

二次胶原纤维吸音、阻燃性能评价及其复合纱布材料的特性研究

王韵嘉¹, 陈奇峰¹, 章斌², 陈广学¹

(1.华南理工大学, 广州 510641; 2.韩山师范学院, 广东 潮州 521041)

摘要: **目的** 对从废弃皮革提取的二次胶原纤维进行一系列性能评价, 着重研究它在吸音、阻燃方面的性能, 探究二次胶原纤维及其复合纱线、布料在包装领域应用的可能性。**方法** 采用 SEM、氨基酸分析仪、傅里叶变换红外光谱分析、驻波管及氧指数法对二次胶原纤维进行测试, 采用万能拉力机对复合纱线、布料进行力学测试。**结果** 二次胶原纤维具有多孔隙、多层结构的特点, 其最佳吸声系数可达 0.98, 极限氧指数为 34.7%, 二次胶原纤维复合纱线、布料具有良好的力学性能。**结论** 实验结果表明, 二次胶原纤维具有良好的吸音、阻燃性能, 其复合纱线、布料具有良好的力学性能, 在包装领域具有良好的应用前景。

关键词: 二次胶原纤维; 吸音; 阻燃; 复合纱; 复合布

中图分类号: TB324; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)01-0007-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.002

Sound-absorbing and Flame-retardant Properties of Secondary Collagen Fiber and Characteristics of Its Composite Yarn and Cloth

WANG Yun-jia¹, CHEN Qi-feng¹, ZHANG Bin², CHEN Guang-xue¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Hanshan Normal University, Guangdong Chaozhou 521041, China)

ABSTRACT: The work aims to evaluate a series of properties of secondary collagen fiber extracted from waste leather, especially the sound-absorbing and flame-retardant properties and explore the possibility of application of secondary collagen fiber and its composite yarn and cloth in packaging field. The secondary collagen fiber was tested by SEM, amino acid analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy, standing wave tube method and oxygen index method. The mechanical properties of composite yarn and cloth were tested by universal tension machine. The secondary collagen fiber had porous and multi-layer structure. The best sound absorption coefficient was 0.98 and the limiting oxygen index was 34.7%. The secondary collagen fiber composite yarn and cloth had good mechanical properties. Therefore, secondary collagen fiber has good sound-absorbing and flame-retardant properties, and its composite yarn and cloth have good mechanical properties, which has a good prospect in packaging application.

KEY WORDS: secondary collagen fiber; sound-absorbing property; flame-retardant property; composite yarn; composite cloth

收稿日期: 2022-03-10

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515010899); 潮州市第一批科技专项(重大科技专项)计划(202101ZD04); 韩山师范学院校级重点科研项目基金(XZ202103); 广东省潮安区科技计划(202101)

作者简介: 王韵嘉(1998—), 女, 硕士生, 主攻绿色环保材料。

通信作者: 陈奇峰(1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为纸浆流送与纸页成形, 数字印刷, 绿色环保材料。

制革行业是轻工业的支柱产业,它提供了各种皮革制品,同时也产生了大量的固体废弃物^[1-4]。在皮革的加工过程中,鞣制工艺是关键步骤。铬鞣皮革会被切割,以保证皮革厚薄均匀,从而产生了大量的辅料^[5]。每 1 000 kg 原料可生产约 45 kg 的皮屑^[6]。这些皮屑产量高、加工成本高,是亟待解决的问题。

在鞣制工艺过程中会使用化学物质(氢氧化铵、硫化钠、亚硫酸钠、氢氧化钠等)来加强皮革的结构^[1,7-9],铬鞣皮的皮屑主要由三价铬和胶原蛋白组成^[10-11]。其中,胶原蛋白的质量分数达到 90%,三价铬的质量分数为 2%~4%。皮革废弃物的资源化利用主要集中在几个方面:生产营养原料,如氨基酸叶面肥^[12]、动物饲料^[13-14]、微生物培养基等^[15];皮革材料,如绒面革植绒革,通过控制胶原纤维与胶黏剂^[16]的比例来生产;絮凝,如将聚丙烯酰胺接枝到胶原蛋白的主链上,或将丙烯酰胺单体和 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共同接枝到胶原蛋白的主链上,设计合成一系列胶原基絮凝剂^[17-18];阻燃材料,如选用双氰胺树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、植物栲胶、铬粉和十八水硫酸铝作为复鞣剂来提高皮胶原纤维的阻燃性能,有望应用于制备生物质基阻燃复合材料^[19];其他材料,如皮革废弃物,采用自掺杂氧和氮官能团的部分石墨化纳米碳层包裹铬基纳米粒子核的方法,制备屏蔽电磁干扰(EMI)的吸波材料^[20]。采用胶原蛋白作为吸声剂和阻燃剂的探索被认为是皮革工业可持续固体废物管理发展的重要尝试。

胶原纤维由 28 种胶原中的一种或多种胶原相互缠绕而成,其中以 I 型胶原纤维最为常见。I 型胶原纤维的抗张强度较高,其胶原蛋白的 3 股螺旋结构由 2 条 $\alpha 1$ 链和 1 条 $\alpha 2$ 链构成。每条 α 链约含 1 050 个氨基酸残基,由重复的甘氨酸-X-Y 序列构成, X 常为脯氨酸或羟脯氨酸, Y 常为其他种类的氨基酸^[21]。皮革中的胶原蛋白主要以胶原纤维的形式存在,又称二次胶原纤维(Collagen fiber, CF),是一种从动物皮中经脱纤维而获得的材料。从皮革固体废弃物中提取的二次胶原纤维为 I 型胶原纤维,具有良好的吸声性、耐磨性、隔热性、柔韧性、微弹性、天然抗菌性、吸湿性、强度,以及初始模量大等特点。在 Selvaraj S^[6]的研究中,将从废皮革辅料中提取的水解胶原蛋白与聚乙烯醇进行静电纺丝,并将其夹在聚丙烯腈纳米纤维层之间。结果表明,复合材料在频率 800~2 500 Hz 范围内的吸声效果得到提高。胶原纤维具有较高的含氮量,因此具有应用于聚合物阻燃改性的潜力。文麒麟等^[19]研究了复鞣剂对皮革胶原纤维网络阻燃性的影响。结果表明,复鞣后的皮革胶原纤维网络具有更好的阻燃性:初分解温度较高、残碳率较高(800 °C)、残碳结构更致密。Wen 等^[22]制备了胶原纤维分散度不同的碳纤维,用不同的鞣剂进行固定,结果表明,用质量分数为 4%的铬鞣剂(以 ZrO_2 为基础)固定的皮

革胶原纤维网络具有较好的阻燃性能,极限氧指数(Limiting oxygen index, LOI)为 62.3%。

文中通过对二次胶原纤维的一系列性能进行评价,重点研究二次胶原纤维在吸声和阻燃方面的应用,同时测试二次胶原纤维复合纱和织物的力学性能,希望开发出具有高附加值的二次胶原纤维纱线和织物,为未来将废弃皮革应用于吸音阻燃材料提供参考。

1 实验

1.1 材料及仪器

主要材料:二次胶原纤维、二次胶原纤维/尼龙混纺纱(线密度为 65 g/km)、二次胶原纤维/棉线包芯纱(线密度为 115 g/km)、二次胶原纤维水刺复合纱、二次胶原纤维水刺复合布、二次胶原纤维还原布,广州市花都区某皮革厂;溴化钾(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;盐酸,上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,实验室自制。

主要仪器:Master-Q15 去离子纯水机,上海和泰仪器有限公司;切割式研磨仪,北京格瑞德曼仪器设备有限公司;DZF-6020 真空干燥箱,上海申贤恒温设备厂;SU5000 场发射扫描电子显微镜,日本日立高新技术公司;TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;HY-12 型压片机,天津天光光学仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;全自动氨基酸分析仪,Hitachi;JC-3007 氧指数测定仪,江苏拓达精诚测试仪器有限公司;驻波管吸声系数测试仪,北京世纪建通科技股份有限公司;Instron 5967 万能试验机,美国 Instron 有限公司。

1.2 方法

1.2.1 二次胶原纤维预处理

将二次胶原纤维在转速为 1363 r/min 的切割式研磨仪中进行粉碎,粉碎后纤维的长度为 1~2 mm,之后用去离子水在固液比(g/mL)为 1:3 的条件下进行洗涤,将洗涤后的二次胶原纤维在温度为 50 °C 的真空干燥箱中烘干 24 h 后备用。

准确称取 0.50 g 处理后的二次胶原纤维样品于三颈烧瓶中,加入 6 mol/L 盐酸溶液 15 mL,通入氮气 2 min 后封口,置于 110 °C 油浴锅中水解 24 h,取出冷却、过滤。滤液用去离子水定容至 50 mL,然后准确吸取 1 mL 于 45 °C 下真空干燥。将残渣用去离子水溶解至浓度为 0.05 nmol/ μ L,过滤,所得滤液用于氨基酸分析测试。

1.2.2 二次胶原纤维的表面形貌测试

使用场发射扫描电子显微镜观察冷冻干燥后的二次胶原纤维的微观形态。将冻干的二次胶原纤维贴附在

导电胶上, 并使用离子溅射镀膜机在其表面镀上一层金膜, 保证样品的导电性, 使拍摄的微观图像更为清晰。

1.2.3 二次胶原纤维成分分析测试

使用全自动氨基酸分析仪测试二次胶原纤维的蛋白质组成, 设置波长为 570 nm、440 nm, 缓冲液流速为 0.5 mL/min, 柱压为 9.8~10.2 kPa, 柱温为 55 °C。设置茚三酮溶液的流速为 0.5 mL/min, 泵压为 2.7~3.0 kPa, 柱压为 9.5~9.8 kPa, 进样量为 20 μ L。

1.2.4 二次胶原纤维的傅里叶变换红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪, 设置扫描波数为 400~4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。在测试前将样品在 60 °C 下干燥 2 h, 然后混合烘干试样和溴化钾, 并压成薄片, 测试温度设定为 25 °C。

1.2.5 二次胶原纤维吸音性能测试

参照 GBJ 88—1985《驻波管法吸音系数与声阻抗率测量规范》测试试样的吸音系数。测试频率为 1 750~6 800 Hz, 一共测试 7 个频率下材料的吸音系数, 涵盖中高频范围。测试温度为 (25 $\pm$ 2) °C, 自制测试试样的厚度为 30 mm, 密度分别为 14.15、23.58、37.74、47.17、61.32、70.75、99.06、127.36 kg/m^3 。通过不同密度二次胶原纤维的平均吸音系数来评价其吸音性能。

1.2.6 二次胶原纤维阻燃性能测试

参照 GB/T 8924—2005《纤维增强塑料燃烧性能测试方法 氧指数法》测定 2 次胶原纤维的阻燃性能。测试条件: 在含有助燃气体氧气和不助燃气体氮气的混合气体中, 设置氧气的初始体积分数为 21%, 温度为 (25 $\pm$ 2) °C。二次胶原纤维的阻燃性能采用 LOI 值进行表征。一般情况下, LOI 值越高, 表示材料的阻燃性能越好。

1.2.7 力学性能测试

采用万能拉力机测试复合纱线的拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量, 夹具间的距离为 40 mm, 拉伸速度为 20 mm/min, 各样品测试 10 次后取平均值。

在温度为 23 °C、相对湿度为 50 % 的条件下, 采用万能试验机和 500 N 称量传感器对制备的复合布进行力学性能测试, 包括拉伸应力、断裂伸长率和弹性模量。将复合布切成 8 cm $\times$ 1 cm $\times$ 0.2 cm 的长条片状进行测试, 夹具间的距离为 40 mm, 拉伸速度设定为 20 mm/min, 所有样品至少平行测试 3 次。

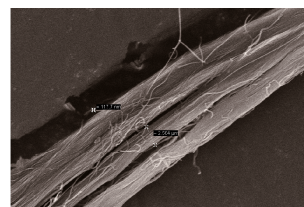
2 结果与分析

2.1 二次胶原纤维及其复合纱、布的表面结构、形貌分析

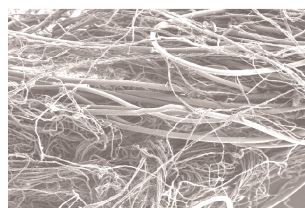
胶原蛋白具有 4 级结构: 1 级结构指肽键相互连

接形成的多肽链; 2 级结构涉及多肽链的局部规律折叠; 3 级结构是在 2 级结构基础上, 依靠分子中肽链之间次级键的作用进一步盘曲折叠, 形成的胶原的三螺旋结构; 4 级结构指 5 个胶原分子链为一组, 将组成的原胶原首尾相连, 通过共价键交联形成胶原微纤维。在胶原蛋白 4 级结构的基础上, 再进一步形成原纤维、胶原纤维、胶原纤维束^[23]。为了探究二次胶原纤维的表面结构和形貌, 通过扫描电子显微镜对二次胶原纤维及其复合纱、布进行了表征, 结果如图 1 所示。由图 1a 可知, 直径为纳米级别的原纤维通过缠绕集结的方式进一步组装成直径为 2~17 μm 的胶原纤维, 胶原纤维又进一步集结成直径约为 4 200 μm 的胶原纤维束。

由图 1b 可见, 二次胶原纤维与尼龙的质量比约为 3:1, 二者相互缠绕成纱, 且二次胶原纤维的直径小于尼龙的直径, 在缠绕过程中纤维表面未出现明显变化。如图 1c 所示, 二次胶原纤维与棉线的质量比约为 1:1, 棉线被二次胶原纤维包裹在中部, 在二者交界处棉线与二次胶原纤维部分缠绕, 提高了交缠的紧密性, 且二次胶原纤维的直径小于棉线的直径。如图 1d、e 所示, 通过水刺技术, 成功制备出 2 种不同的复合布料。其中, 水刺复合布中二次胶原纤维与棉线的质量比约为 50:1, 二次胶原纤维还原布中未添加其他材料, 复合布料中纤维相互缠绕, 联系较紧密。



a 二次胶原纤维



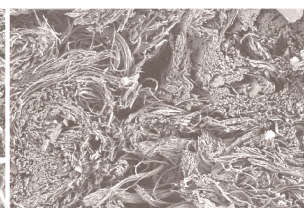
b 二次胶原纤维/尼龙混纺纱



c 二次胶原纤维/棉线包芯纱



d 二次胶原纤维水刺复合布



e 二次胶原纤维还原布

图 1 二次胶原纤维及其复合纱、布的 SEM 图
Fig.1 SEM images of secondary collagen fiber and its composite yarn and cloth

2.2 二次胶原纤维的成分分析

从不同材料中提取的蛋白质具有各自独特的氨基酸组成和比例,该特点可作为纤维中蛋白质来源的重要依据。同时,氨基酸的组成和比例也决定了蛋白质的营养和功能。

使用外标法对游离氨基酸进行定量,见表1。由表1可知,在二次胶原纤维中含量最高的5种氨基酸依次为甘氨酸(Gly)、谷氨酸(Glu)、脯氨酸(Pro)、丙氨酸(Ala)、精氨酸(Arg)。其中,甘氨酸和脯氨酸对胶原蛋白的三螺旋结构完整性至关重要,是胶原蛋白的特征氨基酸。其次,天冬氨酸(Asp)、丝氨酸(Ser)、赖氨酸(Lys)、亮氨酸(Leu)、缬氨酸(Val)的含量也较高。结果表明,该废弃皮革纤维束中富含疏水性氨基酸,如丙氨酸(Ala)、亮氨酸(Leu)、缬氨酸(Val)、苯丙氨酸(Phe)、异亮氨酸(Ile)等,这些疏水性氨基酸可以产生强抗氧化活性,具有用作抗氧化肽和抗高血压肽药品的应用潜力^[24-25]。通过与其他文献结果进行比较可知,结果符合猪皮中氨基酸的组成^[26]。

表1 二次胶原纤维中蛋白水解氨基酸的种类与含量

Tab.1 Types and contents of proteolytic amino acids in secondary collagen fiber

氨基酸种类	质量分数/%
天冬氨酸(Asp)	5.541±0.116
苏氨酸(Thr)	1.649±0.050
丝氨酸(Ser)	4.653±0.050
谷氨酸(Glu)	15.566±0.492
甘氨酸(Gly)	25.374±0.183
丙氨酸(Ala)	11.990±0.012
半胱氨酸(Cys)	1.15±0.294
缬氨酸(Val)	2.284±0.004
蛋氨酸(Met)	0
异亮氨酸(Ile)	1.139±0.073
亮氨酸(Leu)	2.825±0.226
酪氨酸(Tyr)	0.535±0.028
苯丙氨酸(Phe)	1.330±0.175
赖氨酸(Lys)	3.055±0.791
组氨酸(His)	0.996±0.023
精氨酸(Arg)	8.685±0.141
脯氨酸(Pro)	13.262±0.641

2.3 二次胶原纤维的傅里叶变换红外光谱分析

二次胶原纤维的傅里叶变换红外光谱如图2所示。特征吸收峰可以反映二次胶原纤维的三螺旋稳定结构,在 $3\,446\text{ cm}^{-1}$ 处观察到酰胺A带,这是氢键和N—H的伸缩振动形成缔合体产生的;在 $3\,089\text{ cm}^{-1}$ 处为酰胺B带,这是C—H的伸缩振动产生的特征吸收峰;在 $1\,656\text{ cm}^{-1}$ 处观察到酰胺I带位置,这是C=O伸缩的吸收带,它与蛋白质的二级结构有关;在 $1\,548\text{ cm}^{-1}$ 处发现酰胺II带,这与N—H的弯曲振动和C—N的伸缩振动有关;在 $1\,336\text{ cm}^{-1}$ (酰胺III)和 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收表明该二次胶原纤维存在螺旋结构。通过分析傅里叶变换红外光谱可知,二次胶原纤维存在蛋白质的二级结构,即多肽主链骨架原子沿一定的轴盘旋或折叠而形成的特定构象,主要形式包括 α -螺旋、 β -折叠、 β -转角和无规卷曲。

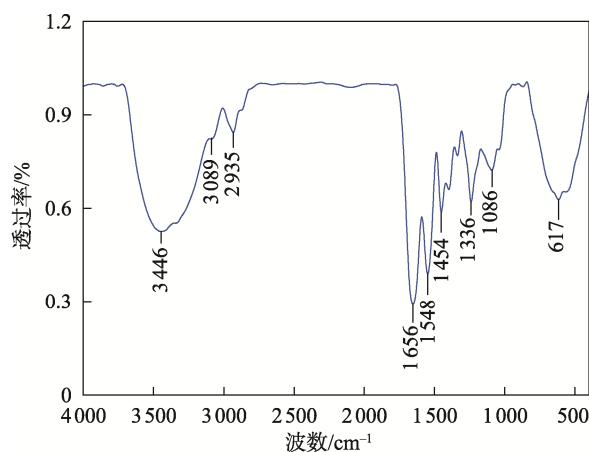


图2 二次胶原纤维的FTIR图

Fig.2 FTIR of secondary collagen fiber

2.4 二次胶原纤维吸音性能分析

由图3可知,总体上,该二次胶原纤维在低频率的吸音效果较差,在高频率的吸音效果较好,且随着二次胶原纤维吸音样品密度的提高,其吸音效果呈现先上升、后下降的趋势。这是因为当声波进入低密度样品材料时,材料的孔隙过大,使得声波无法有效引起孔隙中的空气产生振动,将其转变为热能的形式,耗散了声能;当声波进入高密度样品材料时,由于材料的孔隙率大幅下降,在孔隙中空气与纤维摩擦减少,导致吸音效果降低;当声波进入中等密度样品材料时,声波有效引起了空气和纤维的振动,通过黏滞阻力和摩擦力,不断地将声能转变成热能而耗散,有效提高了吸音效率。由图3可知,密度为 23.58 kg/m^3 的吸音样品在低频率吸音效果较好,密度为 37.74 kg/m^3 的吸音样品在全波段的吸音效果较好。

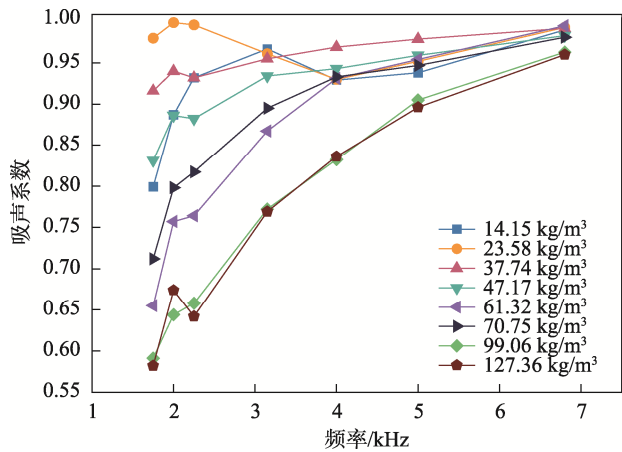


图 3 二次胶原纤维在不同频率下的吸声系数
Fig.3 Sound absorption coefficient of secondary collagen fiber at different frequencies

2.5 二次胶原纤维阻燃性能分析

2.5.1 二次胶原纤维的氧指数值

通过氧指数测定仪测得二次胶原纤维的极限氧指数为 34.7%，对比表 2 列出的不同种类纤维极限氧指数可见，二次胶原纤维的阻燃性能高于大部分常见纤维（如锦纶、腈纶、羊毛、维纶、醋酸纤维）的阻燃性能，高于部分经过阻燃处理的纤维（如阻燃腈纶、阻燃羊毛、阻燃维纶）。二次胶原纤维自身具有优异的阻燃性能有 2 个方面的原因：一是含氮量高，导致燃烧后生成了残碳外壳，阻隔了热量；二是与制革过程中的铬鞣有关，由于纤维侧链上含有丰富的羧基，可以与三价铬络合物进行配位结合，从而提高了纤维的热降解活化能，提高了材料的阻燃性能^[27]。

2.5.2 燃烧测试分析

由图 4 可知，0.2 g 二次胶原纤维在第 1 秒接触火焰时未被点燃，纤维缓慢炭化、变黑；在第 3 秒离开火源时，可观察到直接接触火焰部分有黑色残碳，未发生燃烧；将二次胶原纤维第 2 次接触火焰时，可观察到少许火星，但离开火源后火星立即熄灭，未发生燃烧；在第 19 秒时，二次胶原纤维的外表基本呈现黑色，形成了坚硬、致密的残碳外壳。由图 5 可知，将外表的残碳外壳剥去后，可观察到二次胶原纤维内部未发生燃烧、仍然完好。由表 3 可知，0.2 g 二次胶原纤维经燃烧后的剩余残碳量为（0.098 7±0.003 4）g，残留率为（49.35±1.70）%。结果表明，二次胶原纤维具有优良的阻燃性能，在燃烧时能够快速脱水成碳，形成坚硬、致密的物理外壳，有效阻止了向内部传递的氧气和热量，从而阻止了燃烧进程，有效保护了样品内部。

表 2 不同种类纤维的极限氧指数^[28]
Tab.2 LOI of different types of fibers^[28]

种类	极限氧指数/%
锦纶	24
氯纶	37
腈纶	18
阻燃腈纶	27
羊毛	24~25
阻燃羊毛	32
维纶	19.5
阻燃维纶	32
醋酸纤维	20
聚乙烯	47
预氧丝	55~60

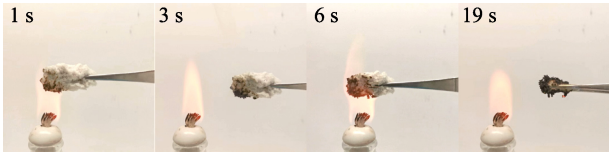


图 4 二次胶原纤维的燃烧过程
Fig.4 Combustion process of secondary collagen fiber

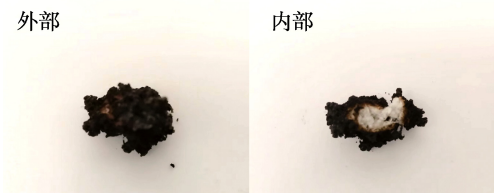


图 5 二次胶原纤维燃烧后内外对比
Fig.5 Comparison of inside and outside of secondary collagen fiber after combustion

表 3 二次胶原纤维的燃烧测试数据
Tab.3 Combustion test data of secondary collagen fibers

样品	初始质量/g	残留质量/g	残留率/%
二次胶原纤维	0.200 0±0.002	0.098 7±0.003 4	49.35±1.70

2.6 力学性能分析

从表 4 可以看出，二次胶原纤维/尼龙混纺纱和二次胶原纤维/棉包芯纱具有良好的力学性能。尼龙纱线具有耐磨性优、强力高、弹性佳、质地软等优

点, 其与二次胶原纤维复合后纱线的断裂伸长率和弹性模量较高, 表明其柔软性、弹性、抵抗形变能力均较优异。棉纱线的拉伸强度较低, 但与二次胶原纤维复合后其强度、弹性及抵抗形变的能力均得到提高。

表 4 不同复合纱线的力学性能

Tab.4 Mechanical properties of different composite yarns

样品	拉伸强度/kPa	断裂伸长率/%
CF/尼龙混合纱	7.30±1.45	30.57±1.47
CF/棉混合纱	7.90±0.41	28.71±3.23

在织物的拉伸破坏过程中, 织物整体呈现束腰形, 随之解体。从表 5 可知, 水刺布的拉伸强度和弹性模量较高, 具有优异的力学强度; 还原布的断裂伸长率较高, 具有优异的弹性。

表 5 不同复合布的力学性能

Tab.5 Mechanical properties of different composite cloth

样品	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	弹性模量/ MPa
CF 水刺布	6.67±0.86	32.78±1.61	36.05±2.55
CF 还原布	3.83±0.26	80.58±2.41	34.37±0.32

3 结语

实验结果表明, 从废弃皮革中提取的二次胶原纤维主要来自猪皮, 它具有多级结构, 不仅在吸音方面能让声波有效引起空气与纤维间的振动, 将声能转变为热能耗散, 从而起到隔音效果, 还能有效阻止材料燃烧分解过程中的向内传质和传热, 因此具有优异的阻燃性能。二次胶原纤维在高频率的吸音效果较好, 且随着二次胶原纤维吸音样品密度的增大, 其吸音效果呈现先上升、后下降的趋势。其中, 密度为 23.58 kg/m^3 的吸音样品在低频率的吸音效果较好, 密度为 37.74 kg/m^3 的吸音样品在全波段的吸音效果较好。同时, 二次胶原纤维的 LOI 值为 34.7%, 其阻燃性能优于大部分纤维。由二次胶原纤维采用不同工艺制成的纱线、布具有优异的力学性能, 为其在包装方面的应用提供了理论基础。

参考文献:

[1] KANAGARAJ J. Eco-Friendly Waste Management Strategies for Greener Environment towards Sustainable Development in Leather Industry: A Comprehensive Review[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 89: 1-17.

[2] 王全杰, 谭小军. 皮革工业下脚料的资源化利用进展[J]. 西部皮革, 2010, 32(7): 38-42.
WANG Quan-jie, TAN Xiao-jun. Resource Recycling of Leftovers in Leather-Making Industry[J]. West Leather, 2010, 32(7): 38-42.

[3] BUFALO G, MOLINO B, AMBROSONE L. Selection of Tanned-Leather Waste in Recovering Novel Raw Material for Manufacturing Rubber Artifacts: Towards a Zero-Waste Condition[J]. Applied Sciences, 2020, 10(15): 5374.

[4] CHAUDHARY R, PATI A. Poultry Feed Based on Protein Hydrolysate Derived from Chrome-Tanned Leather Solid Waste: Creating Value from Waste[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(8): 8120-8124.

[5] YANG Jian-gen, SHAN Zhi-hua, ZHANG Yi-wei, et al. Stabilization and Cyclic Utilization of Chrome Leather Shavings[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(5): 4680-4689.

[6] SELVARAJ S. Chromium Containing Leather Trimmings Valorization: Sustainable Sound Absorber from Collagen Hydrolysate Intercalated Electrospun Nanofibers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124231.

[7] LOFRANO G, MERIC S, ZENGING E, et al. Chemical and Biological Treatment Technologies for Leather Tannery Chemicals and Wastewaters: A Review[J]. Science of the Total Environment, 2013, 461/462: 265-281.

[8] DAVIS J F. Collagen Dispersions for Liquid-Solid Separations in Water Treatment and Sludge Dewatering[J]. Separations Technology, 1995, 5(3): 147-152.

[9] NASHY E, HUSSEIN A I, ESSA M M. Retanning Agents for Chrome Tanned Leather Based on Nano-Emulsion of Styrene/Butyl Acrylate Copolymers[J]. New York Science Journal, 2010, 3(11): 13-21.

[10] 丁伟, 周建飞, 廖学品, 等. 含铬废皮渣脱铬方法的研究进展[J]. 中国皮革, 2012, 41(1): 48-52.
DING Wei, ZHOU Jian-fei, LIAO Xue-pin, et al. Review for Dechromization Methods of Chromium-Containing Leather Waste[J]. China Leather, 2012, 41(1): 48-52.

[11] OCAK B, ASLAN A, GULUMSER G. Utilization of Chromium Tanned LsWs in Microencapsulation[J]. Journal of the American Leather Chemists, 2011(106): 232-238.

[12] PEUKE A D, JESCHKE W D, HARTUNG W. Foliar Application of Nitrate or Ammonium as Sole Nitrogen Supply in *Ricinus Communis* II the Flows of Cations, Chloride and Absciscic Acid[J]. New Phytologist, 1998,

- 140(4): 625-636.
- [13] GRUHN K, LÜDKE H. Use of Hydrolyzed Chrome Leather Wastes in Swine Feeding and the Content of Chromium in Flesh, Liver, Kidneys and Hair[J]. Archiv Fur Tierernahrung, 1972, 22(1): 113-124.
- [14] 邵泽恩, 解守岭, 李士英. 削匀革屑脱铬制造宠物饲料[J]. 中国皮革, 2001, 30(19): 15-17.
SHAO Ze-en, XIE Shou-ling, LI Shi-ying. Manufacture Pet Feed from the Dechromed Shavings[J]. China Leather, 2001, 30(19): 15-17.
- [15] Caroline Agustini, Wolmir Neto, Marisa Costa, 等. 皮革厂固体废弃物的生物降解及沼气生产[J]. 中国皮革, 2017, 46(11): 50-55.
AGUSTINI C, NETO W, COSTA M, et al. Biodegradation and Biogas Production from Solid Waste of Tanneries[J]. China Leather, 2017, 46(11): 50-55.
- [16] 刘亚军, 胡国樑, 周颖. 废旧皮革粉静电植绒工艺的研究[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(1): 10-12.
LIU Ya-jun, HU Guo-liang, ZHOU Ying. Research on Application of Waste Leather Powder in Electrostatic Flocking Technology[J]. Advanced Textile Technology, 2017, 25(1): 10-12.
- [17] LI Chong-yi, LIAO Hong-guang, ZHANG Xiang, et al. Preparation of Cationic Modified Collagen Extracted from Leather Wastes and Their Application in Dye Flocculation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(40): 45363
- [18] LI Chong-yi, XUE Feng, DING En-yong. Preparation of Polyacrylamide Grafted Collagen Extracted from Leather Wastes and Their Application in Kaolin Flocculation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(13): 41556.
- [19] 文麒麟, 许维星, 石碧. 不同复鞣方法对皮胶原纤维网络阻燃性能的影响[J]. 皮革科学与工程, 2020, 30(6): 13-20.
WEN Qi-lin, XU Wei-xing, SHI Bi. Effect of Different Retanning Methods of Leather Collagen Fiber Network on Its Flame Retardancy[J]. Leather Science and Engineering, 2020, 30(6): 13-20.
- [20] ASHOKKUMAR M, NARAYANAN N T, GUPTA B K, et al. Conversion of Industrial Bio-Waste into Useful Nanomaterials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(6): 619-626.
- [21] MEYER M. Processing of Collagen Based Biomaterials and the Resulting Materials Properties[J]. Biomedical Engineering Online, 2019, 18(1): 24.
- [22] WEN Qi-lin, WU Xin-tao, XU Wei-xing, et al. Effects of Dispersion and Fixation of Collagen Fiber Network on Its Flame Retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 175: 109122.
- [23] NIJHUIS W H, EASTWOOD D M, ALLGROVE J, et al. Current Concepts in Osteogenesis Imperfecta: Bone Structure, Biomechanics and Medical Management[J]. Journal of Children's Orthopaedics, 2019, 13(1): 1-11.
- [24] CHEN Hua-ming, MURAMOTO K, YAMAUCHI F, et al. Antioxidant Activity of Designed Peptides Based on the Antioxidative Peptide Isolated from Digests of a Soybean Protein[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(9): 2619-2623.
- [25] GUO Hang, YOSHIKI K, MASAMI Y. Structures and Properties of Antioxidative Peptides Derived from Royal Jelly Protein[J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 238-245.
- [26] 敖冉, 王伟, 梁春辉, 等. 酶法制备猪皮胶原多肽工艺研究[J]. 食品工业, 2016, 37(7): 51-54.
AO Ran, WANG Wei, LIANG Chun-hui, et al. Study on the Enzymatic Preparation Process of Pigskin Collagen Peptide[J]. The Food Industry, 2016, 37(7): 51-54.
- [27] 杨柳涛, 陈武勇, 罗琳, 等. 猪皮胶原纤维热降解动力学及阻燃性能的研究[J]. 中国皮革, 2009, 38(1): 9-13.
YANG Liu-tao, CHEN Wu-yong, LUO Lin, et al. Thermal Degradative Kinetics and Flame Retardancy of Pigskin Collagen Fibers[J]. China Leather, 2009, 38(1): 9-13.
- [28] 冼杏娟. 先进复合材料在空间应用的前景[J]. 新型碳材料, 1988, 3(2): 1-2.
XIAN Xing-juan. Prospects of Advanced Composite Materials in Space Applications[J]. New Carbon Materials, 1988, 3(2): 1-2.