天津市永大化学试剂有限公司；乙醇(C_2H_5OH)：纯度≥99%，天津市永大化学试剂有限公司；硫酸铜($CuSO_4$)：纯度99%，天津市大茂化学试剂厂；过氧化氢(H_2O_2)：质量分数3%，山东利尔康消毒科技有限公司；单宁酸(TA)：纯度95%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；三羟甲基氨基甲烷(Tris)：纯度≥99.8%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；PP熔喷空气过滤材料：河北途圣环保滤材科技有限公司生产。

1.2 PP/TA熔喷空气过滤材料的制备

PP/TA熔喷空气过滤材料的制备流程如Fig.1所示。首先将PP熔喷过滤材料浸入乙醇溶液中预湿

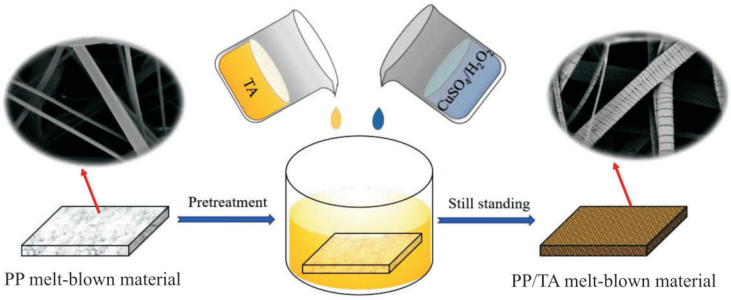


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of PP/TA melt-blown air filter material

Tab. 1 Preparation parameters of PP/TA melt-blown air filter material

Sample	TA concentration /(g·L^{-1})	$CuSO_4$/H_2O_2/(mmol·L^{-1})	Time/min
PP/TA-0	0	0	40
PP/TA-1	2.0	5/19.6	40
PP/TA-2	4.0	5/19.6	40
PP/TA-3	6.0	5/19.6	40
PP/TA-4	8.0	5/19.6	40
PP/TA-5	6.0	0/0	1440

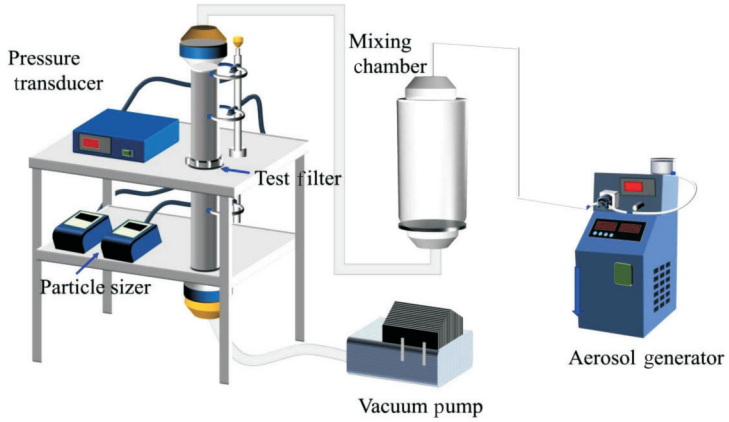


Fig. 2 Schematic diagram of the air filter performance testing system[16]

Tab. 2 Diameter distribution of particle matters[16]

Diameter /μm	0.3~0.5	0.5~1.0	1.0~2.0	≥2.0
Distribution/%	60±5	24±3	9±3	7±3

10 min;然后将适量TA溶于Tris-HCl缓冲溶液中(pH=8.5，50 mmol/L)得到TA溶液，并将一定量$CuSO_4/H_2O_2$溶于上述TA溶液得到TA改性处理液。将PP熔喷过滤材料浸于TA改性处理液中静置反应一定时间，之后用去离子水清洗沉积表面的未反应物质，室温晾干，得到PP/TA熔喷空气过滤材料。改性溶液各组分浓度和改性时间如Tab.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析:采用飞纳-G6型台式电子显微镜(美国赛默飞世尔科技)在5 kV的加速电压下观察样品微观形貌。测试前，样品需充分干燥，贴在有导电胶的样品台上，真空喷金后进行观察。

1.3.2 吸光度测试:采用TU-1810型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)在波长420 nm下测定改性反应溶液的吸光度。

1.3.3 X射线光电子能谱仪(XPS)分析:采用K-Alpha型X射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技)测试样品表面各元素的含量。测试前确保样品干燥。测试所使用激发源为Al Kα射线，工作电压为12 kV，灯丝电流为6 mA。

1.3.4 水接触角测试:采用JC2000D型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)测量PP/TA熔喷空气过滤材料的水接触角。测试前将样品烘干12 h以上，确保样品干燥。　t

1.3.5 结合牢度测试:取一定面积的PP/TA熔喷空气过滤材料，分别置于HCl溶液(pH=2)、NaOH溶液(pH=11)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中浸泡处理24 h，记录处理前后样品干重变化。

1.3.6 过滤性能测试:使用自主搭建的空气过滤材料性能测试系统(如Fig.2所示)测试熔喷空气过滤材料的过滤效率和压降。该系统参考GB/T14295-2019，GB/T6165- 2008，ASHRAAE52.2- 2007和EN799:2012标准进行搭建组合，所用颗粒物检测仪为美国TSI公司DustTrak 8530型颗粒物计数器，气溶胶发生器所产生气溶胶颗粒物直径分布如Tab.2所示。

1.3.7 抗菌性能测试:所制备空气过滤材料抗菌性能的测试参照国标GB/T20944.1-2007《纺织品抗菌性能的评价第一部分:琼脂平皿扩散法》进行。以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别为测试菌种，裁取一定直径圆形试样放入含有菌种的琼脂培养基中，培养24 h后查看培养基内无菌带大小。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

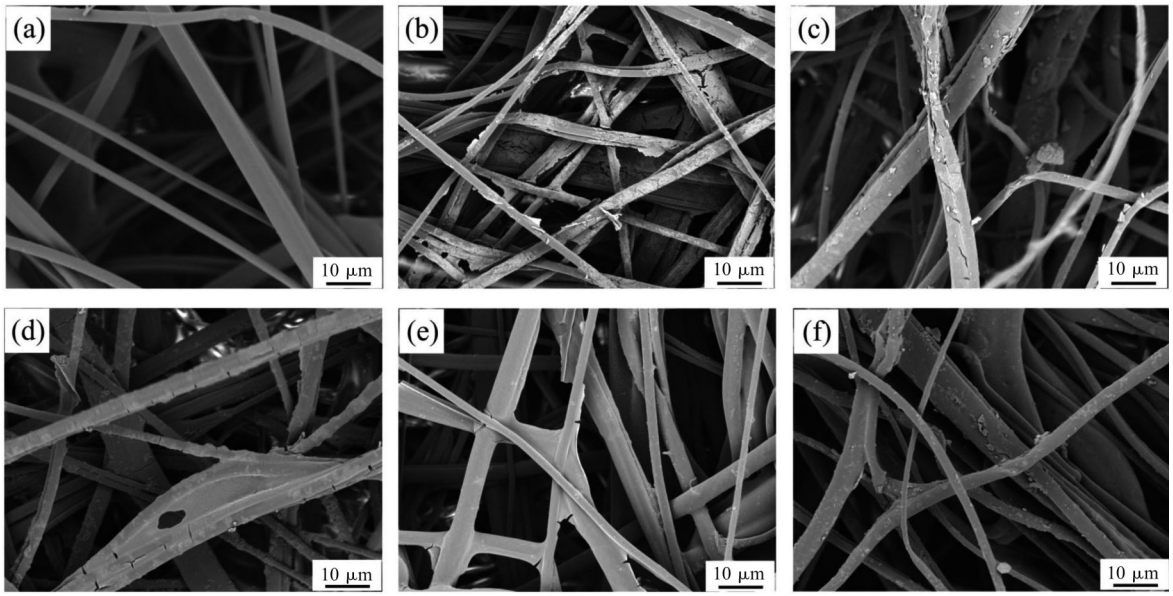


Fig. 3 Effect of TA concentration on morphology of PP/TA air filter materials
(a): PP/TA-0; (b): PP/TA-1; (c): PP/TA-2; (d): PP/TA-3; (e): PP/TA-4; (f): PP/TA-5

Fig.3所示为改性前后PP熔喷空气过滤材料表面的微观形貌。Fig.3(a)所示为未改性PP熔喷空气过滤材料表面的微观形貌，从图中可以看出，PP熔喷过滤材料纤维表面较为光滑。从Fig.3(b~e)可以看出，TA浓度对纤维表面TA涂层的生成有重要影响。随着TA改性溶液浓度不断增加，PP纤维表面TA涂层的生成量越来越多，TA改性涂层逐渐均匀覆盖PP纤维表面。如Fig.3(b, c)所示，当TA浓度为2 g/L和4 g/L时，其表面所生成TA涂层覆盖量较少，颗粒状物较多。如Fig.3(d, e)所示，当TA浓度达到6 g/L时，可以清楚看到PP纤维表面所生成的TA涂层较为均匀和完善。对比Fig.3(d)和Fig.3 (f)可以发现，在相同TA浓度下，未加入$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的PP/TA-5表面几乎没有生产完成的TA涂层，TA聚合产物多以颗粒形式附着在PP纤维表面。由此可以得出，当加入$CuSO_4/H_2O_2$促进剂且TA浓度为6 g/L时，可以获得TA涂层更为均匀和完善的PP/TA熔喷空气过滤材料

2.2 促进剂对改性速率的影响

以多酚化合物为改性剂对固体材料进行表面改性，是依靠其发生氧化聚合反应后，通过共价键、氢键及疏水基团相互作用而沉积于材料表面，其反应完成时间通常需要12 h以上[17]。因此，缩短改性反应时间是提高表面改性效率的手段之一，可通过添加$CuSO_4/H_2O_2$等促进剂的方式加快多酚类物质的氧化聚合速率，减少表面改性所需时间，加速改性涂层的沉积[18]。对于多酚类物质氧化聚合反应速率，可通过紫外分光光度计对改性溶液吸光度的测试来间接表征[19]。在不同促进剂存在的情况下，TA溶液氧化聚合反应速率如Fig.4所示。Fig.4(a)为加入不同促进剂后(H_2O_2，$CuSO_4$和$CuSO_4/H_2O_2$)，TA改性溶液随改性时间(10 min，20 min，30 min，40 min和24 h)的颜色变化。由图可知，相较于未添加促进剂的改性溶液，相同的反应时间内，添加$CuSO_4/H_2O_2$的改性溶液颜色更深，添加$CuSO_4/H_2O_2$的TA改性溶液反应40 min的效果几乎等同于未添加促进剂的TA改性溶液反应24 h的效果。表明添加$CuSO_4/H_2O_2$促进剂对TA氧化聚合反应有明显促进作用。这是因为$CuSO_4$和H_2O_2溶液的Cu^{2+}和H_2O_2在碱性介质中可产生活性氧物种，包括负氧离子(O^{2-})、过氧化羟基自由基(HO_2)和羟基(OH)，这些自由基对TA聚合反应具有促进作用，加快了TA涂层的沉积速率。此外，相较于未添加促进剂的改性溶液，在相同的反应时间内，添加H_2O_2的改性溶液颜色略浅，表明仅添加H_2O_2对TA聚合反应有抑制作用。这是因为H_2O_2是TA聚合反应的中间产物，其高浓度可在一定程度上逆转TA的氧化聚合反应，从而在一定程度上阻止了TA自聚合反应的发生。Fig.4(b)为添加不同促进剂的改

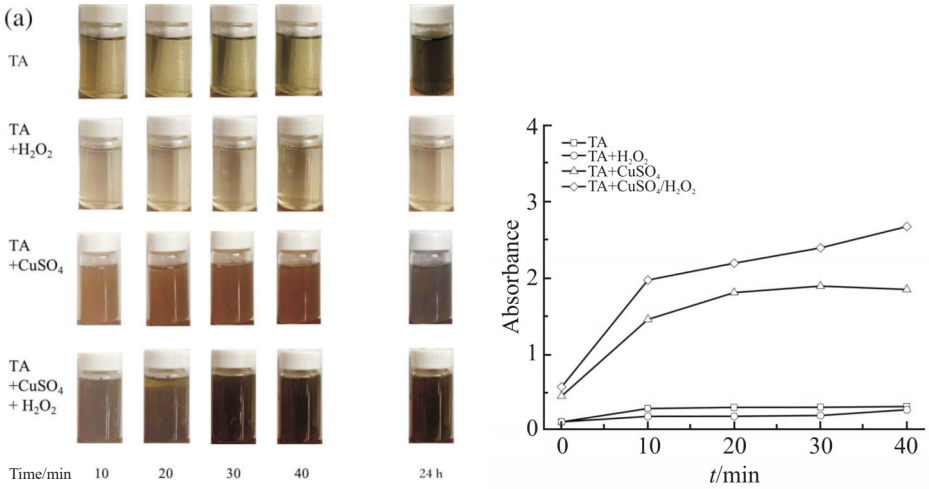


Fig. 4 Effect of the modified solution components on modification process
(a): color of solution; (b): absorbance of solution

性溶液吸光度随反应时间变化的曲线图。由图可知,反应时间为40 min,添加$CuSO_4/H_2O_2$的改性溶液吸光度为2.674,远高于其他3种溶液(TA,0.316;TA+H_2O_2,0.274;TA+$CuSO_4$,1.849)。此结果进一步证明添加$CuSO_4/H_2O_2$促进剂可缩短TA自聚合反应时间,加快TA涂层的沉积速率,提高改性效率。

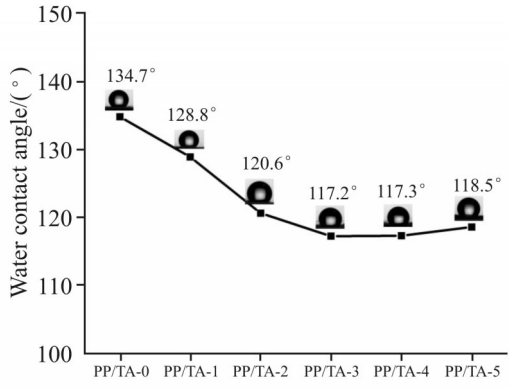


Fig. 5 Water contact angle of PP/TA air filter materials

2.3 表面浸润性

改性溶液中TA浓度对所制备PP/TA熔喷空气过滤材料表面浸润性能的影响如Fig.5所示。由图可知,PP熔喷空气过滤材料水接触角为134.7°,表现出较好的疏水性。而随着改性溶液中TA浓度的增加,所得PP/TA熔喷过滤材料的水接触角呈现出先下降后平稳的趋势,这可能是因为当TA浓度为6 g/L时,PP熔喷空气过滤材料表面所生成的TA涂层已接近饱和,继续增大TA浓度对TA涂层的生成并没有明显提升(如Fig.3所示)。所制备改性PP/TA熔喷空气过滤材料中,PP/TA-3熔喷空气过滤材料的水接触角为117.2°,较PP熔喷空气过滤材料降低了17.52°,亲水性提升。而对比PP/TA-3和PP/TA-5可以看出,加入$CuSO_4/H_2O_2$促进剂对TA改性后材料的亲水性并无明显影响。经TA改性后,所得PP/TA改性溶液的亲水性能有所提升,此外,PP纤维表面的TA涂层还具有一定反应活性,此皆有利于后续PP熔喷空气过滤材料的进一步改性。

2.4 表面化学成分分析

采用X射线光电子能谱仪对样品表面化学成分进行了分析,结果如Fig.6所示。Fig.6(a)所示为样品XPS全谱图,由Fig.6(a)可知,相较于未改性PP熔喷空气过滤材料,PP/TA-3熔喷空气过滤材料表面出现了O1s和Cu2p的特征吸收峰,其分别来源于改性涂层中TA所含O及TA涂层所络合的Cu^{2+}。TA含有丰富的邻苯二酚和邻苯三酚基团,可与Cu^{2+}阳离子发生螯合反应,将Cu^{2+}吸附于材料表面。除了引入了新元素,熔喷过滤材料表面的元素含量也发生了变化,Fig.6(a)可以明显看出在单宁酸涂覆后,由于材料表面单宁酸涂层的存在,熔喷过滤材料表面C元素含量有所减少,而O元素含量大大提升,这是由于TA分子中大量的—OH,—COO—等含氧基团使O元素含量大幅度增加。Fig.6(c,d)所示为样品表面C,O和Cu元素的高分辨率谱图,由Fig.6(b)和Fig.6 (c)可知,PP/TA熔喷空气过滤材料在结合能288.8 eV,285.9 eV和284.6 eV处出现的C元素特征吸收峰来

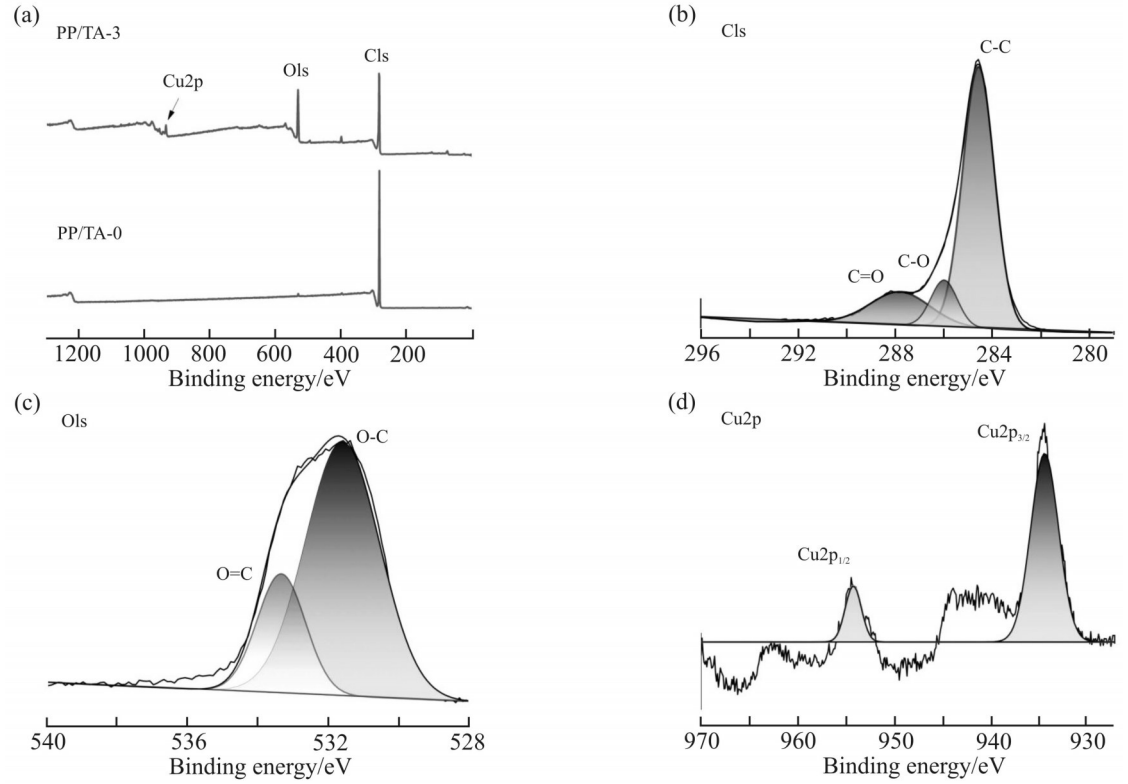


Fig. 6 XPS spectra of the PP/TA-3 air filter material
(a): wide scan spectra; high resolution of (b)C1s spectra, (c)O1s spectra and (d)Cu2p spectra

源于C=O，C—O和C—C，在结合能533.4 eV和532.1 eV处出现的O元素特征峰分别来源于O=C和O—C，这些基团主要来源于沉积于PP纤维表面的TA涂层[20]。以上说明，TA已成功沉积于PP熔喷空气过滤材料表面，并将Cu^{2+}吸附于其表面。以上XPS分析结果进一步表明：经过TA改性溶液处理后，PP/TA熔喷空气过滤材料表面成功生成了TA涂层。

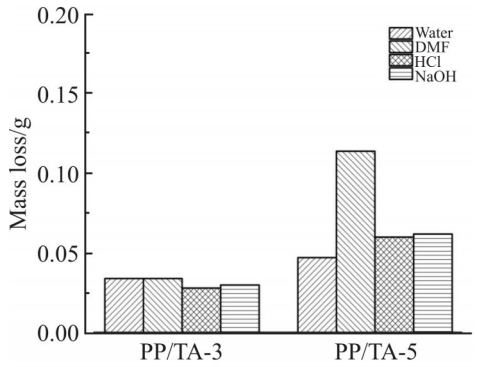


Fig. 7 Stability of TA modified coating on PP/TA air filter materials

2.5 结合牢度

改性后样品TA功能层和PP熔喷过滤材料纤维表面间的结合牢度对其耐用性具有重要影响，因此，对改性后TA功能层在材料表面的黏附牢度进行了测试，结果如Fig.7所示。由Fig.7可以看出，未加入$CuSO_4/H_2O_2$促进剂改性的PP/TA-5熔喷空气过滤材料的TA涂层在极性较大的DMF溶剂中前后质量差较大，减少了约0.114 g，说明PP/TA-5熔喷空气过滤材料浸泡在DMF溶液中材料表面TA涂层的损失量较大。相比之下，加入$CuSO_4/H_2O_2$促进剂形成PP/TA-3熔喷空气过滤材料的TA涂层在DMF溶剂中的损失量大幅度减少，仅损失了0.034 g。这说明$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入使材料表面形成的TA涂层与PP熔喷材料的结合牢度大大提升。不仅如此，加入$CuSO_4/H_2O_2$促进剂形成的涂层还具有良好的耐酸碱性能；在盐酸溶液(pH=2)和NaOH水溶液(pH=11)中浸泡后，PP/TA-3熔喷空气过滤材料质量损失仅为0.028 g和0.03 g，而PP/TA-5熔喷空气过滤材料表面的TA涂层质量损失为0.06 g和0.062 g。以上结果均表明，使用$CuSO_4/H_2O_2$促进剂进行改性所得PP/TA熔喷空气过滤材料其TA涂层的黏附牢度和耐用性均较未使用$CuSO_4/H_2O_2$促进剂所得PP/TA熔

喷过滤材料得到了较大提升,改性PP熔喷过滤材料在不同环境下均具有良好的耐用性。

2.6　过滤性能

颗粒物(PM)过滤性能是空气过滤材料的重要性能之一,通过对TA改性前后过滤材料过滤效率的测试,探究了TA改性对PP熔喷空气过滤材料过滤性能的影响,结果如Fig.8所示。Fig.8显示了不同TA改性溶液改性后的PP/TA熔喷空气过滤材料对PM2.5的过滤效率,其中PP/TA-0的过滤效率为56.2%,压降为34 Pa,而经改性后PP/TA-1的过滤效率为57.4%,压降为36 Pa。可以看出TA改性后过滤材料的过滤效率和压降略有提升;这是由于TA改性后在PP熔喷空气过滤材料表面形成了TA涂层,TA涂层的形成可以略微提升过滤效率,并且对压降的影响不明显。对比PP/TA-1,PP/TA-2,PP/TA-3和PP/TA-4可以得知,随着TA改性溶液浓度的提升,改性PP/TA熔喷空气过滤材料的过滤效率略有增加;当TA改性溶液浓度达到6 g/L后,过滤效率提升趋于平稳,PP/TA-3过滤效率最高为58.9%,压降为38 Pa,较PP/TA-0分别提升了2.7%和4 Pa。TA改性溶液浓度达到6 g/L后改性滤材过滤效率提升趋于平稳,其原因应该是当改性溶液TA浓度达到6 g/L时,PP熔喷过滤材料其表面大部分被TA涂层覆盖,TA浓度继续上升也不影响TA涂层覆盖情况,因此,其过滤效率和压降也就趋于平稳。对比PP/TA-3和PP/TA-5可以得知,PP/TA-3的过滤效率和压降均高于PP/TA-5,这是因为$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入促进了TA涂层在材料表面的沉积。

不仅如此,本部分还在相同驻极工艺下对PP熔喷过滤材料和PP/TA-3熔喷过滤材料进行了驻极处理,以测试TA改性后对PP熔喷过滤材料驻极性能是否有影响,结果如Fig.9。如图所示,经过驻极处理后,PP熔喷空气过滤材料和PP/TA-3熔喷空气过滤材料的过滤效率都得到了大幅度提升,PP熔喷过滤材料由54.38%提升至94.34%;PP/TA-3熔喷过滤材料由58.92%提升至95.56%,压降保持稳定。这表明TA改性对PP熔喷过滤材料的驻极效果并无影响,PP/TA熔喷过滤材料经驻极处理后即可获得高效颗粒物过滤效率,并具有较低压降。

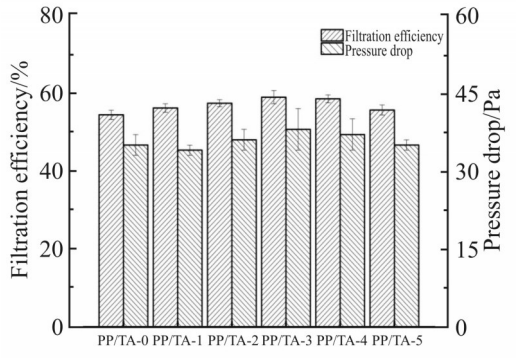


Fig. 8 Filtration performance of PP/TA filter materials

2.7　抗菌性能

对PP熔喷空气过滤材料和所制备改性PP/TA熔喷空气过滤材料对革兰氏阴性大肠杆菌(ATCC11229)和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(ATCC6538)的抗菌性能进行了测试,结果如Fig.10。如图所示,PP/TA-0熔喷空气过滤材料在含有大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的营养琼脂中均没有出现可见的抑菌区域,且Fig.10(b)所示,PP/TA-0滤材表面出现了明显的金黄色葡萄球菌菌落生长,这

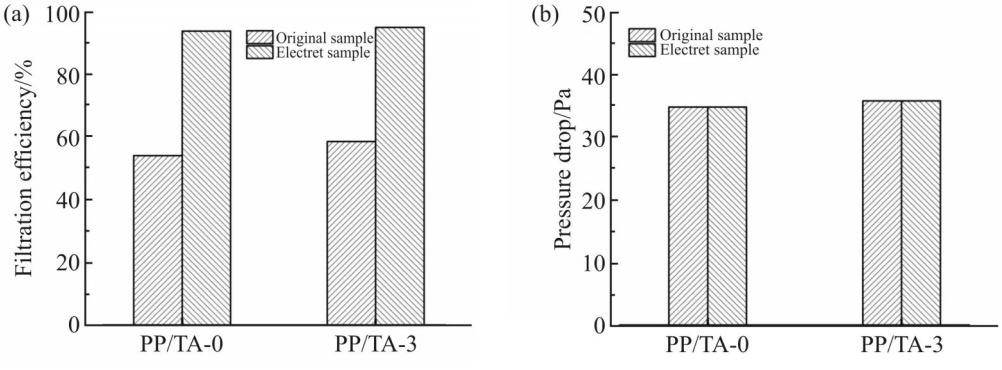


Fig. 9 Effect of surface modification on the electret performance of PP/TA filter materials
(a): filtration efficiency; (b): pressure drop

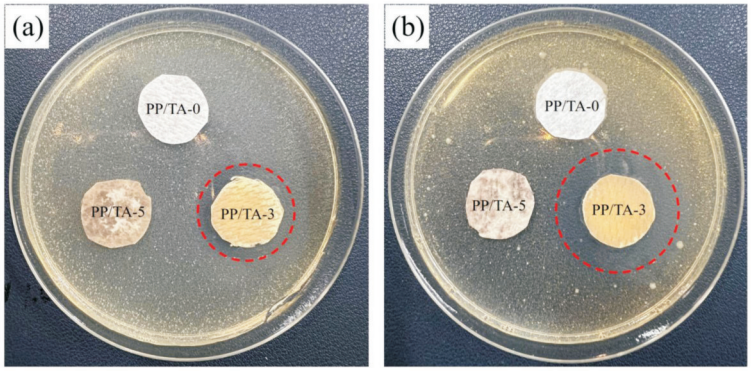


Fig. 10 Antibacterial activity of PP/TA air filter materials
(a): *Escherichia coli*; (b): *Staphylococcus aureus*

表明未改性PP/TA-0熔喷空气过滤材料并不具备抗菌效果，对细菌的生产没有抑制作用。相较于未改性PP/TA-0熔喷过滤材料，在含有大肠杆菌的营养琼脂中，经过TA改性的PP/TA-5熔喷空气过滤材料样品周围出现了一定大小的无菌区域；在金黄色葡萄球菌营养琼脂中，虽PP/TA-5样品周围未出现明显的无菌区域，但相较于PP/TA-0而言，PP/TA-5样品周围未发现明显的菌落生长，此皆表明PP/TA-5熔喷空气过滤材料具备了一定的抗菌性能，这是由于PP/TA-5材料表面形成的TA涂层本身具备抗菌能力，可赋予PP/TA-5一定的抗菌性能。对比PP/TA-3和PP/TA-5的抗菌性能测试结果可以看出，在含有大肠杆菌和金黄色葡萄球菌营养琼脂中PP/TA-3熔喷空气过滤材料样品周围均出现了明显的抑菌圈，抑菌圈间隙宽度分别为3.2 mm和6.3 mm，表明PP/TA-3样品抗菌效果明显优于样品PP/TA-5。这是由于$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入使得PP/TA-3熔喷滤材表面的TA涂层较为完善均匀，此外，材料表面所形成的TA涂层络合了一定量具有抗菌性能的Cu^{2+}离子，TA涂层和Cu^{2+}离子的协同抗菌性能使得PP/TA-3熔喷空气过滤材料具有相对较优异的抗菌性能。抗菌性能测试结果表明，改性滤材表面所形成的TA涂层使过滤材料具备了抗菌性能，而$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入进一步增强了改性PP/TA滤材的抗菌性能，所制备改性滤材在抗菌空气过滤材料领域具有一定的应用潜力。

3 结论

本文以TA为表面改性剂，$CuSO_4/H_2O_2$为促进剂，PP熔喷空气过滤材料为基体，采用表面仿生改性法制备了优异抗菌性能的PP/TA熔喷空气过滤材料，分析讨论了TA浓度和$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入对PP/TA熔喷空气过滤材料结构和性能的影响。

(1) $CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入对TA聚合速率有极大的促进作用，可将反应时间从24 h缩短至40 min，并在材料表面引入了Cu^{2+}。此外，促进剂的加入增强了PP/TA熔喷空气过滤材料的改性牢度。

(2) TA改性对PP熔喷空气过滤材料的过滤性能和亲水性均有影响。当TA浓度为6 g/L时，PP/TA熔喷空气过滤材料相较于PP熔喷空气过滤材料其过滤效率和压降分别提升了2.7%和4 Pa，水接触角降低了17.5°。TA改性对PP熔喷空气过滤材料的驻极性能并无影响，驻极后PP/TA熔喷过滤材料的过滤效率为95.56%，压降为38 Pa。

(3) 经TA改性后，PP熔喷空气过滤材料获得了抗菌性能，$CuSO_4/H_2O_2$促进剂的加入进一步增强了改性滤材抗菌效果。经改性后所得过滤材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等具有良好的抗菌性能，所制备改性滤材在抗菌空气过滤材料领域具有一定的应用潜力。

参考文献：

[1] Deng N P, He H S, Yan J, *et al.* One-step melt-blowing of multi-scale micro/nano fabric membrane for advanced air-filtration[J]. Polymer, 2019, 165: 174-179.

[2] Zhu M M, Hua D W, Zhong M, *et al.* Antibacterial and effective air filtration membranes by “green” electrospinning and citric acid crosslinking[J]. Colloid and Interface Science

Communications, 2018, 23: 52-58.

[3] Ungur G, Hrůza J. Modified polyurethane nanofibers as antibacterial filters for air and water purification[J]. RSC Advances, 2017, 7: 49177-49187.

[4] Du P R, Du R, Ren W S, *et al.* Variations of bacteria and fungi in PM2.5 in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2018, 172: 55-64.

[5] Mallakpour S, Azadi E, Hussain C M. Fabrication of air filters with advanced filtration performance for removal of viral aerosols and control the spread of COVID-19[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 303: 102653.

[6] 胡倩, 吴艳杰, 张威, 等. 功能性纳米纤维空气过滤材料的研究进展[J]. 上海纺织科技, 2022, 50(1): 1-8.
Hu Q, Wu Y J, Zhang W, *et al.* Research progress of multi-functional nanofiber membrane and its application in air filtration [J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2022, 50(1): 1-8.

[7] Liu C, Dai Z J, Zhou R, *et al.* Fabrication of polypropylene-g-(diallylamino triazine) bifunctional nonwovens with antibacterial and air filtration activities by reactive extrusion and melt-blown technology[J]. Journal of Chemistry, 2019, 2019: 3435095.

[8] Kim J H, Lee G H, Ma J F, *et al.* Facile nanostructured zinc oxide coating technique for antibacterial and antifouling air filters with low pressure drop[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 612: 496-503.

[9] Zendehdel R, Amini M M, Hajibabaei M, *et al*. Doping metal–organic framework composites to antibacterial air filter development for quality control of indoor air[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2022, 41: e13909.

[10] Yan W T, Shi M Q, Dong C X, *et al*. Applications of tannic acid in membrane technologies: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 284: 102267.

[11] Sathishkumar G, Gopinath K, Zhang K, *et al*. Recent progress in tannic acid- driven antibacterial/antifouling surface coating strategies[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10: 2296-2315.

[12] Yang X B, Yan L L, Ran F T, *et al.* Mussel-/diatom-inspired silicified membrane for high-efficiency water remediation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 597: 117753.

[13] Kaczmarek B. Tannic acid with antiviral and antibacterial activity as a promising component of biomaterials—a minireview[J]. Materials, 2020, 13: 3224.

[14] Huang J, Cheng Y X, Wu Y, *et al.* Chitosan/tannic acid bilayers layer-by-layer deposited cellulose nanofibrous mats for antibacterial application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 191-198.

[15] Kim S, Chung J, Lee S H, *et al.* Tannic acid-functionalized HEPA filter materials for influenza virus capture[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 979.

[16] 郝天煦, 张威, 王新亚, 等. ZIFs改性聚丙烯熔喷空气过滤材料的制备及其性能研究[J]. 高分子学报, 2023, 54(4): 509-519.
Hao T X, Zhang W, Wang X Y, *et al.* Preparation and properties of zeolitic imidazolate framework modified polypropylene melt-blown air filter materials[J]. Acta Polymerica Sinica,2023,54(4): 509-519

[17] Bashiri R A, Liebscher M, Drechsler A, *et al.* Tannic acid/ethanolamine modification of PE fiber surfaces for improved interactions with cementitious matrices[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 131: 104573.

[18] Lin T C, Lee D J. Cotton fabrics modified with tannic acid/long-chain alkylamine grafting for oil/water separation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, 127: 367-375.

[19] He Y, Chen Q, Zhang Y J, *et al.* H_2O_2-triggered rapid deposition of poly(caffeic acid) coatings: a mechanism-based entry to versatile and high-efficient molecular separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 52104-52115.

[20] Xu Y C, Xiao Y R, Zhang W T, *et al.* Plant polyphenol intermediated metal-organic framework (MOF) membranes for efficient desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118726.

Mussel-Inspired Modification of Polypropylene Melt-Blown Nonwovens for Air Filtration

Wenlong Ma[1], Tianxu Hao[1], Wei Zhang[1], Xinya Wang[1], Yonggui Li[2], Mingxing Chen[1]

(*1. School of Textile and Garment, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Minjiang University, Fuzhou 350108, China*)

ABSTRACT: Polypropylene(PP) melt-blown air filter materials have poor antibacterial performance, bacteria, mold and other microorganisms will be parasitic on the surface of material, under certain conditions, also have the opportunity to infect and harm human beings. In this article, PP/TA melt-blown air filtration materials with excellent antibacterial properties were prepared with tannic acid(TA) as antibacterial modifier and $CuSO_4/H_2O_2$ as promoter. The effects of the concentration of TA modified solution and addition of $CuSO_4/H_2O_2$ promoter on the structure and properties of PP/TA melt-blown air filtration materials were analyzed and discussed. The results show that the addition of $CuSO_4/H_2O_2$ promoter shortens the modification time of TA from 24 h to 40 min, and also enhances the modification fastness of PP/TA melt-blown air filtration materials. When the TA concentration is 6 g/L, the filtration efficiency and pressure drop of the PP/TA melt-blown air filter material are increased by 2.77% and 4 Pa, respectively, and the water contact angle is reduced by 17.52° compared with PP melt-blown air filter materials. However, TA modification has no effect on the electret performance of PP melt-blown air filter materials. After electret, the filtration efficiency of PP/TA melt-blown air filter materials is 95.56%, the pressure drop is 38 Pa, showing good antibacterial performance. Moreover, the addition of $CuSO_4/H_2O_2$ promoter introduced Cu^{2+} on the surface of material to enhance the antibacterial effect.

Keywords: polypropylene melt-blown nonwovens; tannic acid; mussel-inspired modification; air filtration; antibacterial