

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

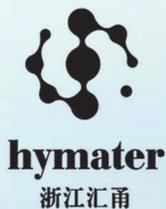
涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

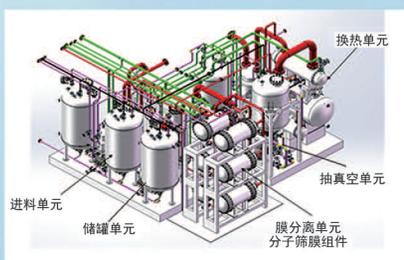
《精细化工[®]》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号 电话：0411-84699773/84685669 E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

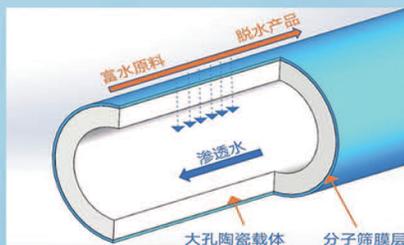


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

抗菌型纳米材料在制革加工过程中的应用

范倩倩^{1,2,4*}, 胡雪云^{1,2,4}, 石传晋³, 马建中^{1,2,4*}

[1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中国皮革和制鞋工业研究院(晋江)有限公司, 福建 泉州 362200; 4. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021]

摘要: 皮革作为一种天然材料, 在贮存过程中容易滋生细菌或发霉, 对人体健康造成一定的影响。近年来, 抗菌型纳米材料具有耐热性好、稳定性高、比表面积大和反应活性高等特性, 已在制革加工领域得到了广泛应用。首先, 归纳了抗菌型纳米材料的种类、特点和制备方法; 接着, 阐述了抗菌型纳米材料的抗菌机制; 然后, 对其作为鞣剂及其助剂、加脂剂、涂饰材料在制革工业中的应用进行了详细的介绍; 最后, 对现阶段抗菌型纳米材料在制革加工过程中应用存在的问题及今后的研究方向进行了分析和展望, 为推进皮革行业的新材料推广及应用提供理论及实践指导。

关键词: 抗菌型纳米材料; 制革工业; 加脂剂; 鞣剂; 涂饰材料

中图分类号: TB383.1; TS54 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)03-0534-08

Application of antibacterial nanomaterials in leather processing

FAN Qianqian^{1,2,4*}, HU Xueyun^{1,2,4}, SHI Chuanjin³, MA Jianzhong^{1,2,4*}

[1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. China Leather & Footwear Industry Research Institutes (Jinjiang) Co., Ltd., Quanzhou 362200, Fujian, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China]

Abstract: Leather, a natural material prone to bacteria and mold growth during storage, has certain adverse impact on human health. Recently, antibacterial nanomaterials have been widely used in leather processing because of their excellent heat resistance, high stability, large specific surface area, and high reactivity. Herein, the types, characteristics, and preparation methods of antibacterial nanomaterials were summarized, followed by description on their antibacterial mechanism. The application of antibacterial nanomaterials as fatliquoring agents, tanning agents, and finishing materials in the leather industry was discussed in detail. Finally, the existing problems and the future research directions were analyzed and prospected to provide theoretical and practical guidance for the promotion and application of new materials in the leather industry.

Key words: antibacterial nanomaterials; leather-making industry; fatliquoring agents; tanning agents; finishing materials

制革工业是中国轻工行业的支柱产业之一, 在国民经济中占有重要地位。然而, 皮革在储存和使用过程中容易滋生细菌和霉菌^[1], 从而影响其美观并缩短使用寿命等^[2]。近年来, 已有研究者将抗菌材料引入到制革加工过程中, 并取得了令人满意的

效果。对于早期开发的抗菌材料, 如有机酸类、酚类、季铵盐类、苯并咪唑类等抗菌材料^[3], 虽然具有抗菌速率快、抗菌范围广等优点, 但也存在耐热稳定性差, 在制革加工过程中易于分解而失活、抗菌效果难持久等缺点。纳米材料通常具有较大的比

收稿日期: 2023-07-13; 定用日期: 2023-09-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230581

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103088); 陕西省科协青年人才托举计划项目(20230469)

作者简介: 范倩倩(1991—), 女, 副教授, E-mail: fqleather@163.com。联系人: 马建中(1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn。

表面积及良好的稳定性,有助于开发耐热稳定性好、抗菌持久性高、安全可靠的抗菌材料。目前,纳米 TiO_2 、纳米 ZnO 、纳米 CeO_2 、纳米 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 等无机抗菌材料作为添加剂被逐渐应用于制革加工过程中,赋予了皮革优异的防霉和抗菌性^[4],相关研究逐渐得到广泛的关注^[5]。

抗菌型纳米材料具有纳米粒子优异的抗菌性、良好的耐紫外屏蔽性以及光、电、磁等特殊性能,已被广泛应用到抗菌涂料^[6]、水体净化^[7]、食品包装^[8]、考古发掘^[9]等众多领域。这些优势特性也使其在制革过程中表现出巨大的应用潜力。研究表明,将含纳米 Ag 抗菌材料用于皮革涂饰,可赋予皮革一定的抗菌性和耐久性^[6];将含 TiO_2 纳米材料用于皮革加脂,可提高皮革制品的抗紫外性能、防霉抗菌性能等^[10];将 CeO_2 纳米粒子用于皮革鞣制,有利于提高皮革制品的物理机械性能和抗菌性能^[4]。由此可以看出,抗菌型纳米材料在制革加工过程中具有广泛的应用前景。

本课题组在前期研究中围绕抗菌型纳米材料的制备及其在制革加工中的应用展开了大量的研究,成功地将纳米 ZnO 、纳米 Ag 、纳米 SiO_2 、无铅卤系钙钛矿等无机抗菌材料应用于皮革上,赋予其优异的自清洁^[11]、防水^[12]以及抗菌^[13]等性能。本文在前期工作的基础上,结合文献调研,综述了抗菌型纳米材料在制革加工过程中的应用研究进展,重点总结了抗菌型纳米材料的种类和特点,对抗菌型纳米材料抗菌机制进行了阐述,并论述了抗菌型纳米材料在制革加工过程中的应用潜力,最后,对目前抗菌型纳米材料在制革过程中应用存在的问题及未来的研究方向进行了展望。

1 抗菌型纳米材料的种类及特点

抗菌型纳米材料是通过一定的方法或技术将原料制成具有抗菌功能且在纳米尺度(1~100 nm)范围的一种新型材料^[14]。按材质来源可分为有机、无机和有机-无机复合抗菌纳米材料。

有机抗菌纳米材料是指由有机化合物构成的纳米级材料,具有抗菌性、持久性以及低毒性^[15]。有机抗菌纳米材料的纳米级尺寸是其具有抗菌性能的关键之一,且纳米级尺寸提供了更大的比表面积,增加了与微生物相互作用的可能性,破坏微生物的细胞结构,使微生物终止代谢,从而达到抗菌的目的^[16]。YE等^[17]通过水热法制备了具有抗菌活性的碳点(C-dot),分别测定其对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)的抗菌活性,其对*S. aureus*和*E. coli*的最低抗菌质量浓度分别为2和

30 mg/L。研究表明,C-dot表面大量的 $-\text{NH}_3^+$ 增强了其抗菌活性。

无机抗菌纳米材料是当前研究最广泛的抗菌材料,具有比表面积大,反应活性高等特点,可以更好地抑制细菌、真菌等微生物的生长繁殖。其按作用机制主要分为金属和光催化型纳米抗菌材料。金属纳米抗菌材料主要通过破坏细胞膜造成物理损伤、产生活性氧自由基(ROS)等途径发挥抗菌作用^[18]。而光催化型纳米材料除具有光催化活性外,还具有抗菌性,能灭活/杀灭光催化材料表面上的细菌,这是由于光催化型纳米材料在紫外线照射下产生的ROS具有很强的氧化还原能力,可降解有机生物分子并最终消除生物分子^[19]。

有机-无机复合抗菌纳米材料是将无机纳米粒子与有机高分子抗菌剂进行复合而得,其具有持续性、持久性和广谱性等特点,同时具有耐热性好、安全性高等优势。CAI等^[20]将坡缕石(PGS)作为十二烷基三苯基溴化磷(DTP)的载体,制备了坡缕石季磷盐(DTP-PGS)抗菌纳米材料。研究了DTP-PGS有机-无机复合抗菌材料对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抑菌性能。结果表明,DTP-PGS复合材料结合了PGS和DTP的优点,具有特异性靶向能力、长效抗菌活性和较低的细胞毒性。

2 抗菌型纳米材料的制备方法

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备抗菌型纳米材料最常用的方法之一,具有产品纯度高、尺寸分布窄、纳米结构均匀等优点。将酯类化合物或金属盐溶解在有机溶剂中形成均匀的溶胶,然后使溶胶聚合凝胶化,再将凝胶干燥、焙烧去除有机成分,得到抗菌型纳米材料^[21-22]。WANG等^[23]报道了以丁醇钛、无水乙醇和硝酸银等为原料,利用溶胶-凝胶旋涂技术在载玻片上沉积 Ag-TiO_2 复合薄膜,并研究在可见光下该纳米薄膜对*E. coli*的抗菌性能。结果表明,Ag含量的增加可显著提高薄膜的抗菌能力,与纯 TiO_2 薄膜相比,当Ag掺杂量为 TiO_2 质量的5%时,在紫外光照射80 s后,可杀灭94%的*E. coli*细胞。AGA等^[24]利用溶胶-凝胶法制备了 ZnO 纳米材料(ZnO NPs),合成过程如图1所示。其以二水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、 NaOH 等为原料,将 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 NaOH 水溶液混合搅拌1 h,得到溶液A;将滴定管中的乙醇(EtOH)滴入,溶液A中,使其剧烈反应后形成凝胶状产物,将所得混合物用滤纸进行过滤、干燥,最后获得 ZnO NPs 。随后将S掺杂到制备的 ZnO NPs 中,得到

ZnO-ZnS 纳米材料。研究不同温度和不同浓度的 ZnO-ZnS 纳米粒子对 *S. aureus* 的抑菌活性。结果表明, ZnO-ZnS 纳米粒子的抗菌活性随着温度的升高和掺杂 S 物质的量的增加而增加, 其抑菌圈直径达到 2.4 cm, 而未掺杂 ZnS 的 ZnO 纳米粒子的抑菌圈直径为 1.6 cm, 表明掺杂 ZnS 纳米粒子有利于提高 ZnO 的抗菌活性。

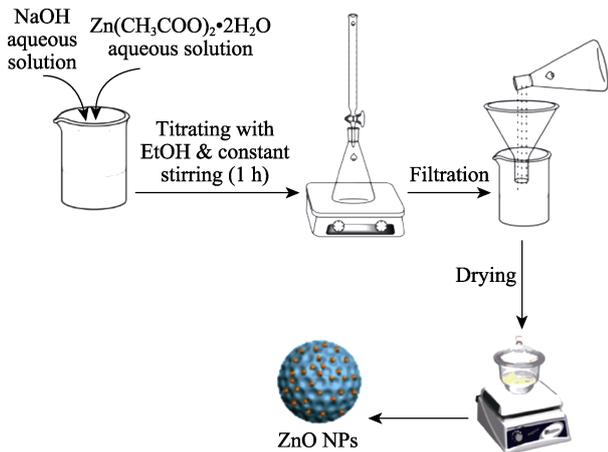


图 1 溶胶-凝胶法制备 ZnO 纳米粒子的过程示意图^[24]
Fig. 1 Preparation of ZnO nanoparticles by sol-gel method^[24]

2.2 水热法

水热法是指在高压釜中, 以水为载体, 通过对反应体系进行加热加压处理, 将难溶解的物质溶解并进行结晶^[25]。采用该法制备的抗菌型纳米材料粒径分布更均一, 因此该法已被广泛应用于抗菌型纳米材料的制备^[26]。YE 等^[17]以对苯二胺为碳源, 利用水热法将对苯二胺溶于乙醇中, 然后将混合物超声处理 30 min。将得到的溶液转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 180 °C 下加热 12 h, 自然冷却至室温后, 得到暗红色悬浮液, 离心干燥后得到具有良好抗菌活性的碳点 (C-dots), 其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抗菌质量浓度分别为 30 和 2 mg/L。其制备示意图如图 2 所示。

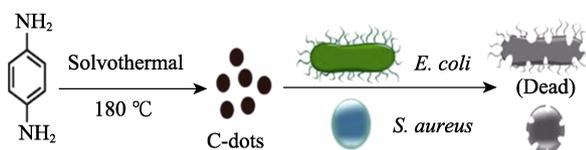


图 2 水热法制备 C-dots 的示意图^[17]
Fig. 2 Schematic diagram of hydrothermal synthesis of C-dots^[17]

SUN 等^[27]利用水热法制备了以核-壳结构 Cu@Cu₂O 为表面的二维碳纳米片 (Cu@Cu₂O/C), 制备过程是将核-壳结构的 Cu@Cu₂O 纳米粒子和葡萄糖酸铜水溶液转移到高压釜中, 在 170 °C 的烘箱中进行反应, 反应结束后, 将棕色沉淀离心、洗涤

和干燥, 最终得到具有抗菌性能的 Cu@Cu₂O/C。研究表明, 在黑暗条件下, Cu@Cu₂O/C 与革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌接触 12 min, 其抗菌效率分别达到 100.0% 和 96.0%, 表明水热法制备的 Cu@Cu₂O/C 纳米片具有良好的抗菌活性。

2.3 化学气相沉积法 (CVD)

CVD 是利用气态或蒸气态的物质在气相或气固界面上发生反应生成固态沉积物的过程^[28-29]。利用 CVD 制备纳米抗菌材料具有 2 种途径, 如图 3 所示。一种是在 CVD 涂层中嵌入抗菌材料; 第二种方法是将材料直接沉积在基底上^[30]。LIN 等^[29]将 MoO₃ 粉末装入石英舟中, 然后将石英舟放入石英管的中心, 并将石英管插入水平管式炉中, 将熔炉以 15 °C/min 的速率升至 785 °C, 反应 5 min, 最终获得具有抗菌性能的 MoO_x/MoS₂ 纳米复合材料, 并探索其对 *S. aureus* 的抑菌性能。结果表明, 在可见光下, *S. aureus* 在 MoO_x/MoS₂ 纳米复合材料上的存活率仅为 0.1%, 说明 MoO_x/MoS₂ 纳米复合材料具有最佳的光催化抗菌活性。ZHAO 等^[31]采用 CVD 在铜箔上生长石墨烯薄膜。将银纳米线 (AgNW) 悬浮液旋涂在乙酸乙烯酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯 (EVA/PET) 塑料基板上, 再将涂有 AgNW 的 EVA/PET 薄膜与石墨烯/铜薄膜热压叠合, 最后采用电化学气泡分层法去除铜箔, 得到石墨烯/AgNW 涂层, 分别测定其对白色念珠菌 (*C. albicans*)、*E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌活性。结果表明, 石墨烯/AgNW 对 *C. albicans*、*E. coli* 和 *S. aureus* 都具有高效的抗菌活性。

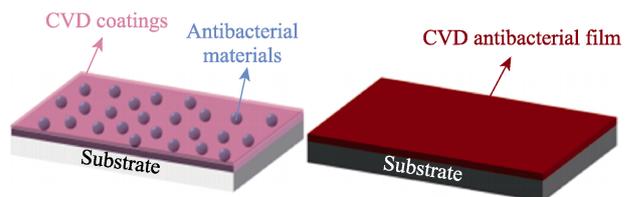
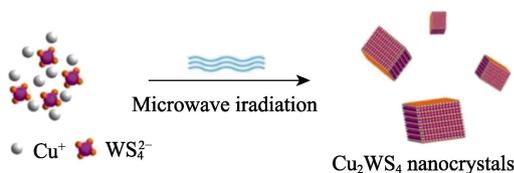


图 3 化学气相沉积法制备抗菌型纳米材料的过程示意图^[30]
Fig. 3 Schematic diagram of preparation of antibacterial nanomaterials by chemical vapor deposition^[30]

2.4 其他方法

除溶胶-凝胶法和水热法外, 原位生长法、微波法等也逐渐被用于制备抗菌型纳米材料。微波法具有加热均匀、反应速度快、选择性高、可控性好等优点, SHAN 等^[32]利用 (NH₄)₂WS₄、CuBr、3-巯基丙酸和氨为前驱体, 通过微波法成功制备了具有抗菌性能的 Cu₂WS₄ 纳米晶, 其对革兰氏阴性 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌效率都达到了 99.999%, 制备过程如图 4 所示。

图 4 微波法制备 Cu_2WS_4 纳米晶的示意图^[32]Fig. 4 Schematic diagram of preparation of Cu_2WS_4 nanocrystals^[32]

ZHU 等^[33]利用原位生长法成功制备了还原氧化石墨烯 (rGO) 纳米复合材料, 即将 CuSO_4 和乙

二胺四乙酸二钠二水合物 ($\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 加入到 rGO 悬浮液中, 混合超声 40 min, 缓慢加入 NaOH 和 NaBH_4 溶液, 室温搅拌 25 min, 得到 rGO 纳米复合材料。此外, 在与 *E. coli* 接触 3 h 后, rGOC 纳米复合材料表出了较强的抗菌性能。

综上所述, 通过溶胶-凝胶法、水热法、化学气相沉积法、微波法及原位生长法 etc 均可成功制备抗菌型纳米材料, 但这些方法各有优缺点, 具体如表 1 所示。

表 1 抗菌纳米材料制备方法的比较

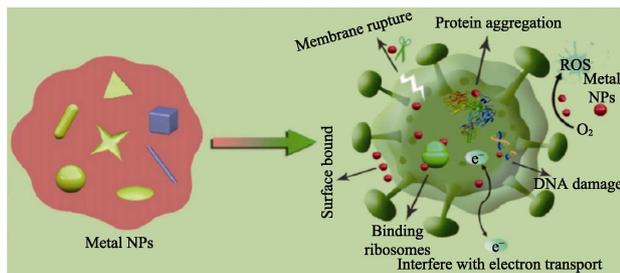
Table 1 Comparison of preparation methods of antimicrobial nanomaterials

制备方法	优点	缺点	参考文献
溶胶-凝胶法	产物纯度高、尺寸分布窄、结构规整	凝胶干燥过程中, 溶剂、小分子、水的挥发可能导致材料收缩脆裂	[21-22]
水热法	工艺成熟、粒径均一、形貌可控	反应需要高温条件、消耗大量溶剂	[25]
化学气相沉积法	产物纯度高、粒度可控、粒径分布均匀、无团聚	设备投资大、能耗高、成本高	[28-29]
微波法	加热均匀、反应速度快、选择性高、可控性好	反应能量释放快、有操作风险、需要专门的仪器	[32]
原位生长法	工艺简单、晶体质量高、材料稳定性好	生长速度慢、反应时间长	[33]

3 抗菌型纳米材料的抗菌机制

3.1 金属纳米材料的抗菌机制

自 PORTER^[34]首次观察到金属的抗菌性质以来, 许多金属, 包括其氧化物和硫化物, 已被用作抗菌材料^[35-37]。由于金属纳米材料具有比表面积大、抗菌活性高等特点, 其抗菌机制得到了深入的研究, 主要包括以下 2 种类型 (图 5)^[38]: (1) 金属纳米材料能够通过静电作用吸附在细菌膜上, 破坏细菌膜结构的完整性和黏附性, 以此影响了细菌的生长繁殖^[39]; (2) 金属纳米材料进入细菌内部后, 结合细菌的蛋白质、DNA 和核糖体等, 通过破坏细菌的内部结构来产生抗菌效果^[40]。RAO 等^[41]利用共混法合成硝普银复合纳米粒子, 其具有良好的生物相容性, 且对 *S. aureus* 和 *E. coli* 均表现出良好的抗菌活性, 主要抗菌原因是合成的纳米粒子进入细菌内部, 对细胞膜和 DNA 进行损伤, 使细胞终止代谢, 最终导致死亡。

图 5 金属纳米材料的抗菌机制示意图^[38]Fig. 5 Schematic diagram of antibacterial mechanism of metal nanomaterials^[38]

3.2 光催化型抗菌材料的抗菌机制

光催化型抗菌材料的抗菌原理是当光能大于抗菌材料的禁带宽度时, 纳米材料的电子 (e^-) 从价带跃迁到导带, 并在价带和导带上生成带正电荷的空穴 (h^+) 和负电的 e^- , 导带中的 e^- 和价带中的 h^+ 分别表现出较高的还原能力和氧化能力, e^- 和 h^+ 能够与空气中的 O_2 发生反应生成含有超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[42] 的 ROS。如图 6 所示, 这些 ROS 能够与细胞膜发生反应或进入细菌内部, 破坏细胞膜的结构, 致使细胞内部物质渗出, 使细菌内的 DNA 和核糖体失去活性, 达到杀灭细菌的目的, 使其产生抗菌活性^[43]。ROS 可引起细菌内氧化应激, 胞外 ROS 可进入细菌内, 引起细胞内 ROS 水平急剧升高, 与抗氧化酶发生反应, 破坏细菌细胞内氧化与抗氧化的平衡^[44-45]。CHEN 等^[46]利用水热法合成了介孔生物活性玻璃 ($\text{Ag}/\text{AgBr}\text{-MBG}$), 在模拟日光的照射下, $\text{Ag}/\text{AgBr}\text{-MBG}$ 表现出良好的光催化性能, 且其能够产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 可在 15 min 内快速抗菌, 对 *S. aureus* 的杀灭率为 99.19%, 进一步减少了耐药菌的产生。SUN 等^[47]合成了 Bi_2S_3 纳米棒, 研究发现, Bi 空位能有效抑制 e^- 和 h^+ 的复合, 而 S 空位对 e^- 和 h^+ 的复合没有影响。

由于 Bi_2S_3 具有明显的光吸收能力, 当它受到近红外辐射时, 可以有效地利用入射光, 从价带到导带激发 e^- , Bi 空位上捕获的 e^- 可以将吸附的 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, 生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 进一步转化为 H_2O_2 或 $\cdot\text{OH}$, 这些 ROS 共同持续损害细菌的细胞膜, 最终使细菌死亡。

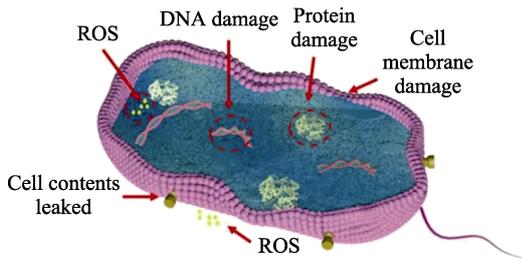


图 6 光催化抗菌机制示意图^[43]

Fig. 6 Schematic diagram of photocatalytic antibacterial mechanism^[43]

3.3 稀土复合无机抗菌材料的杀菌机制

稀土复合无机抗菌材料是把一定比例的稀土和无机材料混合起来,使其产生协同抗菌效果。稀土无机复合抗菌材料可分为稀土金属离子型抗菌材料和稀土金属氧化物型抗菌材料^[48]。NADEEM 等^[48]提出利用植物提取物、微生物和其他衍生物,绿色合成 CeO₂ 纳米材料,其抗菌潜力归因于强的静电性质、独特的形态、小尺寸和低能带能^[49-50]。如图 7

所示,①CeO₂ 纳米粒子 (CeO₂ NPs) 具有很强的静电势,其与膜蛋白巯基相互作用,使其破坏了细菌的细胞壁;②解体了细胞膜;③产生了大量的 ROS;④使蛋白肽丢失;⑤DNA 片段化;⑥抑制了酶的活性;⑦细胞液体流失;⑧电子传递中断,从而导致了蛋白质变性,膜不透性最终导致微生物死亡^[51-52]。而暴露在 CeO₂ NPs 的微生物会因附着在介体上而导致细胞膜解体、细胞分区功能失调,最终导致微生物新陈代谢和生理机能异常,从而起到抗菌作用^[49,52]。ZHANG 等^[53]通过分析体外细菌在培养基和 *S. aureus* 培养基中的生长情况,验证了 CeO_{2-x} 纳米粒子的高三磷酸腺苷 (ATP) 剥夺能力 (97%)。ATP 分子随后被水解导致细胞内处于饥饿状态,最终使细胞凋亡和自噬死亡,因此, *S. aureus* 与 CeO_{2-x} 纳米粒子接触后,ATP 切断了细菌的能量供应,导致 *S. aureus* 的死亡。由此可以看出,稀土复合无机抗菌材料表现出较高的 ROS 水平和 ATP 剥夺能力,具有较好的抗菌效果。

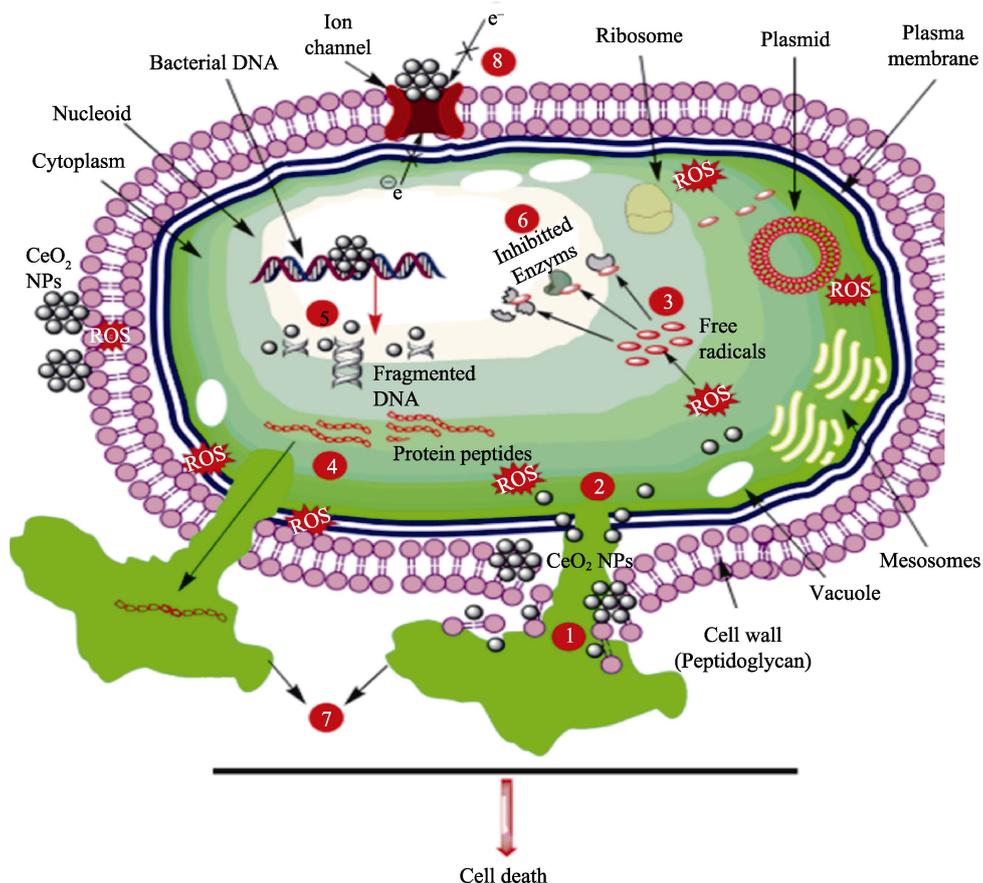


图 7 CeO₂ 的抗菌机制示意图^[48]

Fig. 7 Schematic diagram of antibacterial mechanism of CeO₂^[48]

4 抗菌型纳米材料在制革加工过程中的应用

鞣制、加脂和涂饰是制革过程中的重要环节,

在这些环节中引入抗菌型纳米材料,作为鞣剂及其助剂、加脂剂、涂饰材料,有效抑制了微生物的生长,赋予了皮革制品一定的抗菌性。下面详细介绍其应用。

4.1 鞣剂及其助剂

制革加工过程中最核心的工序是鞣制, 鞣制是生皮转变为革的质变过程^[54]。鞣剂是鞣制工序中使用的核心材料。在鞣革过程中, 鞣剂渗透到生皮的三维网络结构中, 与胶原纤维活性位点形成稳定的多点交联, 使皮革具有优良的收缩温度和良好的机械性能^[54]。SU 等^[55]采用原位法制备了聚二甲基二烯丙基氯化铵-甲基丙烯酸/镀银氧化锌复合材料 [(DMDAAC-MAA)/Ag/ZnO], 并将其应用于皮革复鞣过程中, 复鞣后, 复合材料中的 Ag/ZnO 和 N⁺ 为皮革提供了有效的抗菌、防霉和物理性能。INBASEKAR 等^[56]考察了 CeO₂ 纳米粒子复鞣皮在革兰氏阳性菌培养中的抗菌性能。结果表明, 其对革兰氏阳/阴性菌的抑菌圈直径分别为 25 和 23 mm, 如图 8 所示。主要是因为 CeO₂ 纳米粒子的抗氧化性可诱导氧化应激, 在微生物细胞膜上形成 ROS, 从而使细胞膜破裂, 抑制微生物的生长^[57]。

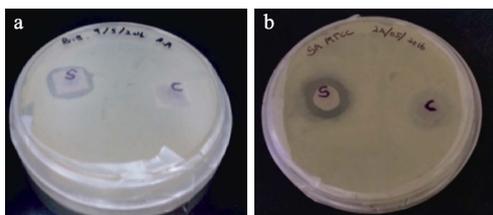
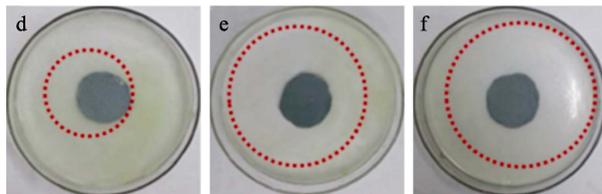
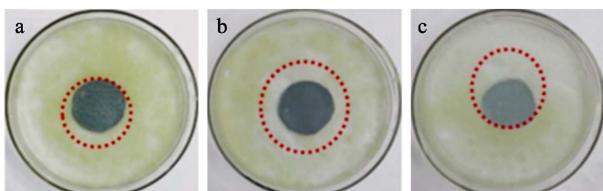


图 8 鞣后革样的抗金黄色葡萄球菌 (a) 和枯草芽孢杆菌 (b) 性能^[56]

Fig. 8 Antibacterial properties of tanned leather against *Staphylococcus aureus* (a) and *Bacillus subtilis* (b)^[56]

4.2 加脂剂

通常, 加脂剂是由天然油脂和乳化成分组成^[58-59], 可以渗透到胶原纤维的交织结构中, 防止皮革纤维黏连, 润滑纤维, 提高皮革的柔软性能^[60-62]。ALI 等^[63]以石蜡和 Span 60 为分散质, 制备了含 ZnO 的加脂乳液, 并将乳化后的加脂乳液应用于铬鞣牛皮中。结果表明, 含 ZnO 的加脂乳液加脂后皮革对 *E. coli* 的抑菌率为 99%, 且对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均有良好的抗菌效果。高建静^[64]制备了烷基糖苷衍生物 (APGD) /Ag-TiO₂/大豆磷脂纳米复合加脂剂 (x Ag-TiO₂, 其中, x 为 Ag 含量, 以 TiO₂ 的质量计, 下同), 考察了加脂革样对黄曲霉菌的抑菌作用。如图 9 所示, Ag 含量由 0 增至 2.5% 时, 其对黄曲霉菌的抑菌圈直径均为 6.8、4.9、7.7、18.5、21.4 mm。结果表明, 随着 Ag 含量的增加, 加脂革样的抗菌性能越强。



a—TiO₂; b—0.5% Ag-TiO₂; c—1.0% Ag-TiO₂; d—1.5% Ag-TiO₂; e—2.0% Ag-TiO₂; f—2.5% Ag-TiO₂

图 9 APGD/Ag-TiO₂/大豆磷脂纳米复合加脂革样对黄曲霉菌的抑菌行为^[64]

Fig. 9 Antibacterial behavior of APGD/Ag-TiO₂/soybean phospholipid nanocomposite fatliquoring leather against *Aspergillus flavus*^[64]

4.3 涂饰材料

涂饰剂不仅可以美化皮革外观, 还能增加皮革的功能, 大大提高皮革制品的附加值^[65-69]。XIA 等^[70]制备了没食子酸稳定的纳米银 (GA@Ag NPs) 作为水性整理剂, 喷涂在皮革表面, 然后通过铬交联固定在皮革胶原蛋白上。这种化学锚定 Ag NPs 到微尺度的胶原纤维上, 不仅增强了皮革表面的疏水性, 还将其表面电位从正电荷转换为负电荷, 从而使 GA@Ag NPs 涂饰的皮革具有优良的微生物抗黏能力。结果表明, GA@Ag NPs 涂层对 *E. coli*、*S. aureus*、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (*MRSA*) 和 *C. albicans* 具有广谱抗菌活性, 抗菌率均 >99%, 如图 10 所示。

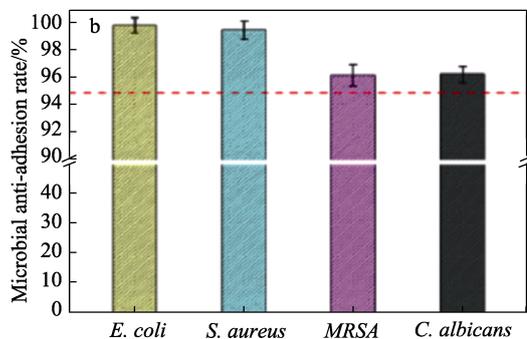
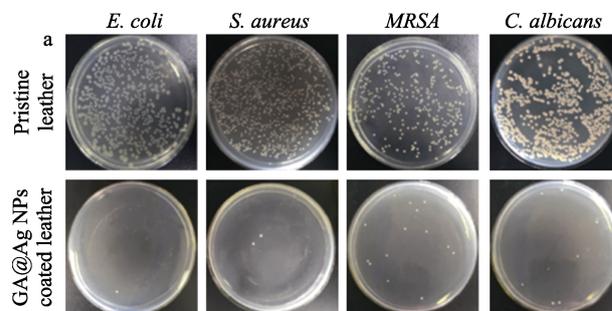


图 10 GA@Ag NPs 涂层的抑菌行为 (a) 及其对皮革的抑菌率 (b)^[70]

Fig. 10 Antibacterial behavior (a) and antibacterial rate of GA@Ag NPs coating against pristine leather (b)^[70]

WANG 等^[71]采用原位聚合法制备了己内酰胺-

酪蛋白/ZnO 纳米复合涂饰剂,发现其涂饰后皮革具有良好的力学性能和对 *E. coli* 具有良好的抑菌性。同时, FAN 等^[72]利用配体辅助重结晶法制备了 Cs₂AgBiBr₆ 纳米晶,并采用层层喷涂技术构筑了 PU/SiO₂/(Cs₂AgBiBr₆/TiO₂)₅ 纳米复合涂层。结果表明, PU/SiO₂/(Cs₂AgBiBr₆/TiO₂)₅ 涂饰后的皮革对 *S. aureus* 具有明显的抗菌作用,这主要与 Cs₂AgBiBr₆ 中 Ag⁺和 Cs₂AgBiBr₆光催化过程中产生 ROS 的协同抗菌作用有关^[73]。LIU 等^[74]制备了聚乙二醇化壳聚糖修饰银纳米粒子(PEG-g-CS@Ag NPs),通过壳聚糖的氨基和胶原蛋白的羧基之间的静电相互作用,将 PEG-g-CS@Ag NPs 固定在皮革表面,形成水性涂层,涂饰后的革样只需水洗即可去除被杀死的细菌。涂层具有较高的抗菌效率。这主要归因于聚乙二醇对细菌的耐药性、壳聚糖对细菌的接触杀灭作用和 Ag⁺对细菌释放的协同作用。

5 结束语与展望

纳米抗菌材料是一类具备抑菌性能的新型材料,由于其比表面积大、反应活性高、广谱性等特点,可使其细菌类微生物的生长和繁殖保持较低的水平,已引起了广泛关注。但这类材料在制革工业中的应用研究报道较少,主要停留在实验室阶段。因此,该文综述了抗菌型纳米材料在制革工业中的应用前景,推动抗菌型纳米材料在制革工业中的研究,以促进一系列抗菌型皮革制品的开发。目前,制革应用中存在的问题及今后的发展方向分析如下:

(1) 丰富抗菌型纳米材料的结构,获得更加系统的构效关系。改进抗菌型纳米材料的制备方法,实现其结构的可控调节,以提高抗菌效率为主要指标,优化纳米材料结构,获得最佳的抗菌性能,在此过程中,探究纳米材料结构调控与其抗菌性能的相关性将是今后主要研究方向;

(2) 优化抗菌型纳米材料的应用方法,使其在制革工序中具有普适性。在基础研究中,除了关注纳米材料的结构及性能,其应用方法及普适性仍需进行更加系统的研究。寻求最佳的应用方案,将可以最大程度发挥其抗菌性,有利于推动抗菌型纳米材料在制革领域更广阔的应用;

(3) 探究纳米材料在皮革基材中的抗菌机制。目前,纳米材料的抗菌机制主要还是围绕纳米材料自身对细菌或霉菌的抗菌作用展开。然而,皮革本身是一种天然材料,结构相对复杂,纳米材料在其中的分布、其与皮胶原纤维的相互作用是否对最终皮革的抗菌性有影响尚缺乏系统研究,今后仍需加强这方面的工作。

参考文献:

- [1] VAJPAYEE M, SINGH M, DAVE H, *et al.* Antimicrobial finishing of hide/leather by atmospheric pressure plasma and extracts of *Cassia renigera* and *Cassia fistula* bark[J]. Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, 2020, 31(4): 1105-1116.
- [2] FERNANDES I P, AMARAL J S, PINTO V, *et al.* Development of chitosan-based antimicrobial leather coatings[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 1229-1235.
- [3] DIEZ-PASCUAL A M. Recent progress in antimicrobial nanomaterials[J]. Nanomaterials, 2020, 10(11): 2315.
- [4] FAN Q Q, WEI S Y, MA J Z, *et al.* Water-driven boost in the visible light photocatalytic performance of Cs₂AgBiBr₆ double perovskite nanocrystals[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 14923.
- [5] SPORTELLI M C, PICCA R A, PALADINI F, *et al.* Spectroscopic characterization and nanosafety of Ag-modified antibacterial leather and leatherette[J]. Nanomaterials, 2017, 7(8): 203.
- [6] UDDIN F. Environmental concerns in antimicrobial finishing of textiles[J]. International Journal of Textile Science, 2014, 3(1A): 15-20.
- [7] ZENG X K, WANG G, LIU Y, *et al.* Graphene-based antimicrobial nanomaterials: Rational design and applications for water disinfection and microbial control[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(12): 2248-2266.
- [8] DEY A, PANDEY G, RAWTANI D. Functionalized nanomaterials driven antimicrobial food packaging: A technological advancement in food science[J]. Food Control, 2022, 131: 108469.
- [9] FRANCO-CASTILLO I, HIERRO L, DE LA FUENTE J M, *et al.* Perspectives for antimicrobial nanomaterials in cultural heritage conservation[J]. Chem, 2021, 7(3): 629-669.
- [10] KAYGUSUZ M, LKHAGVAJAV N, YA S I, *et al.* Antimicrobial nano-Ag-TiO₂ coating for lining leather[J]. Romanian Biotechnological Letters, 2016, 21(5): 11866.
- [11] ZHANG Z J (张志杰), MA J Z (马建中), HU J (胡静), *et al.* Study of the *in-situ* preparation of nano-SiO₂/acrylic resin leather coating agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2006, 23(11): 1113-1117.
- [12] FAN Q Q, BIESOLD-MCGEE G V, XU Q N, *et al.* Lead-free halide perovskite nanocrystals: Crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(3): 28.
- [13] YAN K, LIU C Y, MA J Z. Dendritic fibrous nanosilica loaded chitosan for improving water vapor permeability and antibacterial properties of waterborne polyurethane acrylate membranes[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125922.
- [14] DAI X Y (代小英), XU X (许欣), CHEN Z W (陈昭武), *et al.* The profile of the nanosized antibacterial agents[J]. Modern Preventive Medicine (现代预防医学), 2008, 35(13): 2513-2515.
- [15] SU J (孙剑). Preparation and properties of silver molybdate and zinc molybdate[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 2007.
- [16] MARAMBIO-JONES C, HOEK E M V. Review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12: 1531-1551.
- [17] YE Z G, LI G X, LEI J, *et al.* One-step and one-precursor hydrothermal synthesis of carbon dots with superior antibacterial activity[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(10): 7095-7102.
- [18] NAKAMURA S, SATO M, SATO Y, *et al.* Synthesis and application of silver nanoparticles (Ag NPs) for the prevention of infection in healthcare workers[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(15): 3620.
- [19] TOBALDI D M, PICCIRILLO C, PULLAR R C, *et al.* Silver-modified nano-titania as an antibacterial agent and photocatalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(9): 4751-4766.
- [20] CAI X, ZHANG J, YU O Y, *et al.* Bacteria-adsorbed palygorskite stabilizes the quaternary phosphonium salt with specific-targeting

- capability, long-term antibacterial activity, and lower cytotoxicity[J]. *Langmuir*, 2013, 29(17): 5279-5285.
- [21] TSOTETSI D, DHLAMINI M, MBULE P. Sol-gel synthesis and characterization of Ho^{3+} doped TiO_2 nanoparticles: Evaluation of absorption efficiency and electrical conductivity for possible application in perovskite solar cells[J]. *Optical Materials*, 2022, 13: 112569.
- [22] MENG F L, LIAO Z J, XING C Y, *et al.* Preparation of $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposites by sol-gel method for enhancing the gas sensing performance to triethylamine[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162189.
- [23] WANG X M, HOU X G, LUAN W J, *et al.* The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO_2 thin films using sol-gel method[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 8241-8246.
- [24] AGA K W, EFA M T, BEYENE T T. Effects of sulfur doping and temperature on the energy bandgap of ZnO nanoparticles and their antibacterial activities[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(12): 10796-10803.
- [25] SHI E W (施尔畏), XIA C T (夏长泰), WANG B G (王步国), *et al.* Application and development of hydrothermal method[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 1996(2): 193-206.
- [26] KIEN P T, PHU H D, LINH N V V, *et al.* Recent trends in hydroxyapatite (HA) synthesis and the synthesis report of nanostructure HA by hydrothermal reaction[J]. *Novel Biomaterials for Regenerative Medicine*, 2018, 1077: 343-354.
- [27] SUN G H, JIA S S, ZHANG X Y, *et al.* Anchoring core-shell $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$ nanoparticles to two-dimensional carbon nanosheets for bacterial disinfection[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 9831-9841.
- [28] LIAN Z, LI H L, WU T, *et al.* Vapor deposition of $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ films on silicon wafer with visible-light responsive photocatalytic antibacterial properties[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154874.
- [29] LIN L I, DENG B, SUN J, *et al.* Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 9281-9343.
- [30] HASANZADEH I, ESKANDARI M J. Direct growth of multiwall carbon nanotube on metal catalyst by chemical vapor deposition: *In situ* nucleation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 381: 125109.
- [31] ZHAO C, DENG B, CHEN G C, *et al.* Large-area chemical vapor deposition-grown monolayer graphene-wrapped silver nanowires for broad-spectrum and robust antimicrobial coating[J]. *Nano Research*, 2016, 9: 963-973.
- [32] SHAN J Y, LI X, YANG K L, *et al.* Efficient bacteria killing by Cu_2WS_4 nanocrystals with enzyme-like properties and bacteria-binding ability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 13797-13808.
- [33] ZHU J Y, WANG J, ULIANA A A, *et al.* Mussel-inspired architecture of high-flux loose nanofiltration membrane functionalized with antibacterial reduced graphene oxide-copper nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28990-29001.
- [34] PORTER J R. Antony van Leeuwenhoek: Tercentenary of his discovery of bacteria[J]. *Bacteriological Reviews*, 1976, 40(2): 260-269.
- [35] PENG B, ZHANG X, AARTS D G A L, *et al.* Superparamagnetic nickel colloidal nanocrystal clusters with antibacterial activity and bacteria binding ability[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(6): 478-482.
- [36] WANG X C, LV F, LI T, *et al.* Electrospun micropatterned nanocomposites incorporated with Cu_2S nanoflowers for skin tumor therapy and wound healing[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11337-11349.
- [37] XIE Y Z Y, LIU Y, YANG J C, *et al.* Gold nanoclusters for targeting methicillin-resistant staphylococcus aureus *in vivo*[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(15): 3958-3962.
- [38] JI H X (纪海训). Synthesis of coordination polymer-stabilized silver-based nanomaterials and their antibacterial properties and antimicrobial mechanisms[D]. Jilin: Jilin Agricultural University (吉林农业大学), 2020.
- [39] THILL A, ZEYONS O, SPALLA O, *et al.* Cytotoxicity of CeO_2 nanoparticles for *Escherichia coli*. Physico-chemical insight of the cytotoxicity mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 6151-6156.
- [40] SLAVIN Y, ASNIS J, HÄFELI U, *et al.* Metal nanoparticles: Understanding the mechanisms behind antibacterial activity[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2017, 15: 1-20.
- [41] RAO B R, KOTCHERLAKOTA R, NETHI S K, *et al.* $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ nanoparticles exhibit antibacterial activity and wound healing properties[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2018, 4(9): 3434-3449.
- [42] LIN H F, LIAO S C, HUNG S W. The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 174(1): 82-87.
- [43] KIM S, AHN S M, LEE J S, *et al.* Functional manganese dioxide nanosheet for targeted photodynamic therapy and bioimaging *in vitro* and *in vivo*[J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 025069.
- [44] SUN H W, LI G Y, NIE X, *et al.* Systematic approach to in-depth understanding of photoelectrocatalytic bacterial inactivation mechanisms by tracking the decomposed building blocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9412-9419.
- [45] ZHOU Z, LI B, LIU X M, *et al.* Recent progress in photocatalytic antibacterial[J]. *ACS Applied Biomaterials*, 2021, 4(5): 3909-3936.
- [46] CHEN W T, WU W D, BAI Q, *et al.* Photocatalytic $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{MBG}$ for rapid antibacterial and wound repair[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2023, 5(5): 2470-2482.
- [47] SUN H L, JIANG Z F, WU D, *et al.* Defect-type-dependent near-infrared-driven photoelectrocatalytic bacterial inactivation by defective Bi_2S_3 nanorods[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(4): 890-897.
- [48] NADEEM M, KHAN R, AFRIDI K, *et al.* Green synthesis of cerium oxide nanoparticles (CeO_2 NPs) and their antimicrobial applications: A review[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2020, 15: 5951-5961.
- [49] MAQBOOL Q, NAZAR M, NAZ S, *et al.* Antimicrobial potential of green synthesized CeO_2 nanoparticles from *Olea europaea* leaf extract[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2016, 11: 5015-5025.
- [50] ABBAS F, IQBAL J, JAN T, *et al.* Differential cytotoxicity of ferromagnetic Co doped CeO_2 nanoparticles against human neuroblastoma cancer cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 1060-1066.
- [51] VENKATESH K S, GOPINATH K, PALANI N S, *et al.* Plant pathogenic fungus *F. solani* mediated biosynthesis of nanoceria: Antibacterial and antibiofilm activity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(48): 42720-42729.
- [52] TONG G X, DU F F, LIANG Y, *et al.* Polymorphous ZnO complex architectures: Selective synthesis, mechanism, surface area and Zn-polar plane-codetermining antibacterial activity[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(4): 454-463.
- [53] ZHANG H, QIU J, YAN B, *et al.* Regulation of Ce (III)/Ce (IV) ratio of cerium oxide for antibacterial application[J]. *Iscience*, 2021, 24(3): 102226.
- [54] CHEN W Y (陈武勇), LI G Y (李国英). Tanning chemical[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2009.
- [55] SU Y, LI P Y, GAO D G, *et al.* High-efficiency antibacterial and anti-mildew properties under self-assembly: An environmentally friendly nanocomposite[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(7): 2433-2440.
- [56] INBASEKAR C, FATHIMA N N. Ionic liquid functionalized nanoparticles based tanning system as a less chrome tanning approach[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2021, 116(1): 11-16.