

· 研究论文 ·

纳米水滑石@氧化锌/多元共聚物纳米复合皮革 涂饰剂的制备及应用

王高辉¹ 潘卉^{1*} 王晓冬^{2*} 陈俊杰¹ 常海波¹ 丁涛¹

(河南大学¹ 化学与分子科学学院² 纳米科学与工程研究院 开封 475004)

摘要: 为开发兼具优异力学性能与多功能特性的新型皮革涂饰剂, 解决传统聚合物涂饰剂性能单一、纳米填料易团聚及功能协同不足等核心问题, 构建了二维层状双金属氢氧化物(LDH)与零维氧化锌(ZnO)的复合纳米结构(LDH@ZnO), 并通过机械共混将其引入无皂共聚物乳液(H-P), 制备了LDH@ZnO/H-P纳米复合涂饰剂。研究表明, LDH@ZnO复合结构有效促进了纳米组分在基体中的分散与界面结合。与纯H-P膜及单一填料复合膜相比, LDH@ZnO/H-P涂饰膜展现出显著增强的综合性能: 其抗张强度提升至9.98 MPa, 耐磨性明显改善(平均摩擦系数降至0.09); 基于LDH与ZnO的协同作用, 涂饰革样阻燃性能优异(燃烧时间仅15 s); 同时, 该复合涂层具备优异的保温性(导热系数 $0.05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、紫外屏蔽能力及热稳定性。本工作通过二维/零维纳米复合策略, 实现了多种性能的协同提升, 为设计高性能多功能皮革涂饰材料提供了有效途径。

关键词: 层状双金属氢氧化物; 纳米ZnO; 纳米复合材料; 皮革涂饰剂; 耐磨损性

Preparation and Application of Layered Double Hydroxide@ZnO/ Multicomponent Copolymer Nanocomposite Leather Finishing Agent

WANG Gao-hui¹, PAN Hui^{1*}, WANG Xiao-dong^{2*}, CHEN Jun-jie¹, CHANG Hai-bo¹, DING Tao¹

(¹College of Chemistry and Molecular Sciences, ²Institute of Nanoscience and Engineering,
Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: To develop a new leather finishing agent with excellent mechanical properties and multifunctional characteristics, addressing the core issues of traditional polymer coatings such as single performance, easy aggregation of nanofillers and insufficient functional synergy, this study constructed a composite nanostructure (LDH@ZnO) of two-dimensional layered double metal hydroxides (LDH) and zero-dimensional zinc oxide (ZnO). Through mechanical blending, this structure was incorporated into a soap-free copolymer emulsion (H-P), resulting in the preparation of an LDH@ZnO/H-P nanocomposite finishing agent. This study demonstrated that the LDH@ZnO composite structure effectively promoted the dispersion and interfacial bonding of nanocomponents in the matrix. Compared to pure H-P films and films with single filler composites, the LDH@ZnO/H-P coated films exhibited significantly enhanced comprehensive performance: tensile strength increased to 9.98 MPa, wear resistance improved markedly (average friction coefficient reduced to 0.09); leveraging the synergy between LDH and ZnO, the finished leather samples demonstrated excellent flame retardancy (burning time of only 15 s); simultaneously, the composite coating exhibited superior thermal insulation (thermal conductivity of $0.05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

河南大学高分子研究专辑; 2026-01-16 收稿, 2026-03-02 录用

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 U1404213)

* 通信联系人: 潘卉, E-mail: panhui@henu.edu.cn; 王晓冬, E-mail: donguser@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.026

UV shielding capability, and thermal stability. This work achieved synergistic improvement in multiple properties through a two-dimensional/zero-dimensional nanocomposite strategy, providing an effective approach for designing high-performance, multifunctional leather finishing materials.

Keywords: Layered double hydroxide; Nano ZnO; Nanocomposite; Leather finishing agent; Wear resistance

引用: 王高辉, 潘卉, 王晓冬, 陈俊杰, 常海波, 丁涛. 纳米水滑石@氧化锌/多元共聚物纳米复合皮革涂饰剂的制备及应用. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.026

Citation: Wang, G. H.; Pan, H.; Wang, X. D.; Chen, J. J.; Chang, H. B.; Ding, T. Preparation and application of layered double hydroxide@ZnO/multicomponent copolymer nanocomposite leather finishing agent. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.026

随着现代制革工业的快速发展,市场对皮革制品的多功能性、环保性及耐用性提出了更高要求^[1]。涂饰作为皮革加工中的关键环节^[2],涂饰剂性能直接决定了成品革的综合品质。目前,皮革工业广泛使用的涂饰剂主要基于丙烯酸树脂^[3,4]、聚氨酯^[5,6]等聚合物,这些材料虽在成膜性与黏附性等方面表现良好,却普遍存在力学性能(如抗张强度、耐磨性)不足、易老化、功能单一等局限性^[7,8],难以满足市场对高性能、多功能高端皮革制品的要求。因此,开发兼具优异综合性能与环境友好特性的多功能皮革涂饰材料,已成为当前制革领域的研究热点之一^[9-12]。

近年来,皮革涂饰剂的研究取得了显著进展。研究人员通过共聚改性、纳米复合等手段,成功开发出具有紫外屏蔽、抗菌和疏水等功能型涂饰剂;对水性聚氨酯和生物基树脂等环境友好型涂饰体系的研究不断深入;特别是在纳米增强涂饰方面,以SiO₂、TiO₂、碳纳米管、石墨烯和层状硅酸盐等纳米材料为填料,用以提升涂饰剂力学和热稳定性能的研究开展较多。然而,相关研究大多集中于单一功能的实现或单一纳米填料的简单添加,对多功能一体化协同增强的研究不足,难以满足皮革制品在实际复杂环境中对综合性能的更高要求。

层状双氢氧化物(LDH)因其独特的层状结构、可调控的化学组成以及良好的热稳定性^[13-16],在增强材料力学性能、提升阻燃与紫外屏蔽能力等方面展现出显著潜力^[17-19];零维纳米氧化锌则以其突出的紫外吸收性、抗菌性及耐磨性在涂料领域广泛应用^[20-22]。然而,单一纳米填料在实际应用中仍面临易团聚、与聚合物基体相容性差等问题^[23,24],且其在功能整合与性能协同方面存在局限,难以实现多性能的协同增强^[25],通过构建

二维/零维复合纳米结构^[26-28],可望协同发挥不同维度纳米材料的优势,克服单一组分的不足,从而实现对皮革涂饰剂性能的系统提升。

本研究基于上述背景,旨在开发一种综合性能较优异的多功能纳米复合皮革涂饰剂^[29]。将零维ZnO与二维LDH在纳米尺度上进行复合^[30],有望充分利用二者各自的优势并产生“1+1>2”的协同效应。首先,通过水热法及双原位合成策略成功制备了LDH@ZnO复合纳米微粒^[31,32],利用纳米LDH的片层结构有效负载并分散ZnO纳米颗粒,抑制其团聚。然后将其引入自主合成的无皂多元共聚物乳液(H-P)中,通过简单的机械共混法制备了系列LDH@ZnO/H-P纳米复合涂饰乳液及其成膜,系统研究了该复合涂饰剂在绵羊皮上的应用效果,并对其成膜的力学性能、耐磨性、紫外吸收、热稳定性、阻燃性及保温性进行了全面评估。本工作不仅为设计和制备高性能纳米复合皮革涂饰剂提供了新思路,也为解决传统涂饰剂的性能短板、开发新一代高性能皮革涂饰产品提供了新的技术方案和有效策略。

1 实验部分

1.1 试剂与测试表征

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、硬脂酸(SA)、聚乙烯醇(PVA)、氢氧化钠和醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂),均购自天津市科密欧化学试剂有限公司;对苯乙炔磺酸钠、过硫酸铵(APS),购自国药集团化学试剂有限公司;N-羟甲基丙烯酰胺、氯化锌(ZnCl₂),购自上海麦克林生物股份有限公司;氯化铝(AlCl₃)、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上试剂均为分析纯,实验所用均为蒸馏水。

采用 Nanotracer Wave 动态光散射粒径分析仪(美国 Microtrac 公司)测试纳米颗粒粒径; 使用 VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)分析样品化学结构, 采用 KBr 压片法, 扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 采用 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司)进行结构表征; 利用 JSM-7610F 扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察样品形貌; 采用 UV-759S 紫外-可见分光光度计(上海棱光技术有限公司)测试样品在 $250\sim 800\text{ nm}$ 波长范围内的吸收性能。

使用 EGA/DSC3⁺ 同步热分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)评估样品热稳定性, 在氮气氛围下以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$; 通过 TCS-2000 微机控制电子万能试验机(中国台湾高铁检测仪器有限公司)测定涂饰膜的力学性能(抗张强度与断裂伸长率), 试样按 GB/T528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》裁为哑铃型, 以 $500\text{ mm}/\text{min}$ 速率拉伸, 每组重复 3 次取平均值; 使用 TC3000 导热系数测量仪(西安夏溪电子科技有限公司)测试样品导热系数; 采用 UMT-TriboLab 型多功能摩擦磨损试验机(美国 Bruker 公司)测定涂层摩擦系数, 测试条件为压力 5 N 、频率 2 Hz 、时间 10 min , 重复 3 次实验取平均值。

1.2 水热法制备 PVA 改性纳米 ZnO

$2.46\text{ g Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于 80 mL 蒸馏水中, 向其中缓慢滴加 40 mL 的 $0.4\text{ wt}\%$ PVA 溶液, 剧烈搅拌使其混合均匀, 使用 NaOH 水溶液调节其 pH 值至 10, 反复超声搅拌处理后转移至高压反应釜中, $130\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h , 结束反应, 离心分离, 固体产物使用蒸馏水和乙醇充分洗涤至中性, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 h , 得 PVA 改性纳米氧化锌(记为 PVA-ZnO), 备用。

1.3 LDH@ZnO 纳米复合微粒的制备

0.08 g PVA 于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 不断搅拌下溶于 20 mL 蒸馏水中, 将其滴入 60 mL 含有 $0.92\text{ g Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的水溶液中, 搅拌下使用 NaOH 水溶液调节其 pH 值至 10, 记为分散液 a; 2.05 g ZnCl_2 和 1.10 g AlCl_3

通过超声振荡溶于 50 mL 蒸馏水中, 并使用 NaOH 水溶液调节其 pH 值至 10, 然后将其滴入分散液 a 中, 通过超声处理和搅拌得到均一的分散溶液并转移至密闭高温高压反应釜中, $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h , 反应结束, 用蒸馏水离心洗涤固体产品至中性, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 h , 得目标产物 LDH@ZnO 纳米复合微粒(记为 LDH@ZnO), 备用。制备过程如图 1 所示。

1.4 无皂多元共聚物乳液的制备

0.74 g HAM 、 0.31 g NaHCO_3 、 0.21 g SSS 溶于 30 mL 蒸馏水中, 向其中同时加入 4.27 g BA 、 3.34 g MMA 和 0.16 g AA 搅拌均匀, 然后采用氟鲁克 FA25 剪切乳化机以 $1\times 10^4\text{ r}/\text{min}$ 的速率乳化 6 min , 记为预乳化单体 I, 备用; 0.42 g SSS 溶于 40 mL 蒸馏水中, 向其中同时加入 8.53 g BA 、 6.66 g MMA 和 0.33 g AA 后剪切乳化 6 min , 记为预乳化单体 II, 备用; 将预乳化单体 I 移入 250 mL 三颈瓶中, 机械搅拌下升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 开始滴加引发剂水溶液(0.28 g APS 溶于 21 mL 蒸馏水), 滴加完毕升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应 1 h , 然后向其中再缓慢滴加预乳化单体 II 和剩余的引发剂水溶液, 滴完后继续反应 6 h 。反应结束, 氨水调节至中性, 得多元共聚物乳液 H-PBMSA(记为 H-P), 乳液成膜性好。

1.5 LDH@ZnO/H-P 纳米复合涂饰膜的制备

采用简单的机械共混法制备纳米复合涂饰膜, 取 0.04 g LDH@ZnO 纳米复合颗粒超声加搅拌下均匀分散在 5 mL 蒸馏水中, 然后强力搅拌下加入 H-P 乳液基体中, 超声处理使其充分混合均匀, 得纳米复合涂饰乳液(记为 LDH@ZnO/H-P), 倒入模具中室温下自然晾干成膜, 工艺路线如图 2 所示。作为对比, 称取同质量的纳米 ZnO 和 LDH 分别加入 H-P 基体乳液中, 以相同的方法分别制备 ZnO/H-P 和 LDH/H-P 纳米复合涂饰乳液并成膜备用。

1.6 皮革涂饰

首先使用去离子水、无水乙醇和浓氨水按照体积比为 $85:10:5$ 的比例制得的净面液清洁绵羊

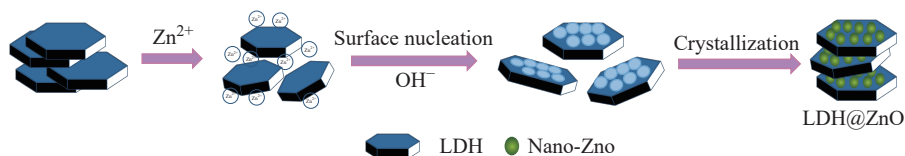


图 1 LDH@ZnO 纳米复合材料的合成路线

Figure 1 Synthetic route to LDH@ZnO nanocomposite

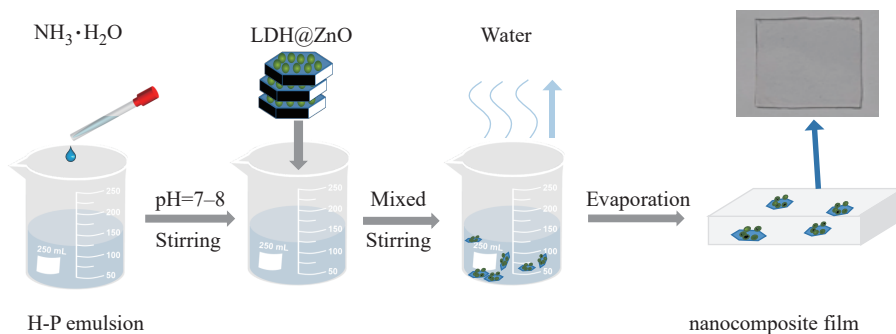


图2 LDH@ZnO/H-P纳米复合物膜制备示意路线

Figure 2 Schematic route to preparation of LDH@ZnO/H-P nanocomposite film

皮表面并自然干燥。将备好的系列涂饰乳液分别加入到F-15型号喷枪中对绵羊皮表面进行喷涂。喷涂过程中,喷枪在室温压缩空气(工作压力为4~6 kPa)下工作,移动速度为3~6 cm/s,工作距离保持在10~15 cm。涂饰后的皮革样品于室温下用熨斗熨平,连续喷涂3次。涂饰后革样分别记为NP-87-L、H-P-L、LDH/H-P-L、ZnO/H-P-L和LDH@ZnO/H-P-L,并与未涂饰绵羊皮进行对比。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 谱图分析

测试了LDH、LDH@ZnO纳米颗粒(图3a)和H-P涂饰膜(图3b)的傅里叶红外(FTIR)光谱图对比。LDH@ZnO纳米复合微粒谱图上 3456 cm^{-1} 处的吸收峰是水滑石所带羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动; 1623 和 1643 cm^{-1} 处的吸收峰归属于水滑石层间结合水的弯曲振动; 545 和 597 cm^{-1} 处均为 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ 的伸缩振动峰; 428 和 429 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的伸缩振动,证明了LDH@ZnO复合纳米微粒的成功制备。从H-P涂饰膜的谱图中可以看出, 2957 和 2874 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 1725 、 1154 和 1231 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应羰基 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰; 1063 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{SO}_3^{2-}$ 的特征振动,红外光谱图证明目标产物的成功制备。

2.2 XRD 谱图分析

测试纳米LDH、纳米ZnO(图4a)和LDH@ZnO纳米复合微粒(图4b)的X射线衍射(XRD)谱图并进行对比,图4(a)中纳米ZnO微粒与其标准XRD谱图对照,在 $2\theta = 31.99^\circ$ 、 34.60° 、 36.48° 、 47.82° 、 56.79° 、 63.07° 和 68.12° 处分别对应(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)的衍射峰,

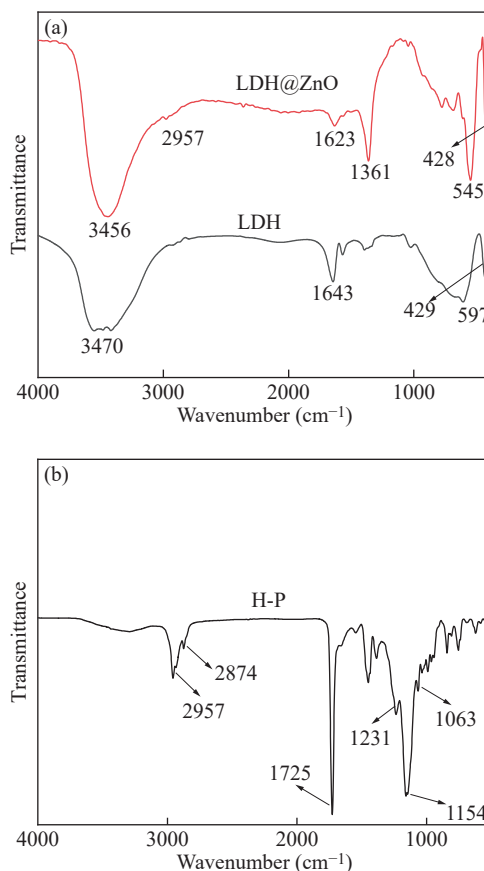


图3 (a) LDH、LDH@ZnO和(b) H-P涂饰膜的红外谱图

Figure 3 FTIR spectra of (a) LDH, LDH@ZnO and (b) H-P coatings

基本无杂峰,样品结晶度高、晶相单一且结构完整。纳米LDH@ZnO图谱上除了能观察到纳米ZnO的特征衍射峰,(003)、(006)、(012)和(110)分别对应水滑石的特征衍射峰,证明LDH@ZnO纳米复合微粒的成功制备。

2.3 SEM 形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)对不同纳米微粒产品的微观形貌进行观察分析。由图5(a)可以看出纳米氧化锌粒径在50~80 nm之间;图5(b)为电

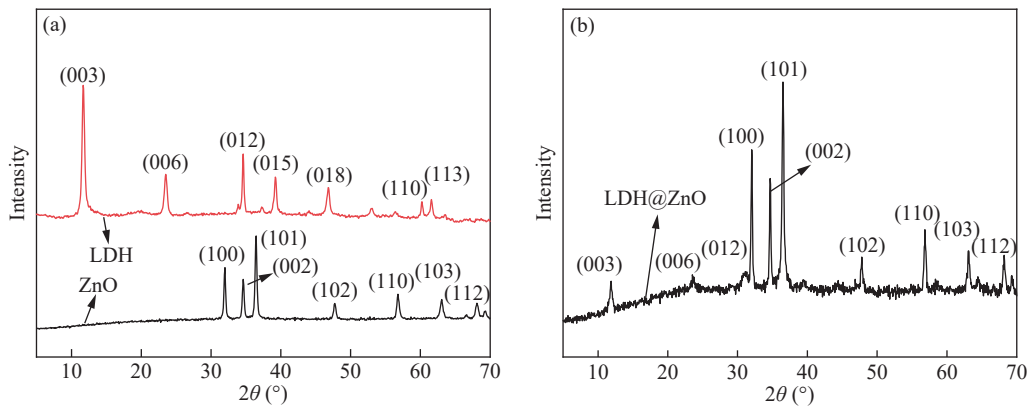


图4 (a)纳米LDH、纳米ZnO和(b) LDH@ZnO的XRD谱图

Figure 4 XRD spectra of (a) nano-sized LDH, nano-ZnO and (b) LDH@ZnO

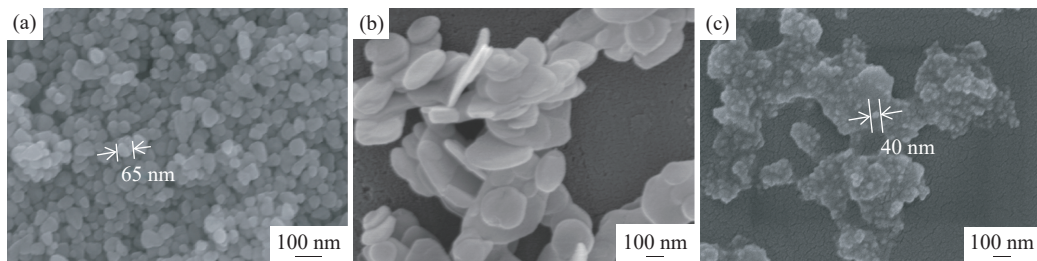


图5 纳米(a) ZnO、(b) LDH和(c) LDH@ZnO的SEM形貌

Figure 5 SEM morphologies of (a) ZnO, (b) LDH and (c) LDH@ZnO

镜下观察到的LDH纳米片层结构形貌,厚度约为25 nm左右;图5(c)为LDH@ZnO纳米复合微粒的形貌,可以看到纳米氧化锌均匀地负载在水滑石片层上,这在一定程度上破坏了水滑石的结晶性和结构规整性,导致水滑石的结构规整性有所降低,与其XRD谱图上LDH的衍射峰强减弱的结果相一致。而且,复合以后因为LDH纳米片的包覆显著降低了纳米ZnO颗粒的表面能,使得其粒径大小略有降低,分散性有一定改善。

2.4 系列涂饰膜的紫外-可见吸收光谱

将纳米ZnO、LDH和LDH@ZnO分别加入H-PBMA聚合物基体溶液中制得均一纳米复合涂饰乳液,分别记为LDH/H-P、ZnO/H-P和LDH@ZnO/H-P,各取同样体积利用匀胶机在玻璃载玻片上均匀成膜(图6插图),可以看出膜的透明性均较好。纯聚合物H-P以及商品纯聚合物NP-87以同样方法在载玻片上成膜进行对比(图6插图),采用UV-759S型紫外可见分光光度计测试系列不同涂饰膜的紫外-可见吸收性能,结果如图6所示。从图6(a)可以看出,添加了不同纳米微粒的复合涂饰膜在200~400 nm波长范围内的紫外吸收能力明显优于纯聚合物H-P的吸收,这是

由于纳米ZnO的带隙结构使其具有较强的紫外光吸收能力,而水滑石独特的层状结构以及自身金属-氧键的电子跃迁对紫外光屏蔽和吸收能力也较强,这种物理屏蔽和吸收的双重作用能大大提高涂饰膜的紫外吸收性能,从而显著改善和提升涂饰层的耐老化性。

改变LDH@ZnO纳米复合微粒在聚合物基体中的含量并在载玻片上分别成膜,质量分数在0%~2.0%之间变化,测试其紫外-可见吸收,如图6(b)所示,最初随着LDH@ZnO纳米微粒含量的增加,复合涂饰膜紫外吸收也逐渐提高,但当质量分数增至2.0%时,吸收反而有所下降且膜的透明性也明显降低,这可能是较高含量会导致纳米微粒的聚集从而影响对紫外光的屏蔽和吸收作用,此质量分数变化范围内,质量分数为1.5%时吸收达到最高。

2.5 热稳定性

系列复合涂饰薄膜在25~800 °C下的热失重谱图如图7(a)所示,并与纯聚合物H-P以及聚合物NP-87的热失重进行了对比,可以看出LDH@ZnO/H-P纳米复合涂饰膜的最大热分解温度(401.8 °C)比H-P纯聚合物的最大分解温度

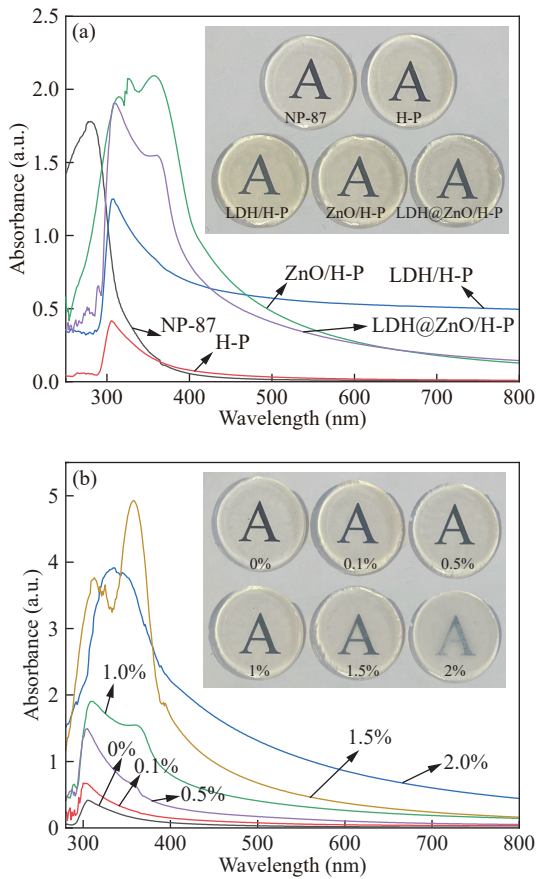


图6 (a)系列涂饰膜和(b)不同质量分数LDH@ZnO的复合薄膜的紫外-可见吸收光谱图

Figure 6 UV-Vis absorption spectra of (a) different films and (b) a series of composite films with different mass fractions of LDH@ZnO

(396.1 °C)略有提升(图7a插图), 纳米微粒分散在聚合物基体中形成物理屏障, 从而延缓热量向材料的内部传递, 同时减缓了因为温度升高导致的膜热分解反应。

图7(b)是系列涂饰膜的DSC谱图, 从图中可以看出, ZnO/H-P复合薄膜的玻璃化转变温度(T_g)最高, 这可能是因为纳米氧化锌作为成核剂促进聚合物结晶度提升, 结晶区域紧密规整排列的大分子链使得聚合物链段运动受限, 导致 T_g 升高至5.09 °C; LDH/H-P纳米复合薄膜的玻璃化转变温度为-2.65 °C, T_g 的明显降低可能是由于水滑石层板间的少量水分在加热过程中释放, 对聚合物基体起到类似增塑剂的作用, 削弱了分子链间作用力。而且, 片层状水滑石抑制了氧化锌的成核, 导致复合膜结晶度低于纯聚合物膜, LDH@ZnO/H-P(-1.91 °C)较低的玻璃化转变温度拓宽了其使用温度范围。

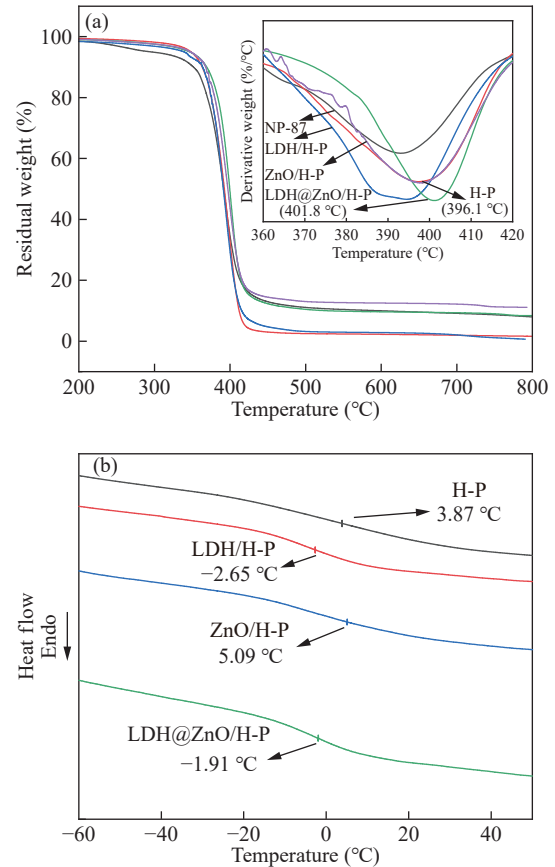


图7 系列复合涂饰膜的(a) TGA曲线和(b) DSC曲线

Figure 7 (a) TGA curves and (b) DSC curves of a series of different films

2.6 涂饰膜的力学性能

测试了系列涂饰膜的应力-应变曲线, 比较了不同涂饰膜的力学性能, 如图8所示。从图8(a)可以看出, 添加了LDH@ZnO的纳米复合薄膜抗张强度提升至9.98 MPa, 明显高于单一添加纳米LDH和ZnO的复合薄膜和纯聚合物薄膜(H-P)的抗张强度, 而其断裂伸长率却明显低于其它薄膜, 这可能是因为LDH@ZnO纳米复合微粒在聚合物基体中更容易团聚而导致应力集中现象。

改变LDH@ZnO纳米复合微粒在聚合物基体中的质量分数制得一系列复合涂饰膜, 测试其力学性能并进行对比, 如图8(b)所示, 纳米LDH@ZnO添加质量分数为0.1%时, 薄膜断裂伸长率最高, 随着含量的增加, LDH@ZnO/H-P复合膜的断裂伸长率逐渐减小, 从405%逐渐降低到65%, 而抗张强度随含量的增加呈现先增长后降低的趋势, 在添加质量分数为1%时抗张强度最高。纳米LDH@ZnO表面丰富的羟基与聚合物基体中的羧基通过键合作用, 提高了其与聚合物链的网络交

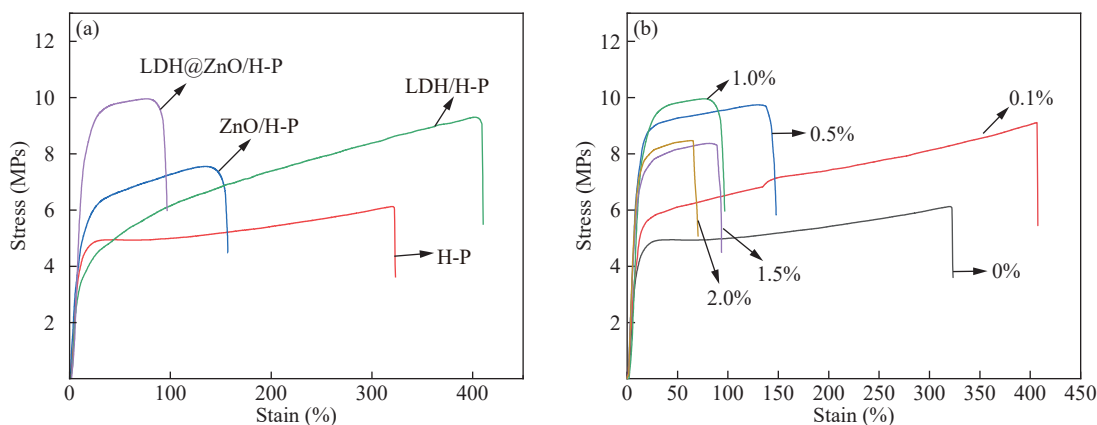


图8 (a)系列涂饰膜和(b)不同质量分数的LDH@ZnO纳米复合涂饰膜的应力-应变曲线

Figure 8 Stress-strain curves of (a) different films and (b) nanocomposite films with different mass fractions of LDH@ZnO

联密度,有效抑制了聚合物大分子链的滑移,从而提升了涂饰膜的抗张强度。添加质量分数超过1.0%时薄膜的抗张强度开始呈减小的趋势,这可能是因为纳米颗粒在较高浓度下团聚,导致力学性能下降,在受力时容易产生应力集中区域以及银纹现象。

2.7 涂饰层的表现及其黏附性

不同涂饰剂在绵羊皮表面的黏附性测试及涂饰后革样的表面进行观察(图9),采用划格法测试黏附性,横切法检测涂饰层的附着力,在涂层表面制作矩形网格切割线,并使用测试胶带黏附在切割标记上,将胶带以90°的角度快速拉起,根据边缘涂层的剥离情况判断涂层的松紧度。依据国家标准GB/T9286—88色漆和清漆漆膜的划格试验,涂层与皮革表面的附着力等级分5级评定(0级最佳)。从图9可以看出,LDH/H-P(c)、ZnO/H-P(d)和LDH@ZnO/H-P(e)涂饰乳液对皮表面的黏附性经过国标评级均为0级(左上图),说明此系列复合涂饰剂均与皮革表面有较好的结合力。对比涂饰后革样表面,相比其它涂饰革样,LDH@ZnO/H-P-L的皮革表面纹路更加清晰,手感也较为平滑。进一步对比添加不同质量分数的纳米LDH@ZnO(从0.5%~2.0%)的涂饰革样(右图),当其在聚合物基体中的质量分数低于1.0%时,涂饰层观感平整,着色均匀,而当质量分数超过1.0%时,表面开始呈现泛白和着色不均现象。

2.8 涂饰革的阻燃性分析

对不同涂饰革样在空气中从开始燃烧至熄灭进行观察(图10),可以看出LDH@ZnO/H-P-L火焰燃烧仅15 s便自动熄灭,表现出优于其它涂饰革样的阻燃性能。而且,相较于纯聚合物涂

饰革样(NP-87-L和H-P-L),添加单一纳米微粒LDH(LDH/H-P-L)或ZnO(ZnO/H-P-L)的革样的阻燃性也有明显提升,分别从47和67 s减少至30和21 s。纳米LDH和ZnO同时作为填料表现出协同阻燃机制,燃烧初期温度较低时(<300 °C),水滑石通过释放层间结合水以及生成的二氧化碳气体降低热量;随着温度升高(300~500 °C),纳米水滑石片开始分解形成金属氧化物,发挥物理屏障作用从而延缓热量和氧气的传递;至燃烧后期(>500 °C),纳米ZnO在高温下释放出Zn²⁺,与基体燃烧产生的·OH、·O等自由基结合(气相阻燃机理),同时纳米ZnO催化聚合物反应形成碳层(凝聚相阻燃机理),纳米LDH和ZnO颗粒在碳层中均匀分布形成“无机-碳层”的复合保护层,这种多级阻燃效用赋予涂饰革优异的阻燃性能。

2.9 涂饰革的保温性能

涂饰革样在真空干燥器中真空干燥24 h后,使用TC3000导热仪测试其导热系数。图11(a)给出了不同革样的导热系数,可以看到LDH@ZnO/H-P-L的导热系数低至0.05 W·m⁻¹·K⁻¹,相较于未涂饰的原料绵羊皮(0.13 W·m⁻¹·K⁻¹)降低了63%,而且明显低于单一填料产品的导热系数,涂饰层表现出最好的保温性。LDH@ZnO纳米复合结构导致声子在聚合物基体中传播时会产生多次散射,氧化锌微粒负载于水滑石片上也在一定程度上破坏了片层结构的有序堆叠,增加了热传导路径的曲折度,同时,这种复合微粒内部会有大量微孔结构的形成,而空气的导热系数很低,因此显著降低了涂饰层的导热系数。

图11(b)给出了不同质量分数的纳米LDH@ZnO(0%~2%)制备的系列涂饰革样的导热系数,

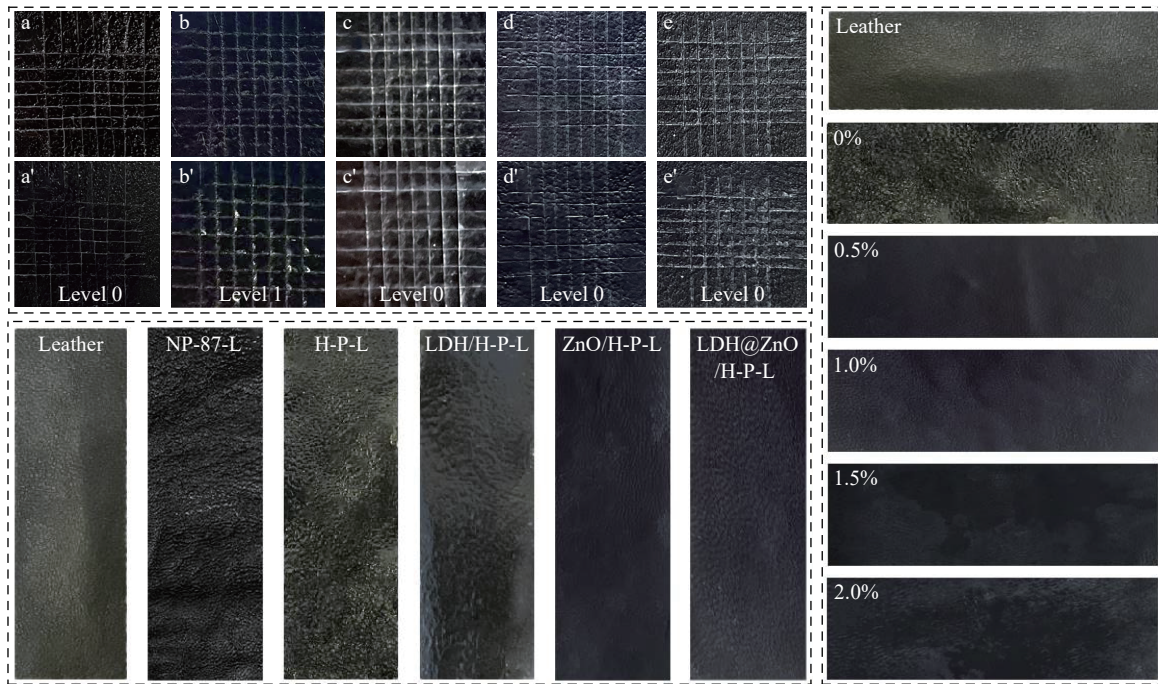


图9 划格法测试系列涂饰乳液黏附性:(a)~(e) NP-87、H-P、LDH/H-P、ZnO/H-P和LDH@ZnO/H-P涂饰革样;(a')~(e')分别对应(a)~(e)用专业胶带撕拉后的形貌(附黏附性评级,左上图);左下图为系列涂饰剂涂饰后的革样表面形貌;右图为不同LDH@ZnO添加量下的涂饰革样

Figure 9 Grid method was employed to evaluate the adhesion of the finishing emulsions: (a)~(e) NP-87, H-P, LDH/H-P, ZnO/H-P and LDH@ZnO/H-P coated sheepskin, respectively; (a')~(e') Morphologies of the samples after peeling with special tape (the ratings indicated in the upper left figure). The lower left figure presents the surface morphologies of the coated sheepskin with different finishing agents. The right figure displays the coated leather with different contents of LDH@ZnO

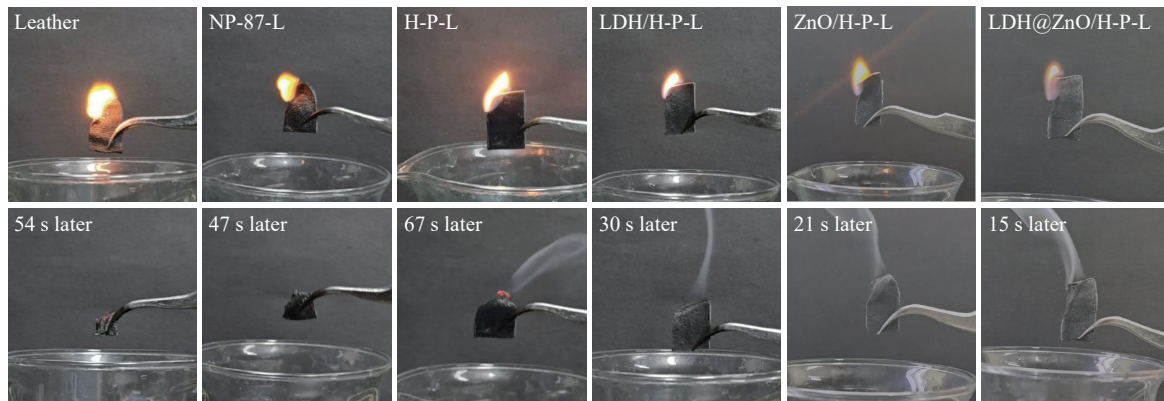


图10 不同涂饰革草样在空气中燃烧前后的状态

Figure 10 Pre- and post-combustion states of different finished leather samples in air

相较纯聚合物涂饰革,引入纳米LDH@ZnO革样的导热系数明显降低,当其质量分数为1%时,导热系数降至最低,随着纳米LDH@ZnO含量的增加,导热系数值又开始回升,说明纳米LDH@ZnO含量过多或过少都会影响到皮革的保温性。

2.10 涂饰膜的耐磨损性

通过UMT-TriboLab型多功能摩擦磨损试验机测试了系列薄膜的耐磨损性能。5 N压力以及2 Hz

频率下摩擦系数(COF)随摩擦时间的变化趋势如图12(a)所示,可以看出纯聚合物H-P在磨损时摩擦系数不稳定,这可能是在摩擦时部分区域磨损严重而导致其摩擦系数曲线不平滑;当加入纳米ZnO或者LDH后,薄膜的摩擦系数都有所降低,这种纳米LDH二维的片层结构和纳米ZnO零维球的协同纳米效应使涂饰膜的耐磨损性得到很大提升;从图12(b)可以看出,LDH@ZnO/H-P复合膜的

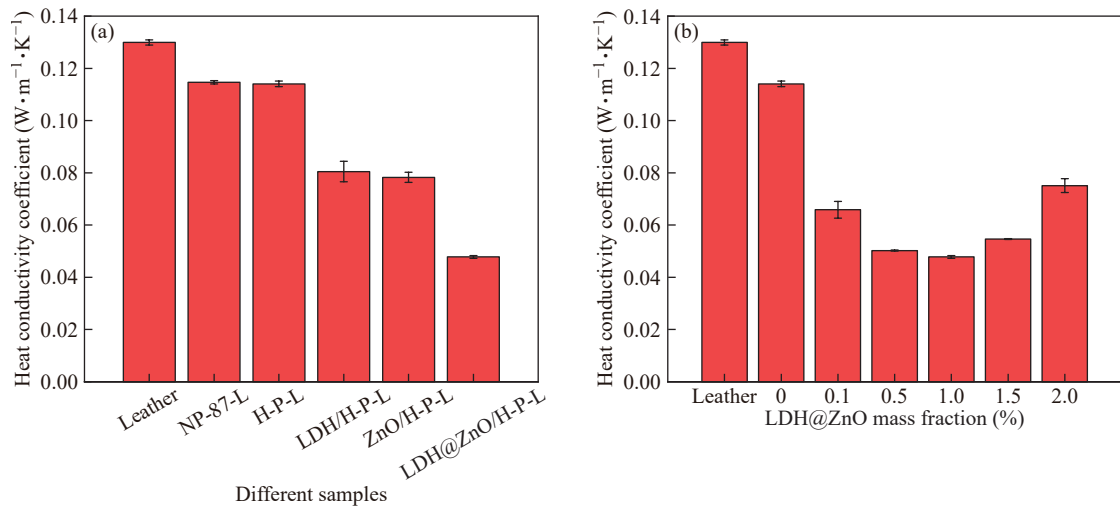


图 11 (a)系列涂饰剂涂饰绵羊皮的导热系数;(b)不同质量分数LDH@ZnO的复合涂饰剂涂饰绵羊皮的导热系数

Figure 11 (a) Thermal conductivity of different finished sheepskin; (b) Thermal conductivity of finished sheepskin with different mass fractions of LDH@ZnO

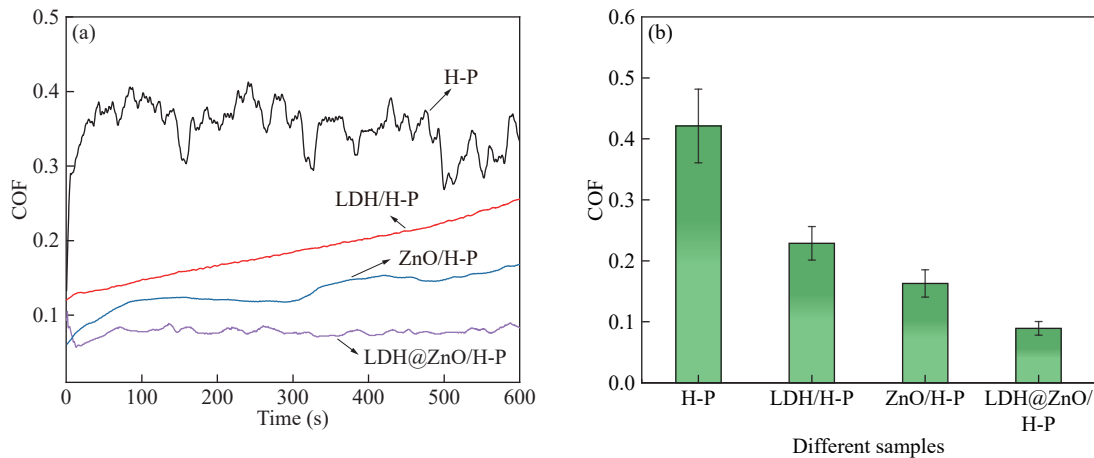


图 12 (a)系列涂饰膜的摩擦系数随时间的变化趋势;(b)系列涂饰膜的平均摩擦系数

Figure 12 (a) Variation of friction coefficient over time of different films; (b) Average friction coefficients of the different films

平均摩擦系数低至0.09,其涂饰层受到外力作用时,纳米ZnO产生的滚珠效应和水滑石片层的可滑移更有效地承载了应力的传递,同时还可以降低摩擦热的积累,从而获得更优异的耐磨损性。

3 结论

通过双原位法成功制备了二维/零维复合结构(LDH@ZnO)。XRD与SEM分析表明,纳米ZnO颗粒均匀负载于LDH片层上,该结构有效抑制了纳米ZnO的团聚。以此作为增强相,将其引入多元交联共聚物乳液(H-P)中,制备出的综合性能优异的多功能纳米复合皮革涂饰剂(LDH@ZnO/H-P),兼具突出的耐磨性、力学强度、紫外屏蔽、阻燃及保温性能。与纯聚合物膜及单一纳米填料复

合膜相比,LDH@ZnO/H-P纳米复合涂饰膜在多项关键性能上均表现出显著提升:其优异的耐磨性源于纳米ZnO的“滚珠效应”与LDH片层滑移的协同作用,二者共同承载并传递应力;阻燃性能的增强则得益于纳米LDH与ZnO的多级协同效应,包括纳米LDH的吸热分解与物理屏障作用,以及纳米ZnO在气相中捕捉自由基并催化成炭,使涂饰膜的燃烧时间大幅缩短。本工作为解决传统涂饰剂力学性能与阻燃性不足等问题提供了有效策略,在高端皮革涂饰领域具有较好的应用前景。

参考文献

- 1 Fan, Q. Q.; Ma, J. Z.; Xu, Q. N. Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as

- leather finishes. *J. Leather Sci. Eng.*, **2019**, 1(1), 3.
- 2 Zhang, X. P.; Sorolla, S.; Casas, C.; Bacardit, A. Development of a new collagen gel product for leather finishing. *Gels*, **2023**, 9(11), 883.
- 3 Keskin, S.; Cheaburu-Yilmaz, C. N.; Altinisik Tagac, A.; Darie-Nita, R. N.; Yilmaz, O. Synthesis of acrylic-urethane hybrid polymer dispersions and investigations on their properties as binders in leather finishing. *Polymers*, **2025**, 17(3), 308.
- 4 Jin, L. Q.; Xu, W. B.; Wen, H. M.; Wang, Y. L.; Zhang, F. F. Imparting waterproofing properties to leather by polymer nanoemulsion based on long-chain alkyl acrylate. *Materials*, **2023**, 16(4), 1464.
- 5 Han, Y. T.; Hu, J. L.; Xin, Z. Y. Facile preparation of high solid content waterborne polyurethane and its application in leather surface finishing. *Prog. Org. Coat.*, **2019**, 130, 8–16.
- 6 Liu, C.; Yin, Q.; Li, X.; Hao, L. F.; Zhang, W. B.; Bao, Y.; Ma, J. Z. A waterborne polyurethane-based leather finishing agent with excellent room temperature self-healing properties and wear-resistance. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2021**, 4(1), 138–149.
- 7 Ebtasam, Bin. Hasan, M. N.; Nayak, R. K.; Haque Milon, M. A.; Ali, M. F. Nano silica and meso silica extracted from rice husk waste utilized for enhancing leather properties. *Polym. Test.*, **2025**, 142, 108680.
- 8 Gargano, M.; Bacardit, A.; Sannia, G.; Lettera, V. From leather wastes back to leather manufacturing: the development of new bio-based finishing systems. *Coatings*, **2023**, 13(4), 775.
- 9 Zhang, Q.; Zhou, Y. X.; Ma, J. Z.; Wang, H.; Li, W. B. Synthesis and coating properties of sulfonated calixarene-based waterborne polyurethane hydrotalcite nanocomposite. *Polym. Adv. Technol.*, **2023**, 34(5), 1653–1661.
- 10 Sheng, Y. J.; Zhang, S. W.; Ma, W. Z.; Peng, Y. C.; Ma, L.; Wang, Q. H.; Hu, D. Tuning stability, rheology, and fire-extinguishing performance of advanced firefighting foam material by inorganic nanoparticle flame retardants. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 677, 378–389.
- 11 Goller, S. M.; Krüger, S.; Schartel, B. No business as usual: the effect of smoke suppressants commonly used in the flame retardant PA6.6 on smoke and fire properties. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 209, 110276.
- 12 Zhang, J.; Yan, C. M.; Bao, Y. Preparation and application of waterborne cellulose acetate/waterborne polyurethane nanocomposite emulsion finishing agent for leather. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 196, 108707.
- 13 Sahu, B.; Ramesh, A.; Zameer, F. Impact of nanomaterials on leather: a nano-Saga from processing to application. *Clean Technol. Environ. Policy*, **2025**, 27(10), 5855–5882.
- 14 Zhou, Z. Y.; Wang, Z. Q.; Niu, R. M.; Huang, S. Y.; Cairney, J. M.; Fan, X. L.; Chen, E. Y. Enhancing maritime corrosion resistance of epoxy coating on steels by using rust conversion and graphene-based composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 192, 108793.
- 15 张亚涛, 姜俊青, 张延武, 刘金盾. 环氧树脂/层状无机物纳米复合材料. *高分子通报*, **2006**, (4), 47–51.
- 16 Spear, J. C.; Ewers, B. W.; Batteas, J. D. 2D-nanomaterials for controlling friction and wear at interfaces. *Nano Today*, **2015**, 10(3), 301–314.
- 17 Cao, Y.; Zhou, M.; Wang, S. F.; Fu, H. Q. Superhydrophobic and flame retardant polydimethylsiloxane coatings with layered double hydroxide and ammonium polyphosphate. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 172, 107117.
- 18 Zhao, Y.; Chen, Y. P.; Wang, W.; Zhou, Z. Y.; Shi, S. X.; Li, W.; Chen, M. F.; Li, Z. One-step in situ synthesis of nano silver-hydrotalcite coating for enhanced antibacterial and degradation property of magnesium alloys. *Mater. Lett.*, **2020**, 265, 127349.
- 19 Ma, R. Y.; Tang, P. G.; Feng, Y. J.; Li, D. Q. UV absorber co-intercalated layered double hydroxides as efficient hybrid UV-shielding materials for polypropylene. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(8), 2750–2759.
- 20 Salehi, S.; Kharaziha, M.; Salehi, M. Multifunctional plasma-sprayed nanocomposite coating based on FA-ZnO-GO with improved bioactivity and wear behaviour. *Surf. Coat. Technol.*, **2020**, 404, 126472.
- 21 Luo, Y.; He, J. L.; Shao, N. Q.; Zhou, H. K.; Xu, W. H.; Liang, J. L.; Xu, Y. Q.; Cui, Y. Enhancing antibacterial performance of ZnO nanoparticle-doped PVA coatings via phase separation. *Surf. Interfaces*, **2025**, 76, 107966.
- 22 Sajjadnejad, M.; Haghshenas, S. M. S.; Tavakoli Targhi, V.; Setoudeh, N.; Hadipour, A.; Moghanian, A.; Hosseinpour, S. Wear behavior of alkaline pulsed electrodeposited nickel composite coatings reinforced by ZnO nanoparticles. *Wear*, **2021**, 468, 203591.
- 23 Rajput, L.; Jana, P. Coupled nano-interfacial and agglomeration effects on elastic behavior of hybrid composites using multi-scale modeling. *Int. J. Mech. Sci.*, **2025**, 296, 110273.
- 24 Ahn, S. H.; Kim, D.; Huang, Z. M.; Song, Y. S. Characterization of polycaprolactone/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites fabricated via injection molding. *Polymer*, **2025**, 338, 129065.
- 25 Zhang, W.; Jiang, W. T.; Xiang, Y. F.; Yang, Z. X.; Li, B.;

- Zhang, L. L. Engineering multifunctional MoS₂@FeHP nanoarchitectures as synergistic fire-mechanical coating on expandable polystyrene. *Prog. Org. Coat.*, **2026**, 211, 109787.
- 26 Li, X. D.; Wang, Q.; Cui, X.; Feng, X. W.; Teng, F.; Xu, M. Y.; Su, W. G.; He, J. Study on the mechanical and toughness behavior of epoxy nano-composites with zero-dimensional and two-dimensional nano-fillers. *Polymers*, **2022**, 14(17), 3618.
- 27 Guo, J.; Li, X.; Liu, H.; Young, D. P.; Song, G.; Song, K. N.; Zhu, J. F.; Kong, J.; Guo, Z. H. Tunable magnetoresistance of core-shell structured polyaniline nanocomposites with 0-, 1-, and 2-dimensional nanocarbons. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2021**, 4(1), 51–64.
- 28 Qiu, P. P.; Zhang, X. M.; Ai, Y.; Luo, W.; Li, W.; Zhao, D. Y. Modular assembly of metal nanoparticles/mesoporous carbon two-dimensional nanosheets. *NPG Asia Mater.*, **2023**, 15, 35.
- 29 秦珊, 孙娜, 吴俊涛, 丛川波, 周琼. 聚苯硫醚/聚四氟乙烯复合涂层研究进展. *高分子通报*, **2012**, (6), 18–25.
- 30 Amruth, B. A.; Kushala, C.; Vaibhavi, J. G.; Rashmi, V.; Sanjay, K. R. A mini-review on properties and applications of zinc oxide nanoparticles. *Curr. Nanomater.*, **2025**, 10(2), 93–101.
- 31 Lv, J. Y.; Li, H.; Wang, J. L.; Zhang, S. W.; Li, Y. G.; Zhang, H. J. Graphene nanosheets hydrothermally armored with nano-MgAl hydrotalcite: A synergistic nanocomposite boosting high-temperature properties of alumina-spinel castables. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2026**, 46(3), 117854.
- 32 Zhou, P.; Xu, J. X.; Yu, L. Inhibitive effect of SiO₂@NO₂-intercalated MgAl-LDH nanocomposite on steel in Cl⁻ contaminated saturated Ca(OH)₂ solution. *Corros. Sci.*, **2022**, 195, 109997.