

原子力显微镜技术及其在皮革学科中的应用^{*}

蔡素梅^{**} 林炜^{***}

(四川大学制革清洁技术国家工程实验室 四川 成都 610065)

摘要: 综述了原子力显微镜(AFM)的基本原理及其在皮革领域中的应用进展,概括了AFM在研究胶原形态结构、鞣制机理、环境因素诱导的胶原聚集以及皮革化学品等方面的一些主要结果,并做了简要的评述。

关键词: 原子力显微镜;皮革;胶原;鞣制机理

中图分类号 G 311 文献标识码 A

Atomic Force Microscopy and Application in Leather Field

Cai Sumei, Lin Wei

(National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather

Manufacture Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The basic principles of atomic force microscopy (AFM) and its applications in the leather field were summarized. The main research progresses on the morphological structure of collagen, tanning mechanism, collagen assembly induced by environmental factors, as well as leather chemicals, were reviewed.

Key words: AFM; leather; collagen; tanning mechanism

引言

1982年,IBM公司苏黎世实验室的Binnig等人发明了世界上第一台扫描隧道显微镜(简称STM)^[1],从而可在原子级分辨率水平上测量材料的表面形貌,为人类探索超微观世界的奥秘提供了有力的观察和研究工具^[2],由此发明者获得了1986年的诺贝尔物理学奖。随着STM在表面科学和生命科学等领域中的广泛应用,相继出现了许多同STM技术相似的新型扫描探针显微镜(SPM),主要有扫描力显微镜(SFM)、弹道电子发射显微镜(BEEM)、扫描离子电导显微镜(SICM)、扫描近场光学显微镜(SNOM)等,它们都可以在极高分辨率条件下研究不同材料的表面或界面结构。其中,Binnig等人于1986年发

明的原子力显微镜(atomic force microscopy,简称AFM)是最具代表性的扫描力显微镜,也是SPM家族中应用最广泛的表面观察研究工具之一^[1]。

AFM不仅能在原子尺度上对导体、半导体表面进行成像,而且能获得诸如玻璃、陶瓷等非导电材料的表面结构,并能够根据研究材料的不同需要,在真空、大气或水中实时地直接观察物体;不仅可得到样品的三维形貌图像,也可以对材料表面进行粒度、厚度、粗糙度等计算统计;不仅可以探测分子间的作用力,而且可对材料实现纳米操纵。与扫描电镜(SEM)相比,AFM纵向分辨率高,克服了必须在真空条件下测试的限制,而且检测非导电材料不需要喷金处理,更适用于生物材料研究;而与透射电镜(TEM)相比,AFM对样

品损害小^[3-5]。因此,尽管AFM问世时间较短,其应用理论与技术迅猛发展,在分子材料科学、生命科学以及表面科学等领域中广泛应用。近年来,AFM技术也受到皮革领域研究工作者的关注,在研究胶原形态结构、鞣制机理、环境因素诱导的胶原聚集、皮化材料等方面,已有一些文献报道。本文首先简介原子力显微镜的工作原理和成像模式,着重对其在皮革学科领域中的应用情况进行回顾和评论。

1 AFM的工作原理

1.1 AFM的基本原理

与光学显微镜和电子显微镜不同,AFM不是采用光学或电子透镜来成像,而是利用尖锐探针在样品表面上方扫描来检测样品的一些性质。

* 基金项目:国家自然科学基金资助(项目号:21074074)

** 第一作者简介:蔡素梅,女,1986年生,硕士研究生

*** 通讯联系人

AFM 的基本工作原理如图 1 所示。

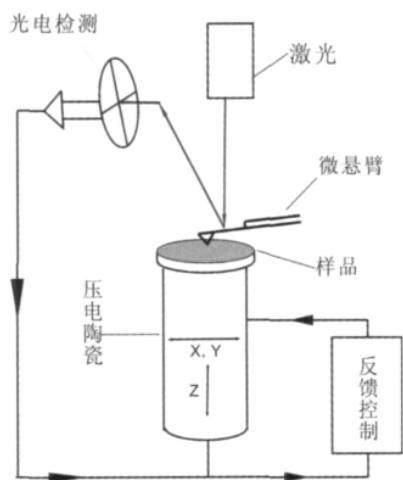


图 1 AFM 工作原理示意图

将对微弱力极敏感的微悬臂一端固定,另一端有一微小的尖锐探针,当探针与被测样品接近时,探针与样品间发生原子间的相互作用力,这一作用力导致微悬臂发生弹性形变,光电检测系统可通过微悬臂背面反射的激光束的位移检测到这一变化。在 AFM 经常使用的恒力模式下,反馈系统根据检测器电压的变化,不断通过压电陶瓷调整针尖或样品的 Z 轴方向的位置,保持针尖—样品间作用力恒定不变,针尖和样品所被调整的 Z 轴距离作为 Z 方向的信号,再加上表征样品被扫描位置的 X、Y 方向信号,即可得到样品的表面形貌。AFM 的图像也可以使用“恒高”模式来获得,也就是在 X、Y 扫描过程中,保持针尖与样品之间的距离恒定,通过测量微悬臂 Z 方向的形变量来成像。这种方式不使用反馈回路,可以采用更高的扫描速度,通常在观察原子、分子像时用得比较多,而不适用于表面起伏比较大的样品。根据所研究样品表面结构性质及研究需要的不同,相应的还可以选用其它操作模式,如恒梯度模式、谱学模式等,利用谱学模式可以测得力—距离曲线,从而测量探针与材料表面的各种相互作用力,得到表面定域粘弹性质的信息^[1]。

1.2 AFM 的成像模式

根据探针同样品间距离及作用力性质的不同,AFM 主要有 3 种成像模式:接触模式、非接触模式、轻敲模式或称动态模式^[6]。

在接触模式中,针尖与样品间距离小于 0.03nm,原子间力为排斥力,其大小为 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ N,可认为针尖始终和样品接触,在样品表面简单移动,以恒高或恒力等模式进行扫描。接触模式通常可以产生稳定的、高分辨率的图像,但是由于针尖在样品表面上滑动及样品表面与针尖的粘附力、毛细作用等,可能使针尖受到损害、样品变形,得到假象,所以接触模式一般不适用于研究生物大分子、低弹性模量样品以及容易移动变形的样品^[7]。

在非接触模式中,针尖在样品表面上方振动,探针距离样品表面上方 5~20nm,始终不与样品接触,探针监测器检测的是范德华吸引力和静电力等长程作用力。这种模式虽然增加了显微镜的灵敏度,但由于针尖与样品间距较长,分辨率比接触模式和轻敲模式都低,成像不稳定,操作相对困难,通常不适用于在液体中成像,在生物中的应用也较少^[7]。

轻敲模式是介于接触模式和非接触模式之间的成像技术,微悬臂在其共振频率附近作受迫振动,轻轻地敲击样品表面,间断地和样品接触,针尖与样品间的作用力通常为 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ N。由于针尖与样品接触,分辨率几乎同接触模式一样,同时由于接触短暂,可提供针尖足够的振幅来克服针尖和样品间的粘附力,避免针尖粘附到样品上;另外由于作用力是垂直的,表面材料受横向摩擦力和剪切力影响较小。不过,这一垂直力也会使柔软或有弹性的样品表面发生变形,所以轻敲模式图象经常反映的是样品表面形貌与弹性特性的混合。轻敲模式在大气和液体环境下都可以实现:在液体中,由于液体的阻尼作用,针尖与样品的剪切力更小,对样品的

损伤也更小,所以可以对活性生物样品进行现场检测、对溶液反应进行现场跟踪等。轻敲模式在聚合物和生物样品的研究中应用较多^[6-7]。

轻敲模式的另一重要应用是相位成像(phase imaging),即通过测定扫描过程中微悬臂的振荡相位和压电陶瓷驱动信号的振荡相位之间的差值,来研究材料表面的不同性质。相位成像技术可以用来研究样品的表面摩擦、材料的粘弹性和粘附性等,也可以对表面的不同组分进行化学识别,比如它对于识别表面污染物、复合材料中的不同组分以及表面粘性或硬度不同的区域非常有效。它所得信息与横向力显微镜相近,但因为采用了轻敲模式,可以适用于柔软易损、粘附性强或与基底结合不牢的样品^[11]。

对于一定的试验体系,即使是轻敲模式,吸附颗粒也可能粘附到探针上,造成双针尖假象。在实际操作中,通常根据被测材料的特性以及不同的研究需要,选择合适的操作模式与成像模式。例如对柔软的胶原纤维的成像多采用轻敲模式,因为轻敲模式所用的力比接触模式低,并且摩擦力更小^[8]。

2 AFM 在皮革学科中的应用

近现代分析测试技术的快速发展,也带动着皮革学科的研究从宏观到微观、从对反应现象的描述到对制革本质的探究,并从而推动了工艺技术的不断革新。近年,AFM 作为一种在分子水平研究非导电材料微观结构形貌的强有力工具,它的应用成为皮革领域的一种新的研究手段,并由此得到了一些有价值的信息。

2.1 AFM 在胶原形态结构研究中的应用

作为制革原料的动物皮是一种复杂的生物组织,其特有的纤维编织结构是皮革物理机械性能的基础,制革工艺过程中的化学、机械和生物作用,就是通过适度改变其组织结构并由此决定

成革的性能和质量^[9]。动物皮中含量最高的成分是胶原,胶原纤维具有多级结构,胶原最基本单位是胶原分子,是由 3 条左旋 α 肽链构成的右手螺旋分子,直径 1.5nm,长约 280nm,5 个胶原分子按照四分之一错列排列,并通过首尾重叠部位相互交联形成微原纤维,直径约为 8nm,微原纤维进一步形成直径为 30nm 到 500nm 不等的原纤维,原纤维排列形成基础纤维和纤维束。AFM 使得人们可以直观观察到胶原的细微结构。根据制样方法的不同,我们这里把样品分为 2 类,原生胶原纤维和再生胶原纤维,前者是指从动物体上取下的组织,经过去肉、脱脂等步骤,直接用于 AFM 观测,后者是指经过酸法、碱法或酶法分离提取出的胶原溶液,再经过一系列的处理制得的样品。

Revenko 等^[8]用 AFM 观测了原生的鼠尾跟腱胶原纤维和再生的鼠尾跟腱胶原纤维,并与 TEM、SEM 测试结果比较。他们采用轻敲模式观测到的原生胶原纤维宽度约为 200nm, D 周期为 69nm,明暗带之间高度差为 16nm; 重组的胶原纤维宽约 90 ~ 130nm, D 周期 67nm,明暗带间高度差为 4nm。与电镜结果比较,AFM 的横向分辨率(XY 方向)接近 SEM,不如 TEM,但是 AFM 具有 Z 方向分辨率高的优势,能够获得明暗周期高度差。Baselt 等^[10]用 AFM 研究了原生鼠尾胶原纤维和再生牛胶原纤维的形态,得到类似的结果,原纤维 D 周期为 60 ~ 70nm,明暗带间的高度差随原纤维的粗细由 5 到 15nm 不等,与 TEM 的结果相似,还发现在明带中有 1nm 深的小暗带;当将胶原纤维浸入水中测试时,D 周期等结构不再明显。

利用 AFM 可以观察胶原纤维的顺序自组装过程。Gale 等^[11]先制备了胶原溶液,然后在不同的时间间隔取样于 AFM 下检测,观察到牛皮胶原从胶原分子(直径 1 ~ 2nm,长 300 ~ 500nm)到微原纤维(直径 2 ~ 6nm、长

大于 10 μ m, D 周期约 67nm),再到原纤维(D 周期约 67nm)的顺序自组装过程。Cisneros 等^[12]用 AFM 追踪了牛皮胶原的自组装,提出胶原分子间先相互聚集成低聚物,然后重新排列组装成微原纤维的推论。

AFM 不仅可以观测胶原纤维表面形貌,而且可以对胶原进行纳米解剖,观测胶原纤维内部结构形貌,进一步测试胶原的一些性能。Wen 等^[13]在获得 FLS(长间距片段)型胶原纤维的表面形貌之后^[14]利用 AFM 实现了对单根胶原纤维的纳米解剖,对内部结构直接成像。Strasser 等^[15]不仅通过显微解剖对牛皮胶原内部结构清晰成像,并且利用 AFM 记录力-距离曲线,对胶原纤维外部和内部的弹性性能进行了测试。其结果显示:牛皮胶原原纤维高度为 30nm,宽度为 270nm,呈现清晰的明暗交替周期约 78nm 的条纹,解剖的深度约为原纤维高度的一半,纤维内部与外部的条纹结构相吻合,周期一致,弹性测试结果表明,原纤维内部与外部的杨氏模量相同,但是内部的黏度高于外部。

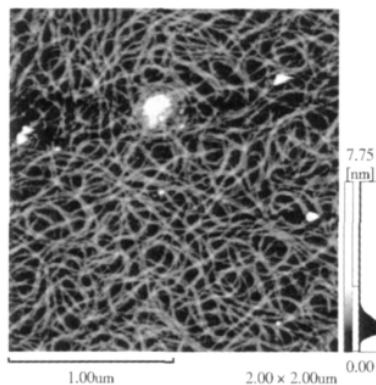


图 2 牛跟腱 I 型胶原的 AFM 形貌图(2.8 $\times 10^{-6}$ g/mL, pH = 3 的醋酸溶液,由岛津公司的 SPM-9600 型 AFM 测得)

鉴于 AFM 可以在纳米尺度直接观察胶原的形态结构,所以近年也用于对提取胶原的形貌结构表征和鉴定,如:刘苏锐等^[16]用酶法提取猪皮胶原,在 AFM 下观察其为 300nm 长、15nm 宽的纤维,由此推断提取的猪皮 I 型胶原

结构未破坏。我们课题组采用酶法提取的牛跟腱 I 型胶原的 AFM 图像如图 2 所示,可以看到胶原细纤维($\Phi 10 \sim 30$ nm)在云母表面铺展排布较均匀。

2.2 AFM 在鞣制机理研究中的应用

探究鞣制过程对天然胶原结构的影响一直是皮革学科重要的科学问题^[17],借助于现代分析测试技术手段,深入探求鞣制机理,使得这方面的理论和证据不断丰富。Gayatri 等^[18]利用 AFM 研究了二价铬的不同聚集体($(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$ (二聚体)、 $\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9$ (三聚体)和 $\text{Cr}_4(\text{OH})_4(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_{123}$ (四聚体)与原生鼠尾跟腱胶原的相互作用,二聚体与原生胶原纤维作用后使其 D 周期减小 8nm 左右,三聚体使其略有减小,而四聚体对其没有影响;分析原因认为二聚体的尺寸小,更易渗透,取代胶原表面水合层的水分子,从而导致其 D 周期减小,三聚体热力学亲和力差,自身不稳定,因而作用较弱,四聚体反应活性低,对胶原纤维 D 周期没有影响。作者又研究了这 3 种聚集体与分离提取的鼠尾胶原的相互作用,发现二聚体可以让胶原单体按照四分之一错列方式聚集,而三聚体只能让胶原单体聚集成网状,推测是二聚体先与胶原上天冬氨酸和谷氨酸的羧基反应,然后再将形成的小纤维按四分之一错列方式组装,三聚体可能由于尺寸大而不能将胶原分子按照四分之一错列方式聚集。

为探讨 NaCl 和 Na_2SO_4 对胶原-铬和胶原-铝反应的影响,王寅齐等^[19]测定了 NaCl 和 Na_2SO_4 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 在胶原纤维上的结合量的影响,并利用 AFM 对胶原在中性盐存在时的形貌进行了观察,认为 NaCl 可以通过破坏胶原表面的水膜,促进胶原聚集,减小胶原纤维间的距离,从而有利于胶原与金属鞣剂的反应; Na_2SO_4 也会促进胶原聚集,但由于 SO_4^{2-} 对金属鞣剂产生了较强的蒙

围作用,整体上表现为削弱了胶原与金属鞣剂的反应。这种解释似乎还值得讨论,或许从盐对胶原-鞣剂形成的超分子结构的稳定性影响方面来考虑更为合理^[20]。

范浩军等在研究纳米 SiO_2 或 TiO_2 鞣制机理时^[21-22],使用 AFM 表征了 SiO_2 在胶原中的大小及分布。当 SiO_2 的用量低于 3% (与干胶原的质量比) 时, SiO_2 在胶原中分散均匀平整,尺寸为 50 ~ 90 nm, 当 SiO_2 的用量低于 4% 时, 纳米粒子仍然分散均匀, 尺寸低于 200 nm, 但是当 SiO_2 的用量高于 6% 时, 出现了 500 nm 以上的大团聚体。

目前用 AFM 研究鞣制机理仍然停留在形貌成像上, 如果能充分利用 AFM 的各项功能如力-曲线分析技术, 或者与其它分析测试手段相结合, 可能会获得更多有价值的信息。

2.3 利用 AFM 研究环境因素诱导的胶原的聚集

不同环境条件下胶原的聚集态结构也是研究的一个热点, 因为它与胶原材料的性能相关, 对于理解鞣制机理也有重要意义。利用 AFM 研究不同来源的胶原在不同浓度、不同 pH 条件下的聚集行为, 国内外已有较多报道。Chernoff 等^[23]应用 AFM 观察到胃蛋白酶法提取的牛皮胶原在 pH 值为 7.4 的磷酸盐缓冲液中, 浓度为 0.11 mg/mL 时, 吸附在云母片上可形成 D 周期为 70 nm 的原纤维, 同时形成一些小纤维; 用 0.012 mol/L 的盐酸溶液做溶剂在 pH = 3 时, 观察到低聚纤维呈网状吸附在云母片上。王小燕等人^[24]研究不同来源的 I 型胶原聚集行为, 通过图像并结合平均粗糙度的计算, 说明在高浓度时, 来源不同的胶原纤维聚集形态有较大差异。

利用 AFM 检测温度、剪切力、紫外、超声波等因素对胶原的影响方面也有较多报道^[25-28]。王香梅等^[26]研究温度对酶解法提取的牛胶原聚集态

的影响, AFM 测试表明, 40℃ 时牛胶原分子由螺旋结构的长链断裂为小链段和一些小碎片。Li 等^[28]对比胃蛋白酶法提取的牛跟腱胶原与超声波结合胃蛋白酶法提取的胶原形态, 二者均保持典型的胶原纤维结构, 从这个角度说明低频率 (40 kHz, 120 W) 的超声波不会导致胶原变性。

AFM 可用于离子、乙醇、表面活性剂等其它物质与胶原相互作用调控胶原组装行为的研究^[29-31]。Grant 等^[29]利用 AFM 系统研究了溶剂环境中的水分、一价盐以及乙醇等, 会导致牛跟腱胶原纤维的弹性模量从 2 MPa 到 200 MPa 的变化。这一结果表明: 胶原分子间有多种相互作用力影响着胶原纤维的弹性模量, 包括水合作用、氢键、离子键或者疏水作用等, 通过调节这些作用力的强弱, 即可调节纤维的弹性模量。Loo 等^[30]利用 AFM 研究了 K^+ 调控胶原在云母表面的组装行为, 随着 K^+ 浓度的提高, 胶原纤维逐渐聚集成为有序结构。

本课题组研究了 $\text{Cr}^{3+}/\text{COO}^-$ 络合作用诱导明胶稀溶液的聚集情况^[31], 利用 AFM 观察到明胶聚集的分形结构 (图 3), 并计算出分维, 以推测聚集过程的动力学机理; 而在研究原花青素与胶原的相互作用时^[32], 发现由于氢键作用胶原细纤维聚集成网络结构, 聚集后的纤维直径约 20 ~ 50 nm。

2.4 AFM 在皮革化工材料研究中的应用

聚氨酯、聚丙烯酸、表面活性剂等都是制革中常用的皮革化学品, AFM 也可用于这类材料的研究。张帆等^[33]用 AFM 表征了二氧化硅在纳米 SiO_2 /聚氨酯复合材料中的分散情况, 得出纳米 SiO_2 的尺寸在 50 ~ 150 nm 之间。王亚强等^[34]研究纳米 SiO_2 /聚丙烯酸酯复合涂层的热降解, 将丙烯酸酯涂层和复合涂层分别在 320℃ 热处理 1 h, 由 AFM 观察表面形貌, 表明热降解造成丙烯酸酯涂层表面凹凸不

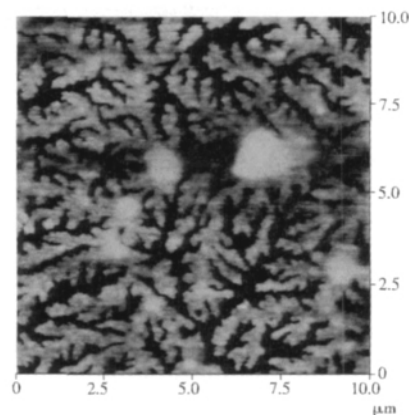


图 3 Cr^{3+} 诱导的明胶聚集的 AFM 图像 ($[\text{明胶}] = 0.2 \mu\text{mol/L}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 85.9 \mu\text{mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 由 Digital Instrument Inc 公司的 Nanoscope III a 型 AFM 测得)

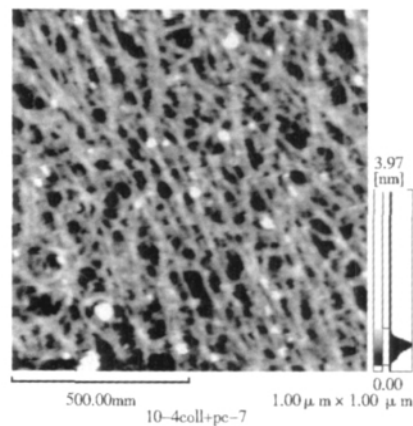


图 4 原花青素交联的胶原 AFM 图像 ($C_{\text{胶原}} = 10 \mu\text{g/mL}$, 胶原/原花青素 (g/g) = 50:1, 由岛津公司的 SPM-9600 型 AFM 测得)

平, 粗糙度较大; 而复合涂层热处理后涂层表面比较光滑。穆畅道等^[35]利用从铬革废弃物中提取的明胶为原料, 通过乳液聚合技术, 制备出新型蛋白类皮革涂饰剂, 并利用 AFM 观察乳胶粒的大小、结构、均匀性, 以了解各聚合物乳液的微观情况。

3 展望

AFM 作为近年发展起来的一种成熟的试验设备, 已经被很多实验室采用; AFM 技术因其制样简便, 测试环境多样, 成像分辨率高, 可以探测纳米尺度上的形貌和作用力, 甚至可对材料进

行纳米操纵,也成为常用的分析检测手段,并对皮革学科的研究亦起到推动作用。不过,任何一种试验设备都有其特定的测试要求和范围,AFM 对于表面起伏较大的样品(如动物皮)可探测的范围很有限,如果能与其它技术手段如 SEM 结合使用,则可以得到更全面的信息。充分发挥 AFM 的成像功能、力—曲线测试等功能进行鞣制机理、胶原材料等方面的研究,并与其它分析测试技术相结合,更有助于皮革学科的进一步深入发展。

参 考 文 献

- [1] 白春礼,田芳,罗克. 扫描力显微镜[M]. 北京: 科学出版社,2000: 1-10
- [2] 施春陵,蒋建清. 原子力显微镜(AFM)在材料性能分析中的应用[J]. 江苏冶金,2005,33(1): 7-9
- [3] 吉晓江,田云飞,赵纯培,等. 原子力显微镜和皮革胶原纤维精细结构的研究[J]. 现代仪器,2002,38(1): 41
- [4] 王莉娟,张英鸽. 原子力显微镜对纳米生物结构的观察和操纵[J]. 生物物理学报,2004,20(4): 253-256
- [5] 王艳霞,李艳宁,傅星,等. 原子力显微镜在生物力测量中的应用[J]. 微纳电子技术,2003,40(7/8): 228-230
- [6] 白海会. 原子力显微镜技术及其在分子结构形态学方面的应用研究[D]. 重庆: 重庆大学,2006: 20-22
- [7] 冯璐. 提高原子力显微镜(AFM)成像质量的方法[J]. 大学物理实验,2009,22(2): 2-3
- [8] Revenko I, Sommer F, Minh D T. Atomic force microscopy study of the collagen fibre structure [J]. Biol. Cell., 1994, 80(1): 67-69
- [9] 王英梅,李志强. 扫描探针显微镜在胶原纤维精细结构研究中的应用[J]. 电子显微学报,2003,22(2): 83-86
- [10] Baselt D R, Revel J P, Baldeschwieler J D. Subfibrillar structure of type I collagen observed by atomic force microscopy [J]. Biophys. J., 1993, 65(6): 2 644-2 655
- [11] Gale M, Pollanen M S, Markiewicz P, et al. Sequential assembly of collagen revealed by atomic force microscopy [J]. Biophys. J., 1995, 68(5): 2 124-2 128
- [12] Cisneros D A, Hung C, Franz C M, et al. Observing growth steps of collagen self-assembly by time-lapse high-resolution atomic force microscopy [J]. J. Struct. Biol., 2006, 154(3): 232-245
- [13] Wen C K, Goh M C. AFM Nanodissection reveals internal structural details of single collagen fibrils [J]. Nano. Lett., 2004, 4(1): 129-132
- [14] Paige M F, Rainey J K, Goh M C. Fibrous long spacing collagen ultrastructure elucidated by atomic force microscopy [J]. Biophys. J., 1998, 74(6): 3 211-3 216
- [15] Strasser S, Zink A, Janko M, et al. Structural investigations on native collagen type I fibrils using AFM [J]. Biochem. Bioph. Res. Co., 2007, 354(1): 27-32
- [16] 刘苏锐,王坤余,琚海燕. 猪皮 I 型胶原蛋白的提取及其结构表征[J]. 中国皮革,2007,36(7): 44-45
- [17] 林炜,穆畅道,张铭让. 与铬鞣有关的胶原化学研究进展[J]. 化学进展,2000,12(2): 218-227
- [18] Gayatri R, Sharma A K, Rajaram R, et al. Chromium(III)-induced structural changes and self-assembly of collagen [J]. Biochem. Bioph. Res. Co., 2001, 283(1): 229-235
- [19] 王寅齐,魏香奕,曾运航,等. 中性盐对胶原与铬和铝反应的影响[J]. 皮革科学与工程,2010,20(2): 16-19
- [20] Reich G. From collagen to leather—the theoretical background [M]. Germany, Ludwigshafen: BASF service center media and communications, 2007
- [21] 范浩军,石碧,段镇基. 纳米级 TiO₂ 或 SiO₂ 的鞣制机理及鞣性的研究[J]. 皮革科学与工程,2003,13(1): 18-21
- [22] Fan H J, Shi B, He Q, et al. Tanning characteristics and tanning mechanism of nano-sio₂ [J]. J. Soc. Leath. Tech. Ch., 2004, 88(4): 139-142
- [23] Chernoff E A G, Chernoff D A. Atomic force microscope images of collagen fibers [J]. J. Vac. Sci. Technol. A., 1992, 10(4): 596-599
- [24] 王小燕,蔡继业,梁志红. 应用原子力显微镜对不同来源 I 型胶原蛋白溶液聚集行为的研究[J]. 山东生物医学工程,2002,21(4): 17-20
- [25] 王香梅,高建峰,蔡中婷. 温度对牛胶原聚集态的影响[J]. 高分子通报,2010(6): 82-86
- [26] 李洋,李艳稳,杜宗良,等. 剪切作用对胶原热稳定性的影响[J]. 中国皮革,2007,36(17): 12-15
- [27] Rabotyagova O S, Cebe P, Kaplan D L. Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation [J]. Mat. Sci. Eng. C-Bio. S., 2008, 28(8): 1 420-1 429
- [28] Li D F, Mu C D, Cai S M, et al. Ultrasonic irradiation in the enzymatic extraction of collagen [J]. Ultrason. Sonochem., 2009, 16(5): 605-609
- [29] Grant C A, Brockwell D J, Radford S E, et al. Tuning the elastic modulus of hydrated collagen fibrils [J]. Biophys. J., 2009, 97(11): 2 985-2 992
- [30] Loo R W, Goh M C. Potassium ion mediated collagen microfibril assembly on mica [J]. Langmuir, 2008, 24(23): 13 276-13 278
- [31] Lin W, Zhou Y S, Zhao Y, et al. Cr³⁺/COO⁻ complexation induced aggregation of gelatin in dilute solution [J]. Macromolecules, 2002, 35(19): 7 407-7 413
- [32] He L R, Mu C D, Shi J B, et al. Modification of collagen with a natural cross-linker, procyanidin [J]. Int. J. Biol. Macromol., 2011, 48(2): 227-380
- [33] 张帆,韩向洪,葛靖,等. 聚氨酯/SiO₂ 涂料结构的表征[J]. 中国皮革,2006,35(15): 6-9
- [34] 王亚强,李玉平,张润阳,等. 纳米 SiO₂/聚丙烯酸酯复合涂层的热降解[J]. 应用化学,2006,23(12): 1 327-1 329
- [35] 穆畅道,林炜,潘志成. 利用从铬鞣废弃物中提取的明胶研制皮革涂饰剂[J]. 中国皮革,2002,31(5): 1-6

(收稿日期:2011-02-21)