

四针状氧化锌晶须/天然橡胶抗菌医用复合材料的制备

陈晰 简璐璐 张锐明

Preparation of tetra-needle-like zinc oxide whiskers/natural rubber antibacterial medical composites

CHEN Xi, JIAN Lulu, ZHANG Ruiming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201102.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碱式硫酸镁晶须/橡胶复合材料的制备

Preparation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers/natural rubber composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3137–3145 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180130.001>

全氟辛基季胺碘化物改性碳纳米管对天然橡胶胶乳性能的影响

Effect of trimethyl-1-propanaminium iodide modified carbon nanotube on properties of natural rubber latex

复合材料学报. 2017, 34(12): 2841–2845 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170313.002>

还原氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能

Manufacture and properties of reduced graphene oxide/natural rubber-nitrile butadiene rubber composites

复合材料学报. 2018, 35(5): 1253–1259 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170814.004>

四针状ZnO晶须改性对ZnO/聚丁二酸丁二醇酯复合材料性能的影响

Effect of modified tetrapod-shaped ZnO whisker on the properties of poly(butylene succinate)-based composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1800–1809 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.001>

环氧天然橡胶改性石墨烯-炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能

Preparation and properties of epoxidized natural rubber modified graphene-carbon black/natural rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1667–1674 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191125.002>

受阻酚AO-60/丁腈橡胶-环氧天然橡胶-天然橡胶复合材料的制备及其阻尼性能

Preparation and damping properties of hindered phenol AO-60/nitrile butadiene rubber-epoxidized natural rubber-natural rubber composites

复合材料学报. 2019, 36(8): 1796–1803 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181030.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

四针状氧化锌晶须/天然橡胶 抗菌医用复合材料的制备



分享本文

陈晰*, 简璐璐, 张锐明

(龙岩学院 化学与材料学院, 龙岩 364000)

摘要: 将硬脂酸钠改性四针状氧化锌晶须 (Sodium stearate-T-ZnOw) 超声分散液引入天然胶乳 (NRL) 基体中, 制备了绿色环保的 Sodium stearate-T-ZnOw/橡胶 (NR) 抗菌医用复合材料。系统研究了 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的综合力学性能、抗菌性能和热稳定性能。结果表明: 当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量达 3wt% 时, Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的综合力学性能, 相比纯胶, 邵尔 A 硬度, 300% 定伸应力, 拉伸强度, 撕裂强度, 断裂伸长率, 提高了 8.6%、25.4%、20.3%、25.6%、6.4%。此时, 复合材料的热稳定性能也达到了最大值, 相比纯胶, 复合材料的起始热降解温度 (T_0) 和终止热降解温度 (T_f) 分别比纯胶的 T_0 和 T_f 提高了 21.2℃ 和 5.9℃。当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量超过 3wt% 时, 其能在天然胶乳中充分发挥抑制大肠杆菌、金葡萄球菌、鲍曼不动杆菌、表皮葡萄球菌生长的能力, 它可以进入细菌细胞, 导致细胞壁被破坏, 细胞内成分泄漏, 细胞死亡。

关键词: 四针状氧化锌晶须; 橡胶; 天然胶乳; 力学性能; 抗菌性能; 医用复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)08-2694-12

Preparation of tetra-needle-like zinc oxide whiskers/natural rubber antibacterial medical composites

CHEN Xi*, JIAN Lulu, ZHANG Ruiming

(College of Chemistry and Materials, Longyan University, Longyan 364000, China)

Abstract: The sodium stearate-tetra-needle-like zinc oxide whiskers (T-ZnOw)/natural rubber (NR) antibacterial medical composites were prepared by introducing the sodium stearate-T-ZnOw ultrasonic dispersion into natural rubber latex (NRL) matrix. The comprehensive mechanical properties, antibacterial properties and thermal stability properties of the composites were systematically studied. The results show that when sodium stearate-T-ZnOw loading of 3wt%, the mechanical properties and thermal stability properties of the composites achieve optimum results. Compared with the pure NR, the shore a hardness, modulus at 300%, tensile strength, tear strength and elongation at break of composites are increased by 8.6%, 25.4%, 20.3%, 25.6% and 6.4%, respectively; The initial thermal degradation temperature (T_0) and the termination thermal degradation temperature (T_f) of the composites are increased by 21.2℃ and 5.9℃. When the content of sodium stearate-T-ZnOw exceeds 3wt%, it can inhibit the growth of Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Acinetobacter baumannii and Staphylococcus epidermidis in natural rubber latex. It can enter bacterial cells, resulting in cell wall damage, cell leakage, cell death.

Keywords: tetra-needle-like zinc oxide whiskers; natural rubber; natural rubber latex; mechanical properties; antibacterial properties; medical composites

收稿日期: 2020-08-27; 录用日期: 2020-10-19; 网络首发时间: 2020-11-03 14:19:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201102.001>

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201911312011); 福建省本科高校一般教育教学改革研究项目 (创新创业教育教学改革项目)(FBJG20180119); 龙岩市科技计划项目 (2018LYF2008)

通信作者: 陈晰, 硕士, 高级实验师, 研究方向为橡胶基复合材料 E-mail: chenxi602261370@163.com

引用格式: 陈晰, 简璐璐, 张锐明. 四针状氧化锌晶须/天然橡胶抗菌医用复合材料的制备 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2694-2705.

CHEN Xi, JIAN Lulu, ZHANG Ruiming. Preparation of tetra-needle-like zinc oxide whiskers/natural rubber antibacterial medical composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2694-2705(in Chinese).

近几个月来，新型冠状病毒 (COVID19) 在全球范围内肆意蔓延，全世界有上千万人受到感染。这不仅严重危害了人们的健康，带来了世界卫生危机，还严重影响了世界经济的发展。随着疫情的日益严重，人们意识到人类健康的重要性。通过积极预防，有效地保护我们的健康^[1-2]。例如，在对抗 COVID19 时，可以戴口罩和医用乳胶手套；在对抗艾滋病毒时，提倡使用避孕套隔离感染源，以保护自己。在医院，为了防止行动不方便的病人下床解手，给这些病人安上了医用乳胶导尿管。医用乳胶手套、避孕套和医用乳胶导尿管都属于医用乳胶制品，是医用胶乳制品的三大类^[3-5]。细菌很容易在这些医用胶乳制品的表面滋生，人们在使用过程中很容易引起感染，不仅会损害人体健康，严重的还会导致死亡。如果这些医用乳胶产品本身具有抗菌作用，它们在使用过程中会杀死致病菌，这些有害菌就不会对人造成伤害。

医用胶乳制品的原料是天然胶乳。天然胶乳是一种从橡胶树割取的天然高分子材料，它具有显著的弹性和柔韧性，良好的成膜性能^[6-7]。在胶乳生产中，质量上乘的胶乳制品需要具有良好的综合力学性能及抗菌性能，但纯胶乳制品不仅抗撕裂性差且没有抗菌性能^[8-10]。正在寻找一种新型的胶乳增强材料，这种材料不仅可以提高胶乳制品的综合力学性能，还可以提高胶乳制品的抗菌性能^[11-13]。

四针状氧化锌晶须 (T-ZnOw) 是一种具有独特三维立体结构的单晶纤维。它具有高强度、高模量、耐热、耐磨、抗菌和无毒等综合性能^[14-16]。T-ZnOw 的多功能性在各个领域得到了广泛应用^[17-19]。我们的实验拟将 T-ZnOw 作为天然胶乳复合材料的抗菌增强材料。但 T-ZnOw 作为无机粉体材料，它具有高的表面活性、亲水疏油性，易团聚，导致其在胶乳基体中难以分散的不均匀^[20-22]。

本实验先将对人体无毒害的表面改性剂硬脂酸钠 (Sodium stearate) 改性 T-ZnOw，得到 Sodium stearate-T-ZnOw。根据传统的湿法胶乳工艺，Sodium stearate-T-ZnOw 直接加入到天然胶乳 (NRL) 中，易造成局部聚集，导致实验失败。为避免上述现象，采用超声波分散法制备了 Sodium stearate-T-ZnOw 分散液，将 Sodium stearate-T-ZnOw 分散液引入 NRL 中，制备了绿色环保的 Sodium stearate-T-ZnOw/橡胶 (NR) 抗菌医用复合材料。

1 实验方法

1.1 原材料

浓缩天然胶乳 (NRL)，固形物质量分数为 0.6216wt%，中国热带农业科学院试验场制胶厂提供；四针状氧化锌晶须 (T-ZnOw，针状体根部直径 D : 0.5~5 μm ，针状体长度 L : 10~50 μm)，上海沪本新材料科技有限公司；硬脂酸钠 (Sodium stearate)，广州市聚成兆业有机硅原料有限公司提供，营养肉汤、MH 琼脂培养基，青岛海博生物科技有限公司；大肠杆菌、金葡萄球菌、鲍曼不动杆菌、表皮葡萄球菌，南京乐诊生物科技有限公司；硫化配合剂均为市售。按实验配方进行配料，其中 NRL (以 NR 计)，硫磺 (S) 0.6wt%，ZnO 0.6wt%，二苯胍 (促进剂 D) 0.5wt%，二乙基二硫代氨基甲酸锌 (促进剂 ZDC) 0.3wt%。T-ZnOw 与 NR 的配比如表 1 所示。

表 1 硬脂酸钠 (Sodium stearate)-四针状氧化锌晶须 (T-ZnOw) 与橡胶 (NR) 的配比

Table 1 Ratio of sodium stearate-tetra-needle-like zinc oxide whiskers (T-ZnOw) and natural rubber (NR)

Sample	NR/wt%	T-ZnOw/wt%
Pure NR	100	0
1wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	100	1
2wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	100	2
3wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	100	3
4wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	100	4
5wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	100	5

Note: Pure NR has been added with curing agent.

1.2 制备 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料

8wt% T-ZnOw 水溶液^[23-25]在集热式磁力搅拌器下 70℃ 加热搅拌，搅拌 5 min 后逐渐加入改性剂 Sodium stearate 的无水乙醇溶液，改性处理一定时间后趁热过滤，滤饼干燥后制得 Sodium stearate-T-ZnOw 样品。再将改性 T-ZnOw 超声分散，制得 Sodium stearate-T-ZnOw 分散液。在低速机械搅拌下，Sodium stearate-T-ZnOw 分散液加入浓缩胶乳后 (Sodium stearate-T-ZnOw 与浓缩胶乳的添加量见表 1)，依次加入胶乳配合剂 0.6wt% S，0.6wt% ZnO，0.5wt% 二苯胍 (促进剂 D)，0.3wt% 二乙基二硫代氨基甲酸锌 (促进剂 ZDC)，得 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合胶乳。此时将 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合胶乳提高转速，搅拌 30 min。再将高速搅拌后的复合胶乳，静置 10 h 除去气泡。最后将除去了气泡的复合胶乳在玻璃

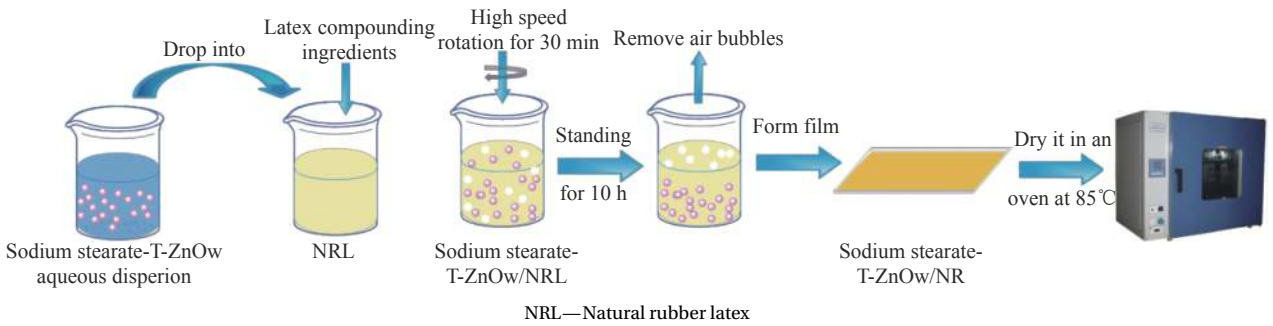


图 1 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的制备

Fig. 1 Preparation of sodium stearate-T-ZnOw/NR composites

板上倒板成膜，室温放置 4~5 天。待复合胶乳水分完全挥发后已经成膜后，在 85℃ 的真空干燥箱中硫化 2.5 h，得 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料 (如图 1 所示)。

1.3 性能测试

活化指数的表征：在装有超纯水的烧杯里放入 Sodium stearate-T-ZnOw，用玻璃棒搅拌一定时间，静置 2 h。取出上层漂浮的 Sodium stearate-T-ZnOw，抽滤烘干，称重计算活化指数^[26-29]：

$$A_f = \frac{M_f}{M} \times 100\%$$
 (1)

其中：A_f为 Sodium stearate-T-ZnOw 活化指数的值，下标 f 为表面处理剂 Sodium stearate 的用量；M_f 为 Sodium stearate-T-ZnOw 漂浮物质量；M 为 Sodium stearate-T-ZnOw 的总质量。

Sodium stearate-T-ZnOw 结晶形态的表征：采用荷兰帕纳科公司 X'Pert3 Powder 型 X 射线粉末衍射仪对 Sodium stearate-T-ZnOw 进行表征。

Sodium stearate-T-ZnOw 红外谱图的表征：采用尼高力公司 Nicolet-iS10 傅里叶变换红外光谱仪对 Sodium stearate-T-ZnOw 进行表征^[25-26]。

Sodium stearate-T-ZnOw 样品和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料脆断面微观结构的表征：将 Sodium stearate-T-ZnOw 样品和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料液氮环境下脆断后的断面喷金样品，采用日本日立公司 PHILIPS XL-30 型扫描电子显微镜观察表面形貌。

Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料力学性能的测定：采用乐清市艾德堡仪器有限公司制造的 LX-A 型邵尔橡胶硬度计，按照 GB/T531—2008 进行硬度测试^[30]；采用美斯特工业系统 (中国) 有限公司 CMT6000 型电子万能试验机按照 GB/T 528—2009 进行拉伸性能测试^[31]，按照 GB/T 529—2008

进行撕裂性能测试^[32]。

Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料热稳定性的测定：采用梅特勒-托利多公司 TGA-2 型热重分析仪对复合材料进行热稳定性分析，测试条件为：N₂ 气氛，升温速度 10℃/min。

采用牛津杯法测定 Pure NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料抗菌活性：将所有实验的器材灭菌。将接种量为 0.1 mL 的菌悬液加入无菌营养琼脂中，混合后倒入放有牛津杯的培养皿中。等琼脂凝固后，将牛津杯拔掉，在牛津杯的孔中分别加入 Pure NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR。将培养皿放置烘箱中，37℃ 下培养 24 h，观察培养皿是否有出现抑菌区。如果培养皿出现抑菌圈，则用游标卡尺测量抑菌圈的直径。

用生物显微镜表征 Pure NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的抑菌效果：首先要制作 Pure NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的生物显微镜观察的模板。将所有实验的器材灭菌。在载玻片四周粘上胶带，在载玻片的中央放置一个牛津杯，接着倒入含有菌悬液的 MH 琼脂。待琼脂凝固后拔出牛津杯、撕下胶带，并在牛津杯孔中加入待测样品，再将其放入培养箱中，在 37℃ 恒温培养 24 h，最后用德国莱卡公司的显微镜观察。(如图 2 所示)

2 结果与讨论

2.1 T-ZnOw 的活化指数和 XRD 图谱

图 3(a) 为 T-ZnOw 的活化指数示意图。表 2 为 T-ZnOw 的活化指数。由图 3(a) 可看出，搅拌过后的未改性 T-ZnOw 大部分融于蒸馏水中，此时 T-ZnOw 的活化指数为 8.9%。用 1wt% 的硬脂酸钠去改性 T-ZnOw，此时改性晶须的活化指数为 23.5，随着硬脂酸钠用量不断增大，改性晶须的

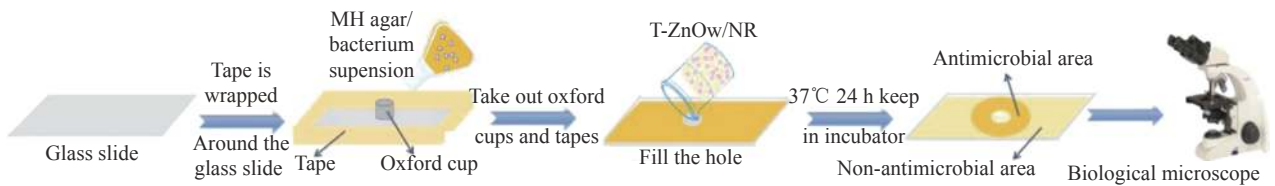


图 2 制作 Pure NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的生物显微镜观察的模板

Fig. 2 Preparation of pure NRL and sodium stearate-T-ZnOw/NR composites templates for biomicroscopy

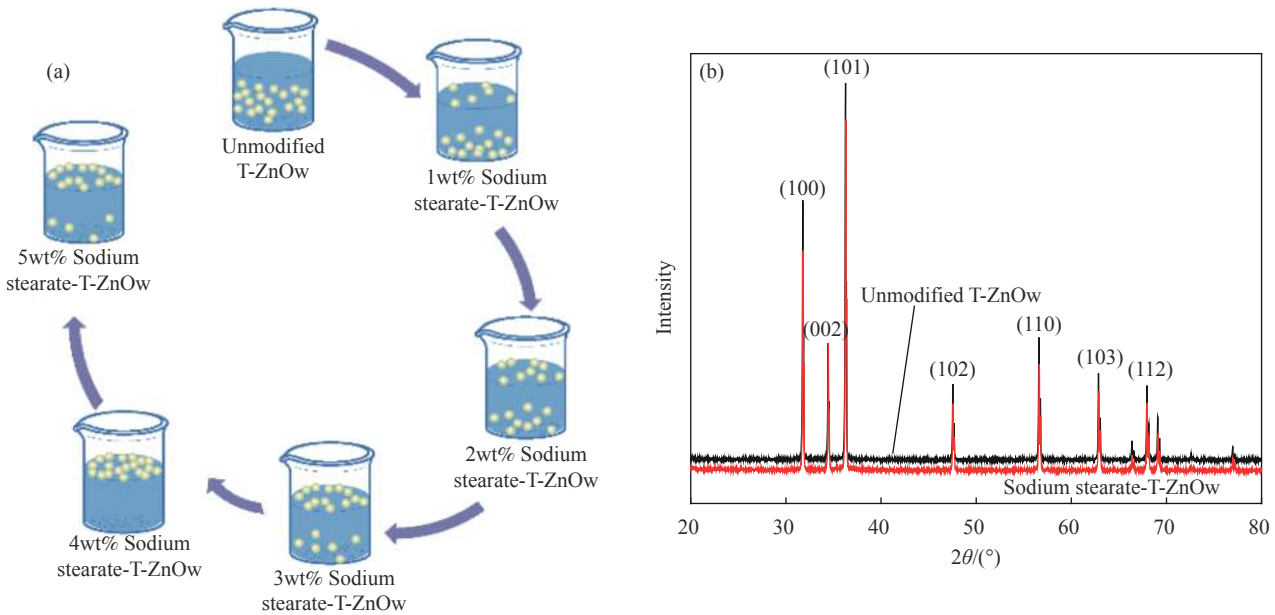


图 3 T-ZnOw 的活化指数测定示意图 (a)、改性前后 T-ZnOw 的 XRD 图谱 (b)

Fig. 3 Activation index schematic diagram of T-ZnOw (a), XRD spectrum of unmodified-T-ZnOw and sodium stearate-T-ZnOw (b)

表 2 T-ZnOw 的活化指数

Table 2 Activation index of T-ZnOw

Mass fraction of sodium stearate-T-ZnOw/wt%	0	1	2	3	4	5
Activation index of sodium stearate-T-ZnOw/%	8.9	23.5	45.7	76.9	100	87.9

活化指数不断增加。当改性剂硬脂酸钠的用量增大到 4wt% 时，改性晶须都漂于水面，活化指数约为 100%，此时晶须被硬脂酸钠完全包覆住了，呈现出完全的疏水亲油性。当改性剂用量继续增大到 5wt% 时，改性剂用量出现了过饱和状态，包覆于晶须表面的改性剂出现了脱落状况，活化指数下降到 87.9%^[23-28]。这是由于过多的硬脂酸钠使表面上的部分极性基团向外扩散，颗粒间的桥接导致絮凝、稳定性差、活化指数下降^[23-24]。可见，改性剂硬脂酸钠的用量为 4wt% 是晶须改性的最佳用量。图 3(b) 为未改性前后 T-ZnOw 的 XRD 图谱。可知，表面处理后的 T-ZnOw 晶体结构没有改变，在 (100)、(002)、(101)、(110) 等晶

面都出现了较强的特征衍射峰，但未发现其它杂质相的衍射峰。表面处理前后 T-ZnOw 都具有高质量的单晶结构。由 JCPDS 卡号为 75-1526 的谱峰可知，T-ZnOw 为六方纤锌矿结构的 ZnO。

2.2 T-ZnOw 的 FTIR 图谱和表面形貌

图 4 为改性前后 T-ZnOw 的 FTIR 图谱。改性后的 T-ZnOw 在 2 918cm⁻¹ 和 2 848 cm⁻¹ 处出现了两个特征吸收峰为 CH₂ 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰；1 539 cm⁻¹ 处为 COO 的反对称伸缩振动特征峰；1 461 cm⁻¹ 处为 CH₂ 的变角振动和 CH₃ 不对称变角振动峰，1 396 cm⁻¹ 处为 CH₃ 的对称变角振动峰。该结果与先前的报道一致，这表明硬脂酸钠通过化学键与 T-ZnOw 发生了互相作用^[27-28,33]。其作用机制如图 5 所示，首先 Sodium stearate 先在水中反应生成硬脂酸，硬脂酸的羧基与 T-ZnOw 表面的羟基发生缩水酯化，从而使硬脂酸分子修饰到 T-ZnOw 表面。

图 6(a) 为未改性的 T-ZnOw 的 SEM 图像。可以看出，未改性晶须团聚严重，分散不均匀，部

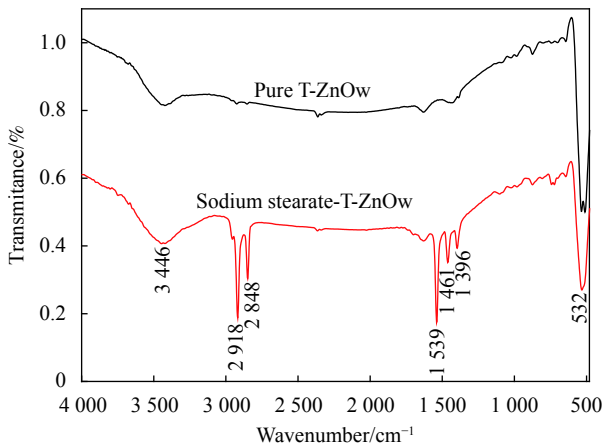


图4 改性前后 T-ZnOw 的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of T-ZnOw before and after modification

分晶须与晶须之间相互缠绕在一起。图 6(b) 为用 4wt% Sodium stearate 改性后的 T-ZnOw。可以看出，晶须与晶须之间分散均匀，未出现团聚缠绕状况，每个晶须呈现独立状态，均为特有的三维立体结构。

2.3 T-ZnOw/NR 复合材料的微观结构和综合力学性能

图 7 为复合材料脆断断面的微观形貌和复合材料立体结构示意图。由图 7(a) 可看出，未改性 T-ZnOw 与 NR 之间存在较大的间隙，未改性 T-

ZnOw 与天然橡胶基体结合不好。由图 7(b) 可看出，改性 T-ZnOw 的四个角像针一般深深地插入橡胶基体中，改性 T-ZnOw 的四个角与橡胶基体的结合紧密。由图 7 可知，未改性晶须与 NR 界面结合的不好，存在不同程度的空隙。改性后的晶须与 NR 的界面结合紧密。由硬脂酸钠处理后的 T-ZnOw 在 NR 基体中不仅保持了较完整的三维立体结构，在 NR 基体中起到骨架作用，且改善了 NR 与 Sodium stearate-T-ZnOw 的界面结合。Sodium stearate-T-ZnOw 能明显增强 NR 的抗外力性能。

表 3 为 T-ZnOw/NR 复合材料的综合力学性能。可以看出，在纯胶中加入 T-ZnOw 可以提高复合材料的综合力学性能。相比纯胶，未改性 T-ZnOw 含量为 3wt% 时，复合材料的邵尔 A 硬度，300% 定伸应力，拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率分别提高 2.9%、16.2%、20.3%、12.1% 和 3.9%。相比未改性 T-ZnOw 含量为 3wt% 时，改性 T-ZnOw 含量为 3wt% 时，复合材料的邵尔 A 硬度，300% 定伸应力，拉伸强度，撕裂强度和断裂伸长率分别提高 5.6%、7.9%、14.7%、12.0% 和 2.8%。结果表明，改性 T-ZnOw 加入天然胶乳使复合材料的力学性能比未改性 T-ZnOw 有明显的提高。这主要是有机改性处理后的 T-ZnOw 有效地改善了与橡

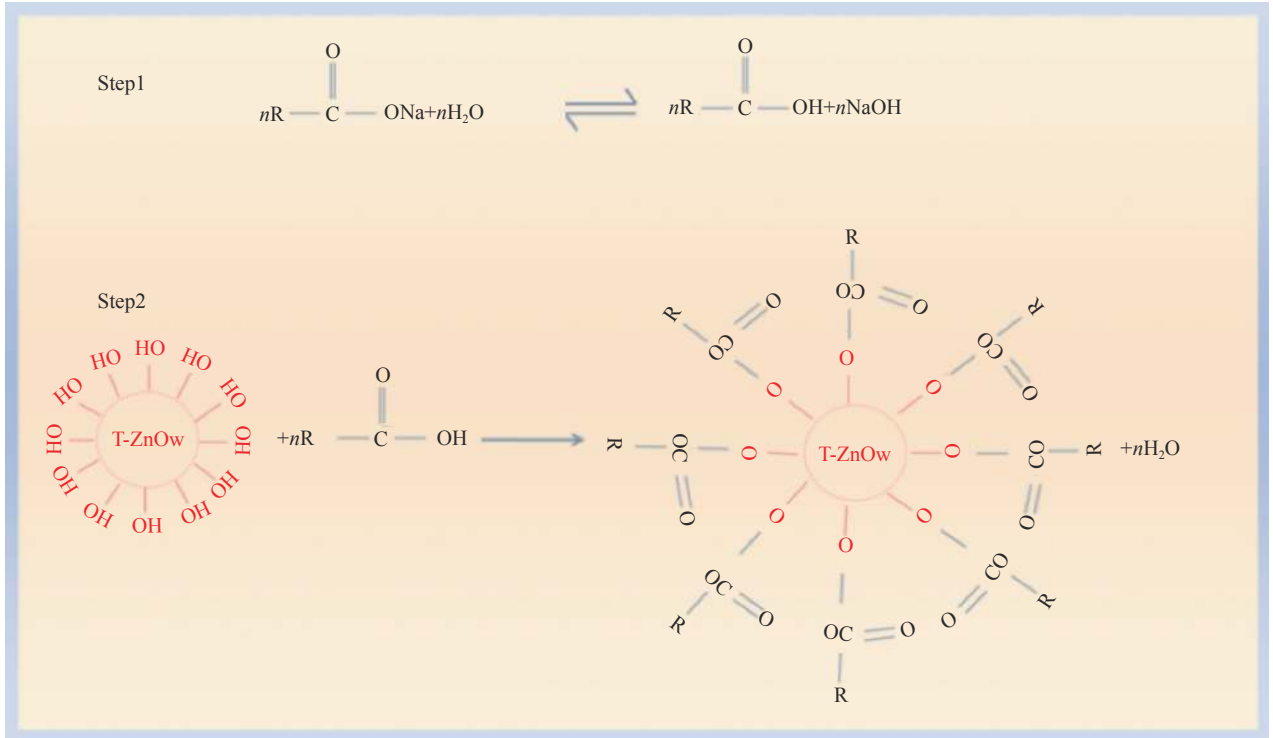


图5 Sodium stearate 与 T-ZnOw 表面反应机制

Fig. 5 Reaction mechanism between sodium stearate and the surface of T-ZnOw

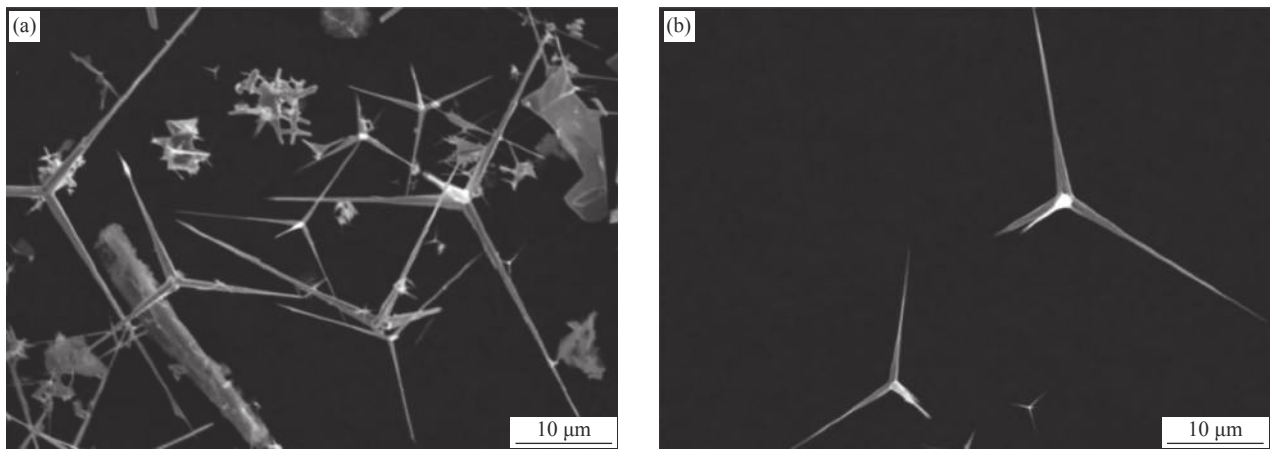


图6 未改性 T-ZnOw (a) 和 4wt%Sodium stearate 改性后 T-ZnOw (b) 的 SEM 图像
Fig. 6 SEM images of unmodified-T-ZnOw (a) and sodium stearate-T-ZnOw (b)

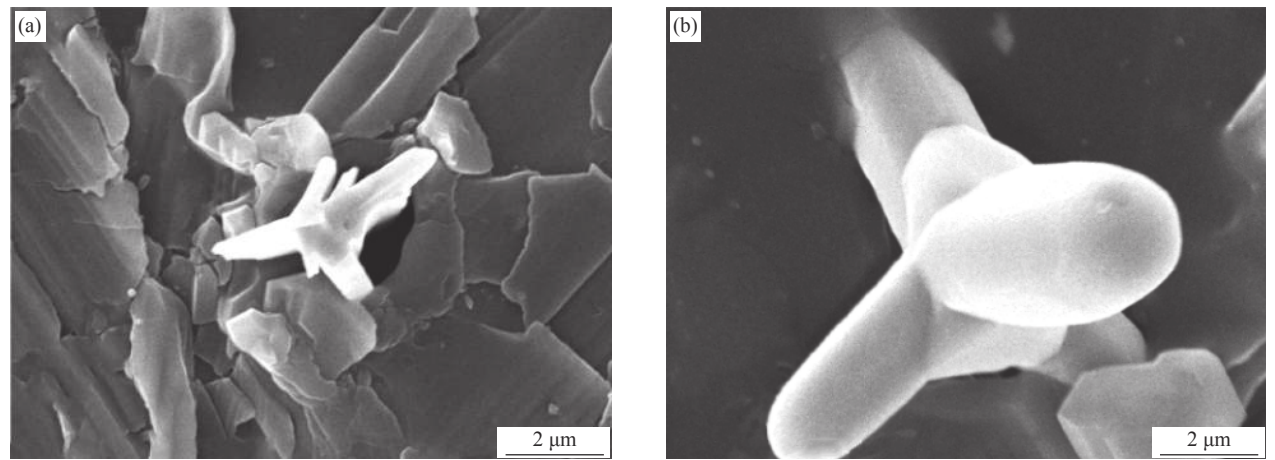


图7 未改性 T-ZnOw (a) 和 3wt%Sodium stearate 改性后 T-ZnOw (b) 的脆断断面的微观形貌和立体结构的 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of the brittle failure surface and three dimensional structure diagram of composites
(a) Unmodified -T-ZnOw/NR composite; (b) Sodium stearate-T-ZnOw/NR composites (Content of T-ZnOw is 3wt%)

表 3 T-ZnOw/NR 复合材料的综合力学性能
Table 3 Mechanical properties of T-ZnOw/NR composites

Sample	Shore A hardness/(°)	Modulusat 300%/MPa	Tensile strength/MPa	TearStrength/(kN·m ⁻¹)	Elongationat break/%
Pure NR	35±1	1.42±0.06	23.47±0.54	28.24±0.33	823±10
1wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	36±1	1.51±0.05	28.08±1.08	31.37±0.65	839±8
2wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	37±1	1.64±0.07	31.13±0.75	33.76±0.54	856±7
3wt% Unmodified -T-ZnOw/NR	36±1	1.65±0.04	28.23±0.37	31.67±0.56	855±7
3wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	38±1	1.78±0.03	32.39±1.03	35.48±0.71	879±9
4wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	38±0	1.68±0.06	32.17±0.76	33.95±0.65	866±10
5wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	37±1	1.55±0.04	30.75±0.65	32.65±0.45	854±8

胶基体的相容性。Sodium stearate-T-ZnOw 作为橡胶的增强相，只有提高 Sodium stearate-T-ZnOw 与橡胶基体的界面结合力，才能充分发挥 Sodium stearate-T-ZnOw 在橡胶中的增强作用。改性后的 T-ZnOw 在橡胶基体中才能充分发挥骨架的作用。

由表 3 可以还看出，随着 Sodium stearate-T-

ZnOw 含量的增加，复合材料的综合力学性能逐渐增加后减弱，当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量达 3wt% 时，Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的综合力学性能达到最大值，相比纯胶，邵尔 A 硬度，300% 定伸应力，拉伸强度，撕裂强度和断裂伸长率分别提高 8.6%、25.4%、20.3%、25.6%

和 6.4%。当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量为 4wt%，复合材料的各项力学性能都出现了不同程度的下降。这是由于当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量过大时，Sodium stearate-T-ZnOw 在复合材料中出现了分散不均匀和团聚的现象，导致 T-ZnOw 特有的三维立体结构不能在橡胶基体中充分发挥骨架的作用。可见 Sodium stearate-T-ZnOw 对于橡胶基复合材料，虽可以提高其综合力学性能，但必须要控制其含量，这样才可以让 T-ZnOw 充分发挥其结构特色。

2.4 T-ZnOw/NR 复合材料的抗菌性能

根据抑菌判定文献 [34-36]：抑菌圈直径大于 10 mm，判定抑菌效果明显；抑菌圈直径小于或等于 10 mm，判定抑菌效果不明显。由图 8 和表 4 可以看出，纯胶乳对于大肠杆菌，金黄色葡萄菌，鲍式不动杆菌，表皮葡萄球菌都没有出现抑菌圈，说明对于这四种菌，纯胶乳没有抗菌效果。当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量为 1wt%，除鲍曼不动杆菌外，大肠杆菌、金黄色葡萄菌、表皮葡萄球菌都不同程度的出现了抑菌圈，此时 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 对金黄色球的抑菌效果是最好的，随着 Sodium stearate-T-ZnOw 含量的增加

到 3wt%，四种菌都出现了抑菌圈，此时大肠杆菌，金黄色球菌，表皮葡萄球菌的抑菌圈都超过 10 mm，说明 Sodium stearate-T-ZnOw/NRL 对这三种菌的有明显的抑菌能力。当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量的增加到 5wt% 时，四种菌的抑菌圈都超过了 10 mm，Sodium stearate-T-ZnOw/NRL 对这四种菌的有明显的抑菌能力。结果表明，Sodium stearate-T-ZnOw 在天然胶乳中的含量直接决定了其对天然胶乳的抑菌能力，且 Sodium stearate-T-ZnOw 能在天然胶乳中充分发挥抑制大肠杆菌、金黄色球菌、鲍曼不动杆菌、表皮葡萄球菌菌生长的能力。

由图 9 可看到，纯的天然胶乳是没有抗菌区域的，虽然纯天然胶乳含有锌及其离子、氧化物等均具有较强的抗菌作用的配合剂，可能因为这些配合剂在天然胶乳中含量太少，无法在天然胶乳中发挥抗菌作用。纯天然胶乳在非抑菌区域，四种菌的细胞结构都完好无损，细菌的细胞壁都与细胞质紧密结合。Sodium stearate-T-ZnOw/NR 在非抗菌区域，四种细菌均保持完整的细胞结构，细菌的细胞结构清晰，能从图中清晰地分辨出细胞壁和细胞质，细胞壁和细胞质不仅结合紧密且

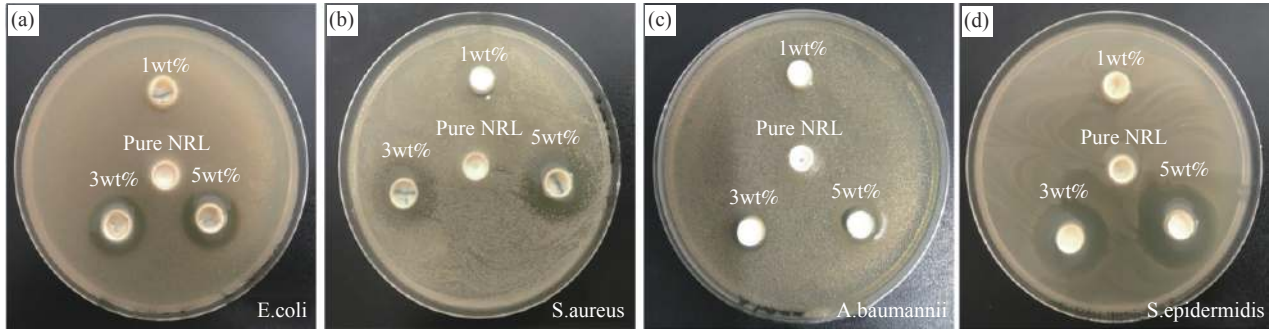


图 8 24 h 后，纯 NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 对大肠杆菌 (a)、金黄色葡萄球菌 (b)、鲍曼不动杆菌 (c) 和表皮葡萄球菌 (d) 的抑菌圈
Fig. 8 Inhibition zone of the pure NRL and sodium stearate-T-ZnOw/NR against E.coli (a), S.aureus (b), A.baumannii (c) and S.epidermidis (d) after 24h

表 4 24 h 后纯 NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、鲍曼不动杆菌和表皮葡萄球菌的抑菌圈大小

Table 4 Inhibition zone diameter of the pure NRL and sodium stearate-T-ZnOw/NR against E.coli, S.aureus, A.baumannii and S.epidermidis after 24h

Sample	Inhibition zone diameter/mm			
	E.coli	S.aureus	A.baumannii	S.epidermidis
Pure NRL	0	0	0	0
1wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NRL	12.8	17.1	0	8.2
3wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NRL	17.6	20.8	8.7	22.6
5wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NRL	18.3	24.3	13.7	26.4

Notes: E.coli—Escherichia coli; S.aureus—Staphylococcus aureus; A.baumannii—Acinetobacterbaumannii; S.epidermidis—Staphylococcus epidermidis.

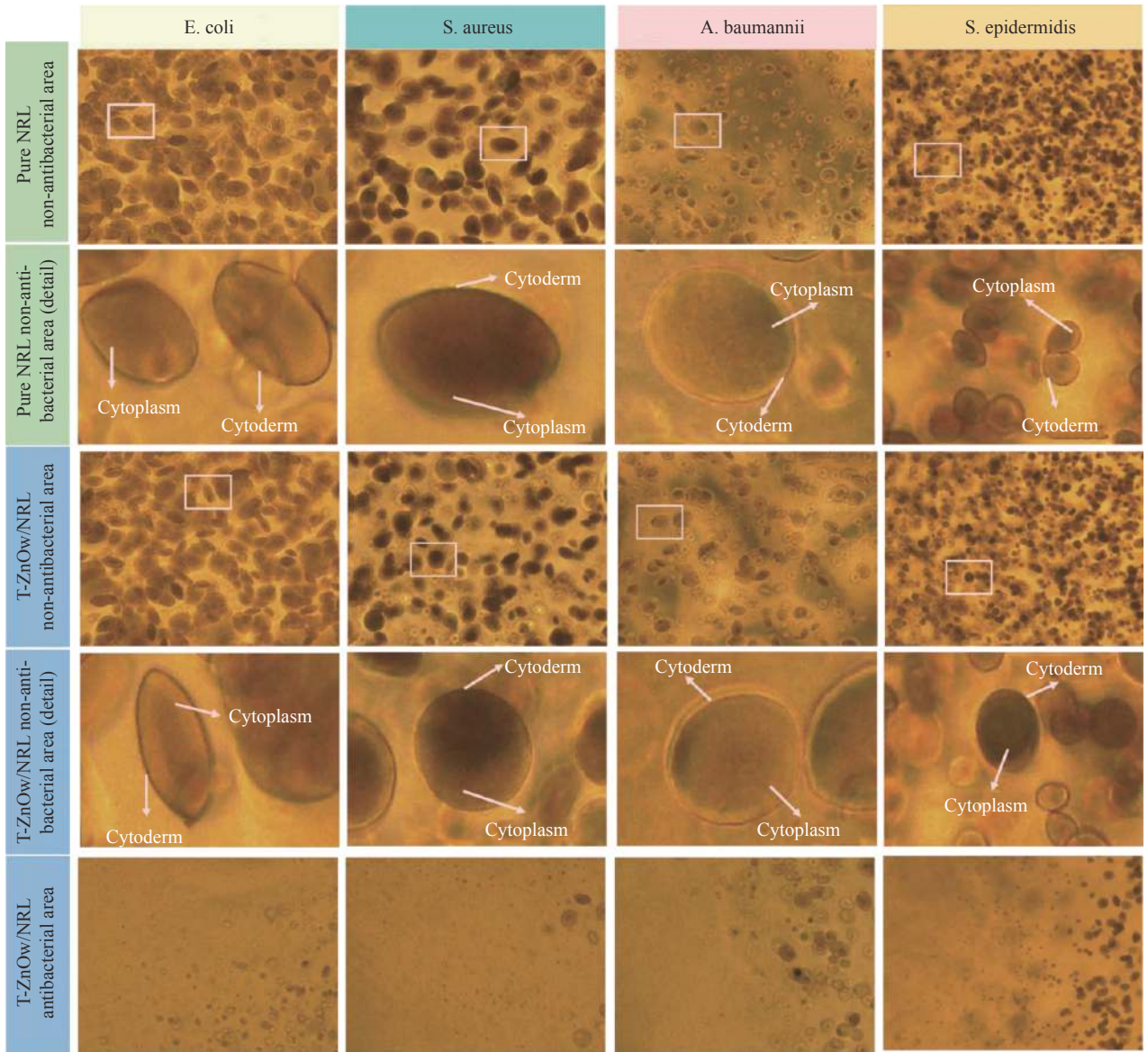


图9 24 h 后纯 NRL 和 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、鲍曼不动杆菌和表皮葡萄球菌的生物显微镜图像 (放大 1 000 倍)

Fig. 9 Biological microscope images of the pure NRL and sodium stearate-T-ZnOw/NR against E.coil, S.aureus, A.baumannii and S.epidermidis after 24 h(Enlargement of 1 000 times)

密度均匀。Sodium stearate-T-ZnOw/NR 在抗菌区域，四种细菌的细胞结构都被破坏，没有完整的细胞结构。由图 9 可知，Sodium stearate-T-ZnOw 可进入细菌细胞，导致细胞壁被破坏，细胞内成分泄漏，细胞死亡，抑制细菌的生长和繁殖。这由于：(1) Sodium stearate-T-ZnOw/NR 在可见光照射下，T-ZnOw 其价带上的电子 (e^-) 受激发跃迁到导带，在价带上留下带正电荷的空穴 (H^+)， e^- 和 H^+ 会与吸附在 NRL 表面的氧气、羟基及 NRL 中的水反应产生氢氧根、氧负离子和过氧化氢等物质。其中 H^+ 和氢氧根具有极强的氧化活性，可

以使大部分有机物的化学键断裂，从而使细菌的各种成分分解，起到抗菌作用^[37-39]；(2) T-ZnOw 在 NRL 中逐渐释放出 Zn^{2+} ， Zn^{2+} 具有氧化还原性， Zn^{2+} 不仅可与有机物官能团(硫代基、羧基、羟基)反应，而且可与细菌细胞及膜蛋白结构结合，破坏其结构，进入细胞后破坏电子传递系统的酶和功能蛋白的基因表达，达到抗菌的目的； Zn^{2+} 释放出后，通过静电吸附作用依附在细菌细胞壁表面，造成了细菌细胞壁的损伤，导致细菌细胞质外流，最终导致细菌死亡。待细菌死亡后， Zn^{2+} 又可以从小细菌细胞尸体中游离出来，重复杀菌过程^[37,39-42]；

(3) T-ZnOw 可激发活性羟基，活性羟基是目前已经最强的活性氧化基团，可以与任何细菌细胞内的几乎每一种分子分子发生反应从而导致细菌的死亡。活性羟基还可以通过多步反应产生过氧化氢等其他活性氧基团。而活性羟基可进一步通过多步反应产生 H₂O₂ 等活性氧化基团。这些活性氧的基团会造成细菌细胞的 DNA、细胞膜、蛋白质的损伤，从而导致细菌的死亡。由此看出，Sodium stearate-T-ZnOw 的抗菌作用在 NRL 中得到了充分发[37-39,43-48]。

2.5 T-ZnOw/NR 复合材料的热稳定性

图 10 为在 N₂ 气氛中，Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的 DTG 和 TG 曲线。可以看出，三种份量的 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的热降解图基本是类似的。复合材料的 TG 曲线均仅有一个台阶，各自 DTG 曲线相应存在一个降解峰。表 5 为在 N₂ 气氛中，Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料在热降解中的特征温度。可知，加入

Sodium stearate-T-ZnOw 之后，复合材料的起始热降解温度 (T_0) 和终止热降解温度 (T_f) 均比纯胶有所提高，复合材料的最大热降解温度 (T_p) 并没有太大变化。随着 Sodium stearate-T-ZnOw 含量的增加，Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的热稳定性呈增加后递减的状态，其中 Sodium stearate-T-ZnOw 含量为 3wt% 时，复合材料的热稳定性最佳，特别是复合材料的 T_0 和 T_f 比纯胶有了明显的提高，分别提高了 21.2℃ 和 5.9℃。当 Sodium stearate-T-ZnOw 含量为 5wt% 时，比晶须含量为 3wt% 时， T_0 和 T_f 都不同程度的下降。这可能是因为过量的晶须在橡胶基质中，出现了部分团聚的现象，在天然橡胶的基体中不能够分散均匀，影响了四针状氧化锌晶须优异的热稳定性在橡胶基质中充分发挥[13-15,49-50]。由图 10、表 5 可以得出，对于橡胶复合材料而言，Sodium stearate-T-ZnOw 在用量合理的情况下，是能有效提高橡胶复合材料热稳定性的。

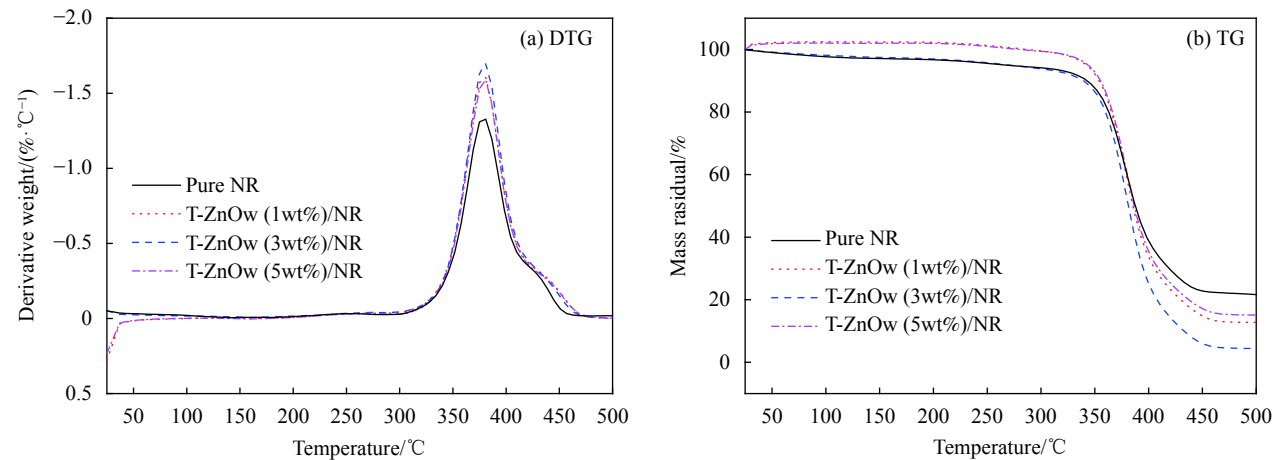


图 10 在 N₂ 气氛中，Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料的 DTG (a) 和 TG 曲线 (b)

Fig. 10 DTG (a) and TG (b) curves of sodium stearate-T-ZnOw/NR composites in N₂ atmosphere

表 5 Sodium stearate-T-ZnOw/NR 复合材料在热降解中的特征温度

Table 5 Characteristic temperature of sodium stearate-T-ZnOw/NR in N₂ atmosphere

Sample	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
Pure NR	317.5	379.5	444.5
1wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	328.6	379.5	445.8
3wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	339.7	380.3	450.4
5wt% Sodium stearate-T-ZnOw/NR	334.3	380.0	442.1

Notes: T_0 —Initial thermal degradation temperature; T_p —Maximum thermal degradation temperature; T_f —Termination of thermal degradation temperature.

3 结论

(1) 当硬脂酸钠改性四针状氧化锌晶须 (Sodium stearate-T-ZnOw) 含量达 3wt% 时，Sodium stearate-T-ZnOw/橡胶 (NR) 复合材料的综合力学性能，相比纯胶，邵尔 A 硬度，300% 定伸应力，拉伸强度，撕裂强度，断裂伸长率，提高了 8.6%、25.4%、20.3%、25.6%、6.4%。此时，复合材料的热稳定性也达到了最大值，起始热降解温度 (T_0) 和终止热降解温度 (T_f) 分别提高比纯胶提高了 21.2℃ 和 5.9℃。

(2) Sodium stearate-T-ZnOw 在天然胶乳中的

含量直接决定了其对天然胶乳的抑菌能力, 当 Sodiumstearate-T-ZnOw 含量超过 3wt% 时, 其能在天然胶乳中充分发挥抑制大肠杆菌、金葡萄球菌、鲍曼不动杆菌、表皮葡萄球菌生长的能力, 它可以进入细菌细胞, 导致细胞壁被破坏, 细胞内成分泄漏, 细胞死亡。

参考文献:

- [1] PENG Z, KONG L, LI S, et al. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 3130-3139.
- [2] YAN N, WU J K, ZHAN Y H, et al. Carbon nanotubes/carbon black synergistic reinforced natural rubber composites[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2009, 38: 290-296.
- [3] CHEN X, HU Z, ZHANG F, et al. Natural rubber/tetrapod-like zinc oxide whisker composites: Their preparation and characterization[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2018, 38: 1-8.
- [4] FAIBUNCHAN P, PICHAIYUT S, CHUEANGCHAYAPHAN W, et al. Influence type of natural rubber on properties of green biodegradable thermoplastic natural rubber based on poly (butylene succinate)[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30: 1010-1026.
- [5] ZHOU Y, KOSUGI K, YAMAMOTO Y, et al. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 28: 159-165.
- [6] LI C P, FENG C F, PENG Z, et al. Ammonium-assisted green fabrication of graphene/natural rubber latex composite[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34: 88-95.
- [7] SANTOS R J D, AGOSTINI D L D S, CABRERA F C et al. Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite[J]. *Polímeros*, 2014, 24: 646-653.
- [8] 姜国飞, 李旭飞, 刘芳, 等. 纳米 ZnO-氧化石墨烯及 ZnO-氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的抗菌性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1930-1938.
JIANG G F, LI X F, LIU F, et al. Antibacterial properties of nano ZnO-graphene oxide and ZnO-graphene oxide/waterborne polyurethane composite coating[J]. *Acta Matriae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1930-1938(in Chinese).
- [9] 王德松, 张艳艳, 安静, 等. Ag/低分子量壳聚糖复合胶乳的制备及抗菌性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(5): 1250-1257.
WANG D S, ZHANG Y Y, AN J, et al. Preparation of Ag/low molecular weight chitosan composite colloids and their antibacterial activities[J]. *Acta Matriae Compositae Sinica*, 2014, 31(5): 1250-1257(in Chinese).
- [10] 王静. 一种细菌纤维素/姜黄素复合材料的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1897-1902.
WANG J. Preparation and characterization of bacterial cellulose/curcumin composites[J]. *Acta Matriae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1897-1902(in Chinese).
- [11] CHAWLA K, CHAUHAN A P S, PANDEY A. Influence of different grades of furnace carbon blacks on curing kinetics and reinforcement of natural rubber composites[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2016, 45: 1-8.
- [12] PRASERTSRI S, RATTANASOM N. Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31: 593-605.
- [13] SOMARATNE M C W, LIYVANAGE N M V K, WALPALAGE S. Contribution of hydrogen and/or covalent bonds on reinforcement of natural rubber latex films with surface modified silica[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 40380-40387.
- [14] FAN X, ZHANG H, WANG J, et al. Influence of annealing temperature on field emission from tetrapod-shaped ZnO-whisker films obtained by screen printing[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2010, 13: 400-404.
- [15] FAN X, ZHAO L, ZHOU Z, et al. Impact of Al doping on microstructure and optical characteristics of tetrapod-like zinc oxide whiskers[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2010, 405: 2538-2541.
- [16] ZHOU Z, CHU L, HU S. Microwave absorption behaviors of tetra needle like ZnO whiskers[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2006, 126: 93-96.
- [17] GUO Z, XIONG J, YANG M, et al. Microstructure and properties of tetrapod-like ZnO whiskers reinforced Al matrix composite[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 461: 342-345.
- [18] RATHNAYAK W, ISMAIL H, BAHARIN A, et al. Enhancement of the antibacterial activity of natural rubber latex foam by the incorporation of zinc oxide nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 1-15.
- [19] PAN X, PENG L, LIU Y, et al. Highly antibacterial and toughened polystyrene composites with silver nanoparticles modified tetrapod-like zinc oxide whiskers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(20): 1366-1373.
- [20] PALMELA C, CHEVARIN C, XU Z, et al. Adherent-invasive Escherichia coli in inflammatory bowel disease[J]. *Inflammatory Bowel Diseases*, 2018, 67: 574-587.
- [21] LINDEN D S V D, SHORT D, DITTMANN A, et al. Synergistic effects of ovine-derived cathelicidins and other antimicrobials against Escherichia coli O157: H7 and Staphylococ-

- cus aureus 1056 MRSA[J]. *Biotechnology Letters*, 2009, 31(8): 1265-1267.
- [22] KIM J B, JUNG W H, RYU J M. Identification of a fibrinolytic enzyme by *Bacillus vallismortis* and its potential as a bacteriolytic enzyme against *Streptococcus mutans*[J]. *Biotechnology Letters*, 2007, 29(4): 605-610.
- [23] 刘立华, 栾震, 陈梦玉, 等. 氢氧化铝阻燃剂的表面改性及在软质聚氯乙烯中的应用研究[J]. 首都师范大学学报, 2019, 40(2): 37-41.
LIU L H, LUAN Z, CHEN M Y, et al. Surface modification of aluminum hydroxide as flame retardant and its application in soft PVC[J]. *Journal of Capital Normal University*, 2019, 40(2): 37-41(in Chinese).
- [24] 李丽匣, 韩跃新, 陶世杰. 碳酸钙晶须表面改性研究[J]. *化工矿物与加工*, 2008(5): 4-8.
LI L X, HAN Y X, TAO S J. Research on surface modification of calcium carbonate whiskers[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2008(5): 4-8(in Chinese).
- [25] 周扬波, 古菊, 贾德民. 纳米碳酸钙的表面改性及其在橡胶中的应用[J]. *特种橡胶制品*, 2004(3): 54-58.
ZHOU Y B, GU J, JIA D M. Surface modification of nano-calcium carbonate and its application to rubber[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2004(3): 54-58(in Chinese).
- [26] 姜玉芝, 韩跃新, 印万忠, 等. 碱式硫酸镁晶须表面改性研究[J]. *金属矿山*, 2008, 4: 60-63.
JIANG Y Z, HAN Y X, YIN W Z, et al. Study on surface modification of basic magnesium sulfate whiskers[J]. *Metal Mine*, 2008, 4: 60-63(in Chinese).
- [27] 孙明赫, 孙秋菊, 代丽, 等. 碳酸钙和硼酸铝晶须的表面处理研究[J]. 沈阳师范大学学报, 2011, 29(3): 417-420.
SUN M H, SUN Q J, DAI L, et al. Surface modification of calcium carbonate whiskers and aluminum borate whiskers[J]. *Journal of Shenyang Normal University*, 2011, 29(3): 417-420(in Chinese).
- [28] 童柯锋, 杨小波, 杨冬冬, 等. 硬脂酸改性氢氧化镁分散性能的研究[J]. 盐业与化工, 2013, 42(11): 32-38.
TONG K F, YANG X B, YANG D D, et al. Research on dispersing performance of magnesium hydroxide modified by stearic acid[J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2013, 42(11): 32-38(in Chinese).
- [29] 杨统林, 赵中华, 肖建军, 等. 硬脂酸改性纳米氧化铝的工艺[J]. 南昌大学学报, 2018, 40(1): 8-12.
YANG T L, ZHAO Z H, XIAO J J, et al. Surface modification process of nano- Al_2O_3 with stearic acid[J]. *Journal of Nanchang University*, 2018, 40(1): 8-12(in Chinese).
- [30] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性压入硬度试验方法 第1部分: 邵氏硬度计法: GB/T 531—2008[S]. 北京: 国家标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of in-dentation hardness-Part 1: Durometer method: GB/T 531-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [31] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 国家标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of stress-strain: GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
- [32] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 529—2008[S]. 北京: 国家标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of tear stress-strain: GB/T 529—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [33] 武志富, 李素娟. 氢氧化锌和氧化锌的红外光谱特征[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(4): 2172-2175.
WU Z F, LI S J. Infrared spectra characteristics of zinc hydroxide and zinc oxide[J]. *Chinese Journal Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(4): 2172-2175(in Chinese).
- [34] 王晓梅, 郑涛, 马琳, 等. 荞麦七提取物的体外抑菌活性研究[J]. *化学与生物工程*, 2015, 32(5): 40-42.
WANG X M, ZHENG T, MA L, et al. Optimization of extract process of total flavonoids from blueberry leaves by ultrasonic method[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2015, 32(5): 40-42(in Chinese).
- [35] 宋庆平, 丁纯梅. 壳聚糖Ag微球配合物抑菌性能的研究[J]. 安徽工程科技学院学报, 2010, 25(1): 5-7.
SONG Q P, DING C M. Study on antibacterial properties of microsphere-chitosan silver complex[J]. *Journal of Anhui University of Technology and Science*, 2010, 25(1): 5-7(in Chinese).
- [36] 杨婧, 林宇星, 刘莘轶, 等. 利用Mariannaea sp. HJ菌株胞内提取物合成纳米银及其抗菌特性研究[J]. 微生物学报, 2020, 60(4): 749-758.
YANG J, LIN Y X, LIU X Y, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles by the cell-free extracts of Mariannaea sp. HJ and their antimicrobial characteristics research[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2020, 60(4): 749-758(in Chinese).
- [37] 项荣, 丁栋博, 范亮亮, 等. 氧化锌的抗菌机制及其安全性研究进展[J]. *中国组织工程研究*, 2014, 18(3): 470-475.
XIANG R, DING D B, FAN L L, et al. Antibacterial mechanism and safety of zinc oxide[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2014, 18(3): 470-475(in Chinese).
- [38] BHADRA P, MITRA M K, DAS G C, et al. Interaction of

- chitosan capped ZnO nanorods with Escherichia coli[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(5): 929-937.
- [39] RAGHUPATHI K R, KODALI R T, MANNA A C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 4020-4028.
- [40] ZHANG L, DING Y, POVEY M, et al. ZnO nanofluids-A potential antibacterial agent[J]. *Progress in Natural Science*, 2008, 18(8): 939-944.
- [41] AMNA T, HASSAN M S, BARAKAT N A M, et al. Antibacterial activity and interaction mechanism of electrospun zinc-doped titania nanofibers[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(2): 743-751.
- [42] WAHAB R, KIM Y S, MISHRA A, et al. Formation of ZnO micro-flowers prepared via solution process and their antibacterial activity[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(10): 1675-1681.
- [43] 马建中, 惠爱平, 刘俊莉. 纳米ZnO抗菌材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2014, 45(24): 24001-24007.
- MA J Z, HUI A P, LIU J L. Research progress on antibacterial materials of nano-ZnO[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(24): 24001-24007(in Chinese).
- [44] LI Y, ZHANG W, NIU J, et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5164-5173.
- [45] XIA T, KOVOCHICH M, LIONG M, et al. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(10): 2121-2134.
- [46] ABDULRAHMAN S H H, CHANDRASEKARAN K, SEEMAIS-AMY S, et al. Impact of alkaline metal ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} on the structural, optical, thermal and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by the coprecipitation method[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1: 5956-5962.
- [47] ANSARI S A, KHAN M M, ANSARI M O, et al. Biogenic synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag-ZnO Nanocomposite[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 27023-27030.
- [48] 胡占江, 赵忠, 王雪梅. 纳米氧化锌抗菌性能及机制[J]. *中国组织工程研究*, 2012, 16(3): 527-530.
- HU Z J, ZHAO Z, WANG X M. Antibacterial properties and mechanism of nano-zinc oxide[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2012, 16(3): 527-530(in Chinese).
- [49] 陈晰, 何慧卿, 简璐璐, 等. 碱式硫酸镁晶须/橡胶基复合材料的制备[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3137-3145.
- CHEN X, HE H Q, JIAN L L, et al. Preparation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers/natural rubber composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 3137-3145(in Chinese).
- [50] CHEN X, QIU T. Natural rubber composites reinforced with basic magnesium oxysulfate whiskers: Processing and ultraviolet resistance/flame retardant properties[J]. *Polymer Testing*, 2020, 81: 106271.