

# THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHOSPHORUS-NITROGEN FLAME RETARDANT RETANNING AGENT

## SINTEZA ȘI APLICAREA UNUI AGENT DE RETĂBĂCIRE PE BAZĂ DE FOSFOR ȘI AZOT CU PROPRIETĂȚI IGNIFUGE

Jinwei ZHANG<sup>1,2</sup>, Fan CHENG<sup>3</sup>, Zhengwu AI<sup>1,2</sup>, Wuyong CHEN<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China

<sup>2</sup>National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China

<sup>3</sup>Haining Leather Research Institute, Haining 314400

### THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHOSPHORUS-NITROGEN FLAME RETARDANT RETANNING AGENT

**ABSTRACT.** In order to improve the fire resistance of leather to meet the higher fire-safety requirement, a phosphorus-nitrogen flame retardant retanning agent (M-THPS-U for short) was synthesized and used to treat leather. The vertical flame test, oxygen index test, smoke density, mechanical properties, thickness increase, and shrinkage temperature were used to evaluate the properties of M-THPS-U, and the dosage of M-THPS-U was optimized at the same time. Furthermore, the hide powder treated with M-THPS-U was used to study the flame resistance effect by thermogravimetry (TG) and microscopy. The results showed that the fire resistance of leather was improved obviously by using 5% of M-THPS-U. With the increase of M-THPS-U dosage, the mechanical properties dropped, but the fire resistance, thickness increase and shrinkage temperature of the leather raised. The TG results indicated that the fire retardant could promote the fire resistance of leather by accelerating leather fiber converting into char and decreasing the temperature at break down. In short, not only does M-THPS-U improve the fire resistance of leather, but it also has retanning and filling effects.

**KEY WORDS:** leather, phosphorus-nitrogen flame retardant, retanning

### SINTEZA ȘI APLICAREA UNUI AGENT DE RETĂBĂCIRE PE BAZĂ DE FOSFOR ȘI AZOT CU PROPRIETĂȚI IGNIFUGE

**REZUMAT.** Pentru a îmbunătăți rezistența la foc a pielii în vederea îndeplinirii cerințelor din ce în ce mai stricte de siguranță în caz de incendiu, s-a sintetizat un agent de ignifugare pe bază de fosfor-azot cu efect de retăbăcire (prescurtat M-THPS-U) și s-a utilizat pentru a trata pielea. Proprietățile M-THPS-U au fost evaluate prin încercarea verticală la flacără, testul indicelui de oxigen, densitatea fumului, testarea proprietăților mecanice, creșterea grosimii și temperatura de contracție, în același timp optimizându-se și doza de M-THPS-U. Mai mult decât atât, pulberea de piele tratată cu M-THPS-U a fost utilizată pentru a studia efectul de rezistență la flacără prin termogravimetrie (TG) și microscopie. Rezultatele au arătat că rezistența la foc a pielii a fost în mod evident îmbunătățită utilizând M-THPS-U în proporție de 5%. Odată cu creșterea dozei de M-THPS-U, proprietățile mecanice au scăzut, însă rezistența la foc, creșterea grosimii și temperatura de contracție a pielii au crescut. Rezultatele TG au indicat că agentul de ignifugare a conferit pielii rezistență la foc prin accelerarea transformării fibrelor de piele în carbon și scăderea temperaturii la descompunere. Pe scurt, M-THPS-U îmbunătățește rezistența la foc a pielii, dar are și efecte de retăbăcire și de umplere.

**CUVINTE CHEIE:** piele, agent de ignifugare pe bază de fosfor-azot, retăbăcire

### LA SYNTHÈSE ET L'APPLICATION D'UN AGENT DE RETANNAGE À BASE DE PHOSPHORE-AZOTE AVEC DES PROPRIÉTÉS IGNIFUGES

**RÉSUMÉ.** Afin d'améliorer la résistance du cuir au feu pour répondre à les plus grandes exigences de sécurité-incendie, on a synthétisé et utilisé un agent ignifuge de phosphore et d'azote aux effets retannage (en abrégé M-THPS-U) pour traiter le cuir. Les propriétés de M-THPS-U ont été évaluées par l'essai à la flamme verticale, la détermination de l'indice d'oxygène, la densité de fumée, les propriétés mécaniques, la croissance en épaisseur, la température de rétraction, en optimisant en même temps le dosage de M-THPS-U. En outre, la poudre de peau traitée avec M-THPS-U a été utilisée pour étudier l'effet ignifuge par la thermogravimétrie (TG) et par la microscopie. Les résultats ont montré que la résistance au feu du cuir a été évidemment améliorée en utilisant 5% de M-THPS-U. Avec l'augmentation de la dose de M-THPS-U, les propriétés mécaniques ont diminué, mais la résistance au feu, la croissance en épaisseur et la température de rétraction du cuir ont augmenté. Les résultats de TG ont indiqué que l'agent ignifuge favorise la résistance au feu du cuir en accélérant la conversion des fibres de cuir en charbon et en diminuant la température de décomposition. En bref, M-THPS-U non seulement améliore la résistance au feu de cuir, mais il a aussi des effets de retannage et de remplissage.

**MOTS CLÉS:** cuir, agent ignifuge de phosphore et d'azote, retannage

\* Correspondence to: Wuyong CHEN, Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China, email: wuyong.chen@163.com

## INTRODUCTION

Leather has a better fire resistance than cloth and plastic materials in normal situations. The oxygen index of leather is between 21% and 27%, so leather is a self-extinguishing material. However, the flameless combustion time of leather is long and there is a lot of smoke together with nasty smell during burning. The demands of leather for fire-safety are increasing, especially for upholstery, aircraft and automobile leather for which the risks of fire are very real, so the leather must be treated by fire retardant to improve flame resistance [1].

In order to make high-quality fire resistance leather, the influence of tanning agent, fatliquoring agent and finishing agent on the flammability of leather was studied [2-5]. A lot of flame retardants have been synthesized and applied to improve fire resistance of leather, especially phosphorus-nitrogen flame retardant, because the phosphorus and nitrogen have a synergistic effect on fire resistance, which has been a hot area of research in recent years [6-8]. Furthermore, the additional functions such as retanning and fatliquoring had been given to the flame retardant without any negative effect on fire resistance, it would benefit from extending the use of flame retardant [9].

In this research, a phosphorus-nitrogen flame retardant retanning agent (M-THPS-U for short) was synthesized by tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate (THPS), urea, formaldehyde and sodium bisulfite. Because there are two fire retardant elements in M-THPS-U, the flame resistance is excellent. Besides, there are a lot of active groups in M-THPS-U such as hydroxymethyl, which ensures good performance of retanning and filling effects.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Shaved goat wet blue with average thickness of 1.0mm was prepared in the lab using a common process. The chrome hide powder (chrome content was about 0.3%) was from Tanning Chemical Lab of Chinese Academy of Forestry Sciences in Nanjing. Other chemicals used for leather processing were

## INTRODUCERE

Pielea are o rezistență la foc mai bună decât materiale precum pânza și plasticul în condiții normale. Indicele de oxigen al pielii este între 21% și 27%, așadar pielea este un material cu efect de autoextincție. Cu toate acestea, timpul de combustie fără flacără al pielii este îndelungat și emite mult fum, însoțit de un miros urât în timpul arderii. Cerințele de rezistență la foc a pieilor sunt din ce în ce mai mari, în special pentru tapițeria aeronavelor și automobilelor, unde riscurile de incendiu sunt foarte reale, așadar pielea trebuie să fie supusă unui tratament de ignifugare pentru a-i îmbunătăți rezistența la flacără [1].

Pentru a fabrica piele de înaltă calitate, cu rezistență la foc, s-a studiat influența agentului tanant, a agentului de ungere și a agentului de finisare asupra inflamabilității pielii [2-5]. S-au sintetizat multe tipuri de materiale ignifuge și s-au aplicat pentru a îmbunătăți rezistența la foc a pielii, în special materiale pe bază de fosfor-azot, deoarece fosforul și azotul au un efect sinergic asupra rezistenței la foc, un domeniu de cercetare de mare interes în ultimii ani [6-8]. În plus, agentului de ignifugare i s-au adus funcții suplimentare, cum ar fi capacitatea de retăbăcire și ungere, fără niciun efect negativ asupra rezistenței la foc, având beneficiul de a extinde utilizarea agentului de ignifugare [9].

În această lucrare de cercetare, s-a sintetizat un agent de ignifugare pe bază de fosfor-azot cu efect de retăbăcire (M-THPS-U pe scurt), având în compoziție sulfat de tetrakis (hidroximetil) fosfoniu (THPS), uree, formaldehidă și bisulfid de sodiu. Întrucât M-THPS-U conține două elemente de ignifugare, rezistența la flacără este excelentă. În plus, M-THPS-U conține multe grupări active, cum ar fi hidroximetilul, ceea ce duce la performanțe bune ale efectelor de retăbăcire și umplere.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

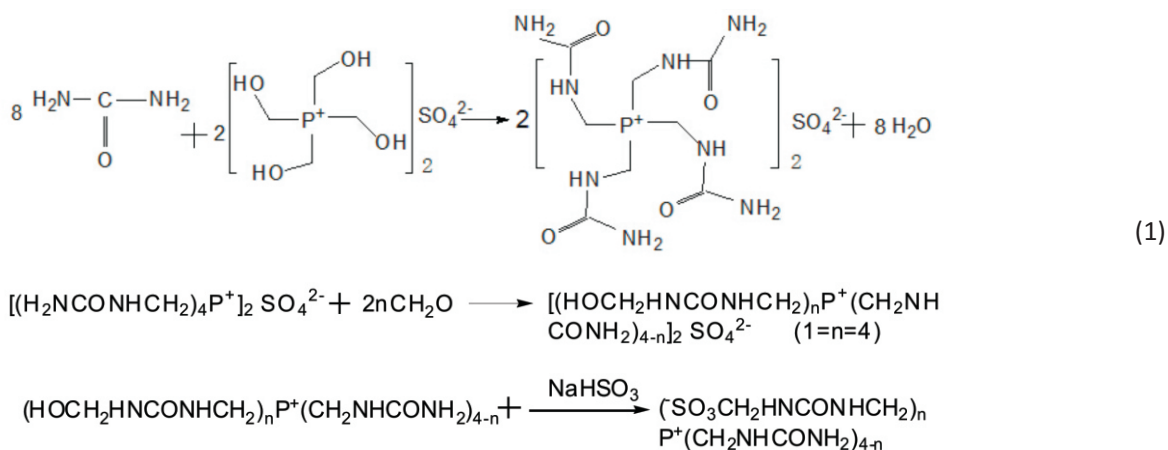
### Materiale

Piei de capră wet blue fălțuite cu grosime medie de 1,0 mm s-au tăbăcit la nivel de laborator utilizând un proces obișnuit. Pulberea de piele cromată (conținutul de crom a fost de aproximativ 0,3%) a provenit de la Laboratorul Chimic de Tăbăcire al Academiei Chineze de Științe Silvice din Nanjing. Alte substanțe chimice utilizate pentru prelucrarea

commercial grade, and reagents used for analysis and synthesis were research grade.

### Preparation of M-THPS-U

An amount of 72 g urea and 81.3 g THPS were put into a round-bottom flask, then some distilled water was added into the system and the flask was stirred at 80°C for 2 hours. After cooling down to the room temperature, a 0.5 mol/L NaOH solution was used to adjust the pH to about 8.5. An amount of 59.1 g formaldehyde and some water were added, then the system was stirred at 65°C for 1 hour and reflux condensation was processed at the same time. Another 31.2 g sodium bisulphite was added again for 50 min to get the M-THPS-U. The M-THPS-U was colorless oily liquor and the solid content was about 45%. The schematic reaction formula are shown below.



### Preparation of Fire Resistance Leather

The shaved goat wet blue was treated by M-THPS-U with the process as shown in Table 1 and the treated leather was evaluated for flame retardance.

pielii au fost de calitate comercială, iar reactivii utilizați pentru analiză și sinteză au fost de calitate analitică.

### Prepararea M-THPS-U

Într-un balon cu fund rotund s-au introdus 72 g uree și 81,3 g THPS, apoi s-a adăugat puțină apă distilată și balonul a fost agitat la 80°C timp de 2 ore. După răcire la temperatura camerei, s-a utilizat o soluție de NaOH de 0,5 mol/l pentru a regla pH-ul la aproximativ 8,5. S-au adăugat 59,1 g formaldehidă și puțină apă, apoi amestecul a fost agitat la 65°C timp de 1 oră, efectuând simultan și condensarea. S-au mai adăugat 31,2 g bisulfid de sodiu, timp de 50 min pentru a obține M-THPS-U. M-THPS-U a fost obținut sub formă de lichior uleios incolor, iar conținutul solid a fost de aproximativ 45%. Formula de reacție schematică este prezentată mai jos.

### Prelucrarea pielii rezistente la foc

Pielea de capră wet blue fălțuită a fost tratată cu M-THPS-U utilizând procesul prezentat în Tabelul 1 și s-a testat pielea tratată pentru a determina rezistența la foc.

Table 1: The process of flame retardant leather\*  
 Tabelul 1: Procesul de fabricare a pielii ignifuge\*

Process <i>Proces</i>	Materials <i>Materiale</i>	T/°C	Dosage, % <i>Doză, %</i>	t/min	Remark <i>Observații</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	35	200		
	Penetrant agent <i>Agent de penetrare</i>		0.3	10	
	Degreasing agent <i>Agent de degresare</i>		0.2	20	Drain <i>Scurgere</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	25	200	10	Twice, drain <i>De două ori, scurgere</i>
Neutralizing <i>Neutralizare</i>	Water <i>Apă</i>	35	200		
	HCOONa		0.5	20	
	NaHCO <sub>3</sub>		0.9	60	pH: 6.0, drain <i>pH: 6,0, scurgere</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	25	200	15	Drain <i>Scurgere</i>
Fire retardant <i>Ignifugare</i> *	Water <i>Apă</i>	35	150		
	M-THPS-U		X	60	
	HCOOH		1.2		pH: 4.0 ~ 4.2, drain <i>pH: 4,0 ~ 4,2, scurgere</i>
Washing <i>Spălare</i>	Water <i>Apă</i>	25	200	10	Twice, drain <i>De două ori, scurgere</i>
Drying <i>Uscare</i>					

\* The leather not treated with M-THPS-U was used as a control.

\* *Pielea netratată cu M-THPS-U a fost folosită ca martor.*

### Preparation of Fire Resistant Hide Powder

The hide powder (slightly chromed, chrome content was about 0.3%) and water (500% water reported at hide powder weight) were mixed in a flask at room temperature for 4 hours to allow hide powder wetting. 10% M-THPS-U (based on the solid content) was interacted with hide powder in thermostatic water bath oscillators at 30°C for 3 hours. After washing and filtration, the treated hide powder was dried in a vacuum drying oven at 40°C for 5 hours. The hide powder untreated by M-THPS-U was used as a control.

### Prepararea pulberii de piele ignifugate

S-au amestecat pulberea de piele (ușor cromată, conținutul de crom a fost de aproximativ 0,3%) și apa (500% apă raportată la greutatea pulberii de piele) într-un balon, la temperatura camerei, timp de 4 ore, pentru a permite umezirea pulberii de piele. S-a interacționat 10% M-THPS-U (pe baza conținutului de materie solidă) cu pulberea de piele într-o baie de termostatare la 30°C timp de 3 ore. După spălare și filtrare, pulberea de piele tratată s-a uscat într-un cuptor cu vid la 40°C timp de 5 ore. Pulberea de piele netratată cu M-THPS-U a fost utilizată ca probă martor.

## Testing Methods

### *FT-IR of M-THPS-U*

The M-THPS-U was purified by absolute alcohol, and after drying in a vacuum drying oven, the white solid sample was obtained. The sample was ground with KBr and made into sheets, then a Nicolet10 FT-IR (American Thermo Scientific Corporation) was used to scan in the wavelength range of 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  for 32 times, and the data was recorded.

### *TG of M-THPS-U and Hide Powder*

A NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) was used for analysis of thermostability. The purified M-THPS-U was put into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles and heated at 10°C/min in a  $\text{N}_2$  atmosphere (flow  $\text{N}_2$ :100 mL/min); the range of temperature was from 40 to 800°C.

The treated and control hide powder were dried at 40°C for 24 hours. The dried hide powder was put into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles and heated at 10°C/min in a  $\text{N}_2$  atmosphere (flow  $\text{N}_2$ :100 mL/min); the range of temperature was from 40 to 800°C. A NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) was used for analysis of thermostability, TG and DTG curve recording.

### *Carbon Residue Analysis*

The residue of hide powders after TG test were taken out of the crucible, and then a SBM-20TF optical microscope was used to observe the morphology of the carbon residue (100x).

### *Flammability Test*

The vertical flame test was conducted in the CZF-3 horizontal-vertical tester produced by Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory according to ALCA Method E50 [10]. The oxygen index was measured according to the standard oxygen index test ASTM D 2863-77 [11] with a HC-2C instrument produced by Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory. According to GB/T 8627-1999 [12], a YM-3 building smoke density tester produced by Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory was used to test smoke density.

## Metode de testare

### *Analiza FT-IR a M-THPS-U*

M-THPS-U a fost purificat în alcool pur și, după uscare într-un cuptor cu vid, s-a obținut o probă solidă de culoare albă. Proba a fost măcinată cu KBr și transformată în foi, apoi acestea s-au scanat utilizând un aparat FT-IR Nicolet10 (American Thermo Scientific Corporation) în intervalul de lungimi de undă 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de 32 de ori și s-au înregistrat datele.

### *Analiza TG a M-THPS-U și a pulberii de piele*

S-a utilizat un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) pentru analiza termostabilității. M-THPS-U purificat s-a introdus în creuzete din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și s-a încălzit la 10°C/min într-o atmosferă de  $\text{N}_2$  (flux  $\text{N}_2$ : 100ml/min); intervalul de temperatură a fost 4-80°C.

Probele de pulbere de piele tratată și martor s-au uscat la 40°C timp de 24 ore. Pulberea de piele uscată s-a introdus în creuzete din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și s-a încălzit la 10°C/min într-o atmosferă de  $\text{N}_2$  (flux  $\text{N}_2$ : 100ml/min); intervalul de temperatură a fost 4-80°C. S-a utilizat un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) pentru analiza termostabilității și pentru înregistrarea curbelor TG și DTG.

### *Analiza reziduului de carbon*

Reziduul de pulbere de piele rezultat în urma testului TG a fost scos din creuzet, apoi s-a studiat cu un microscop optic SBM-20TF pentru a observa morfologia reziduului de carbon (100x).

### *Testul de inflamabilitate*

Încercarea verticală la flacără s-a realizat în testerul orizontal-vertical CZF-3 produs de Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory conform metodei ALCA E50 [9]. Indicele de oxigen a fost măsurat în conformitate cu standardul de încercare al indicelui de oxigen ASTM D 2863-77 [11] cu un instrument HC-2C produs de Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory. Conform standardului GB/T 8627-1999 [12], s-a utilizat un aparat de testare YM-3 produs de Nanjing Fangshan Analytical Equipment Factory pentru a testa densitatea fumului.

### Mechanical Properties and Shrinkage Temperature ( $T_s$ ) Test

The leathers were sampled [13] and conditioned [14] as the standard method. The tensile strength [15] and tear strength [16] of leathers were tested by a tensile machine (AI-7000S, China) following the standard method. The shrinkage temperature was tested by Shrinkage Temperature Tester (MSW-YD4, China) with the bath of glycerin (75%). Each value was an average of two leather samples.

### Determinarea proprietăților mecanice și a temperaturii de contracție ( $T_s$ )

S-au prelevat probele de piele [13] și s-au condiționat [14] utilizând metoda standard. S-au determinat rezistența la rupere [15] și rezistența la sfâșiere [16] a pielii cu o mașină de tracțiune (AI-7000S, China) urmând metoda standard. Temperatura de contracție a fost testată cu aparatul de testare a temperaturii de contracție (MSW-YD4, China) cu baie de glicerină (75%). Fiecare valoare a reprezentat media a două probe de piele.

## RESULTS AND DISCUSSION

### FT-IR of M-THPS-U

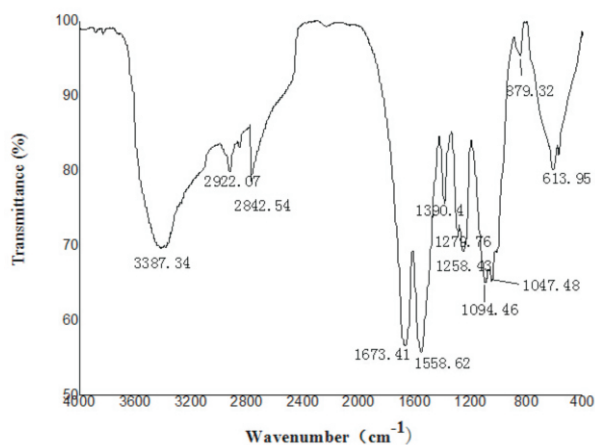


Figure 1. The FT-IR of M-THPS-U  
Figura 1. Spectrul FT-IR al M-THPS-U

Figure 1 showed the main absorption wavelength of M-THPS-U. The peak at  $1047\text{ cm}^{-1}$  was the  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , which indicated the presence of hydroxymethyl in M-THPS-U. The peak at  $3387\text{ cm}^{-1}$  was due to the C-N stretching vibration of M-THPS-U, showing the urea acted with formaldehyde. The peak at  $1258\text{ cm}^{-1}$  was the characteristic absorption peak of  $-\text{OH}$ . The peak at  $879\text{ cm}^{-1}$  was due to the S=O stretching vibration of M-THPS-U, indicating sulphonation reaction happening. All these results indicated that M-THPS-U had been synthesized as expected (see Preparation of M-THPS-U).

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Analiza FT-IR a M-THPS-U

Figura 1 prezintă principalul spectru de absorbție al M-THPS-U. Picul de la  $1047\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuit  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , indicând prezența hidroximetilului în M-THPS-U. Picul de la  $3387\text{ cm}^{-1}$  s-a datorat vibrației de întindere C-N a M-THPS-U, arătând reacția ureei cu formaldehida. Picul de la  $1258\text{ cm}^{-1}$  este picul de absorbție caracteristic al  $-\text{OH}$ . Picul de la  $879\text{ cm}^{-1}$  s-a datorat vibrațiilor de întindere S=O ale M-THPS-U, indicând producerea reacției de sulfonare. Toate aceste rezultate au indicat că M-THPS-U a fost sintetizat conform așteptărilor (a se vedea Prepararea M-THPS-U).



## Thermogravimetry

## Termogravimetrie

Table 2: The TG data of flame retardant and hide powder  
Tabelul 2: Datele analizei TG ale agentului de ignifugare și ale pulberii de piele

Sample Probă	T <sub>10%</sub> /°C	T <sub>50%</sub> /°C	CR <sub>800°C</sub> /%	T <sub>max</sub> /°C
M-THPS-U	213.8	319.9	34.1	237.8
Control hide powder Pulbere piele martor	227.3	353.1	18.5	327.3
Treated hide powder Pulbere piele tratată	201.3	368.2	23.3	215.3 /318.2

T<sub>10%</sub> and T<sub>50%</sub> represent the temperature of weight loss at 10% and 50%,  
CR<sub>800°C</sub> represents carbon residue at 800°C, T<sub>max</sub> represents the temperature of break down rapidly.  
T<sub>10%</sub> și T<sub>50%</sub> reprezintă temperatura pierderii în greutate la 10% și 50%,  
CR<sub>800°C</sub> reprezintă reziduul de carbon la 800°C, T<sub>max</sub> reprezintă temperatura de descompunere rapidă.

According to Table 2, the control hide powder was broken down rapidly at 327.3°C and its carbon residue was only 18.5% at 800°C. However, the flame retardant hide powder had two rapid weight loss stages. They were 215.3°C and 318.2°C, respectively, and the carbon residue was 23.3% at 800°C. These results indicated that M-THPS-U could increase the carbonization of collagen fiber, and decrease the weight loss. There was a linear relation between flame resistant effect and carbonization, the higher the carbonization, the better the flame resistant effect.

The T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> and T<sub>max</sub> of M-THPS-U were lower than the ones of hide powder (Table 2), so the M-THPS-U could break down before hide powder. This was the reason that the M-THPS-U could slow down the decomposition velocity of leather and enhance the thermal stability of fire resistant leather.

Conform Tabelului 2, proba martor de pulbere de piele s-a descompus rapid la 327,3°C, iar reziduul de carbon a reprezentat doar 18,5% la 800°C. Cu toate acestea, pulberea de piele ignifugată a avut două etape rapide de pierdere în greutate. Acestea au avut loc la 215,3°C, respectiv la 318,2°C, iar reziduul de carbon a reprezentat 23,3% la 800°C. Aceste rezultate au indicat că M-THPS-U ar putea crește carbonizarea fibrelor de colagen și reduce pierderea în greutate. A existat o relație liniară între efectul de rezistență la foc și carbonizare; cu cât a fost carbonizarea mai puternică, cu atât mai bun a fost efectul de rezistență la foc.

Valorile T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> și T<sub>max</sub> ale M-THPS-U au fost mai mici decât cele ale pulberii de piele (Tabelul 2), astfel încât M-THPS-U s-a descompus mai repede față de pulberea de piele. Acesta a fost motivul pentru care M-THPS-U ar putea încetini viteza de descompunere a pielii și ar spori stabilitatea termică a pielii rezistente la foc.

### Microscope Graph of Carbon Residue

### Imagine la microscop a reziduului de carbon

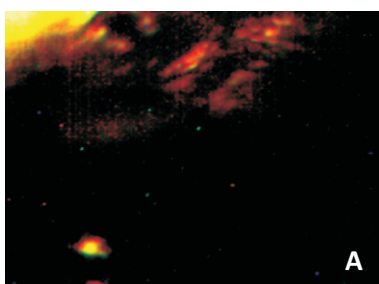


Figure 2. The char layer hide powder (A was control, B was flame-retarding hide powder)  
Figura 2. Stratul carbonizat al pulberii de piele (A este proba martor, B este pulberea de piele ignifugată)

The carbon residue was observed by optical microscope (Figure 2). Compared with the control, the char layer of hide powder treated with M-THPS-U was tight, indicating that M-THPS-U could improve the dehydration of fiber and carbonization. This effect had a barrier action which could prevent oxygen to play a role in leather combustion.

### The Flammability of Fire-Resistance Leather

Reziduul de carbon a fost observat la microscopul optic (Figura 2). Comparativ cu proba martor, stratul carbonizat al pulberii de piele tratată cu M-THPS-U a fost îngust, indicând faptul că M-THPS-U ar putea îmbunătăți deshidratarea fibrelor și carbonizarea. Acest efect a avut o acțiune de tip barieră care ar putea împiedica oxigenul să contribuie la combustia pielii.

### Inflamabilitatea pielii rezistente la foc

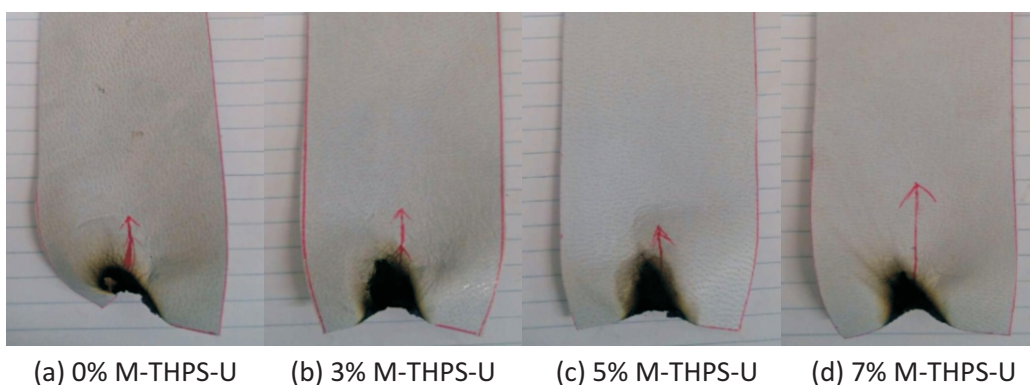


Figure 3. The state of treated leather after combustion  
Figura 3. Starea pielii tratate după combustie

According to Figure 3, the leathers treated with M-THPS-U had larger combustion area and longer char length compared with control, so they showed a better fire resistance.

Conform Figurii 3, pieile tratate cu M-THPS-U au avut o zonă de ardere mai mare și o dimensiune mai mare a zonei carbonizate comparativ cu proba martor, așadar au prezentat o mai bună rezistență la foc.

Table 3: The vertical combustion of leather with dosage of M-THPS-U  
Tabelul 3: Combustia verticală a pielii în funcție de doză de M-THPS-U

Dosage of M-THPS-U Doza de M-THPS-U	Flame combustion (s) Ardere cu flacără (s)	Flameless combustion (s) Ardere fără flacără (s)	Char length (cm) Dimensiunea zonei carbonizate (cm)	Weight loss (%) Pierdere în greutate (%)	Oxygen index (%) Indicele de oxigen (%)	Smoke density (%) Densitatea fumului (%)
0%	2.68	16.48	0.89	4.19	27.5	54
3%	1.06	0	0.64	3.32	30.6	48
5%	0	0	0.56	3.08	32.1	45
7%	0	0	0.52	2.91	32.9	44

As shown in Table 3, with the increase of M-THPS-U, the flame combustion, flameless combustion, char length and weight loss of the leather gradually decreased and the oxygen index of the treated leathers gradually increased. When the

Așa cum este prezentat în Tabelul 3, odată cu creșterea M-THPS-U, arderea cu flacără, arderea fără flacără, dimensiunea zonei carbonizate și pierdere în greutate a pielii au scăzut progresiv, iar indicele de oxigen al pieilor tratate a crescut treptat. La o doză de



dosage of M-THPS-U was 5%, the flame combustion, flameless combustion were zero second, the char length and the weight loss were 0.56 cm and 3.08%, which decreased by 37% and 26% compared with control, respectively. These properties meet the demand for the flammability of forest fire resistance glove leather [17].

Compared with control, the oxygen index of the leather increased by 11%~20% and the smoke density decreased with the dosage of M-THPS-U to 7%. The collagen fiber might be dehydrated by the M-THPS-U and the generated carbon needed higher quantities of heat and oxygen during combustion, so the smoke density cut down and the oxygen index increased with the dosage of M-THPS-U.

### The Mechanical Properties, Ts and Thickness of Leather

M-THPS-U de 5%, arderea cu flacără și arderea fără flacără au avut loc în secunda zero, dimensiunea zonei carbonizate și pierderea în greutate au fost de 0,56 cm, respectiv 3,08%, scăzând cu 37%, respectiv 26%, comparativ cu proba martor. Aceste proprietăți au îndeplinit cerințele de rezistență la incendiu forestier pentru mănușile din piele [17].

Comparativ cu proba martor, indicele de oxigen al pielii a crescut cu 11%~20%, iar densitatea fumului a scăzut cu creșterea dozei de M-THPS-U la 7%. M-THPS-U a deshidratat fibra de colagen și carbonul generat a avut nevoie de cantități mari de căldură și oxigen în timpul arderii, așadar densitatea fumului a scăzut și indicele de oxigen a crescut odată cu creșterea dozei de M-THPS-U.

### Proprietățile mecanice, Ts și grosimea pielii

Table 4: The mechanical properties, Ts, and thickness of leather  
Tabelul 4: Proprietățile mecanice, Ts și grosimea pielii

Sample Probă	Tensile strength (Mpa) <i>Rezistența la rupere (Mpa)</i>	Tear strength (N/mm) <i>Rezistența la sfâșiere (N/mm)</i>	Elongation (%) <i>Alungire (%)</i>	Ts (°C)	Thickness increasing (%) <i>Creșterea grosimii (%)</i>
Control Martor	25.4	73.5	32.7	109.1	0
M-THPS-U 3%	23.1	63.7	33.4	112.8	6.3
M-THPS-U 5%	21.8	59.5	31.2	114.3	8.1
M-THPS-U 7%	19.7	57.5	30.6	113.7	8.9

As shown in Table 4, the mechanical properties decreased with the dosage of M-THPS-U increasing, but the Ts and thickness increasing (%) raised. M-THPS-U had many active groups such as hydroxymethyl which could act with collagen, so stress concentration was created by these cross-links between collagen fibers, which could lower the mechanical properties. The thickness reflected filling effect and the increasing of Ts expressed the tanning effect. The leather treated with M-THPS-U was thicker and had a higher Ts, showing that M-THPS-U had filling and tanning effect.

## CONCLUSIONS

A phosphorus and nitrogen flame retardant (M-THPS-U) was synthesized for retanning leather with fire

Așa cum arată Tabelul 4, proprietățile mecanice au scăzut cu creșterea dozei de M-THPS-U, însă Ts și grosimea (%) au crescut. M-THPS-U are multe grupări active, cum ar fi hidroximetilul, care a acționat cu colagenul, astfel încât s-a creat o concentrație de stres prin aceste legături încrucișate între fibrele de colagen, ceea ce a redus proprietățile mecanice. Grosimea a reflectat efectul de umplere și creșterea Ts a indicat efectul de tăbăcire. Pielea tratată cu M-THPS-U a fost mai groasă și a avut Ts mai mare, ceea ce dovedește că M-THPS-U are efect de umplere și de tăbăcire.

## CONCLUZII

S-a sintetizat un agent de ignifugare pe bază de fosfor și azot (M-THPS-U) pentru retăbăcirea pielii cu

retardance. After treating with M-THPS-U, the smoke density, flame combustion, flameless combustion, char length and weight loss of leather decreased and oxygen index increased, indicating M-THPS-U had excellent flame retardance. Also, the shrinkage temperature and thickness of leather increased, showing M-THPS-U had filling and tanning effect. To sum up, M-THPS-U could be used for making fire resistant leather with high performance.

#### Acknowledgement

The authors wish to thank the financial support of Science and Technology Department of Sichuan Province (Item No. 04GG009-021).

efect de rezistență la foc. După tratarea cu M-THPS-U, densitatea fumului, arderea cu flacăra, arderea fără flacăra, dimensiunea zonei carbonizate și pierderea în greutate a pielii au scăzut, iar indicii de oxigen au crescut, arătând că M-THPS-U are un efect de ignifugare excelent. De asemenea, temperatura de contracție și grosimea pielii au crescut, arătând că M-THPS-U are efect de umplere și de tăbăcire. În concluzie, M-THPS-U ar putea fi folosit pentru a fabrica piele rezistentă la foc de înaltă calitate.

#### Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească pentru sprijin financiar Departamentului de Știință și Tehnologie din Provincia Sichuan (nr. 04GG009-021).

## REFERENCES

1. Ou, Y., Applied flame-retardant technology, Chemical Industry Publishing Company, Beijing, **2002**.
2. Chen, W. et al., Influence of tanning on the flammability of leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2007**, 91, 159-161.
3. Cheng, F., Jiang, L., Chen, W., Gaidau, C.C., Miu, L., Influence of Retanning Materials with Different Properties on the Flammability of Leather, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2013**, 13, 3, 179-186.
4. Huang, Z., Li, L., Chen, W., Influence of fatliquoring on the flammability of leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2006**, 90, 155-158.
5. Gong, Y. et al., Influence of finishing on the flammability of leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2007**, 91, 208-211.
6. Ling, H., Yang, J., Xiang, L. et al., The Synthesis and Application of a High Performance Amino Resin Nanocomposite as Leather Flame Retardant, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2012**, 96, 5-10.
7. Wang, Q., Duan, B., Sun, G., Mechanism of Leather Flame Retardant and Selected of Flame Retardant Materials, *Leather Science and Engineering Chem.*, **2006**, 16, 4, 41-44.
8. Huang, Z., Synthesis of a Kind of Leather Flame Retardant, Sichuan University, China, **2005**.
9. Huang, Z., Li, L., Chen, W., Latest Advances of Leather Flame Retardants and Leather Flame Retardant Techniques, *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, **2004**, 22, 3, 139-142.
10. ALCA Method E 50. American Leather Chemists Association Method of Sampling and Analysis, **1984**.
11. American Society for Testing Materials ASTM D 2863-77, ASTM Std 24, **1983**, 262-269.
12. GB/T 8627-1999, Test method for density of smoke from the burning or decomposition of building materials, **1999**, China.
13. IUP 2, Sampling. JSLTC, **2000**, 84, 303-309.
14. IUP 3, Conditioning. JSLTC, **1998**, 82, 199.
15. IUP 6, Measurement of tensile strength and percentage of elongation. JSLTC, **2000**, 84, 317-321.
16. IUP 8, Measurement of tear load-double edge load. JSLTC, **2000**, 84, 327-329.
17. LD59-94, Labor and labor security industry standard of the People's Republic of China, forest fire resistance glove, **1994**, China.

Article received/Data primirii articolului: 29.06.2015

Accepted/Acceptat la data: 23.07.2015