

皮革化学品

基于鞣制废革屑的生物基皮革填料的制备及性能

丁伟¹, 陈国栋¹, 刘海腾¹, 郝雪薇², 庞晓燕^{1*}, 丁志文¹

(1. 中国皮革制鞋研究院有限公司, 北京 100015; 2. 中国轻工业清洁生产和资源综合利用重点实验室, 北京工商大学, 北京 100048)

摘要: 采用双氧水对非铬金属鞣制废革屑进行了催化氧化, 制得降解产物 (DCH), 然后采用双醛海藻酸钠 (DSA) 对 DCH 进行改性, 获得生物基皮革填料 (BDH)。采用 FTIR、GPC、XPS 和 Zeta 电位分析仪对 DCH 和 BDH 的结构和性质进行了表征。结果表明, DSA 对 DCH 成功进行了改性, BDH 的重均相对分子质量可由 DCH 的 3900 提升至 5570, 同时其等电点由 5.2 调控至 3.3。填充实验表明, 相较于未添加蛋白填料的革坯, DCH 和 BDH 填充革坯的各项性能明显更优, 特别是抗张强度和丰满性; 与 DCH 填充革坯相比, BDH 填充革坯的抗张强度由 11.5 N/mm² 提升至 22.9 N/mm², 撕裂强度由 58.1 N/mm 提升至 80.9 N/mm, 柔软度由 7.2 mm 提升至 7.9 mm, 丰满性也得到提升, 整体性能优于常用商品蛋白填料。

关键词: 生物基填料; 鞣制废革屑; 双氧水降解; 物理性能; 皮革化学品

中图分类号: TS544; TS59 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0171-07

Preparation and properties of bio-based leather filler based on waste tanned leather shavings

DING Wei¹, CHEN Guodong¹, LIU Haiteng¹, HAO Xuewei², PANG Xiaoyan^{1*}, DING Zhiwen¹

(1. China Leather and Footwear Research Institute Co., Ltd., Beijing 100015, China; 2. Key Laboratory of Cleaner Production and Integrated Resource Utilization of China National Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Non-chrome metal tanned waste leather shavings were catalytically oxidized by hydrogen peroxide to prepare degraded collagen hydrolysate (DCH). Subsequently, the DCH was modified by dialdehyde sodium alginate (DSA) to obtain bio-based protein filler (BDH). The structure and properties of DCH and BDH were characterized by FTIR, GPC, XPS and Zeta potentiometric analyzer. The results showed that DSA successfully modified DCH, and the weight-average relative molecular mass of BDH was increased from 3900 of DCH to 5570 as well as the isoelectric point was changed from 5.2 to 3.3. The properties of DCH and BDH filled crust leathers were significantly better than that of the crust leather without filling by protein filler, especially the tensile strength and fullness. Compared with those of the DCH filled crust leather, the tensile strength of BDH filled crust leather increased from 11.5 N/mm² to 22.9 N/mm², the tear strength increased from 58.1 N/mm to 80.9 N/mm and the softness increased from 7.2 mm to 7.9 mm. Besides, the fullness of BDH filled crust leather was further improved. Overall, the above-mentioned properties were better than those of crust leather filled using common commercial protein filler.

Key words: bio-based filler; waste leather shavings; hydrogen peroxide degradation; physical property; leather chemicals

收稿日期: 2021-07-12; 定用日期: 2021-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210710

基金项目: 国家重点研发计划“战略性科技创新合作”重点专项 (2020YFE0203800); 中国轻工业清洁生产和资源综合利用重点实验室开放课题基金 (CP-2020-YB2)

作者简介: 丁伟 (1987—), 男, 博士, E-mail: dingwei1368@163.com。联系人: 庞晓燕 (1980—), 女, 正高级工程师, E-mail: pang_xiaoyan@126.com。

目前,皮革鞣制仍主要使用铬鞣剂,但传统铬鞣技术会导致大量含铬固体废弃物的产生,严重制约全球皮革产业的可持续发展^[1-2]。应用无铬鞣制技术制造生态皮革,是实现皮革产业绿色发展的必然趋势。采用无铬鞣制技术必然会产生大量鞣制废革屑。对鞣制废革屑进行深度和高值化资源化利用可助推无铬鞣技术的普及应用。

鞣制废革屑的处置方式主要分为直接处理(填埋、焚烧、热解等)和间接处理两大类(酸水解法、碱水解法、酶水解法以及酸碱交替水解法等)^[3-4]。上述方法大多存在资源浪费、二次污染等问题,且采用间接处理法得到的产物相对分子质量低,通常需用甲醛、戊二醛、高分子单体等对其进行改性,才能用作皮革填料^[5-7]。因此,开发一种快速、高效、清洁的鞣制废革屑利用技术对于无铬鞣技术的普及应用具有重要意义。研究表明,二价铁离子可催化双氧水降解胶原蛋白^[8],且双氧水廉价易得、氧化过程清洁环保,因此双氧水降解法可满足上述无铬鞣制废革屑的高效清洁化利用需求。在此基础上,采用生态可持续的生物基醛^[9-11]对降解物进行结构修饰,不仅可以提升降解产物的相对分子质量,还可引入更多种类的活性基团,调节其在革内的渗透与结合能力,从而制备性能优良的生物基皮革填料,实现取之于革,用之于革的可持续发展目标。

鉴于此,本文提出以商品无铬多金属络合物鞣剂 TWLZ 鞣制废革屑为原料,首先对其进行催化氧化降解,获得分子特性适宜的降解产物(DCH),并在此基础上,基于席夫碱反应原理,采用双醛海藻酸钠(DSA)对 DCH 进行结构修饰制得生物基皮革填料(BDH)。进一步,研究 BDH 在生物基醛鞣制革坯填充中的应用性能,为无铬鞣制体系固体废弃物的快速、高效及清洁化利用提供技术参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

鞣制废革屑(水分含量为 10.8%±0.2%,灰分含量为 10.3%±0.1%,蛋白质含量为 84.0%±1.1%),由无铬多金属络合物鞣剂 TWLZ 参照文献^[12]工艺鞣制浸酸牛皮,然后对其进行削匀而得(收集削匀革屑),该鞣剂为工业级,四川亭江新材料股份有限公司;浸酸牛皮,河北东明皮革有限公司。双醛海藻酸钠(DSA)制备过程参照文献^[13]方法,其重均相对分子质量为 870,醛基含量为 5.0 mmol/g;生物基醛鞣剂 BAT,制备过程参照文献^[14]方法,其醛基含量为 12.0 mmol/g;双氧水(质量分数 30%)、FeSO₄·7H₂O、CuSO₄·5H₂O、H₂SO₄(质量分数 98%),

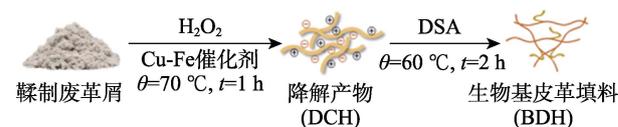
AR,国药集团化学试剂有限公司;浸酸绵羊裸皮(简称绵羊酸皮),辛集市凌爵皮革有限责任公司;其他皮革化工材料,工业级,市售。

LC-10N-80A 型冷冻干燥机,上海力辰邦西仪器科技有限公司; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司; Rid-20A 型高效液相色谱仪,日本 Shimadzu 公司; Nano ZS90 Zeta 电位分析仪,英国 Malvern 公司; Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher 公司; GI 型不锈钢控温试验四联转鼓,无锡市德润轻工机械厂; MSW-YD4 型皮革收缩温度测试仪,陕西科技大学阳光电子研究所; TG-3130-A2 型数显式桌上型厚度计,东莞市迈晟电子有限公司; GT-303 型皮革软度测试仪、AI7000-S 型伺服控制电脑系统拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 基于鞣制废革屑的生物基皮革填料制备

基于非铬金属鞣制废革屑的生物基皮革填料制备路线如下所示:



向 1000 mL 三口瓶中依次加入鞣制废革屑 50.0 g、去离子水 500 mL 和 2.5 mL Cu-Fe 催化剂(由硫酸亚铁和硫酸铜参照文献^[15]所述质量比 2:8 配制成水溶液,其金属盐总质量浓度为 6.0 g/L),于 70 °C 下搅拌 5 min,然后加入占鞣制废革屑质量 100% 的双氧水和 2% 的浓硫酸,继续搅拌反应 1.0 h,抽滤后将液态产物冷冻干燥,得到非铬鞣制废革屑降解产物 DCH(得率为 99.0%)。取 8.0 g 上述 DCH 干粉,溶于 100 mL 去离子水中(液固比为 12.5:1),并用质量分数为 10% 氢氧化钠溶液调节其 pH 为 7.5~8.0,然后于搅拌状态下分别加入占降解产物质量 2% 和 10% 的双醛海藻酸钠,于 60 °C 下反应 2.0 h 后,将反应产物冷冻干燥,得到生物基皮革填料,命名为 BDH-2% 和 BDH-10%。

1.2.2 生物基醛鞣革的制备

称取一定质量的绵羊酸皮,并以此作为材料用量基准。首先,向转鼓中加入 2% 的生物基醛鞣剂 BAT(固含量 40%,以酸皮 2 倍质量计,下同)和 6% 的氯化钠,100% 的水,转动 5 min 使氯化钠充分溶解,然后投皮;于常温下转动 240 min 后,分 4 次加入 4% 的碳酸氢钠(每次间隔 30 min),加碱至 pH 为 7.8~8.0;接着,升温至 40 °C,继续转动 180 min,静置 16 h;然后,于常温下转动 30 min

后控水, 流水洗 10 min 后, 出皮静置 24 h, 制得生物基醛鞣革。

1.2.3 生物基醛鞣革的填充工艺

将生物基醛鞣革坯挤水, 削匀至 1.0 mm 厚度, 称重, 并以此作为用料基准, 随后参照文献[16]所述工艺条件, 对其进行水洗、回湿、填充、加脂、水洗、挂晾干燥、回潮、做软。

在填充工序中, 实验组为添加 4% BDH; 空白组为不添加蛋白填料; 对照组 1 为添加 4% 商品蛋白填料 (简称商填, 其主要成分为植物蛋白); 对照组 2 为添加 4% DCH。各组革坯的其他处理工艺条件均相同。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对 DCH 和 BDH 样品进行测试。GPC 测试: 色谱柱为 TSKgel GMPWXL 水相凝胶色谱柱 (相对分子质量 $300\sim 5\times 10^5$), 流动相为 0.1 mol/L NaNO_3 和质量分数 0.05% NaN_3 水溶液, 流速 0.6 mL/min, 柱温 35 °C, 样品质量浓度 10 g/L。氨基含量参照文献[17]方法进行测定。XPS 测试: 采用 X 射线光电子能谱仪对降解产物改性前后样品进行全谱和分谱扫描 (Al 靶)。Zeta 电位测试: 配制 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0 和 8.0 的样品溶液, 采用 Zeta 电位分析仪测定其 Zeta 电位。采用数显式桌上型厚度计测定革坯填充前后的厚度, 并计算其增厚率。力学强度测试: 按照 QB/T 2710—2018 和 QB/T 2711—2018 所述方法, 采用伺服控制电脑系统拉力试验机测定革坯的抗张强度、断裂伸长率和撕裂强度。柔软度和丰满性评价: 柔软度采用皮革柔软度仪进行测定, 丰满性则通过测定革坯的压缩-回弹厚度加以评价^[18-19]。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 DSA、DCH 和 BDH 的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 3410 cm^{-1} 处宽峰为样品中 O—H 键的伸缩振动吸收峰以及 DCH 和 BDH 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰^[20-21]。 1646 和 1541 cm^{-1} 分别对应于 DCH 和 BDH 中的酰胺 I 带和酰胺 II 带^[22]。其中, 1646 cm^{-1} 还可能包含了 DSA 与 DCH 反应后形成的 C=N 结构的伸缩振动吸收峰^[23-24]。与 DCH 和 DSA 相比, BDH 中 1139 cm^{-1} 处存在吸收峰, 这可能是因为 DSA 中存在的 C—O—C 结构被引入到了 DCH 分子上, 原本在 1165 cm^{-1} 附近归属于 β -糖苷键不对称伸缩振动峰发生了位移所致^[25]。以上分析说明, BDH 的主链依然以 DCH 为主 (分子结构主体为金属离子部分交联的胶原蛋白降解物), 很可能通过交联反应在其侧链接枝上了 DSA 分子。

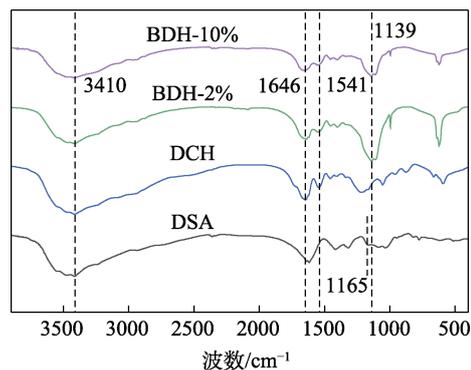


图 1 DSA、DCH 和 BDH 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of DSA, DCH and BDH

2.2 相对分子质量及其分布和氨基含量

DCH 的分子结构上含有游离氨基, 而 DSA 分子结构上含有活性醛基, 两者可在弱碱性条件下发生席夫碱共价交联反应^[26-27], 通过 DSA 改性有望提升 DCH 的相对分子质量, 使其能够填充在纤维空隙较大之处, 对胶原纤维网络起到更好的支撑作用, 从而改善其对鞣制革坯的填充性能^[28]。DCH 以及 DSA 改性产物 BDH 的相对分子质量及其分布和氨基含量如表 1 所示。

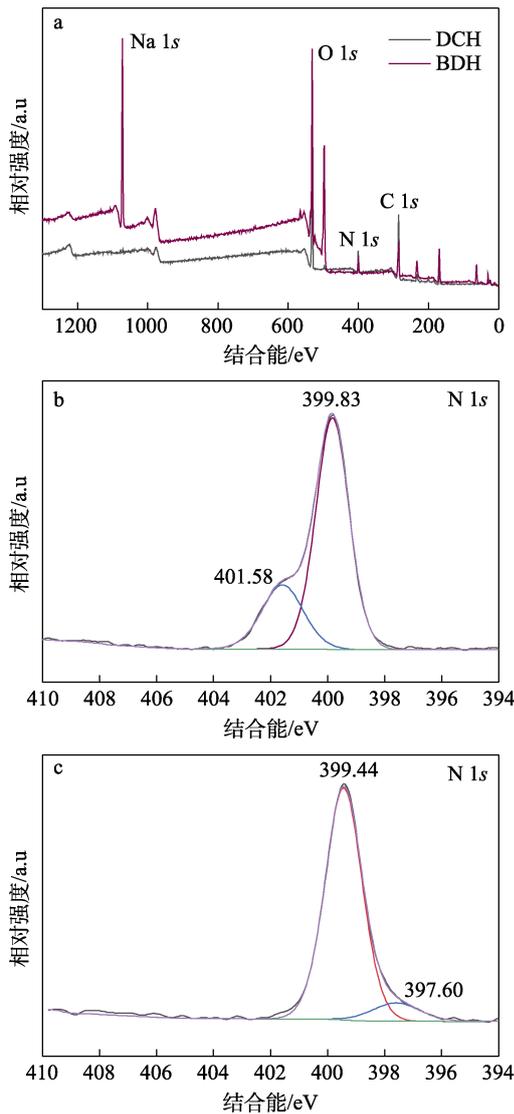
表 1 样品的相对分子质量及其分布和氨基含量 (AC)
Table 1 Relative molecular mass and its distribution, and amino group content (AC)

样品	M_w	M_n	M_w/M_n	AC/(mmol/g)
DCH	3900	2110	1.85	0.08 ± 0.03
BDH-2%	4940	490	10.10	0.03 ± 0.01
BDH-10%	5570	630	8.84	0.02 ± 0.00

如表 1 所示, BDH 的重均分子质量由 DCH 的 3900 提升到 5570。当 DSA 用量为 DCH 质量的 2% 时, BDH 的相对分子质量增幅不大; 通过计算, 大约一分子 DCH 结合了一分子 DSA。当 DSA 用量为 DCH 质量的 10% 时, BDH 的相对分子质量增幅较大; 通过计算, 大约一分子 DCH 结合了两分子 DSA。此外, 经 DSA 改性后, DCH 的氨基含量明显降低, 但随 DSA 用量的进一步增加, DCH 的氨基含量仅略微降低。上述结果说明, DSA 的醛基与 DCH 的氨基发生了反应, 但受 DSA 和 DCH 分子反应活性以及空间位阻的影响, DSA 与 DCH 间未发生明显的交联反应, 故而未能形成分子更大的交联网络结构。在此情况下, 改性后产物的相对分子质量会有所增加, 同时在其分子链上引入了阴离子性基团, 这将有助于在填充工序中改性产物 BDH 向革内的渗透。此外, 基于 DCH 较高的相对分子质量, 改性产物 BDH 能够具备一定的填充性能。

2.3 XPS 分析

DCH 和代表性 BDH (BDH-10%) 的 XPS 图谱如图 2 所示。



a—全谱；b—DCH；c—BDH

图 2 DCH 和 BDH 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of DCH and BDH

由图 2a 可知,由于 DCH 的 pH 较低,在与 DSA 反应时使用氢氧化钠溶液来调节反应体系的 pH,故引入较多的 Na⁺,在 BDH 的 XPS 图谱中出现了明显的 Na 1s 峰。在 DCH 和 BDH 中均出现了 C 1s、N 1s 和 O 1s 的峰。由于在 DCH 的制备过程中进行了过滤分离,部分金属离子以沉淀形式被除去,导致 DCH 和 BDH 在 XPS 图谱中仅呈现微弱的峰,故未能在图谱中体现出来。进一步对 N 1s 的峰进行分峰处理和分析,如图 2b、c 所示,DCH 含有较多—NH—和 C—NH₂ 结构,所属 N 1s 的结合能主要在 401.58 和 399.83 eV 处^[29],而 BDH 中 N 1s 的结合能则位移至 399.44 和 397.60 eV,主要归属于 C—N 结构和 C=N—C 结构^[30-31]。这说明,DCH 上的氨基与 DSA 上的醛基反应后,生成了新的结构,而该结构很可能为 C=N 结构^[30-31]。上述结果进一步说明,DSA 与 DCH 之间很可能发生了席夫碱反应。

2.4 等电点

胶原蛋白含有的谷氨酸和天冬氨酸残基的侧链羧基能够释放质子,赖氨酸、羟赖氨酸和精氨酸等残基的侧链碱性基团能够接受质子,使胶原纤维具有两性电荷性质^[32]。DCH 作为胶原纤维的降解产物,同样具有两性聚电解质的特性,其等电点的高低会直接影响其在填充条件下 (pH=5.5~6.0) 向革内渗透的能力以及在固定条件下 (pH=4.0~4.2) 与革坯的结合牢度^[33]。DCH 和 BDH 的等电点 (IEP) 见图 3。

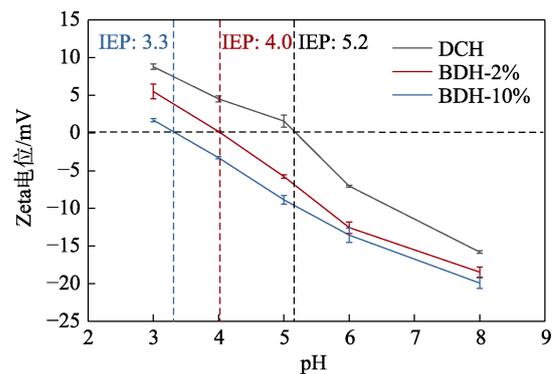


图 3 DCH 和 BDH 的等电点

Fig. 3 Isoelectric point of DCH and BDH

如图 3 所示,未改性时,DCH 的等电点为 5.2 左右,溶解性较低,此时在填充条件下的渗透性不理想;随着改性剂 DSA 用量的增加,改性产物 BDH 的等电点逐渐降低,最低可至 3.3,使其在填充条件下具有更高的溶解性,因而在革内的渗透性更好。在固定条件下,因溶液 pH 接近 BDH-2% 的等电点,因此其可沉积在革内。在此条件下,DCH 呈明显的阳电性,而 BDH-10% 依然呈现一定的阴电性,此时两者在革内的沉积或结合除了受自身电荷性质影响外,还会受革坯电荷性质的影响。

上述研究结果表明,DSA 与 DCH 之间发生了席夫碱反应,提升了 DCH 的相对分子质量,同时由于阴离子型 DSA 的引入降低了 DCH 的等电点。在实际应用过程中,可根据皮革填充工艺条件,选择适宜的改性程度,赋予改性产物 BDH 以合适的等电点,增强其在革坯内部的渗透性与结合力,从而整体提升 BDH 作为一种生物基皮革填料在湿整理加工工段的应用性能。

2.5 物理性能

2.5.1 收缩温度

BAT 鞣制革坯经削匀、回湿、填充、染色、加脂、干整理后得到革坯。加脂前后革坯的收缩温度如图 4 所示。由图 4 可以看到,除了经商填处理的革坯,其他革坯的收缩温度在加脂前后均未出现大幅下降的现象;BDH-10% 处理革坯的收缩温度与

DCH 处理革坯的收缩温度相近。上述结果说明, DCH 经 DSA 改性后, 在填充、染色和加脂过程中对 BAT 鞣制革坯的收缩温度基本无影响, 加脂后较高的革坯收缩温度能够保证成革具有较高的纤维分散程度, 从而使其具有较好的物理感官性能。

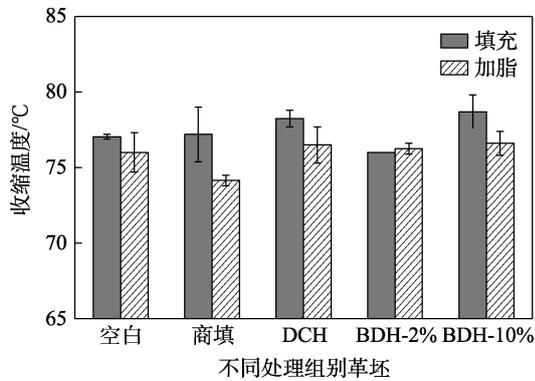


图 4 填充革坯和加脂革坯的收缩温度

Fig. 4 Shrinkage temperature of filled leather and fatliquored leather

2.5.2 增厚率和力学强度

进一步, 对革坯的增厚率、抗张强度、撕裂强度和断裂伸长率进行了测定。以空白组革坯的增厚率为参照, 计算蛋白填料处理组革坯相对于空白组革坯的增厚率如图 5 所示。

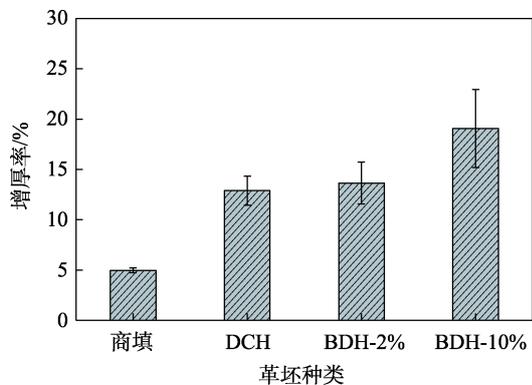


图 5 不同革坯的增厚率

Fig. 5 Thickening ratio of different crust leathers

如图 5 所示, 商填处理革坯的增厚率最低, 为 4.72%; DCH 处理革坯次之 (12.20%); DCH 经 DSA 改性后, 其填充性能得到了提升, DSA 用量为 2% 时, 增厚率为 13.41%, 且随着 DSA 用量的增加, 改性产物对 BAT 鞣制革坯的填充性能还可进一步提升, DSA 用量增加至 10% 时, 革坯增厚率提升至 18.25%。这主要是因为, BDH 具有比 DCH 更高的相对分子质量, 所以其填充能力更强; 同时, 由于 BDH 中引入了 DSA 上羧基, 使其在革内具有更好的渗透能力以及与其他阴离子型染整材料的相容性, 因而, 能够充分渗透到革的内部表现出良好的填充性能。

不同处理组革坯的抗张强度、撕裂强度和断裂伸长率如图 6 所示。

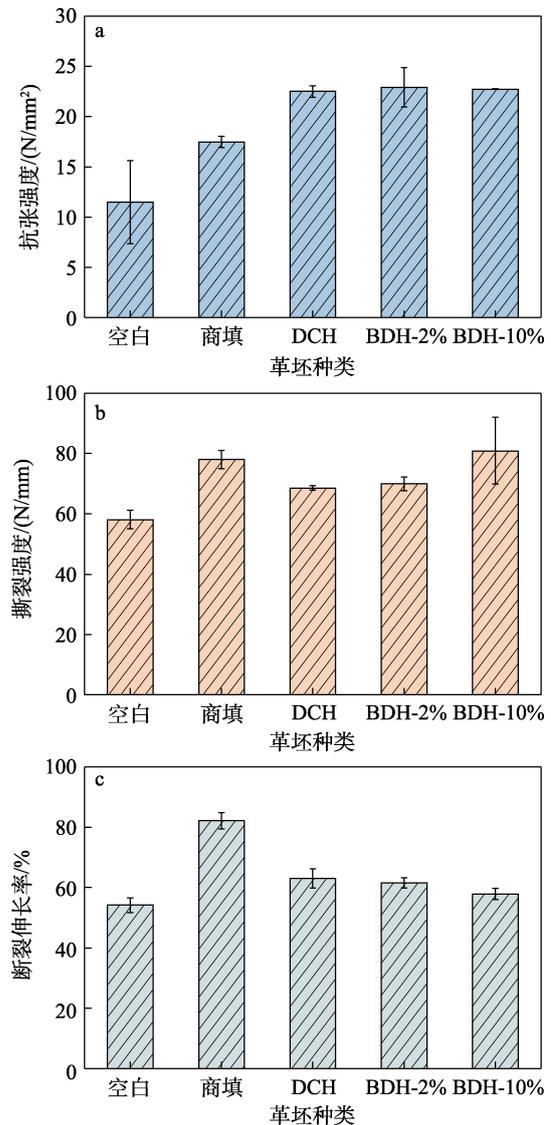


图 6 不同革坯的抗张强度 (a)、撕裂强度 (b) 和断裂伸长率 (c)

Fig. 6 Tensile strength (a), tear strength (b) and elongation at break (c) of different crust leathers

由图 6 可以看到, 经 DCH 和 BDH 处理后的革坯, 其抗张强度明显高于空白组革坯以及商品蛋白填料处理组革坯。经蛋白填料处理后, 革坯的撕裂强度均得以提高。其中, BDH-10% 处理革坯的撕裂强度与商品填料处理组革坯相近, 稍高于 DCH 和 BDH-2% 处理组革坯。在 4 组蛋白填料处理革坯中, 商品填料处理组革坯的断裂伸长率最高, DCH 处理革坯次之, 随着 DCH 改性程度的增加, 处理革坯的断裂伸长率逐渐降低, 但依然高于空白组革坯。相较于 DCH 填充革坯, BDH 填充革坯的抗张强度由 11.5 N/mm^2 提升至 22.9 N/mm^2 , 撕裂强度由 58.1 N/mm 提升至 80.9 N/mm 。上述革坯力学强度的变化规律与不同填料在革坯表面和革坯内部的结合情况以及

对胶原纤维分散、编制方式以及纤维间紧实度的影响有关^[34],但具体影响机制还有待深入研究。

2.5.3 感官性能

5 种革坯的柔软度如图 7 所示。

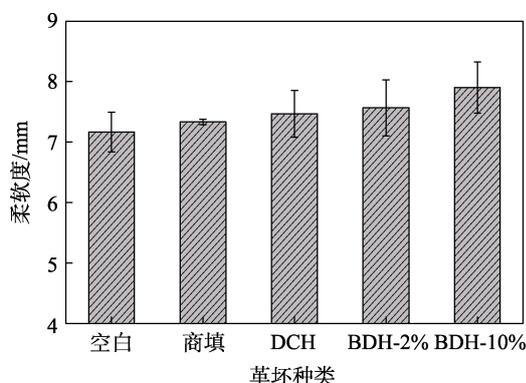
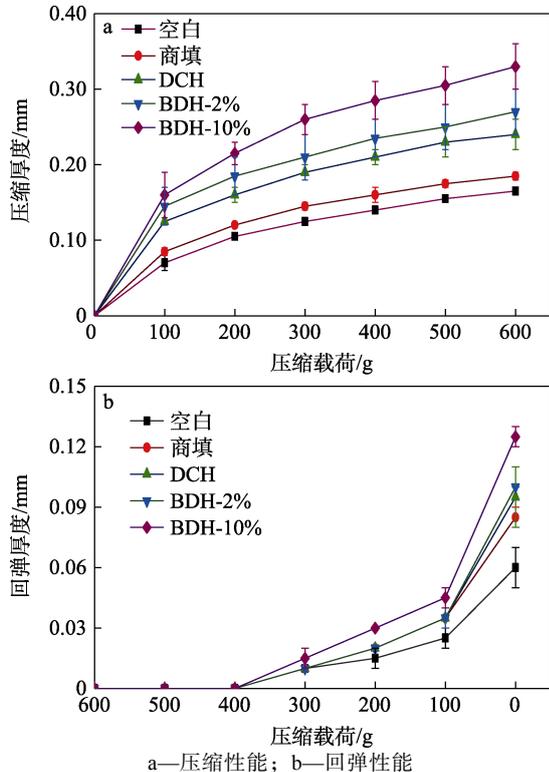


图 7 不同革坯的柔软度

Fig. 7 Softness of different crust leathers

由图 7 可以看到,在相同的加脂剂用量(削匀革质量的 8%)下,BDH-10%处理组革坯的柔软度最高,为 7.9 mm;DCH 与 BDH-2%处理组革坯相近,分别为 7.5 和 7.6 mm;而商品蛋白填料处理组革坯的柔软度较低,为 7.3 mm;空白组革坯的柔软度最低,为 7.2 mm。这说明,采用蛋白类填料处理 BAT 鞣制革坯可以提升最终革坯的柔软度,而 DCH 对 BAT 革坯柔软度的改善更为明显,并且通过 DSA 改性还可进一步提升 DCH 的性能。

5 种革坯的压缩性能和回弹性能曲线如图 8 所示。



a—压缩性能; b—回弹性能

图 8 不同革坯的压缩回弹性能

Fig. 8 Compression-resilience performance of different crust leathers

压缩回弹曲线与横坐标所包围的面积可以用于评价样品的可压缩性和回弹性,面积越大则可压缩性和回弹性越好,从而认为革坯的丰满性越好^[35]。由图 8 可知,BDH-10%处理组革坯的丰满性最好,BDH-2%处理组革坯的丰满性次之,稍优于 DCH 处理组革坯。值得注意的是,上述 3 种革坯的丰满性均明显优于商品蛋白填料处理组革坯和空白组革坯的丰满性。上述结果与革坯增厚率的结果具有高度一致性,说明 BDH 良好的填充性可赋予最终革坯优良的丰满性。BDH 可作为一种填充性能优良的生物基皮革填料用于有机无铬皮革的湿整理加工。

3 结论

(1) 采用双氧水催化氧化法,对非铬金属鞣制废革屑进行了高效、快速降解,制得了重均相对分子质量 3900 的蛋白降解产物(DCH)。

(2) 双醛海藻酸钠(DSA)可与 DCH 进行反应,制得相对分子质量更高的改性降解产物(BDH),同时通过改变 DSA 的用量,还可调控产物的等电点,由未改性的 5.2 降低至 3.3,从而改善其在鞣制革坯中的渗透性与结合力。

(3) 与商品蛋白填料和 DCH 相比,BDH 对生物基醛鞣革具有更为良好的填充作用,具体表现为其可提升填充革坯的增厚率、抗张强度、撕裂强度、柔软度和丰满性,表现出优良的综合性能。因此,BDH 有望作为一种生物基皮革填料用有机无铬皮革的制造。

参考文献:

- [1] LIU D (刘豆), QIANG X H (强西怀), HU Y (户滢). Synthesis and tanning properties of *N,N'*-bis-(4,6-dichloro-[1,3,5]-triazin-2-yl)-2,6-diaminohexanic acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 136-141, 148.
- [2] DING W, LIAO X P, ZHANG W H, *et al.* Dechroming of chromium-containing leather waste with low hydrolysis degree of collagen[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2015, 99(3): 129-133.
- [3] JIANG X G (蒋旭光), FANG C Q (方纯琪), JIN Y Q (金余其), *et al.* Research status and research ideas of chrome tanning waste disposal[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(2): 752-760.
- [4] DING W (丁伟), ZHOU J F (周建飞), LIAO X P (廖学品), *et al.* Review for dechromization methods of chromium-containing leather waste[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2012, 41(1): 48-52.
- [5] LIN L (林亮), CHEN W Y (陈武勇). Formaldehyde modification of hydrolysate protein obtained from chrome shavings[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2002, 31(5): 10-13.
- [6] CAO J (曹健), LYU Y H (吕燕红), CHANG G Y (常共宇), *et al.* Study on the glutaraldehyde modification of collagen obtained from chrome shavings[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2005, 34(5): 21-26.
- [7] YUAN H C (袁鸿昌), YANG M (杨茂), DAI R (戴睿), *et al.* Modification and application of collagen power extracted from leather shavings[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2015, 44(18): 17-23.
- [8] ZHANG G R (张国蓉), LIU A J (刘安军), JIA Y L (贾永利), *et al.*

- Degradation of collagen by hydroxyl radical produced by Fenton reaction[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology* (天津科技大学学报), 2006, 21(2): 12-14, 29.
- [9] DING W, WANG Y N, ZHOU J F, *et al.* Effect of structure features of polysaccharides on properties of dialdehyde polysaccharide tanning agent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 201: 549-556.
- [10] DING W, PANG X Y, DING Z W, *et al.* Constructing a robust chrome-free leather tanned by biomass-derived polyaldehyde *via* crosslinking with chitosan derivatives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122771.
- [11] DING W, GUO S, LIU H T, *et al.* Synthesis of an amino-terminated waterborne polyurethane-based polymeric dye for high-performance dyeing of biomass-derived aldehyde-tanned chrome-free leather[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 21: 100508.
- [12] YU Y, ZENG Y H, LIANG T, *et al.* Inverse chrome tanning technology: A practical approach to minimizing Cr (III) discharge[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2020, 115(5): 176-182.
- [13] DING W, ZHOU J F, ZENG Y H, *et al.* Preparation of oxidized sodium alginate with different molecular weights and its application for crosslinking collagen fiber[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1650-1656.
- [14] DING W (丁伟), SHI B (石碧), LI J (李靖). Application performance of bio-based aldehyde tanning agent in the processing of rabbit fur[J]. *China Leather* (中国皮革), 2020, 49(10): 6-15.
- [15] YU Y (余跃), WANG Y N (王亚楠), DING W (丁伟), *et al.* Effect of catalyst on the structure of H₂O₂ oxidized starch and its performance as a ligand in zirconium tanning[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2018, 35(11): 1928-1934.
- [16] DING W (丁伟), WANG Y N (王亚楠), ZHOU J F (周建飞), *et al.* Application of oxidized sodium alginate in chrome-free tanning process of cattle hide[J]. *China Leather* (中国皮革), 2018, 47(5): 20-22, 30.
- [17] ZONG L Y (宗丽艳), TENG J P (滕静萍), MA D Q (马德强). The detection method of primary amino content in the polymethylene polyphenyl polyamine[J]. *Polyurethane Industry* (聚氨酯工业), 2006, 21(2): 41-43.
- [18] PENG W L, ZHANG X L, CHEN S R. The principle and method of testing leather fullness and softness[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2006, 90(3): 117-122.
- [19] DING W, YI Y D, WANG Y N, *et al.* Peroxide-periodate co-modification of carboxymethylcellulose to prepare polysaccharide-based tanning agent with high solid content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 224: 115169.
- [20] ESSELIN N, PORTOLAN F, DOMLOGE N, *et al.* Potentialities of the poly(aminoethyl methacrylate) p(AMA) as gelatin-like polymer in complex coacervation[J]. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2016, 6(4): 72751.
- [21] CHEN F, YANG K X, ZHAO D L, *et al.* Thermal-and salt-activated shape memory hydrogels based on a gelatin/polyacrylamide double network[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(32): 18619-18626.
- [22] SOBHANIAN P, KHORRAM M, HASHEMI S S, *et al.* Development of nanofibrous collagen-grafted poly(vinyl alcohol)/gelatin/alginate scaffolds as potential skin substitute[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 130: 977-987.
- [23] LUSSIER L S, SANDORFY C, LE-THANH H O, *et al.* The effect of acids on the infrared spectra of Schiff bases—II. Imines containing the C=C—C=N and C=C—C=C—C=N units[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1987, 45: 801-808.
- [24] PARK J, NAM J, YUN H, *et al.* Aquatic polymer-based edible films of fish gelatin crosslinked with alginate dialdehyde having enhanced physicochemical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117317.
- [25] GUO X, LIU L, WU J J, *et al.* Qualitatively and quantitatively characterizing water adsorption of a cellulose nanofiber film using micro-FTIR spectroscopy[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(8): 4214-4220.
- [26] DING W, WU Y B. Sustainable dialdehyde polysaccharides as versatile building blocks for fabricating functional materials: An overview[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 248: 116801.
- [27] DING W, WANG Y N, ZHOU J F, *et al.* Investigations on the general properties of biomass-based aldehyde tanned sheep fur for its selective post-tanning processing[J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2021, 3(1): 1-13.
- [28] DING W, YI Y D, WANG Y N, *et al.* Preparation of a highly effective organic tanning agent with wide molecular weight distribution from bio-renewable sodium alginate[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(43): 12330-12335.
- [29] ARRIGO R, HÄVECKER M, SCHLÖGL R, *et al.* Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2008, (40): 4891-4893.
- [30] ANSARI K R, CHAUHAN D S, QURAIISHI M A, *et al.* Chitosan Schiff base: An environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 305-315.
- [31] LIU J H, ZHANG T K, WANG Z C, *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14398-14401.
- [32] QI P W, ZHOU Y Y, WANG D L, *et al.* A new collagen solution with high concentration and collagen native structure perfectly preserved [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(106): 87180-87186.
- [33] SUN Q Y (孙青永), WANG Y N (王亚楠), LIAO X P (廖学品), *et al.* SDBS adsorption method: A new method for determination of isoelectric point of skin and leather[J]. *China Leather* (中国皮革), 2013, 42(1): 9-13.
- [34] MA J Z, YANG N, LI Y, *et al.* A cleaner approach to tanning process of cattle hide upper suede leather: Chrome-less polycarboxylate/montmorillonite nanocomposites as tanning agent[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 39014-39025.
- [35] HE X, DING W, YU Y, *et al.* Insight into the correlations between fiber dispersion and physical properties of chrome tanned leather[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2020, 115(1): 23-29.