

# TiO<sub>2</sub> 纳米类流体的制备及其在皮革文物中的应用

高党鸽<sup>1,2,3</sup>, 王鑫炜<sup>1,2,3</sup>, 左童<sup>1,2,3</sup>, 周松峦<sup>4</sup>, 吕斌<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 湖北省博物馆, 湖北 武汉 430077)

**摘要:** 为抑制细菌对皮革文物的侵蚀, 延长皮革文物存放寿命, 以纳米 TiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 和聚醚胺 (M2070) 为原料, 制备了共价型 TiO<sub>2</sub> 纳米类流体 (C-TiO<sub>2</sub> nfs); 以纳米 TiO<sub>2</sub>、二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵 (DC5700) 和壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠 (NPES) 为原料, 制备了离子型 TiO<sub>2</sub> 纳米类流体 (I-TiO<sub>2</sub> nfs)。采用循环刷涂法将两种 TiO<sub>2</sub> 纳米类流体 (TiO<sub>2</sub> nfs) 应用于老化皮革的保护。通过 FTIR、TEM、流变仪对 TiO<sub>2</sub> nfs 进行了表征, 采用数码相机、测色配色分光光度计、伺服控制高低温拉力试验机、紫外-可见-近红外分光光度计对老化皮革的性能进行了检测, 并考察了其长期稳定性。结果表明, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 均为白色液体, 在室温下具有较好的流动性, 且 C-TiO<sub>2</sub> nfs 流动性更好; 经 TiO<sub>2</sub> nfs 处理后, 老化皮革的颜色和结构无明显变化, 而力学性能、抗紫外性能和抗菌性能均得到提升, 并且处理后的皮革具有长期稳定性。C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后的老化皮革对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的抑菌率分别达 61.3% 和 69.9%; I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革则具有更好的柔软度、力学性能和抗菌性, 处理后老化皮革的柔软度、抗张强度和断裂伸长率分别可达 3.32 mm、17.32 MPa 和 81.71%, 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率分别可达 97.0% 和 98.2%。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 纳米类流体; 皮革文物; 文物保护; 抗菌性; 功能材料

中图分类号: TS56; TB383.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1924-09

## Preparation of TiO<sub>2</sub> nanofluids and their application in leather artifacts

GAO Dange<sup>1,2,3</sup>, WANG Xinwei<sup>1,2,3</sup>, ZUO Tong<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Songluan<sup>4</sup>, LYU Bin<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Bioresources Chemistry and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Hubei Provincial Museum, Wuhan 430077, Hubei, China)

**Abstract:** To inhibit bacterial corrosion on leather artifacts and extend their storage lifespan, covalent TiO<sub>2</sub> nanofluids (C-TiO<sub>2</sub> nfs) were prepared using nano-TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -glycidyl ether oxypropyl trimethoxy-silane (KH560) and polyether amine (M2070) as raw materials, while ionic TiO<sub>2</sub> nanofluids (I-TiO<sub>2</sub> nfs) were prepared using nano-TiO<sub>2</sub>, dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloride (DC5700) and sodium nonylphenol polyoxyethylene ether sulfate (NPES). Both TiO<sub>2</sub> nfs were characterized by FTIR, TEM, as well as rheometer, and applied to aged leather *via* cyclic brushing method. The aged leather after TiO<sub>2</sub> nfs treatment were analyzed by digital camera, color matching spectrophotometer, servo controlled high and low temperature tensile testing machine, and ultraviolet-vision-near-infrared spectrophotometer, with its long-term stability also evaluated. The results showed that both C-TiO<sub>2</sub> nfs and I-TiO<sub>2</sub> nfs were white liquids with good fluidity at room temperature, with C-TiO<sub>2</sub> nfs exhibiting better fluidity. After TiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2024-10-12; 定用日期: 2024-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240777

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22478233); 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目 (专项支持) (2023JC-XJ-12); 陕西省三秦英才特殊支持计划科技创新领军人才项目

作者简介: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。联系人: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。

nfs treatment, the color and structure of aged leather remained unchanged, while its mechanical properties, UV resistance, and antibacterial performance improved significantly, demonstrating long-term stability. The aged leather treated by C-TiO<sub>2</sub> nfs achieved inhibition rates of 61.3% and 69.9% against *E. coli* and *S. aureus*, respectively. The aged leather treated by I-TiO<sub>2</sub> nfs exhibited superior softness, mechanical properties, and antibacterial performance, with softness, tensile strength, and elongation at break reaching 3.32 mm, 17.32 MPa, and 81.71%, respectively. The inhibition rates against *E. coli* and *S. aureus* achieved 97.0% and 98.2%, respectively.

**Key words:** nano titanium dioxide; nanofluids; leather artifacts; artifacts conservation; antibacterial property; functional materials

文物承载着人类历史文明的发展轨迹, 是历史文化研究的重要资料。随着中国《“十四五”文物保护和科技创新规划》的发布, 文物保护的重要性愈加突显。皮革制品历史悠久, 早在原始社会, 人们便开始用骨针缝制和加工兽皮<sup>[1]</sup>。各地出土的皮甲<sup>[2]</sup>、皮鞋<sup>[3]</sup>、皮衣<sup>[4]</sup>等文物, 具有重要的历史文化价值, 是人类历史文明的瑰宝。然而, 皮革文物在保存过程中, 细菌侵蚀和紫外线照射<sup>[5]</sup>, 易导致其结构损伤, 影响其存放寿命。因此, 开发具有抗菌和抗紫外性能的保护材料, 对于延长皮革文物的保存时间具有重要意义。

纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 是一种抗菌性能优异的无机材料<sup>[6]</sup>, 将其引入纸张<sup>[7-8]</sup>、皮革<sup>[9-11]</sup>等材料中, 可有效提升材料的力学、抗菌<sup>[12]</sup>和抗紫外<sup>[13]</sup>等性能。然而, 纳米 TiO<sub>2</sub> 易团聚, 无法直接应用于一般材料中, 因此, 研究者常将其分散在聚氨酯、丙烯酸树脂中, 然后应用于皮革、纸张。IULIANO 等<sup>[9]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub> 分散于聚氨酯后喷涂到皮革上, 提高了皮革的抗紫外和防霉等性能。XU 等<sup>[14]</sup>将改性纳米 TiO<sub>2</sub> 引入丙烯酸树脂并涂布于纸质文物, 改善了纸质文物的疏水性和力学性能。

纳米类流体是一种有机-无机杂化材料, 在室温下具有流动性, 将纳米粒子制成纳米类流体, 可有效改善其在介质中的分散性<sup>[15-16]</sup>。纳米类流体由核层、颈状层、冠状层三部分构成。根据颈状层与冠状层是以共价键结合还是离子键结合, 可将纳米类流体分为共价型和离子型两类<sup>[17]</sup>。其中, 共价型纳米类流体常选用具有吸附性的聚醚胺作冠状层, 故其常被应用于吸附领域; 离子型纳米类流体因含有离子基团, 具有电响应性, 因此常被应用于电池、质子交换膜等领域。目前, 为抑制纳米 TiO<sub>2</sub> 的团聚, 已有研究者将其制成纳米类流体, 以提升其在介质中的分散性。YU 等<sup>[18]</sup>首先以硅烷季铵盐和壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠为壳层, 制备了一种 TiO<sub>2</sub> 纳米类流体 (TiO<sub>2</sub> nfs), 再将其掺入聚乳酸中, 得到一种亲水性和抗菌性良好的纺丝材料。

本文拟以纳米 TiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲

氧基硅烷 (KH560) 和聚醚胺 (M2070) 为原料, 制备共价型 TiO<sub>2</sub> 纳米类流体 (C-TiO<sub>2</sub> nfs); 以纳米 TiO<sub>2</sub>、二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵 (DC5700) 和壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠 (NPES) 为原料, 制备离子型 TiO<sub>2</sub> 纳米类流体 (I-TiO<sub>2</sub> nfs), 并将其分别应用于老化皮革, 考察二者对老化皮革的保护效果。以期为提高皮革文物抗菌性、延长皮革文物存放时间提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

纳米 TiO<sub>2</sub>、KH560、DC5700, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; M2070, AR, 亨斯迈国际有限责任公司; NPES, 工业级, 江苏省海安石油化工厂; 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH), AR, 天津市富宇精细化工有限公司; 甲苯 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜 (TEM)、Quanta 450 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 公司; DHR-1 流变仪, 美国 TA Instruments 公司; Ci7800 测色配色分光光度计, 美国 X-rite 公司; GT-303 型皮革软度测试仪, 高铁检测仪器 (东莞) 有限公司; AI-7000-NGD 伺服控制高低温拉力试验机, 高特威尔检测仪器 (天津) 有限公司; Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计, 美国 Agilent 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 C-TiO<sub>2</sub> nfs 制备

首先, 将 20 g 的 M2070 溶于 40 mL 甲醇中, 得到 M2070 溶液; 将 5 g 的 KH560 溶于 10 mL 甲醇中, 得到 KH560 溶液。向 M2070 溶液中逐滴缓慢加入 KH560 溶液, 50 °C 下搅拌反应 8 h, 得到无色或淡黄色液体 (KH560-M2070)。然后, 将 1 g 纳米 TiO<sub>2</sub> 加入 50 mL 甲醇/去离子水 (体积比 40 : 10) 的混合溶剂中, 超声 (功率 300 W) 分散 30 min,

得到纳米 TiO<sub>2</sub> 分散液。再将纳米 TiO<sub>2</sub> 分散液缓慢滴入到上述无色或浅黄色溶液中，于 35 °C 下搅拌反应 12 h，得到白色溶液。接着，将白色溶液旋转蒸发，除去大部分溶剂。最后，利用截留相对分子质量为 3500 的透析袋，对旋转蒸发后的液体透析 48 h，期间，每隔 12 h 换一次去离子水。透析结束后，将得到的白色液体在 60 °C 下干燥 48 h，得到白色黏稠液体，即为 C-TiO<sub>2</sub> nfs。其制备示意图如图 1a 所示。

1.2.2 I-TiO<sub>2</sub> nfs 制备

首先，将 1 g 纳米 TiO<sub>2</sub> 超声（功率 300 W）分散于 50 mL 去离子水中 30 min，得到纳米 TiO<sub>2</sub> 分散液。然后，缓慢向纳米 TiO<sub>2</sub> 分散液中滴加 5 mL 的 DC5700，滴加完毕，于室温下搅拌 24 h，得到白色溶液（TiO<sub>2</sub>-DC5700）。离心（5000 r/min，10 min）

除去未反应的 DC5700，并用去离子水和甲醇洗涤沉淀多次后，在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，得到季铵化改性纳米 TiO<sub>2</sub>。再将季铵化改性纳米 TiO<sub>2</sub> 分散于 20 mL 质量分数 15% 的 NPES 水溶液中，升温至 70 °C，搅拌 24 h 后，用热甲苯对混合溶液进行多次萃取。最后，取上层白色液体置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 48 h，得到白色黏稠液体，即为 I-TiO<sub>2</sub> nfs。其制备示意图如图 1b 所示。

1.2.3 老化皮革处理

将 6 g 的 C-TiO<sub>2</sub> nfs 或 I-TiO<sub>2</sub> nfs 分散在 10 g 去离子水中，用玻璃棒搅拌均匀，得到质量分数为 37.5% 的 C-TiO<sub>2</sub> nfs 或 I-TiO<sub>2</sub> nfs 分散液。用刷子蘸取该分散液刷涂至老化皮革的表面，于室温下自然干燥至恒重，重复刷涂 2 次。其处理过程示意图如图 2 所示。

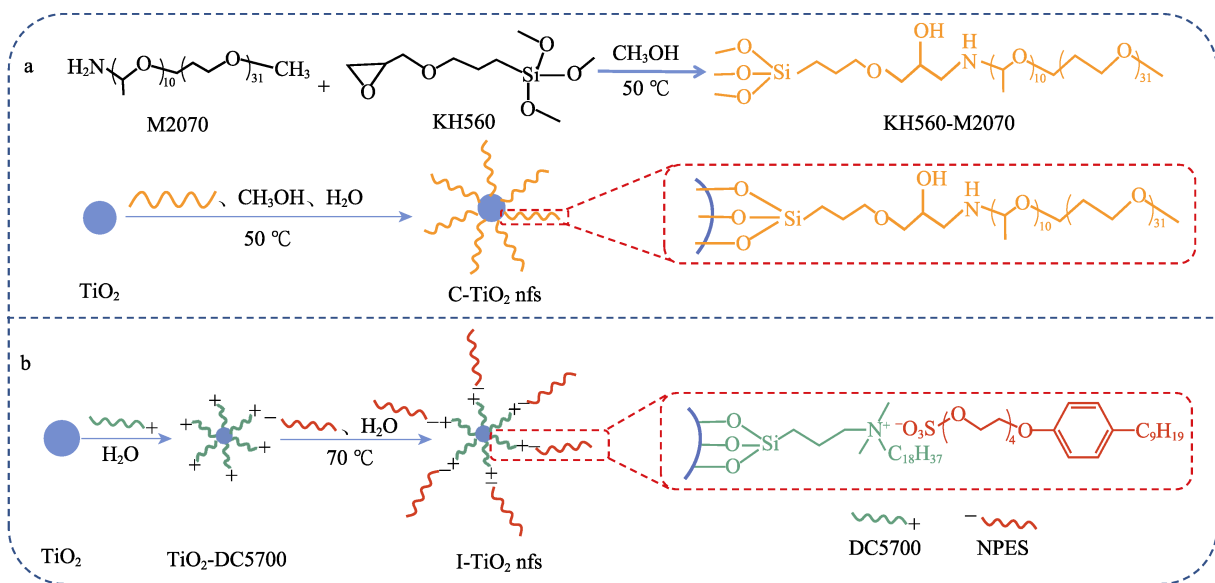


图 1 C-TiO<sub>2</sub> nfs (a) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs (b) 的制备示意图  
Fig. 1 Schematic diagrams of synthesis of C-TiO<sub>2</sub> nfs (a) and I-TiO<sub>2</sub> nfs (b)

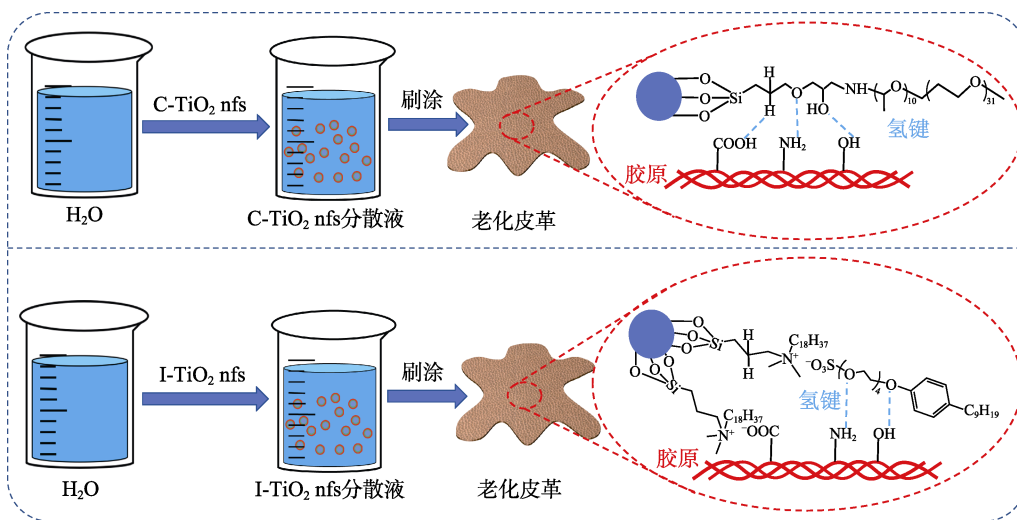


图 2 C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 用于老化皮革过程示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of C-TiO<sub>2</sub> nfs and I-TiO<sub>2</sub> nfs applied to aging leather

### 1.3 表征与测试

#### 1.3.1 FTIR 表征

采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次。

#### 1.3.2 分散性测试

首先, 将 0.5 g 样品分散在 9.5 g 去离子水中, 磁力搅拌 10 min 至分散均匀。然后, 静置 1 h, 观察样品分散状况。

#### 1.3.3 TEM 测试

将 0.01 g 样品分散在 99.99 g 去离子水中, 在铜网上滴 1 滴分散液并在室温下干燥。干燥后, 采用 TEM 对样品进行拍摄, 工作电压 200 kV。

#### 1.3.4 流变性能测试

采用流变仪对样品流变性能进行检测, 检测的温度范围为 25~80 °C, 升温速率为 5 °C/min, 角频率为 1.2 rad/s, 夹具为直径 40 mm 的平行板。

#### 1.3.5 色差测试

采用测色配色分光光度计对 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后的老化皮革的颜色进行测试, 选用孔径为 10 mm 的透光孔, 将每个样品测试 3 次后取算数平均值。根据式 (1)~(4) 计算处理前后老化皮革的综合色差 ( $\Delta E$ ), 分析其颜色变化程度。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

$$\Delta L = L_{\text{处理前}} - L_{\text{处理后}} \quad (2)$$

$$\Delta a = a_{\text{处理前}} - a_{\text{处理后}} \quad (3)$$

$$\Delta b = b_{\text{处理前}} - b_{\text{处理后}} \quad (4)$$

式中:  $L_{\text{处理前}}$ 、 $a_{\text{处理前}}$ 、 $b_{\text{处理前}}$  分别为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前老化皮革的亮度、红绿色度、蓝黄色度;  $L_{\text{处理后}}$ 、 $a_{\text{处理后}}$ 、 $b_{\text{处理后}}$  为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理后老化皮革的亮度、红绿色度、蓝黄色度;  $\Delta E$  为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的综合色差。

#### 1.3.6 SEM 测试

将 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后的老化皮革裁剪为 0.5 cm × 0.5 cm 大小固定于样品台上, 样品喷金, 用 SEM 对其进行拍摄, 测试条件为: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 149 μA, 电子加速电压 30.0 kV。

#### 1.3.7 柔软度测试

采用皮革柔软度测试仪对 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后的老化皮革样品进行测试, 于皮革表面选取 9 个不同区域取算数平均值。

#### 1.3.8 机械性能测试

依据 QB/T 2710—2005《皮革 物理和机械试验 抗张强度和伸长率的测定》, 采用伺服控制高低温拉力试验机对 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后的老化皮革的抗张强度与断裂伸长率进行测试。

#### 1.3.9 抗紫外性能测试

采用紫外-可见-近红外分光光度计测定 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的 UV-Vis 吸收光谱。

#### 1.3.10 抗菌性能测试

采用平板菌落计数法<sup>[19]</sup>, 以金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和大肠杆菌 (*E. coli*) 作为代表性微生物来评价 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的抗菌性能。将初代金黄色葡萄球菌和大肠杆菌进行传代培养, 培养至第 3 代, 用第 3 代菌液对样品的抗菌性进行检测。将老化皮革剪为 2 cm × 2 cm 的样品, 将样品分别浸入 10 mL 第 3 代菌液 ( $2 \times 10^5$  CFU/mL) 中, 于 37 °C 连续摇匀 18 h。根据课题组内前期探索的配方, 将 2.50 g 酵母浸粉、1.25 g 蛋白胨、2.50 g 氯化钠和 5.00 g 琼脂粉溶解于 250 mL 去离子水中, 配制琼脂培养基。高温高压灭菌后, 倒入无菌培养皿。用 10 倍稀释法将含有样品的菌液稀释至合适倍数, 随后用移液枪吸取处理后的菌液 100 μL, 加入含 15 mL 琼脂培养基的无菌培养皿中, 并用涂布器涂抹均匀。将样品置于 37 °C 生化培养箱中孵育 24 h, 统计菌落数。

#### 1.3.11 长期稳定性测试

将 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后的老化皮革于 100 °C 下进行加速模拟老化, 对老化 20、40、60、80、100 h 后的样品分别进行 1.3.5 节的色差和 1.3.10 节的抗菌性检测, 考察 C-TiO<sub>2</sub> nfs 或 I-TiO<sub>2</sub> nfs 对皮革文物保护作用的长期稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> nfs 的表征分析

#### 2.1.1 FTIR

图 3 为纳米 TiO<sub>2</sub>、C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的 FTIR 谱图。

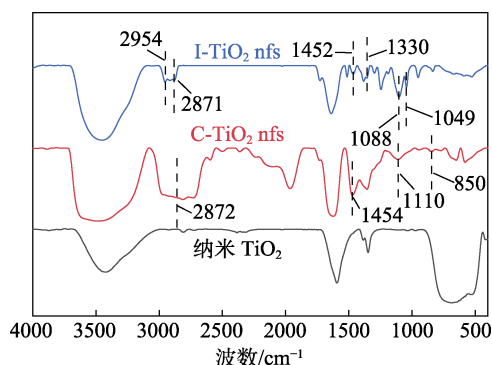


图 3 纳米 TiO<sub>2</sub>、C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of nano TiO<sub>2</sub>, C-TiO<sub>2</sub> nfs and I-TiO<sub>2</sub> nfs

从图 3 可以看出, 与纳米 TiO<sub>2</sub> 的 FTIR 谱图相比, C-TiO<sub>2</sub> nfs 在 2872、1454、1110 和 850 cm<sup>-1</sup> 处峰分别为—CH—、C—N、Si—O—Si、O—Si—O 键

的伸缩振动,表明 C-TiO<sub>2</sub> nfs 中存在 KH560-M2070; I-TiO<sub>2</sub> nfs 的谱图中,在 1088、1049 cm<sup>-1</sup> 处峰分别为 C—O—Si 和 Si—O—Si 键的伸缩振动,表明 I-TiO<sub>2</sub> nfs 中存在 DC5700, 2954、2871 cm<sup>-1</sup> 处峰分别为—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动,1452、1330 cm<sup>-1</sup> 处对应苯环的特征峰,表明 I-TiO<sub>2</sub> nfs 中存在 NPES。

### 2.1.2 宏观形貌

图 4 为纳米 TiO<sub>2</sub>、C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的数码照片。

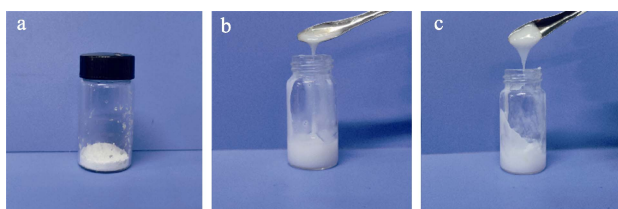


图 4 纳米 TiO<sub>2</sub> (a)、C-TiO<sub>2</sub> nfs (b)、I-TiO<sub>2</sub> nfs (c) 的数码照片

Fig. 4 Digital photographs of nano TiO<sub>2</sub> (a), C-TiO<sub>2</sub> nfs (b), I-TiO<sub>2</sub> nfs (c)

从图 4 可以看出,纳米 TiO<sub>2</sub> 为白色粉末,不具有流动性(图 4a); C-TiO<sub>2</sub> nsf(图 4b) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs(图 4c) 均为白色液体,在室温下均具有较好的流动性,符合纳米类流体的基本特征。

### 2.1.3 分散性

图 5 为纳米 TiO<sub>2</sub>、C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 在去离子水中分散的数码照片。

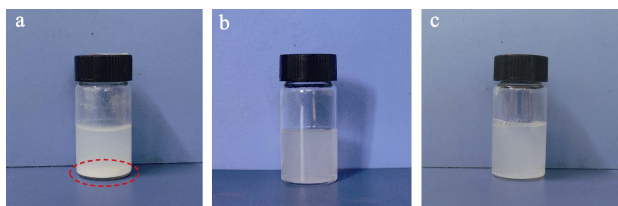


图 5 纳米 TiO<sub>2</sub> (a)、C-TiO<sub>2</sub> nfs (b) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs (c) 在水中分散的数码照片

Fig. 5 Digital photographs of nano TiO<sub>2</sub> (a), C-TiO<sub>2</sub> nfs (b), and I-TiO<sub>2</sub> nfs (c) dispersed in water

从图 5 可以看出,纳米 TiO<sub>2</sub> 在水中的分散性较差,底部出现明显的沉淀(图 5a 圈内); C-TiO<sub>2</sub> nfs(图 5b) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs(图 5c) 在水中分散性显著提高,底部未见明显沉淀。表明通过制备 TiO<sub>2</sub> nfs,可以改善纳米 TiO<sub>2</sub> 在水中的分散性。

### 2.1.4 TEM

图 6 为纳米 TiO<sub>2</sub>、C-TiO<sub>2</sub> nfs、I-TiO<sub>2</sub> nfs 的 TEM 图。

从图 6 可以看出,纳米 TiO<sub>2</sub> 团聚现象严重(图 6a); C-TiO<sub>2</sub> nfs(图 6b) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs(图 6c) 的分散性良好,二者粒径分布范围分别为 40~60 nm

和 40~70 nm,且均无明显的团聚现象,表明 TiO<sub>2</sub> nfs 的分散性显著高于纳米 TiO<sub>2</sub>。这是因为,在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面接枝 M2070 或 NPES,会降低其表面能,增大空间位阻,抑制其团聚作用,提高在水中的分散性。

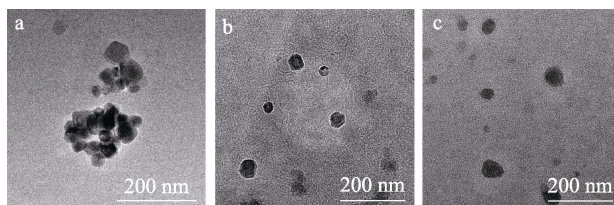


图 6 纳米 TiO<sub>2</sub> (a)、C-TiO<sub>2</sub> nfs (b) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs (c) 的 TEM 图

Fig. 6 TEM images of nano TiO<sub>2</sub> (a), C-TiO<sub>2</sub> nfs (b), I-TiO<sub>2</sub> nfs (c)

### 2.1.5 流变性能

图 7a、b 分别为 TiO<sub>2</sub> nfs 的温度-模量关系曲线和温度-黏度关系曲线。

从图 7a 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的整体趋势相同:在整个测量温度(25~80 °C)范围内,损耗模量( $G''$ )始终高于储能模量( $G'$ ),表明两者均具有流动性。然而, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 在流动性上存在显著差异。具体来看, C-TiO<sub>2</sub> nfs 的  $G''$  从 25 °C 时的 6.58 Pa 下降至 80 °C 时的 1.66 Pa,  $G'$  从 25 °C 时的 0.029 Pa 下降至 80 °C 时的 0.013 Pa; 对应的, I-TiO<sub>2</sub> nfs 的  $G''$  则从 53.82 Pa 下降至 20.42 Pa,  $G'$  从 20.07 Pa 下降至 6.90 Pa。在整个温度测量范围内, C-TiO<sub>2</sub> nfs 的  $G''$  和  $G'$  比值始终显著高于 I-TiO<sub>2</sub> nfs, 表明前者具有更好的流动性。这可能是因为,一方面, I-TiO<sub>2</sub> nfs 的壳层长链中含有极性较强的硫酸酯键(—OSO<sub>3</sub>), 分子间相互作用较强,阻碍了分子链滑动,导致 I-TiO<sub>2</sub> nfs 流动性降低;而 C-TiO<sub>2</sub> nfs 的壳层主要由极性较低的聚醚链组成,分子间作用力较弱,因而流动性更好。另一方面, I-TiO<sub>2</sub> nfs 壳层长链中含有刚性基团苯环,使其分子链相对刚性更强,结构上较难发生分子间的相对移动;而 C-TiO<sub>2</sub> nfs 的壳层中不含明显的刚性基团,因此, C-TiO<sub>2</sub> nfs 具有更好的流动性。

从图 7b 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的黏度均随温度的升高而降低,这可能是因为,温度升高增强了有机长链的链段运动,导致分子链得到伸展。与温度-模量曲线的结果相似, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的黏度也存在显著差异。在所测温度(25~80 °C)范围内, C-TiO<sub>2</sub> nfs 的黏度从 25 °C 时的 6.62 Pa·s 下降到 80 °C 时的 1.79 Pa·s, 对应地, I-TiO<sub>2</sub> nfs 的黏度则从 133.97 Pa·s 下降到 37.94 Pa·s。C-TiO<sub>2</sub> nfs 的黏度始终低于 I-TiO<sub>2</sub> nfs, 结果进一步证明, C-TiO<sub>2</sub> nfs 具有更好的流动性。

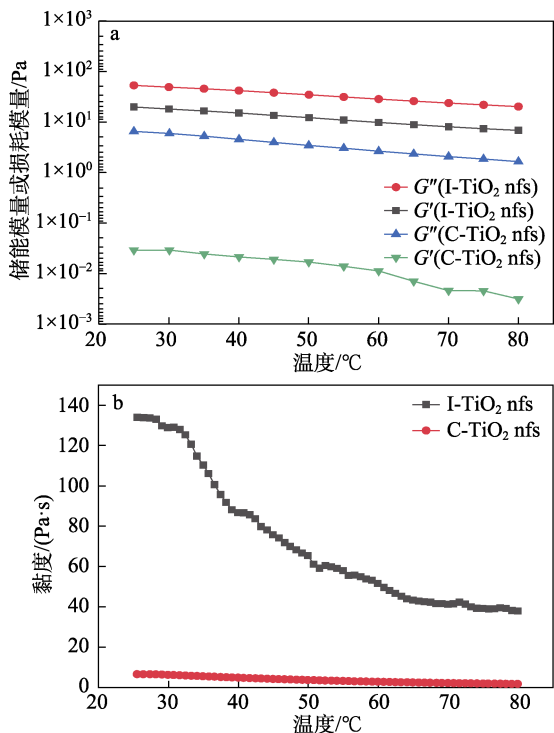


图 7 TiO<sub>2</sub> nfs 的温度-模量曲线 (a) 和温度-黏度曲线 (b)  
Fig. 7 Temperature-modulus curves (a) and temperature-viscosity curves (b) of TiO<sub>2</sub> nfs

2.2 TiO<sub>2</sub> nfs 处理老化皮革的性能分析

2.2.1 处理前后老化皮革的外观与色差

图 8 为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革外观的数码照片。从图 8 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后 (图 8b、d) 老化皮革的外观与处理前 (图 8a、c) 相比, 无显著变化, 均为黄褐色。

表 1 为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的颜色测定结果。从表 1 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理前老化皮革的 *L*、*a*、*b* 值分别为 62.0、9.4、35.3, 经 C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后老化皮革的 *L*、*a*、*b* 值分别为 61.2、9.5、36.6, 较处理前, *L* 值下降了 0.8、*a* 值上升了 0.1、*b* 值上升了 1.3。经 C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后皮革的综合色差 ( $\Delta E$ ) 为 1.5。而 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后较处理前, *L* 值上升了 0.2、*a* 值下降了 0.1、*b* 值下降了 0.7, 变化趋势和 C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革相反。I-TiO<sub>2</sub> nfs

处理前后老化皮革的  $\Delta E = 0.7$ 。较小的  $\Delta E$  (1.5 和 0.7) 表明, TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后的老化皮革均属于轻微颜色变化<sup>[20]</sup>。表明 TiO<sub>2</sub> nfs 不会对皮革文物的外观和颜色造成不利影响。

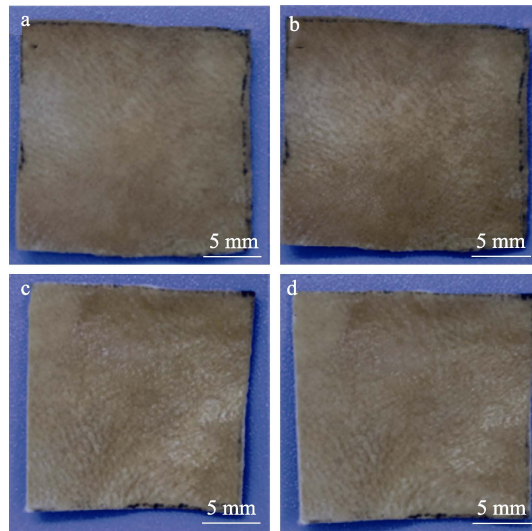


图 8 C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理前 (a)、后 (b) 老化皮革外观数码照片; I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理前 (c)、后 (d) 老化皮革外观数码照片

Fig. 8 Digital photographs of the appearance of aged leather before (a) and after (b) C-TiO<sub>2</sub> nfs treatment; Digital photographs of the appearance of aged leather before (c) and after (d) I-TiO<sub>2</sub> nfs treatment

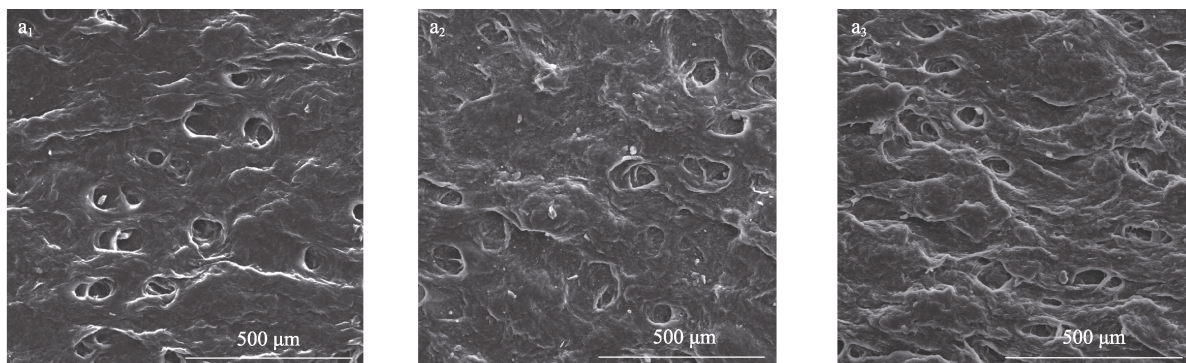
表 1 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的色度和色差

Table 1 Chromaticity and chrominance of aged leather before and after TiO<sub>2</sub> nfs treatment

样品	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Delta E$
C-TiO <sub>2</sub> nfs 处理前的老化皮革	62.0	9.4	35.3	1.5
C-TiO <sub>2</sub> nfs 处理后的老化皮革	61.2	9.5	36.6	
I-TiO <sub>2</sub> nfs 处理前的老化皮革	59.2	9.1	39.5	0.7
I-TiO <sub>2</sub> nfs 处理后的老化皮革	59.4	9.0	38.8	

2.2.2 处理前后老化皮革的微观形貌

图 9 为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的 SEM 照片和毛孔孔径分布图。



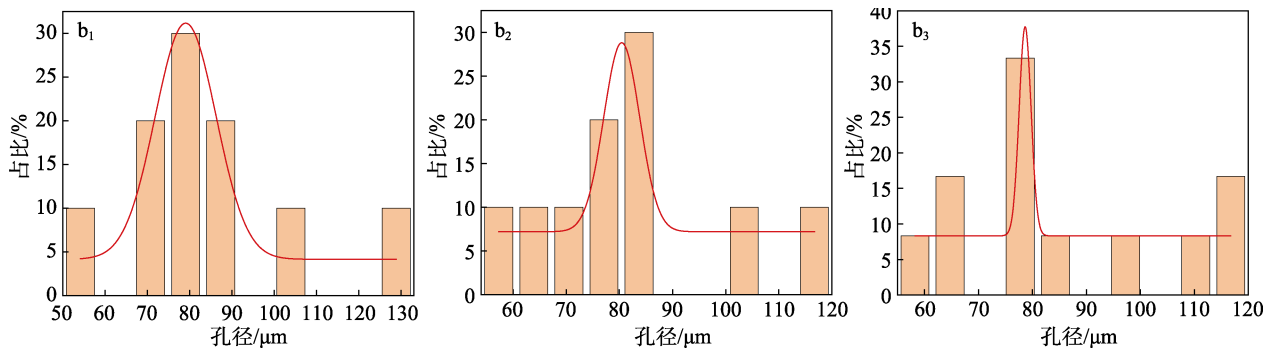


图 9 未处理 (a<sub>1</sub>)、C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理 (a<sub>2</sub>)、I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理 (a<sub>3</sub>) 的老化皮革粒面 SEM 图; 未处理 (b<sub>1</sub>)、C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理 (b<sub>2</sub>)、I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理 (b<sub>3</sub>) 的老化皮革毛孔孔径分布图

Fig. 9 SEM images of aged leather grains untreated (a<sub>1</sub>), treated by C-TiO<sub>2</sub> nfs (b<sub>1</sub>) and I-TiO<sub>2</sub> nfs (c<sub>1</sub>); Pore size distribution diagrams of aged leather untreated (b<sub>3</sub>), treated by C-TiO<sub>2</sub> nfs (b<sub>2</sub>) and I-TiO<sub>2</sub> nfs (c<sub>2</sub>)

从图 9 可以看出,未处理的老化皮革粒面具有多孔结构,孔径分布在 50~130 μm 范围内,平均孔径为 79.05 μm (图 9a<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>)。C-TiO<sub>2</sub> nfs 与 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革均保持原有的多孔结构 (图 9a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>),且孔径分布均在 55~120 μm 范围内,平均孔径分别为 80.45 和 78.65 μm (图 9b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub>),与老化皮革孔径 (50~130 μm) 相差较小,表明 C-TiO<sub>2</sub> nfs 与 I-TiO<sub>2</sub> nfs 不会破坏皮革文物的微观结构。

### 2.2.3 处理前后老化皮革的 FTIR 谱图

图 10 为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的 FTIR 谱图。

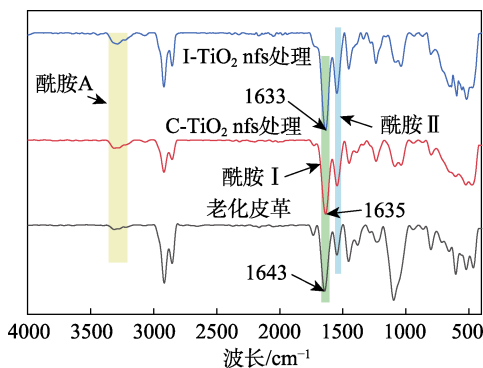


图 10 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的 FTIR 谱图

Fig. 10 FTIR spectra of aged leather before and after TiO<sub>2</sub> nfs treatment

从图 10 可以看出,在未处理老化皮革的 FTIR 谱图中,3400~3200、1700~1600、1570~1510 cm<sup>-1</sup> 处分别出现酰胺 A 带、酰胺 I 带、酰胺 II 带的特征峰,表明皮革经老化后,内部仍然存在大量的酰胺结构。经 C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后的老化皮革的 FTIR 谱图中,吸收峰的位置和强度与未处理的老化皮革基本相同,但酰胺 I 带从 1643 cm<sup>-1</sup> 向低波数 (1633 和 1635 cm<sup>-1</sup>) 移动,表明 TiO<sub>2</sub> nfs 与皮胶原的酰胺结构之间存在氢键作用。

### 2.2.4 处理前后老化皮革的柔软度和力学性能

图 11a、b 分别为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的柔软度以及抗张强度和断裂伸长率。

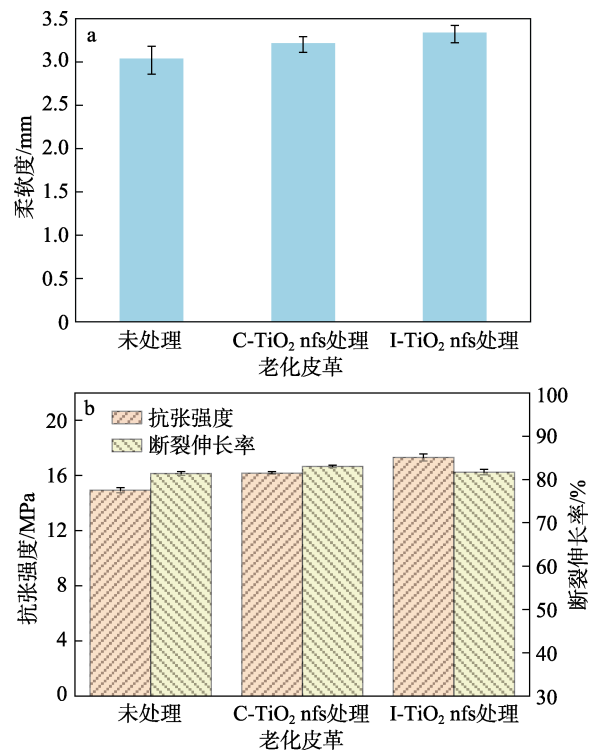


图 11 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的柔软度 (a)、抗张强度和断裂伸长率 (b)

Fig. 11 Softness (a) and tensile strength and elongation at break (b) of aged leather before and after TiO<sub>2</sub> nfs treatment

从图 11a 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后老化皮革的柔软度分别为 3.20 和 3.32 mm,均大于未处理的老化皮革的柔软度 (3.02 mm),表明 TiO<sub>2</sub> nfs 可改善老化皮革的柔软度。这是因为, TiO<sub>2</sub> nfs 的柔性长链与皮革发生作用,减小了胶原纤维之间的摩擦力,促进纤维自由移动,从而使皮革变得更加柔软。

从图 11b 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后, 老化皮革的抗张强度从未处理的 14.93 MPa 分别提升至 16.18 和 17.32 MPa。这是因为, TiO<sub>2</sub> nfs 处理皮革后, 其外侧柔性长链与皮革胶原通过氢键作用结合, 提升了皮革的抗张强度。相比 C-TiO<sub>2</sub> nfs, I-TiO<sub>2</sub> nfs 与皮胶原纤维的作用除氢键外, 还有静电相互作用, 因此, 其与皮革结合得更牢固, 提升抗张强度的幅度更大。未处理的老化皮革的断裂伸长率为 81.40%, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理后老化皮革的断裂伸长率分别为 83.02% 和 81.71%, 三者相差不多。这可能是因为, TiO<sub>2</sub> nfs 对皮革内部胶原纤维的延展性影响较小, 处理前后老化皮革的断裂伸长率无显著变化。

### 2.2.5 处理前后老化皮革的抗紫外性能

图 12 为 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的紫外吸收光谱。

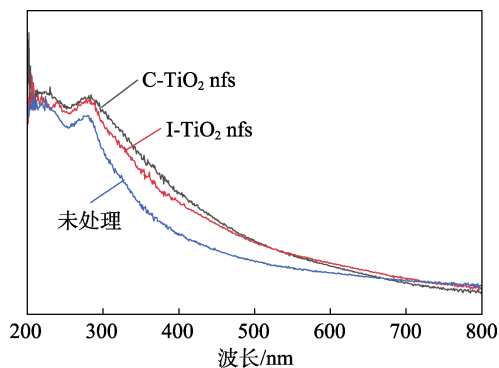


图 12 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前、后老化皮革的 UV-Vis 吸收光谱  
Fig. 12 UV-Vis absorption spectra of aged leather before and after TiO<sub>2</sub> nfs treatment

从图 12 可以看出, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革在 200~400 nm 波段的吸光度均大于未处理的老化皮革, 表明两种 TiO<sub>2</sub> nfs 均可提高老化皮革的抗紫外性能, 且 C-TiO<sub>2</sub> nfs 对老化皮革的抗紫外性能提升效果更强。常见的紫外吸收基团有芳环、共轭双键、羰基、吡啶杂环等, 虽然 I-TiO<sub>2</sub> nfs 中含有苯环, 但其对老化皮革的抗紫外性能提升能力仍低于 C-TiO<sub>2</sub> nfs, 可能的原因在于, 从壳层角度来看, I-TiO<sub>2</sub> nfs 壳层中除含有苯环外, 还含有硫酸酯基 (—OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 该基团具有强吸电子性, 会影响苯环的电子密度, 降低其  $\pi$  电子体系的共轭程度, 削弱  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的能力, 该抑制作用可能强于苯环的作用, 最终导致 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的紫外吸收能力偏低; 从核层角度来看, C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的核层均为纳米 TiO<sub>2</sub>, 具有较好的紫外吸收性能, 而 C-TiO<sub>2</sub> nfs 的粒径 (40~60 nm) 小于 I-TiO<sub>2</sub> nfs (40~70 nm, 图 6), 表明其具有更大的比表面积, 在受到同等紫外照射下, 具有更高的紫外吸收效率。因此, C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革具有更好的抗紫外性能。

### 2.2.6 处理前后老化皮革的抗菌性能

采用平板菌落计数法对 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的抑菌活性进行了评估, 结果如图 13a、b 所示。

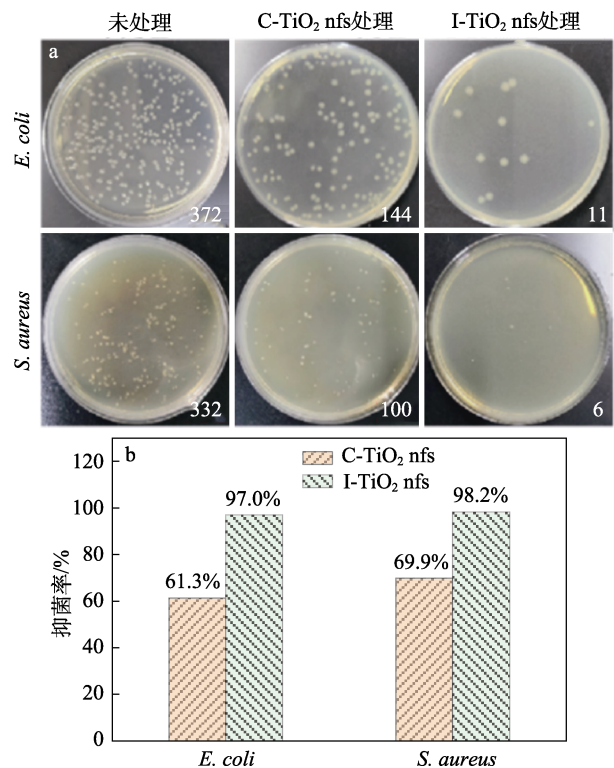


图 13 菌落培养表面皿数码照片 (a) 和抑菌率 (b)  
Fig. 13 Digital photograph of colony culture surface dishes (a) and inhibition rate (b)

由图 13 可知, 经 TiO<sub>2</sub> nfs 处理后, 老化皮革对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性均得到提升, 其中 C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 61.3% 和 69.9%, 而 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革表现出更高的抑菌率, 分别可达 97.0% 和 98.2%。结果表明, TiO<sub>2</sub> nfs 可有效提升老化皮革的抗菌性能。

推测 C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的抗菌机制如图 14 所示。

C-TiO<sub>2</sub> nfs 可吸收紫外光, 使价带电子激发到导带产生光子空穴-电子对, 可与空气中的 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 反应, 生成超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ), 发挥杀死和分解细菌的作用 (图 14a)。而 I-TiO<sub>2</sub> nfs 除了通过吸收紫外光产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  杀死细菌外, 还可通过静电作用破坏细菌细胞膜, 从而杀死细菌 (图 14b)。由于在 I-TiO<sub>2</sub> nfs 的制备过程中, 季铵化改性 TiO<sub>2</sub> 外侧的 DC5700 没有完全与 NPES 结合, 纳米粒子表面存在部分裸露的 DC5700, 同时, I-TiO<sub>2</sub> nfs 分散在水中可能有部分 NPES 被电离, 因此, I-TiO<sub>2</sub> nfs 具有比 C-TiO<sub>2</sub> nfs 更好的抗菌性。

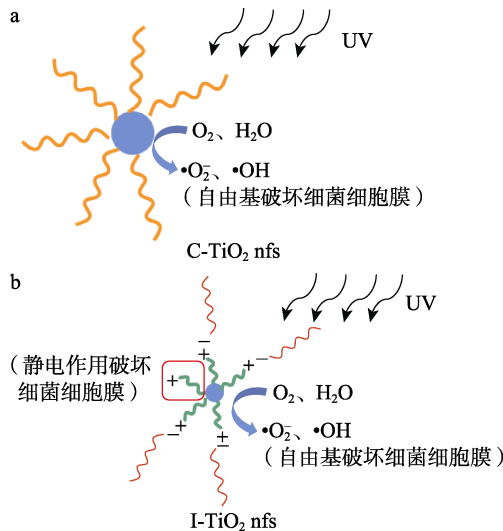


图 14 C-TiO<sub>2</sub> nfs (a) 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs (b) 的抗菌机理示意图  
Fig. 14 Schematic diagram of antimicrobial mechanism of C-TiO<sub>2</sub> nfs (a) and I-TiO<sub>2</sub> nfs (b)

2.2.7 处理前后老化皮革的长期稳定性

图 15a、b 分别为经加速模拟老化实验 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后皮革的色差 ( $\Delta E$ ) 和抑菌率结果。

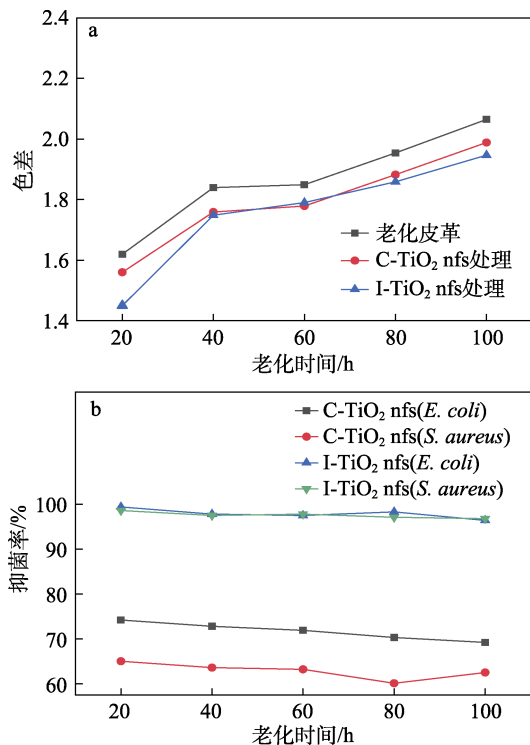


图 15 TiO<sub>2</sub> nfs 处理前后老化皮革的色差 (a) 和抗菌性 (b)  
Fig. 15 Chrominance (a) and antimicrobial activity (b) of aged leather before and after TiO<sub>2</sub> nfs treatment

从图 15a 可以看出, 经过 100 h 热老化后, 未处理的老化皮革 $\Delta E$  从 1.61 增加到 2.06, 改变量为 0.45; C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革的 $\Delta E$  从 1.56 增加到 1.99, 改变量为 0.43; I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革

的 $\Delta E$  从 1.45 增加到 1.95, 改变量为 0.50。C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革与未处理的老化皮革在所测时间范围内色差改变量均相差约 0.05, 色差改变量较小, 表明 TiO<sub>2</sub> nfs 的使用不会影响皮革文物长期存放过程中颜色的变化。

从图 15b 可以看出, 在老化 20~100 h 内, C-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革对大肠杆菌的抑菌率从 74.2% 降至 69.2%, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率从 65.0% 降至 60.1%, 抑菌率降幅均  $\leq 5\%$ ; I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革对大肠杆菌的抑菌率从 99.4% 降至 96.4%, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率从 98.6% 降至 96.8%, 其抑菌率始终保持在 96.0% 以上。表明 TiO<sub>2</sub> nfs 在皮革文物中具有长期稳定的抗菌作用。

3 结论

本文设计制备了两种 TiO<sub>2</sub> nfs, 即 C-TiO<sub>2</sub> nfs 和 I-TiO<sub>2</sub> nfs, 并将其分别应用于老化皮革的保护。

(1) 处理后老化皮革的外观、颜色、微观形貌及结构均无显著变化。

(2) C-TiO<sub>2</sub> nfs 具有较好的流动性和分散性, 可以提升老化皮革的抗紫外性能。

(3) I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革具有较好的柔软度、力学性能和抗菌性, 处理后老化皮革的柔软度、抗张强度和断裂伸长率分别可达 3.32 mm、17.32 MPa 和 81.71%, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别可达 97.0% 和 98.2%。并且, I-TiO<sub>2</sub> nfs 处理的老化皮革具有长期稳定性, 在加速模拟老化 100 h 后, 仍能保持优异的抗菌性。

本文制备的两种 TiO<sub>2</sub> nfs 可以提高皮革文物抗菌性, 为延长皮革文物存放时间提供了新的思路。

参考文献:

- [1] LUO C Q (骆崇骥). The origin and development of ancient leather shoe accessories[J]. West Leather (西部皮革), 2004, 26(3): 49-51.
- [2] PARK G Y, LEE H B, OH Y, *et al.* Innovativeness in tradition: A study on the physical performance of leather scale armors during the Joseon Dynasty[J]. Fashion and Textiles, 2023, 10(1): 26-38.
- [3] CHIOTASSO L M, SAMELLI C. Preservation and conservation of archaeological objects in leather and vegetal fibres[J]. Studies in Conservation, 1996, 41(S1): 27-31.
- [4] SPANGENBERG J E, FERRER M, TSCHUDIN P, *et al.* Microstructural, chemical and isotopic evidence for the origin of late neolithic leather recovered from an ice field in the Swiss Alps[J]. Journal of Archaeological Science, 2010, 37(8): 1851-1865.
- [5] ZHANG M R, HU Y D, LIU J, *et al.* Biodeterioration of collagen-based cultural relics: A review[J]. Fungal Biology Reviews, 2022, 39: 46-59.
- [6] JU J F (鞠剑峰), LI C J (李澄俊), XU M (徐铭), *et al.* Study of antibacterial activity of nanometer TiO<sub>2</sub> composite materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2003, 20(11): 641-643, 681.