

# 天然高分子材料及其在制革工业中的应用

姚庆达<sup>1,2</sup>, 梁永贤<sup>1,2</sup>, 袁琳琳<sup>3</sup>, 王小卓<sup>1,2</sup>, 黄鑫婷<sup>1,2</sup>, 左莹<sup>1,2\*</sup>

- (1. 福建省皮革绿色设计与制造重点实验室, 福建 晋江 362271;
2. 兴业皮革科技股份有限公司 国家企业技术中心, 福建 晋江 362261;
3. 制革清洁技术国家工程研究中心(四川大学), 四川 成都 610065)

**摘要:**随着开发利用石化资源带来的环境污染问题日益突出,传统合成高分子材料受到越来越多的限制,开发和利用绿色环保的天然高分子材料成为发展的新趋势。本文综述了近几年来天然高分子材料的研究进展,简单介绍了纤维素、淀粉、壳聚糖、植物单宁的结构,详细阐述了改性方法和性能,并对其在制革工业中的应用进行了探讨,最后展望了天然高分子材料在制革工业未来的发展和面临的挑战。

**关键词:**天然高分子材料;制革工业;改性;应用

中图分类号 TS 56 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-009-014

## Natural polymer materials and its application in leather industry: A review

YAO Qingda<sup>1,2</sup>, LIANG Yongxian<sup>1,2</sup>, YUAN Linlin<sup>3</sup>,  
WANG Xiaozhuo<sup>1,2</sup>, HUANG Xinting<sup>1,2</sup>, ZUO Ying<sup>1,2</sup>

- (1. Fujian Key Laboratory of Green Design and Manufacture of Leather, Jinjiang 362271, China;
2. National Enterprise Technical Center, Xingye Leather Technology Co., Ltd. Jinjiang 362261, China;
3. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** With the increasingly prominent environmental pollution caused by the development and utilization of petrochemical resources, traditional synthetic polymer materials are subject to more and more restrictions. The development and use of environmentally friendly natural polymer materials has become a new development trend. The structure, performance and modification methods of cellulose, starch, chitosan, and tannin acid was reviewed, and the applications of natural polymer materials in leather industry were discussed. Finally, the future development and challenges of natural polymer materials in leather industry were prospected.

**Key words:** natural polymer materials; leather industry; modified; application

### 引言

天然高分子材料是指天然存在于动植物和微生物体内的相对分子质量较高的有机化合物,主要包括纤维素、淀粉、壳聚糖、蛋白质、橡胶、漆酚等<sup>[1]</sup>。人类

体内的相对分子质量较高的有机化合物,主要包括纤维素、淀粉、壳聚糖、蛋白质、橡胶、漆酚等<sup>[1]</sup>。人类

收稿日期:2021-01-29;修订日期:2021-07-10

基金项目:泉州市科技计划项目(2020C007R,2020C038R)

第一作者简介:姚庆达(1992—),男,助理工程师,kingdar\_yao@163.com

\*通讯联系人:左莹(1970—),女,工程师,zy@xingyeleather.com,主要从事功能皮革的设计与分析

进化与社会发展历史始终与高分子材料的加工和利用密不可分,早在石器时代便有植物单宁鞣制皮革、淀粉发酵等技术,工业的高速发展更是带动了高分子材料的改性与应用,从20世纪60年代开始,高分子材料便进入了功能化、特种化、高性能化、大规模工业化阶段<sup>[2]</sup>。天然高分子材料是具有高度有序结构的超分子体系,但在一定程度上也存在加工性能、综合力学性能、适应环境的多功能需求性等方面的局限。为了拓展天然高分子材料的应用范围,提高其使用性能,充分利用天然高分子材料的活性官能团进行改性,一直是人们的研究热点。制革工业作为世界范围内的传统行业,在《中国智造2020》中,明确提出其发展方向为绿色制革、功能制革,若能充分发挥天然高分子材料的优势,通过改性应用于制革工业,则有望扩大制革工业的材料来源。

本文综述了近年来纤维素、淀粉、壳聚糖、植物单宁等天然高分子材料的化学改性与其在制革工业中的应用,从天然高分子材料的结构出发,阐述了目前常见的改性方式与应用,并进行了总结与展望。

## 1 天然高分子材料及其在制革工业中的应用

### 1.1 纤维素

纤维素是定向排列的脱水-D-葡萄糖通过 $\beta$ -1,4-糖苷键连接构成的天然高分子,相邻单元呈 $180^\circ$ 交错,末端为不对称的原性半缩醛和非还原性羟基结构<sup>[3]</sup>。纤维素的分子结构中的羟基决定着纤维素的亲水性、降解性、结晶性、反应活性等。纤维素的羟基具有相当的活性,可与绝大多数的有机酸、无机酸发生酯化反应,生成一取代、二取代、三取代酯。羟基的酯化是常见的纤维素改性方法,其中纤维素硝酸酯化物,又称为硝化纤维(俗称硝化棉, nitrocellulose),不仅是在民用方面应用最广的改性纤维素材料,在军工材料制备方面也有重要的作用。Tang等<sup>[4]</sup>进一步使用壳聚糖改性硝化纤维,使产物复合膜孔径减小,活性官能团含量提高,膜与膜之间的结合能力增强。Liu等人<sup>[5]</sup>发现氧化石墨烯与碳纳米管可有效提高硝化纤维的物理机械性能与阻燃性能。

溶剂型硝化纤维早期广泛用于家具、仪器仪表的涂装,也包括用于皮革的顶层光亮涂饰。但是,由于VOCs含量高,且所用的有机溶剂对人体极其不利。因此,制革行业率先推崇使用水分散性硝化纤维(Water dispersible nitrocellulose, WNC)。也是由于硝化纤维的结构特点,要使其在水存在的系统中得到有

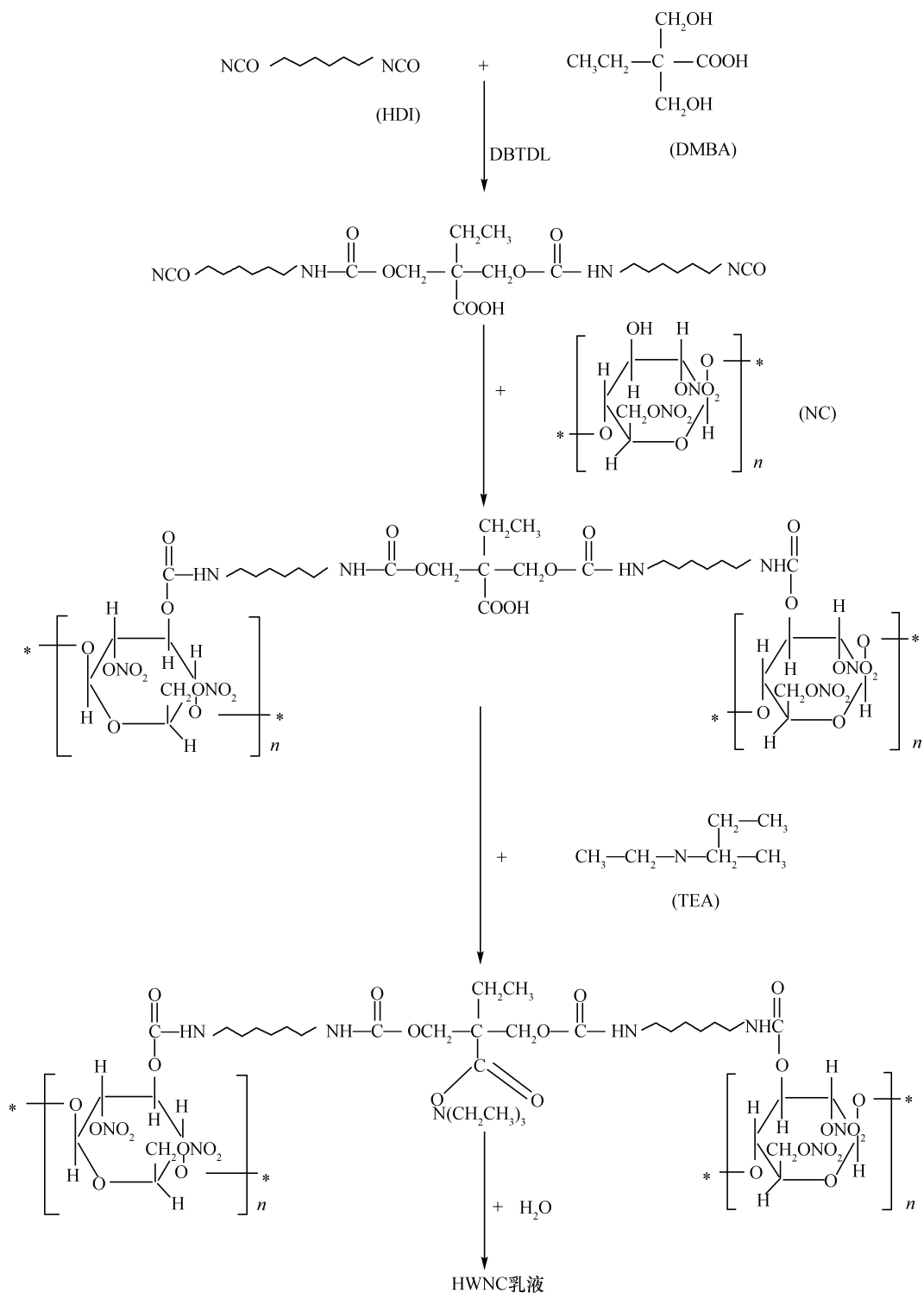
效的分散或者乳化,形成优良的、存放时间长的乳液具有较大的难度,故提高WNC的水分散性至今仍然是皮革化工材料行业努力追求的目标。

苏秀霞等人<sup>[6]</sup>以二羟甲基丁酸为亲水扩链剂,与六亚甲基异氰酸酯共聚(见图1),提升了硝化纤维的亲水性,与常规使用的异佛尔酮二异氰酸酯不同,六亚甲基异氰酸酯为链状脂肪族异氰酸酯,反应活性高,可有效提高涂层的物理机械性能和力学性能。此外,利用羟基与异氰酸酯的交联反应,还可将丙烯酸树脂接枝到WNC上,与共混改性不同,共混改性分子链之间主要形成氢键,而接枝改性改变了分子内部结构,引入耐水基团,丙烯酸所携带的官能团活性较WNC高,形成更致密的膜结构,可有效阻止水分子对涂层的渗透,涂层防水性能大幅提升<sup>[7]</sup>。此外,还可在化学键作用下对WNC进行交联改性,交联改性可使线状分子交联形成网状结构大分子。董伟等人<sup>[8]</sup>发现,适量的甘油可以与体系中未反应完全的 $\text{—N=O}$ 发生反应生成 $\text{—NHCOO—}$ ,有助于在WNC分子间形成三维交联网络,可降低膜的吸湿溶胀性;适量的邻苯二甲酸二丁酯可插入WNC分子链中,减少WNC分子链间(尤其是硝化纤维主链的多极性基)的相互作用力,提高聚合物分子链的柔性,物理机械性能上升。蒋吉磊等人<sup>[9]</sup>研究表明,氮丙啶也可与WNC的改性产物所含的活性官能团反应,有助于提升WNC链段的相互贯穿缠结程度,提高体系交联度,减少水分子、溶剂分子对WNC链段的侵蚀,涂层的耐水性、耐溶剂性提升。

由于不同批次、不同产地的纤维素及硝化纤维的羟值波动较大,使得合成硝化纤维及改性硝化纤维的反应、配方波动性较大,另一方面,对WNC的有关研究也较少。目前90%以上的WNC产品主要应用于皮革涂饰,如何提高WNC乳液的耐水性、亲水亲油性、耐黄变性以及涂层的物理机械性能等仍需深入研究。

### 1.2 淀粉

淀粉的分子结构与纤维素类似,均为脱水葡萄糖通过糖苷键连接而成,区别在于纤维素为 $\beta$ -D-糖苷键,淀粉为 $\alpha$ -D-糖苷键,化学结构的不同使其基本性能上存在差异<sup>[10]</sup>。根据分子结构的不同可将淀粉分为直链淀粉和支链淀粉,仅由 $\alpha$ -1,4-D-糖苷键构成的为直链淀粉,通过 $\alpha$ -1,6-D-糖苷键与主链相连的则是支链淀粉<sup>[11]</sup>。氧化淀粉是淀粉与次氯酸盐、过氧化氢、高锰酸钾等氧化剂作用后所得产物,直链

图 1 亲水改性硝化棉乳液合成路线<sup>[6]</sup>

淀粉比支链淀粉更难氧化,氧化淀粉是目前制革工业中常见的淀粉衍生物。以过氧化氢为例,过氧化氢氧化淀粉是典型的自由基反应,即过氧化氢在催化剂的作用下生成 $\cdot\text{OH}$ ,链增长过程如图 2 所示,链终止过程则是 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 反应生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[12]</sup>。

这个反应的阻力主要是淀粉分子链间的氢键对游离羟基的束缚,因此通常通过调整 pH 值和过氧化氢含量以调整淀粉的氧化程度。Ozkan 等人<sup>[13]</sup>通过调整过氧化氢的用量制备了不同分子质量的氧化淀粉,氧化淀粉的亲水性随着过氧化氢用量的增大而增

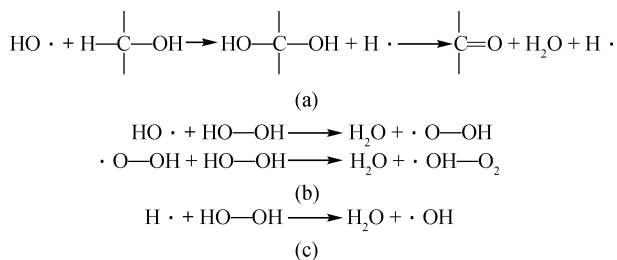


图2 链增长反应:(a)  $\cdot\text{OH}$ 和淀粉;(b)  $\cdot\text{OH}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;(c)  $\cdot\text{H}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$

大。氧化淀粉中存在醛基和羧基,因此,具有一定的鞣性,研究表明氧化淀粉鞣革收缩温度较浸酸裸皮可提升  $8.5 \sim 17.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。成革收缩温度和物理机械性能随着氧化淀粉分子质量增大而增大,但填充性能随着分子量的增大而降低<sup>[13]</sup>。虽然氧化淀粉具有一定鞣性,但是氧化淀粉鞣性与填充性能较传统鞣剂、复鞣剂相比仍存在许多不足,其成革收缩温度仅为  $63 \text{ }^\circ\text{C}$  (与生皮本身的  $T_s$  比较,其鞣性太弱)。为了解决上述问题,张婧等人<sup>[14]</sup>通过自由基聚合将丙烯酸等乙烯基单体引入氧化淀粉中,通过淀粉和乙烯基单体上的  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  等与  $\text{Al}^{3+}$  形成稳定的环状螯合物,增大铝鞣剂分子尺寸的同时,提高与皮胶原纤维的结合位点,同时能有效提高铝鞣革的耐水性,成革不易脱鞣,收缩温度可提升至  $94 \text{ }^\circ\text{C}$ 。Yu 等人<sup>[15]</sup>研究表明,氧化淀粉也是  $\text{Zr}^{4+}$  的良好配体,氧化淀粉丰富的羰基和羟基等含氧官能团与  $\text{Zr}^{4+}$  的配位作用较  $\text{SO}_4^{2-}$  更强,有利于氧化淀粉与锆形成稳定的配合鞣剂,防止锆在皮革表面沉积,在鞣制初期可降低  $\text{Zr}^{4+}$  与皮胶原纤维的结合能力,从而提高  $\text{Zr}^{4+}$  的渗透性和均匀性。氧化淀粉平衡  $\text{Zr}^{4+}$  在皮胶原纤维的渗透和结合的性质,有利于提升皮革的物理机械性能和感官性能,收缩温度可达  $87 \text{ }^\circ\text{C}$ 。除了鞣制与复鞣外,淀粉还可接枝丙烯酸应用于皮革涂饰中,以改善皮革的透气性能;在水处理方面,淀粉与沸石、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合可实现高效去除  $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ <sup>[16-18]</sup>。

目前,全球约  $2/3$  淀粉及淀粉的衍生物应用于食品、医疗方面, $1/3$  应用于造纸、纺织、石油领域,淀粉的应用范围极广,用处极多。但在制革工业的研究应用尚处于起步阶段,淀粉为天然高分子材料,具有优异的生物相容性和降解性,研究淀粉及其衍生物对制革工业向绿色皮革发展具有重要意义。

### 1.3 壳聚糖

甲壳素是乙酰氨基葡萄糖单元通过  $\beta$ -1,4-糖苷

键相连的线型高分子,壳聚糖则是甲壳素 N-脱乙酰基产物。甲壳素、壳聚糖、纤维素三者化学结构类似,其  $\text{C}_2$  位上分别为乙酰氨基、氨基、羟基,其中含有氨基的壳聚糖是天然多糖中唯一的碱性多糖<sup>[19]</sup>。甲壳素不溶于常见的有机溶剂和无机溶剂,因此目前应用于制革工业的多为壳聚糖及其衍生物。壳聚糖的溶解度与脱乙酰度有关,脱乙酰度小于  $50\%$  的壳聚糖无法溶解于稀酸中,溶解度随脱乙酰度的增大而增大<sup>[20]</sup>。目前,壳聚糖主要以杀菌剂助剂、防霉剂助剂、增香助剂等应用于制革工业中。陈偲勇等人<sup>[21]</sup>将有机硅链段搭载在羧基化壳聚糖上,实现高效防霉杀菌的同时,还可提高成革的抗菌性能,成革对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌接触杀菌率可达  $99.2\%$  和  $98.7\%$  以上。张力<sup>[22]</sup>使用天然油脂、甘油、植物栲胶等复配乳化制备皮革芳香护理剂。天然油脂、壳聚糖、植物栲胶等天然高分子材料无毒无害,气味芬芳;壳聚糖优异的成膜性和抑菌性还能避免清洗过程中对皮革造成损伤与细菌滋生。Velmurugan 等人<sup>[23]</sup>通过乳液聚合将薰衣草精油、橙油精油包裹在丙烯酸接枝壳聚糖中,薰衣草精油和橙油精油的非极性官能团与功能化壳聚糖相互作用力极强,表面能降低,表面能的降低有利于提升复合材料的耐水洗性能,研究结果表明,溶剂洗涤和水洗 3 次后仍有明显香味。关于壳聚糖应用于鞣制中的研究较少,这主要是因为壳聚糖链长较长,与皮胶原纤维的结合能力较差,鞣性较差,Lv 等人<sup>[24]</sup>在壳聚糖上接枝丙烯酸,与皮胶原纤维的相互作用增强,成革增厚率和物理机械性能有明显增强。Yao 等人<sup>[25]</sup>在壳聚糖上接枝角蛋白也得到类似结论,增大壳聚糖基复合材料的活性位点,有助于壳聚糖与皮胶原纤维的结合,全面提升成革物理机械性能。此外,壳聚糖还可接枝醛酸、酸酐、酮酸等富含羧基的活性分子,羧基化壳聚糖可增加制革金属鞣剂的结合位点,是一种优异的高吸收鞣制助剂<sup>[26]</sup>。壳聚糖优异的成膜性和抑菌性在制革涂饰剂中展现了广阔的应用前景,Fernandes 等人<sup>[27]</sup>发现,在皮革表面涂覆  $1\%$  的壳聚糖可获得大于  $90\%$  的对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌性能,Luo 等人<sup>[28]</sup>在壳聚糖上接枝聚乙二醇,可进一步提升壳聚糖的抗菌性能,Liu 等人<sup>[29]</sup>在此基础上搭载纳米银,赋予涂层更为持久的抗菌性能。微生物残骸会降低涂层的抗菌性能,聚乙二醇与壳聚糖复合涂层可通过简单的水洗即可恢复  $90\%$  以上的抑菌率<sup>[28-29]</sup>。壳聚糖与聚乙二醇特殊的空间结构除了可搭载纳米银外,还可搭载多种无机材

料、有机材料从而赋予壳聚糖基复合材料新的性能。课题组在壳聚糖-聚乙二醇复合材料上搭载负离子材料(见图3),壳聚糖-聚乙二醇可显著提升负离子材料的分散性与稳定性,丰富的含氧官能团还能提升5-10%的负离子释放量<sup>[30-31]</sup>。交联可进一步提升复合材料的综合性能,研究表明,丙三醇可提升复合涂层的亲水性能,成革透水汽性能得到一定提升;氧化石墨烯可提升复合涂层的物理机械性能<sup>[32-33]</sup>。此外,

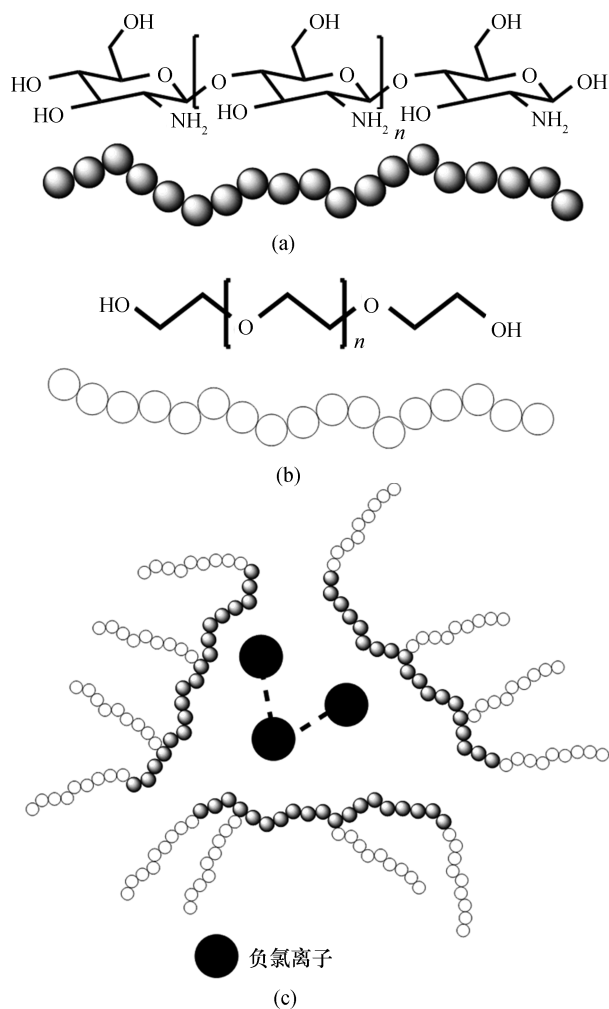


图3 (a) 壳聚糖,(b) 聚乙二醇和(c) 壳聚糖/聚乙二醇改性负离子复合材料结构<sup>[30]</sup>

利用壳聚糖优异的吸附性能也可用于制革废水的处理,壳聚糖与石墨烯、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、戊二醛等复合均可实现对重金属、染料等的高效吸附<sup>[34-35]</sup>。

目前,壳聚糖已实现了在制革工业中的产业化应用,但多是以抗菌助剂、防霉助剂的形式,基于壳聚糖的鞣剂、助鞣剂、涂饰剂和吸附剂研究较少,仍需加强对壳聚糖和胶原相互作用力的研究,发挥壳聚糖优异

的抗菌性、成膜性、吸附性等性能,推动制革工业朝绿色化、功能化方向发展。

#### 1.4 植物单宁

植物单宁也叫植物多酚、栲胶,在自然界中主要存在于植物的皮、根、叶、果中,植物单宁在自然界中的含量极高,仅次于纤维素。植物单宁按化学结构可分为水解单宁、缩合单宁和新型单宁,水解单宁主要是聚羧酸酯类多酚,缩合单宁是聚黄烷醇类多酚或原花色素,新型单宁则兼具缩合单宁和水解单宁的结构和性质<sup>[36]</sup>。尽管不同种单宁在分子结构和化学性质上存在一定差异,但它们的结构单元都是由多环芳核和活性官能团组成,具有较多的酚羟基。酚羟基的活性赋予植物单宁易于改性的优势。Qin 等人<sup>[37]</sup>发现,植物单宁的刚性多酚结构具有自组装的高稳定性,与壳聚糖复合时能显著改善复合材料的物理机械性能和亲水性。Sionkowska 等人<sup>[38]</sup>使用紫外降解壳聚糖-植物单宁复合材料,提高了复合材料中羧基和羟基的含量,水溶性得以大幅提升。随着多酚化学的发展,植物单宁与胶原蛋白等高分子材料的相互作用也逐渐清晰,植物单宁与胶原蛋白的结合机理可用手套模型解释,植物单宁通过胶原蛋白上的疏水基团进入疏水袋中并向胶原蛋白靠近,而后酚羟基与酰胺基、羟基、氨基、羧基等多位点结合,从而产生鞣制作用<sup>[39]</sup>。为了提高植物单宁与皮胶原纤维的结合能力,课题组设计了三聚氯氰改性坚木栲胶的合成路线,以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为缚酸剂,在丙酮中将三聚氯氰接枝到坚木栲胶上(见图4)<sup>[40]</sup>。三聚氯氰上活泼的 Cl 原子可与皮胶原纤维上的活性官能团产生共价键结合,活性 N 也可发生氢键结合,结合强度较坚木栲胶有明显提升,表现为成革增厚率和物理机械性能提升<sup>[40]</sup>。此外,课题组还使用硅烷偶联剂和多烯多胺改性缩合单宁,硅烷偶联剂和多烯多胺赋予植物单宁丰富的硅羟基、乙烯基、氨基等活性官能团,增强了植物单宁的水溶性及与皮胶原纤维的结合能力,具有广阔的应用前景<sup>[41]</sup>。除了对栲胶进行改性外,还可对皮胶原纤维进行改性(鞣制)从而提升相互作用,课题组使用 F-90 对皮胶原纤维进行改性,F-90 是一种含有三嗪基、氨基、磺酸基的化合物,F-90 改性后,皮胶原纤维活性官能团含量提升,与磺化植物单宁结合更加牢固,研究表明,改性皮胶原纤维与磺化缩合单宁的结合能力强于磺化水解单宁,这是因为磺化缩合单宁具有支链结构的多聚体,体型结构的大分子与皮胶

原纤维的结合位点更多<sup>[42]</sup>。游涛等人<sup>[43]</sup>采用双氧水、甲酸处理皮胶原纤维,甲酸的水合作用可使皮胶原纤维产生溶胀,而后双氧水进入皮胶原纤维间水解酰胺基、二硫键等官能团,活性官能团含量提高,磺化植物单宁与皮胶原纤维的结合能力增强。Aslan<sup>[44]</sup>则使用壳聚糖预处理,壳聚糖的羟基和氨基有助于提升皮胶原纤维与单宁的结合能力,壳聚糖与植物单宁优异的吸附性能还可降低废水中SS、COD、盐度等。

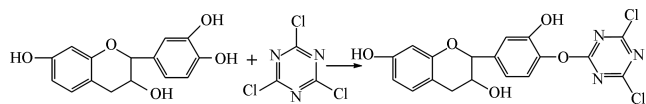


图4 坚木栲胶与三聚氯氮的亲核取代反应<sup>[40]</sup>

植物单宁鞣制皮革的历史已有数千年,随着工业的发展,植物单宁及其衍生物得到了广泛研究并应用于制革、医药、涂料、水处理等领域中,但目前制革工业中植物单宁主要以磺化改性为主,三嗪基等亲水改性鲜见报道,随着绿色生产的概念不断深入人心,植物鞣、改性植物鞣或者新的有机材料-植鞣结合鞣将得到更深入的研究,从而推动植鞣革向高品质化、功能化发展。

## 2 总结与展望

利用可再生资源合成环境友好化学品,已经成为目前国内外科技前沿的热门研究方向。纤维素、淀粉、壳聚糖、植物单宁等天然高分子材料作为绿色可再生型、环境友好型材料受到越来越多的关注。利用天然高分子材料及其衍生物进行深入的探究、改性,制备性能更为丰富的天然高分子基功能材料,逐步拓展用途,减少对合成石化高分子材料的依赖性,在能源短缺、环境污染日益严峻的今天,具有重要的经济意义和战略意义。

皮革行业曾因含铬废弃物污染土壤、水源受到广泛关注,天然高分子材料的应用有助于推进制革工业向绿色制革方向前进。目前,纤维素、淀粉、壳聚糖、植物单宁已经实现了大规模产业化应用,除水分散性硝化纤维用于涂饰外,多以助剂的形式应用于制革鞣制、涂饰工段中。因此,未来有必要、有价值加强研究天然高分子材料与皮胶原纤维的作用机理,分析天然高分子材料在胶原中的分散稳定性、相互作用力及对成革结构、性能的影响,发挥天然高分子材料极强的相容性、降解性、吸附性等性能,扩大其应用范围,加大以天然高分子材料为基础的绿色皮革、功能皮革研

发,从而推动制革工业的发展,全面提升市场竞争力,创造更高的附加价值。

致谢

对课题研究和论文予以悉心指导、修改的周华龙教授,致以诚挚的感谢。

## 参考文献

- [1] Tabasum S, Noreen A, Maqsood M F, et al. A review on versatile applications of blends and composites of pullulan with natural and synthetic polymers [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 603-632.
- [2] 段久芳.天然高分子材料[M].武汉:华中科技大学出版社,2016.
- [3] Manju S A, Chitra D V, Rajasekar R. Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers - A review [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2020, 39(14): 520-544.
- [4] Tang R, Li M, Liu L, et al. Chitosan-modified nitrocellulose membrane for paper-based point-of-care testing [J]. *Cellulose*, 2020, 27(7): 3 835-3 846.
- [5] Liu C, Li X, Li R, et al. Laser ignited combustion of graphene oxide/nitrocellulose membrane for solid propellant micro thruster and solar water distillation [J]. *Carbon*, 2020, 166: 138-147.
- [6] 苏秀霞,张蓉,张星,等.以二羟甲基丁酸为亲水剂合成水性硝化纤维乳液及其性能研究[J].*电镀与涂饰*, 2018, 37(22): 1 022-1 028.
- [7] 苏秀霞,赵擎霄,宋洁,等.丙烯酸树脂改性水性硝化纤维乳液的制备及性能研究[J].*陕西科技大学学报*, 2016, 34(3): 87-91.
- [8] 董伟,苏秀霞,张云.交联型水性硝化纤维乳液的制备及应用研究[J].*中国胶粘剂*, 2014, 23(9): 517-520.
- [9] 蒋吉磊,惠媛媛.氮丙啶交联剂改性水性硝化纤维乳液的制备及性能[J].*化工新型材料*, 2015, 43(8): 195-197.
- [10] Kaur B, Ariffin F, Bhat R, et al. Progress in starch modification in the last decade [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 26(2): 398-404.
- [11] Sun F, Liu J, Liu X, et al. Effect of the phytate and hydrogen peroxide chemical modifications on the physicochemical and functional properties of wheat starch [J]. *Food Research International*, 2017, 100: 180-192.
- [12] Wang S, Zhang B, Chen T, et al. Chemical cross-linking controls in vitro fecal fermentation rate of high-amylose maize starches and regulates gut microbiota composition [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(49): 13 728-13 736.
- [13] Ozkan C K, Ozgunay H, Akat H. Possible use of corn starch as tanning agent in leather industry: Controlled (gradual) degra-

- dation by  $H_2O_2$  [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122: 610–618.
- [14] 张婧, 李运涛, 苏秀霞. 淀粉改性丙烯酰胺与铝配合物鞣剂的合成[J]. *中国皮革*, 2016, 43(8): 25–31.
- [15] Yu Y, Wang Y, Ding W, et al. Preparation of highly-oxidized starch using hydrogen peroxide and its application as a novel ligand for zirconium tanning of leather [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 823–829.
- [16] 段徐宾, 闫文飞, 李幸, 等. 淀粉的改性及其在皮革中的应用研究进展[J]. *中国皮革*, 2017, 46(1): 27–32.
- [17] Ma K, Zhao L, Jiang Z, et al. Adsorption characteristics of Cr(III) onto starch-graft-poly(acrylic acid)/organo-modified zeolite 4A composite: A novel path to the adsorption mechanisms [J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(4): 1 223–1 233.
- [18] Singh P N, Tiwary D, Sinha I. Improved removal of Cr(VI) by starch functionalized iron oxide nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4).
- [19] Chauhan D S, Srivastava V, Joshi P G, et al. PEG cross-linked chitosan: A biomacromolecule as corrosion inhibitor for sugar industry [J]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2018, 9: 363–377.
- [20] Yang Y, Wang Y, Rui N, et al. Preparation and characterization of chitosan microparticles for immunoaffinity extraction and determination of enrofloxacin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 93: 783–788.
- [21] 陈偲勇, 许明辉. 一种抗菌皮革、制备方法及应用: CN. 201910272448.1 [P]. 2019-04-04.
- [22] 张力. 一种皮衣用防皱抑菌芳香护理剂: CN. 201810207312.8 [P]. 2018-03-14.
- [23] Velmurugan P, Ganeshan V, Nishter N F, et al. Encapsulation of orange and lavender essential oils in chitosan nanospherical particles and its application in leather for aroma enrichment [J]. *Surface and Interfaces*, 2017, 9: 124–132.
- [24] Lv S, Yan X, Gao R. Preparation and properties of copolymer of methacrylic acid and acrylamide onto degraded chitosan initiated by HRP/ $H_2O_2$ /ACAC [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 80–81: 396–399.
- [25] Yao Q, Wang L, Liang Y, et al. Study on preparation and application of protein filler by chitosan modified keratin [J]. *Materials Science Forum*, 2019, 996: 48–55.
- [26] 姚庆达, 梁永贤, 温会涛, 等. 壳聚糖基复合材料及其在制革工业中的应用研究进展[J]. *皮革与化工*, 2019, 36(6): 16–29.
- [27] Fernandes I P, Amaral J S, Pinto V, et al. Development of chitosan-based antimicrobial leather coatings [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98: 1 229–1 235.
- [28] Luo Q, Gao H, Peng L, et al. Synthesis of PEGylated chitosan copolymers as efficiently antimicrobial coatings for leather [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(22): 1–7.
- [29] Liu G, Li K, Luo Q, et al. PEGylated chitosan protected silver nanoparticles as water-borne coating for leather with antibacterial property [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 642–651.
- [30] 陈军, 姚庆达, 梁永贤, 等. 壳聚糖/聚乙二醇改性负离子皮革涂饰剂的制备与应用[J]. *皮革与化工*, 2020, 37(3): 1–7.
- [31] 姚庆达, 梁永贤, 王小卓, 等. 功能皮革负离子发生量测试方法研究[J]. *中国皮革*, 2020, 49(5): 22–28.
- [32] 姚庆达, 梁永贤, 王小卓, 等. 交联对壳聚糖/聚乙二醇/负离子皮革涂饰剂性能的影响[J]. *中国皮革*, 2021, 50(2): 19–27.
- [33] 姚庆达, 梁永贤, 袁琳琳, 等. 功能化聚乙二醇及其在制革涂饰中的应用研究进展[J]. *化学研究*, 2020, 31(4): 365–376.
- [34] Subedi N, Lähde A, Danso E A, et al. A comparative study of magnetic chitosan ( $Chi@Fe_3O_4$ ) and graphene oxide modified magnetic chitosan ( $Chi@Fe_3O_4@GO$ ) nanocomposites for efficient removal of Cr(VI) from water [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 948–959.
- [35] Kashif G, Saima S, Muttaqia W, et al. Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution [J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 152: 520–531.
- [36] 贾喜庆, 姚庆达, 杨义清, 等. 植物鞣剂的结构、改性及其在制革中的应用[J]. *西部皮革*, 2018, 40(21): 35–42.
- [37] Qin L, Liu J, Li G, et al. Removal of tannic acid by chitosan and N-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride chitosan: flocculation mechanism and performance [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36: 695–702.
- [38] Sionkowska A, Kaczmarek B, Gnatowska M, et al. The influence of UV-irradiation on chitosan modified by the tannic acid addition [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2015, 148: 333–339.
- [39] 狄莹, 石碧. 含植物单宁的功能高分子材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(2): 20–23.
- [40] 姚庆达, 贾喜庆, 温会涛, 等. 三聚氰氨改性坚木栲胶的制备与复鞣性能[J]. *皮革与化工*, 2019, 36(1): 1–7.
- [41] 孙辉永, 姚庆达, 贾喜庆, 等. 一种多乙烯多胺交联结构含硅缩合类栲胶的制备方法: CN. 201811199984.5 [P]. 2018-10-16.
- [42] 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.
- [43] 游涛, 刘杨, 马莉焱, 等. 双氧水/甲酸预处理兔皮的橄榄栲胶染色研究[J]. *皮革科学与工程*, 2018, 28(6): 16–20.
- [44] Aslan A. Improving the dyeing properties of vegetable tanned leathers using chitosan formate [J]. *Ekoloji*, 2013, 22(86): 26–35.