

纳米银抗菌防雾霾口罩的设计与性能测试研究

李 莎¹ 王 赛¹ 牛 梅^{1*} 邱 丽^{2*}

(1.太原理工大学轻纺工程学院,太原 030024;2.太原理工大学化学化工学院,太原 030024)

摘 要 以棉布、麻布、聚丙烯(PP)熔喷非织造布、活性炭布及针刺静电棉为研究对象,通过透气性能测试和颗粒物过滤性能测试评价不同材料的空气过滤性能,并筛选出具有较好过滤性能的防雾霾口罩滤片;在此基础上,以紫外还原银离子(Ag^+)的方法在活性炭布表面负载纳米银(Ag)以实现其抗菌功能。并研究了还原时间、硝酸银(AgNO_3)溶液用量对载银效果的影响以及载银的牢度。研究表明:在 AgNO_3 溶液用量为 5%(wt,质量分数)条件下载银效果最佳,以 PP 熔喷非织造布、针刺静电棉和活性炭布组合制成的滤片具有较好的过滤作用,对 $\text{PM}_{2.5}$ 平均过滤效率达到 93.95%。

关键词 防雾霾,过滤性能,纳米银,抗菌性能

Study on design and functional test of antismog face mask with antibiosis

Li Sha¹ Wang Sai¹ Niu Mei¹ Qiu Li²

(1.College of Textile Engineering,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024;
2.College of Chemistry and Chemical Engineering,Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract Several materials such as cotton cloth, linen cloth, polypropylene (PP) melt blown nonwovens, activated carbon cloth and needle punched electrostatic cotton were used to test the air permeability and filtration properties, in order to optimize the filters containing aforementioned materials against fog and haze. Meanwhile, with the aim at improving the antibacterial performance, silver nanoparticles were added, which were reduced from Ag^+ by UV radiation and loaded on activated carbon cloth. The impacts of the reduction time and AgNO_3 solution mass fraction on the performance and fastness of product were studied. The results indicated that silver generated from 5wt% AgNO_3 solution had best property. And the filter by PP meltblown nonwoven fabric, needling static cotton and activated carbon cloth all had a good filtering effect, the average filtration efficiency was 93.95% for $\text{PM}_{2.5}$.

Key words antismog, filtration efficiency, silver nanoparticle, antibacterial performance

近年来,我国多地雾霾频发。可吸入颗粒物是造成雾霾的罪魁祸首,其中的细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)会直接进入人的肺泡甚至血液系统,造成心血管疾病^[1]。现阶段的雾霾天气表现出覆盖范围广、强度大、污染原因复杂和影响程度严重等特点,因此很多消费者会在出行时选择防雾霾口罩。由于我国当前对防雾霾口罩并没有统一的标准,所以市面上的产品防护水平参差不齐。对市面上现有的防雾霾口罩,一些研究空气过滤材料的专业人员也对其过滤性能进行了测试和比较^[2-5]。研究结果可知,从过滤效率以及舒适性等方面考虑,插片式防雾霾口罩是

可以发展的一个方向。另外,自 2013 年以来,我国关于防雾霾口罩的专利申请量逐年增长^[6],但很多发明工艺较为复杂,成本较高,难以实现工业化。

秋冬季雾霾频发之时,也是流感病毒肆虐之季,所以兼具防雾霾与抗菌性能的口罩是十分必要的。在抗菌剂选择上,纳米银(Ag)抗菌剂以其长效抑菌和广谱抗菌的特点被广泛使用,纳米 Ag 通常由硝酸银(AgNO_3)还原制得,考虑到日常穿戴的需求,被广泛应用的化学还原法并不适用,因此物理方法还原是制备纳米 Ag 抗菌口罩的适宜方法。其中,微波还原法^[7-8]、等离子体还原法^[9-10]以及紫外光还

基金项目:山西省自然科学基金(201601D202019,201601D202018);太原理工大学校基金(2015QN039)

作者简介:李莎(1985-),女,博士,讲师,主要从事复合材料研究。

联系人:牛梅(1979-),女,教授。

邱丽(1976-),女,博士,讲师。

原法^[11-12]都是制备纳米 Ag 有效的方法,其中紫外光还原法设备简单,得到的纳米 Ag 颗粒均匀,可作为物理还原制备纳米 Ag 颗粒的首选。

本研究首先对市面上常见的防雾霾口罩滤料的透气性能和过滤性能进行测试,以选定最佳滤料材料;其次,为了增加防雾霾口罩的抗菌性能,通过紫外光还原法在活性炭布表面负载纳米 Ag 颗粒,并对不同 AgNO₃ 溶液用量对载 Ag 效果的影响;再者,通过透气量仪和空气检测仪对滤料的透气性和过滤性进行分析;利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对产物的结构进行表征;采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)对载 Ag 抗菌层的银离子(Ag⁺)多次浸泡浓度进行检测以确定其载 Ag 牢度。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

棉布、麻布、聚丙烯(PP)熔喷非织造布(100g/m²),九江昊瑞工贸有限公司;针刺静电棉(200g/m²),南京百朋纺织材料有限公司;活性炭布、AgNO₃(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

全自动透气量仪(YG461E-Ⅲ型),武汉国量仪器有限公司;空气检测仪(诺科兰德 A1 型),诺科兰德有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD,D/max-2500 型),日本 Rigaku 公司;电感耦合等离子光谱发生仪(ICP,iCAP 6300 型),美国赛默飞世尔科技有限公司;紫外线灯(LUYOR-1129A 型),上海路阳仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 滤料的选择

将面积为 30cm² 的试样材料采用全自动透气量仪(YG461E-Ⅲ型,武汉国量仪器有限公司)进行测试,同一样品不同部位测 5 次取平均值;过滤性能在自制测试箱中进行,测试箱为尺寸为 80cm×40cm×40cm 的长方体,由透明亚克力板制成。测试箱中央有一块中央带有圆孔的抽拉式隔板,隔板左侧是实验箱,右侧是进烟箱。测试时,圆孔处贴上被测材料,进烟箱和实验箱放置 2 个完全相同的空气检测仪(诺科兰德 A1 型,诺科兰德有限公司),在进烟箱放入点燃的香烟,并开风扇鼓吹。通过观察记录 2 个空气检测仪的 PM2.5 指数来比较探讨各材料的过滤性能,测试其动态过滤性能时,每隔 30s

记录 1 次空气检测仪的示数。

1.2.2 载 Ag 活性炭布的制备

称取 0.4g 的活性炭布浸润于 20mL 一定用量[分别为 1%(wt,质量分数,下同)、3%、5%]的 AgNO₃ 溶液中,浸渍 15min 后将活性炭布取出,采用紫外线灯(LUYOR-1129A 型,上海路阳仪器有限公司)在波长为 365nm,照射 30min,使 Ag⁺ 还原为纳米 Ag;辐照还原完成后,将样品采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)150℃烘干 2h,即制得载 Ag 活性炭布。

1.3 样品的测试

采用全自动透气量仪(YG461E-Ⅲ型,武汉国量仪器有限公司)测试织物的透气率。采用空气检测仪(诺科兰德 A1 型,诺科兰德有限公司)测试空气中的 PM2.5 指数,检测范围为 0~999μg/m³,PM2.5 分辨率为 1μg/m³。采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)观察载 Ag 前后材料表面形貌的变化,分辨率 1.0nm(15kV)~2.2nm(1kV),加速电压 0.5~30kV。采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max-2500 型,日本 Rigaku 公司)对制得的载 Ag 活性炭布进行表征,管压 30kV,管流 20mA,扫描角度 10~80°,扫描速率 4°/min。采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP,iCAP 6300 型,美国赛默飞世尔科技有限公司)对载 Ag 抗菌层的银离子(Ag⁺)多次浸泡浓度进行检测以确定其载 Ag 牢度。

2 结果与讨论

2.1 不同材料的透气性能分析

不同材料的透气率见表 1。从表 1 可知,在同一压差(100Pa)条件下,针刺静电棉的流量孔径最大为 6mm,棉布和麻布次之,PP 熔喷非织造布最差,棉布和麻布相比,在相同的压差(100Pa)和流量孔径(4mm)条件下,麻布的透气率更高,这 4 种材

表 1 不同材料的透气率

样品	流量 孔径/ mm	透气率/(mm·s ⁻¹)					平均 透气率/ (mm·s ⁻¹)
		1	2	3	4	5	
棉布	4	464.6	423.5	389.2	447.3	473.2	439.6
麻布	4	784.8	799.9	784.8	783.7	785.9	787.8
PP 熔喷非 织造布	3	195.6	194.9	172.9	196.5	190.9	190.2
针刺静电棉	6	635.5	685.7	622.1	620.1	636.6	640.0

料的透气性能由好到差为:针刺静电棉(平均透气率为 640.0mm/s)、麻布、棉布和 PP 熔喷非织造布。本实验所购活性炭布为口罩专用,透气性能良好,故没有进行检测。

2.2 不同材料的过滤效率分析

不同材料的过滤效率变化曲线见图 1。从图 1(a)可以看出,棉布在测试之初的过滤效率较高,但是随着时间延长,过滤效率不断降低,特别是时间过半后过滤效率急剧下降,在整个测试过程中,棉布的最高过滤效率为 97.3%,最低过滤效率为 12.21%,平均过滤效率为 85.82%。从图 1(b)可以看出,麻布在测试之初具有较好的过滤效率,但是这样的情况持续时间不到 10min,过滤效率开始急剧下降,直至为零,麻布的最高过滤效率为 98.6%,平均过滤效率为 56.63%,测试后期,实验箱的 PM_{2.5} 指数直接爆表,测试结束依然没有改变,表明测试后期麻布已经完全没有过滤作用,因此麻布不适合作为防雾霾口罩的滤料。从图 1(c)可以看出,PP 熔喷非织造布在测试的前期一直具有较高的过滤效率,最高可达 99.40%,这与 PP 熔喷非织造布的透气性较差具有一定的关系,在测试的最后阶段,过滤效率在短时间内急剧下降,最终实验箱的 PM_{2.5} 指数爆表,平均过滤效率为 86.60%,可以得出,PP 熔喷非织造布对 PM_{2.5} 具有一定的阻隔作用,也证明了 PP 熔喷非织造布具有优良的过滤性能,PP 熔喷非织造布可以作为滤料使用,作为初效过滤层发挥其过滤性能。从图 1(d)可以看出,针刺静电棉在测试过程中一直保持着较高的过滤效率,最高达 98.60%,但是在测试过程中的最后一小段时间内,过滤效率开始急剧下降,甚至出现了负过滤效率的现象,平均过滤效率为 76.04%。为了进一步解释负值出现的原因,比较了针刺静电棉作为过滤介质实验箱和测试箱的 PM_{2.5} 指数的变化曲线。从图 1(e)可以看出,在测试过程前期,实验箱内的 PM_{2.5} 指数相对稳定,而进烟箱内的 PM_{2.5} 指数一直是爆表状态,测试过程过半,进烟箱内的 PM_{2.5} 指数开始下降,而实验箱内的 PM_{2.5} 指数开始缓慢增长,直至最后,两个空间内的 PM_{2.5} 指数在 170 左右浮动,这说明针刺静电棉在测试过程中一直在吸附 PM_{2.5},静电吸附起到了很大的作用,这也解释了为何在最后静电棉的过滤效率开始急剧下降,甚至出现了负值现象,很大原因是因为样品已经吸附了超过负荷的 PM_{2.5},这一结果说明针刺静电棉适合作为防雾霾口罩滤料的主要成分,但

是也需要有其他材料作为初效过滤层,以延长其使用寿命。从图 1(f)可以看出,活性炭布除了测试初期对 PM_{2.5} 有一定的过滤作用外,在测试中后期,过滤效率急剧下降,平均过滤效率仅 50.02%,由此可以看出,活性炭布虽然具有良好的吸附作用,但是并不能长期吸附 PM_{2.5},这也证明了单纯的活性炭布口罩并没有防雾霾的作用。本研究,将活性炭布选为滤料可以利用其良好的吸附作用吸附异味,并作为负载纳米 Ag 抗菌的载体。

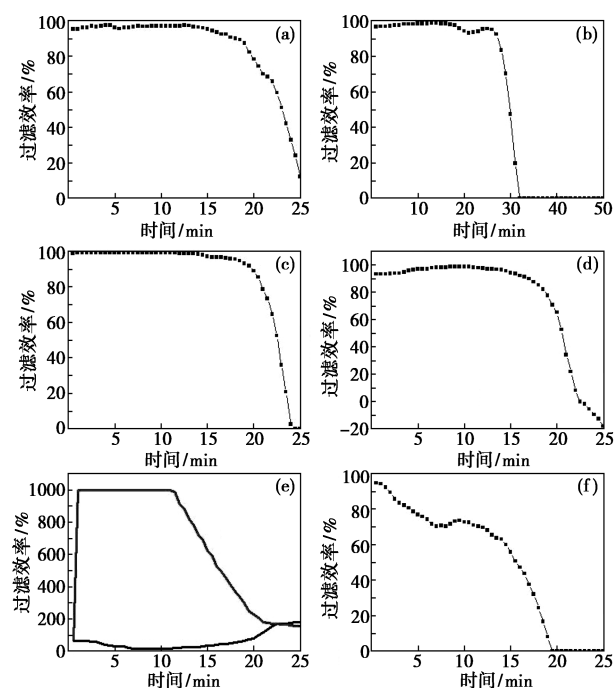


图1 不同材料的过滤效率变化曲线图

[(a)棉布;(b)麻布;(c)PP熔喷非织造布;(d)针刺静电棉;
(e)实验箱内;(f)活性炭布]

根据不同材料的透气性和过滤性能,选定 PP 熔喷非织造布、针刺静电棉和活性炭布进行两两组合,测试其组合作为滤片的过滤性能。不同材料实验箱内 PM_{2.5} 指数的变化曲线见图 2。从图可以看出,各组合测试时实验箱内的 PM_{2.5} 指数变化情

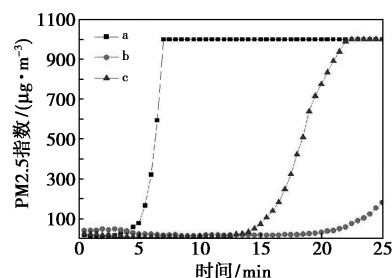


图2 测试不同材料实验箱内 PM_{2.5} 指数的变化曲线图

(a:PP熔喷非织造布/活性炭布组合;b:针刺静电棉/
活性炭布组合;c:PP熔喷非织造布/针刺静电棉)

况,针刺静电棉/活性炭布的组合适佳(见图中样品b),在经过 25min 过滤条件下,实验箱内的 PM2.5 指数为 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$,PP 熔喷非织造布/针刺静电棉次之,PP 熔喷非织造布/活性炭布效果最差。因此,可以得出针刺静电棉是滤片的主要过滤部件。最终选择这 3 种材料作为滤料,以由外向里 PP 熔喷非织造布、针刺静电棉和活性炭布的次序制成滤片。

在选定过滤片材质的基础上,考虑到秋冬季节流行病毒侵害明显,所以在所选滤片负载纳米 Ag 以增加滤片的抗菌特性。其中,活性炭布具有比表面积大的优势,因此选择活性炭布表面负载纳米 Ag 颗粒以制得抗菌滤片。

以 PP 熔喷非织造布、针刺静电棉和活性炭布为滤料制成的滤片的过滤效率曲线见图 3。从图可以看出,本研究制得的 3 层滤片在测试过程中一直保持对 PM2.5 较高的过滤效率,在测试 20min 以后才开始有下降的趋势,且下降幅度不大,对 PM2.5 的平均过滤效率达 93.95%,具有较好的过滤效果,研究结果符合预期目标。

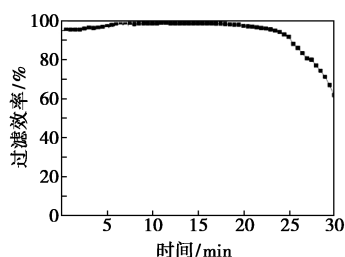


图3 样品滤片的过滤效率曲线图

2.3 AgNO_3 溶液用量对活性炭布载 Ag 的影响

AgNO_3 溶液不同用量的载 Ag 活性炭布的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出, AgNO_3 溶液用量分别为 1%、3%、5% 载 Ag 活性炭布的 XRD 谱图与标准卡片上基本一致,说明样品上已经载上了纳米 Ag 颗粒,图中出现了 4 个很显著的峰值,说明活性炭布上所载纳米 Ag 的晶体有 4 个晶面,分别对

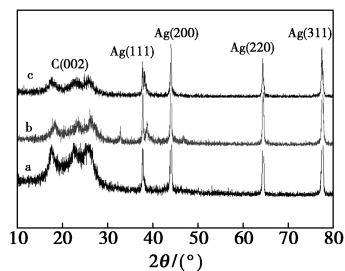


图4 AgNO_3 溶液不同用量的载 Ag 活性炭布的 XRD 谱图

[(a)1%;(b)2%;(c)5%]

应 $\text{Ag}(111)$ 、 $\text{Ag}(200)$ 、 $\text{Ag}(220)$ 和 $\text{Ag}(311)$ 的衍射峰,采用谢乐公式对样品所载纳米 Ag 的平均粒径进行计算,得 AgNO_3 溶液用量为 1%、3%、5% 分别浸渍还原得到的纳米 Ag 平均粒径为 66nm、67nm、66nm,说明 AgNO_3 溶液用量不同对所载纳米 Ag 的平均粒径影响不大。

5% AgNO_3 溶液用量载 Ag 活性炭布的 SEM 图和 EDS 图见图 5。从图可以看出,5% AgNO_3 溶液用量载 Ag 活性炭布的表面有较多的金属光泽的白色颗粒,为了验证具有金属光泽的白色颗粒是否为纳米 Ag,采用 SEM 配备的 X 射线能谱分析(EDS)对在 5% AgNO_3 溶液中浸渍还原得到的样品进行能谱分析,可知在 0.3ekV、3~3.5ekV 内都出现了元素 Ag 的峰,同时氮(N)含量几乎为零,证明样品上 AgNO_3 含量很少,所以在 5% 的溶液中浸渍还原制得的载 Ag 活性炭布的载 Ag 效果较好。

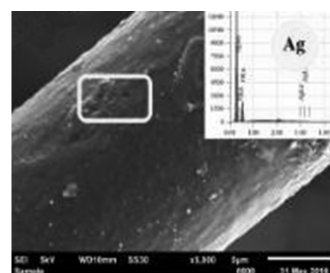


图5 5% AgNO_3 溶液用量载 Ag 活性炭布的 SEM 图和 EDS 图

2.4 载 Ag 活性炭布的载 Ag 牢度分析

活性炭布在 5% AgNO_3 溶液中浸渍,经 30min 紫外还原得到的载 Ag 活性炭布在蒸馏水中浸泡条件下,对载 Ag 活性炭布 Ag^+ 浓度进行测试。载 Ag 活性炭布 Ag^+ 浓度随时间变化曲线见图 6。从图可以看出, Ag^+ 浓度在 3h 左右达到最大值,为 $0.88\mu\text{g}/\text{mL}$,随着时间的变化,上下波动,这一现象说明在连续取样 3h 后溶液达到饱和,进而载 Ag 活性炭布牢度实验以 3h 为 1 个循环,每次取样后重新换水,考虑到载 Ag 可能不匀,从同一块活性炭布上不同位置取 3 块相同品质的样品,同时取样,计算每次的 Ag^+ 平均浓度。

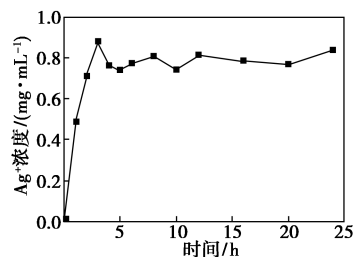


图6 载 Ag 活性炭布 Ag^+ 浓度随时间变化曲线图

载 Ag 活性炭布多次洗涤后 Ag^+ 浓度变化图见图 7。从图可以看出,第一次水洗后载 Ag 活性炭布的 Ag^+ 浓度较高,达到 $2.7 \mu\text{g}/\text{mL}$,经过第二次洗涤后, Ag^+ 浓度降低明显,且 3 次洗涤后,离子浓度基本趋于平稳,且 10 次洗涤后 Ag^+ 浓度为 $1.4 \mu\text{g}/\text{mL}$,是第一次水洗后 Ag^+ 浓度的 51.85%,还具有较高的 Ag^+ 浓度保持率。研究结果表明,第一次洗涤会将负载不牢固的纳米 Ag 脱落,而此后的水洗并不会造成纳米 Ag 粒子的大量脱落,进而能够保证一定的 Ag^+ 浓度用于抑菌。

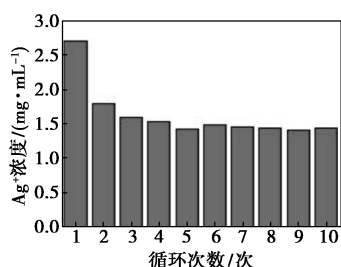


图7 载 Ag 活性炭布多次洗涤后 Ag^+ 浓度变化图

3 结论

通过对各类材料的透气性能和过滤性能进行研究分析,在 AgNO_3 溶液用量为 5%,还原时间为 30min 条件下,采用活性炭布为载体,通过紫外还原 Ag^+ 法在活性炭布上成功负载纳米 Ag,载 Ag 效果最好,载 Ag 牢度较高,可以重复水洗后使用。选择由外向里分别为 PP 熔喷非织造布、针刺静电棉和活性炭布的次序制成的滤片为最佳滤料,对 $\text{PM}_{2.5}$ 具有较好的过滤作用,平均过滤效率为 93.95%,在防雾霾口罩滤片领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 王迎.雾霾危害及应对措施[J].探索与争鸣,2016(1):206-207.
- [2] 张先宝,邱坚,陈诚.常用口罩对 $\text{PM}_{2.5}$ 的防护效果模拟对比[J].环保科技,2015,21(3):6-8.
- [3] 陆树兴,王向钦,漆东岳.防雾霾口罩的滤片及其测试面积对过滤性能的影响[J].纤维检测园地,2016(2):90-92.
- [4] 彭明军,曾其莉,岳苗苗,等.市场抽样口罩对空气 $\text{PM}_{2.5}$ 防护效果研究[J].中国消毒学杂志,2014,31(9):942-947.
- [5] 王旭,张巧玲,冯向伟.便携式口罩过滤性测试装置及常用口罩的过滤性对比[J].中国个体防护设备,2015(6):32-36.
- [6] 童晓晨,李春生,王兢,等.细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)过滤口罩专利技术综述[J].广东化工,2014,41(8):87-88.
- [7] Breitwieser D, Moghaddam M M, Spirk S, et al. In situ preparation of silver nanocomposites on cellulosic fibers-microwave vs. conventional heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1):677-686.
- [8] Li S M, Jia N, Ma M G, et al. Cellulose-silver nanocomposites: microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2):441-447.
- [9] Li S, Yan X L, Yang Z, et al. Preparation and antibacterial property of silver decorated carbon microspheres[J]. Applied Surface Science, 2014, 292:480-487.
- [10] Yan X L, Li S, Bao J H, et al. Immobilization of highly dispersed Ag nanoparticles on carbon nanotubes using electron-assisted reduction for antibacterial performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8:17060-17067.
- [11] 徐雄立,周美华.含纳米银的明胶/壳聚糖纳米纤维的制备及其抗菌性能研究[J].化工新型材料,2010,38(2):23-25.
- [12] Zang L M, Qiu J H, Yang C, et al. Preparation and application of conducting polymer/Ag/clay composite nanoparticles formed by in situ UV-induced dispersion polymerization[J]. Scientific Reports, 2016, 6:20470-20481.

收稿日期:2017-09-25

修稿日期:2018-11-23

(上接第 246 页)

- [17] 刘力菲,李伟,黄潇楠.静电纺丝纳米纤维的制备与应用[J].首都师范大学学报(自然科学版),2017,38(1):58-63.
- [18] Ye F, Dong S J, Tian Z, et al. Fabrication of the $\text{PLA}/\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long-persistent luminescence composite fibers by electrospinning[J]. Optical Materials, 2013, 36(2):463-466.
- [19] Ye F, Dong S J, Tian Z, et al. Fabrication and characterization of long-persistent luminescence/polymer ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{PLA}$) composite fibers by electrospinning[J]. Optical Materials, 2015, 45:64-68.
- [20] 刘琼琼,柳峰,徐冬梅,等.简易熔融纺丝实验装置[J].化学教育,2009,30(5):59-60.
- [21] 刘春秀,吴一平,王彪,等.蓄光聚酯切片及其纤维的性能表征[J].石油化工技术与经济,2016,32(4):34-38.
- [22] Li J X, Guo J, Guo D S. The preparation of bicomponent PET sheath-core light-storing fiber[J]. Polyester Industry, 2011, 24(5):21-23.
- [23] 龚静华,马敬红,梁伯润. PET 蓄光纤维的研制及性能研究[J].合成技术及应用,2007,22(4):22-24.
- [24] 丁会利.高分子材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2012,111-112.
- [25] Shi C, Hou X, Jin Y, et al. Preparation of long-afterglow luminescent regenerated cellulose fiber[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(12):1-5.
- [26] Chen C, Yang H R, Zhang H H, et al. Study on the preparation and properties of the long afterglow luminescent Lyocell fibers[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(13):1948-1951.

收稿日期:2017-09-11

修稿日期:2017-10-31