

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.004

牦牛毛角蛋白提取及在改性PVAL复合膜中的应用

王哲, 李凤红, 郭柯赞, 吕维思, 笪伟, 黄飞鸿

(沈阳工业大学辽阳分校石油化工学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 使用尿素熔融法将牦牛毛进行溶解, 从中提取角蛋白, 用流延法制备了聚乙烯醇(PVAL)/角蛋白复合膜, 利用角蛋白对PVAL进行增塑。对溶解率与提取率的影响因素进行了探究, 并对制备复合膜进行了力学性能、热性能、化学结构方面的表征。结果表明, 反应温度165℃, 接触时间65 min, 牦牛毛与尿素用量比例为1:11条件下, 尿素熔融法溶解牦牛毛可达到最高提取率为87.84%; 复合膜的力学性能表明, 在角蛋白质量分数为10%时, 复合膜的拉伸强度达到最高, 为44.563 MPa, 此时复合膜的断裂伸长率为138.892%; 角蛋白的加入减弱了PVAL分子间的氢键作用, 复合膜中PVAL的熔融温度与玻璃化转变温度都比纯PVAL有所降低, 傅里叶变换红外谱图中PVAL的羟基峰也发生了蓝移。制备的PVAL/角蛋白具有良好的力学性能, 为生物质资源角蛋白在膜材料的应用提供参考。

关键词: 角蛋白; 提取率; 聚乙烯醇; 复合膜; 增塑

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0020-06

Extraction of Yak Hair Keratin and Its Application in Modified PVAL Composite Membrane

Wang Zhe, Li Fenghong, Guo Keyun, Lyu Weisi, Da Wei, Huang Feihong

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract: The yak hair was dissolved with molten-urea method and keratin was extracted from it. The polyvinyl alcohol (PVAL)/keratin composite membrane was prepared with method of tape-casting, keratin was used to get PVAL plasticized. The factors affecting the solubility and extraction rate were investigated, and the mechanical properties, thermal properties and chemical structure of the composite membrane were characterized. The results show that when the reaction temperature is 165℃, the contact time is 65 min, and the ratio of yak hair to urea is 1:11, the highest extraction rate of 87.84% can be reached by urea melting method. The mechanical property data of the composite membrane shows that when the content of keratin is 10%, the tensile strength of the composite membrane reaches the highest, 44.563 MPa, and the elongation at break of the composite membrane is 138.892%. The addition of keratin weakens the hydrogen bonding between PVAL molecules. The melting temperature and glass transition temperature of PVAL in the composite film are lower than that of pure PVAL, and the hydroxyl peak of PVAL in the infrared is blue-shifting. The prepared PVAL/keratin has good mechanical properties, providing a reference for the application of biomass resource keratin in polymer membrane materials.

Keywords: keratin; extraction rate; polyvinyl alcohol; composite membrane; plasticizing

聚乙烯醇(PVAL)表面活性高, 价格低廉, 具有良好的生物相容性、成膜性^[1-3]。在当今以绿色发展为主题的社会背景下, PVAL无毒、无害且可被特定微生物降解^[4], 具有广阔的应用前景。PVAL还具有较好的力学性能, 被大量用于生产处理剂、薄膜、管道等产品, 应用于医药、化工、建筑等行业^[5-7]。但由

于PVAL的分子内与分子间有大量氢键, 其线性的分子链使得PVAL熔点较高, 与分解温度相近, 这导致PVAL难以加工, 应用受到限制^[8]。

角蛋白是构成哺乳动物毛发、皮肤、角与鳞片的主要蛋白质, 在自然界中广泛存在^[9-11]。作为外胚层细胞的结构蛋白, 角蛋白富含半胱氨酸与氨基

基金项目: 辽宁省高等学校基本科研重点项目(LZGD2017040)

通信作者: 李凤红, 博士, 教授, 主要从事可降解功能高分子复合材料的制备及应用研究工作

收稿日期: 2023-04-25

引用格式: 王哲, 李凤红, 郭柯赞, 等. 牦牛毛角蛋白提取及在改性PVAL复合膜中的应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 20-25.

Wang Zhe, Li Fenghong, Guo Keyun, et al. Extraction of yak hair keratin and its application in modified PVAL composite membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 20-25.

酸,二硫键与氢键含量较高,具有较强的力学性能,属于非活性蛋白^[12-14]。角蛋白也含有较多的羟基、氨基等活性较大的基团^[15-16],可以与其它材料共混制备复合材料,引入角蛋白侧链上丰富的活性基团^[17]。每年有超过500万t的牧业废弃物在全世界范围内产生,如动物皮毛、禽类指甲、牛角和羊角等^[18]。我国是畜牧业大国,有着丰富的农牧资源,每年会产生1.8~3万t的废弃副产品,如牛羊皮及毛等固体^[19-20]。而其中牦牛毛发旺盛,耐寒抗冻,是我国的特产牛种,世界牦牛总数的90%以上分布在我国的高原地区^[21]。每头牦牛产毛量大约为2 kg/a,但其中70%左右是不能作为纺织原料的牦牛粗毛^[22]。粗毛由于内部结构紧密,柔软度与抱合力较差,卷曲度小,不能作为原料投入纺织领域,只能作为麻绳、地毯等低端纺织制品的原料^[23]。牦牛毛产量大但目前利用率较低,大部分牦牛毛被当做废弃物处理,浪费资源且占用了空间,进行燃烧处理效率低且会对空气产生较大污染^[24-25]。将牦牛毛资源进行合理利用是目前需要迫切解决的问题。

从废弃牦牛毛中提取角蛋白,可以回收利用牦牛毛,解决废弃牦牛毛占用土地空间,污染环境的问题,也能有效利用角蛋白资源,将生物质材料引入材料领域进行探索。潘军强等^[26]利用铸膜法制备了羊毛角蛋白/PVAL共混薄膜,并对薄膜进行了扫描电子显微镜(SEM)与力学性能、广角X射线衍射的测试,数据发现共混膜中角蛋白的含量越高,共混膜的表面更粗糙,力学性能也降低。

采用尿素熔融法,对牦牛毛中的角蛋白进行提取,探究了实验温度、溶解时间、尿素用量等对提取效果的影响。将角蛋白加入PVAL中,制得PVAL/角蛋白复合膜,利用提取出的角蛋白对PVAL进行增塑改性,并对PVAL/角蛋白复合膜进行了拉伸、差示扫描量热(DSC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、透明度与溶胀率的测试,对复合膜进行力学性能、热性能与化学结构的表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿素:分析纯,天津市登峰化学试剂厂;

PVAL:1799,中国石化上海石油化工股份有限公司;

亚硫酸氢钠:分析纯,四川金山制药有限公司;

透析袋:分子量8 000,美国VISKASE公司。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6050型,上海精宏实验设备有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT-6104型,深圳市新三思材料检验有限公司;

DSC分析仪:DSC822e型,瑞士METTLER TOLEDO公司;

FTIR仪:TENSOR II型,德国布鲁克公司;

紫外可见分光光度计:UV-2600型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

(1)尿素法提取牦牛毛角蛋白。

先将牦牛毛进行清洗去除表面污物,干燥后放入亚硫酸氢钠溶液进行还原处理,之后将牦牛毛剪为碎渣,放入一定质量的尿素,设置溶解温度为150,155,160,165,170℃,溶解时间40,45,50,55,60 min,尿素质量与牦牛毛质量比率控制为8:1,9:1,10:1,11:1,12:1。溶解完成后进行真空抽滤,滤掉未溶解的牦牛毛残渣,计算溶解率,并对角蛋白与尿素的混合溶液进行48 h透析,烘干后得到角蛋白粉末,计算提取率。

(2)流延法制备PVAL/角蛋白复合膜。

取不同质量比例的PVAL与角蛋白溶于一定量的蒸馏水中,在95℃的恒温油浴锅中恒速搅拌2 h,使PVAL完全溶解并混合均匀。搅拌结束后,将PVAL/角蛋白混合液在室温下静置一段时间,使其冷却至室温,采用流延成膜法,将混合液倒入圆形玻璃皿中,在真空干燥箱中干燥12 h后,揭膜,得到不同比例的PVAL/角蛋白薄膜。添加角蛋白质量分数分别为PVAL的0%,5%,10%,15%,20%,25%。

1.4 性能测试与表征

(1)提取率。

称量投入溶解的牦牛毛质量为 Y ,抽滤前的滤纸质量记为 m_0 ,抽滤后的滤纸质量为 m_1 。称量烘干后烧杯与角蛋白的共同质量 S_1 ,烧杯自身质量 S_0 ,溶解率与提取率计算方法如下:

$$\text{溶解率} = \left(1 - \frac{m_1 - m_0}{Y}\right) \times 100\%$$

$$\text{提取率} = \frac{S_1 - S_0}{Y} \times 100\%$$

(2)力学性能测试。

参照GB/T 1040.3-2006测试薄膜的力学性能。将制备的薄膜裁剪成长条状(150 mm×20 mm),拉伸

速率为100 mm/min。

(3) DSC 分析。

采用DSC仪对样品进行DSC热稳定性能测试,在N₂保护作用下,升温速率为10 °C/min,温度从-20 °C加热到350 °C,在350 °C下恒温5 min,再由350 °C降到0 °C,测量出角蛋白与薄膜的热性能参数。

(4) FTIR 分析。

在波长4 000~500 cm⁻¹范围内扫描。谱图采用软件Origin 2018进行处理,并对角蛋白粉末与复合膜的特征吸收峰进行分析。

(5) 透明度测试。

将样品裁成10 mm×40 mm长条置于比色皿中,紧贴比色皿内壁,采用紫外可见分光光度计测定薄膜的吸光度(*A*),以不放样品(空气)的空白比色皿作为参比样,扫描范围为200~800 nm,扫描速度为200 nm/min,取600 nm处波长所对应的吸光度,计算薄膜的不透明度。每个样品测3次,取平均值。按照如下公式计算薄膜的不透明度*O*。

$$O = \frac{A_{600}}{L}$$

式中:*O*——薄膜的不透明度,*A*/mm;

*A*₆₀₀——薄膜在600 nm处的吸光度;

L——薄膜厚度,mm。

(6) 溶胀率测试。

将干燥的PVAL/角蛋白复合膜制成2 cm×2 cm的正方形,用电子天平称其质量,置于含有200 mL的蒸馏水的锥形瓶中,于5 h后取出,用滤纸吸干薄膜表面的水分,称重记录,计算不同角蛋白含量对复合膜溶胀率的影响。

2 结果与讨论

2.1 牦牛毛溶解率与提取率

(1) 溶解温度的影响。

图1为溶解温度对溶解率、提取率的影响。由图1可以看出,随着温度的提高,溶解率保持逐渐升高的趋势,说明在熔融尿素中,角蛋白的溶解是吸热过程,升高温度有利于角蛋白的溶解,在真空抽滤过程中被滤纸拦截的不可溶解的残留物更少,因此溶解率提高。角蛋白的提取率在165 °C升至最高点87.84%,而温度升高到170 °C后,提取率下降到78.59%。这是由于温度太高,角蛋白主链发生断裂,导致部分角蛋白分解为分子量较小的角蛋白,在透析过程中透过滤孔排出,进而表现为较低的提

取率,故165 °C为溶解牦牛毛的最合适温度。

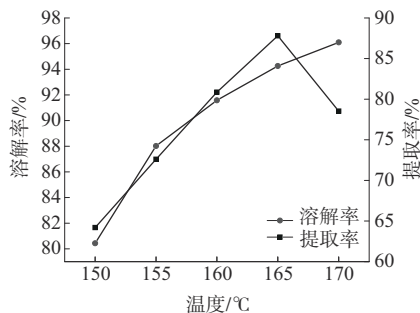


图1 溶解温度对溶解率、提取率的影响

(2) 尿素用量的影响。

图2为尿素用量对溶解率、提取率的影响。溶解率与提取率在牦牛毛与尿素比例低于1:11时增长幅度较大,这是由于牦牛毛与尿素加入比例低于1:11时,熔融后的尿素不足以完全浸没牦牛毛,较小的接触面积成为牦牛毛溶解的主要障碍。溶解率在牦牛毛与尿素比例达到1:11后趋于稳定,故1:11为本方法提取的最合适比例。比例提高至1:12后,提取率有一定的下降,是因为尿素过多引起牦牛毛的过度溶胀,分解为多个肽链与氨基酸^[27],造成提取率下降。

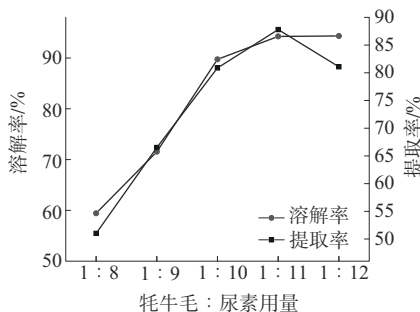


图2 尿素用量对溶解率、提取率的影响

(3) 溶解时间的影响。

图3为溶解时间对溶解率、提取率的影响。而溶解时间对于溶解率与提取率的影响较小,在溶解时间为50 min以上时,溶解率都可以达到90%,提取率也都在80%以上。数据发现溶解时间为55~60 min时,提取率斜率最大。但提取率在提高至60 min后基本保持不变,在70 min时有略微降低。这是由于熔融尿素与牦牛毛过长时间的接触使得在破坏牦牛毛侧链活性基团后,牦牛毛肽链也在高温和尿素的作用下发生断裂,因此提取率降低。

2.2 力学性能分析

图4为角蛋白所占比例对复合膜力学性能的影响。由图4可见,随着牦牛毛角蛋白含量的增加,复

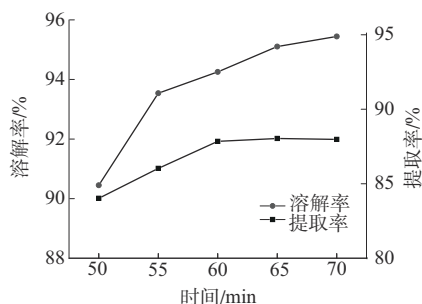


图3 溶解时间对溶解率、提取率的影响

合膜的拉伸强度先升高后降低,断裂伸长率保持一直降低的趋势。这是由于角蛋白具有刚而脆的性质,在PVAL中加入一定量的角蛋白后柔曲性降低,分子沿晶体切面滑移的阻力增大,使共混膜拉长同样距离所需的力变大,因此,拉伸强度增大,断裂伸长率降低。当质量分数为10%时,PVAL/牦牛毛角蛋白复合膜的拉伸强度最好,为44.563 MPa。而角蛋白质量分数为15%复合膜的拉伸强度迅速下降至18.757 MPa。角蛋白质量分数由10%增加至15%后,断裂伸长率下降幅度也较大,从138.892%下降为80.563%。当牦牛毛角蛋白高于10%时,PVAL/牦牛毛角蛋白复合膜的拉伸强度与断裂伸长率都大幅下降。这是因为过多的角蛋白导致复合膜中PVAL与角蛋白的相容性变差,造成相分离,拉伸过程中相分离的部分率先断裂,造成复合膜具有较低的力学性能。

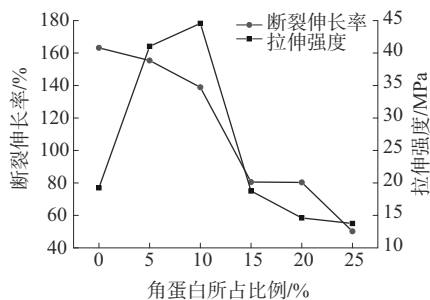


图4 角蛋白所占比例对复合膜力学性能的影响

2.3 DSC 分析

角蛋白、纯PVAL膜、PVAL/角蛋白复合膜的DSC曲线如图5所示。由图5可知,角蛋白在101.0℃处的吸热峰是角蛋白粉末中有部分结合水,单位时间段内升高相同的温度需要吸收更多的热量使水分能够蒸发,于是产生了吸热峰;231.3℃处的吸热峰是角蛋白中 α -螺旋的解构与熔融产生的^[28]。加入质量分数10%的角蛋白后,角蛋白的两个吸热峰没有发生偏移,而相比于纯的PVAL膜,复

合膜中PVAL的熔点由194.74℃降低至169.19℃,这是由于加入角蛋白后,角蛋白的活性基团与PVAL上的羟基结合,使得PVAL分子间的氢键减少,起到了一定的增塑作用,削弱了PVAL分子链的规整排列,从而降低了PVAL的熔融温度与玻璃化转变温度。

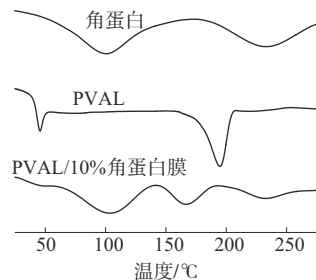


图5 角蛋白、纯PVAL膜、PVAL/角蛋白复合膜的DSC图

2.4 FTIR 分析

图6为PVAL、角蛋白、PVAL/角蛋白薄膜的FTIR谱图。角蛋白的FTIR谱图中,有肽键($-\text{CO}-\text{NH}-$)引起角蛋白的特征吸收峰,其中1633.22 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰为酰胺I带的吸收峰,1515.31 cm^{-1} 处是酰胺II带的 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动峰,1234.46 cm^{-1} 处为酰胺III带的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰^[29]。纯PVAL膜的FTIR谱图中,3263.11 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动引起的特征峰,2924 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动引起的吸收峰,1731.89 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。由图6可以看出,复合膜FTIR谱图中的酰胺I带吸收峰、酰胺II带吸收峰和酰胺III带吸收峰都保留了角蛋白的基本结构,特征峰的位置也未发生变化。

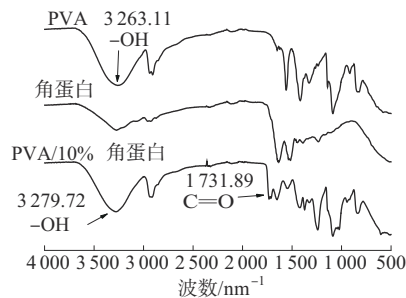
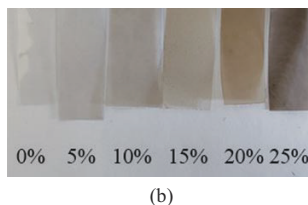
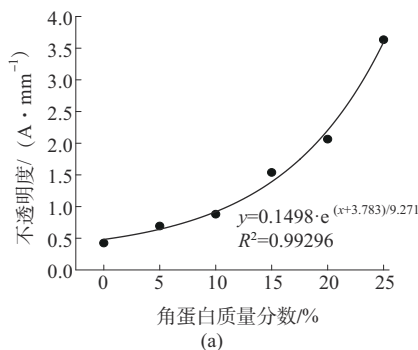


图6 PVAL、角蛋白、PVAL/角蛋白薄膜的FTIR谱图

在图6角蛋白与PVAL的复合膜中,由于角蛋白的活性基团与PVAL上的羟基结合,减弱了PVAL分子间的氢键作用,使羟基的吸收峰由3263.11 cm^{-1} 蓝移至3279.72 cm^{-1} 处。PVAL中羟基与角蛋白中羧基生成了酯基,因此1731.89 cm^{-1} 处出现酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。

2.5 透明度

薄膜的透明度影响着薄膜的外观,作为食品包装是重要的标准之一。通常薄膜的颜色应接近无色或常用的高分子聚合物薄膜。对于PVAL/角蛋白复合膜,图7为不同角蛋白含量的PVAL/角蛋白复合膜透明度和不同角蛋白含量复合膜的样条。从图7可看出,薄膜的不透明度随角蛋白含量的增加而升高,且呈现指数增加的趋势。薄膜的颜色逐渐变成了黄褐色,这是由于角蛋白自身颜色呈黄褐色所致。当角蛋白添加量较低时,薄膜的不透明度变化不明显。在角蛋白含量较少时对复合膜的透明度影响较小,角蛋白质量分数为10%的PVAL/角蛋白复合膜对比纯PVAL膜不透明度增加仅0.455 A/mm。随着角蛋白的质量分数由20%增加至25%,PVAL/角蛋白复合膜的 O 值显著升高,变得更加不透明, O 由2.064 A/mm增加到3.633 A/mm。这是因为角蛋白自身颜色较深,且复合膜中角蛋白含量过高时发生了局部聚集,产生了一定的遮光效果,增加同样多质量的角蛋白后,复合膜的透明度下降更多。



a—不透明度; b—不同角蛋白含量复合膜的样条

图7 不同角蛋白含量的复合膜不透明度和不同角蛋白含量复合膜的样条照片

2.6 溶胀率

图8为不同角蛋白含量PVAL/角蛋白复合膜的溶胀率曲线。由图8可知,复合膜的角蛋白含量越高,溶胀率越低。当角蛋白质量分数为5%时,溶胀率降低为82.79%,比纯PVAL膜的溶胀率降低了7.34%;对于角蛋白质量分数为20%的复合膜,交联

后溶胀率为70.40%,比纯PVAL膜的溶胀率降低了19.722%。这是由于复合膜分子间的间隙发生了紧缩,PVAL与角蛋白的侧链上的活性基团结合,形成了紧密而复杂的三维空间网络结构,而角蛋白含量越高,复合膜中活性基团越多,就能占用更多PVAL的亲水性的羟基,同时也使膜的空间结构变得致密,在一定程度上抑制了水分子的进入,随着角蛋白含量的增高,溶胀率不断降低。

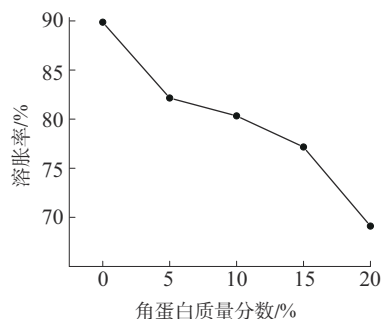


图8 不同角蛋白含量的PVAL/角蛋白复合膜的溶胀率

3 结论

(1)溶解率随着溶解温度、溶解时间、尿素用量的增加而增加,提取率总体趋势为先升高后下降,并在溶解温度为165℃,溶解时间65 min,牦牛毛/尿素用量比例为1:11时达到最高。

(2)力学性能分析结果表明,角蛋白质量分数为10%时,复合膜的拉伸强度最高,可达44.563 MPa,此时PVAL/角蛋白复合膜的断裂伸长率为138.892%。随着角蛋白质量分数的增加,断裂伸长率保持下降。因此角蛋白的质量分数为10%时,综合力学性能最好。

(3)DSC分析结果表明,PVAL的熔融温度和玻璃化转变温度均有所下降。纯PVAL的熔融温度为194.74℃,加入角蛋白质量分数为10%时,PVAL/角蛋白复合膜中PVAL的熔融温度下降至169.19℃,说明角蛋白对PVAL可以起到一定的增塑效果,减弱了PVAL分子间的氢键作用。

(4)FTIR分析结果表明,加入角蛋白后,PVAL分子间氢键作用被角蛋白加入带来的增塑效果影响而减弱。角蛋白的特征吸收峰在复合膜中都得到了保留,同时在复合膜中生成了酯基。

(5)对复合膜的透明度测试表明,角蛋白含量对复合膜的不透明度影响呈现指数增加的趋势,在角蛋白含量较少时对复合膜的透明度影响较小,角蛋白质量分数为10%的PVAL/角蛋白复合膜对比纯PVAL膜不透明度增加仅0.455 A/mm。

(6)对复合膜的溶胀率测试结果显示,角蛋白含量对PVAL/角蛋白复合膜的溶胀有抑制作用,减少了复合膜的吸水性。添加质量分数20%的角蛋白的PVAL/角蛋白复合膜相比纯PVAL膜,溶胀率降低了19.722%。

参考文献

- [1] 李发勇,陈骏佳,谢东. 聚乙烯醇/聚己二酸对苯二甲酸丁二酯复合材料的制备与性能[J]. 塑料科技, 2021, 49(2):5-8.
Li Fayong, Chen Junjia, Xie Dong. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/poly(butyleneadipate-co-terephthalate) composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(2):5-8.
- [2] Hou Q, Wang X. The effect of PVA foaming characteristics on foam forming[J]. *Cellulose*, 2017, 24(11):4 939-4 948.
- [3] 许梦媛,刘让同,李亮,等. 聚乙烯醇/羊毛角质蛋白复合水凝胶的制备与表征[J]. 印染, 2022, 48(4):17-21.
Xu Mengyuan, Liu Rangtong, Li Liang, et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/wool keratin composite hydrogel [J]. *Dyeing & Finishing*, 2022, 48(4):17-21.
- [4] 张惠珍,刘白玲,罗荣. PVA及其复合材料生物降解研究进展[J]. 中国科学院研究生院学报, 2005, 22(6):1-10.
Zhang Huizhen, Liu Bailing, Luo Rong. Recent advances in the biodegradability of PVA and its derivative material[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2005, 22 (6):657-666.
- [5] 李鹏珍,李凤红,师岩,等. 聚乙烯醇发泡材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2):172-176.
Li Pengzhen, Li Fenghong, Shi Yan, et al. Research progress of polyvinyl alcohol foam materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(2):172-176.
- [6] 夏平. 羊毛角质蛋白/聚乙烯醇(PVA)复合膜的制备与性能研究[D]. 天津:天津工业大学, 2019.
Xia Ping. Preparation and properties of wool keratin/polyvinyl alcohol (PVA) composite membrane[D]. Tianjin: Tiangong University, 2019.
- [7] Zhang P, Han X, Zheng Y, et al. Effect of PVA fiber on mechanical properties of fly ash-based geopolymers concrete[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2021, 60(1):418-437.
- [8] 李凤红,李鹏珍,师岩,等. 聚乙烯醇薄膜改性及应用进展[J]. 塑料, 2021, 50(6):57-62, 68.
Li Fenghong, Li Pengzhen, Shi Yan, et al. Progress in modification and application of polyvinyl alcohol film[J]. *Plastics*, 2021, 50(6): 57-62, 68.
- [9] Qiu J, Wilkens C, Barrett K, et al. Microbial enzymes catalyzing keratin degradation: Classification, structure, function[J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 44. DOI: 10.1016/j. biotechadv. 2020.107607.
- [10] Alashwal B Y, Bala M S, Gupta A, et al. Improved properties of keratin-based bioplastic film blended with microcrystalline cellulose: A comparative analysis[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2020, 32(1):853-857.
- [11] Lazarus B S, Chadha C, Velasco-Hogan A, et al. Engineering with keratin: A functional material and a source of bioinspiration[J]. *Iscience*, 2021, 24(8):102798. DOI:10.1016/j.isci.2021.102798.
- [12] Chilakamarry C, Reddy, Khilji I A, et al. Valorization of keratin waste biomass and its potential applications[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40. DOI:10.1016/j.jwpe.2020.101707.
- [13] 陈光,袁久刚,向宇,等. 羊毛角质蛋白中巯基含量的测定及其应用[J]. 材料导报, 2021, 35(14):14 176-14 179.
Chen Guang, Yuan Jiugang, Xiang Yu, et al. Determination of sulfhydryl content in wool keratin and its application[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(14):14 176-14 179.
- [14] Rojas-Martinez L E, Flores-Hernandez C G, Lopez-Marin L M, et al. 3D printing of PLA composites scaffolds reinforced with keratin and chitosan: Effect of geometry and structure[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 141(1). DOI: 0.1016/j. eurpolymj. 2020.110088.
- [15] 吴敏. 羊毛纤维/角蛋白/PVA复合膜的制备及其结构性能的研究[D]. 苏州:苏州大学, 2012.
Wu Min. Preparation of keratin films reinforced by wool and study on their structure and properties[D]. Suzhou: Soochow University, 2012.
- [16] Song K, Xu H, Xu L, et al. Cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for effective removal of dyes from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232:254-262.
- [17] 王淑花. 羊毛角质蛋白改性纤维素膜的结构和性能[J]. 毛纺科技, 2021, 49(3):6-10.
Wang Shuhua. Structural and properties of wool keratin modified cellulose membrane[J]. *Wool Textile Journal*, 2021, 49(3):6-10.
- [18] Yafetto L, Odamtten G T, Wiafe-Kwagyan M. Valorization of agro-industrial wastes into animal feed through microbial fermentation: A review of the global and Ghanaian case[J]. *Heliyon*, 2023, 9(4). DOI:10.1016/j.heliyon.2023.e14814.
- [19] 李燕. 循环经济理念下畜禽废弃物的资源化利用[J]. 畜牧兽医科技信息, 2022, 551(11):52-54.
Li Yan. Resource utilization of livestock and poultry waste under the concept of circular economy[J]. *Chinese Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine*, 2022, 551(11):52-54.
- [20] 王寒凝. 我国废弃物资源化利用的能源环境效益评价研究[D]. 长春:吉林大学, 2019.
Wang Hanning. Research on the assessment of energy and environment benefits of waste-to-energy in China[D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [21] Ayalew W, Chu M, Liang C, et al. Adaptation mechanisms of yak (*Bos grunniens*) to high-altitude environmental stress[J]. *Animals*, 2021, 11(8). DOI:10.3390/ani11082344.
- [22] 畅衍荣. 牦牛毛(绒)的分梳[J]. 毛纺科技, 1986(3):49-53, 63.
Chang Yanrong. Sorting of yak hair (down) [J]. *Wool Textile Journal*, 1986(3):49-53, 63.
- [23] 王锦辉. 牦牛毛毡系列专用产品的研究与开发[D]. 武汉:武汉纺织大学, 2022.
Wang Jinhui. Research and development of special products for yak wool felt series[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2022.
- [24] 王瑞瑞. 角蛋白基生物功能材料的研究现状与发展前景[J]. 材料导报, 2020, 34(21):21 199-21 204.
Wang Ruirui. Research status and development prospects of keratin-based biofunctional materials[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(21):21 199-21 204.