

皮革化学品

LDH@e-MMT/MZBMSO 的制备及其 在皮革中的阻燃性能

吕 斌^{1,2,3}, 寇梦楠^{1,2,3}, 高党鸽^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

摘要:采用水热法在剥离蒙脱土(e-MMT)表面原位生长层状双氢氧化物(LDH),获得了复合材料LDH@e-MMT,将其引入到花椒籽油(ZBMSO)中制得了LDH@e-MMT/改性花椒籽油(LDH@e-MMT/MZBMSO),通过XRD、FTIR、TEM对LDH@e-MMT/MZBMSO进行了表征,并将LDH@e-MMT/MZBMSO应用于皮革加脂工艺。结果表明,LDH@e-MMT呈花状形貌,均匀分散在MZBMSO中。当LDH@e-MMT含量为ZBMSO质量的12%时,制备的LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革具有一定的阻燃抑烟性。与MZBMSO加脂坯革相比,LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革极限氧指数由22.8%提升至28.3%,有焰燃烧时间由87 s减少到43 s,峰值热释放速率降低了44.6%,热释放总量降低了73.3%,峰值产烟速率降低了68.0%。

关键词:花状LDH@e-MMT;原位生长;加脂;阻燃性;抑烟性;皮革化学品

中图分类号:TS529.4 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2022)04-0790-08

Preparation of LDH@e-MMT/MZBMSO and its flame retardant properties in leather

LYU Bin^{1,2,3}, KOU Mengnan^{1,2,3}, GAO Dangge^{1,2,3}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, 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: Layered double hydroxide (LDH) was grown *in situ* on the surface of exfoliated montmorillonite (e-MMT) by hydrothermal method and composite LDH@e-MMT was obtained. LDH@e-MMT was introduced into zanthoxylum bungeanum seed oil (ZBMSO) to prepare LDH@e-MMT/modified zanthoxylum bungeanum seed oil (LDH@e-MMT/MZBMSO). LDH@e-MMT/MZBMSO was characterized by XRD, FTIR, and TEM. Then, LDH@e-MMT/MZBMSO was used in the leather fatliquoring process. The results showed that LDH@e-MMT had a flower-like morphology and uniformly dispersed in MZBMSO. When LDH@e-MMT dosage was 12% of ZBMSO mass, crust leather treated with LDH@e-MMT/MZBMSO-3 had certain flame retardancy and smoke suppression. Compared with those of MZBMSO treated crust leather, the limited oxygen index of LDH@e-MMT/MZBMSO-3 treated crust leather increased from 22.8% to 28.3%, the flame burning time reduced from 87 s to 43 s, the peak heat release rate reduced by 44.6%, the total heat release reduced by 73.3%, and the peak smoke production rate reduced by 68.0%.

Key words: flower-like LDH@e-MMT; *in situ* growth; fatliquoring; flame retardancy; smoke suppression; leather chemicals

收稿日期: 2021-10-09; 定用日期: 2021-12-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211017

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21838007); 陕西省教育厅服务地方专项项目(20JC006); 陕西省重点研发项目(2020GY-258); 陕西省创新能力支撑计划资助(2021TD-16)

作者简介: 吕 斌(1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。

飞机座椅、汽车坐垫、家具装饰等用革均对皮革阻燃性能的要求越来越高;波音公司要求飞机内部使用的皮具具有自熄性能;汽车坐垫用革在 QB/T 2729—2005 中提出了阻燃标准。因此,皮革的防火安全性备受关注。在皮革加工过程中,加脂是必不可缺少的工段,能使皮革柔软、丰满、有弹性^[1]。皮革加脂剂所用的原料都是油脂,加脂后会有部分油脂由于结合不稳定而迁移至皮革表面,直接成为易燃物,从而导致皮革易燃。所以,皮革加脂是使皮革制品的阻燃性能降低的主要原因^[2]。为了解决这一问题,赋予加脂剂阻燃性可降低皮革易燃带来的危害。

研究者利用含阻燃元素或本身具有阻燃结构的材料对油脂进行改性以合成复合加脂剂,从而改善加脂剂的阻燃性。引入的材料主要包括蒙脱土^[3]、层状双氢氧化物^[4]、含磷化合物^[2]等。其中,层状双氢氧化物(LDH)是一种带有正电荷的二维材料,具有组成和结构的可调控、热稳定、阻燃抑烟等性能^[5-6]。蒙脱土(MMT)也属于二维层状材料,板层所带电荷与LDH相反,具有较大的比表面积、良好的热稳定性和物理阻隔性^[7]。课题组前期分别采用丙酮改性LDH、十六烷基三甲基氯化铵改性MMT,进而通过原位法将其引入到花椒籽油(ZBMSO)中,制备了改性LDH/MZBMSO加脂剂及改性MMT/MZBMSO加脂剂^[8],将两种加脂剂一起应用于皮革加脂工艺中。与单一复合加脂剂加脂坯革相比,经两种复合加脂剂加脂后坯革的热释放总量降低最大,结果表明,MMT和LDH一起引入坯革中具有一定协同阻燃性能。

基于前期研究结果,本文拟设计、合成复合材料LDH@剥离蒙脱土(e-MMT),将其引入到ZBMSO中来制备含有e-MMT和LDH两种材料的纳米复合加脂剂LDH@e-MMT/MZBMSO,通过垂直燃烧试验仪、氧指数测定仪、锥形量热仪考察LDH@e-MMT/MZBMSO对加脂坯革阻燃隔热抑烟性的影响,旨在提供一种性能优异的加脂剂,以提升加脂坯革的隔热抑烟性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MMT(离子交换容量为0.9 mmol/g),工业级,河北省张家口市清河化工厂;HNO₃, AR,成都市科隆化学品有限公司;九水合硝酸铝, AR,上海麦克林生化科技有限公司;六水合硝酸镁、顺丁烯二酸酐、对甲苯磺酸, AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;尿素、甲醇、偏重亚硫酸钠, AR,天津市天力化学试剂有限公司;H₂SO₄, AR,河北省东昊

化工有限公司;甘油, AR,天津市河东区红岩试剂厂;NaOH, AR,天津市盛奥化学试剂有限公司;ZBMSO,工业级,陕西韩城县油脂加工厂;山羊蓝湿革,工业级,河北晋中张家庄制革厂。

D8 Advance X射线衍射仪、Vector-22型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;ZF-4垂直燃烧试验仪、HC-2C氧指数测定仪,南京上元分析仪器有限公司;TGA Q500热重分析仪,美国TA公司;PX-07-007锥形量热仪,苏州菲尼克斯质检仪器有限公司;GSD四连转鼓,无锡新达轻工机械有限公司;S4800场发射扫描电子显微镜,日本理学公司;Tecnai G2 F20 S-TWIN透射电子显微镜,美国FEI公司;WD-067皮革柔软度测定仪,万达科技仪器股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酸处理 MMT

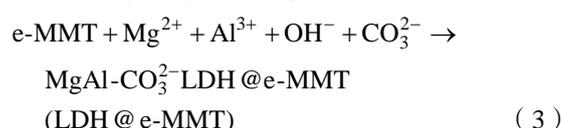
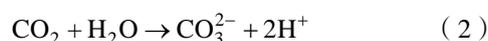
首先,采用3.20 mol/L HNO₃溶液刻蚀MMT^[9];随后,将悬浮液进行离心水洗处理至中性,再经干燥研磨即可得到酸处理的MMT,记为a-MMT。

1.2.2 LDH 的制备

用去离子水配制0.1 mol/L六水合硝酸镁、0.03 mol/L九水合硝酸铝及0.5 mol/L尿素水溶液,各取25 mL混合后转移至水热反应釜中在140 °C下反应15 h,在70 °C下干燥10 h研磨可得到LDH。

1.2.3 复合材料 LDH@e-MMT 的制备

将1.2.1节制得的a-MMT配制成质量浓度为48 g/L的悬浊液,取悬浊液25 mL与均为25 mL的0.1 mol/L六水合硝酸镁、0.03 mol/L九水合硝酸铝及0.5 mol/L尿素水溶液进行混合,超声2 h后,获得了e-MMT与金属盐的混合液,将其转移至水热反应釜中,在140 °C下反应15 h,在70 °C下干燥10 h研磨即可得到LDH@e-MMT,其合成过程涉及的反应式如(1)~(3)所示:



1.2.4 复合加脂剂的制备

复合加脂剂的制备过程参照文献[10],分为降酸、磺化、酯化,不同之处在于选用的纳米材料不同。具体过程如下:将30 g ZBMSO置于三口烧瓶中,升温至70 °C,向其中加入含量为12%(以ZBMSO质量计,下同)LDH@e-MMT反应0.5 h,升温至130 °C,再添加0.60 g浓H₂SO₄作为催化剂,然后加入1.13 g甘油,保温反应3 h;接着降温至70 °C,

加入 1.13 g 甲醇, 保温反应 3 h。升温到 110 °C, 加入 10.62 g 顺丁烯二酸酐和 0.60 g 对甲苯磺酸, 保温反应 3 h 后降温到 60 °C, 用质量分数为 40% NaOH 溶液调 pH 至 6.0, 再升温到 80 °C, 加入 10.32 g 偏重亚硫酸钠保温反应 2 h, 再降温至 60 °C, 加 15~25 g 热水调固含量为 50% 左右, 保温反应 0.5 h, 制得复合加脂剂, 记为 LDH@e-MMT/MZBMSO-3。

其余复合加脂剂的制备方法同上, 只需改变 LDH@e-MMT 用量或者纳米材料种类, 将制得的 LDH@e-MMT 含量分别为 8%、10%、14%、16% 的复合加脂剂记为 LDH@e-MMT/MZBMSO-1、LDH@e-MMT/MZBMSO-2、LDH@e-MMT/MZBMSO-4、

LDH@e-MMT/MZBMSO-5。LDH、e-MMT 含量为 12% 时制得的复合加脂剂记为 LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO, 不加纳米材料制得的加脂剂记为 MZBMSO。

1.2.5 应用工艺

选用山羊蓝湿革进行转鼓加脂实验。分别将两张(900±70) mm×(600±70) mm 山羊蓝湿革沿背脊线对称分割为 6 块和 4 块, 标记并称重, 以增重 1.5 倍作为用料依据, 加脂剂添加量为 12% (以革试样增重 2.5 倍后的质量为基准, 下同), 其他物料的添加量列于表 1。表 1 给出了加脂实验的工艺条件, 待加脂坯革干燥和机械助软后, 取样分析检测^[11]。

表 1 蓝湿革复鞣加脂工艺 (山羊皮)
Table 1 Retanning and fatliquoring process of wet blue leather (goat skin)

工序	山羊蓝湿皮革加脂处理				备注
	时间/min	温度/°C	添加量/%		
回湿	120	45	水 (200) / 脱脂剂 (0.2) / 回湿剂 (0.5) / 草酸 (0.5)		pH=3.5±排液
水洗	10	常温	水 (300)		排液
铬复鞣	60	35	水 (100) / 铬粉 (4)		过夜 pH=4.0~4.1
	30		甲酸钠 (1)		
	60		小苏打 (0.5)		
水洗	10	常温	水 (300)		排液
中和	60	30	水 (150) / 甲酸钠 (1) / 中和单宁 (2) / 小苏打 (0.3)		pH=5.0
	30				
加脂	120	50	水 (150) / 加脂剂 (12)		pH=3.5
固定	60	常温	甲酸 (2)		

1.3 表征与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围为 2°~65°, 铜靶波长为 1.5405 nm。**FTIR 测试:** 粉体样品采用 KBr 压片法进行测试, 液体样品直接滴到 KBr 片表面进行测试。**SEM 测试:** 将适量 MMT、e-MMT、LDH@e-MMT 与加脂后坯革炭层固定在导电胶上, 对炭层需进行喷金处理, 再观察样品微观形貌。**TEM 测试:** 取适量 LDH@e-MMT/MZBMSO 用蒸馏水配制质量分数为 0.1% 的分散液, 取 1 滴分散液置于铜网表面, 干燥后, 对其进行 TEM 观察。**阻燃性测试:** 根据 GB/T 2406.1—2008 和参考文献[12], 在坯革上的相邻区域分别取尺寸为(135±0.5) mm×(15±0.5) mm 和 (140±0.5) mm×(52±0.5) mm 的样品, 在空气调节器 [(20±2) °C、相对湿度 65%±2%, 下同] 中处理 48 h 后, 通过垂直燃烧试验仪和氧指数测定仪对坯革的阻燃性能进行测定。**TG 测试:** 在 N₂ 下采用热重分析仪测定加脂后坯革的热稳定性, 样品 3~5 mg, 测量范围为 25~600 °C, 扫描速率为 10 °C/min。**阻燃性能测试:** 分别在加脂坯革的相邻区域取尺寸为

100 mm×100 mm 的样品, 在空气调节器中处理 48 h 后, 在锥形量热仪上对样品进行检测, 排气流量为 0.024 m³/s, 辐射锥热流强度则是 25 kW/m²。**柔软度测试:** 测定前在干燥器中对坯革进行恒温、恒湿 [(23±2) °C、相对湿度为 50%±5%] 处理 24 h。在坯革表面选取 9 个不同区域的样品, 采用皮革柔软度测定仪对样品进行柔软度测试, 取平均值得到坯革的柔软度。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 LDH、MMT、LDH@e-MMT、MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 的 XRD 测试结果。由图 1 可知, LDH 在 $2\theta=11.58^\circ$ 、 23.31° 、 34.49° 、 62.23° 处出现(003)、(006)、(009)、(113)晶面的特征衍射峰, 峰形尖锐、对称, 表明其具有良好的结晶形态^[13]。MMT 在 $2\theta=7.02^\circ$ 、 21.88° 处出现(001)、(101)晶面的特征衍射峰。通过对比, LDH@e-MMT 具有 LDH 的(003)、(006)、(009)、(113)晶面的特征衍射峰,

但各个衍射峰的强度比 LDH 低。这是因为, LDH 在原位生长时受到 MMT 空间限制, 使其不能形成完整的六边形结构, 从而影响了 LDH 的规整程度。在 LDH@e-MMT 的 XRD 谱图中, e-MMT 在(001)晶面的特征衍射峰变宽且发生偏移, 表明 MMT 被成功剥离^[14], 有利于 LDH@e-MMT 在基体中的分散性。图 1 插图为 MZBMSO 和 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 的 XRD 谱图。由图 1 插图可以看出, MZBMSO 在 $2\theta=10.92^\circ$ 处出现了宽的衍射峰, 表明 MZBMSO 具有非晶相结构。通过对比, LDH@e-MMT/MZBMSO 未出现 LDH@e-MMT 的(003)、(101)、(006)、(009)、(113)晶面的特征衍射峰, 保留了 $2\theta=10.92^\circ$ 宽的衍射峰以及在 $2\theta=22.85^\circ$ 处出现了宽峰, 表明 LDH@e-MMT 较均匀分散在 MZBMSO 中, 未出现团聚现象。

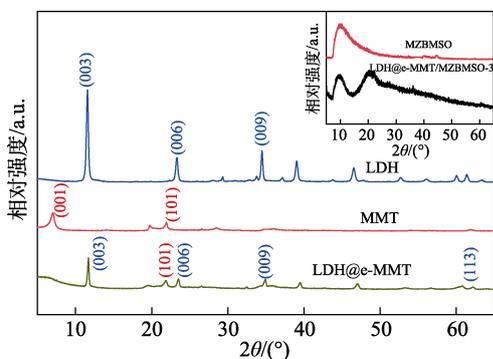


图 1 LDH、MMT、LDH@e-MMT、MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of LDH, MMT, LDH@e-MMT, MZBMSO, and LDH@e-MMT/MZBMSO-3

2.1.2 FTIR 分析

对 LDH、MMT、LDH@e-MMT、MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 进行了 FTIR 测试, 结果如图 2 所示。

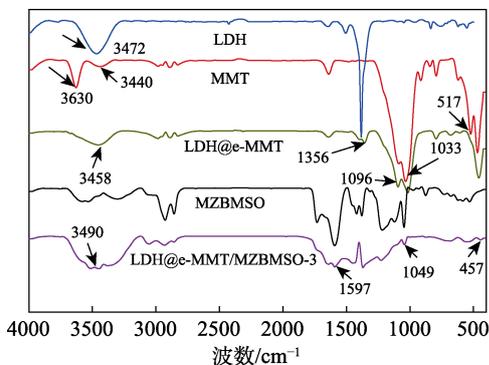


图 2 LDH、MMT、LDH@e-MMT、MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of LDH, MMT, LDH@e-MMT, MZBMSO and LDH@e-MMT/MZBMSO-3

由图 2 可知, 对于 LDH, 3472 cm^{-1} 处出现的较

强吸收峰为 O—H 键的伸缩振动, 来自于 LDH 层板的羟基和层间水分子, 1356 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动吸收峰, 表明 LDH 层间存在 CO_3^{2-} 。在 MMT 的 FTIR 谱图中, 3630 和 3440 cm^{-1} 处分别为层板中 Al—O—H 和层间水分子 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 517 cm^{-1} 处吸收峰归属于 Si—O—Al 键的弯曲振动, 1096 和 1033 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰^[15]。LDH@e-MMT 在 3458 cm^{-1} 处的 O—H 键的伸缩振动吸收峰比 LDH 在 3472 cm^{-1} 处的吸收峰发生了红移, 表明 LDH 和 e-MMT 间存在氢键作用; 此外, LDH@e-MMT 在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处两个吸收峰均对应 Si—O—Si 键的伸缩振动, 在 1356 cm^{-1} 处出现了 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动吸收峰, 表明 LDH 在 MMT 表面生长^[16]。对于 MZBMSO, 3490 cm^{-1} 处为羧基二聚体的 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 1597 和 1049 cm^{-1} 处分别为羧酸盐和磺酸盐中 C=O 和 S=O 键的伸缩振动吸收峰。LDH@e-MMT/MZBMSO-3 在 3490 cm^{-1} 处的 O—H 键的伸缩振动吸收峰透过率增强, 在 1597 和 1049 cm^{-1} 处出现了 C=O 键和 S=O 键的伸缩振动吸收峰^[17], 此外, 在 457 cm^{-1} 处出现了 Si—O 键的弯曲振动吸收峰, 表明 LDH@e-MMT 与 MZBMSO 成功复合。

2.1.3 形貌分析

MMT、e-MMT、LDH@e-MMT 的 SEM 图以及 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 的 TEM 图如图 3 所示。

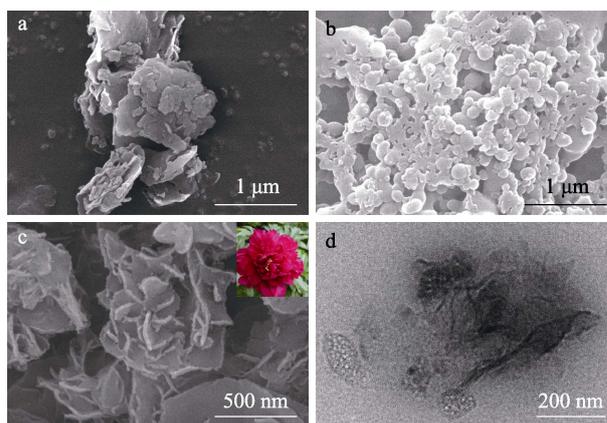


图 3 MMT (a)、e-MMT (b)、LDH@e-MMT (c) 的 SEM 图; LDH@e-MMT/MZBMSO-3 的 TEM 图 (d)

Fig. 3 SEM images of MMT (a), e-MMT (b) and LDH@e-MMT (c); TEM image of LDH@e-MMT/MZBMSO-3 (d)

由图 3a 可知, 未经任何处理的 MMT 呈聚集状态。由图 3b 可知, e-MMT 的片层大小约为 100 nm , 表明对 MMT 进行酸化、超声处理能够使 MMT 有效分散。由图 3c 可知, LDH@e-MMT 的尺寸大约为 $500\sim 600\text{ nm}$, 具有花状形态, 与右上角插图中牡

丹园的花形貌相似, LDH@e-MMT 中单片 LDH 的尺寸约为 100~200 nm, 结合 e-MMT 的尺寸 100 nm 可知, LDH 生长的过程中将多个 e-MMT 片层连接在一起, 形成了花状结构的 LDH@e-MMT。由图 3d 可知, LDH@e-MMT 的花状结构仍可见, 尺寸约为 500~600 nm, 表明其在 MZBMSO 中具有良好的分散性。

2.2 加脂坯革的阻燃性能

2.2.1 LDH@e-MMT 含量对加脂坯革的影响

表 2 为不同 LDH@e-MMT 含量的复合加脂剂 LDH@e-MMT/MZBMSO 加脂坯革的阻燃性能。

表 2 不同 LDH@e-MMT 含量复合加脂剂加脂坯革的阻燃性能

Table 2 Flame retardant properties of crust leathers treated with composite fatliquoring agents with different LDH@e-MMT contents

加脂剂	有焰燃烧时间/s	炭化长度/mm	质量损失率/%	LOI/%
MZBMSO	87	75	51.7	22.8
LDH@e-MMT/MZBMSO-1	68	55	33.5	27.2
LDH@e-MMT/MZBMSO-2	60	23	23.1	27.8
LDH@e-MMT/MZBMSO-3	43	11	18.4	28.3
LDH@e-MMT/MZBMSO-4	45	17	26.1	28.1
LDH@e-MMT/MZBMSO-5	49	19	28.8	27.7

由表 2 可知, MZBMSO 加脂坯革的有焰燃烧时间为 87 s, 炭化长度和质量损失率分别为 75 mm 和 51.7%, 极限氧指数 (LOI) 为 22.8%。与 MZBMSO 加脂坯革相比, 复合加脂剂 LDH/MMT/MZBMSO 加脂坯革的有焰燃烧时间变短, LOI 变大, 阻燃性能有较大改善。当 LDH@e-MMT 含量为 12% 时, LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革的有焰燃烧时间为 43 s, LOI 为 28.3%, 具有最佳的阻燃性能。

图 4 为加脂坯革垂直燃烧的照片, 用于记录燃烧过程。由图 4a 可知, 经过 MZBMSO 处理的坯革燃烧一段时间后基本已被破坏, 说明该坯革的阻燃性能较差。LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革在较短时间内自熄, 且炭化长度较短, 均表明皮革具有良好的防火安全性。

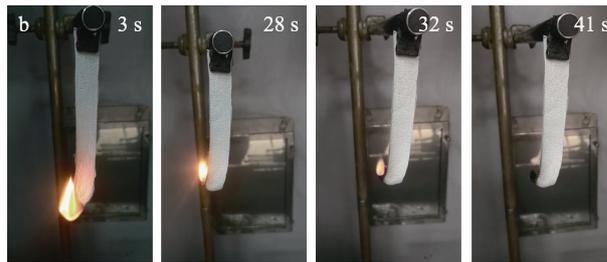
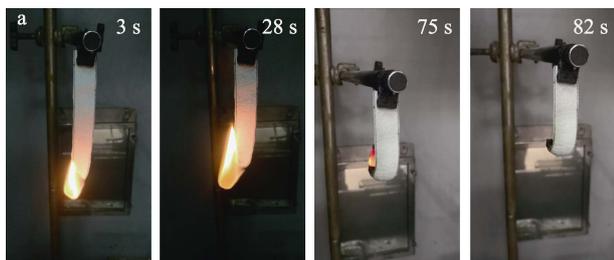


图 4 MZBMSO (a) 和 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 (b) 加脂坯革垂直燃烧的照片

Fig. 4 Photos of vertical burning of crust leathers treated with MZBMSO (a) and LDH@e-MMT/MZBMSO-3 (b)

2.2.2 对比实验

表 3 为不同复合加脂剂加脂坯革阻燃性能结果。

表 3 不同加脂剂加脂坯革的阻燃性能

Table 3 Flame retardant properties of different fatliquoring agents treated crust leathers

加脂剂	有焰燃烧时间/s	炭化长度/mm	质量损失率/%	LOI/%
MZBMSO	87	75	51.7	22.8
LDH/MZBMSO	70	63	41.5	26.8
e-MMT/MZBMSO	59	25	30.9	27.3
LDH@e-MMT/MZBMSO-3	43	11	18.4	28.3

由表 3 可知, MZBMSO 加脂后坯革的性能较差。与 MZBMSO 加脂坯革相比, 添加了 LDH、e-MMT、LDH@e-MMT 后, 加脂坯革的有焰燃烧时间、炭化长度、质量损失率均有不同程度减少, LOI 均变大, 其中 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革的阻燃性最优, 与 MZBMSO 加脂坯革相比, LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革极限氧指数由 22.8% 提升至 28.3%, 有焰燃烧时间由 87 s 减少到 43 s, 表明 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革实现了 LDH 和 e-MMT 的协同阻燃作用。当 e-MMT、LDH、LDH@e-MMT 分别通过原位法引入到加脂剂中, 加脂剂中含有磺酸基、羧基、羟基, e-MMT 板层带负电荷且含有羟基, 可通过氢键作用与加脂剂结合; LDH 含有羟基且板层带正电荷, 可通过氢键和静电力与加脂剂作用; 经 Zeta 电位检测得出 LDH@e-MMT 带有负电荷且其板层含有羟基, 因此通过氢键与加脂剂作用。当复合加脂剂渗透进入皮胶原纤维之间时, e-MMT、LDH、LDH@e-MMT 可与皮胶原纤维中的氨基和羧基形成氢键和静电力作用, 包覆在胶原纤维表面起到阻燃的作用。

2.3 加脂坯革的热稳定性

图 5 为 MZBMSO、LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革热分解曲线。由图 5 可知, 坯革的质量损失基本分为

3个阶段:第1个阶段为30~120℃,该阶段的失重是由于坯革内水和小分子的蒸发,这一阶段坯革损失的质量约为10%;第2个阶段为120~300℃,属于甘油三酯的热降解阶段,该阶段质量损失约为15%;第3个阶段为300~590℃,失重主要是由坯革内胶原纤维热分解所致^[18]。以坯革失重50%的温度($T_{50\%}$)和590℃时的残炭量评价坯革的相对热稳定性。与MZBMSO加脂坯革相比,LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的 $T_{50\%}$ 均有提升,其中,LDH@e-MMT/MZBMSO加脂坯革的 $T_{50\%}$ 高于LDH/MZBMSO和e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革,这主要是由于花状LDH@e-MMT形成的“曲折路径”能够减缓热量的传递,从而减缓纤维热解的速度^[19]。MZBMSO加脂坯革在590℃时残炭量为22%,与MZBMSO加脂坯革相比,LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的残炭量分别为23%、28%和27%,其中,LDH@e-MMT/MZBMSO-3、e-MMT/MZBMSO提升较大。这是因为,相比LDH,LDH@e-MMT和e-MMT具有更好的分散性。因此,热解后的e-MMT和LDH@e-MMT残留在纤维表面的热解产物更均匀,加脂坯革残炭量也会更多^[20]。

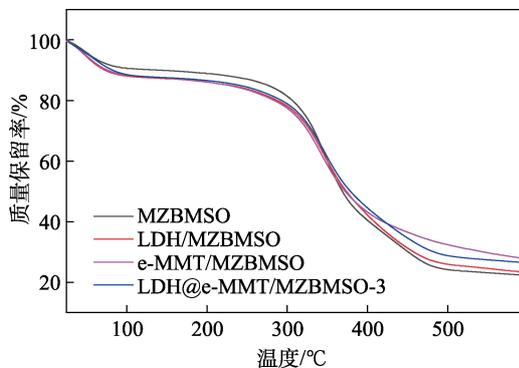


图5 不同加脂剂加脂坯革的TG曲线

Fig. 5 TG curves of different fatliquoring agents treated crust leathers

2.4 加脂坯革的锥形量热分析

图6为MZBMSO、LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的锥形量热表征结果。由图6a~c可知, MZBMSO加脂坯革的峰值热释放速率(pHRR)、热释放总量(THR)、峰值产烟速率(pSPR)分别为180.1 kW/m²、27.3 MJ/m²、2.5 m²/s;与MZBMSO加脂坯革相比, LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的pHRR、THR、pSPR均降低。其中, LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的pHRR、THR、pSPR分别为99.7 kW/m²、7.3 MJ/m²、0.8 m²/s,降幅最明显,比MZBMSO加脂坯革分别

降低了44.6%, 73.3%和68.0%。表明LDH@e-MMT的加入可显著降低坯革燃烧时释放的热量以及减少烟气的产生,这是因为,LDH@e-MMT具有花状结构,热量和烟气被LDH、e-MMT层层阻隔,释放烟气和热量的路径变窄,因此,释放量会减少。燃烧增长速率指数(FIGRA)可认为是评价整体火灾隐患的指标,是pHRR与 T_{pHRR} 出现的时间的比值,比值越小,火灾危险性越低^[21]。MZBMSO加脂坯革的FIGRA为1.5 kW/(m²·s),与MZBMSO加脂坯革相比,e-MMT/MZBMSO、LDH/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的FIGRA均有减小,其中,LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的FIGRA降幅最明显,达到了0.7 kW/(m²·s),降低了53.3%,表明LDH@e-MMT具有一定的防火安全性。

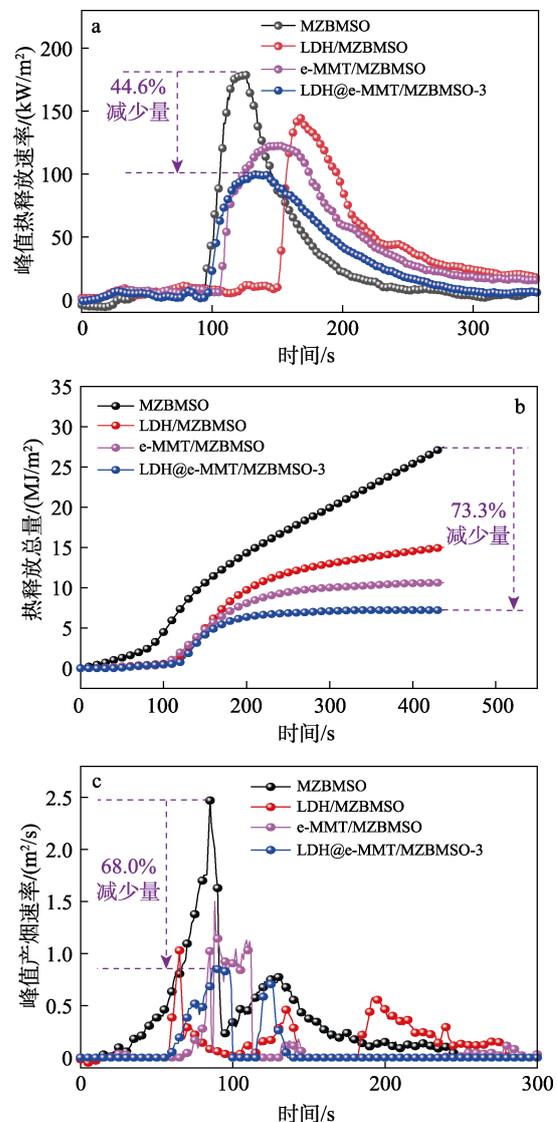


图6 加脂坯革的峰值热释放速率曲线(a)、热释放总量曲线(b)及峰值产烟速率曲线(c)

Fig. 6 Peak heat release rate curves (a), total heat release curves (b) and peak smoke production rate curves (c) of fatliquoring crust leathers

综合以上分析,与 LDH 和 e-MMT 相比,LDH@e-MMT 具有更优的隔热和抑烟性能,表明 LDH 和 e-MMT 实现了协同隔热抑烟作用。这是由于 LDH 和 e-MMT 均具有耐热性,两者结合所得花状结构对热量和烟气能起到进一步的阻隔作用,因此,能够抑制坯革燃烧过程中热量和烟气的释放^[22-23]。

2.5 加脂坯革炭层的形貌

通过 SEM 对 MZBMSO 和 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革燃烧后炭层的微观形貌进行观察,结果如图 7 所示。

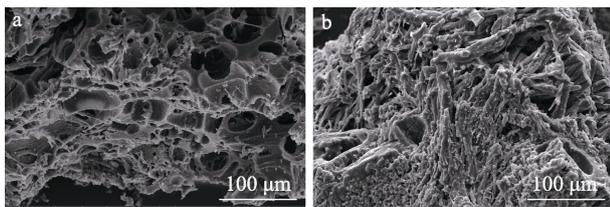


图 7 MZBMSO (a) 和 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 (b) 加脂坯革残炭的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of carbon residue in fatliquor leathers of MZBMSO (a) and LDH@e-MMT/MZBMSO-3 (b)

由图 7a 可以观察到, MZBMSO 加脂坯革燃烧后的炭层失去了纤维结构,呈现多孔状,这种结构不利于隔绝热量和延缓 O₂ 供给。由图 7b 可以看出, LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革燃烧后仍然可以保留良好的纤维结构,且表面可以观察到白色颗粒状固体包覆在纤维表面,这些白色的颗粒物可能是 LDH@e-MMT 的热解产物,表明 LDH@e-MMT 可以渗透到坯革内部并包覆于纤维表面,在受热时可催化纤维形成更致密的炭层,从而提升胶原纤维的耐火能力。这与 LDH@e-MMT/MZBMSO-3、MZBMSO 加脂坯革的阻燃性结果一致。

综合以上结果,提出了阻燃机理示意图,如图 8 所示。当 MZBMSO 和 LDH@e-MMT/MZBMSO-3 复合加脂剂渗透到坯革内部,会包裹在胶原纤维表面。当 MZBMSO 加脂坯革受到火焰侵蚀时,坯革的纤维表面形成断裂的、疏松的炭渣,可燃性挥发物从孔隙中逃逸,作为“燃料”会进一步消耗坯革纤维^[24]。与 MZBMSO 加脂坯革相比, LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革被点燃后, LDH@e-MMT 可促进坯革形成致密炭层,减缓 O₂ 的供给和热量的传输,以及减少烟气的排放,这是由于花状 LDH@e-MMT 在坯革纤维表面形成“曲折路径”减缓了热量、O₂ 的传输,且当 LDH@e-MMT 被进一步热解时,其热解产物包裹在纤维表面,可进一步阻隔热量和 O₂,从而切断由可燃物、热和 O₂ 三要素构成的燃烧循环,最终保护了底层胶原纤维,使其免受破坏。

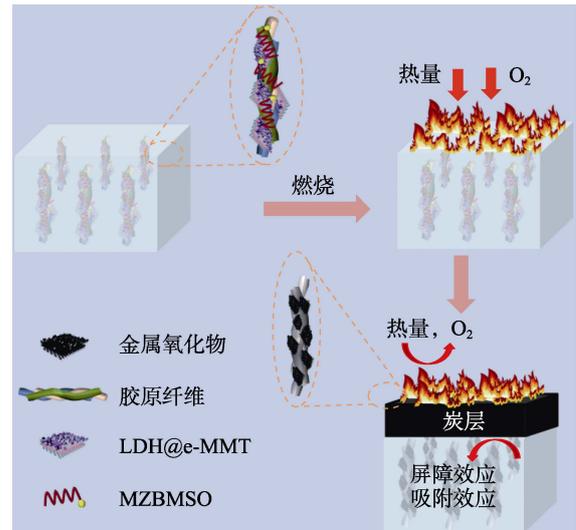


图 8 阻燃机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of flame retardant mechanism

2.6 加脂坯革的柔软度

对 MZBMSO、LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革的柔软度进行了测量,结果如图 9 所示。

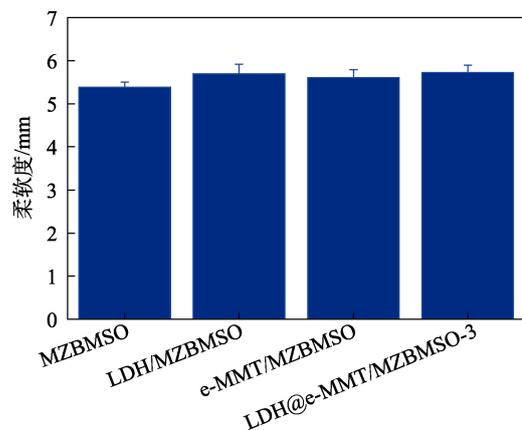


图 9 不同加脂剂加脂坯革的柔软度

Fig. 9 Softness of different fatliquoring agents treated crust leather

由图 9 可以看出, MZBMSO、LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO-3 加脂坯革的柔软度分别为 5.4、5.7、5.6、5.7 mm,表明 e-MMT、LDH、LDH@e-MMT 的引入对加脂剂的加脂性能影响不大。

3 结论

本研究以 e-MMT 为模板,金属盐溶液为前驱体,通过水热法制备了尺寸约为 500~600 nm 的花状 LDH@e-MMT。将其引入到 ZBMSO 中,制备了复合加脂剂 LDH@e-MMT/MZBMSO,花状 LDH@e-MMT 能够均匀分散在 MZBMSO 中。应用结果表

明,当LDH@e-MMT含量为ZBMSO质量的12%时,制备的LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的LOI达到28.3%。与MZBMSO加脂坯革相比,LDH/MZBMSO、e-MMT/MZBMSO、LDH@e-MMT/MZBMSO加脂坯革的pHRR、THR、pSPR均降低,其中LDH@e-MMT/MZBMSO-3加脂坯革的pHRR、THR、pSPR比MZBMSO加脂坯革分别降低了44.6%、73.3%和68.0%,降幅最明显,表明LDH和e-MMT实现了协同隔热抑烟作用。基于锥形量热和SEM分析,表明LDH@e-MMT可减缓烟气和热量的传输,同时LDH@e-MMT的热解产物包裹在坯革纤维表面,形成的致密炭层可进一步阻隔热量和O₂,从而提升加脂坯革的阻燃抑烟性能。LDH和e-MMT的结合为阻燃领域提供了新思路,通过对两种阻燃性材料进行结构设计,可进一步提升基体阻燃性。

参考文献:

- [1] CHEN Z K (陈志坤), LUO T (罗涛), PENG B Y (彭必雨), *et al.* The influence of typical antioxidants on the performance of soybean phospholipid fatliquor[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工 程)*, 2021, 31(4): 27-34.
- [2] WANG Q Y (王琦研), DUAN B R (段宝荣), DUAN X N (段小宁), *et al.* Research progress of leather flame retardant technology[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工 程)*, 2020, 30(3): 28-34.
- [3] LYU B, GAO J J, MA J Z, *et al.* Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite/sulfited rapeseed oil: Preparation and application in leather[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 121/122: 36-45.
- [4] WANG Y F (王岳峰). Preparation and properties of modified zanthoxylum bungeanum seed oil/layered double hydroxide nanocomposite fatliquoring agent[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2019.
- [5] CHU F K, XU Z M, MU X W, *et al.* Construction of hierarchical layered double hydroxide/poly(dimethylsiloxane) composite coatings on ramie fabric surfaces for oil/water separation and flame retardancy [J]. *Cellulose*, 2020, 27(6): 3485-3499.
- [6] WANG S L (王松林), DONG H H (董合贺), XING R W (邢仁卫), *et al.* Effect of modified hydrotalcite on flame retardancy and mechanical properties of polypropylene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 813-819, 827.
- [7] DING Z M (丁政茂), ZHAO Y (赵越), LI J (李杰), *et al.* Preparation and properties of flame-retardant OMMT/WPU nanocomposites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 928-933.
- [8] LYU B, LUO K, GAO D G, *et al.* Synergistic effect of layered double hydroxide and montmorillonite: Towards super-efficient fireproofing of leather[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 212: 106215.
- [9] HUANG G Q, SONG Y H, LIU C, *et al.* Acid activated montmorillonite for gas-phase catalytic dehydration of monoethanolamine[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 168: 116-124.
- [10] LYU B, LUO K, GAO D G, *et al.* Modified layered double hydroxide/zanthoxylum bungeanum seed oil composites to improve the flame retardant of leather[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 183(4): 109430.
- [11] LUO K (雒康). Preparation of modified hydrotalcite/zanthoxylum bungeanum seed oil compound fatliquor and its flame retardant properties[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2021.
- [12] LI J H (李建华), FENG Q Q (冯倩倩), ZHU F L (朱方龙). Discussion on flame retardancy and fire safety test method of leather[J]. *Fire Protection Technology and Product Information (消防技术与产品信息)*, 2017, (5): 10-13.
- [13] LIANG L (梁良), REN J (任锦), XU C Q (徐常青), *et al.* Preparation and release properties of methotrexate intercalated MgAl-LDH composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(6): 1166-1172.
- [14] LIU X D, GUO J, TANG W F, *et al.* Enhancing the flame retardancy of thermoplastic polyurethane by introducing montmorillonite nanosheets modified with phosphorylated chitosan[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119: 291-298.
- [15] JIANG D B, JING C, YUAN Y, *et al.* 2D-2D growth of NiFe-LDH nanoflakes on montmorillonite for cationic and anionic dye adsorption performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 398-409.
- [16] LI C J, ZHANG J, LIN Y Y, *et al.* *In situ* growth of layered double hydroxide on disordered platelets of montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119: 103-108.
- [17] LYU B, WANG Y F, GAO D G, *et al.* Intercalation of modified zanthoxylum bungeanum maxin seed oil/stearate in layered double hydroxide: Toward flame retardant nanocomposites[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 238(15): 235-242.
- [18] LYU B, LUO K, WANG Y F, *et al.* Sodium alginate oxide assembly layered double hydroxide and its structure-activity relationship to anti-fogging properties and flame retardancy of leather[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 190: 105559.
- [19] HAN G J, ZHAO X Y, FENG Y Z, *et al.* Highly flame-retardant epoxy-based thermal conductive composites with functionalized boron nitride nanosheets exfoliated by one-step ball milling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127099.
- [20] SHEN Z Q, CHEN L, LIN L, *et al.* Synergistic effect of layered nanofillers in intumescent flame-retardant EPDM: Montmorillonite versus layered double hydroxides[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(25): 8454-8463.
- [21] LI Z, ZHANG J H, DUFOSSE F, *et al.* Ultrafine nickel nanocatalyst engineering of an organic layered double hydroxide towards a super-efficient fire-safe epoxy resin *via* interfacial catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8488-8498.
- [22] XU S, LI S Y, ZHANG M, *et al.* Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115891.
- [23] SHEN X L, LI Z J, DENG N P, *et al.* Rational designing of tree-like polymer gel membrane based on PVDF/lamellar organic montmorillonite nanofiber with excellent flame retardancy and superior ion conductivity for high-performance lithium-ion capacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130116.
- [24] AN W, MA J Z, XU Q N. Bio-template synthesis of MgAl layered double hydroxide with enhanced flame retardant property for leather finishes[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551(20): 149409.