浙江理工大学学报,第 55 卷,第 6 期,2026 年 11 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2026.06.002

湿热耦合下植鞣皮革劣化机理研究

徐郑亿[a],思　惠[b],王　秉[b],周　旸[b]
(浙江理工大学,a.纺织科学与工程学院;b.材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘　要: 为探究湿热环境下植鞣皮革的劣化机理,在 20～80 ℃、20%～80%相对湿度范围内展开耦合老化实验,观察劣化模拟样历时 16 d 的老化进程及其性能与微观结构变化;采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱以及色差测试、失重率分析、柔软度测试、机械性能测试、羟脯氨酸含量检测等手段,对劣化皮革样品进行表征。结果表明:温度与湿度在加速皮革劣化过程中呈现显著协同效应。高温高湿(80 ℃,相对湿度 80%)条件下皮革劣化最为剧烈;老化 16 d 后,纤维网络结构崩解、原纤维形貌基本消失;红外光谱中酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带特征峰强显著减弱,羟脯氨酸含量降至初始值的 45.0%;抗张强度与断裂伸长率分别降至初始值的 37.9%和 7.4%。在宽范围湿热耦合作用下,皮革劣化呈现从化学键断裂、微观结构损伤、组分流失到宏观性能下降的变化特征。上述结果明确了湿热耦合条件下植鞣皮革劣化进程的关键指标变化规律,可为皮革文物的保存环境控制、劣化状态评估及保护材料筛选提供参考依据。

关键词: 湿热耦合;植鞣皮革;劣化机理;多尺度分析
中图分类号: TQ311;K854.3　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1673-3851 (2026) 11-0749-12
引文格式: 徐郑亿,思惠,王秉,等. 湿热耦合下植鞣皮革劣化机理研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2026,55(6):749-760.
Reference Format: XU Zhengyi,SI Hui,WANG Bing,et al. A study on the deterioration mechanism of vegetable-tanned leather under coupled heat and moisture[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2026,55(6):749-760.

A study on the deterioration mechanism of vegetable-tanned leather under coupled heat and moisture

XU Zhengyi[a],*SI Hui*[b],*WANG Bing*[b],*ZHOU Yang*[b]
(a. College of Textile Science and Engineering; b. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To investigate the deterioration mechanism of vegetable-tanned leather under hygrothermal conditions, coupled aging experiments were conducted at temperatures ranging from 20 ℃ to 80 ℃ and relative humidity from 20% to 80%. The 16-day aging process of simulated deteriorated samples and the changes in their properties and microstructure were observed. A variety of characterization methods were employed, including scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), color difference measurement, weight loss analysis, softness testing, mechanical property evaluation, and hydroxyproline content determination, to assess the degraded leather samples. The results indicate that temperature and humidity exhibit a significant synergistic effect in accelerating leather deterioration, with the most severe degradation occurring under high temperature and high humidity conditions (80 ℃, 80% RH). After 16 days of aging, the fiber network structure disintegrated and the morphology of the original fibrils virtually disappeared; the characteristic peak intensities of the amide Ⅰ and amide Ⅱ bands in the FTIR spectra decreased markedly, and the hydroxyproline content dropped to

收稿日期:2026－01－06　　网络出版日期:2026－05－26
基金项目:国家重点研发计划 (2022YFF0904100)
作者简介:徐郑亿(2001—　),男,浙江湖州人,硕士研究生,主要从事纺织品文物考古方面的研究。
通信作者:王　秉,E-mail:wbing388@163.com

45.0% of its initial value. The tensile strength and elongation at break decreased to 37.9% and 7.4% of their initial values, respectively. Under a wide range of coupled hygrothermal conditions, the deterioration of the leather exhibited a progression from chemical bond cleavage and microstructural damage to component loss and subsequent macroscopic property degradation. These findings clarify the variation patterns of key indicators during the deterioration process of vegetable-tanned leather under coupled hygrothermal conditions, providing a reference basis for the preservation environment control, deterioration assessment, and selection of conservation materials for leather artifacts.

Key words: hygrothermal coupling; vegetable-tanned leather; deterioration mechanism; multi-scale analysis

0 引 言

植鞣皮革作为一类传统的天然高分子复合材料,具备丰富的历史、文化与艺术价值,其质感厚实饱满、可塑性佳且生物降解性良好,这些特性使植鞣皮革广泛应用于人们的日常生活,与人类社会发展紧密相连。在实际储存和使用过程中,皮革制品常处于温湿度不断变化的复杂环境中,致使其使用寿命缩减。研究表明,温度和湿度共同作用是致使皮革材料产生显著黄变、脆化加速与强度急剧衰退等不可逆衰变表征的主要环境因素[1]。

目前,国内外关于皮革老化的研究大多聚焦于光、热或湿热老化后的性能表征,且侧重于铬鞣皮革[2],对更具环境友好性的植鞣皮革的系统研究则较为缺乏,特别是有关宽范围温湿度耦合作用下的皮革劣化机理,以及关于分子化学结构到宏观物理性能的多尺度劣化路径也尚未被清晰揭示[3-4]。因此,明确湿热耦合的作用规律并系统剖析其劣化过程,对于预测皮革寿命、制定科学的保护策略至关重要。

本文选取仿古法制备的植鞣革样品,在宽幅温湿度耦合条件下,制备不同老化时序的模拟皮革劣化样品,探究皮革在老化进程中化学组成、微观形貌以及宏观物理性能的具体变化过程,旨在揭示皮革的多尺度链式劣化机理,为皮革制品的耐久性评估与保护策略制定提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验试剂

二水柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7\cdot 2H_2O$)和一水柠檬酸($C_6H_8O_7\cdot H_2O$)购自杭州高晶精细化工有限公司;三水醋酸钠($C_2H_3NaO_2\cdot 3H_2O$)、乙二醇甲醚($C_3H_8O_2$)、氯胺 T($C_7H_7ClNNaSO_2$)、对二甲氨基苯甲醛($C_9H_{11}NO$)和 L-羟基脯氨酸($C_5H_9NO_3$)购自上海麦克林生化科技有限公司;高氯酸($HClO_4$)和盐酸(HCl)分别购自成都市科隆化学品有限公司和湖州双林化学科技有限公司。以上药品均为分析纯。

1.1.2 实验溶液配制

a)柠檬酸缓冲溶液(pH 值 6.0)。称取 37.50 g 二水柠檬酸钠、5.50 g 一水柠檬酸和 57.00 g 三水醋酸钠,在温度为 40 ℃时将其溶解在适量蒸馏水中,随后加入 385 mL 乙二醇甲醚,最后将溶解后的溶液用蒸馏水定容至 1000 mL。

b)氯胺 T 溶液。称取 1.41 g 氯胺 T,常温下缓慢溶解在 20 mL 水中,使用前加入 50 mL 柠檬酸缓冲液,溶液混匀后用乙二醇甲醚定容至 100 mL。

c)高氯酸溶液。配制两种质量分数的高氯酸溶液,质量分数 19.6%的高氯酸溶液:量取 70 mL 质量分数 70%的高氯酸,用蒸馏水定容至 250 mL;质量分数 56%的高氯酸溶液:量取 200 mL 质量分数 70%的高氯酸,用蒸馏水定容至 250 mL。

d)艾氏试剂。称取 20 g 对二甲氨基苯甲醛,在常温下将其缓慢溶于 30 mL 质量分数 57%的高氯酸中,完全溶解后将溶液储存于棕色瓶中密封,使用前将 5 mL 溶液用乙二醇甲醚定容至 25 mL。

e)羟脯氨酸(Hyp)标准溶液。称取 100 mg Hyp,用 3 mL 0.01 mol/L 的 HCl 使之溶解,再加入蒸馏水定容至 100 mL,保存在 2~8 ℃的冰箱中;使用前先用蒸馏水将溶液稀释 50 倍(质量浓度 20 mg/L),然后分别取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0 mL 和 6.0 mL 的稀释溶液用蒸馏水定容至 10 mL,取 2 mL 溶液用于显色反应。

1.1.3 实验仪器

电子分析天平(FA2104,上海舜宇恒平科学仪器有限公司);紫外加速耐候试验机(浙江中采科技有限公司);恒温恒湿箱(HWS-P290Y,合肥达斯卡特生物科技有限公司);纯水仪(UPT-Ⅱ-20T,成都

优普电子产品有限公司);万能材料试验机(Instron-5944,美国英斯特朗公司);分光测色计(CM-700d1,日本柯尼卡美能达控股公司);场发射扫描电子显微镜(Apreo 2C,美国赛默飞科技公司);傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700,美国赛默飞科技公司);紫外分光光度计(Cary 500,日本日立公司)。

1.2　模拟老化样品制备

1.2.1　仿古法植鞣皮革制备

为尽量与古代皮革相似,本文使用的植鞣牛皮革采用古老的传统鞣制方法[5]制备而成。该鞣制方法仅使用植物单宁等天然材料,不添加现代合成鞣剂或染料,以模拟古代皮革的化学成分与结构。

1.2.2　湿热耦合老化下植鞣皮革制备

将样品切成哑铃形(长度 11 cm,宽度最大 2 cm,宽度最小 1 cm)和圆形(直径 5 cm),样品取自皮革背部以及背脊线两侧相似部位。将裁好的样品置于高精度恒温恒湿箱中进行湿热老化处理,经过 1、2、4、8、12 d 和 16 d 后依次取出,存放至对应密封袋中保存。通过高精度恒温恒湿箱实现对温度和相对湿度的定量调控,设定 20、50 ℃和 80 ℃三个水平,允许波动幅度为±0.5 ℃;湿度控制采用饱和盐溶液或蒸汽加湿法,设定 20%、50%、80%三个相对湿度水平,波动范围为±2%(见表 1)。所有参数均通过校准的温湿度传感器进行实时监测与自动反馈调节,确保整个老化周期内的湿热环境始终处于稳定且精确可控的状态。

表 1　湿热耦合老化实验因素水平设计

水平	温度/℃	相对湿度/%
−1	20	20
0	50	50
1	80	80

1.3　测试与表征方法

1.3.1　微观形貌观察

使用场发射扫描电子显微镜对人工老化前后的样品横截面进行形态学观察。由于皮革的导电性差,因此在测试之前,样品横截面需要溅射镀金,在 10 kV 的加速电压下以 500 倍、5000 倍和 50000 倍的放大倍数进行观察。

1.3.2　红外光谱测试

采用傅里叶红外光谱仪对热老化前后样品进行结构表征。在 4000～400 cm^{-1} 波数范围内扫描 32 次记录光谱,光谱分辨率为 4 cm^{-1},通过 OMNIC 软件采集光谱。

1.3.3　色差测试

以未老化的皮革样品为标准样品,使用分光光度计测量不同老化时间下所有哑铃形样品的 L^*、a^*、b^* 值。根据以下 CIE Lab 色差公式计算未老化样品和老化样品之间的色差(ΔE):

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

1.3.4　失重率测试

对老化前和老化后的所有样品分别称重,根据式(2)计算失重率:

$$W/\%=\frac{m_a-m_b}{m_a}\times 100 \quad (2)$$

其中:m_a 是样品的原始质量,m_b 是同一样品老化后的质量。

1.3.5　柔软度测试

使用皮革柔软度测试仪对老化前后的圆形样品进行柔软度测试,测试仪的圆形孔径直径为(20.0±0.1)mm。试样柔软度值为 3 次测定结果的算术平均值,精确至 0.1 mm,进一步计算柔软度的变化率。

1.3.6　机械性能测试

用千分尺测定哑铃型样品的厚度后,使用万能材料试验机对样品进行拉伸测试。试验机的钳口之间的自由长度为 50 mm,自由长度的宽度为 10 mm。测量时拉伸速度为 100 mm/min。不同老化时间的样品分为横向组和纵向组,横向组垂直于皮革背脊线切割,纵向样品平行于皮革背脊线切割;每组测 3～5 个,取平均值。

1.3.7　Hyp 含量检测

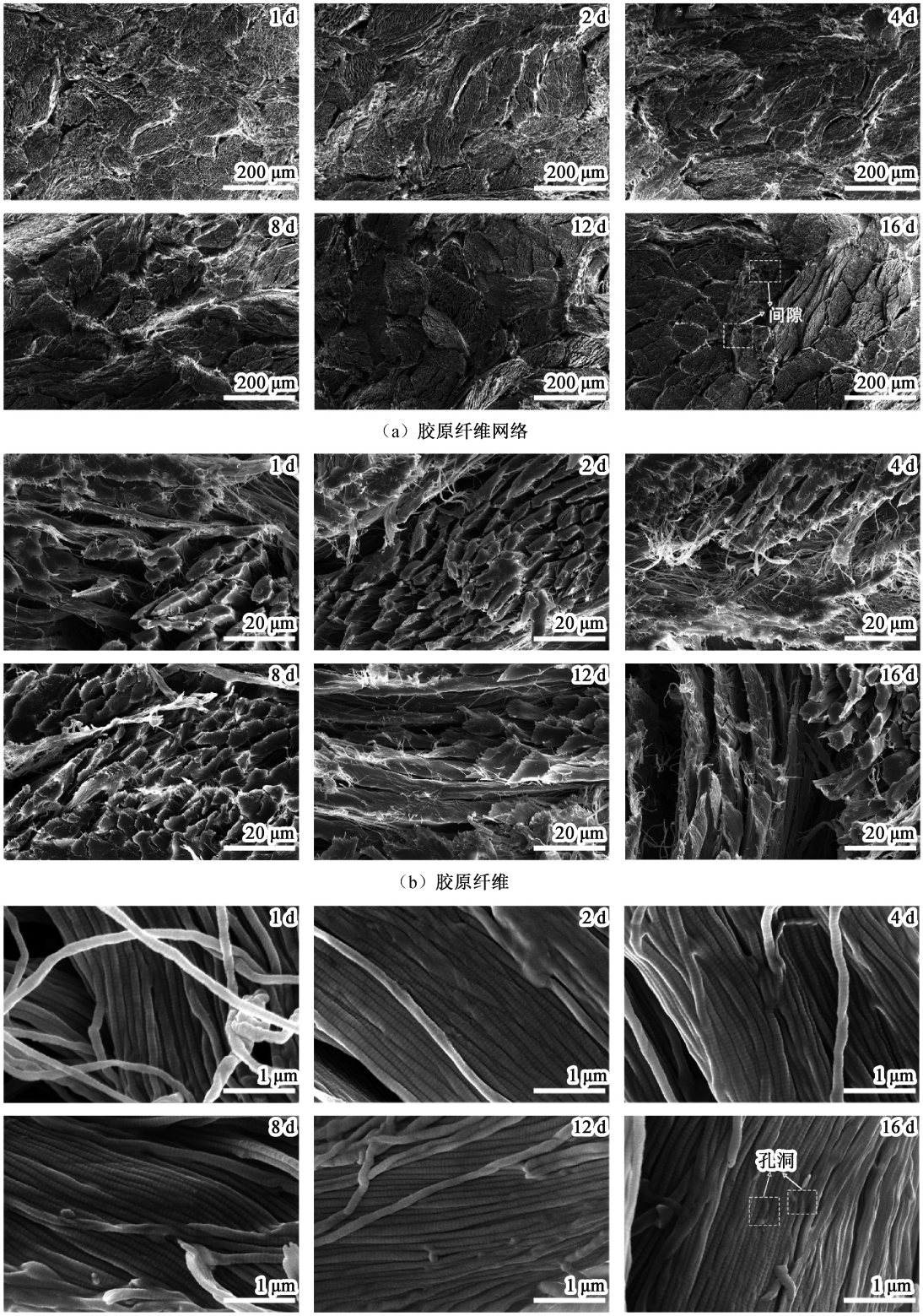
a)皮革的水解。将 10 mg 不同老化时间下的皮革样品和 5 mL 6 mol/L 的盐酸溶液放入具塞试管。将塞紧的试管置于 110 ℃油浴锅中水解 10 h。之后取下塞子,升高油浴锅温度,直至试管内的水解液被完全烘干。

b)显色反应。用柠檬酸缓冲液将水解物残渣定容至 50 mL。将 2 mL 待测样品和标准 Hyp 溶液分别移至不同的 15 mL 比色管中,随后加入 2 mL 柠檬酸缓冲液和 2 mL 氯胺 T。室温下将比色管内的液体摇晃均匀后,加入 2 mL 的 3.15 mol/L 的 $HClO_4$ 溶液和 2 mL 艾氏试剂。在 65 ℃下摇晃比色管 20 min,随后静置 30 min 冷却至室温。用紫外分光光度计在 561 nm 波长下测试溶液的吸光度值。根据测得的 Hyp 标准溶液的吸光度值绘制标准曲线,样品的 Hyp 浓度根据曲线拟合出的方程计算得出。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

植鞣皮革在极端湿热条件(80 ℃,相对湿度80%)下,经不同老化时间(1～16 d)后的微观形貌演变过程如图 1 所示。随着老化时间延长,胶原纤维结构呈现出逐级破坏的趋势:在 500 倍视野下(图 1(a)),老化 1 d 时纤维网络尚保持相对致密,至



(a) 胶原纤维网络

(b) 胶原纤维

(c) 原纤维

图 1 极端湿热老化条件下植鞣皮革在不同老化时间后的 SEM 图

8 d时网络开始松散、间隙增大,到 16 d时已明显塌陷、结构模糊;对应 5000 倍下的纤维束形貌(图 1(b)),老化初期表面较为光滑、排列紧密,中期出现明显断裂与碎片,后期则大量崩解、边界难以辨认;50000 倍下的原纤维结构(图 1(c))变化更为直观,老化 1 d时排列尚可分辨,之后逐渐扭曲、断裂,至 16 d时原纤维形貌几乎完全消失,呈现为定形残渣与孔洞。综上所述,在湿热协同作用下,植鞣皮革的胶原纤维经历了从宏观网络到微观原纤维的逐级破坏过程:初期以网络松散为主,中期出现纤维断裂与破碎,后期则发展为整体塌陷与结构崩解[6-7]。这种多层级物理破坏的形貌证据,为阐述材料宏观力学性能的衰减规律提供了可靠依据。

2.2　红外光谱分析

图 2 反映了植鞣皮革在极端湿热环境下,不同老化时序的红外光谱数据,从官能团角度揭示了劣化皮革具体的化学变化机制。图 2 结果显示:皮革老化初期的红外光谱清晰呈现了位于约 1630 cm^{-1} 的酰胺 I 带和 1550 cm^{-1} 的酰胺Ⅱ带,这两处吸收峰属于胶原蛋白肽键骨架的典型红外特征。随着老化时间的增加,对应劣化皮革的酰胺 I 带和酰胺Ⅱ带等特征峰的强度明显减弱,同时酰胺 I 带的峰位渐渐朝着较低波数方向偏移,胶原蛋白中的肽键发生了水解性断裂,支撑其高级结构的分子间氢键网络也受到了破坏[8];代表植鞣剂化学结构的特征吸收区域,位于 1200～1000 cm^{-1} 范围内的酚类 C—O 伸缩振动峰,其吸收强度随老化进程不断减小,表明植鞣剂分子与胶原纤维之间的结合作用有所减弱,部分鞣剂发生了流失[9];光谱中约 3300 cm^{-1} 附近的酰胺 A 区(N—H 伸缩振动)处,峰形同样出现了一定程度的展宽,进一步证实了水分子渗入之后引发氢键重组这一事实[10]。上述结果表明,湿热老化不仅导致了胶原蛋白主链的水解,也破坏了鞣剂与胶原原本稳定的结合状态,这从化学结构的角度,为皮革在微观形貌和宏观性能上表现出的不可逆衰退现象提供了机制阐释。

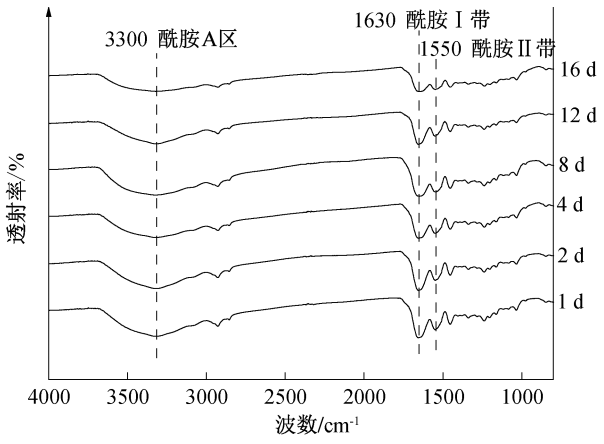
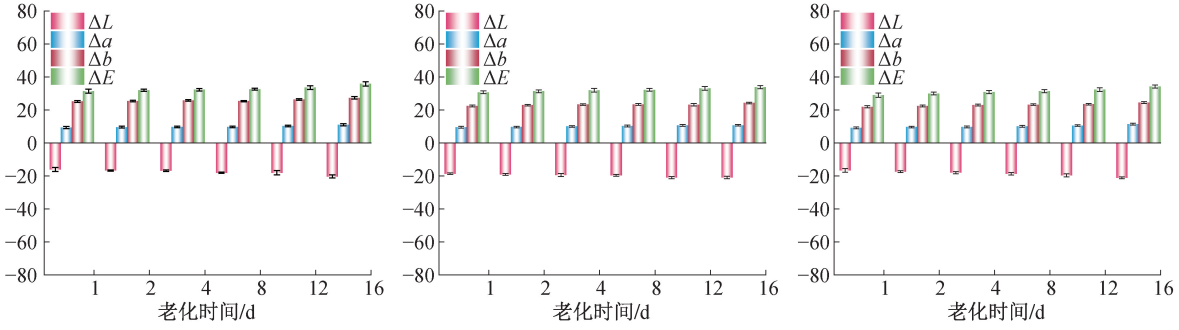


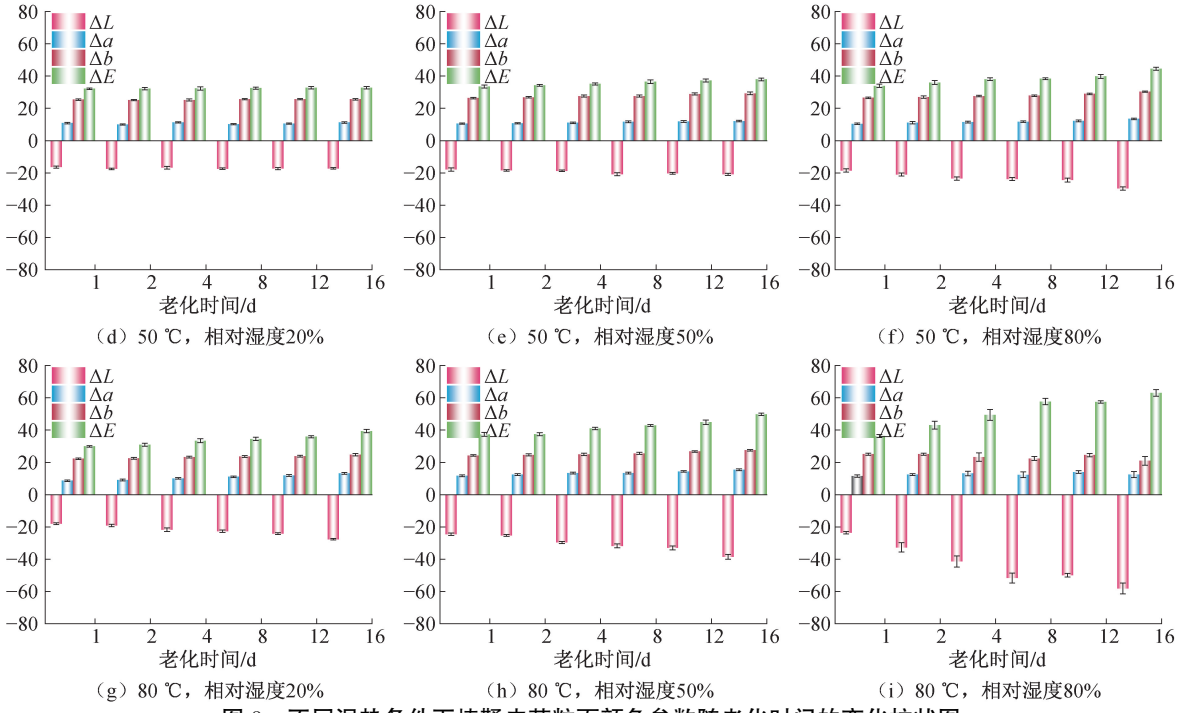
图 2　极端湿热老化条件(80 ℃,相对湿度 80%)下植鞣皮革在不同老化时间后的红外光谱图

2.3　色差分析

图 3 和图 4 分别显示了不同湿热条件下,植鞣皮革粒面与肉面颜色参数随老化时间变化的情况。从图 3 和图 4 可看出:在所有温湿度组合作用下,样品的色差值 ΔE 均随老化时间增长而增大,其中高温高湿(80 ℃,相对湿度 80%)环境下的变化最为快速且强烈;代表明暗程度的 ΔL 值逐渐下降,表明皮革样品在不断暗化;Δa 值缓慢上升,说明颜色在向红色调缓慢偏移;Δb 值持续稳定上升,这表明皮革样品发生了较为明显的黄变现象,这一现象可归因于植鞣剂中单宁等多酚类物质的氧化反应[11]。在氧化过程中,酚类结构中的酚羟基被逐步氧化生成醌类发色团,导致皮革基质发生黄变,表现为 Δb 值持续升高,这种黄变现象会和胶原蛋白水解产生的物质相互作用,引发皮革表面颜色向深暗方向转变。通过对比皮革的不同表面,皮革肉面在所有湿热老化条件下的 ΔE 值及其各分量变化幅度均大于皮革粒面,这与其结构更疏松、更易受到环境湿热因素影响有关。颜色参数的变化直观地体现了皮革内部发生的化学劣化过程,与红外光谱的官能团特征峰减弱情况、扫描电镜的微观物理结构破损状况相契合,共同形成完整的劣化证据体系。



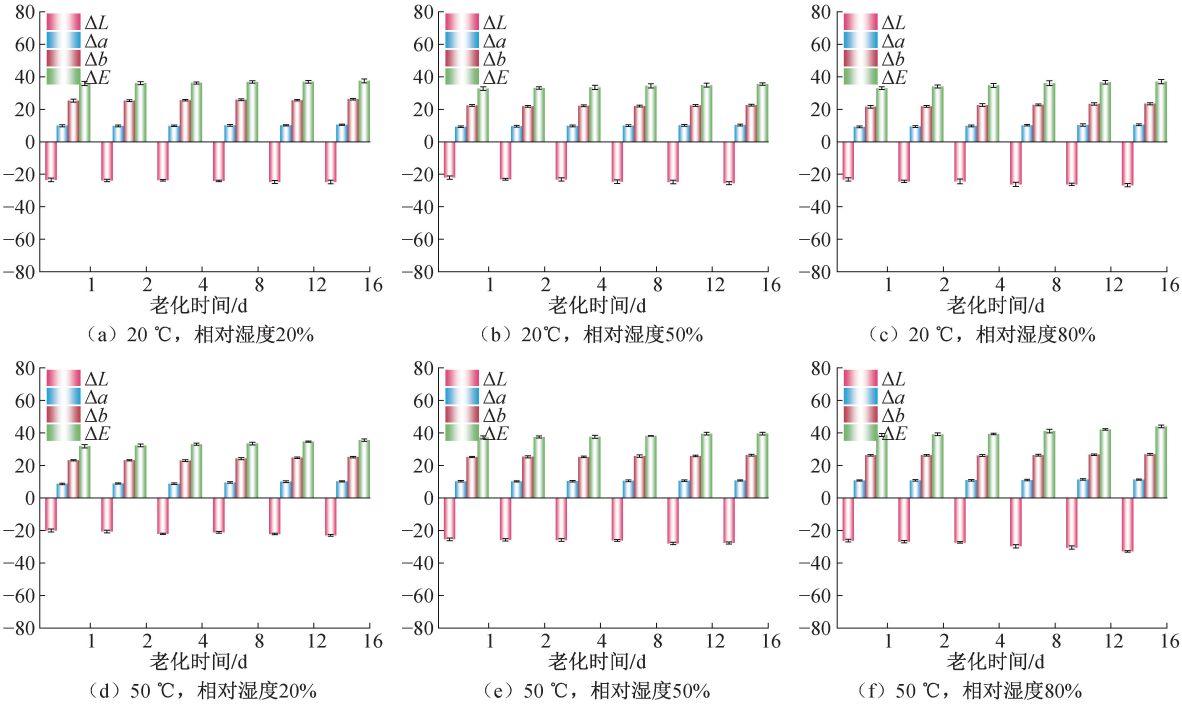
(a) 20 ℃,相对湿度20%　　(b) 20 ℃,相对湿度50%　　(c) 20 ℃,相对湿度80%



（d）50 ℃，相对湿度20%　（e）50 ℃，相对湿度50%　（f）50 ℃，相对湿度80%

（g）80 ℃，相对湿度20%　（h）80 ℃，相对湿度50%　（i）80 ℃，相对湿度80%

图 3　不同湿热条件下植鞣皮革粒面颜色参数随老化时间的变化柱状图



（a）20 ℃，相对湿度20%　（b）20℃，相对湿度50%　（c）20 ℃，相对湿度80%

（d）50 ℃，相对湿度20%　（e）50 ℃，相对湿度50%　（f）50 ℃，相对湿度80%

（g）80 ℃，相对湿度20%　（h）80 ℃，相对湿度50%　（i）80 ℃，相对湿度80%

图 4　不同湿热条件下植鞣皮革肉面颜色参数随老化时间的变化柱状图

2.4　失重率分析

图 5 的失重率数据反映了植鞣皮革在湿热老化过程中物质迁移与流失的情况。图 5 表明:在不同的湿度环境下,皮革样品质量变化规律存在较大差别,在低湿环境(相对湿度 20%)中,失重率会随老化时间增加而持续增大,其主要原因在于胶原蛋白的热分解以及皮革内部结合水的逐步散失;在中等湿度(相对湿度 50%)环境下,失重率的变化趋势较为平稳,该阶段水分吸附与可溶性降解产物流失达到动态平衡;在高湿环境(相对湿度 80%)下,质量变化表现出明显的温度依赖性,在低温环境(20 ℃)下,失重率持续缩减,吸湿增重效应起主要作用;在高温环境(80 ℃)下,失重率则是先减小后增大,这表明皮革样品老化初期以短暂吸湿为主,随后则被胶原降解和大量可溶性产物溶出过程所主导。以上结果表明,湿度是影响质量变化趋向的重要因素,而温度主要控制质量变化速率及其发展态势。劣化皮革质量变化的规律与红外光谱中酰胺键强度减弱和微观形貌中皮革样品结构崩塌存在密切联系,阐释了湿热协同作用对皮革材料结构的破坏效应[12]。

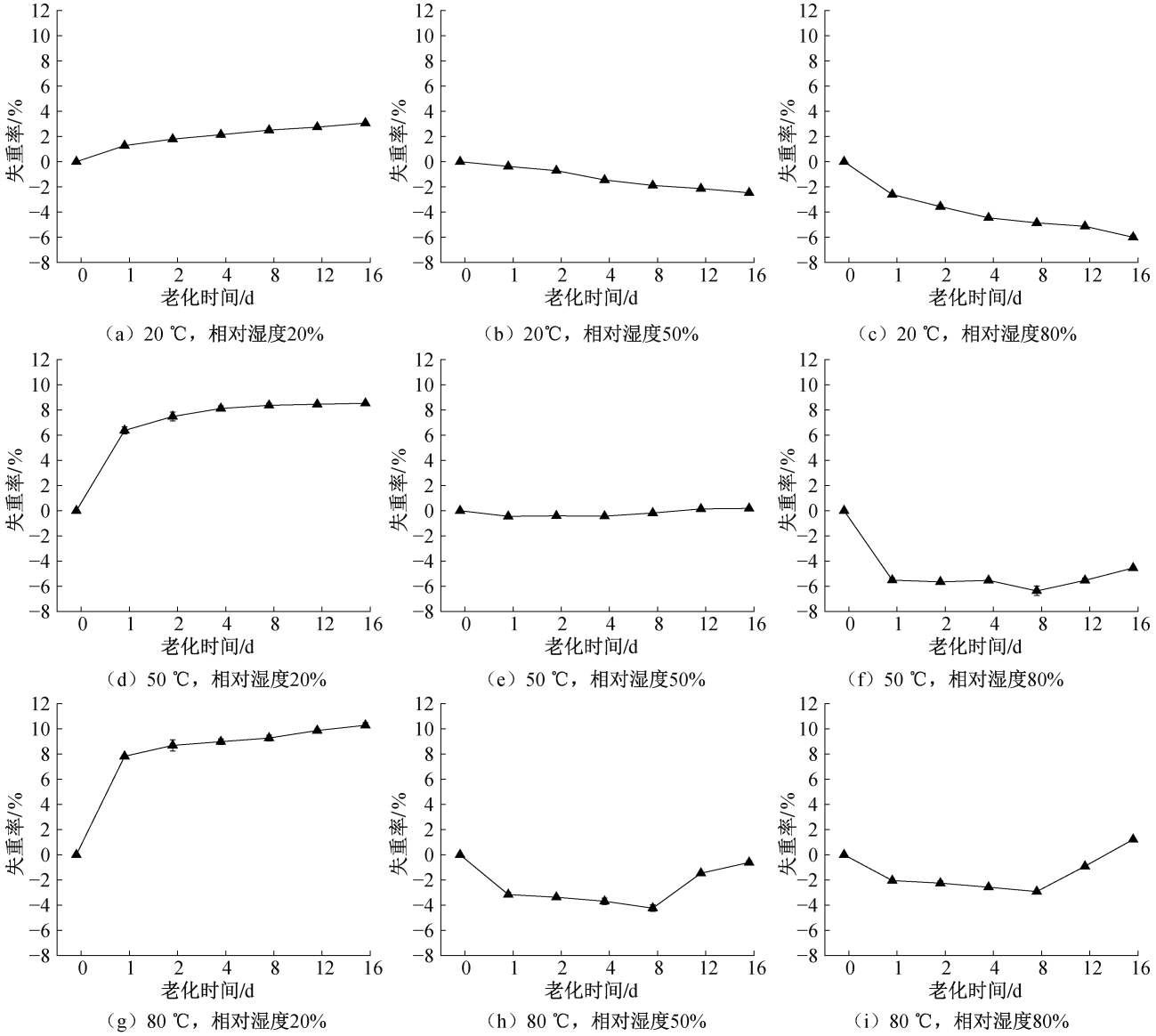


图 5　不同湿热条件下植鞣皮革失重率随老化时间变化的折线图

2.5　柔软度分析

图 6 为柔软度变化率曲线,反映了植鞣皮革在湿热老化过程中其手感变化的动态特征。从图 6 可以看出:温度是决定整体柔软度变化率的主要因素,温度越高,柔软度变化率的极值越高,波动范围越大。在 20 ℃的低温环境下,变化率仅表现出小幅且较为平缓的上升;在 50 ℃的中温环境中,增长趋势变得更为明显;当温度升至 80 ℃的高温状态时,柔软度变化率上升最为迅速,增幅也最大,这表明热活化效应极大地推动了纤维网络的松弛进程。在高湿

环境(相对湿度 80%)下,各个温度点所对应的曲线走向均表现出先下降再上升的非单调特性,这可能是因为在老化初期,高湿环境引发的吸湿效应暂时增强了纤维之间的结合力,使皮革发生了轻微的硬化,随着老化时间推移,胶原纤维水解,结构键逐步断裂,致使纤维网络松弛。皮革在湿热老化过程中,先经历一段短暂的物理状态调整期,随后进入由化学降解和结构破坏主导的不可逆劣化阶段[1]。

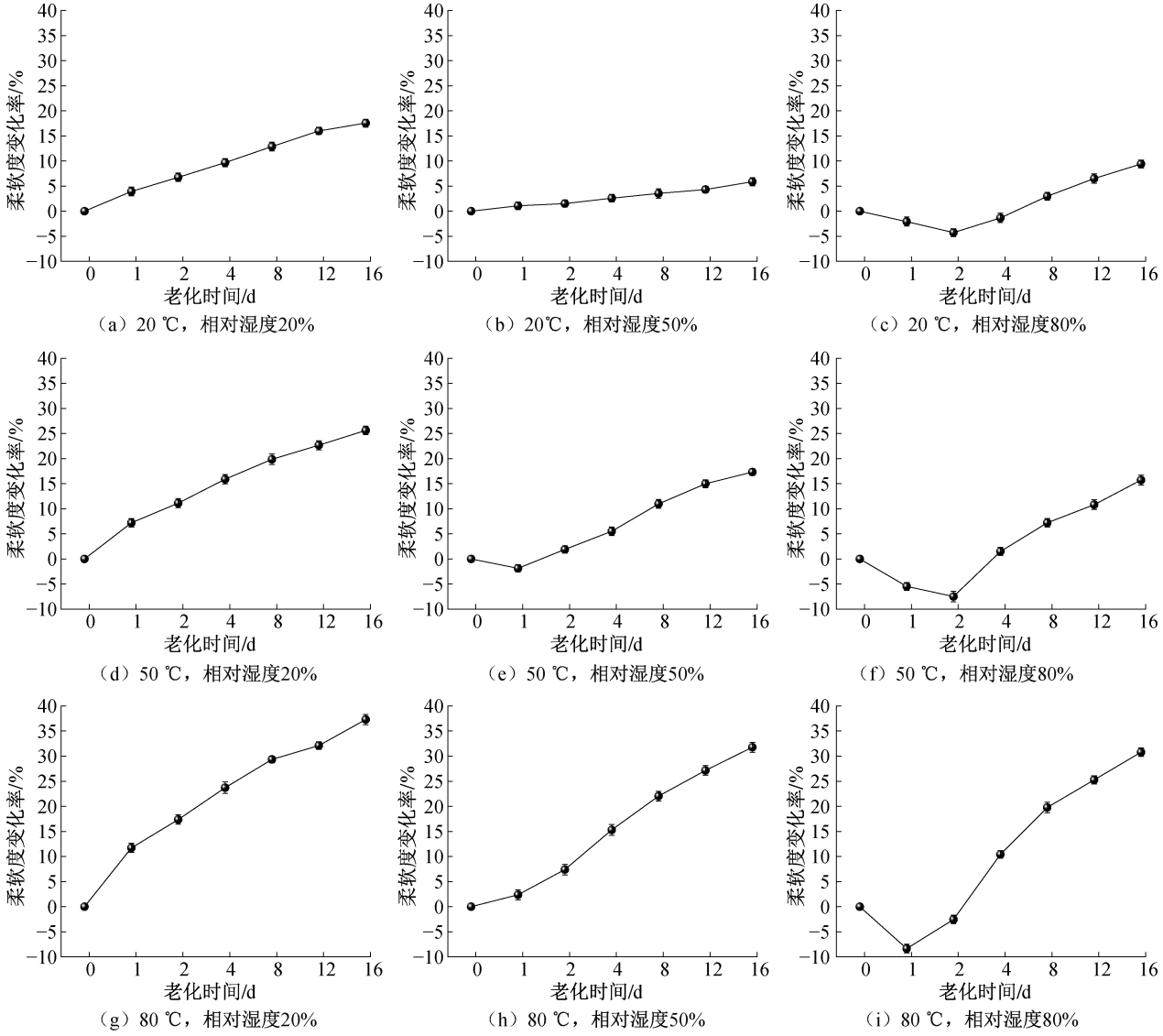
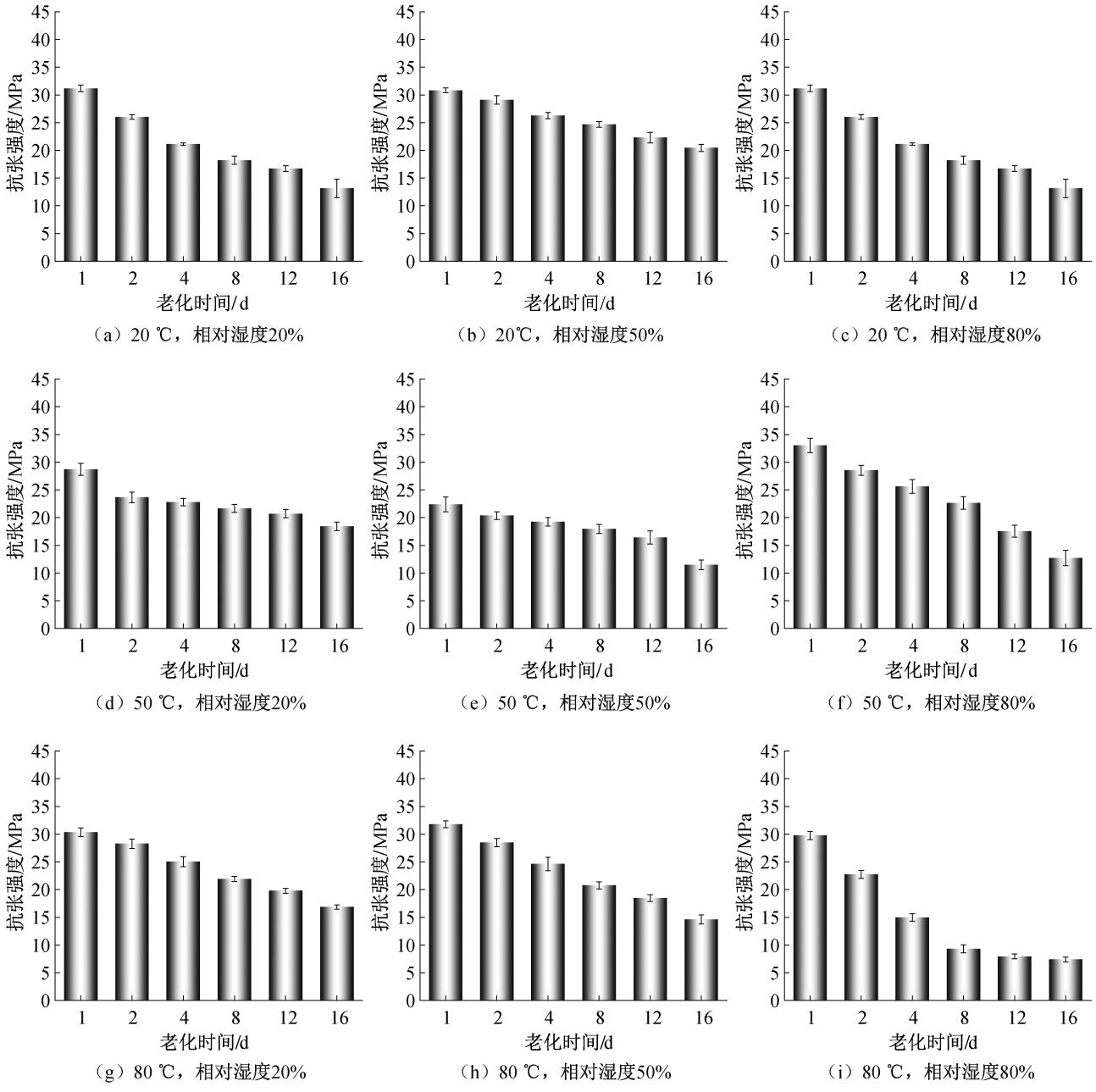


图 6 不同湿热条件下植鞣皮革柔软度变化率随老化时间的变化率曲线

2.6 机械性能分析

图 7—图 8 呈现了植鞣皮革在不同湿热老化条件下,其抗张强度与断裂伸长率随老化时间的变化过程,从图中可以看出:抗张强度和断裂伸长率均随着老化时间的增加而下降,而且这种下降表现出对温度和湿度的明显依赖性,在高温高湿(80 ℃, 相对湿度 80%)的环境下,2 项力学指标的下降速度最快,下降的幅度也最大;在低温低湿(20 ℃,相对湿度 20%)的条件下,力学性能的下降则缓慢得多,说明了温度和湿度对于加快皮革劣化存在比较明显的协同效应。受高湿环境的影响,水分会渗透至纤维内部,一方面削弱了分子间的相互作用力,另一方面还可能直接参与并催化肽键的水解反应;同时高温为这些反应提供了必要的活化能,温湿度协同作用致使纤维承载网络快速衰退[13]。皮革力学性能下降的过程可划分成两个大致相对独立的阶段:在老化初期(1～4 d),抗张强度下降大多源于氢键等次级键的破坏以及纤维网络的整体松弛;到了老化后期(8 d 之后),力学性能陡然骤降,胶原主体开始水解,纤维断裂,结构近乎完全失效,证实了湿热老化所造成的损伤是不可逆的[14]。

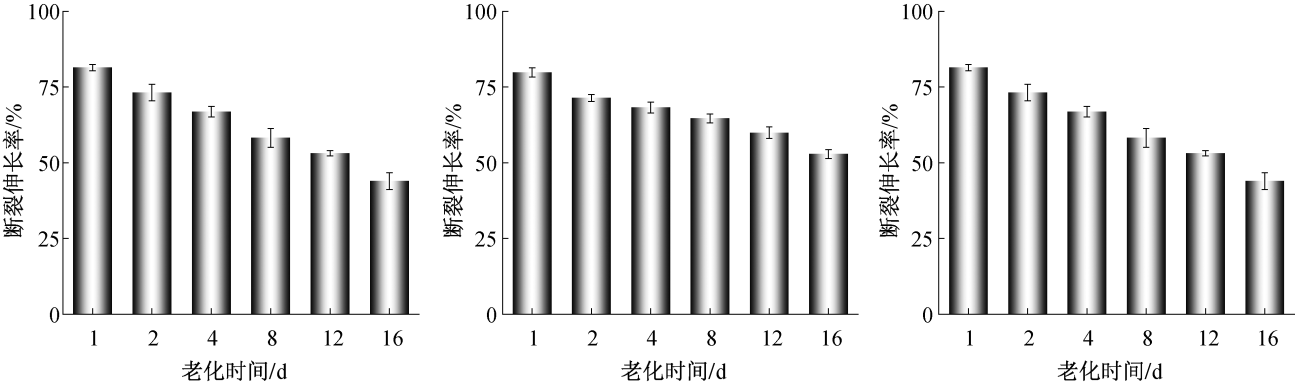


（a）20 ℃，相对湿度20%　（b）20℃，相对湿度50%　（c）20 ℃，相对湿度80%

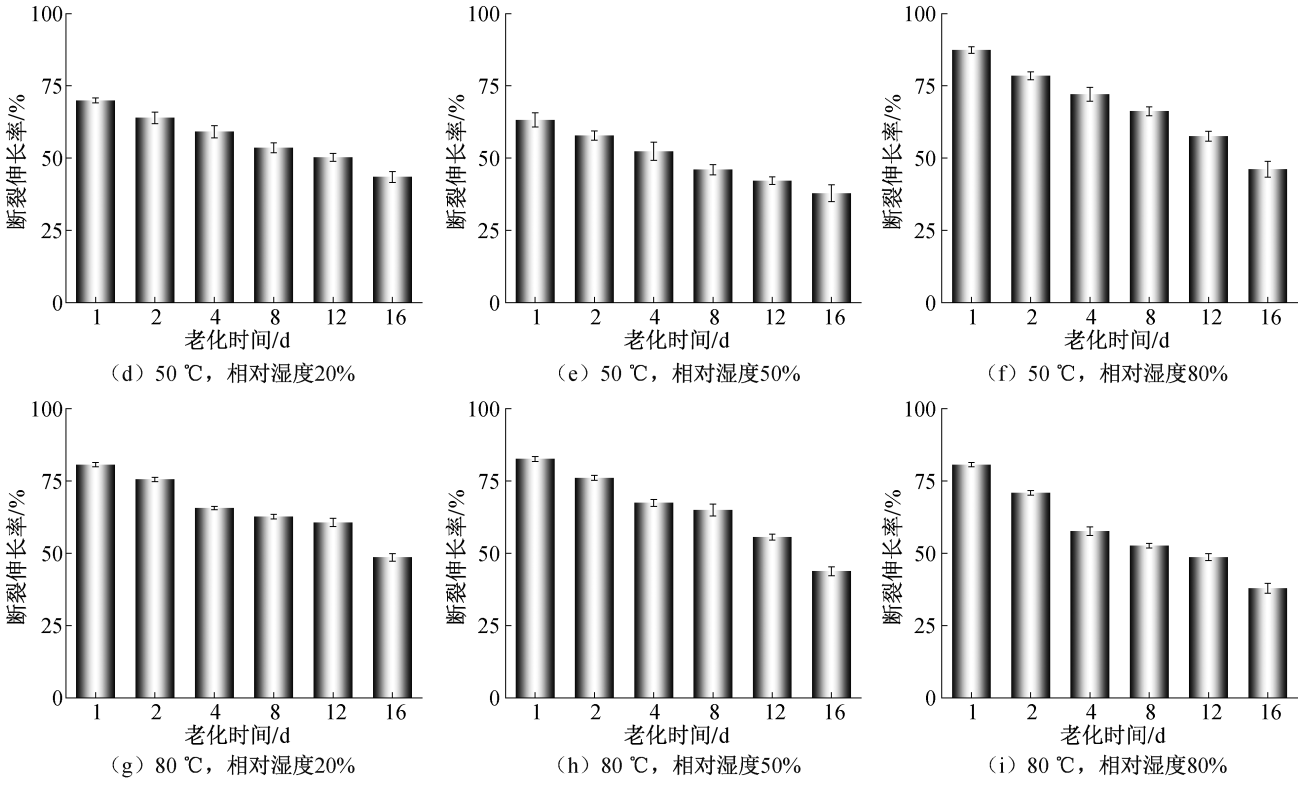
（d）50 ℃，相对湿度20%　（e）50 ℃，相对湿度50%　（f）50 ℃，相对湿度80%

（g）80 ℃，相对湿度20%　（h）80 ℃，相对湿度50%　（i）80 ℃，相对湿度80%

图 7　不同湿热条件下植鞣皮革抗张强度随老化时间的变化柱状图



（a）20 ℃，相对湿度20%　（b）20℃，相对湿度50%　（c）20 ℃，相对湿度80%



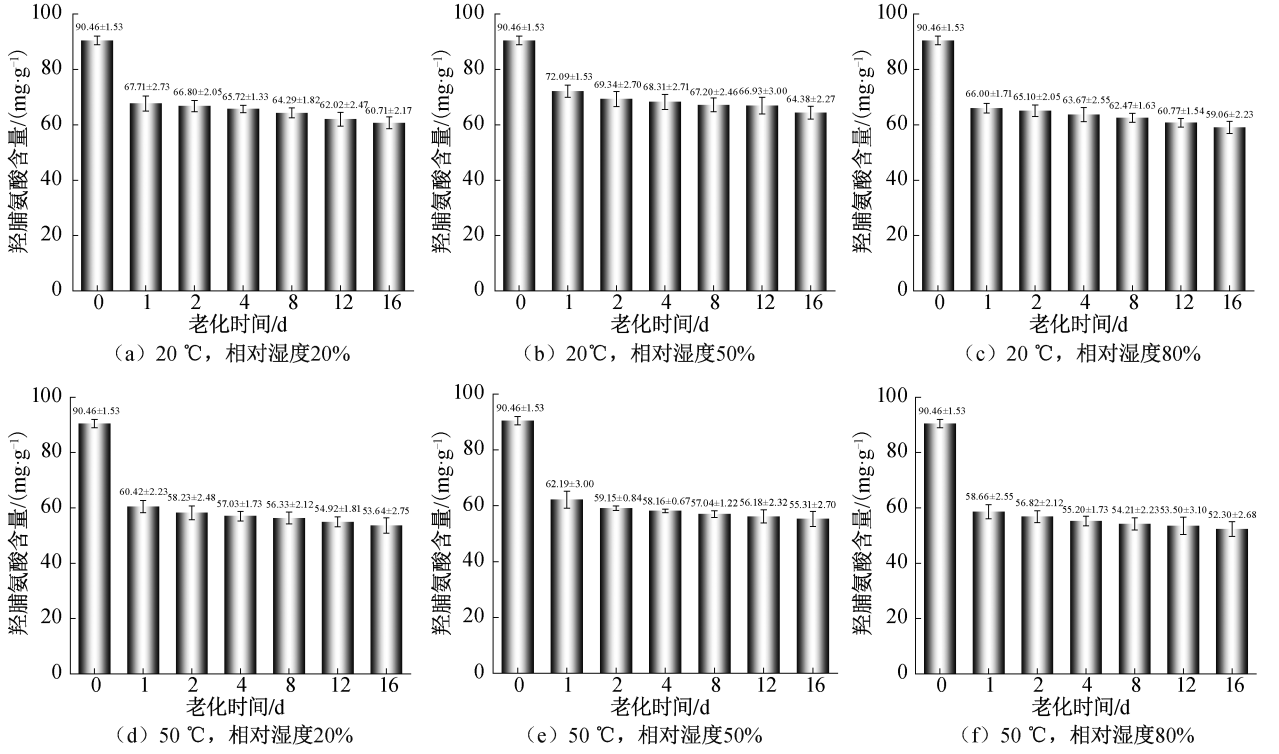
(d) 50 ℃，相对湿度20%　(e) 50 ℃，相对湿度50%　(f) 50 ℃，相对湿度80%

(g) 80 ℃，相对湿度20%　(h) 80 ℃，相对湿度50%　(i) 80 ℃，相对湿度80%

图 8　不同湿热条件下植鞣皮革断裂伸长率随老化时间的变化柱状图

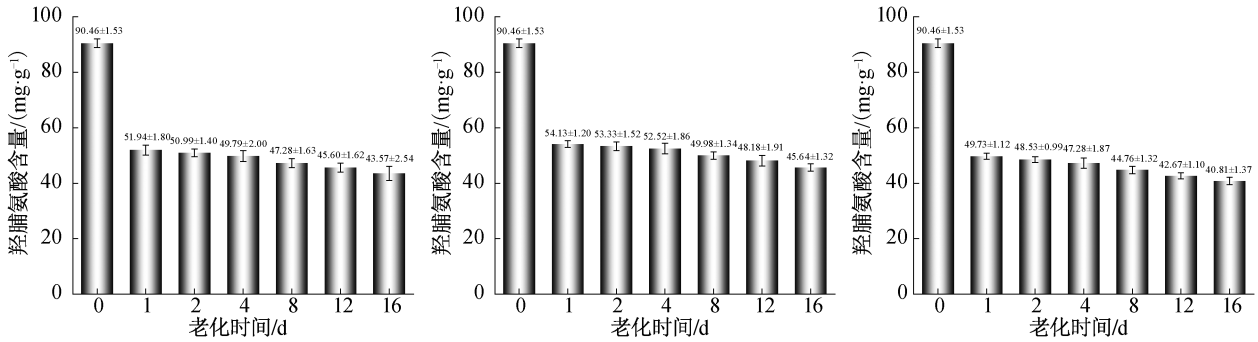
2.7　羟脯氨酸分析

羟脯氨酸是构成胶原蛋白的一种特征性氨基酸，所以通过检测老化后皮革样品中的羟脯氨酸含量，就能较为直观地评估皮革内部胶原基体自身的降解及流失状况[15]。如图 9 所示：不同湿热条件下，羟脯氨酸的相对含量均随老化时间延长而下降，且老化初期(第 1 天)下降最为剧烈。羟脯氨酸含量的损失速率和最终残留量与温湿度密切相关；在极端高温高湿(80 ℃，相对湿度 80%)条件下，羟脯氨酸的损失最为严重，老化 16 d 后残留率降至初始值



(a) 20 ℃，相对湿度20%　(b) 20℃，相对湿度50%　(c) 20 ℃，相对湿度80%

(d) 50 ℃，相对湿度20%　(e) 50 ℃，相对湿度50%　(f) 50 ℃，相对湿度80%



（g）80 ℃，相对湿度20%　　（h）80 ℃，相对湿度50%　　（i）80 ℃，相对湿度80%

图 9　不同湿热条件下植鞣皮革羟脯氨酸相对含量随老化时间的变化柱状图

的 45.0%，说明胶原蛋白发生了明显的水解性降解[1]；而在低温低湿（20 ℃，相对湿度 20%）环境中，羟脯氨酸含量下降则相对平缓。此外，羟脯氨酸含量的变化规律，与失重率、柔软度、机械性能变化均具有高度的一致性，在湿热老化过程中，胶原蛋白本体发生的不可逆肽链断裂以及小分子产物的溶出，是导致皮革材料发生损失的根本化学原因。

3　结　论

本文经由多梯度湿热老化实验及多种表征手段，分析了植鞣皮革在 20～80 ℃、20%～80%相对湿度范围内老化 16 d 的性能与结构变化，系统探究了植鞣皮革的劣化机理，得出以下结论：

a）湿热耦合对植鞣皮革劣化存在协同加速作用，极端的高温高湿是造成植鞣皮革诸多性能结构大幅改变的重要环境因素。在 80 ℃、80%相对湿度条件下，老化 16 d 后羟脯氨酸含量降至初始值的 45.0%，抗张强度和断裂伸长率均显著下降，分别下降至初始值的 37.9%和 7.4%，纤维网络崩解，原纤维形貌消失。

b）随老化时间延长，胶原肽键发生水解（红外光谱酰胺带峰强减弱、峰位低移），羟脯氨酸含量下降，纤维网络从松散、断裂到崩解，宏观上表现为黄变、失重、强度下降和柔软度异常。各层次观测结果之间存在对应关系。

c）不同的性能指标对于湿热环境的响应程度存在差别。色差参数与柔软度的变化对湿度尤为敏感，且在高湿环境下具有先硬化而后软化的复杂非单调性质。而失重率、力学性能以及羟脯氨酸含量则直接体现出皮革材料主体结构所遭受的不可逆损伤，其劣化程度与温湿度呈严格的正相关。

上述结果表明，植鞣皮革在湿热环境下的劣化呈现明显的阶段性：老化初期以吸湿及氢键等次级键破坏引发的物理增塑为主；老化中期以胶原蛋白水解为主导，发生化学降解并伴随可溶性组分溶出；老化后期则表现为纤维结构的完全瓦解与宏观性能的全面衰退。本文明确了湿热耦合条件下植鞣皮革劣化的阶段性规律及关键指标变化，为皮革文物保存环境控制和老化评估提供了实验依据。本文实验周期仅 16 d，且样品均为仿古法制备，后续可结合自然老化样品并建立劣化速率与时间的定量关系。

参考文献：

[1] Li Y C, Si H, Zhang C, et al. Deterioration mechanism of vegetable tanned leather revealed by proteomics and structural analysis[J]. Journal of Cultural Heritage, 2025, 71: 382-391.

[2] Bacardit A, Mir T, Font J, et al. Effect of temperature, relative humidity and UV radiation on wet-bright leather ageing [J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2017, 101(5): 231-236.

[3] Ferraris S, Gamna F, Luxbacher T, et al. Comparative characterization of leather from different tanning processes as a contribution for a sustainable development of the leather industry[J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 10608.

[4] Liu S C, Zhang M R, Liu J, et al. Long-term antioxidant and ultraviolet light shielding gelatin films for the preservation of leather artifacts [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 291: 138981.

[5] Li H Y, Wang H, Yu Y, et al. Tanning process restoration and simulated sample development of ancient leather[J]. Leather Science and Engineering, 2025, 35(1): 34-41.

[6] Chen Q J, Ren C Y, Wang Y M, et al. Influences of high temperature and humidity on vegetable-tanned leather [J]. Journal of Cultural Heritage, 2024, 68: 375-387.

[7] Sebestyén Z, Badea E, Carsote C, et al. Characterization of historical leather bookbindings by various thermal methods(TG/MS, Py-GC/MS, and micro-DSC)and FTIR-ATR spectroscopy [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 162: 105428.

[8] Zhang J Y, Sun L J, Chen Y T. Quantitative assessment of

hardened leather artifact deterioration using infrared spectroscopy[J]. Heritage Science, 2024, 12(1): 426.
[9] Yao S L, Lin Y R, Lei C, et al. Comparison of various test methods to quantify the deterioration degree of archaeological leather[J]. Heritage Science, 2024, 12(1): 1-14.
[10] Vyskočilová G, Ebersbach M, Kopecká R, et al. Model study of the leather degradation by oxidation and hydrolysis[J]. Heritage Science, 2019, 7(1): 1-13.
[11] 雷凯鑫, 杨璐. 皮革文物的光氧老化机理研究[J]. 文物保护与考古科学, 2024, 36(4): 40-49.
[12] Morera J M, Bartolí E, Esteban B. Study of the hydrothermal stability of leather tanned with vegetable extracts using an isometric method[J]. Thermochimica Acta, 2024, 742: 179893.
[13] Cucos A, Budrugeac P, Miu L. DMA and DSC studies of accelerated aged parchment and vegetable-tanned leather samples[J]. Thermochimica Acta, 2014, 583: 86-93.
[14] Lei C, Chen X Y, Zeng Y H, et al. Effect of calcium in delimed hide on leather quality[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2023, 118(3): 109-116.
[15] 张茜, 卜德懿, 田永鑫, 等. 胶原纤维的酶解液中羟脯氨酸含量测定方法的优化[J]. 皮革科学与工程, 2019, 29(3): 25-30.

团队介绍

王秉教授团队专注于有机质文物保护和功能高分子领域的研究,致力于解决有机质文物因赋存信息与物质实体极易消失,而缺乏行之有效的遗存鉴别技术和符合文物保护原则的加固技术等难题。团队在国家自然科学基金、国家重点研发计划等项目的资助下,经过十余年的科技攻关,构建了基于免疫学原理的考古现场丝绸微痕检测技术,突破了种属特异性识别难题,建立了文物分子溯源方法;研发了无损/微损分析技术,构建了时空信息完整的纺织品文物标本库与数据库;厘清了从一级结构到高级结构的多尺度劣化规律,建立了多场耦合作用下的劣化模型;开发了文物抢救性保护技术,实现了文物本体与修复材料的良好相容性,相关成果已应用于三星堆、南海一号沉船、海昏侯墓、仰韶遗址、故宫博物院等全国 20 多处重大考古遗址和文博机构,以及丝路沿线十多个国家。团队发表 SCI 论文 110 余篇,出版学术专著 2 部,获授权国家发明专利 140 多项、国际专利(PCT)1 项,获全国文物保护科学和技术创新奖。

(责任编辑:张会巍)