

皮革的红外光谱与拉曼光谱鉴别方法

谢剑飞

(广州纤维产品检测研究院,广东 广州 511447)

摘要:皮革的材质鉴别是皮革及皮革制品检测中的基础项目,现行标准中鉴别皮革类别的主要方法有感官法、显微镜法和扫描电镜法,研究中的方法还有红外光谱法、DNA 鉴别法等。研究使用红外光谱法和拉曼光谱法鉴别人工革和天然皮革,结果表明红外光谱可用于区分天然皮革、聚氯乙烯人工革和聚氨酯人工革,使用 ATR 附件采集样品的红外光谱法方便快捷;拉曼光谱也可用来区分天然皮革、聚氯乙烯人工革和聚氨酯人工革,采集谱图过程方便快捷且不受样品中水分的影响,谱峰尖锐,易于识别。

关键词:拉曼光谱;红外光谱;人工革;天然皮革;鉴别

中图分类号:TS57

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2018)02-0036-04

皮革加工与应用的历史几乎与人类发展的历史等长,在漫长的发展过程中,早期皮革的制革原料是动物皮,其中牛皮和羊皮的用量最大。生皮经过浸水、脱毛、浸灰、软化、浸酸等一系列工序后进行鞣制,鞣制过程中鞣剂分子向皮内渗透并与生皮中的胶原分子活性基团交联结合,增加了胶原结构的稳定性,提高了耐湿热稳定性,改善了耐酸、耐碱等性能。进入 20 世纪,出现了人造革,人造革最早的雏形是用硝酸纤维素溶胶涂敷在织物表面制成的硝酸纤维素漆布;30 年代聚氯乙烯材料的工业化生产催生了以聚氯乙烯高分子材料涂覆的聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)人工革,在天然皮革的替代方面实现了工业化的实际应用;60 年代随着聚氨酯工业和非织造技术在人工革产品中的应用,出现了聚氨酯人工革(Polyurethane, PU)。

皮革材料广泛应用于服装服饰、鞋、箱包手袋、家具、汽车内饰、体育用品、工艺品等诸多领域,应用面宽广,对材料性能具有差异性要求。不同领域使用的皮革材料可分为天然皮革与人工革两大类,人工革又分为聚氯乙烯人工革、聚氨酯人工革、再生革等类别。皮革的特性因品种而有差异,不同种类的皮革应用不同,成本高低也悬殊,皮革的种类鉴别是皮革制品检验中的基础项目,皮革鉴别有一套长期积累的传统方法,同时也在开发新的检验方法以应对不断出现的新品种,提升皮革鉴别的准确率与效率。

现行标准中可用于皮革鉴别的主要标准有国际标

准“ISO 7131 Leather- Identification of leather with microscopy”、广东省地方标准 DB44/T 1358-2014《天然皮革材质鉴别方法》和 DB44/T 1359-2014《移膜皮革的鉴别方法》、出入境检验检疫行业标准 SN/T 4388-2015《皮革鉴定 扫描电镜和光学显微镜法》等,标准中采用的方法主要有显微镜法、扫描电镜法和感官经验法。行业内使用且未形成标准的或研究开发中的方法还有红外光谱法^[1-2]、近红外光谱法^[3-4]、DNA 鉴别方法^[5-7]等。

红外光谱法是根据样品的红外光谱特征得到其成分及含量的一种分析方法,不同种类的皮革其化学结构不同,具有不同的化学基团,在红外光谱中会表现出不同的特征吸收谱带。拉曼光谱是一种振动光谱,与物质自身的结构相关,谱图采集时对样品无损伤,测试前无需前处理,是一种快速简便无损的定性分析方法。红外光谱和拉曼光谱总体上是互补的,有些基团振动时偶极矩变化大,红外吸收峰强,是红外活性的,如羰基等;有些基团振动时偶极矩没有变化,不出现红外吸收峰,但拉曼振动峰会非常强,是拉曼活性与红外非活性的。研究皮革样品的红外光谱与拉曼光谱,比较不同种类皮革光谱的特征峰异同,探讨红外光谱与拉曼光谱在皮革鉴别中的应用。

1 试验部分

1.1 仪器

红外光谱仪为 Nicolet-6700 傅立叶变换红外光谱(赛默飞世尔科技公司,美国),配备衰减全反射(Attenuated Total Reflection,简称 ATR)附件。

拉曼光谱仪为 i-Raman EX 拉曼光谱仪(必达泰克

收稿日期:2017-11-27

基金项目:广州市质量技术监督局科技项目(2016kj07)

作者简介:谢剑飞(1978-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为纺织品测试技术、新型纤维材料及纤维增强复合材料,E-mail: xiejf@gtt.net.cn.

公司,美国)。

1.2 样品

所有的试验样品均来自广州纤维产品检测研究院的已测样品,测试采用的方法为现行标准中的光学显微法、扫描电镜法和感官法。测试样品的品种有牛皮革、羊皮革、聚氨酯人工革和聚氯乙烯人工革。

1.3 光谱采集

使用红外光谱仪和配套的 ATR 附件采集样品的红外光谱图,采集光谱的范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32 次,分辨率 4 cm^{-1} 。对带有涂层的疑似天然皮革样品,采集涂层面、非涂层面和涂层面以刀片刮削去除涂层后的红外光谱图。

使用拉曼光谱仪采集样品的拉曼光谱,仪器的激发波长为 $1\,064\text{ nm}$,积分时间为 50 s ,光谱范围为 $175\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率为 9.5 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 天然皮革与人工革的红外光谱

天然皮革的主要成分是蛋白质,由蛋白质纤维较为紧密地在三维空间排列、交织、堆积而成,在牛皮革、羊皮革、猪皮革、马皮革等天然皮革的蛋白质组分中,分子链及其官能团基本一致,不同物种来源的天然皮革其红外光谱的特征吸收峰相似。牛皮革与羊皮革的红外光谱图见图 1。在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 $-\text{NH}_2$ 的对称伸缩振动吸收峰,在 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 附近及 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近和 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ 附近分别出现了蛋白质酰胺 I 带和蛋白质酰胺 II 带的吸收峰, $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 附近是 C-O 伸缩振动吸收峰^[8]。天然皮革的红外光谱特征吸收峰相似,通过红外光谱难以有效鉴别天然皮革的具体种类。

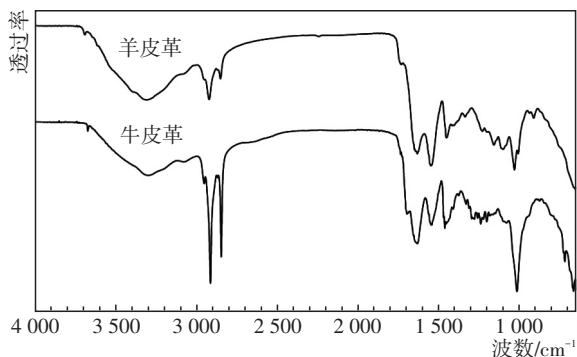


图 1 牛皮革与羊皮革的红外光谱图

人工革,其红外光谱图见图 2。聚氯乙烯人工革的面层由聚氯乙烯树脂、填料、增塑剂等组成,在 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 附近及 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,在 $1\,260\text{ cm}^{-1}$ 附近的强峰是与 $-\text{CH}_2-$ 相邻碳原子的 C-Cl 摇摆振动吸收峰,在 700 cm^{-1} 附近有明显的 C-Cl 伸缩振动吸收峰,聚氯乙烯人工革在加工中使用的酯类增塑剂使得其红外光谱在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 附近有酯类的特征吸收峰。聚氨酯人工革涂层的主要成分为聚氨酯树脂,添加剂的种类与用量都较少,但合成聚氨酯的单体种类通常在 3 种以上,分子链上的官能团较为复杂,氨基甲酸酯基 $-\text{NH}-\text{COO}-$ 在 $1\,530\text{ cm}^{-1}$ 附近有较强的 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动的组合吸收峰,在 $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 附近有较宽的 C-O 伸缩振动吸收峰,在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 附近有酯类的特征吸收峰,此外还有烃基、醚基、芳香基等一种或几种基团的特征吸收峰。

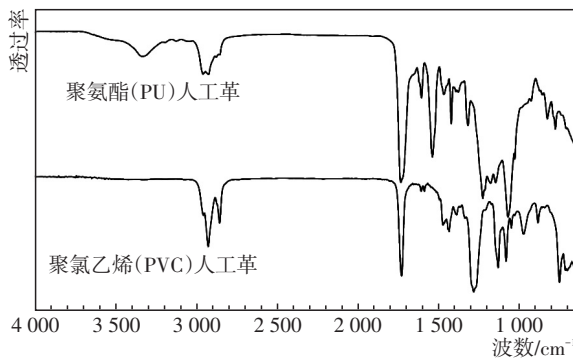


图 2 聚氯乙烯人工革与聚氨酯人工革的红外光谱图

天然皮革与聚氯乙烯人工革或聚氨酯人工革的红外光谱图有较大的差异,2 种人工革在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 附近出现羰基的伸缩振动特征峰,在 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 C-O 伸缩振动特征峰,天然皮革的红外光谱图中会出现蛋白质酰胺 I 带和蛋白质酰胺 II 带的吸收峰。聚氯乙烯人工革红外光谱中的 C-Cl 摇摆振动吸收峰和伸缩振动吸收峰、聚氨酯人工革红外光谱图中的氨基甲酸酯基吸收峰,可以用来有效鉴别聚氯乙烯人工革和聚氨酯人工革。

2.2 天然皮革与人工革的拉曼光谱

拉曼光谱是一种与物质自身结构相关的振动光谱,光谱采集时对样品无损伤,测试前无需特殊前处理过程,可提供快速简便的定性分析。拉曼光谱不受水的影响,分辨率高,谱峰尖锐,可探索用于皮革的定性鉴别。

聚氯乙烯人工革与聚氨酯人工革是最常见的两种

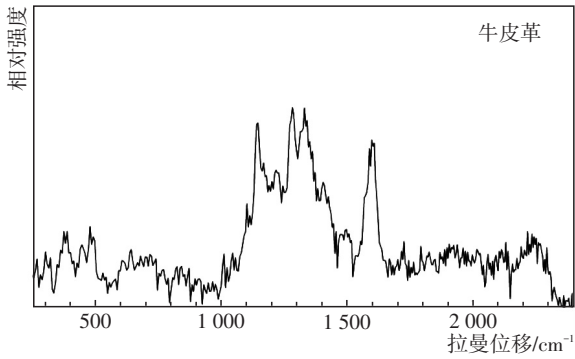


图3 牛皮的拉曼光谱图

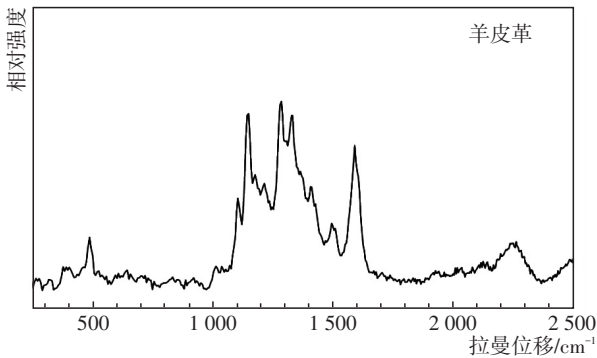


图4 羊皮的拉曼光谱图

牛皮革和羊皮革的拉曼光谱图见图3和图4。天然皮革的化学组成与组织结构类似,其拉曼光谱具有高度的相似性。以蛋白质为主要组分的天然皮革,其红外光谱一般研究酰胺I带和酰胺II带的特征峰,其拉曼光谱主要研究其酰胺I带和III带特征峰。天然皮革的拉曼光谱中,有3处较强的特征峰,其中 1140 cm^{-1} 附近为蛋白质氨基酸分子中骨架C-C的伸缩振动特征峰, 1280 cm^{-1} 和 1330 cm^{-1} 附近为酰胺III带特征峰, 1610 cm^{-1} 附近为酰胺I带特征峰,3处特征峰可用来鉴别天然皮革与人工革。

聚氯乙烯人工革的拉曼光谱见图5。聚氯乙烯人工革的拉曼光谱中, 650 cm^{-1} 附近的特征峰由碳原子与氯原子间的伸缩振动引起, 1430 cm^{-1} 附近的特征峰由碳原子与氢原子间的弯曲振动引起。C-Cl伸缩振动的拉曼特征峰可以用来区分聚氯乙烯人工革和聚氨酯人工革。

聚氨酯人工革的拉曼光谱图如图6所示。聚氨酯人工革的拉曼光谱中,最强峰是位于 1610 cm^{-1} 附近的 $-\text{NH}_2$ 面内振动特征峰, 610 cm^{-1} 附近和 1080 cm^{-1} 附近的特征峰分别由 $-\text{C}=\text{O}$ 和N-H弯曲振动引起。 1610 cm^{-1} 附近的最强峰可以用来区分聚氨酯人工革与聚氯乙烯人工革。

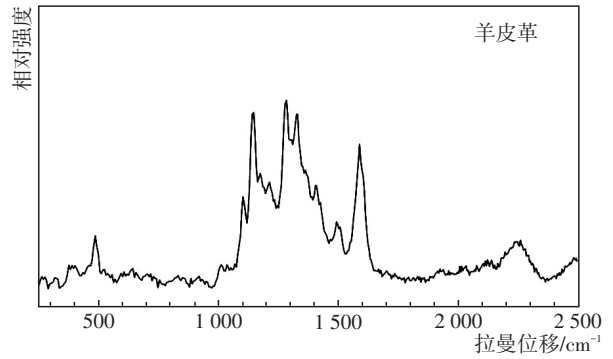


图5 聚氯乙烯人工革的拉曼光谱图

依据拉曼光谱中的特征峰可以有效区分天然皮革、聚氨酯人工革和聚氯乙烯人工革3个种类,但同红外光谱一样,不能用来有效区分天然皮革中牛皮革、羊皮革等具体种类。

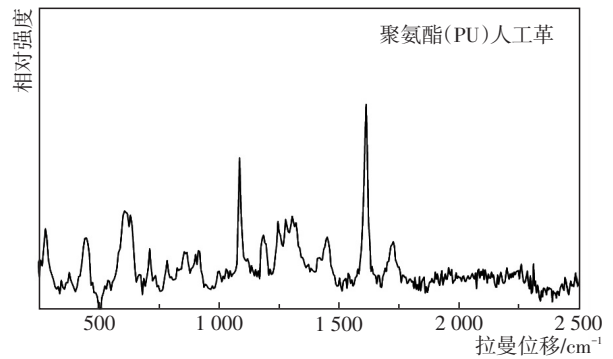


图6 聚氨酯人工革的拉曼光谱图

3 结论

(1)红外光谱可用来有效区分天然皮革、聚氯乙烯人工革和聚氨酯人工革,使用ATR附件采集样品的红外光谱方便快捷。

(2)拉曼光谱也可用来有效区分天然皮革、聚氯乙烯人工革和聚氨酯人工革,采集谱图过程方便快捷且不受样品中水分的影响,谱峰尖锐,易于识别。

(3)皮革的分类鉴别中,可使用红外光谱或拉曼光谱中的一种,也可以两种方法互相印证。但两种方法均难以有效鉴别天然皮革的具体种类,可以尝试使用近红外光谱方法对天然皮革的具体种类进行鉴别。

参考文献:

- [1] 应楚楚,林华,高璨.红外光谱分析技术在皮革及人工革鉴别中的应用[J].西部皮革,2014,36(2):31-34.
- [2] 陈磊,徐有强,冯军芳,等.红外光谱和光学显微镜两步法鉴别皮革的研究[J].中国皮革,2016,45(11):1-4.
- [3] 周莹,徐晓春,陈启群,等.常见皮革的近红外光谱快速

- 判别分析[J].光谱学与光谱分析,2016,36(9):2 802-2 806.
- [4] 王成云,褚乃清,林君峰.利用近红外光谱进行天然皮革材质的鉴别技术研究[J].皮革与化工,2016,33(5):7-11.
- [5] 柯振华,罗海英,陈筱婷,等.牛皮革 PCR 鉴别方法研究[J].皮革科学与工程,2013,23(1):32-36.
- [6] 罗利玲,杨芳芳,周晓芳.天然皮革 DNA 的提取方法研究[J].西部皮革,2017,39(13):42-44.
- [7] 杨芳芳,罗利玲,周晓芳.毛皮 DNA 提取方法的比较研究[J].纺织科技进展,2017,(6):38-39.
- [8] 翁诗甫.傅里叶变换红外光谱仪[M].北京:化学工业出版社,2005.

Identification of Leather by Infrared and Raman Spectroscopy

XIE Jian-fei

(Guangzhou Fibre Product Testing and Research Institute, Guangzhou 511447, China)

Abstract: Material identification was the basis item of leather and leather products test. The main methods for identifying the categories of leather in current standards were organoleptic, microscopy and scanning electron microscopy method, and other methods included infrared spectroscopy and DNA identification method in research. Infrared spectrometer and raman spectrometer method were used to identify artificial leather and natural leather. The results showed that the infrared spectrum could be used to distinguish natural leather, polyvinyl chloride artificial leather and polyurethane artificial leather. It was convenient and quick to collect the spectrum by attenuated total reflection (ATR) attachment. Raman spectroscopy could also be used to distinguish natural leather, polyvinyl chloride artificial leather and polyurethane artificial leather. The process of collecting spectra was convenient and fast, and was not affected by the moisture content in the sample, the peaks were sharp and easy to identify.

Key words: raman spectrum; infrared spectrum; artificial leather; natural leather; identification

(上接第 35 页)

Design of Contemporary Tie Dyeing Handicraft

HU Xin-rui

(School of Arts Design, Jiangsu Vocational College of Information Technology, Wuxi 214153, China)

Abstract: The characteristics and development status of modern tie dyeing handicraft were introduced. Combining the consumption concept and life style of modern people, three kinds of design angle for tie dyeing handicrafts were elaborated to provide reference for the design of tie dyeing handicrafts.

Key words: product design; tie-dyeing technology; product modeling; product style

纺织机械等重大技术装备进口税收政策调整

根据近年来国内装备制造业及其配套产业的发展情况,财政部、国家发展改革委、工业和信息化部、海关总署、税务总局、能源局等六部门日前共同印发《关于调整重大技术装备进口税收政策有关目录的通知》,对重大技术装备进口税收政策的 3 份目录进行了调整。

此次调整在《国家支持发展的重大技术装备和产品目录》中增列了国内处于起步期或成长期的部分技术装备,删减了目前国内产业发展较好、上下游配套较齐全的部分技术装备,进一步明确政策支持方向。其中,自动络筒机等纺织机械入选该目录。

据《国家支持发展的重大技术装备和产品目录》调整情况,相应调整《重大技术装备进口关键零部件、原材料商品目录》,对确有必要进口的零部件、原材料予以免税。自动络筒机的电子清纱器等入选该目录。对已具有较强竞争优势的部分技术装备,在《进口不予免税的重大技术装备和产品目录》中明确其进口不予免税。棉纺精梳联合机、往复式抓棉机、棉纺并条机、棉纺精梳机等进入该目录。修订后目录自 2018 年 1 月 1 日起执行。

(来源:中国纺织报)