

## 金属有机骨架/聚丙烯纤维抗菌空气过滤材料的 辐射接枝制备及其性能

朱砚龙<sup>1,2</sup> 王维<sup>1,2</sup> 黄文胜<sup>3</sup> 李凯<sup>3</sup> 石海婷<sup>1,2</sup> 刘胜凯<sup>1,2</sup> 徐志伟<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>(天津工业大学纺织科学与工程学院 先进纺织复合材料教育部重点实验室 天津 300387)

<sup>2</sup>(天津工业大学绍兴柯桥研究院 绍兴 312030)

<sup>3</sup>(东营俊富净化有限公司 东营 257029)

**摘要** 为了改善传统聚丙烯熔喷空气过滤材料功能单一、过滤稳定性差的缺陷,本研究利用电子束辐射接枝技术将金属有机骨架(ZIF-8)接枝在聚丙烯(PP)无纺布上,快速制备抗菌空气过滤材料。通过扫描电镜、红外光谱、X射线衍射、热重分析、接触角测定等方法对空气过滤材料进行分析表征。结果表明,ZIF-8在电子束辐射接枝下牢固结合在聚丙烯纤维上。过滤测试表明,抗菌空气过滤材料具有高效稳定的过滤性能,与原PP空气过滤材料相比,针对PM<sub>1.0</sub>的品质因子及过滤效率分别增长了13.02%和12.08%,抗菌空气过滤材料在连续循环30圈后、洗涤5次后仍能分别达到原过滤效率的97.6%和89.6%。抗菌测试表明,抗菌空气过滤材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率分别达到83.31%和85.41%。电子束辐射接枝工艺为聚丙烯抗菌空气过滤材料的绿色批量化生产提供了一种新的思路。

**关键词** 电子束辐照,辐射接枝,空气过滤,金属有机骨架,抗菌

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2025-0011

**CSTR:** 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0011

**引用该文:**

朱砚龙,王维,黄文胜,等.金属有机骨架/聚丙烯纤维抗菌空气过滤材料的辐射接枝制备及其性能[J].辐射研究与辐射工艺学报,2026,44(2): 021507. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0011.

ZHU Yanlong, WANG Wei, HUANG Wensheng, *et al.* Irradiation grafting preparation and properties of metal-organic framework/polypropylene fiber antibacterial air filtration material[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021507. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0011.



基金资助: 国家自然科学基金(12205218、52275190)

第一作者: 朱砚龙,男,2000年4月出生,2022年于河南工程学院获得学士学位,现于天津工业大学主要从事辐照改性非织造材料的研究等相关工作

通信作者: 徐志伟,教授, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 初稿 2025-01-24; 修回 2025-03-17

Supported by National Natural Science Foundation of China (12205218, and 52275190)

First author: ZHU Yanlong (male) was born in April 2000, obtained his bachelor's degree from Henan University of Engineering in 2022, mainly engaged in research on radiation modified nonwoven materials at Tiangong University

Corresponding author: XU Zhiwei, professor, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

Received 24 January 2025; accepted 17 March 2025

## Irradiation grafting preparation and properties of metal-organic framework/polypropylene fiber antibacterial air filtration material

ZHU Yanlong<sup>1,2</sup> WANG Wei<sup>1,2</sup> HUANG Wensheng<sup>3</sup> LI Kai<sup>3</sup>

SHI Haiting<sup>1,2</sup> LIU Shengkai<sup>1,2</sup> XU Zhiwei<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin 300387, China)

<sup>2</sup>(Shaoxing Keqiao Research Institute, Tianjin University of Technology, Shaoxing 312030, China)

<sup>3</sup>(Dongying Junfu Purification Co., Ltd., Dongying 257029, China)

**ABSTRACT** In order to address the limitations of traditional polypropylene melt-blown air filtration materials, such as limited functionality and poor filtration stability, this study uses electron beam irradiation to graft metal-organic frameworks (ZIF-8) onto polypropylene (PP) non-woven fabric, efficiently producing antibacterial air filtration materials. The material was characterized using scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and contact angle measurements, confirming that ZIF-8 was firmly bonded to polypropylene fibers through electron beam irradiation grafting. Filtration tests show that the antibacterial air filter material exhibits efficient and stable performance. Compared to the original PP air filter material, the quality factor and filtration efficiency for PM<sub>1.0</sub> increased by 13.02% and 12.08%, respectively. After 30 consecutive cycles and 5 washes, the antibacterial air filter material retains 97.6% and 89.6% of its original filtration efficiency, respectively. Antibacterial tests show inhibition rates of 83.31% and 85.41% against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, respectively. The electron beam irradiation grafting process offers a new approach for the environmentally friendly mass production of polypropylene antibacterial air filtration materials.

**KEYWORDS** Electron beam irradiation, Radiation grafting, Air filtration, Metal-organic framework, Antibacterial

**CLC** TL13

随着城市化进程和工业化的快速发展, 空气污染问题愈发严重, 尤其是在密闭和人流密集的环境中, 空气中无处不在的细小固体颗粒物(PMs)、病原微生物(如细菌和病毒)对人们的健康构成了潜在威胁<sup>[1-3]</sup>。聚丙烯熔喷纤维过滤材料因其过滤精度高、阻力小和成本低等优势, 近年来在空气过滤领域得到了广泛应用<sup>[4-5]</sup>。传统的熔喷空气过滤材料显示出优异的PMs去除效率, 但由于缺少抗菌功能, 被空气过滤材料捕获的细菌可以在过滤材料中保持存活, 在过滤过程中细菌的积聚增加了传播和感染细菌的风险<sup>[6-7]</sup>。面对目前复杂的空气环境, 高效、低阻、抗菌的熔喷空气过滤材料是解决空气安全问题的路径之一。空气过滤材料和金属有机骨架材料的结合, 无疑是开发高效功能空气过滤材料的思路之一<sup>[8-9]</sup>。金属有机骨架材料(MOFs)具有孔隙率高、比表面积大、热稳定性强等特点, 具备高效吸附能力的同时, 还具备卓越的抗菌性能<sup>[10-11]</sup>。将MOFs与传统熔喷空气过滤材料混合, 可显著提高空气过滤材料的功能性<sup>[12]</sup>。ZIF-8作为金属有机骨架材料的一种,

被广泛应用于空气过滤材料的制备。相比于其他种类的MOF, ZIF-8具有以下优势: (1)制备方法简单、快捷、具有更多的绿色制备工艺, 在常温常压下即可快速制备; (2)具有优异的热稳定性和化学稳定性, 在高温、潮湿等现实的复杂环境中仍能发挥作用; (3)ZIF-8具有良好的生物相容性和抗菌性能, 其性能优于其他类型的MOF, 可以赋予空气过滤材料以良好的抗菌性能。ZIF-8的负载能有效提升空气过滤材料的过滤效率及功能性, 但由于MOF的纳米颗粒性质, 很难将ZIF-8牢固地固定在基底材料上。传统的包覆、沉积等常规改性手段无法使金属有机骨架(ZIF-8)与基底材料牢固结合, 纳米颗粒容易脱落, 耐久性差。而原位生长法只能适用于含有羧基等活性基团的材料, 且长时间的原位生长也不利于大规模生产<sup>[13]</sup>。

近年来, 辐射接枝技术被广泛应用于各种功能材料的制备<sup>[14-15]</sup>。辐射接枝技术通过高能辐照在材料表面引发自由基, 使基底材料与单体发生接枝聚合反应。聚合过程中无需引发剂, 对于基底材料的限制较小, 并且共价键的结合形式也使得

功能单体与材料之间具有良好的结合牢度<sup>[16-17]</sup>。但由于纳米颗粒表面的位阻效应，MOFs以共价键的形式难以直接接枝在基底材料上。近些年来，研究学者提出利用有机单体自聚合成链进而连接金属有机骨架与基底材料：Yu等<sup>[18]</sup>利用丙烯酸羟乙酯为链状连接体，成功将MIL-101接枝在尼龙纤维上，进行纺织品着色和功能性；Liu等<sup>[19]</sup>利用电子束辐照技术将ZIF-8接枝在棉纤维上，成功制备了亲水抗菌棉织物，并有望实现工业规模化生产。上述研究已证实此方法是实现MOF与纤维材料结合的有效手段。辐射接枝技术可以通过强共价键的形式实现ZIF-8与纤维材料的牢固结合，可以弥补传统物理方法制备条件复杂、耗时长缺陷。通过调控辐照剂量以及功能单体的添加量，辐射接枝技术能够最大程度地保留材料本身性能并实现功能性，在功能空气过滤材料的开发中具有实际的应用意义。

本研究利用电子束辐射接枝技术，通过丙烯酸羟乙酯为链，将ZIF-8与聚丙烯(PP)纤维以共价键的形式牢固结合，快速制备高效抗菌空气过滤材料，并探究辐射接枝前后空气过滤材料结构和性能的变化情况。扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)以及热重分析(TG)证实了ZIF-8成功接枝在空气过滤材料上；相较于原PP空气过滤材料，抗菌空气过滤材料的过滤效率及抗菌性有了明显的提升。ZIF-8纳米颗粒与PP纤维之间的牢固结合也使得抗菌空气过滤材料在实际应用中具有高稳定过滤效率和耐久性。同时，电子束辐射接枝的快速制备及连续化生产能力，也使得抗菌空气过滤材料可以实现大规模工业化。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及仪器

丙烯酸羟乙酯(96%，HEA)、无水乙醇(99.5%， $C_2H_5OH$ )、2-甲基咪唑(AR， $C_4H_6N_2$ )、甲醇(AR， $CH_3OH$ )由上海麦克林生化科技有限公司(中国上海)获得；六水合硝酸锌(AR， $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )由天津市科密欧化学试剂有限公司获得。所有化学试剂均直接使用，未进一步提纯。聚丙烯(PP)熔喷非织造布作为基材，克重为28 g/m<sup>2</sup>。

Bruker D8 Advance型X射线衍射仪，德国布鲁克公司；Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪，

美国赛默飞世尔科技有限公司；TG-209F3型热重分析仪，耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司；JC2000DM型接触角测试仪，上海中晨数字技术设备有限公司；TOPAS AFC-131型自动颗粒物过滤测试仪，德国TOPAS GmbH公司；YG461H型全自动透气性仪，宁波纺织仪器厂。

### 1.2 抗菌空气过滤材料的制备

#### 1.2.1 ZIF-8的制备

将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (5.945 g)和2-甲基咪唑(13.2 g)分别溶于甲醇(226 mL)中。将2-甲基咪唑溶液滴入 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液中混合，超声30 min完成合成过程。ZIF-8纳米颗粒在10 000 r/min下离心，分离10 min，用甲醇洗涤3次，纳米晶体在60 °C的烘箱中干燥12 h，所得产品为白色粉末。

#### 1.2.2 抗菌空气过滤材料的制备

称取一定质量的ZIF-8粉末和丙烯酸羟乙酯(HEA)，将其和10 g的无水乙醇混合后超声10 min，将其分散为均匀的悬浊液，具体制备条件如表1所示。

表1 抗菌空气过滤材料的制备条件  
Table 1 Preparation conditions of antibacterial air filtration materials

| 样品编号<br>Sample No. | HEA质量/g<br>HEA mass | ZIF-8质量/g<br>ZIF-8 mass | 吸收剂量/kGy<br>Absorbed dose |
|--------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1                  | 0.5                 | 0.1                     | 10                        |
| 2                  | 0.5                 | 0.1                     | 20                        |
| 3                  | 0.5                 | 0.1                     | 30                        |
| 4                  | 0.5                 | 0.1                     | 40                        |
| 5                  | 0.5                 | 0.1                     | 50                        |
| 6                  | 0.5                 | 0.1                     | 30                        |
| 7                  | 1.0                 | 0.1                     | 30                        |
| 8                  | 1.5                 | 0.1                     | 30                        |
| 9                  | 2.0                 | 0.1                     | 30                        |
| 10                 | 2.5                 | 0.1                     | 30                        |
| 11                 | 2.5                 | 0.2                     | 30                        |
| 12                 | 2.5                 | 0.3                     | 30                        |
| 13                 | 2.5                 | 0.4                     | 30                        |
| 14                 | 2.5                 | 0.5                     | 30                        |

取5 mL配置好的悬浊液分别对非织造布正反两面均匀喷涂，设置轧机压力为4.8 MPa，转速为1.8 m/min，将带有接枝液的PP熔喷空气过滤材料直接放入轧机中，浸轧一次后置于真空密封袋中并进行真空密封，轧余率为150%。随后将其置于

电子加速器下接受一定吸收剂量的电子束辐照, 辐照结束后将 PP 空气过滤材料从包装袋中取出, 用乙醇和去离子水反复超声清洗, 然后放入到

60 °C 的鼓风干燥箱中干燥 10 h, 制得抗菌空气过滤材料, 将其命名为 PP@ZIF-8, 制备原理如图 1 所示。

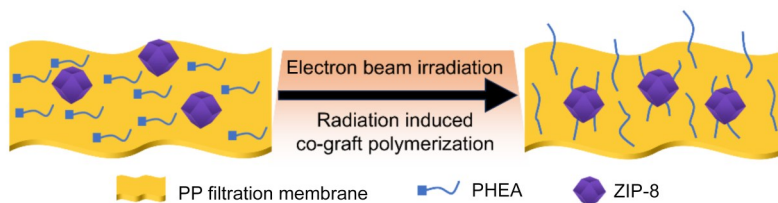


图 1 电子束辐射接枝 ZIF-8 制备空气过滤材料示意图  
Fig.1 Schematic diagram of electron beam irradiation grafting ZIF-8 for preparing air filtration materials

接枝率( $D_G$ )由空气过滤材料重量增加的百分比决定, 由式(1)计算。

$$D_G = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $W_1$ 、 $W_2$  分别为空气过滤材料接枝前、后的重量。

### 1.3 结构表征

利用台式能谱一体扫描电镜观察样品的形貌, 加速电压为 10 kV, 测试前样品进行喷金处理; 利用傅里叶变换红外光谱仪在室温下表征 ZIF-8 及空气过滤材料的官能团变化, 扫描范围为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ; 利用 X 射线衍射仪检测材料晶体形态, 加速电压为 35 kV, 扫描角度为 5°~90°, 扫描速度为 25 (°)/min; 利用热重分析仪进行热失重测试, 在氮气氛围下, 测试温度范围为 30~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。利用接触角测量仪计算出空气过滤材料在水接触材料表面 1 s 时的接触角大小。水滴大小为 5  $\mu\text{L}$ , 测量每个样品的 5 个不同位置并计算平均值。

### 1.4 过滤性能测试

过滤性能测试: 利用自动颗粒物过滤测试仪来测试空气过滤材料针对不同粒径下气溶胶粒子的过滤效率; 连续循环 30 圈过滤测试来测试空气过滤材料的过滤稳定性; 将测试后的过滤材料放入无水乙醇和去离子水 1:1 混合的溶液中超声清洗 5 min 后洗涤烘干, 进行过滤测试来探究空气过滤材料的可重复使用性能<sup>[9]</sup>。各空气过滤材料的过滤性能由式(2)~(4)计算。

$$E = 1 - \left( \frac{C_{\text{down}}}{C_{\text{up}}} \right) \quad (2)$$

式中:  $E$  表示过滤效率;  $C_{\text{up}}$  和  $C_{\text{down}}$  分别表示上游和下游的气溶胶浓度。

$$\Delta p = P_1 - P_2 \quad (3)$$

式中:  $\Delta P$  表示空气过滤材料的压降;  $P_1$  表示空气过滤材料过滤前的压力;  $P_2$  表示空气过滤材料过滤后的压力。

$$Q_f = \frac{-\ln(1 - E)}{\Delta p} \quad (4)$$

式中:  $Q_f$  表示空气过滤材料的品质因子, 是衡量空气过滤材料综合过滤性能的重要参数。

### 1.5 抗菌性能测试

实验方法参考 GB/T 20944.3—2008 《纺织品抗菌性能的评价 第 3 部分: 振荡法》标准<sup>[20]</sup>进行。检测菌株为大肠杆菌 8099、金黄色葡萄球菌 ATCC 6538。样品和对照样品在 121 °C 下处理 21 min。

各空气过滤材料的抑菌率由式(5)计算。

$$R_{\text{inhibition}} = \frac{C_t - T_t}{C_t} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $C_t$  为接种并孵育 24 h 对照样品测得的微生物数量的菌落数平均值;  $T_t$  为接种并孵育 24 h 样品测得的微生物数量的菌落数平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 形貌与结构分析

利用 SEM 观察了不同空气过滤材料的表面形貌。在 30 kGy 的吸收剂量下, 不同质量 HEA 添加量对应的抗菌空气过滤材料的总接枝率分别为

2.62%、9.46%、16.06%、23.61%、27.37%。从图2可以看出, 未经改性的纤维表面光滑, 纤维直径在3~5  $\mu\text{m}$ 。当HEA添加量较低时, 由于聚丙烯基材的聚烯烃结构惰性较强以及溶液中有机单体的浓度低, ZIF-8几乎未接枝到纤维表面, 其表面的形貌没有发生明显的变化。当HEA添加量逐渐升高, 由于体系中更多的HEA发生接枝聚合反应,

接枝在纤维表面的ZIF-8也逐渐增多, PHEA以及ZIF-8的接枝使得纤维表面形貌发生变化; 当HEA的添加量进一步增大, ZIF-8发生团聚并且逐渐被包埋进PHEA接枝链中。电子束辐照前后, 空气过滤材料的孔隙结构在辐照前后几乎未发生明显的改变, 保留了原空气过滤材料高比表面积的优势。

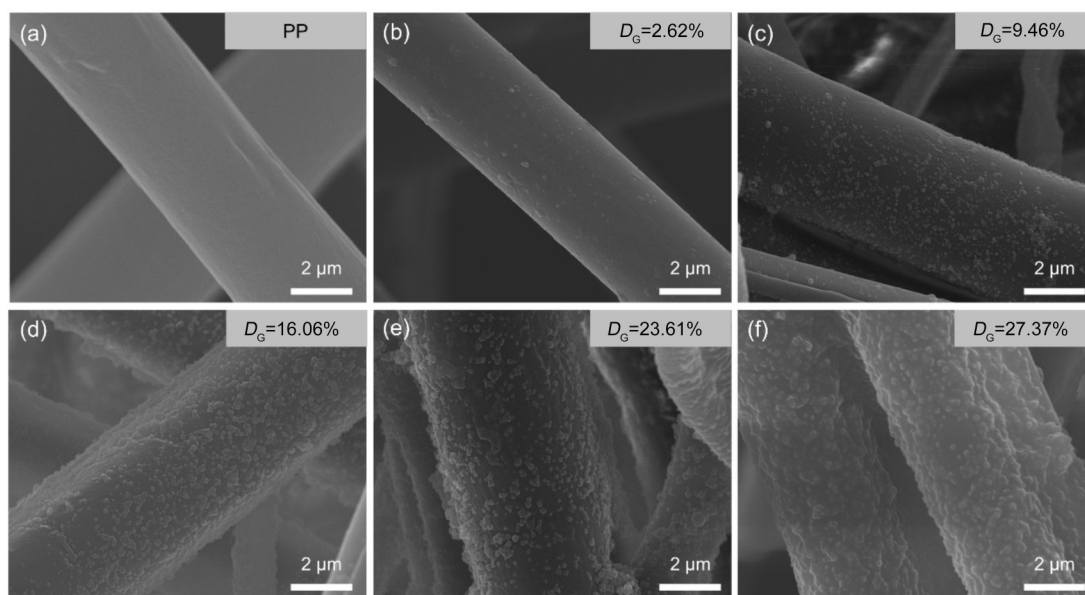


图2 不同接枝率下抗菌空气过滤材料的表面SEM图  
Fig.2 Surface SEM images of antibacterial air filtration materials with different grafting ratios

如图3所示, ZIF-8表面的特征峰分别位于角度  $2\theta=7.40^\circ$ 、 $10.45^\circ$ 、 $12.70^\circ$ 、 $14.75^\circ$ 、 $16.48^\circ$ 、 $18.10^\circ$ 、 $19.55^\circ$ 、 $22.15^\circ$ 、 $26.65^\circ$ 、 $29.64^\circ$ 、 $30.60^\circ$ 和 $32.35^\circ$ 附近, 分别对应于ZIF-8的(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(123)、(114)、(134)、(044)、(244)和(235)晶面<sup>[13]</sup>。在图3中, 所有的空气过滤材料在 $2\theta=14.70^\circ$ 、 $16.89^\circ$ 、 $18.47^\circ$ 和 $21.80^\circ$ 附近有4个特征峰, 分别与PP的(110)、(040)、(130)和(131)晶面相关<sup>[21]</sup>。抗菌空气过滤材料在 $7.35^\circ$ 处发现有较为微弱的衍射峰, 对应于ZIF-8的(110)晶体衍射峰<sup>[16]</sup>。由于ZIF-8覆盖了基材, 空气过滤材料的主峰强度也有所降低。这些特征衍射峰的存在, 进一步证明了空气过滤材料表面ZIF-8的成功接枝, 同时也说明电子束辐照并未改变PP以及ZIF-8的晶型。

从图4可以看到, 不同空气过滤材料的 $2950\text{ cm}^{-1}$ 、 $2917\text{ cm}^{-1}$ 、 $2867\text{ cm}^{-1}$ 、 $2837\text{ cm}^{-1}$ 处有4条明显的特征峰, 其中 $2950\text{ cm}^{-1}$ 、 $2867\text{ cm}^{-1}$ 、 $2917\text{ cm}^{-1}$ 和 $2837\text{ cm}^{-1}$ 对应由饱和烷烃C-H键的伸

缩振动<sup>[22]</sup>。抗菌空气过滤材料上 $1734\text{ cm}^{-1}$ 和 $1079\text{ cm}^{-1}$ 处的振动带显示的分别归因于PHEA组分中的C=O和C-O的拉伸振动, 在 $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 对应的是OH的振动, 这表明了HEA成功接枝在空气过滤材料上<sup>[16]</sup>。由图4还可观察到, ZIF-8和抗菌空气过滤材料上在 $759\text{ cm}^{-1}$ 和 $420\text{ cm}^{-1}$ 都出现了ZIF-8的特征峰, 其中 $759\text{ cm}^{-1}$ 与2-甲基咪唑环平面的C-H弯曲模式有关,  $420\text{ cm}^{-1}$ 为Zn-N伸缩振动, 表明锌离子与甲基咪唑基团的氮原子化学结合形成咪唑。因此, 可以表明ZIF-8成功接枝在空气过滤材料表面。

从图5可以看出, ZIF-8以及不同空气过滤材料的热分解过程。在热分解过程中,  $350^\circ\text{C}$ 之前是ZIF-8合成过程中残留的溶剂以及配体分子的分解。在 $350^\circ\text{C}$ 之后是ZIF-8的有机配体部分的发生热解。在 $800^\circ\text{C}$ 之后, 还有76.52%的质量残余, 主要原因是ZIF-8中的金属配体部分在该温度下不容易热解。不同空气过滤材料的质量在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 之间急剧下降, 这是PP空气过滤材料及ZIF-8结构

中的有机部分热降解导致。温度升至 800 °C 时, 样品的热分解已趋于稳定, PP 空气过滤材料损失了 99.58% 的质量, 而抗菌空气过滤材料则损失了 97.35% 的质量, 这表明其上仍保留有部分 ZIF-8 的降解产物。图 5 中抗菌空气过滤材料的热重曲线高于 PP 空气过滤材料, 说明 ZIF-8 的接枝提升了 PP 空气过滤材料的热稳定性。

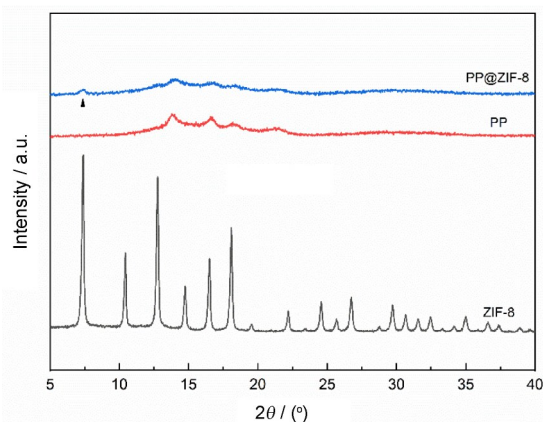


图 3 ZIF-8、PP、PP@ZIF-8 对应的 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns of ZIF-8, PP, and PP@ZIF-8

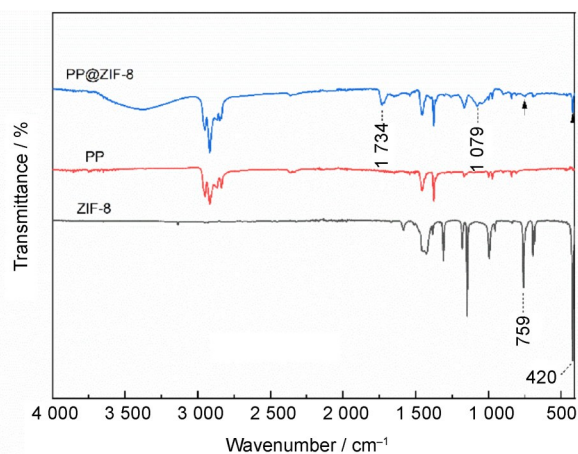


图 4 ZIF-8、PP、PP@ZIF-8 对应的 FTIR 图  
Fig.4 FTIR patterns of ZIF-8, PP, and PP@ZIF-8

空气过滤材料的表面化学成分和结构形态决定了表面的润湿性。如图 6 所示, 抗菌空气过滤材料的水接触角(WCA)为 116.45°, 比原 PP 空气过滤材料的 139.33° 低了 22.88°。空气过滤材料亲水性的变化主要归因于纤维表面接枝了含有大量亲水基团(-OH)的 PHEA 组分, 改善了空气过滤材料的亲水性, 接枝 ZIF-8 所造成的粗糙表面对其也有一定的影响。

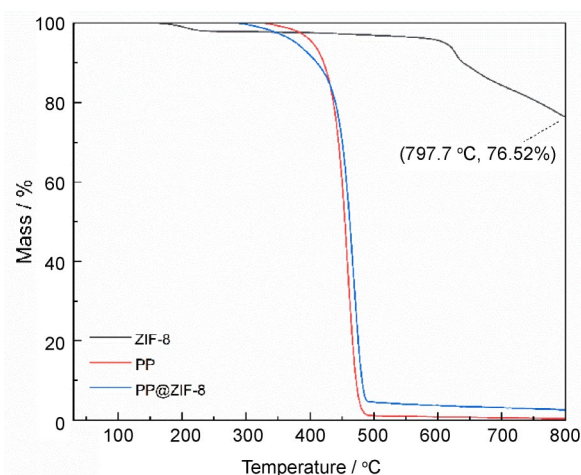


图 5 ZIF-8、PP、PP@ZIF-8 对应的 TG (彩色见网络版)  
Fig.5 TG patterns of ZIF-8, PP, and PP@ZIF-8 (color online)

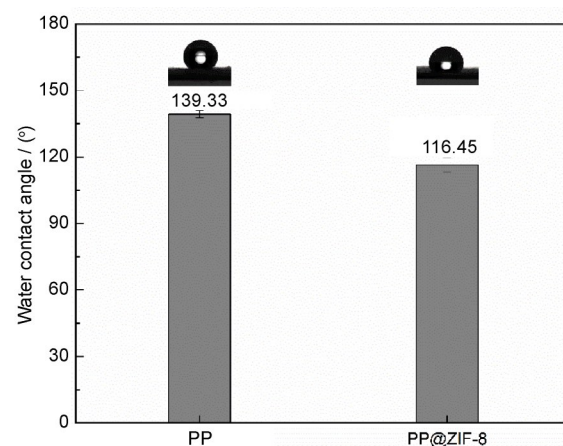


图 6 PP、PP@ZIF-8 对应的接触角  
Fig.6 Contact angle patterns of PP and PP@ZIF-8

## 2.2 辐射动力学分析

采用共辐射接枝法来制备抗菌空气过滤材料, 功能单体 ZIF-8、含有碳碳双键的 HEA、溶剂乙醇和基材 PP 空气过滤材料共同存在的体系下, 过滤材料与有机单体之间的接枝反应与单体间的均聚反应是同时存在的。在电子束的辐照作用下, PP 空气过滤材料与 ZIF-8 表面产生自由基, HEA 单体之间发生均聚, 形成连接纤维和 ZIF-8 的共价键网络结构。在 ZIF-8 添加量均相同的情况下, 图 7(a) 显示的是探究不同吸收剂量下的抗菌空气过滤材料总接枝率的变化。在吸收剂量小于 30 kGy 时, 辐照剂量的增加可以引发更多的自由基参与接枝聚合反应, 从而致使总接枝率增大; 但当吸收剂量大于 30 kGy 时, 体系中产生的自由基更多参与

HEA 单体之间的均聚，同时也可能是在较高的吸收剂量下，产物发生部分裂解，从而导致总接枝率减小。可以看出，当吸收剂量为 30 kGy 时，抗菌空气过滤材料的总接枝率最大。在控制最佳辐照剂量不变的情况下，图 7(b) 探究了不同质量的 HEA 添加量对抗菌空气过滤材料总接枝率的变化。如图 7(a) 所示，过滤材料的总接枝率随 HEA 添加量的增加而增大，变化总体上呈线性关系。当 HEA 添加量较少时，在电子束辐照的作用下，

HEA 聚合为 PHEA，两端接枝在纤维及 ZIF-8 的表面；当 HEA 达到一定浓度时，高浓度 HEA 溶液中的部分 HEA 未与基材发生接枝反应便已经发生大量均聚，从而导致接枝率的提高变得缓慢。图 7(c) 显示的是不同质量的 ZIF-8 添加量对抗菌空气过滤材料总接枝率的变化。可以看出，随着 ZIF-8 添加量的提高，更多的 ZIF-8 与 HEA 发生接枝反应，总接枝率逐渐增加，并且该变化总体呈线性变化。

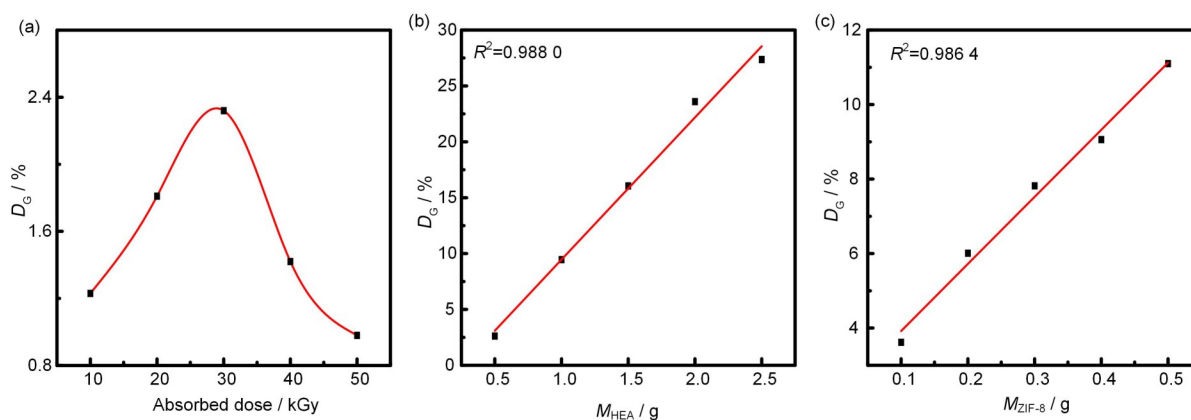


图 7 (a) 不同吸收剂量对总接枝率的影响; (b) 不同质量的 HEA 对总接枝率的影响; (c) 不同质量的 ZIF-8 对总接枝率的影响

Fig.7 (a) Effect of different absorbed doses on the total grafting rate; (b) effect of different quality HEA on the total grafting rate; (c) effect of different quality ZIF-8 on the total grafting rate

## 2.3 过滤性能分析

在此实验中采用 DEHS 气溶胶作为测试的 PMs。考察了不同接枝率的抗菌空气过滤材料在 3.4 m<sup>3</sup>/h 气流速度下的过滤性能及压降、透气性变化。HEA 添加量为 0.5 g、1.0 g、1.5 g、2.0 g、2.5 g 时分别对应接枝率为 2.62%、9.46%、16.06%、23.61%、27.37% 的抗菌空气过滤材料。从图 8(a) 可以看出，针对 PM<sub>2.5</sub>，抗菌空气过滤材料过滤效率随着接枝率的增大而升高，由于基材本身的过滤效率较高，提升幅度并不明显。针对 PM<sub>1.0</sub> 颗粒物，其过滤效率的波动较大：低接枝率下的抗菌空气过滤材料几乎未接枝上功能单体，其过滤效率没有明显的变化；随着接枝率的进一步升高，由于 ZIF-8 在过滤材料上的均匀负载及辐射接枝所造成的粗糙度变化，过滤效率升高，最高可达到 78.4%；当接枝率进一步增大时，ZIF-8 被包埋进 PHEA 链中，过滤效率反而下降。

压降表示气流通过过滤材料时，材料两端所受到阻力的大小通常与透气性能的变化相反。从

图 8(b)、(c) 可以看出，压降随着接枝率的提高而逐渐增大，透气性随着接枝率的提高而逐渐减小，相较于未改性的 PP 空气过滤材料，压降从 44 Pa 最大提高到 57 Pa，透气性从 116.4 L/(m<sup>2</sup>·s) 最大下降到 92.4 L/(m<sup>2</sup>·s)，透气性及压降的改变主要归因于辐射接枝带来的纤维直径及表面粗糙度的变化。在实际的空气过滤中，压降过大会阻碍气流的通过，反而不利于过滤材料整体的过滤性能。品质因子可以用来衡量过滤材料的综合过滤性能，由图 8(b) 可以看出，辐射接枝 ZIF-8 后，抗菌空气过滤材料的性能有了一定的改善。当 HEA 添加量为 1.5 g 时，抗菌空气过滤材料的品质因子相较于原 PP 空气过滤材料提升了 12.08%，其综合过滤性能最好。

图 8(d) 显示的是抗菌空气过滤材料 ( $D_g = 16.06\%$ ) 针对不同粒径的 PMs 的过滤效率，相较于 PP 空气过滤材料，其过滤效率得到了明显的提升。对于 PM<sub>2.5</sub>，抗菌空气过滤材料的过滤效率达到 98.9%。对于 PM<sub>1.0</sub>，抗菌空气过滤材料也能达到 78.1% 的过滤效率，相较于原 PP 空气过滤材料

(69.1%)提升了13.02%。ZIF-8的引入使得抗菌空气过滤材料针对固体颗粒物的过滤效率有了明显的提升。空气过滤材料的过滤机制主要是其纤维结构来拦截污染物,通过静电吸附、重力沉降、惯性冲击、拦截和布朗扩散等机制发挥作用<sup>[23]</sup>。通过辐射接枝技术,将ZIF-8负载在空气过滤材料上,从以下方面改善了PP空气过滤材料的过滤性能:(1)辐射接枝导致纤维表面直径以及表面粗糙度的变化,使得在PMs通过空气过滤材料时,在惯性力的作用下,PMs与材料表面更容易发生碰撞而沉积<sup>[24]</sup>,结合其不同粒径下的过滤效率,主要针对0.5  $\mu\text{m}$ 以上的颗粒物影响较大;(2)ZIF-8表面含有大量的极性官能团,能够吸引空气中的PMs发生反应,有助于捕捉PMs<sup>[25]</sup>; (3)ZIF-8纳米

晶体存在的缺陷使得PMs发生极化反应,提供正电荷的ZIF-8纳米颗粒可以与极化的PMs发生反应,增强空气过滤材料捕捉PMs的能力。ZIF-8的接枝使得抗菌空气过滤材料具有多种过滤机制,显著提高了其过滤性能。结合接枝动力学以及过滤性能分析,接枝液体中HEA和ZIF-8含量影响着空气过滤材料的过滤性能:一方面,适量的HEA使得ZIF-8能够暴露在纤维表面,更容易与空气中的PMs进行接触,能够充分发挥ZIF-8的优势;另一方面,接枝液体中的ZIF-8含量的提高可以使得ZIF-8在空气过滤材料纤维表面的负载量提高,致使其携带正电荷增多、官能团吸引PMs能力增强,提高了抗菌空气过滤材料捕获PMs的能力,有利于空气过滤性能的提升。

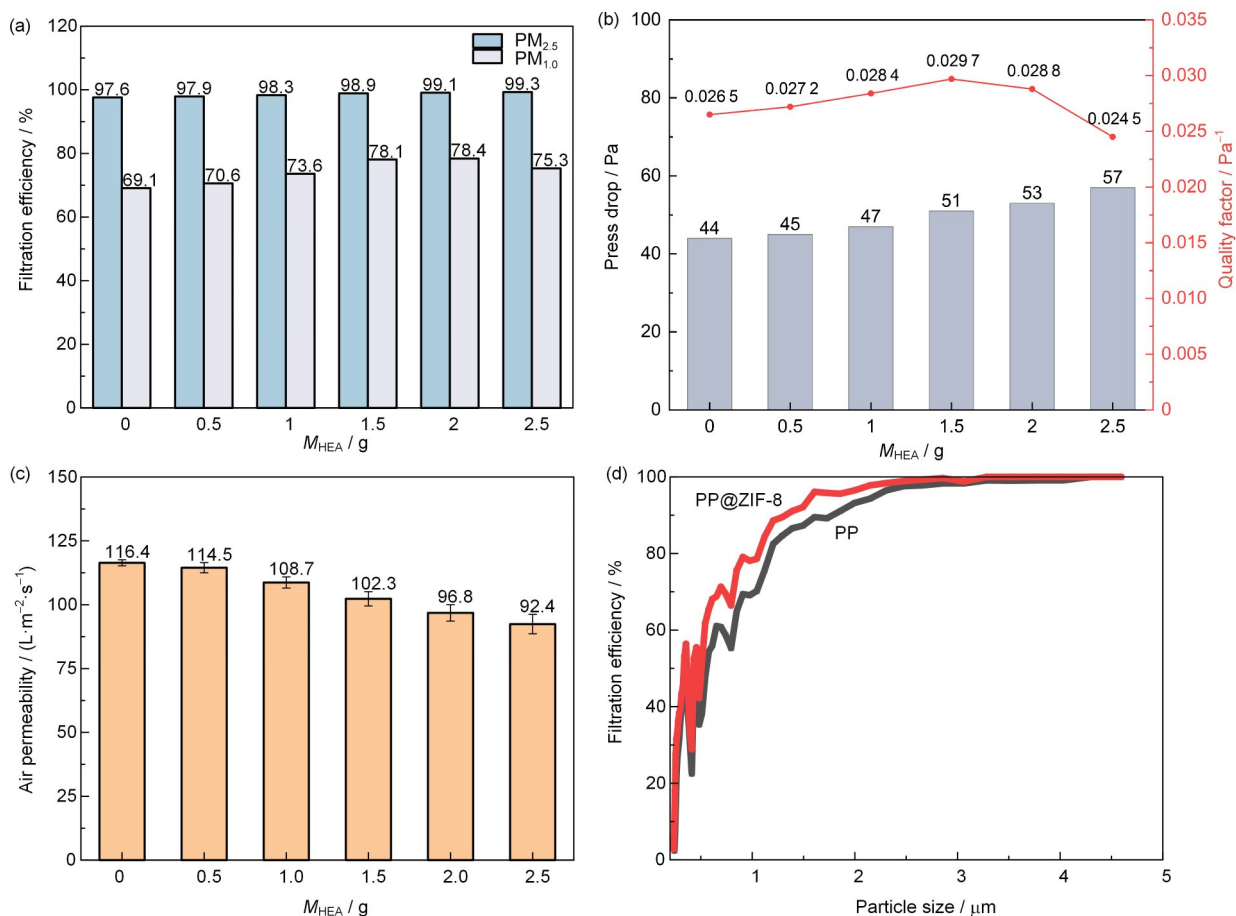


图8 (a)不同接枝率的空气过滤材料对 $\text{PM}_{1.0}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的过滤效率;(b)不同接枝率的空气过滤材料的压降和过滤 $\text{PM}_{1.0}$ 的品质因子;(c)不同接枝率的空气过滤材料的透气性;(d)抗菌空气过滤材料( $D_G=16.06\%$ )针对不同PMs尺寸的过滤效率

Fig.8 (a) The filtration efficiency of air filter materials with different grafting ratios for  $\text{PM}_{1.0}$  and  $\text{PM}_{2.5}$ ; (b) the pressure drop and quality factor of air filter materials with different grafting ratios for filtering  $\text{PM}_{1.0}$ ; (c) the air permeability of filter materials with different grafting ratios; (d) filtration efficiency of antibacterial air filter material ( $D_G=16.06\%$ ) against PMs of different sizes

通过连续循环过滤30圈来测试PP及抗菌空气过滤材料的循环稳定性。在图9(a)中,30圈循环过滤之后,抗菌空气过滤材料针对 $\text{PM}_{2.5}$ 的过滤效

率从98.9%降至97.8%,针对 $\text{PM}_{1.0}$ 的过滤效率从78.1%降至76.3%。在连续循环30圈后,针对 $\text{PM}_{1.0}$ ,抗菌空气过滤材料的过滤效率仍能达到原过

滤效率的 97.6%，而 PP 空气过滤材料仅仅只能达到循环过滤前的 94.5%，这得益于 ZIF-8 的接枝使得抗菌空气过滤材料拥有多种过滤机制，使其具有良好的循环过滤稳定性。将测试后的空气过滤材料放入无水乙醇和去离子水 1:1 混合的溶液中超声清洗 5 min 后洗涤烘干，进行过滤测试来探究空气过滤材料的水洗后可重复使用性能。如图 9(b) 所示，第一次洗涤后，过滤性能下降明显，后面几次洗涤后过滤效率基本保持稳定。未改性的 PP

空气过滤材料遇水导致电荷衰减，过滤效率大幅度下降。经过 5 次洗涤循环后，抗菌空气过滤材料针对  $PM_{1.0}$  的过滤效率为 72.6%，为初始过滤性能的 92.9%，其过滤效率变化波动较小，这表明制备的抗菌空气过滤材料具有水洗后可重复使用的性能。ZIF-8 的负载克服了传统 PP 空气过滤材料遇水过滤效率降低的缺陷，良好的结合牢固性使其在循环过滤或循环洗涤后，也能保持较高的过滤效率。

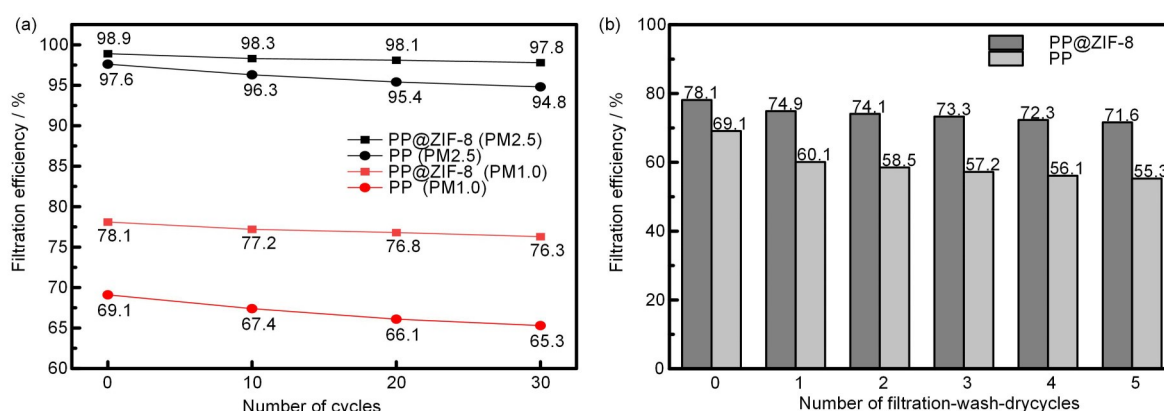


图 9 (a) PP 及 PP@ZIF-8 ( $D_G=16.06\%$ ) 的循环过滤稳定性; (b) PP 及 PP@ZIF-8 ( $D_G=16.06\%$ ) 的可重复使用性能  
Fig. 9 (a) The cyclic filtration stability of PP and PP@ZIF-8 ( $D_G=16.06\%$ ); (b) the reusability of PP and PP@ZIF-8 ( $D_G=16.06\%$ )

## 2.4 抗菌性能分析

通过振荡法测定抗菌空气过滤材料的抑菌效果，结果见图 10。

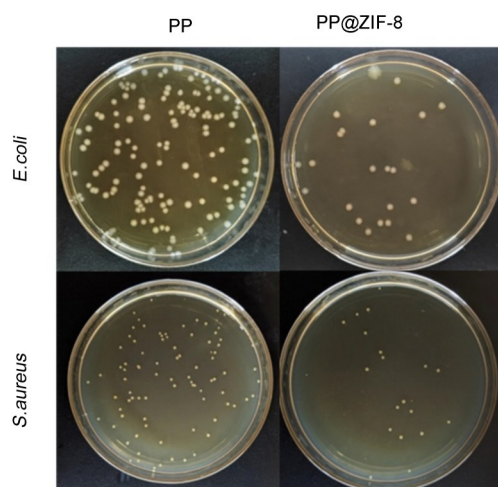


图 10 PP 及 PP@ZIF-8 的抗菌性能  
Fig. 10 Antibacterial properties of PP and PP@ZIF-8

从图 10 可以看出，与对照组相比，抗菌空气过滤材料培养基中的大肠杆菌及金黄色葡萄球菌数量大大减少。实验结果表明：引入 ZIF-8 后，不

仅能抑制细菌的生长，还能通过杀灭细菌来去除微生物。通过公式(5)可以计算出抗菌空气过滤材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 83.31% 和 85.41%。

综上所述，制备的空气过滤材料具有优异的抗菌效果。空气过滤材料的抗菌性能取决于多种因素，抗菌空气过滤材料上负载的 ZIF-8 可以通过自身所带的正电荷来吸附带负电的细菌和真菌，另一方面，ZIF-8 颗粒可以释放出具有杀菌作用的锌离子，可以杀死附着在过滤材料表面的细菌和真菌<sup>[26]</sup>。

## 3 结论

本文通过电子束辐射接枝技术成功制备了接枝 ZIF-8 的抗菌空气过滤材料。通过多种手段对制备的抗菌空气过滤材料进行表征，证明了 ZIF-8 纳米颗粒以共价键的形式牢固接枝在纤维表面，解决了金属有机骨架改性空气过滤材料上纳米颗粒易脱落及难以工业化生产的难题。ZIF-8 的接枝使得抗菌空气过滤材料具有多种过滤机制，其过滤效率有了显著的提升，对  $PM_{2.5}$ 、 $PM_{1.0}$  的过滤效率

分别可达到98.9%、78.1%。同时, ZIF-8与基材之间的牢固结合使得抗菌空气过滤材料具有良好的循环稳定性(针对 $PM_{1.0}$ , 30轮循环过滤测试后能达到初始效率的97%以上)和重复使用性能(针对 $PM_{1.0}$ , 5次循环洗涤后能达到初始过滤效率的92.9%), 克服了传统PP熔喷空气过滤材料遇水过滤效率降低的缺陷。抗菌空气过滤材料具有良好的广谱抗菌性, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率分别达到了83.31%和85.41%, 过滤空气污染物时能够有效抑制并杀灭细菌。抗菌空气过滤材料良好的过滤效率、循环使用性以及抗菌性能能够针对空气中的PMs和细菌进行有效过滤及杀灭, 该抗菌空气过滤材料在一些要求有较高循环稳定性和较好抗菌性能的空气过滤领域具有实际的应用前景。

**作者贡献声明** 朱砚龙负责抗菌空气过滤材料的制备、性能测试及结构表征, 实验数据处理和分析, 论文的撰写和修改; 王维和黄文胜协助指导空气过滤材料的性能测试; 李凯和石海婷对本文进行了校对和语言修改; 刘胜凯和徐志伟负责本文的研究思路和实验方案。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

## 参考文献

- Han S, Kim J, Ko S H. Advances in air filtration technologies: structure-based and interaction-based approaches[J]. *Materials Today Advances*, 2021, **9**: 100134. DOI: 10.1016/j.mtadv.2021.100134.
- Wang G Y, Xu Z T, Qi Y, *et al.* Electrospun nanofibrous membranes with antimicrobial activity for air filtration [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, **35**(10): 109503. DOI: 10.1016/j.ccllet.2024.109503.
- Cujic M, Cirovic Z, Djolic M, *et al.* Assessment of the burden of disease due to  $PM_{2.5}$  air pollution for the Belgrade district[J]. *Thermal Science*, 2023, **27**(3 Part B): 2265-2273. DOI: 10.2298/tsci220131104c.
- Eticha A K, Akgul Y, Pakolpakcil A, *et al.* Biodegradable biconstituent melt-blown nonwovens for air filtration: fabrication and characterization[J]. *Fibers and Polymers*, 2024, **25**(8): 2855-2873. DOI: 10.1007/s12221-024-00634-0.
- Zhu Y L, Gu X X, Dong Z F, *et al.* Regulation of polylactic acid using irradiation and preparation of PLA- $SiO_2$ -ZnO melt-blown nonwovens for antibacterial and air filtration[J]. *RSC Advances*, 2023, **13**(12): 7857-7866. DOI: 10.1039/D2RA08274H.
- Liu C, Shi J Y, Luo F X, *et al.* Preparation, characterization and antibacterial properties of hydro-charged melt-blown nonwovens coated with an N-halamine[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, **48**(45): 19355-19363. DOI: 10.1039/D4NJ01962H.
- Chen Z, Zhao Q H, Chen J H, *et al.* N-halamine-based polypropylene melt-blown nonwoven fabric with superhydrophilicity and antibacterial properties for face masks[J]. *Polymers*, 2023, **15**(21): 4335. DOI: 10.3390/polym15214335.
- Canalli Bortolassi A C, Guerra V G, Aguiar M L, *et al.* Composites based on nanoparticle and pan electrospun nanofiber membranes for air filtration and bacterial removal[J]. *Nanomaterials*, 2019, **9**(12): 1740. DOI: 10.3390/nano9121740.
- Han M C, He H W, Kong W K, *et al.* High-performance electret and antibacterial polypropylene meltblown nonwoven materials doped with boehmite and ZnO nanoparticles for air filtration[J]. *Fibers and Polymers*, 2022, **23**(7): 1947-1955. DOI: 10.1007/s12221-022-4786-8.
- Lee J, Jung S, Park H, *et al.* Bifunctional ZIF-8 grown webs for advanced filtration of particulate and gaseous matters: effect of charging process on the electrostatic capture of nanoparticles and sulfur dioxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(42): 50401-50410. DOI: 10.1021/acsami.1c15734.
- Fang Z Q, Huang L, Hu D X, *et al.* High-strength antibacterial textiles using basalt fibers grafted with ZIF-8 [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, **7**(2): 2394-2400. DOI: 10.1021/acsanm.3c05828.
- Chen M X, Hu Q, Wang X Y, *et al.* A review on recent trends of the antibacterial nonwovens air filter materials: classification, fabrication, and application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **330**: 125404. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125404.
- Cheng Y, Wang W, Yu R R, *et al.* Construction of ultra-stable polypropylene membrane by *in situ* growth of nano-metal-organic frameworks for air filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **282**: 120030. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120030.
- 王道喜, 石海婷, 刘胜凯, 等. 电子束辐照对锂镧锆钽氧( $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ )固体电解质结构的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010206. DOI:

- 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.
- WANG Daoxi, SHI Haiting, LIU Shengkai, *et al.* Effect of electron beam irradiation on the structure of Ta-doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen( $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ) solid electrolytes[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.
- 15 董英杰, 石海婷, 王硕, 等.  $\gamma$ 射线辐照合成氮掺杂石墨单炔/铁催化剂及其性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0075.
  - DONG Yingjie, SHI Haiting, WANG Shuo, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped graphyne/iron catalysts *via*  $\gamma$ -ray irradiation and their properties[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0075.
  - 16 Abou Elmaaty T, Okubayashi S, Elsis H, *et al.* Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review [J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, **29**(4): 117. DOI: 10.1007/s10965-022-02952-4.
  - 17 冯鑫鑫, 毛选之, 张明星, 等. 辐射接枝改性制备功能无纺布用于酸性溶液中 Au(III) 的选择性吸附[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, **41**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0071.
  - FENG Xinxin, MAO Xuanzhi, ZHANG Mingxing, *et al.* Synthesis of functional nonwoven fabric using radiation grafting for the selective adsorption of Au(III) in an acidic solution[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, **41**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0071.
  - 18 Yu M, Li W X, Wang Z Q, *et al.* Covalent immobilization of metal-organic frameworks onto the surface of nylon: a new approach to the functionalization and coloration of textiles[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 22796. DOI: 10.1038/srep22796.
  - 19 Liu Z P, Wang Z Q, Meng Y, *et al.* Electron beam irradiation grafting of metal-organic frameworks onto cotton to prepare antimicrobial textiles[J]. *RSC Advances*, 2023, **13**(3): 1853-1861. DOI: 10.1039/d2ra07144d.
  - 20 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 纺织品抗菌性能的评价 第3部分: 振荡法: GB/T 20944.3—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
  - General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, National Standardization Administration. Textiles — Evaluation for antibacterial activity — Part 3: Shake flask method: GB/T 20944.3—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
  - 21 Ganjaee Sari M, Shahbazi M, Pakdel A S. Developing a novel hyperbranched polymer-modified PP/clay nanocomposite: characteristics investigation[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, **53**(15): 1561-1573. DOI: 10.1080/03602559.2014.909479.
  - 22 Yu N, Jiang H, Luo Z W, *et al.* Boron adsorption using NMDG-modified polypropylene melt-blown fibers induced by ultraviolet grafting[J]. *Polymers*, 2023, **15**(10): 21.
  - 23 Shiu B C, Zhang Y, Yuan Q Y, *et al.* Preparation of Ag@ZIF-8@PP melt-blown nonwoven fabrics: air filter efficacy and antibacterial effect[J]. *Polymers*, 2021, **13**(21): 3773. DOI: 10.3390/polym13213773.
  - 24 Guo J X, Hanif A, Shang J, *et al.* PAA@ZIF-8 incorporated nanofibrous membrane for high-efficiency  $\text{PM}_{2.5}$  capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **405**: 126584. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126584.
  - 25 Ni R, Xu H, Ma J, *et al.* Zeolite imidazole framework-8 (ZIF-8) decorated keratin-based air filters with formaldehyde removal and photocatalytic disinfection performance[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, **23**: 100689. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100689.
  - 26 Yang Y Y, Guo Z P, Huang W, *et al.* Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oil-water separation *via in situ* growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on cotton fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **503**: 144079. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144079.