

引用格式: 王磊, 任河, 张玥, 等. 新型耐高温防霉剂的制备及应用[J]. 航空材料学报, 2025, 45(2): 82-90.

WANG Lei, REN He, ZHANG Yue, et al. Preparation and application of high-temperature-resistant fungicide[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(2): 82-90.

新型耐高温防霉剂的制备及应用

王磊¹, 任河¹, 张玥¹, 孙全吉¹, 范召东^{2*}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京航空材料研究院股份有限公司, 北京 100095)

摘要: 采用多巴胺预沉积结合化学镀银的方法, 在四针状氧化锌晶须(T-ZnO_w)表面实现纳米银负载, 制备银锌复合防霉剂。研究多巴胺沉积时间以及银氨溶液浓度对 T-ZnO_w 表面镀银效果的影响, 确定最佳的改性条件。银锌复合防霉剂与耐高温有机硅密封胶并用后, 可以将有机硅密封胶的防霉等级从 2 级提升至 1 级, 并且不会影响密封胶本身的耐热性能及粘接性能。此外, 密封胶老化后的防霉等级仍能达到 1 级, 说明银锌复合防霉剂具备良好的热稳定性。

关键词: 四针状氧化锌晶须; 防霉; 纳米银; 耐高温; 有机硅密封胶

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000072

中图分类号: V255.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)02-0082-09

Preparation and application of high-temperature-resistant fungicide

WANG Lei¹, REN He¹, ZHANG Yue¹, SUN Quanji¹, FAN Zhaodong^{2*}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Baimtec Material Co., Ltd., Beijing 100095, China)

Abstract: Nano-Ag was deposited onto the surface of T-ZnO_w through a process combining dopamine deposition with the chemical reduction of silver, yielding a novel silver-zinc fungicide. The study explored the impact of dopamine deposition duration and silver ammonia solution concentration on the deposition efficacy of nano-Ag, ultimately determining the optimal reaction conditions. The incorporation of this silver-zinc fungicide enhance the antifungal properties of the silicone sealant, without compromising its heat resistance or adhesion. Furthermore, the mold-proof rating of the aged sealant remain at level 1, demonstrating the excellent thermal stability of the T-ZnO_w/PDA/Ag fungicide.

Key words: tetrapod-like ZnO whisker (T-ZnO_w); antifungal; nano-Ag; high-temperature-resistant; silicone sealant

飞机发动机与后机身及其环控系统等高温区需要使用耐高温有机硅密封胶密封, 有机硅密封胶的耐盐雾、耐湿热性能良好, 但是由于其自身的低毒性导致有机硅密封胶的耐霉菌性能较差^[1-4]。目前, 改善硅橡胶防霉性能的主要思路是通过添加不同种类的防霉剂来抑制硅橡胶表面的霉菌生长^[5-6]。硅橡胶用防霉剂主要分为有机类和无机类^[7]。针对有机硅密封胶, 液体型防霉剂的防霉效果优于固体防霉剂^[8]。李超等^[2]发现添加 1% 的含氮、硫基团的杂环类防霉剂即可将硅密封胶的防霉等级提升至 0 级。戴飞亮等^[9]合成了一种胍类化合物改性抗

菌防霉剂, 后者与室温硅橡胶复配后显著提升了硅橡胶的抗菌防霉性能。有机防霉剂的防霉性能优于无机防霉剂^[10], 但有机类防霉剂耐热性较差, 并且高温老化过程中, 防霉活性基团的分解加速了有机硅密封胶的老化反应, 从而影响了粘接密封效果。

无机防霉剂以银系为主, 商品化代表为通过离子交换吸附银离子在不同载体上制备得到的银系抗菌防霉剂^[11-14]。无机防霉剂耐热性好, 但通用的无机防霉剂防霉效果较差, 无法兼顾有机硅密封胶防霉性能与力学性能。多巴胺仿生修饰手段可以在不同基体表面实现功能化负载, 已有部分研究应

用于抗菌防霉领域。Liu 等^[15]采用聚多巴胺层在基材表面引入具有杀菌作用的银和光催化反应活性的二氧化钛粒子,显著提高了基材的防霉性能。Li 等^[16]利用多巴胺的粘接性能,采用层层自组装的方法在基材薄膜表面引入纳米银和氧化锌颗粒,有效提高了基材的抗菌防霉性能。目前采用多巴胺制备银锌复合防霉剂及其在有机硅密封剂中的应用工作还鲜见报道。

本工作设计制备一种新型耐高温型防霉剂,采用多巴胺仿生修饰的手段^[17-23]在四针状氧化锌晶须^[24]的表面成功负载纳米银,制备的银锌复合防霉剂有效提升有机硅密封剂的防霉性能,并且未对有机硅密封剂的耐热性能及粘接性能产生明显影响。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)和四探针测试仪等手段对银锌复合防霉剂进行表征分析,并对比该防霉剂与有机防霉剂对密封剂的性能影响。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

原材料具体见表1。

1.2 银锌复合防霉剂的制备

银锌复合防霉剂的制备过程包括两步,依次是多巴胺包覆四针状氧化锌晶须(T-ZnO_w/PDA)的制备和纳米银负载四针状氧化锌晶须(T-ZnO_w/PDA/Ag)的制备,具体见反应流程^{图1}。

首先将 T-ZnO_w 用乙醇和去离子水超声清洗,然后放入烘箱中干燥备用;配制 2 g/L 的多巴胺溶

表1 原材料列表
Table 1 Raw material list

Material	Purity	Manufacturer
Dopamine hydrochloride	AR	Alfa
Tris (hydroxymethyl) aminomethane	AR	Macklin
Polyvinylpyrrolidone K30	CP	Macklin
D- (+) -glucose	CP	Sinopharm
Silver nitrate	CP	Sinopharm
Tetrapod-like ZnO whisker JC-01		Chengdu Tianyou Jing Chuang
HM321 II sealant		Baimtec Material
BCM fungicide		Commercially available

液,利用三羟甲基氨基甲烷调节多巴胺溶液的 pH 值至 8.5;然后将一定量 T-ZnO_w 加入多巴胺溶液,室温下搅拌反应 3~6 h,多巴胺通过氧化、分子间重排及聚合等反应过程在 T-ZnO_w 表面形成致密的聚多巴胺层(PDA),将得到产物 T-ZnO_w/PDA 进一步抽滤清洗干燥待用。

配制一定浓度的硝酸银溶液,加入氨水至溶液完全变无色。将 T-ZnO_w/PDA 加入到银氨溶液中,并向溶液中添加一定量聚乙烯吡咯烷酮做分散剂和稳定剂,控制镀银反应。将一定浓度葡萄糖溶液缓慢滴加至上述溶液中进行还原反应,持续搅拌一定时间,制备得到银负载的 T-ZnO_w/PDA/Ag,清洗干燥备用。

1.3 防霉型有机硅密封剂的制备

按比例称取 HM321 II 型基膏,防霉剂 2-苯并

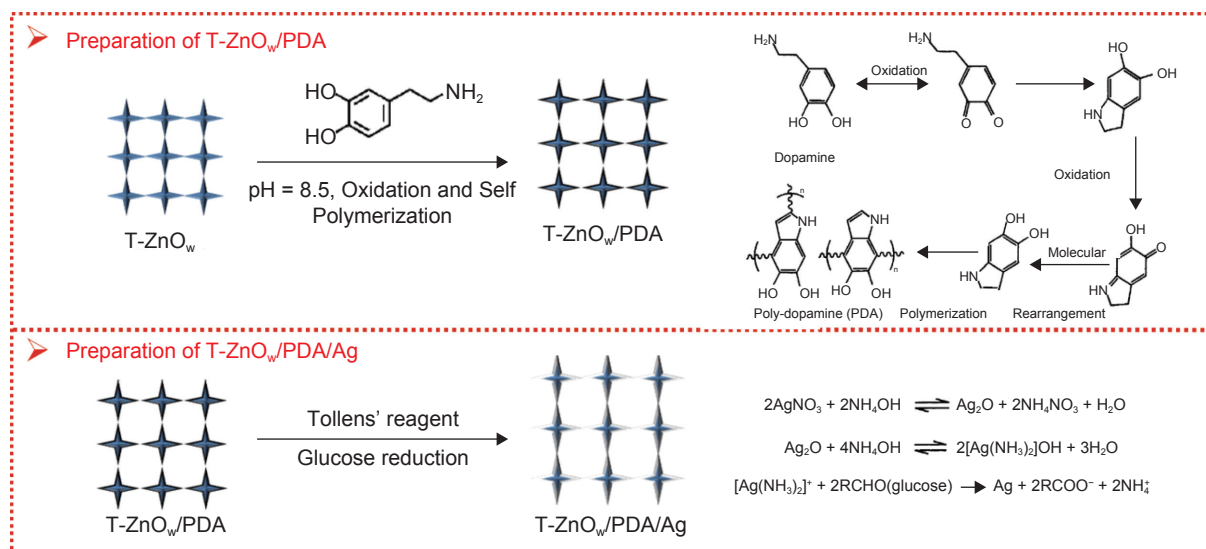


图1 反应流程图

Fig. 1 Reaction flow chart

咪唑氨基甲酸甲酯(BCM)或四针状氧化锌晶须或 T-ZnO_w/PDA/Ag, 粗混后上三辊研磨机混炼3遍, 制备得到3种防霉型 HM321 基膏; 然后将3种基膏分别与硫化剂、催化剂按配比混合均匀, 在平板压机上制成标准试片, 置于温度 23 ℃、相对湿度约 50% 的恒温恒湿间停放 4 天完成硫化。空白试样的制备过程如下: 不含防霉剂的 HM321 II 型基膏与硫化剂、催化剂混合均匀后压制成片, 在相同温湿度及时间下完成硫化。

1.4 材料测试与表征

针对改性前后的 T-ZnO_w: 采用扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌表征; 采用 X 射线光电子能谱仪(EDS)进行元素分析; 采用四探针测试仪进行电导率测试; 采用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。

针对硫化完全的密封剂试片, 拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》标准进行, 180°剥离强度按 HB 5249—1993《室温硫化密封剂 180°剥离强度试验方法》标准进行, 热空气老化测试按 HB 5247—1993《室温硫化密封剂热空气加速老化试验方法》标准进行, 采用 II 型哑铃型样条, 拉伸速率 500 mm/min, 霉菌测试按照 GJB 150.10A—2009《军用设备环境试验方法 霉菌试验》标准进行, 菌种为菌种组 2+短柄帚菌, 测试周期 28 天。

2 结果与讨论

2.1 T-ZnO_w 镀银

图 2 为 T-ZnO_w 的 SEM 图片。从图中可知, T-ZnO_w 具有特殊的立体四针状晶体结构, 针状体长度约为 10~50 μm 之间, 通过尖端的纳米效应以及锌离子在立体导电网络中的移动, 使 T-ZnO_w 具有一定抗菌防霉活性, 但活性偏低。原因在于氧

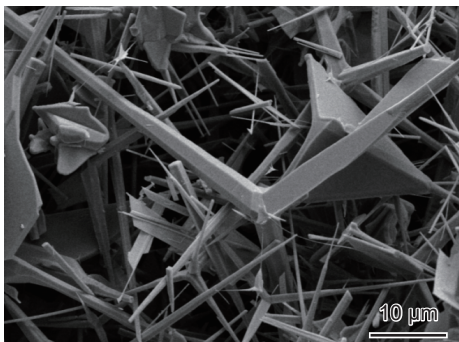


图 2 T-ZnO_w 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of T-ZnO_w

化锌作为光催化型抗菌防霉剂, 需在光照的前提下通过光催化反应释放活性氧和杀菌成分, 从而限制了它自身的抗菌防霉效果。通过负载高效杀菌成分是改善 T-ZnO_w 的一种解决思路。本工作选用多巴胺仿生修饰结合化学镀银的方法制备得到一款银锌复合防霉剂。

首先, 探究多巴胺沉积时间对 T-ZnO_w 沉积效果的影响, 并采用 SEM 对不同时间(3、4、5 h 及 6 h)多巴胺处理的 T-ZnO_w 进行表征, 结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 改性后的 T-ZnO_w 表面出现了聚多巴胺的沉积层, 随着沉积时间的延长, PDA 层的沉积层越发致密。当沉积时间为 3 h 时, T-ZnO_w 表面仍有部分区域未沉积完全; 当沉积时间达到 4 h 时, PDA 已经实现在 T-ZnO_w 表面均匀连续的沉积效果, 红色箭头所示区域为局部有较厚 PDA 沉积层的区域, 呈现一定量颗粒状沉积形态, 可以进行后续的二次功能化反应。PDA 沉积层中含有的儿茶酚和含氮基团具有很强的金属离子络合作用, 可配合还原剂在基体表面引入金属粒子层。

接下来对多巴胺改性 T-ZnO_w(T-ZnO_w/PDA) 进行化学镀银, 其中硝酸银溶液浓度和 T-ZnO_w 浓度均为 10 g/L, 制备得到 T-ZnO_w/PDA/Ag 防霉剂。采用 EDS 对该防霉剂进行面扫描, 确定元素成分及分布情况, 结果如图 4 所示。

从图 5 的 EDS 图中可以清晰看到, 四针状氧化锌晶须表面成功实现镀银, 银元素均匀分布在晶须表面, 证明该改性方法具备可行性。然后对比上述不同多巴胺沉积时间对 T-ZnO_w/PDA/Ag 的镀银效果影响, 具体如图 5 所示。

从 SEM 图中可知, 随 PDA 沉积时间的延长, 相同化学镀银条件下得到的 T-ZnO_w/Ag 防霉剂表面的银颗粒呈现增多的趋势, 但始终未形成连续致密的 Ag 层。这一点从 T-ZnO_w/Ag 的电导率测试结果可以进一步得到印证(见表 2)。

从表 2 可知, 目前的实验条件得到的 T-ZnO_w/PDA/Ag 电导率虽然随 PDA 预沉积时间的增大而增大, 但增长幅度有限, 电导率偏低。图 6 为多巴胺不同沉积时间 T-ZnO_w/PDA/Ag 的 XRD 图谱, 从中可以发现, 因为银含量偏低, XRD 图谱中银的特征峰(5 个衍射峰分别对应银的面心立方(FCC)结构的 5 个晶面, 即(111)、(200)、(220)、(311)和(222))强度偏低, 进一步证明了该实验条件下的镀银效率偏低。分析原因如下: T-ZnO_w 自身表观密度偏低, 仅为 0.2 g/cm³ 左右, 且 10 g/L

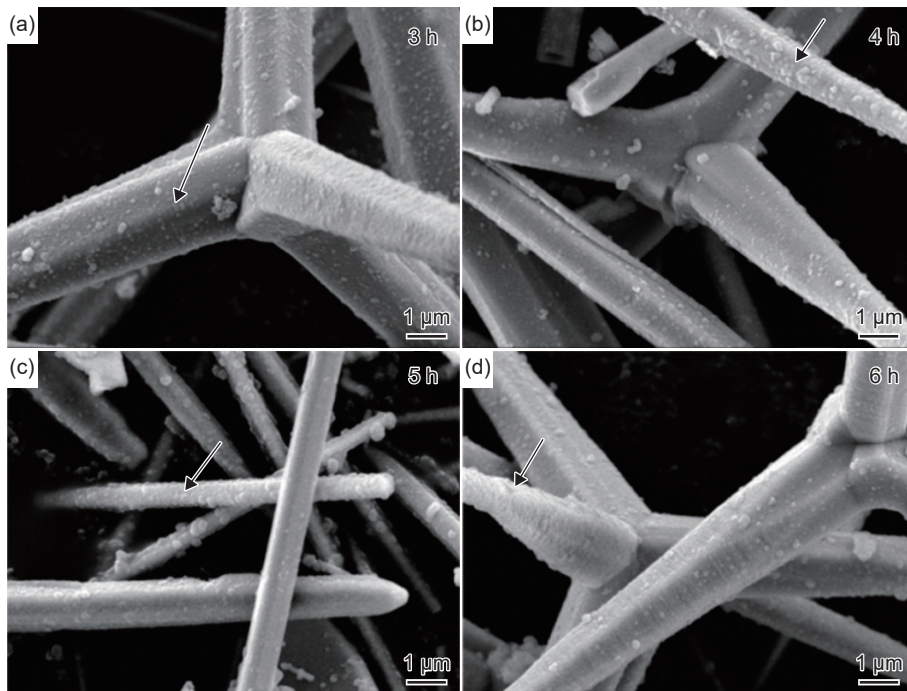


图 3 多巴胺改性 T-ZnO_w 不同沉积时间的 SEM 照片 (a)3 h; (b)4 h; (c)5 h; (d)6 h

Fig. 3 SEM images of T-ZnO/PDA with different deposition time of PDA (a)3 h; (b)4 h; (c)5 h; (d)6 h

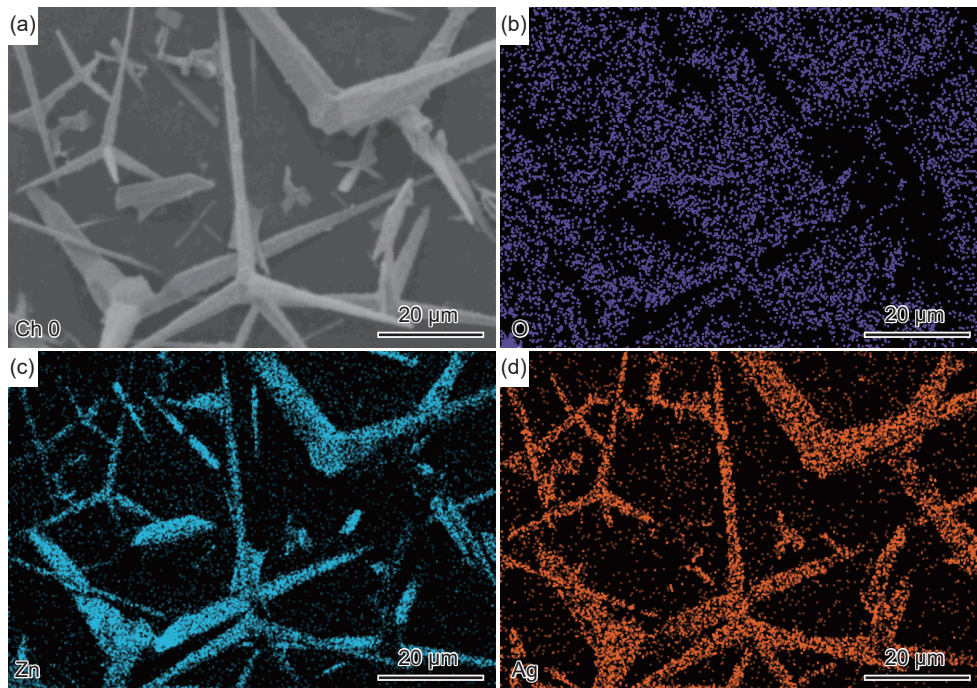


图 4 T-ZnO_w/PDA/Ag 的 EDS 图 (a)SEM 图; (b)O; (c)Zn; (d)Ag

Fig. 4 Element distribution of T-ZnO_w/PDA/Ag in EDS images (a)original SEM picture; (b)O; (c)Zn; (d)Ag

的 T-ZnO_w/PDA 浓度过高, 溶液体系黏度较大, 不利于 T-ZnO_w/PDA 表面的酚羟基、醌基等与银离子充分络合, 因而表面镀银效率低。需进一步改进实验条件改善 T-ZnO_w/PDA 的镀银效果。

接下来, 对镀银实验条件进行优化: 一方面降低 T-ZnO_w/PDA 的浓度 (4 g/L); 另一方面, 在还原

的葡萄糖溶液中加入 NaOH 调节溶液的 pH, 提高银离子还原成单质 Ag 的效率。以 PDA 预沉积 4 h 得到的 T-ZnO_w/PDA 为镀银基体, 通过改变硝酸银溶液的浓度, 调节 Ag 元素占 T-ZnO_w/PDA/Ag 质量分数分别为 30%、40%、50% 和 60%, 观察银含量变化对镀银效果的影响。

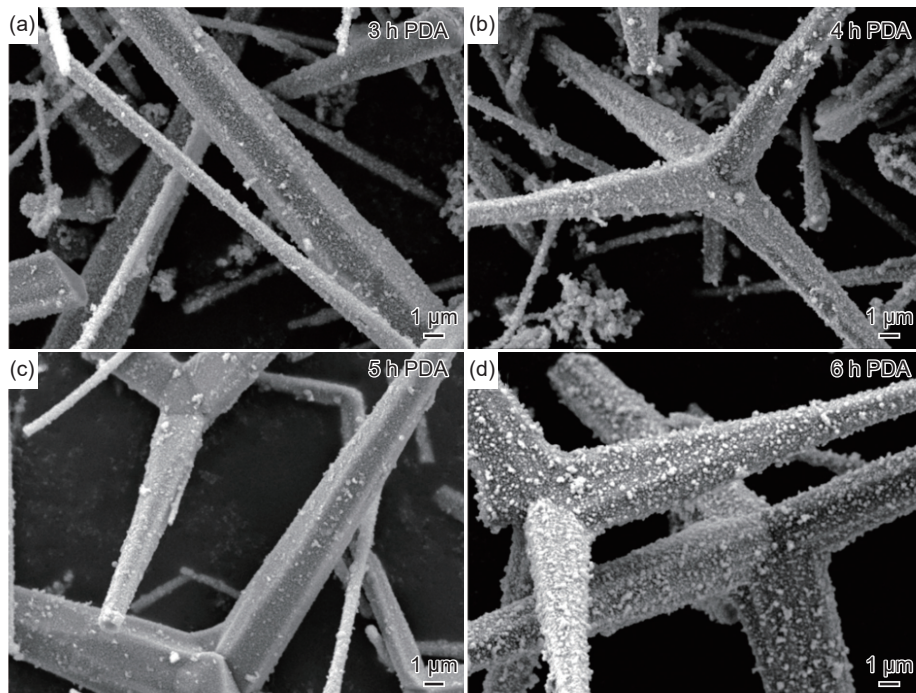


图 5 多巴胺不同沉积时间 T-ZnO_w/PDA/Ag 的 SEM 图 (a)3 h; (b)4 h(c)5 h; (d)6 h

Fig. 5 SEM picture of T-ZnO_w/PDA/Ag with different deposition time of PDA (a)3 h; (b)4 h(c)5 h; (d)6 h

表 2 PDA 不同预沉积时间 T-ZnO_w//PDA/Ag 的电导率 (S · cm⁻¹)

Table 2 The electrical conductivity of T-ZnO_w/PDA/Ag with different deposition time of PDA (S · cm⁻¹)

3 h	4 h	5 h	6 h
2.44×10^{-3}	2.0	8.5	14.9

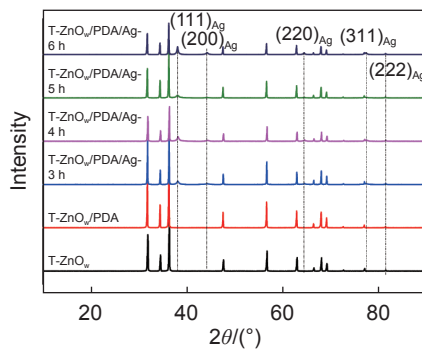


图 6 多巴胺不同沉积时间 T-ZnO_w/PDA/Ag 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of T-ZnO_w/PDA/Ag with different deposition time of PDA

由图 7 的 SEM 图可知, 在 T-ZnO_w/PDA 表面出现了明显的纳米银粒子富集, 且随着银含量的增大, 银颗粒的粒径逐渐变大, 镀银层愈发致密, 证明镀银量随银氨溶液浓度的增大呈增大趋势。结合表 3 的电导率测试可以发现, T-ZnO_w/PDA/Ag 的电导率随银含量的增大呈增大趋势, 但银含量超过 50% 后, 电导率基本不会再进一步提高。考虑到镀

银层过厚, 易于脱落, 优选的银含量为 50%。

从 XRD 图(图 8)中可知, 优化实验条件后, T-ZnO_w/PDA/Ag 在 2θ 为 38.3° 、 44.5° 、 64.6° 、 77.5° 和 81.6° 处出现 5 个明显的衍射峰, 分别对应银的面心立方结构 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 的 5 个晶面特征峰, 未出现卤化银或氧化银对应的衍射峰, 证明四针状氧化锌晶须表面的银是以单质形态存在。

2.2 防霉性能

以 HM321 II 型有机硅密封剂(不含防霉剂)为基础配方, 依次按生胶与 T-ZnO_w/PDA/Ag 质量比为 100:3 和 100:5 制备得到防霉型有机硅密封剂。对比未添加和添加了不同量防霉剂的 HM321 II 型有机硅密封剂老化前后力学性能的保持率, 具体结果如表 4 所示。

从表 4 中可以看出, 添加了 3 份和 5 份 T-ZnO_w/PDA/Ag 后, HM321 II 型密封剂老化前后的拉伸强度和断裂伸长率出现一定下降, 但降幅很小, 原因在于商品化的四针状氧化锌晶须生产过程中不可避免会产生一些大片层状结构, 后者在密封剂中易引起应力集中, 从而影响密封剂的力学性能。300 °C × 48 h 老化后密封剂的拉伸强度和断裂伸长率的保持率分别超过 90% 和 80%, 说明该防霉剂的引入未对密封剂高温老化过程产生明显影响, 完全可以满足密封剂高温工况下的使用要求。

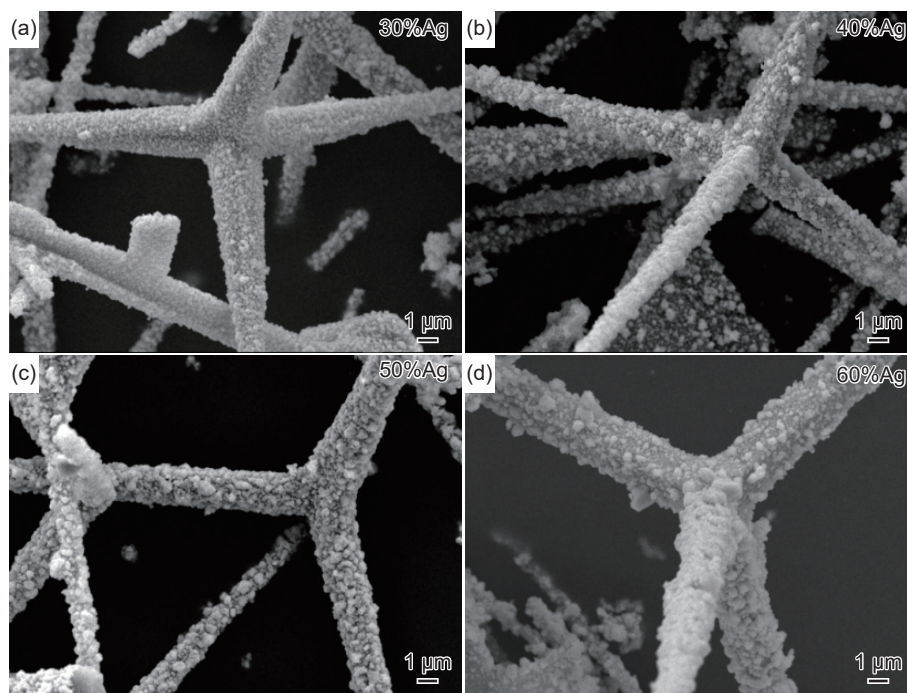


图 7 不同银含量 T-ZnO_w/PDA/Ag 的 SEM 图 (a)30%; (b)40%; (c)50%; (d)60%
 Fig. 7 SEM images of T-ZnO_w/PDA/Ag with different silver ammonia solution concentration (a)30%; (b)40%; (c)50%; (d)60%

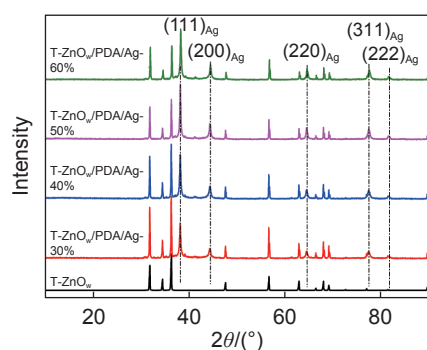


图 8 不同银含量 T-ZnO_w/PDA/Ag 的 XRD 图谱
 Fig. 8 XRD pattern of T-ZnO_w/PDA/Ag with different silver ammonia solution concentration

进一步考察 HM321 II 型有机硅密封剂的耐霉菌等级。根据霉菌实验结果可知, 未添加防霉剂的 HM321 II 型为 2 级, 试片表面出现了菌落的松散分布或菌丝出现连续延伸。添加了 3 份 T-ZnO_w/

表 3 不同镀银含量 T-ZnO_w/PDA/Ag 的电导率($S \cdot cm^{-1}$)
 Table 3 The electric conductivity of T-ZnO_w/PDA/Ag($S \cdot cm^{-1}$)

30%	40%	50%	60%
319	2254	8323	8266

PDA/Ag 的密封剂的防霉等级仍为 2 级, 而添加量增加至 5 份后密封剂的防霉等级从 2 级提高至 1 级, 试片表面仅有极少分散霉菌生长(见图 9)。

T-ZnO_w/PDA/Ag 具有一定抗菌防霉活性的原因在于: 一方面, 氧化锌晶须针状溶出的锌离子通过分散后的氧化锌晶须的空间四针状结构形成的立体导电网络移动, 可以穿透细胞膜, 破坏霉菌体内的蛋白质合成; 另一方面, 纳米 Ag 的引入可通过接触, 阻断细胞的呼吸通路来迅速消灭微生物。二者复合后, 可进一步提高抗菌防霉效果。

表 4 HM321 II 型及防霉型 HM321 II 型老化前后性能对比
 Table 4 Comparison of the properties of HM321 II and mold-proof HM321 II

Brand: HM321 II	Before ageing			Ageing for 300 °C×48 h				
	Tensile strength/MPa	Retention rate/%	Elongation/%	Retention rate/%	Tensile strength/MPa	Retention rate/%	Elongation/%	Retention rate/%
Without fungicide	6.0	100	425	100	5.1	100	180	100
3phr T-ZnO _w /PDA/Ag	5.7	95	420	98	4.9	96	158	88
5phr T-ZnO _w /PDA/Ag	5.6	93	415	97	4.7	92	152	84

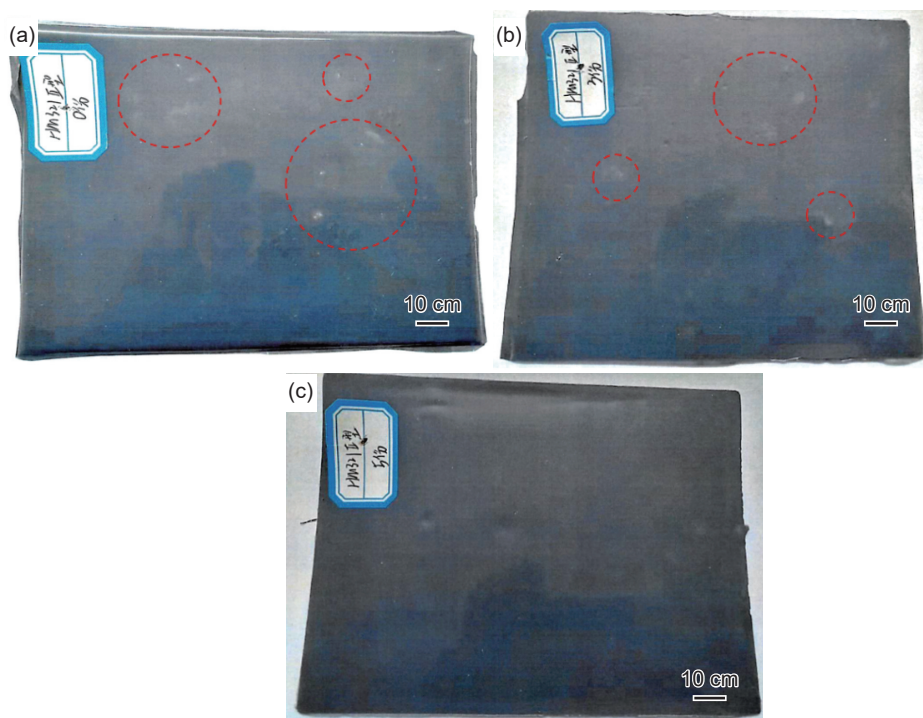


图9 HM321 II型有机硅密封胶防霉实验结果照片 (a)未添加防霉剂;(b)3份 T-ZnO_w/PDA/Ag;(c)5份 T-ZnO_w/PDA/Ag

Fig. 9 The pictures of HM321 II sealant after mildew proof test (a) without fungicide; (b) 3phr T-ZnO_w/PDA/Ag; (c) 5phr T-ZnO_w/PDA/Ag

对比不同防霉剂对 HM321 II 型有机硅密封胶性能影响的结果见表 5。从表中可知,添加有机的 BCM 防霉剂后,有机硅密封胶的防霉等级得到显著提升,防霉等级达到 0 级,但老化后的胶片呈现脆化状态,说明有机防霉剂严重影响密封胶的耐热性能。添加了 5 份 T-ZnO_w 的有机硅密

封剂,未改变密封胶的防霉等级;而添加了 5 份 T-ZnO_w/PDA/Ag 后,可将密封胶的防霉等级提升至 1 级,并且老化前后未对有机硅密封胶的力学性能产生明显影响。此外,老化后仍能达到防霉 1 级,说明 T-ZnO_w/PDA/Ag 复合防霉剂具备良好的热稳定性。

表 5 不同防霉剂对 HM321 II 型有机硅密封胶的性能影响

Table 5 The influence of different fungicide on the properties of HM321 II sealant

Fungicide	No ageing			Hot air ageing (250 °C×200 h)			
	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Mildew resistance grade	Tensile strength/MPa	Elongation/%	180° peel strength/(kN·m ⁻¹) after aged	Mildew resistance grade
Without fungicide	6	425	2	4.3	220	2.9	2
5 phr BCM	5.5	430	0		Brittle		1
5 phr T-ZnO _w	5.6	441	2	4.1	204	2.4	2
5 phr T-ZnO _w /PDA/Ag	5.3	423	1	4	198	2.8	1

3 结论

(1) 采用多巴胺仿生修饰的手段,完成耐高温型防霉剂 T-ZnO_w/PDA/Ag 的设计及合成制备。采用 SEM、XRD 及电导率测试对防霉剂的结构进行表征分析,当多巴胺沉积时间为 4 h、T-ZnO_w/PDA

浓度为 4 g/L 和银含量为 50%, T-ZnO_w 负载纳米银效果最佳。

(2) 当耐高温防霉剂 T-ZnO_w/PDA/Ag 填充量为 5 份时,可将 HM321 II 型有机硅密封胶的防霉等级从 2 级提升至 1 级,并且不影响密封胶的耐热性和粘接性能。密封胶老化后的防霉等级仍能

达到1级,说明银锌复合防霉剂具备良好的热稳定性。

参考文献:

- [1] 张青,侯陈睿,王谊.高性能有机硅密封胶的研究[J].电子元件与材料,2023,42(7):893-898.
ZHANG Q, HOU C R, WANG Y. Preparation of high-performance silicone sealant[J]. Electronic Components and Materials, 2023, 42(7): 893-898.
- [2] 李超,沈翔,刘明,等.长效防霉硅酮密封胶的制备及性能研究[J].中国建筑防水,2017,5:6-9.
LI C, SHEN X, LIU M, et al. Research on the preparation and the property of long-lasting mildew resistant silicone sealant[J]. China Building Waterproofing, 2017, 5: 6-9.
- [3] 曹寿德.航空密封剂的发展现状及趋势[J].材料工程,1997(1):46-48.
CAO S D. Present situation and tendency of aeronautical sealants[J]. Journal of Materials Engineering, 1997(1): 46-48.
- [4] 黄艳华,石扬,薛磊,等.航空橡胶材料研究及应用进展[J].航空材料学报,2016,36(3):79-91.
HUANG Y H, SHI Y, XUE L, et al. Research and application progress of silicone rubber materials in aviation[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 79-91.
- [5] 牛蓉.密封胶抗菌防霉剂种类及防霉性能检测介绍[J].中国建筑防水,2017(17):17-19.
NIU R. Types of mildew proof agent and test methods for mildew proof performance of sealant[J]. China Building Waterproofing, 2017(17): 17-19.
- [6] 王梦沂,闫普选,栗英亮,等.抗菌剂/硅橡胶复合材料研究进展[J].山东化工,2015,44(13):35-37.
WANG M Y, YAN P X, SU Y L, et al. Research progress on the antibacterial agent /silicone rubber composites[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(13): 35-37.
- [7] 韩军凯. ZnO/Ag 纳米复合抗菌剂在医用塑料和船舶防污漆中的应用研究[D].青岛:青岛科技大学,2011.
HAN J K. Study on application of ZnO/Ag nano-composite antibacterial in medical plastic and ship antifouling paints[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2011.
- [8] 胡新嵩,陈精华,黄德裕,等.防霉有机硅密封胶的研制[J].有机硅材料,2013,27(4):266-268.
HU X S, CHEN J H, HUANG D Y, et al. Preparation of mildew resistant silicone sealant[J]. Silicone Material, 2013, 27(4): 266-268.
- [9] 戴飞亮,付子恩,蒋金博,等.室温固化硅橡胶长效抗菌性能的研究[J].中国胶粘剂,2021,12:32-36.
DAI F L, FU Z E, JIANG J B, et al. Study on long-term antibacterial properties of room temperature vulcanized silicone rubber[J]. China Adhesives, 2021, 12: 32-36.
- [10] 王瑞婷,杨自红,文闯军.矿用可移动式逃生舱用橡胶密封组件的研制[J].特种橡胶制品,2015,36(4):44-47.
WANG R T, YANG Z H, WEN M J. Preparation of the rubber sealing components for the mobile escape cabins used in mines[J]. Special Purpose Rubber Products, 2015, 36(4): 44-47.
- [11] 李彦生,关敏.离子交换树脂法制备氧化锌晶须[J].材料工程,2005(10):56-57.
LI Y S, GUAN M. Preparation of zinc oxide whiskers by ion exchange resin method[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(10): 56-57.
- [12] 杨丰,王飞,贾若飞.零维、一维和二维 ZnO 纳米材料的应用研究进展[J].材料工程,2018,46(10):20-29.
YANG F, WANG F, JIA R F. Application research and progress of 0D, 1D and 2D ZnO nanomaterials[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 20-29.
- [13] 翁娟,张华集,张雯,等.含载银、银粉防霉抗菌发泡 SBR 材料的研究[J].化工新型材料,2009,37(8):103-105.
WEN J, ZHANG H J, ZHANG W, et al. Study on antibacterial and antifungal performance of styrene-butadiene rubber foaming materials with silver-loaded and zinc-loaded power[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8): 103-105.
- [14] 张江涛,汤蛟宁,朱光明,等.银负载氧化锌复合材料的制备及其抗菌性能[J].化学工程师,2016,30(5):1-6.
ZHANG J T, TANG J N, ZHU G M, et al. Preparation of silver loaded zinc oxide composites and its antibacterial properties[J]. Chemical Engineer, 2016, 30(5): 1-6.
- [15] LIU G, LU Z, ZHU X, et al. Facile *in-situ* growth of Ag/TiO₂ nanoparticles on polydopamine modified bamboo with excellent mildew-proofing[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 16496.
- [16] LI W, HUANG Z, CAI R, et al. Rational design of Ag/ZnO hybrid nanoparticles on sericin/agarose composite film for enhanced antimicrobial applications[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 22(1): 105.
- [17] 李润源,王帮武,陈风波,等.多巴胺修饰法镀银玻璃微球的表征及其在导电硅橡胶中的应用[J].宇航材料工艺,2017,47(5):7-15.
LI R Y, WANG B W, CHEN F B, et al. Characterization of silver coated silica microsphere through dopamine-assisted functionalization and the applied evaluation of conductive silicone rubber[J]. Aerospace Materials and

- Technology, 2017, 47(5): 7-15.
- [18] 赵晨旭, 谢银红, 廖芝建, 等. 聚多巴胺对材料表面功能化的研究及应用进展[J]. 高分子通报, 2015, 12: 28-37. ZHAO C X, XIE Y H, LIAO Z J, et al. The research and application progress of polydopamine on the material surface functionalization[J]. Polymer Bulletin, 2015, 12: 28-37.
- [19] WEN Z Q, HAO C Y, ZHI K X, et al. Dopamine-assisted co-deposition: an emerging and promising strategy for surface modification[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 256: 111-125.
- [20] WANG W, LI R, TIAN M, et al. Surface silverized meta-aramid fibers prepared by bio-inspired poly(dopamine) functionalization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(6): 2062-2069.
- [21] LIAO Y, WANG Y Q, FENG X X, et al. Antibacterial surfaces through dopamine functionalization and silver nanoparticle immobilization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121(3): 534-540.
- [22] WEI Y F, KONG J H, YANG L P, et al. Polydopamine-assisted decoration of ZnO nanorods with Ag nanoparticles: an improved photoelectrochemical anode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5045-5052.
- [23] GAO C H, CHENG H, XU N, et al. Poly(dopamine) and Ag nanoparticle-loaded TiO₂ nanotubes with optimized antibacterial and ROS-scavenging bioactivities[J]. *Nanomedicine*, 2019, 14(7): 803-818.
- [24] 陆成华, 宗胜, 唐文枣, 等. 四针状氧化锌晶须防霉剂及其在洗衣机门封中的应用[J]. 橡胶工业, 2015, 62: 730-734. LU C H, ZONG S, TANG W Z, et al. Application of tetrapod-shaped zinc oxide whisker antimildew agent in door gasket of washer[J]. China Rubber Industry, 2015, 62: 730-734.

收稿日期: 2024-04-22; 录用日期: 2024-08-15

通讯作者: 范召东(1969—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为耐高温橡胶密封材料、耐高温隔热材料和特种结构材料合成等, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇环山村 8 号(100095), E-mail: fanzhaodong99@sohu.com

(本文责编: 张 琴)