

含醛基两性聚氨酯乳液的制备及表征

王学川^{1,3}, 柴晓叶^{2,3}, 许伟^{1,3}, 李季^{1,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG)、2,4-二羟基苯甲醛 (DDBA)、2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 和 *N*-甲基二乙醇胺 (*N*-MDEA) 为原料, 通过加成反应制备了含醛基两性聚氨酯乳液 (AAPU)。考察了 r 值 (IPDI 中的 $-NCO$ 与其他原料中总羟基的物质的量的比值) 以及亲水扩链剂 (DMPA) 用量对乳液粒径及稳定性的影响。利用紫外光谱 (UV)、红外光谱 (FTIR) 对 AAPU 进行了结构表征, 通过纳米粒度仪、透射电镜和 Zeta 电位分析仪对乳胶粒的粒径大小、形貌和带电情况进行了测定。结果表明: 产物具有预期的结构。 r 值控制为 1.20, DMPA 用量为 5% (以原料的总质量为基准, 下同) 时, 所合成 AAPU 的平均粒径为 42.6 nm, 等电点为 5.16, 乳胶粒外形呈较规则球形; 由于 AAPU 表现为两性, 它可在非金属鞣制体系的复鞣加工中作为复鞣剂, 有望提高皮革与阴离子湿整饰材料的结合能力。

关键词: 醛基; 两性聚氨酯; 皮革复鞣剂; 皮革化学品

中图分类号: TS529.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019) 02-0302-07

Preparation and Characterization of a Novel Amphoteric Polyurethane Emulsion Containing Aldehyde Group

WANG Xue-chuan^{1,3}, CHAI Xiao-ye^{2,3}, XU Wei^{1,3}, LI Ji^{1,3}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: New amphoteric polyurethane emulsions (AAPU) containing aldehyde group were prepared by addition reaction using isophoronediiisocyanate (IPDI), polytetrahydrofuran glycol (PTMG), 2,4-dihydroxybenzaldehyde (DDBA), 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA) and *N*-methyldiethanolamine (*N*-MDEA) as raw materials. The effects of r value (ratio of $-NCO$ in IPDI to the amount of total hydroxyl in other materials) and dosage of hydrophilic chain extender (DMPA) on the particle size and stability of emulsions were investigated. The structure of AAPU was characterized by UV and FTIR. The size, morphology and electrification of emulsion particles were measured by nano particle size meter, transmission electron microscopy and Zeta potential analyzer. The results showed that the products had the expected structure. The emulsion particles exhibited relatively regular spherical structures with an average particle size of 42.6 nm and isoelectric point of 5.16 when the r value was controlled at 1.2 and the dosage of DMPA was 5% (based on the total mass of raw materials, the same below). Because AAPU is amphoteric, it can be used as retanning agent in the retanning process of non-metal tanning system, which is expected to improve the binding capacity of leather and anionic wet finishing materials.

Key words: aldehyde group; amphoteric polyurethane; leather retanning agent; leather chemicals

Foundation item: National Key R&D Program of China (2017YFB0308500)

由于铬鞣法存在导致环境污染的含铬废水、含铬固废和含铬废弃皮革制品等问题, 所以其制约着皮革工业的可持续发展。许多发达国家将开发无铬生态皮革制造技术作为皮革工业最重要的发展方向。而无铬鞣革的生产主要涉及白湿皮的生产、复鞣加脂染色配套工艺以及涂饰工艺的重新调整。其中, 白湿皮生产和应用的报道尤以非金属鞣制加工居多^[1-4]。与铬鞣革相比, 经非金属鞣制加工的坯革在湿态条件下表面及纤维内部缺乏大量呈正电性的金属离子, 负电性强, 故它与传统阴离子复染材料的反应性较差, 从而导致无铬鞣革的复染效果大大下降。因此, 研究与非金属鞣制体系相匹配的高性能复鞣剂等关键染整材料至关重要。

聚氨酯是一种以氨基甲酸酯基(—NH—COO—)作为结构单元, 由二异氰酸酯与多元醇化合物(聚酯多元醇或聚醚多元醇)相互反应而合成的高分子材料^[5-6]。作为皮革复鞣剂, 由于其分子链与皮革胶原肽链结构相似, 可赋予成革优异的综合性能^[7]。根据聚氨酯分子侧链或主链上离子基团的电荷种类, 可以将聚氨酯复鞣剂分为阴离子型、阳离子型、两性离子型^[8-10]。两性聚氨酯复鞣剂含有阴、阳离子基团, 其与非金属鞣制坯革具有较好的匹配性, 因而受到研究人员的重视。金勇^[11]等制备了一种两性聚氨酯 UT, 将其应用于铬鞣革的湿整饰工段, 具有良好的复鞣、吸脂作用, 成革柔软、丰满, 粒面细致, 保持了天然皮革舒适的手感, 经其复鞣的革色泽均匀、饱满; Li^[12]等利用胶原蛋白粉对聚氨酯进行改性得到胶原基两性聚氨酯复鞣剂, 该复鞣剂对皮革的填充效果良好, 整理后坯革的物理机械性能有所提高, 解决了浅色效应的问题。和秀文^[13]等合成了一种两性聚氨酯复鞣剂 ZPU, 将其用于铬鞣革的湿整饰工段, 促进了阴离子型复染材料的吸收率。但上述两性聚氨酯复鞣剂与皮胶原纤维之间主要依靠电价键、氢键或分子间作用等弱价键的方式进行作用, 结合能力不强。经此类鞣剂处理后的非金属鞣革表面及纤维内部的正电荷得不到有效保障, 因此, 在随后的加工中非金属鞣坯革与阴离子湿整饰材料的反应效果就受到了影响。

基于此, 本文以异佛尔酮二异氰酸酯、聚四氢呋喃醚二醇、2,4-二羟基苯甲醛、2,2-二羟甲基丙酸、*N*-甲基二乙醇胺为原料, 利用加成反应将醛基引入

到聚氨酯分子侧链, 制得含醛基两性聚氨酯复鞣剂, 其分子链中含有高反应活性的醛基, 利用它与坯革胶原纤维分子链中的碱性氨基间生成多点共价交联, 有望提高此鞣剂与坯革的结合牢固度, 进而改善含醛两性聚氨酯复鞣剂用作非金属鞣革复鞣剂的效果。考察了影响乳液性质的两个主要因素: 合成聚氨酯的 *r* 值和亲水性扩链剂(DMPA)的含量。用紫外光谱仪、红外光谱仪、纳米粒度仪、Zeta 电位分析仪和透射电镜等对乳液主组分、乳胶粒径及带电情况和形貌进行了表征。

1 实验部分

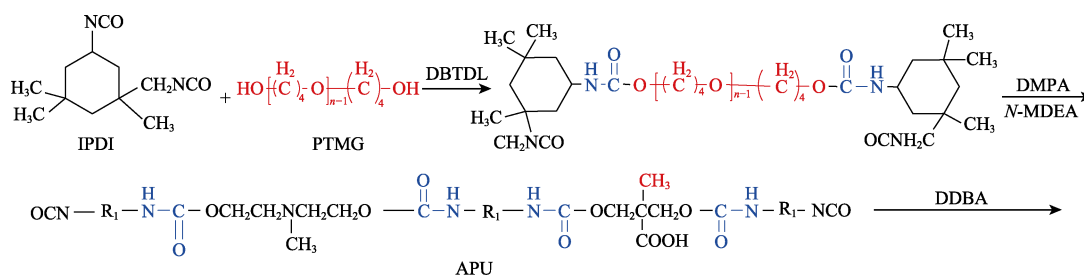
1.1 试剂与仪器

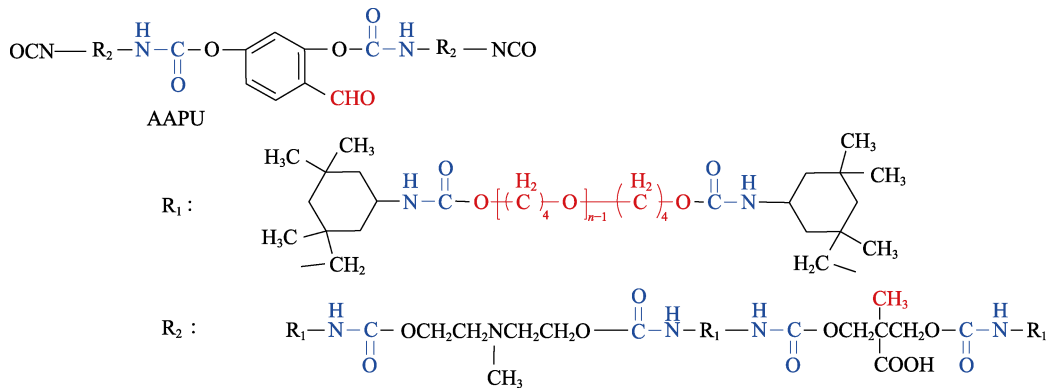
异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), AR, 上海迪柏化学品技术有限公司; 聚四氢呋喃醚二醇(PTMG, $M_n=2000$), 2,4-二羟基苯甲醛(DDBA), 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA), AR, 上海麦克林生化科技有限公司; *N*-甲基二乙醇胺(*N*-MDEA), AR, 阿拉丁试剂有限公司; 三乙胺(TEA), AR, 天津科密欧化学试剂有限公司; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL), AR, 上海青析化工科技有限公司; 丙酮, AR, 天津富宇精细化工有限公司。

UV-1800 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司; VERTE70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Nano-ZS 型纳米粒度仪, 英国 Malvern 公司; Tecnai G2 F20S-TWIN 透射电子显微镜, 美国 FEI 公司。

1.2 制备

在装有搅拌器、温度计与回流装置的干燥 250 mL 四口烧瓶中, 按一定比例分别加入 5.0 g IPDI (22.5 mmol) 和真空脱水的 10.0 g PTMG (5 mmol), 并通 N_2 , 加入两滴 DBTDL, 混合均匀后升温到 40 °C 反应 30 min, 然后升温至 70 °C 反应 1 h, 得到预聚体; 接着升温到 80 °C, 分别加入 0.6304 g DMPA (4.7 mmol)、0.5054 g *N*-MDEA (4.24 mmol) 和 0.6630 g DDDBA (4.80 mmol) 进行扩链反应 4 h (反应过程中加入适量的丙酮调节体系黏度), 降温到 40 °C, 滴加 0.4756 g TEA (4.70 mmol) 中和 30 min; 最后, 高速搅拌下缓慢加入蒸馏水进行乳化, 减压蒸馏除去丙酮后, 得到含醛基两性聚氨酯乳液 AAPU, 固含量为 20.2%。合成反应路线如下所示。





为作对比, 利用上述方法扩链, 仅用 DMPA 和 *N*-MDEA 制备不含醛基的两性聚氨酯乳液 APU, 将制备得到的不同水性聚氨酯乳液均匀涂覆于水平放置的聚四氟乙烯板模型上, 室温风干成膜后, 置于烘箱中 40 °C 下干燥 12 h, 制成胶膜。

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 固含量

准确称取质量为 W_0 (精确到 0.0001g) 的乳液, 在 100~105 °C 烘 4 h, 然后置于干燥器中冷至室温, 然后复烘至恒重, 残留物质量记作 W_1 ^[14], 两次平行实验结果相差不大于 0.3%。固含量 (X) 计算公式如下:

$$X / \% = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

1.3.2 乳液稳定性

离心稳定性: 在离心管中加入 15 mL AAPU 乳液, 将其置于转速为 3000 r/min 的离心机中离心 15 min, 然后观察乳液有无分层。耐钙盐稳定性: 取 16 mL AAPU 乳液, 向其中加入 4 mL $w(\text{CaCl}_2) = 0.5\%$ 的水溶液, 摇匀, 静置 48 h, 观察乳液的变化情况。

1.3.3 紫外光谱 (UV)

采用紫外-可见分光光度计对 AAPU 乳液和 APU 乳液分别稀释到固含量为 0.1% 后的溶液进行紫外-可见吸收光谱测定, 将石英比色皿置入样品台, 在波长 200~400 nm 内进行扫描。

1.3.4 红外光谱 (FTIR)

将 DDBA 粉末和 KBr 在 70 °C 真空干燥后, 压片, 进行测试; 异佛尔酮二异氰酸酯采用涂膜法进行测试; AAPU 薄膜采用薄膜法制样, 以 ATM 模式测试, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} 。

1.3.5 乳液粒径及其分布

取 AAPU 乳液 0.1 g, 用去离子水将其稀释至固含量为 0.1%, 置于 1 cm 比色皿中, 采用纳米粒度仪进行测定。

1.3.6 透射电子显微镜 (TEM)

首先配制质量分数 2% 的磷钨酸水溶液, 用磷酸

缓冲溶液将磷钨酸水溶液 pH 调节至 6~7, 将待测的 AAPU 乳液稀释到固含量 0.1%, 然后将稀释后 AAPU 乳液滴一滴到铜网上, 用磷钨酸进行染色, 染色 5~10 min 后用滤纸吸去多余的染液, 在美国透射电子显微镜上观察乳胶粒子形态。

1.3.7 等电点 (pI)

将 AAPU 乳液稀释至固含量 0.5%, 并用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节乳液 pH, 用纳米粒度及电位分析仪, 测试不同 pH 下乳液的 Zeta 电位。并根据 pH-Zeta 电位曲线求得 Zeta 电位为 0 时对应的 pH, 即 AAPU 乳液的 pI^[15-17]。

2 结果与讨论

2.1 AAPU 乳液的结构表征

2.1.1 紫外光谱

不含醛基的两性聚氨酯 (APU) 和含醛基两性聚氨酯 (AAPU) 的紫外光谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 不含醛基的两性聚氨酯在 200~400 nm 没有吸收峰, 而 AAPU 则在 262 nm 处出现紫外吸收峰, 主要原因是 AAPU 中引入了 2,4-二羟基苯甲醛, 其中存在 C=O 和苯环的共轭作用, 使 C=O 中的 n 电子跃迁到苯环上的 π^* 轨道上, 从而在 262 nm 处产生紫外吸收^[18]。

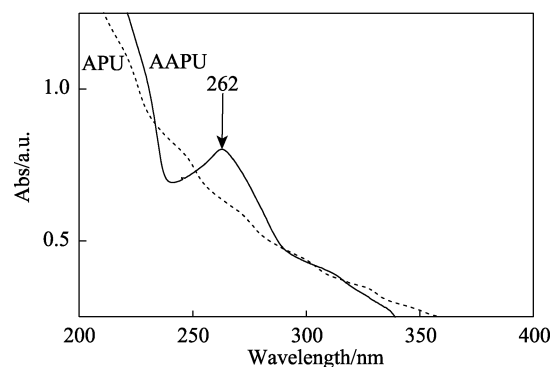


图 1 APU 和 AAPU 的紫外光谱图
Fig. 1 UV spectra of APU and AAPU

2.1.2 红外光谱

图 2 分别为反应物 2,4-二羟基苯甲醛 (图 2a)、

异佛尔酮二异氰酸酯 (图 2b) 和产物含醛基两性聚氨酯 (图 2c) 的红外光谱图。可以看出, 图 2a 中 3130 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动吸收峰, $1435\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架伸缩振动吸收峰, 858 和 804 cm^{-1} 处为苯环孤立氢和苯环二氢相邻 C—H 的特征吸收峰, 2782 和 2720 cm^{-1} 处为醛基 C—H 的伸缩振动吸收峰。图 2b 中 2942 和 2854 cm^{-1} 处为亚甲基不对称和对称伸缩振动吸收峰, 2263 cm^{-1} 处为 IPDI 中—NCO 的特征吸收峰, 1713 cm^{-1} 处为 C=O 的振动吸收峰。图 2c 中 3323 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动吸收峰, 2942 和 2854 cm^{-1} 处为亚甲基不对称和对称伸缩振动吸收峰, 1713 cm^{-1} 处为 C=O 的振动吸收峰, 1103 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰, 2820 cm^{-1} 处有较弱的醛基 C—H 的伸缩振动吸收峰, 而 2263 cm^{-1} 处—NCO 的特征吸收峰几乎消失。

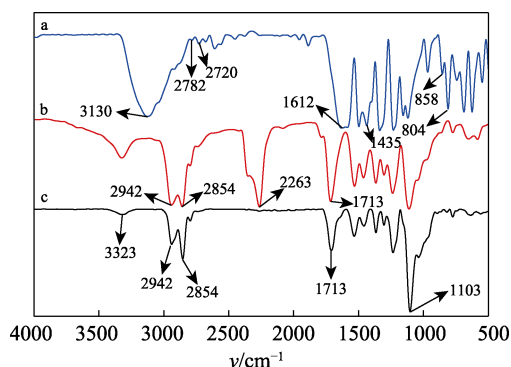


图 2 DDBA (a)、IPDI (b) 和 AAPU (c) 的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of DDBA (a), IPDI (b) and AAPU (c)

基于紫外光谱和红外光谱分析可知, 预期结构的产物被成功制备。

2.2 AAPU 乳液的等电点 (pI)

图 3 为 AAPU 乳液的 Zeta 电位与 pH 关系图。由图可知, AAPU 乳液的 pI=5.16, 随着 pH 的减小, AAPU 乳液的 Zeta 电位先为负值且逐渐增大, 越过等电点后转变为正值然后逐渐增大, 表明 AAPU 乳液具有明显的两性。当 $\text{pH}<5.16$ 时, AAPU 分子中的叔胺基结合体系中的 H^+ 变为叔胺盐离子, 表现为阳离子性, Zeta 电位为正值; 当 $\text{pH}>5.16$ 时, AAPU 分子中的羧基—COOH 失去质子变为羧酸根— COO^- , 表现为负电性, Zeta 电位为负值; 当 $\text{pH}=5.16$ 时, AAPU 乳液中因正负电荷相等而呈电中性, 此时乳液的 Zeta 电位为零, 对应的 pH 即为 AAPU 乳液的等电点。因此, 本文制备的含醛基两性聚氨酯乳液若用于非金属鞣革的复鞣加工中, 一方面利用反应性醛基可与胶原蛋白纤维中的碱性氨基间生成共价键从而产生牢固结合; 另一方面, AAPU 分子中的阳离子基团可提高皮革与阴离子湿整饰材料的结合率, 从而改善作为非金属鞣革复鞣剂的复鞣效果。

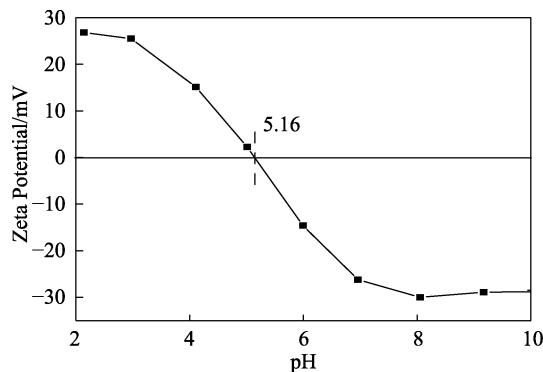


图 3 AAPU 的 Zeta 电位与 pH 关系图
Fig. 3 Relationship between Zeta potential and pH of AAPU

2.3 AAPU 乳液的物化性质

AAPU 乳液的物化性能见表 1。可以看出, AAPU 乳液外观呈淡黄色、泛蓝光乳液, 离心稳定性和耐电解质稳定性均良好。

表 1 AAPU 乳液的物化性能
Table 1 Physico-chemical properties of AAPU emulsions

测试项目	性能
外观	淡黄色、泛蓝光乳液
固含量/%	20.2
离心稳定性	未分层
耐钙盐稳定性	良好

2.4 AAPU 乳液制备的影响因素

本文合成的含醛基两性聚氨酯乳液拟用于非金属鞣革复鞣工序中, 因此, AAPU 粒径大小与分布以及稳定性等性质对其在皮纤维内的渗透和填充作用有重要影响。而在制备 AAPU 乳液的过程中, r 值 (IPDI 中的—NCO 与其他原料中总羟基的物质的量的比值) 对聚氨酯相对分子质量的大小具有决定作用; 此外, DMPA 和 N -MDEA 作为亲水扩链剂, 对乳液粒径及乳液稳定性的影响较大, 但阳离子铵盐的乳化能力不如阴离子羧酸根。因此, 本文固定 DMPA 和 N -MDEA 的物质的量比为 2:1, 考察了 r 值和 DMPA 的用量对 AAPU 乳液粒径的影响。

2.4.1 r 值对乳液粒径的影响

r 值对乳液平均粒径的影响见图 4, 实验方法同 1.2 节。

由图 4 可知, 乳液的平均粒径随着 r 值的增大先减小后增大。主要原因是在制备 AAPU 的过程中缩聚反应分为预聚阶段和扩链阶段, 而预聚阶段的 R 值 (IPDI 和 PTMG 的物质的量之比) 保持不变。当 $r=1.15$ 时, 所得 AAPU 的粒径约为 90 nm, 随着 r 值增加到 1.2, 粒径变小。可能原因是 r 值增大, 扩链剂的用量相对减少, 体系中的—OH 数量也会越来越少, 减小了端—NCO 预聚体与扩链剂反应几

率, 导致体系的黏度变小, 进而聚氨酯相对分子质量变小, 乳胶粒在剪切力的作用下容易发生形状的变化, 所以在分散阶段形成了粒径较小的胶粒^[19]。随着 r 值的进一步增大, 一方面, —NCO 数量急剧增加, 容易发生交联副反应, 胶粒经水分散后相互碰撞的几率增大而出现粘连, 运动困难导致 AAPU 的平均粒径增大; 另一方面, 体系中扩链剂的用量相对更少, 对聚合物的乳化分散作用越来越弱, 聚合物不易分散, 因而, 乳液的平均粒径不断增加^[20-21]。综合考虑, 选择 r 值为 1.20 较为合适。

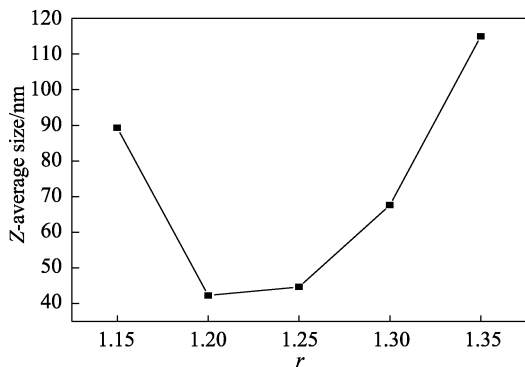


图 4 r 值的大小对乳液粒径的影响

Fig. 4 Effect of r value on the particle size emulsions

分别用纳米粒度仪和透射电镜对不同 r 值的 AAPU 乳液乳胶粒的形貌及粒径大小分布进行了考察, 结果见图 5 和图 6。由图 5 可知, 在 $r=1.15\sim 1.35$ 时, AAPU 的乳液平均粒径呈正态分布, 但是随着 r 值的增大, 乳胶粒的平均粒径先变小后变大, 与图 4 中 r 值大小对乳液平均粒径的影响结果一致。

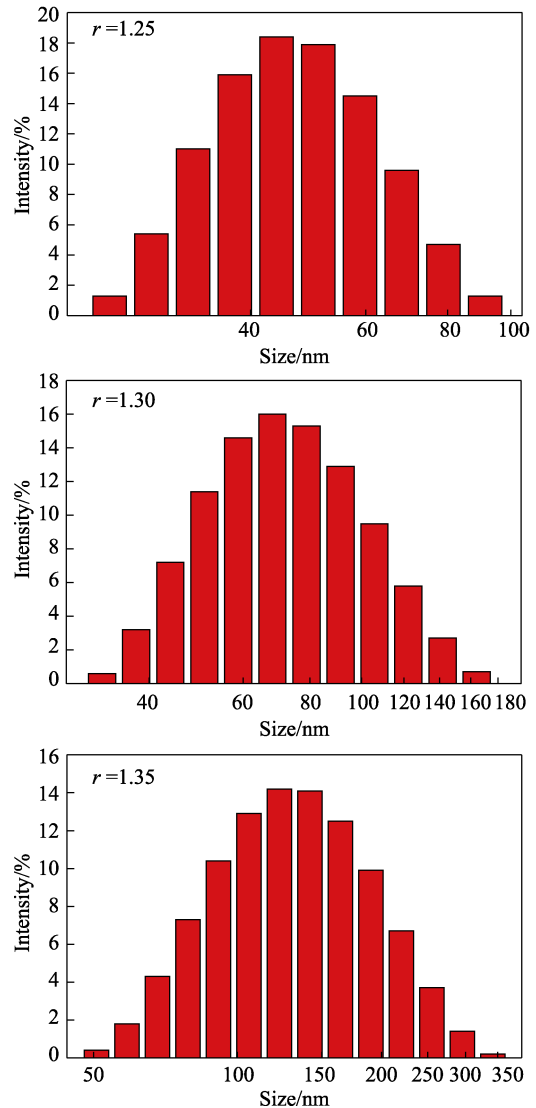
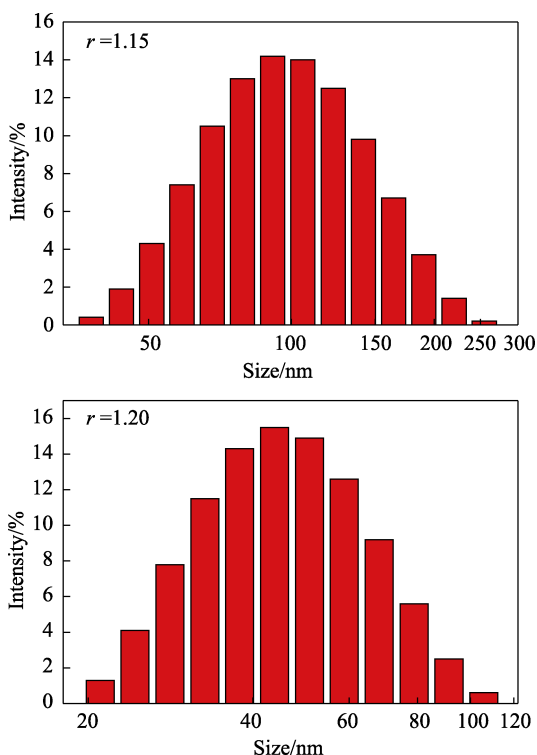
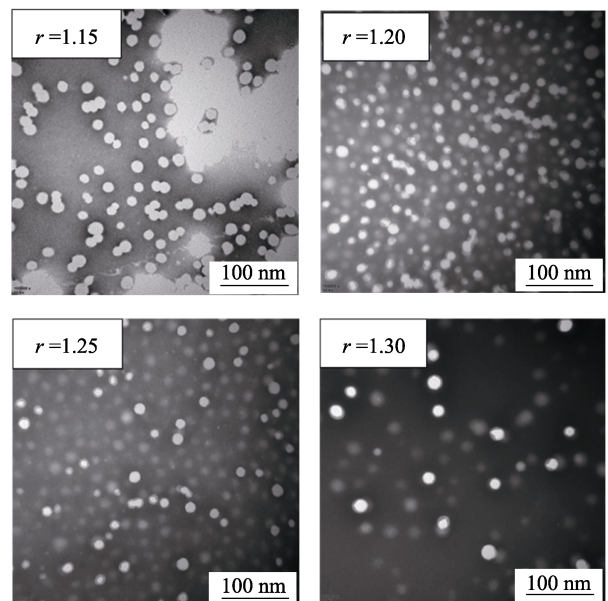
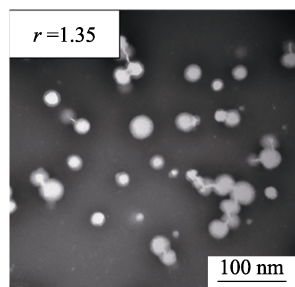


图 5 不同 r 值乳液的粒径分布图

Fig. 5 Particle size distribution of emulsions with different r values



图 6 不同 r 值乳液的 TEM 图Fig. 6 TEM images of emulsions with different r values

由图 6 可以看出, AAPU 乳胶粒外观呈较规则的球形, 在 $r=1.20$ 时, 乳胶粒具有核壳结构, 中间相对较亮的部分是电子云密度较小的聚氨酯软段, 外围较暗的区域则是含阴离子扩链剂的聚氨酯硬段, 这是因为聚氨酯中的硬段具有相对较高的电子云密度所致^[22]。经估测, 其乳胶粒的平均粒径与图 5 中的结果基本一致。

2.4.2 DMPA 用量对乳液粒径的影响

DMPA 用量对 AAPU 粒径的影响结果见图 7。

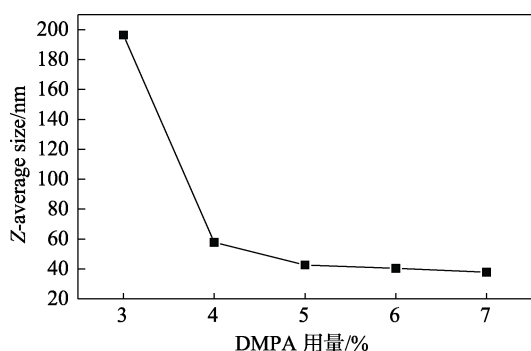


图 7 DMPA 用量对乳液粒径的影响

Fig. 7 Effect of DMPA dosage on the particle size of emulsions

由图 7 可知, 随着亲水扩链剂 DMPA 用量的增加, 乳液的平均粒径逐渐减小。DMPA 分子中的羧酸根主要起乳化分散作用, 随着 DMPA 用量的增加, 亲水基团的含量增多, 离子化程度增大, 使得聚氨酯分子链段间的静电斥力增强, 故亲水性较大的分子链在水中能自由伸展, 有利于分子链在水中的分散, 形成小尺寸的乳胶粒。一般而言, 复鞣剂用于制革加工中, 颗粒大小对其在皮纤维中的渗透与填充作用的平衡非常重要, 粒径太大, 不利于渗透; 粒径太小, 对于皮革的填充性较差, 且粒径太小的胶粒在没有与皮胶原进行充分结合的条件下反而可能发生反渗透, 因此会妨碍皮革的填充作用。本文中, 当 DMPA 用量 $\geq 5\%$ 时, 所制得的 AAPU 粒径为 40~50 nm。李刚辉^[23]等曾制备了一种咪唑封闭水性聚氨酯复鞣剂, 其乳胶粒子尺寸分布为 27~55 nm,

将其用于皮革的复鞣加工中, 结果表明, 其在胶原纤维间具有较佳的渗透性和选择填充性。而本文所合成的 AAPU, 分子链结构及乳液平均粒径与其相似, 因此, 预计本文所合成的 AAPU 乳液用于皮革的复鞣加工时应有较好的渗透性和选择填充性, 故 DMPA 用量选为 5% 较为合适。

3 结论

通过加成反应将 2,4-二羟基苯甲醛、2,2-二羟甲基丙酸和 N -甲基二乙醇胺引入到聚氨酯分子链中, 制得了含醛基两性聚氨酯乳液 AAPU。当 $r=1.20$, DMPA 用量为 5% 时, 合成 AAPU 乳液的平均粒径为 42.6 nm, 乳胶粒外形呈较规则球型, 乳液稳定性良好, 乳液的等电点为 $pI=5.16$, 具有明显的两性, 在非金属鞣制体系的复鞣加工中作为复鞣剂有望提高与阴离子湿整饰材料的结合能力。

参考文献:

- [1] Luo Jianxun (罗建勋), Li Jing (李靖), Wang Shijia (王诗佳), *et al.* Application of novel chrome-free tanning agent TWS on cattle hide[J]. China Leather (中国皮革), 2014, 43(3): 1-6.
- [2] Fei Yiyi (费益莹), Xue Xuntian (薛巡天), Li Qiaoping (厉巧萍), *et al.* Study on an anti yellowing wet white leather process: application of tanfor T-A on cattle hide[J]. Leather Science and Engineering (皮革科学与工程), 2015, 25(4): 36-41.
- [3] Xu Jiali (徐佳丽), Tang Jie (汤杰), Zheng Rulan (郑如兰), *et al.* Study on tanning properties of several chrome-free tanning agents[J]. China Leather (中国皮革), 2015, 25(4): 36-41.
- [4] Krishnamoorthy G, Sayeed S, Sehgal P K, *et al.* Greener approach to leather tanning process: D-Lysine aldehyde as novel tanning agent for chrome-free tanning[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 42: 277-286.
- [5] Wang Z, Pinnavaia T J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(12): 3769-3771.
- [6] Oertel G. Polyurethane Handbook: 2nd ed. [M]. Hanser: Munich, Germany, 1993.
- [7] Brunstedt M R, Ziats N P, Schubert M, *et al.* Protein adsorption and endothelial cell attachment and proliferation on PAPI-based additive modified poly (ether urethane ureas)[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1993, 27(4): 499-510.
- [8] Bao L H, Lan Y J, Zhang S F. Aliphatic anionic polyurethane microemulsion leather filling-retanning agent[J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2007, 91(2): 73-80.
- [9] Lan Yunjun (兰云军), Pang Xiaoyan (庞晓燕). The synthesis of aliphatic anion waterborne polyurethane as retanning and filling agent[J]. China Leather (中国皮革), 2005, 34(9): 1-5.
- [10] Lan Yunjun (兰云军), Chai Yuye (柴玉叶), Li Linsheng (李临生). Syntheses and configuration of amphoteric polyurethane retanning filling agents PUR-A[J]. China Leather (中国皮革), 2002, 31(13): 9-12.
- [11] Jin Yong (金勇), Kuang Wenfeng (旷文峰), Wei Deqing (魏德卿). Development of amphoteric polyurethane retanning agent UT[J]. China Leather (中国皮革), 1996, 25(7): 33-35.
- [12] Li C T, Qiang T T, Li X N, *et al.* Preparation and application of collagen-based waterborne polyurethane retanning agent[J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2017, 101(3): 149-154.