

真皮革和人工革在太赫兹波段的光谱研究

龙莎¹, 张华², 宋哲宇^{2,3}, 颜识涵^{2*}, 崔洪亮^{2,4}

1. 重庆市纤维检验局, 重庆 401121
2. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院应用物理研究中心, 重庆市高分辨三维动态成像检测工程技术研究中心, 重庆 400714
3. 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022
4. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130061

摘要 皮革检测鉴定的市场需求缺口巨大, 不同种类皮革, 尤其是不同种类真皮革无损、无标记检测具有重要的应用价值。利用太赫兹时域光谱技术系统地测试了不同种类真皮革和人工革的太赫兹透射光谱, 计算了不同真皮革和人工革的太赫兹吸收系数和折射率。在 0.2~1.5 THz 范围内, 不同种类皮革的太赫兹吸收系数和折射率数值大小具有明显差异, 真皮革大于人工革; 且真皮革中, 爬行类皮革>鱼类皮革>哺乳类皮革。进一步地, 猪、牛、羊真皮革在 25~80 °C 加热过程中太赫兹时域光谱振幅变化均在 60 °C 左右出现拐点, 而人工革无拐点; 且猪、牛、羊真皮革变化趋势各异。为了验证皮革太赫兹光谱产生差异的原因, 首先对代表性皮革牛皮革、人造革和合成革的主要组成成分牛皮胶原蛋白、聚氯乙烯(PVC)和聚氨酯(PU)进行了太赫兹光谱测试, 牛皮胶原蛋白的太赫兹吸收系数和折射率大于聚氯乙烯和聚氨酯; 并且在 25~80 °C 加热过程中胶原蛋白出现变化拐点, 而聚氯乙烯无。实验结果显示, 皮革主要组成成分的太赫兹光谱特征的数值差异和变化趋势与对应皮革相同, 表明不同种类皮革间差异性的太赫兹光谱特征主要来源于其组成成分的不同。基于此, 太赫兹光谱技术有望用于皮革的快速、准确、无损、无标记检测, 用于区分不同种类真皮革和人工革, 尤其是分辨来源于爬行动物、哺乳动物和鱼类的真皮革。

关键词 太赫兹波; 皮革; 吸收系数; 折射率

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1030-06

引言

真皮革是制作箱包、皮衣、鞋类等皮具的主要原材料, 近年来, 随着现代加工技术的提高, 人工革(包括人造革和合成革)的外观形态和真皮革越来越接近, 难以辨别。目前国内外已有的皮革鉴定标准仅有两种: 一种是 ISO 17131 2012 标准, 即采用显微镜观察样品的纤维横截面, 分析材料的结构, 通过与已知标准样品的结构图像对比, 根据皮革的典型纤维结构区分鉴别不同的皮革。但该方法仅能实现少数真皮革和人工革的区分, 且不适用于特殊皮革(如山羊皮)的鉴别; 另一种是广东省地方标准 DB44/T 1358—2014, 即通过眼观、手摸或显微镜观察等方法, 根据经验并与已知实物

样本对比进行皮革的鉴别。由于该方法主要依靠检验人员的经验进行主观判断, 容易导致检测结果的重复性、重现性差以及误判等结果, 目前皮革鉴定方法标准国内外尚未达成统一。

由于现行标准很难适用于实际质检工作, 因此开发客观准确、简便易用的皮革鉴定鉴别方法一直是质检工作者及相关研究机构关注的重要领域。近年来发展的皮革鉴别研究方法和技术主要包括化学鉴别法、分子生物学技术(PCR 技术)、红外光谱分析技术等。化学鉴别法有损且不适用于真皮革间的鉴别^[1]。分子生物学技术主要是利用不同物种具有的独特 DNA 序列信息进行鉴别, 结果准确, 但操作难度大, 检测周期长, 相应的检测费用较高^[2]。红外光谱分析技术是一种材料鉴别和成分分析的重要方法, 对于区分真皮革

收稿日期: 2018-01-18, 修订日期: 2018-06-06

基金项目: 重庆市质量技术监督局科研项目(CQZJKY2016020), 国家自然科学基金项目(11504372)资助

作者简介: 龙莎, 女, 1983年生, 重庆市纤维检验局高级工程师 e-mail: sha_long12@163.com

张华, 女, 1986年生, 中国科学院重庆绿色智能技术研究院应用物理研究中心助理研究员 e-mail: zhanghua@cigit.ac.cn

龙莎, 张华: 并列第一作者 * 通讯联系人 e-mail: yanshihan@cigit.ac.cn

和人工革效果较好,其原理是不同皮革组成成分的化学键或官能团在红外波段的光谱特征存在较大差异,真皮革的主要成分为胶原蛋白^[3],而人造革及合成革的成分主要为聚氯乙烯类(polyvinyl chloride, PVC)、聚氨酯类(polyurethane, PU)^[4],其分子结构和胶原蛋白分子存在本质上的差异。但对于不同真皮革,由于其组成成分的化学键或官能团相似,红外谱图差异很小,区分鉴别还是难点。目前全国每年皮革材质的检测约有十余万批次,每年涉及的检测费用约为三千多万,皮革检测鉴定的市场需求缺口巨大,急需一种操作简便、准确快速、无损的,特别是针对不同种类天然皮革的鉴别方法。

太赫兹波是指频率在 0.1~10 THz(波长在 0.03~3 mm)之间的电磁波,在电磁波谱中位于红外和微波之间。太赫兹波由于其高透射性、低能量性、瞬态性、指纹光谱等独特的性能,在生物医学、材料科学、国防安全、无损检测等领域得到了广泛应用^[5]。作为红外光谱技术的延伸与补充,太赫兹光谱对于分子间作用力以及生物分子构象与链长的变化较为敏感^[6],蛋白质分子在太赫兹波段通常包含生物分子间相互作用力(如范德华力)的低频振动能级与氢键拉伸及扭曲能级^[7]。Zaytsev 等发现身体不同部位皮肤的太赫兹折射率和吸收系数存在差异,表明身体不同部位皮肤可以被太赫兹光谱区分^[8]。此外,癌变皮肤组织和正常皮肤组织同样能够被太赫兹光谱所区别^[9]。以上研究结果说明太赫兹光谱技术在区分不同真皮革方面具有潜能。因此深入研究皮革的太赫兹光谱特征,发展相关检测技术有望解决目前皮革质检的难点。

然而,目前仅有墨西哥的研究人员^[10]和中国计量学院的李九生等^[11]对真皮革太赫兹光谱特征进行了研究。面对巨大的实际需求和匮乏的研究基础,我们利用太赫兹时域光谱系统对一系列真皮革及人工革的太赫兹透射光谱特性进行了研究,计算了不同真皮革和人工革的吸收系数和折射率。实验结果表明,在 0.2~1.5 THz 范围内,不同种类皮革的太赫兹吸收系数和折射率区别明显,真皮革大于人工革;而不同种类的真皮革中,吸收系数和折射率也存在明显的分界线:爬行类皮革>鱼类皮革>哺乳类皮革。真皮革在 25~80 °C 加热过程中太赫兹时域光谱振幅和相位变化出现拐点,而人工革无,且皮革组成成分太赫兹光谱特征与对应皮革样品的特征具有相似性。研究结果表明,THz-TDS 技术具有用于皮革无损、无标记检测,区分不同种类真皮革和人工革的潜力。

1 实验部分

实验采用 T-Ray 5000 太赫兹时域光谱探测系统(图 1)(美国 Advanced Photonix, Inc. (API)公司)。激光器产生的飞秒激光脉冲中心波长为 1 064 nm,脉宽为 80 fs,重复频率为 100 MHz,输出功率为 20 mW。利用光电导天线来产生和探测太赫兹脉冲。该系统的光谱范围为 0.1~3.5 THz,频谱分辨率为 12.5 GHz,快速扫描范围为 80 ps,时间分辨率为 0.1 ps,信噪比大于 70 dB。实验时为了避免空气中水蒸气的

影响,太赫兹发射器、接收器和被测样本均置于充有氮气的密封罩中。测试环境的空气湿度约为 2%,温度约为 21 °C。为了消除仪器本身引起的实验误差,每个样品测量三次求平均值。

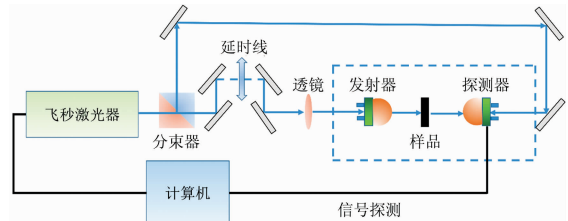


图 1 透射式太赫兹时域光谱探测系统示意图

Fig. 1 Schematic of transmission terahertz time-domain spectroscopic system

实验所用皮革样本是从重庆市纤维检验局获取的 12 种真皮革,1 种人造革和 1 种合成革(图 2)。牛皮胶原蛋白粉、PVC 和 PU 购买自成都市科龙化工试剂厂,测试前,用压片机在 6 MPa 的压力下将牛皮胶原蛋白粉压成直径 15 mm,厚度约 0.7 mm 的结构均匀、表面光滑、无裂缝且两端面平行的圆盘形薄片作为测试样品,每个测试样品的厚度均使用数显千分尺(精度:0.001 mm)测量三次求平均值作为样品厚度。

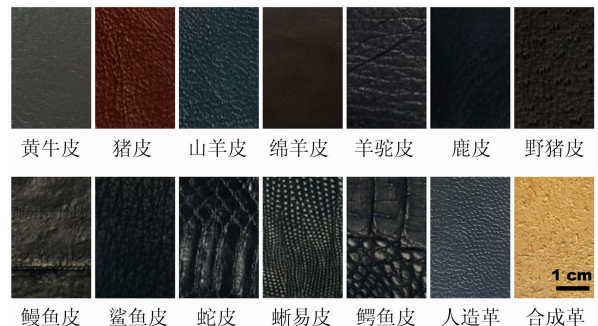


图 2 真皮革、人工革的照片,标尺=1 cm

Fig. 2 Photos of natural leather and artificial leather, Scale bar=1 cm

利用 Dorney 和 Duvillaret 等^[12-13]提出的在太赫兹波段提取材料光学参数的物理模型来计算样品的吸收系数和折射率。

$$n(\omega) = \frac{|\varphi_s(\omega) - \varphi_{ref}(\omega)|c}{2\pi\alpha d} + 1 \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \right] \quad (2)$$

其中 n 为样品折射率, $\varphi_s(\omega)$ 和 $\varphi_{ref}(\omega)$ 为傅里叶变换相位角, c 为光速, ω 为角频率, d 为样品厚度, α 为样品吸收系数, $\rho(\omega)$ 为样品信号与参考信号的振幅之比。

2 结果与讨论

所有样品均采用太赫兹透射模式进行测试。根据式(1)和式(2)计算得到样品在 0.2~1.5 THz 波段折射率及吸收

系数随频率变化的关系图。图 3 为不同种类真皮革和人工革在 0.2~1.5 THz 波段的太赫兹吸收系数谱图。从图 3 可以看出不同种类的真皮革和人工革均没有特征吸收峰,但吸收系数存在明显的差异。进一步分析图 3 中的(a), (b)和(c),

可以看出真皮革中爬行动物的吸收系数大于鱼类,而鱼类的吸收系数大于哺乳类动物,不同种类的真皮革吸收系数存在差异,且均大于人工革。

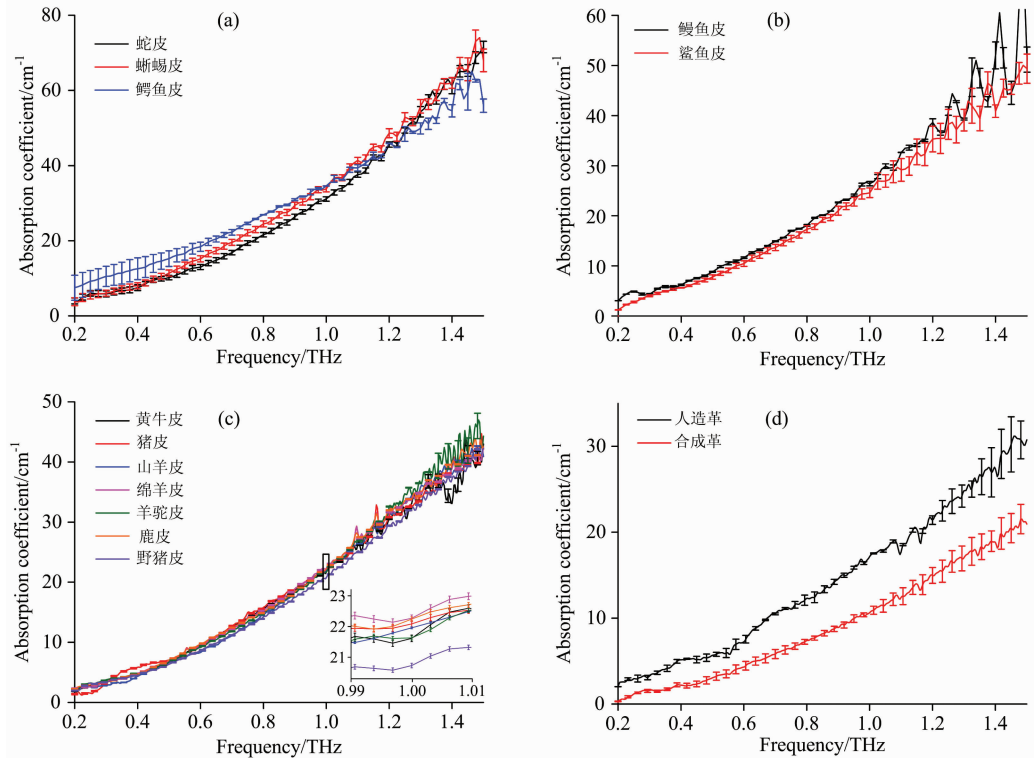


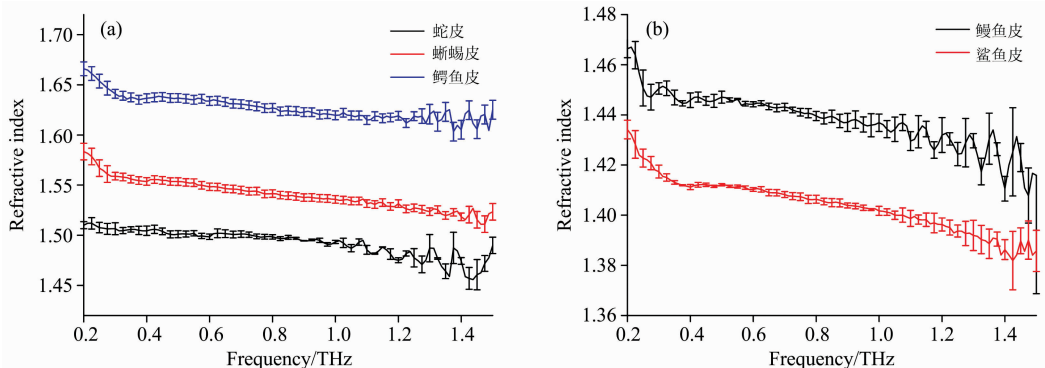
图 3 真皮革、人工革的太赫兹吸收系数

Fig. 3 The absorption coefficient of natural leather and artificial leather

图 4 为真皮革、人工革在 0.2~1.5 THz 波段的折射率图。如图 4 所示,不同种类皮革的折射率同样存在明显的差异。哺乳类动物皮革吸收系数差异较小,部分物种考虑测量误差,数据有所重叠。结合不同太赫兹光谱特征参数分析可以获得更加具有区分度的结果^[8],利用吸收系数和折射率综合判断,各种皮革均可被区分。表明可以采用多种太赫兹时域光谱特征参数联合分析,用以区分真皮革和人工革。

表 1 列出了不同种类的真皮革和人工革在 0.6, 0.8 和 1.0 THz 处的吸收系数和折射率。从表 1 可以看出,在 0.6, 0.8 和 1.0 THz 处,真皮革和人工革的吸收系数和折射率数

值均有明显的差异,真皮革的吸收系数和折射率均大于人工革,而不同种类的真皮革中,爬行类皮革的吸收系数和折射率大于鱼类皮革,鱼类皮革大于哺乳类皮革。以 1.0 THz 处为例,真皮革和人工革的吸收系数和折射率有明显的分界值,即真皮革的吸收系数均大于 20 cm^{-1} ,而人工革的吸收系数均小于 20 cm^{-1} ;真皮革的折射率均大于 1.3,而人工革的折射率均小于 1.3。而不同种类真皮革中,爬行类皮革的吸收系数大于 30 cm^{-1} ,折射率大于等于 1.5,鱼类皮革的吸收系数在 25 cm^{-1} 左右,折射率大于 1.4 小于 1.5,哺乳类皮革的吸收系数在 $21 \sim 22 \text{ cm}^{-1}$ 之间,折射率大于 1.3 小于



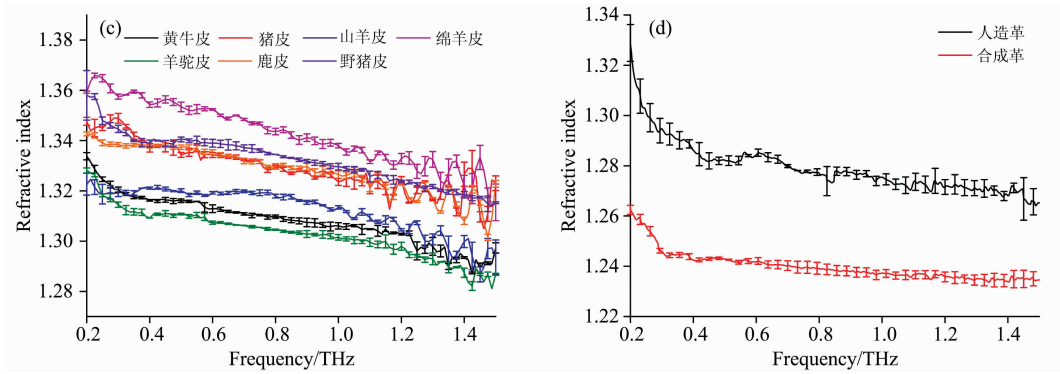


图 4 真皮革、人工革的折射率

Fig. 4 The refractive index of natural leather and artificial leather

1.4. 以上研究结果表明, 通过吸收系数和折射率的数值大小可以对不同种类来源的哺乳类、鱼类、爬行类动物真皮革归类区分。

表 1 真皮革、人工革在 0.6, 0.8 和 1.0 THz 处的吸收系数和折射率

Table 1 The absorption coefficient and refractive index of natural leather and artificial leather at 0.6, 0.8 and 1.0 THz

皮革种类	吸收系数/cm ⁻¹			折射率		
	0.6 THz	0.8 THz	1.0 THz	0.6 THz	0.8 THz	1.0 THz
黄牛皮	9.456	15.695	21.615	1.313	1.310	1.306
猪皮	9.364	15.808	22.085	1.334	1.329	1.324
山羊皮	8.319	14.598	21.958	1.319	1.318	1.313
绵羊皮	9.273	15.504	22.268	1.352	1.344	1.338
羊驼皮	9.148	15.029	21.630	1.307	1.305	1.302
鹿皮	9.617	15.105	22.241	1.335	1.330	1.326
野猪皮	8.547	14.251	20.731	1.339	1.334	1.330
鳗鱼皮	11.191	18.087	26.439	1.444	1.440	1.437
鲨鱼皮	10.337	17.209	24.670	1.410	1.406	1.402
蛇皮	12.989	21.610	31.112	1.499	1.498	1.493
蜥蜴皮	15.180	24.475	33.791	1.548	1.542	1.536
鳄鱼皮	18.392	26.908	34.590	1.634	1.627	1.620
人造革	7.235	12.313	17.154	1.284	1.277	1.275
合成革	4.302	7.387	10.636	1.242	1.239	1.237

研究表明, 成分的差异将导致待测样品的太赫兹光谱特征信息变化^[14-15]。为了进一步分析真皮革和人工革太赫兹特征光谱差异的来源, 我们对其主要成分的太赫兹特征光谱进行了研究。牛皮胶原蛋白是牛皮革的主要组成成分^[3], PVC 和 PU 分别是人造革和合成革的主要组成成分^[4]。如图 5(a) 所示, 牛皮胶原蛋白的吸收系数大于 PVC 和 PU 的吸收系数; 图 5(b) 所示, 牛皮胶原蛋白的折射率同样大于 PVC 和 PU 的折射率。真皮革与主成分对应的测试结果大于人工革与主成分对应的测试结果, 这种吸收系数和折射率的差异可能部分来自于真皮革和人工革成分的差异。真皮革主要由胶原蛋白组成, 不同真皮革所含胶原蛋白种类不同^[3], 而太赫兹光谱对于分子间作用力以及生物分子构象与链长的变化较为敏感^[6], 真皮革间数值的差异可能来自其成分差异。

在热的作用下, 皮革的组成成分胶原蛋白的体积、结构、机械性能和物理状态都会发生一系列的变化^[16]。高分子材料随温度变化发生的变化可以利用太赫兹时域光谱系统监测^[17]。我们对猪皮、黄牛皮、绵羊皮、人造革及皮革对应的主成分牛皮胶原蛋白和 PVC 进行了变温实验, 以 200 °C · h⁻¹ 的升温速率将皮革样品从室温 25 °C 加热到 80 °C, 每隔 5 °C 记录一个时域光谱数据, 监测太赫兹光谱的变化特征。如图 6(a) 所示, 真皮革的太赫兹时域光谱振幅随着加热温度的变化在 55~60 °C 之间出现了突变, 而人造革对应的变化没有出现拐点, 且不同种类的真皮革猪皮、黄牛皮、绵羊皮的

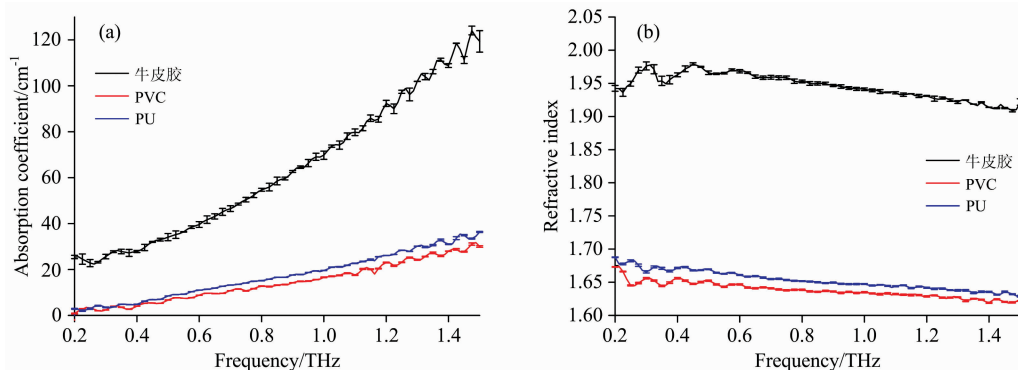


图 5 牛皮胶原蛋白和 PVC 及 PU 的太赫兹吸收系数 (a) 和折射率 (b)

Fig. 5 The absorption coefficient (a) and refractive index (b) of collagen, PVC and PU

拐点温度并不完全相同。如图 6(b)所示, 胶原蛋白在 55~60 °C 之间出现了一个拐点, 而 PVC 随着温度的变化没有出现拐点。在这个温度区间, 胶原蛋白加热使得分子空间构象发生改变造成太赫兹吸收和折射谱有明显变化^[18]。而不同动物的真皮革出现差异可能是由于不同的真皮革的胶原蛋白纤维的组成并不完全相同造成的, 未来针对不同种类胶原蛋白

的太赫兹光谱检测分析可以进一步解释不同皮革太赫兹光谱特征参数的差异。虽然 PVC 在热的作用下也会发生相变, 但是高分子聚合物的相变温度多在 100 °C 以上, 低于 100 °C 没有相变发生, 太赫兹光谱特征变化趋势不会随之改变。变温实验的结果进一步的说明太赫兹光谱技术可以用于区分真皮革和人工革, 且可以对不同种类的真皮革进行区分别别。

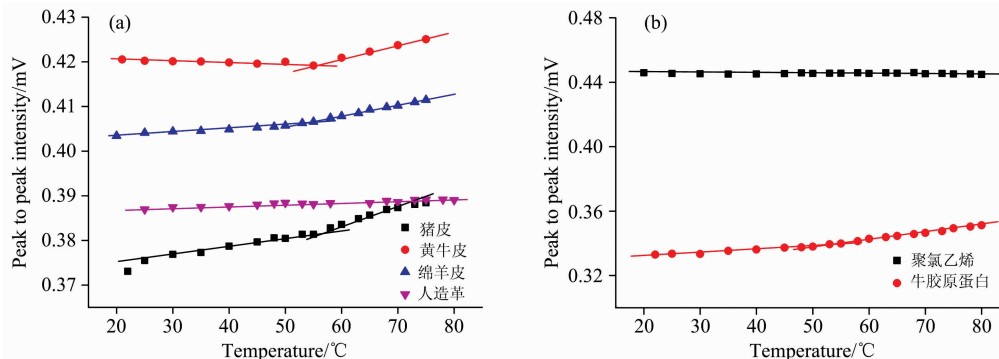


图 6 真皮革和人造革的变温实验结果 (a), 真皮革和人造革的主要成分牛胶原蛋白和聚氯乙烯的变温实验结果 (b)

Fig. 6 The change of natural leather and artificial leather peak to peak intensity with temperature (a), the change of collagen and PVC peak to peak intensity with temperature (b)

3 结 论

利用太赫兹时域光谱技术研究了不同种类的真皮革和人工革的太赫兹光谱特性, 计算了样品在 0.2~1.5 THz 频段的吸收系数和折射率。真皮革和人工革均没有明显的特征吸收峰, 但是不同真皮革和人工革的吸收系数和折射率大小存在差异, 真皮革在 1.0 THz 处的吸收系数均大于 20 cm^{-1} , 而人工革在 1.0 THz 处的吸收系数小于 20 cm^{-1} ; 真皮革在

1.0 THz 处的折射率均大于 1.3, 而人工革在 1.0 THz 处的折射率小于 1.3, 且真皮革中源自爬行动物的样品太赫兹光谱特征参数大于鱼类皮革, 而鱼类皮革大于哺乳类动物皮革。在加热过程中, 真皮革在 50~60 °C 间检测到时域光谱变化趋势的改变, 且猪、牛、羊三种真皮革变化趋势不同。皮革太赫兹光谱特征的差异可能来自于其组成成分的不同。本研究结果为真假皮革的鉴别以及不同种类真皮革的鉴别提供了重要的参考依据。

References

- [1] GU Yue-hua(顾乐华). Textile Auxiliaries(印染助剂), 2008, 25(1): 45.
- [2] Maxime M, Stéphane V, Thierry M, et al. Research Journal of Biotechnology, 2015, 10(9): 65.
- [3] WANG Na, LIN Wei, MU Chang-dao(王娜, 林炜, 穆畅道). Leather Science and Engineering(皮革科学与工程), 2006, 16(2): 42.
- [4] ZHU Xiao-fen, LI Wei-dong(朱小芬, 李卫东). China Fiber Inspection(中国纤检), 2011, (6): 55.
- [5] Mittleman D M. Journal of Applied Physics, 2017, 122(23): 230901.
- [6] Yamaguchi M, Miyamaru F, Yamamoto K, et al. Applied Physics Letters, 2005, 86(5): 053903.
- [7] Yamaguchi S, Tominaga K, Saito S. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(32): 14742.
- [8] Zaytsev K I, Gvdush A A, Chernomyrdin N V, et al. IEEE Transactions on Terahertz Science & Technology, 2015, 5(5): 817.
- [9] Woodward R M, Cole B E, Wallace V P, et al. Physics in Medicine & Biology, 2002, 47(21): 3853.
- [10] Hernandez-Serrano A I, Corzo-Garcia S C, Garcia-Sanchez E, et al. Applied Optics, 2014, 53(33): 7872.
- [11] LI Jiu-sheng, LI Jian-rui, ZHAO Xiao-li(李九生, 李建蕊, 赵晓丽). Journal of China Jiliang University(中国计量学院学报), 2008, 19(4): 363.
- [12] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1996, 2(3): 739.
- [13] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Journal of the Optical Society of America A Optics Image Science & Vision, 2001, 18(7): 1562.
- [14] Zheng Z P, Fan W H, Li H, et al. Journal of Molecular Spectroscopy, 2014, 296(4): 9.
- [15] Peng Y, Yuan X, Zou X, et al. Biomedical Optics Express, 2016, 7(11): 4472.
- [16] ZHAO Guang-hua(赵光华). China Leather(中国皮革), 1982, 7: 19.

[17] Li H, Ye H M, Yang Y. *Polymer Testing*, 2017, 57: 52.

[18] LI Xiang-jun, FU Xiu-hua, LIU Jian-jun, et al(李向军, 付秀华, 刘建军, 等). *Acta Biophysica Sinica*(生物物理学报), 2013, 29(3): 213.

Spectroscopic Studies on the Natural Leather and Artificial Leather in Terahertz Band

LONG Sha¹, ZHANG Hua², SONG Zhe-yu^{2, 3}, YAN Shi-han^{2*}, CUI Hong-liang^{2, 4}

1. Chongqing Municipal Fiber Inspection Bureau, Chongqing 401121, China

2. Chongqing Engineering Research Center of High-Resolution and Three-Dimensional Dynamic Imaging Technology, Research Center for Applied Physics, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China

3. School of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

4. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China

Abstract A huge demand and supply gap existed in the market about leather identification. The nondestructive detection method of different kinds of leather, especially different kinds of natural leather, has important application value. The terahertz (THz) transmission spectra of different kinds of natural leather and artificial leather have been systematically investigated and compared by THz time-domain spectroscopy (THz-TDS). In the range of 0.2 to 1.5 THz, the THz absorption coefficient and refractive index of natural leather are generally greater than those of artificial leather, and those of reptile leather, fish leather and mammal leather gradually decreased. There existed a turning point at about 60 °C in the amplitude change of THz time-domain spectroscopic curve during the heating process of natural leather from 25 to 80 °C with different variation tendency to pigskin, cowhide and sheepskin respectively, while it is absent to artificial leather. Further, the THz spectrum features of major components of leather, collagen, Polyvinyl chloride (PVC) and Polyurethane (PU) have been characterized to verify the cause of the difference of leather THz spectrum. The THz absorption coefficient and refractive index of collagen are greater than those of PVC and PU. The inflection point appears to collagen, but not to PVC during the same heating process. The characteristics of the THz spectrum of the composition of leather, collagen, PVC and PU have the similar numerical trends and changes, which indicates that the difference of the THz spectrum between different kinds of leather is mainly due to the difference in its composition. The work illustrates that the THz-TDS could be used to label-free distinguish artificial leather from natural leather and differentiate varieties of natural leathers from reptiles, mammals and fish.

Keywords Terahertz; Leather; Absorption coefficient; Refractive index

(Received Jan. 18, 2018; accepted Jun. 6, 2018)

LONG Sha and ZHANG Hua: joint first authors

* Corresponding author