

3 种胶原蛋白基皮革填充材料在 无铬鞣工艺中的应用研究

刘素清¹, 李金朋², 芮浪², 杨茂², 李彦春^{2*}

(1. 山东省皮革工业研究所, 山东 济南 250021;

2. 齐鲁工业大学(山东省科学院)轻工科学与工程学院, 山东 济南 250353)

摘 要:无铬鞣目前存在的主要问题是鞣制出来的革负电性强,对后续阴离子染整材料的吸收利用率低,加之适合无铬鞣的配套后整饰材料少,导致无铬鞣的应用受限。本文将齐鲁工业大学实验室自制的氨基树脂、丙烯酸树脂及芳香族合成鞣剂改性的 3 种胶原蛋白基皮革填充材料(DCL、NCL、PCL)应用于 F-90 无铬鞣工艺的复鞣填充过程中,通过对坯革的物理机械性能测试和废水中有机物的检测,研究了胶原基复合材料用于无铬鞣工艺中对坯革质量及化工材料吸收的影响;通过 FTIR、DSC 和 SEM 等手段对鞣剂间的相互作用和反应机理进行了初步研究。结果表明:3 种胶原蛋白基皮革填充材料 DCL、NCL、PCL 均有很好的填充作用,坯革的机械性能得到提升,还可促进皮革对染料和加脂剂的吸收,废水中有机碳降低,说明胶原蛋白基皮革填充材料上的游离-NH₂与 F-90 的氯代三嗪结构产生了有效的化学交联。

关键词:胶原蛋白;皮革填充材料;无铬鞣;F-90;应用研究

中图分类号 TS 51 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-008-001

Application of three collagen based leather filling materials in chrome-free tanning process

LIU Suqing¹, LI Jinpeng², RUI Lang², YANG Mao², LI Yanchun²

(1. Shandong Province Leather Industry Research Institute, Jinan 250021, China;

2. School of Light Industry and Engineering, Qilu University of Technology

(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: At present, the main problems of chrome-free tanning are that the tanned leather has strong negative charge, low absorption and utilization rate of subsequent anionic dyeing and fatliquor materials, and the lack of matching wet finishing materials suitable for chrome-free tanning, which leads to the limited application of chrome-free tanning. In this study, three collagen-based filling materials (DCL, NCL, PCL) modified by amino resin, acrylic resin and aromatic synthetic tanning agent made by Qilu university were applied to the retanning and filling process of F-90 chrome-free tanning. The physical and mechanical performance test of crust leather, the detection of organics in wastewater and the effect of collagen-based filling materials on the quality of the leather and chemical absorption in the chrome-free tanning process were studied. Meanwhile, preliminary research on the interaction and reaction mechanism of the tanning agents were conducted by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning

收稿日期:2021-06-16;修订日期:2021-07-08

第一作者简介:刘素清(1968—),女,本科,高级工程师,liusuqing789@sohu.com,主要从事鞋革检测及皮革清洁生产技术研究

* 通讯联系人:李彦春(1964—),女,博士,教授,qlulyc@126.com,主要从事清洁生产和固体废物资源化利用研究

calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM). Results show that the three types of collagen-based filling materials of DCL, NCL and PCL have an obvious filling effect and improve mechanical properties, it promotes the leather's absorption of dyes and fatliquor and the organic carbon in the wastewater is reduced, indicating that the free $-NH_2$ on the collagen-based filling material and the structure of chlorotriazine in F-90 produce effective chemical cross-linking.

Key words: collagen; leather filling materials; chrome-free tanning; F-90; application research

前 言

铬鞣因其卓越的性能已有 100 多年的历史,是传统制革中采用最多也是鞣制性能最好的鞣剂,到目前为止,还没有一种鞣法能达到铬鞣革那样的效果,如良好的丰满性、优良的耐湿热稳定性和耐曲折性等。但常规铬鞣工艺中铬的利用率低,只有 70%~80%,因此生产中会有较多含铬废液排放,如不处理会对环境造成较大污染;同时含铬废革屑又被国家列为危险废物,如处理不当也会对环境产生很大问题。研究出一种新型实用的无铬鞣技术一直是皮革工作者努力的方向^[1-4]。

STAHL 公司的 F-90 是目前市场上大家认可度比较高的无铬鞣产品,据资料显示,F-90 的主要化学成分为对-[(4,6-二氯-1,3,5-三嗪-2 基)氨基]-苯磺酸钠,这种新型的无铬鞣材料相对于铬鞣来说,可以极大地降低对环境的污染^[5-7],但在实际应用过程中发现,其鞣革性能与铬鞣相比还有很大差距,如收缩温度低、丰满柔软性欠佳等^[8]。研究 F-90 无铬鞣工艺发现,工艺选用的鞣剂、复鞣剂、染色加脂剂等主要以阴离子型材料为主,在复鞣加脂过程中,由于同种电荷的排斥作用,其他阴离子型材料很难与皮革胶原产生较好的结合^[9-10]。

胶原蛋白是由多个氨基酸通过肽键缩合而形成的典型氨基酸型两性化合物,分子内同时含有带有正电荷的氨基和带有负电荷的羧基^[11-12]。对胶原蛋白进行改性并应用于无铬鞣过程中,可以对坯革表面电荷进行调控,促进皮革对阴离子材料的吸收和结合^[13]。制革生产过程中会产生大量废弃皮胶原,从制革废弃物中提取胶原多肽并进行改性得到两性胶原蛋白基填充材料,将其应用于无铬鞣过程中,能够促进阴离子材料的吸收和结合,减少其对环境的污染,同时实现了制革废弃物的资源化利用。

本论文将齐鲁工业大学实验室自制的 3 种具有不同交联结构的聚合物改性胶原基填充材料(胶原蛋白基氨基树脂(DCL)、胶原蛋白基丙烯酸树脂(NCL)和芳香族胶原蛋白基树脂(PCL))应用于 F-90 无铬

鞣的复鞣填充工艺中,研究了其对坯革的成革物理机械性能及染色加脂材料吸收的影响,并对 F-90 与两性蛋白基复鞣材料(DCL、NCL、PCL)的作用机理进行了初步探讨。

1 试验部分

1.1 主要材料及仪器设备

黄牛皮,德州兴隆皮革制品有限公司;

F-90 鞣剂,GRS、SXP、RS-31、MLB、DLE、FTG 复鞣剂,AL3、NLM、CD 加脂剂,斯塔尔精细化工公司;

甲酸、甲酸钠、小苏打、二氯甲烷,分析纯,国药化学试剂集团;

胶原蛋白基氨基树脂(DCL)、胶原蛋白基丙烯酸树脂(NCL)及芳香族胶原蛋白树脂(PCL),齐鲁工业大学皮革固体废弃物资源化利用研究所制备。

不锈钢试验转鼓,GSD450-4,无锡新达轻工机械有限公司;

恒温恒湿箱,YG751D,温州方圆仪器有限公司;

收缩温度测试仪,GT-7071-H,高铁检测仪器有限公司;

水浴恒温振荡器,江苏金怡仪器科技有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9203A,上海风棱实验设备有限公司;

总有机碳/总氮分析仪,Multi N/C 2100 S,德国耶拿分析仪器股份公司;

微机控制电子万能试验机,XWN-20,长春新科试验仪器研究所;

傅立叶变换红外光谱仪,IRAffinity-1S,株式会社岛津制作所;

扫描电镜,PW-100-515,复纳科学仪器(上海)有限公司;

差示扫描量热仪,DSC25,美国 TA 仪器公司。

1.2 胶原蛋白基皮革填充材料应用于无铬鞣工艺的复鞣填充

采用软化后的黄牛皮进行试验,沿牛皮背脊线部

位左右对称取 4 块大小为 40 cm×15 cm 皮样并标记,先统一用 F-90 进行无铬鞣,再分别用 3 种自制的胶原蛋白基填充材料进行复鞣填充,对比其应用效果,工艺如表 1 所示。

表 1 软化牛皮的无铬鞣加工工艺

| 工序 | 用量 /% | 材料 名称 | 时间 /min | 温度 /℃ | 操作 |
|----------|----------|----------|------------|----------|-------------------------|
| 水洗 | 200 | 水 | 10 | 25 | 水洗 2 次,排液 |
| 鞣制 | 5 | F-90 | 30 | 30 | |
| | 5 | F-90 | 90 | | |
| | 1.5 | GRS | 120 | | 停鼓过夜 |
| | 50 | 水 | 120 | 35 | |
| | 40 | 水 | 120 | 40 | |
| 中和 | 40 | 水 | 120 | 45 | 排液 |
| | 150 | 水 | | 35 | |
| | 1 | 甲酸钠 | | | |
| 复鞣 填充 | 0.2 | 脱脂剂 | 30 | | 排液 |
| | 50 | 水 | | 35 | 4 块牛皮分 4 个 鼓操作 |
| | 6 | GRS | | | |
| | 6 | SXP | 60 | | |
| | 3 | X | 60 | | 停鼓过夜 |
| 加脂 | 6 | RS-31 | | 35 | |
| | 2 | AL3 | | | |
| | 2 | NLM | 45 | | 3 种化料搅匀,3 倍 60 ℃ 水乳化 |
| | 4 | MLB | | | |
| | 7 | DLE | | | |
| | 3 | FTG | | | |
| | 0.2 | EDTA | 120 | | 4 种化料一起加入 |
| | 6 | X | 60 | | |
| | 80 | 水 | 10 | 47 | |
| | 4 | AL3 | | | |
| 4 | NLM | | | | |
| 复鞣 填充 | 4 | CD | 30 | | 3 种化料搅匀,3 倍 60 ℃ 水乳化 |
| | 1 | 甲酸 | 120 | 47 | 稀释 10 倍,分 4 次加入,排液 |
| | 200 | 水 | 10 | | 洗净为止 |
| | | | | | 出鼓,晾干、绷板、摔软 |

注: X 分别是空白/DCL/NCL/PCL。

1.3 坯革物理机械性能测试

1.3.1 坯革收缩温度测定

利用 MSW-YD4 数字皮革收缩温度测定仪测定坯革的收缩温度,以 100% 甘油为加热介质,每个样品测定 3 次计算平均值。

1.3.2 坯革厚度测定

厚度测定参照 QB/T 2709—2005,利用 GT-313-A 定重式厚度仪测定革样 5 个不同点的厚度,记录并计算各革样的平均厚度。增厚率计算公式见式 1。

$$\sigma(\%) = \frac{d_1 - d_2}{d_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: σ 为增厚率, %;

d_1 为坯革的平均厚度, mm;

d_2 为软化皮的平均厚度, mm。

1.3.3 坯革力学性能测试

力学性能测定参照 QB/T 2710—2005 和 QB/T 2711—2005,利用 XWN-20 微机控制电子万能试验机分别测定坯革的抗张强度和撕裂强度,拉力机的拉伸速度为 100 mm/min,各样品测定 3 次,结果取平均值。

1.4 废水中 TOC/TN 的测定

分别取染色加脂固定后的废水,经过滤后,稀释一定倍数,用有机碳/有机氮分析仪测定其 TOC/TN。

1.5 鞣剂间相互作用测试与表征

研究鞣制作用机理时,除了考虑主鞣剂和复鞣剂与皮胶原纤维的交联反应外,也要了解材料之间的反应。为此,本文将主鞣和复鞣材料两两混合,观察它们之间的相互作用,并测定反应产物的成分。本工艺中的复鞣剂包括 DCL、NCL、PCL、RS-31、MLB、DLE、FTG。

1.5.1 溶液复配及反应物样品制备

配制适量 10% 的 F-90、RS-31、MLB、DLE、FTG 溶液,将以上溶液分别与 DCL、NCL、PCL 在试管中进行 1:1 混合,且 F-90 溶液与 GRS 溶液同样进行 1:1 混合,振荡过后充分摇匀,再将水浴恒温振荡器水温设置为 50 ℃,振荡 2 h 后,静置 24 h,观察试管中有无反应发生。具体配比见表 2。

表2 鞣剂的溶液配比

| 项目 | F-90 | GRS | RS-31 | MLB | FTG | DLE |
|------|------|-----|-------|-----|-----|-----|
| F-90 | — | 1:1 | — | — | — | — |
| DCL | 1:1 | — | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| NCL | 1:1 | — | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| PCL | 1:1 | — | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |

将鞣剂间反应后的溶液上清液倒出,将沉淀转移至尖底的离心管中,放入离心机中,转速 5 000 r/min,离心 4 min,重复 5~6 次,直至上清液澄清透明,结束后倒出上清液。将离心后的沉淀转移至培养皿中,并用保鲜膜包裹,冰箱冷冻 12 h 后,放入冷冻干燥机冻干 24 h,使用玛瑙研钵研磨成粉末状。

1.5.2 傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析

取冻干后制成的粉末,分别采用溴化钾压片制成样品,在 400~4 000 cm^{-1} 的波长范围内扫描,重复扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.5.3 差示扫描量热法 (DSC) 分析

以空白铝坩埚为空白参照,取粉末样 5~10 mg,调节仪器稳定温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,以 5 K/min 的升温速度加热至 180 $^{\circ}\text{C}$,记录 5 种复合物的 DSC 曲线。

1.5.4 扫描电镜 (SEM) 分析

将样品粉末通过导电胶固定于样品台上,使用高压氮气清理后,把样品放入扫描电镜,扫描电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 坯革物理机械性能分析

2.1.1 收缩温度

表3 坯革的收缩温度

| 革样 | 1#(空白) | 2#(DCL) 填充 | 3#(NCL) 填充 | 4#(PCL) 填充 |
|--------------------------|--------|------------|------------|------------|
| 收缩温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 78.6 | 79.7 | 78.9 | 79.8 |

由表3收缩温度测定结果可看出,与空白1#对比,加胶原蛋白基填充材料的3组数据略有提高,但无明显差异,可能是由于复鞣中3种胶原蛋白基填充材料DCL、NCL和PCL与皮胶原并没有形成强的交联键,多数是以分子间氢键的形式填充于胶原之间,因此收缩温度没有得到明显提升。其中3#样品的收缩温度较2#、4#略低,可能是因为丙烯酸材料有一定的“退鞣”作用,其分子链上的羧基离解后,会与F-90鞣剂发生结合,而这种结合能力又强于F-90与皮胶原的结合,产生了部分“退鞣”^[14]。

2.1.2 坯革厚度

在复鞣填充工艺操作中,2#、3#、4#分别添加了9%的DCL/NCL/PCL。从图1可看出,2#、3#、4#样品相对于1#空白均呈现出较好的增厚率,可见这3种胶原蛋白基填充材料均表现出了良好的填充效果,其中厚度变化最大的4#增厚率为48.97%,高出1#样品0.14 mm,约9.66%,由于PCL的大分子体型交联结构对纤维间隙具有立体的支撑效果所以填充性最好,DCL和NCL次之^[15]。

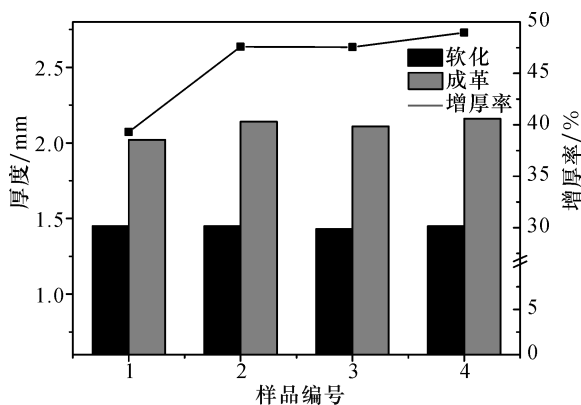


图1 不同胶原蛋白基填充材料对坯革厚度的影响

2.1.3 坯革的力学性能

图2是不同胶原蛋白基填充材料用于无铬鞣工艺中坯革力学性能的测试结果。从图中可以看出,经过3种材料复鞣填充后,坯革的抗张强度和撕裂强度相较于空白样都有所提高。使用丙烯酸树脂改性的胶原蛋白基复合材料的3#革样的力学性能提升最为明显,抗张强度和撕裂强度分别提升了14.7%和30.9%,可能是由于丙烯酸树脂改性后的胶原蛋白基填充材料是线性结构^[16],在皮内的渗透性较好,能更好地停留在纤维间的空隙结构并起到交联作用^[17],增强了

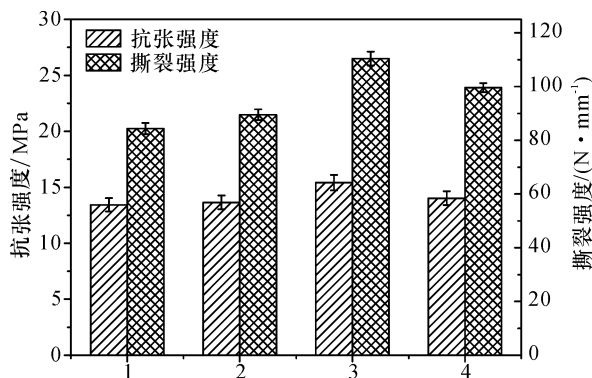


图2 不同胶原蛋白基填充材料对坯革抗张强度和撕裂强度的影响

皮革的力学性能^[18-19]。

2.2 废水中 TOC、TN 结果分析

染色加脂废水的 TOC、TN 测试结果如表 4 所示。

表 4 废水 TOC、TN(mg/L) 测试结果

| 项目 | 1#(空白) | 2#(DCL) | 3#(NCL) | 4#(PCL) |
|-----|--------|---------|---------|---------|
| TOC | 114.7 | 96.1 | 97.0 | 89.3 |
| TN | 13.5 | 15.1 | 15.3 | 14.5 |

注:废水稀释倍数为 100 倍。

通过对稀释 100 倍后废水的数据分析看出,使用 3 种胶原蛋白基填充材料复鞣填充的染色加脂废水的 TOC 均显著低于空白组,有效降低了废水中有机碳含量,说明在鞣制后,3 种两性胶原蛋白基填充材

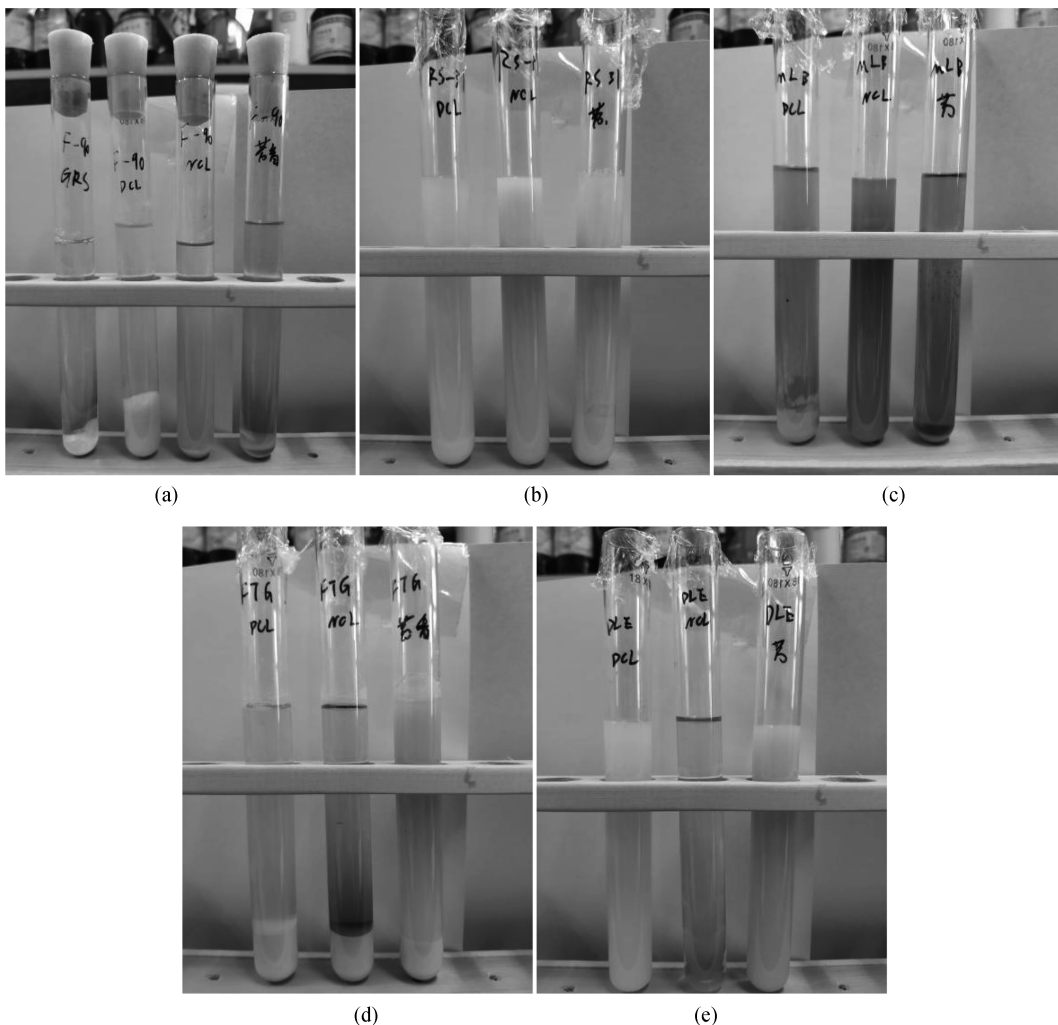
料有效地平衡了皮革内部电荷,改善了后续阴离子型材料与皮革胶原的结合性,促进了皮革对阴离子材料的吸收与固定。其中 PCL 的效果最好,使废水中 TOC 降低了 22.1%。TN 含量与空白组相比略有升高,是因为自制的胶原蛋白基填充材料本身为含氮物质^[20],会影响到废水中的有机氮含量,但其升高并不明显。

2.3 鞣剂复配试验结果分析

2.3.1 鞣剂之间的反应性

试验中配制的 10% 不同鞣剂的溶液混合振荡摇匀,经过 24 h 的静置后,各个混合溶液状态如图 3 所示。

经过 24 h 静置后,发现 DLE、RS-31 两种鞣剂在与 DCL、NCL、PCL 混合时均形成乳液状,无明显反应。FTG、MLB 为固体粉末,在混合后以沉淀析出,无反应迹象。F-90 与 GRS、DCL、NCL、PCL 混合后,溶



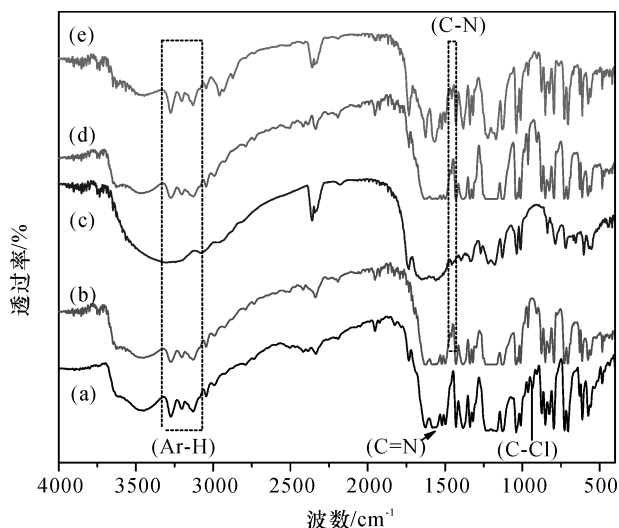
(a) F-90+GRS/DCL/NCL/PCL; (b) RS-31+DCL/NCL/PCL; (c) MLB+DCL/NCL/PCL; (d) FTG+DCL/NCL/PCL; (e) DLE+DCL/NCL/PCL

图 3 鞣剂间相互作用状态

液中出现絮状物,初步判断发生了反应。从接下来的红外光谱中,进一步验证这一结论。

2.3.2 红外光谱分析

图 4 为 F-90 及其和其他鞣剂反应物的 FTIR 光谱图。从图中 a 谱带 (F-90) 中可以观察到在 3 134.32、3 199.90 和 3 251.43 cm^{-1} 出现分裂的 3 个不对称特征吸收峰,为对氨基苯磺酸结构中不对称的 Ar—H 伸缩振动吸收峰;1 551.23 cm^{-1} 处为三嗪结构单元中 C=N 伸缩振动吸收峰^[21-22],以及在 929.68 cm^{-1} 处 C—Cl 特征伸缩振动吸收峰。随着 F-90 与 GRS (合成酚类鞣剂) 及 3 种类型的胶原蛋白基填充材料发生亲核取代,C—Cl 特征伸缩振动吸收峰消失了,在 (b)、(c)、(d)、(e) 谱带中出现了新的 C—N 的伸缩振动吸收峰 1 456.25 cm^{-1} ,即胶原蛋白基填充材料上的游离—NH₂ 与氯代三嗪结构发生了亲核取代,产生了有效的化学交联。故而在配伍性试验中出现了不同状态的分层,反应产物经冷冻干燥研磨后,表现出不同的结构形貌,这从下面的 SEM 测试结果可以得到证实。



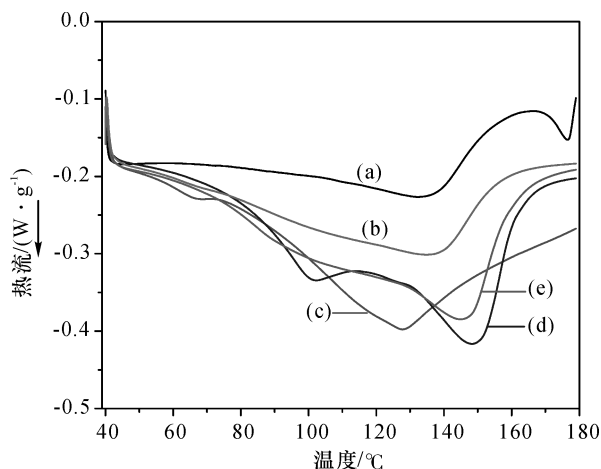
(a) F-90; (b) GRS+F-90; (c) DCL+F-90; (d) NCL+F-90; (e) PCL+F-90

图 4 鞣剂间反应物的红外光谱图

2.3.3 差示扫描量热法测定结果

不同材料的 DSC 测试结果参见图 5 及表 5。DSC 测定的是维持样品与参比物处于相同温度所需要的能量差 $\Delta W (dH/dT)$,反映了样品热焓的变化^[21]。GRS、DCL、NCL、PCL 按质量比 1 : 1 分别与 F-90 反应后得到的 4 种复合物,其热焓数值较空白 F-90 明显提升,DSC 测试曲线中向下的吸热峰呈现出不同程度的变强变宽。这跟 4 组复合物的分子缔合结构有

关。分子链段越长,缔合越紧密,则需要吸收更多的热量来破坏分子间的氢键及其他分子间作用力,故而具有线性结构的 GRS、NCL 与 F-90 的复合物明显高于 DCL、PCL (分子质量偏小)。这在 SEM 结构形貌中将得到相应的证实。 T_o (起始温度) 与 T_p (峰值温度) 也表现出同样的趋势。而 T_c (终止温度) 测试结果中 DCL 与 F-90 复合物高于其他 3 组,这可能与 DCL 体型交联的结构有关,分子间交联度较高,故而表现出热稳定性较高。



(a) F-90; (b) GRS+F-90; (c) DCL+F-90; (d) NCL+F-90; (e) PCL+F-90

图 5 不同材料的 DSC 测试结果

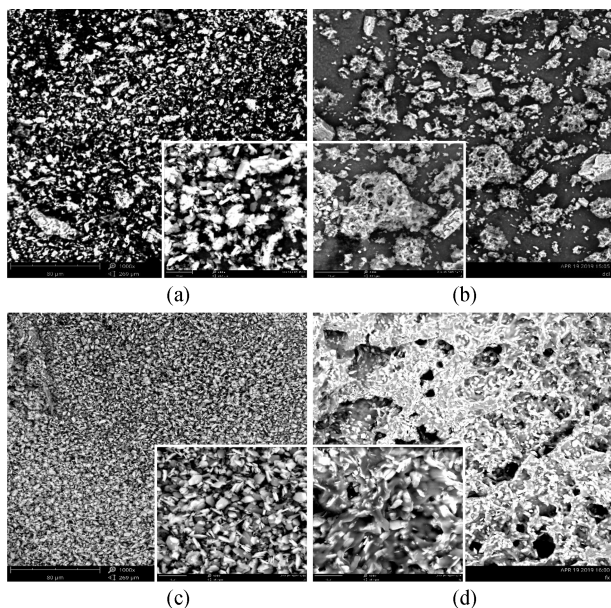
表 5 不同材料的 DSC 测试数据

| 样品名称 | $T_o/^\circ\text{C}$ | $T_p/^\circ\text{C}$ | $T_c/^\circ\text{C}$ | 热焓/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|
| F-90 | 91.14 | 132.80 | 145.54 | 19.251 |
| F-90+GRS | 72.13 | 145.05 | 168.03 | 106.56 |
| F-90+DCL | 83.53 | 127.41 | 174.10 | 79.324 |
| F-90+NCL | 79.94 | 148.16 | 168.58 | 117.29 |
| F-90+PCL | 57.33 | 134.75 | 164.05 | 80.092 |

2.3.4 扫描电镜结果及分析

图 6 是鞣剂配伍试验中反应物在 1 000 倍和 5 000 倍下的扫描电镜图。(a) 和 (c) 分别为 GRS+F-90 和 NCL+F-90,其复合物结构均为线性结构,表面光滑,分布均匀。(b) 为 DCL+F-90 的复合物,经过 5 000 倍放大后呈现出一个疏松多孔结构。(d) 为 PCL+F-90 的扫描电镜图,在冷冻干燥后,以团聚体的形态存在,无法研磨成粉状,故而分子较大。(b) 和 (d) 中复合物经过交联反应聚集后以大分子结构存在。4 种复合物形态结构均发生了很大的变化,同上面的红外光谱中的结论一致。由 SEM 测试结果可知,DCL+F-90 以及 PCL+F-90 的复合物为大分子体型交联结

构,由于其具有立体的支撑结构,可以在复鞣填充过程中发挥更好的填充效果。



(a) GRS+F-90; (b) DCL+F-90; (c) NCL+F-90; (d) PCL+F-90

图 6 配伍试验反应物扫描电镜图

3 结论

本文将齐鲁工业大学实验室自制的氨基树脂、丙烯酸树脂及芳香族合成鞣剂改性的 3 种两性胶原基填充材料(DCL、NCL、PCL)应用于 F-90 无铬鞣的复鞣填充工艺中,对坯革的物理机械性能测试和废水中 TOC/TN 的检测结果表明:3 种胶原蛋白基填充材料 DCL、NCL、PCL 均有很好的填充作用,并且由于其具有两性的特点,可以很好地促进皮革对阴离子型染料和加脂剂的吸收和固定,从而降低了废液的 TOC,还可提高坯革的力学性能。PCL 对坯革的填充性和促进阴离子型材料的吸收效果最好,成革厚度较空白高出 9.66%,废水中 TOC 降低了 22.1%;NCL 对成革的力学性能提高最明显。通过 FTIR、DSC 和 SEM 对鞣剂间相互作用的分析表明,胶原蛋白基填充材料上游离—NH₂能与氯代三嗪结构发生亲核取代反应,产生了有效的化学交联,一定程度上提高了皮革的耐湿热稳定性。

参考文献

[1] 乔换灵,强西怀,崔璐,等.皮革无铬鞣制技术的研究现状[J].中国皮革,2019,48(9):8-13.
 [2] 李彦春,程宝箴.少铬无铬鞣制的进展[J].中国皮革,1996,25(6):20-22.
 [3] 梁文华,王愚.新型无铬鞣剂的应用研究[J].皮革与化工,

2013,30(4):10-14.

[4] Yu Y, Lin Y, Zeng Y, et al. Life cycle assessment for chrome tanning, chrome-free metal tanning, and metal-free tanning systems[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(19):6720-6731.
 [5] 贾喜庆,杨义清,姚庆达,等.F-90 鞣革生态湿整理工艺设计与优化[J].西部皮革,2019,41(5):46-52.
 [6] 贾喜庆,温会涛,牛泽,等.F-90 与植物鞣剂结合鞣制工艺技术研究[J].皮革与化工,2018,35(6):1-10.
 [7] 梁文华,王愚.新型无铬鞣剂的应用研究[J].皮革与化工,2013,30(4):10-14.
 [8] 卢斌.F-90 鞣剂对猪皮服装革的鞣制性能研究[J].皮革与化工,2017,34(3):25-29.
 [9] 郝东艳,王学川,朱兴,等.两性聚合物在皮革中的应用进展[J].皮革科学与工程,2020,30(5):33-39.
 [10] 许伟,柴晓叶,王学川,等.新型含醛基两性聚氨酯复鞣剂的制备与性能[J].陕西科技大学学报,2019,37(1):11-17.
 [11] Ashokkumar M, Ajayan P M. Materials science perspective of multifunctional materials derived from collagen[J]. International Materials Reviews, 2021, 66(3):160-187.
 [12] 刘晨阳,马建中,张跃宏.胶原蛋白基纳米复合材料的性能及界面研究进展[J].复合材料学报,2021:1-11.
 [13] Liu X, Yue O, Wang X, et al. Preparation and application of a novel biomass-based amphoteric retanning agent with the function of reducing free formaldehyde in leather[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 265:121796.
 [14] 袁兵.丙烯酸复鞣剂概述[J].中国皮革,2020,49(6):66-67.
 [15] 许伟,杨锐,柴晓叶,等.两性酚类合成鞣剂的制备及应用[J].中国皮革,2021,50(6):19-24.
 [16] 邹祥龙.制革化学关键基础问题研究[D].杭州:浙江大学,2015.
 [17] Song Y, Zeng Y, Xiao K, et al. Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2017, 112(4):128-134.
 [18] Jin L Q, Wang Y L, Zhu D Y, et al. Effect of amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather[J]. Advanced Materials Research, 2011:1925.
 [19] 强涛涛,高华明,高翔,等.端氨基超支化聚合物在皮革复鞣中的应用性能研究[J].中国皮革,2020,49(2):9-14.
 [20] 王亚楠,廖学品,何强,等.制革废水中氨氮的测定及来源分析[J].中国皮革,2008,37(23):36-39.
 [21] Zhang Y, Chen Z, Liu X, et al. SEM, FTIR and DSC investigation of collagen hydrolysate treated degraded leather[J]. Journal of Cultural Heritage, 2021, 48:205-210.
 [22] 俞力栋,强西怀,马浩峰,等.对-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪-2-氧基)苯磺酸钠的合成及其鞣革性能[J].精细化工,2019,36(7):1415-1421.