

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. О. В. Аржакова^{а,*}, А. Ю. Копнов^а, Д. К. Чаплыгин^а, А. Ю. Ярышева^а, А. А. Долгова^а

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия
*e-mail: arzhakova8888@gmail.com

Поступило в редакцию 19 мая 2022 г.
После доработки 24 июня 2022 г.
Принято к печати 30 июня 2022 г.

Созданы органо-неорганические нанокomпозиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и неорганического экологически безопасного антипирена гидроксида алюминия с использованием фундаментальной стратегии крейзинга полимеров. Разработаны методы введения соли алюминия как прекурсора в мезопористые полимерные матрицы и определены оптимальные условия *in situ* гидролиза соли алюминия в условиях затрудненного объема в мезопорах. В результате гидролиза происходит формирование наночастиц гидроксида алюминия, равномерно распределенных в объеме полимерной матрицы с унимодальным характером распределения по размерам. Нанокomпозиционные полимерные материалы с низким содержанием гидроксида алюминия (не более 30 мас%) обладают пониженной горючестью и высокими механическими характеристиками.

Ключевые слова: органо-неорганические нанокomпозиционные материалы, полиэтилен высокой плотности, мезопористые полимерные матрицы, гидролиз *in situ*, экологически безопасный антипирен, наночастицы гидроксида алюминия

DOI: 10.31857/S0044460X22100109, EDN: JYIIYG

В последние десятилетия неуклонно растет производство и потребление полимерных материалов и изделий в различных областях науки, техники, промышленности и строительства, в связи с чем требования к их пожарной безопасности становятся все более жесткими. Обладая необходимыми эксплуатационными свойствами, подавляющее большинство полимерных материалов склонны к воспламенению и распространению пламени, выделению дыма и токсичных продуктов при разложении и горении, что приводит к гибели людей при пожарах и материальному ущербу [1, 2]. Именно пожарная опасность полимеров, обусловленная их горючестью и сопутствующими процессами, является главным фактором, сдержи-

вающим практическое использование разнообразных полимерных материалов. Однако невозможно добиться того, чтобы полимер стал абсолютно негорючим, не сгорающим в интенсивном огне, можно лишь снизить его способность к возгоранию и поддержанию горения. В этой связи разработка полимерных материалов нового поколения, обладающих пониженной горючестью и хорошими физико-механическими свойствами, на основе крупнотоннажных промышленно выпускаемых полимеров с целью эффективного уменьшения их горючести является важной и актуальной проблемой современного материаловедения.

Теоретические и экспериментальные исследования в этом направлении активно развиваются

с 60-х годов XX века. Создание и разработка современных полимерных материалов пониженной горючести включают в себя такие основные направления, как синтез базовых полимеров пониженной горючести, химическую и физическую модификацию промышленных полимеров, а также введение в полимеры специальных огнезащитных добавок – антипиренов, затрудняющих воспламенение и снижающих скорость распространения пламени [3, 4]. В первом случае синтезируют высокотермостойкие гетероциклические полимеры (полисульфоны, полифениленсульфоксиды, полиимиды и т. п.), а также полимеры, при разложении которых образуются негорючие газы (фтор-, хлор-, азот-, кремнийсодержащие полимеры). Создание негорючих полимеров, основанное на химической и физической модификации карбоцепных полимеров, заключается в проведении реакций хлорирования/бромирования или в обработке поверхности полимера каким-либо энергетическим источником. Существенным недостатком данных подходов является высокая стоимость производства новых негорючих полимеров и/или разработки эффективных технологий их создания, а также узкий круг полимеров, что значительно ограничивает области практического использования данных способов получения негорючих полимеров.

В связи с этим наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов является использование различного рода добавок антипиренов, к которым относятся как неорганические, так и органические вещества, содержащие галогены, фосфор, азот, бор, металлы или сочетание данных элементов [5]. До настоящего времени самым распространенным способом снижения горючести полимерных материалов является использование галоген- и фосфорсодержащих антипиренов. Однако использование данных соединений, как правило, приводит к сильному дымовыделению и высокой токсичности продуктов разложения и горения материалов, а также к значительному снижению эксплуатационных свойств полимерных материалов. В настоящее время в соответствии с законодательными требованиями экологического характера в мировом масштабе актуальными направлениями создания полимерных материалов пониженной

горючести являются поиск экологически безопасных, не содержащих галогенов антипиренов и снижение их содержания в полимерном материале. Общей тенденцией в данной области исследования являются вопросы совместимости добавок с полимерами, их влияние на прочностные свойства материалов, а также разработка целевых добавок для конкретных типов полимерных материалов. При выборе антипирена для производства негорючих полимерных композиционных материалов ключевым моментом является достижение оптимального сочетания параметров безопасность–эффективность–цена–совместимость. Эффективность действия антипирена при горении обычно увеличивается с ростом поверхности контакта с полимерным субстратом. В связи с этим особую важность приобретает возможность использования антипиренов в высокодисперсном состоянии после проведения направленной активации для увеличения их удельной поверхности. Таким образом, поиск высокоэффективных и экологически безопасных антипиренов, обеспечивающих пожарную безопасность полимерных материалов в соответствии с современными экологическими законодательными и нормативными требованиями к выпуску «зеленой» продукции, является актуальной проблемой современной науки о материалах.

К наиболее востребованным промышленно выпускаемым полимерам относятся полиолефины, на которые приходится более 65% спроса на мировом рынке. Экологически безопасными и эффективными антипиренами являются неорганические антипирены на основе гидроксидов алюминия или магния. В мировом масштабе данные неорганические соединения занимают более 40% от всего объема производства антипиренов, что обусловлено их низкой токсичностью, экологичностью, отсутствием окраски и низкой стоимостью в сравнении с аналогами, включая соединения на основе галогенов или фосфора [1, 6, 7]. Пониженная горючесть полимеров, содержащих гидроксиды алюминия или магния, обусловлена тем, что под воздействием высоких температур происходит эндотермический процесс разложения гидроксидов металлов, который сопровождается интенсивным выделением воды и поглощением тепла, что приводит к существенному понижению температуры

на поверхности горящего полимера. Образование воды способствует уменьшению дымовыделения, ослабляет интенсивность действия кислорода и уменьшает скорость горения, поскольку гидроксиды в значительной степени способствуют протеканию процессов коксообразования и помогают формировать защитный слой на поверхности горящего полимера, что приводит к снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу, к уменьшению потока горючих газов к пламени.

Необходимо отметить, что гидроксиды алюминия и магния не растворимы в воде и в большинстве традиционных органических растворителей (в спиртах, углеводородах). В этой связи существующие методы введения данных гидроксидов в полимеры включают в себя их смешение с расплавами полимеров и последующее формование полимерных изделий в виде пленок, волокон и пр. Однако для получения эффективных полимерных материалов, обладающих пониженной горючестью, необходимо введение в полимер значительных количеств указанных гидроксидов, вплоть до 60 мас% [7–9], что приводит к ухудшению как прочностных свойств, так и стабильности эксплуатационных свойств конечных материалов [1, 10].

Проблема создания эффективных гибридных органо-неорганических материалов пониженной горючести на основе полиолефинов и гидроксидов металлов с невысоким уровнем загрузки неорганического компонента может быть решена с использованием фундаментальной стратегии крейзинга как особого вида структурно-механической модификации полимеров при их деформировании в присутствии физически активных жидких сред с формированием мезопористой структуры [11, 12].

В данной работе разработаны подходы к созданию органо-неорганических нанокпозиционных материалов пониженной горючести при непосредственном формировании неорганического антипирена гидроксида алюминия в полимерном материале путем проведения *in situ* гидролиза соли алюминия (прекурсора) в мезопористых матрицах на основе полиэтилена высокой плотности, полученных при деформировании полимера в присутствии физически активных жидких сред по механизму межкристаллитного крейзинга [11–14]. В данном случае наноразмерные поры полимерной

матрицы служат в качестве микрореакторов для *in situ* гидролиза соли алюминия в присутствии щелочной среды до формирования в объеме полимера гидроксида алюминия в высокодисперсном наноразмерном состоянии.

Целью данной работы является разработка методов создания негорючих полимерных материалов на основе полиолефинов и неорганического экологически безопасного антипирена гидроксида алюминия, диспергированного в органической полимерной матрице до наноразмерного состояния. Работа включает получение мезопористых полимерных матриц частично кристаллического полиэтилена высокой плотности по механизму межкристаллитного крейзинга и количественное описание параметров пористой структуры полимерных матриц, разработку методов введения солей алюминия как прекурсоров в мезопористые полимерные матрицы, исследование режима *in situ* гидролиза в присутствии щелочных сред до формирования гидроксида алюминия в мезопорах полимерной матрицы, изучение характера распределения наночастиц солей алюминия и гидроксида алюминия в объеме полимера, а также морфологии полученных гибридных органо-неорганических нанокпозиционных материалов.

В качестве исходного полимера для получения мезопористых полимерных матриц использовали пленки полиэтилена высокой плотности. Структура, фазовый состав и морфология исходных пленок полиэтилена высокой плотности охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновского рассеяния в больших углах. Методом ДСК по площади пика плавления с учетом теплоты плавления идеального кристалла (290 Дж/г для полиэтилена высокой плотности [15],) определено содержание аморфной и кристаллической фаз полиэтилена высокой плотности: степень кристалличности составляет 60%, содержание аморфной фазы – 40%, при этом аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии (температура стеклования -70°C). Результаты исследований исходных пленок полиэтилена высокой плотности методом рентгеновского рассеяния в больших углах показывают наличие рефлексов (110) и (200), соответствующих углам

21.5 и 23.9°, что, согласно литературным данным [16], характерно для кристаллической структуры полиэтилена высокой плотности. При анализе АСМ-изображений с использованием программного обеспечения Femtoscan установлено, что пленки полиэтилена высокой плотности обладают ламеллярной структурой, которая представляет собой чередование тонких кристаллических ламелей и аморфных областей в высокоэластическом состоянии. Размеры поперечных и продольных кристаллитов составляют ~30–40 нм и ~300 нм соответственно.

Мезопористые полимерные матрицы получали при деформировании пленок полиэтилена высокой плотности при комнатной температуре с постоянной скоростью в физически активных жидких средах по механизму межкристаллитного крейзинга. В качестве физически активных жидких сред использовали нормальный углеводород – *n*-гептан – и этиловый спирт. Изучено изменение объемной пористости образцов полиэтилена высокой плотности в зависимости от степени вытяжки в физически активных жидких средах. Установлено, что деформирование полиэтилена высокой плотности в присутствии физически активных жидких сред сопровождается развитием объемной пористости, которая значительно возрастает с ростом степени вытяжки. При увеличении степени вытяжки рост пористости замедляется, кривая выходит на плато, и после 250% пористость уменьшается. Максимальная пористость реализуется при растяжении полиэтилена высокой плотности на 200–250% и составляет ~45 об% для *n*-гептана и ~37 об% для этанола.

Проведена оценка параметров пористой структуры полиэтилена высокой плотности после деформирования в физически активных жидких средах на 200% методами рентгеновского рассеяния в малых углах, низкотемпературной адсорбции азота, методом проникновения жидкостей под действием градиента давления с использованием гидродинамических моделей Хагена–Пуазейля и Дарси–Хаппеля для описания течения жидкости по пористым средам [18]. При степени вытяжки 200% в *n*-гептане и этаноле размер пор составляет ~7 и ~5.8 нм соответственно.

В качестве экологически безопасной альтернативы чистым органическим растворителям для ре-

ализации крейзинга полиэтилена высокой плотности в работе использовали двухфазную эмульсию типа «масло в воде» (М/В эмульсия) с высоким содержанием воды (95 об%) на основе термодинамически несовместимых компонентов [19]. Органическим компонентом бифазной эмульсии являлся *n*-гептан. Установлено, что по эффективности действия на полимер для реализации крейзинга и формирования пористости в полимере М/В эмульсия с высоким содержанием воды (95 об%) полностью идентична действию чистого органического растворителя (*n*-гептана) [19].

Для полученных мезопористых матриц полиэтилена высокой плотности характерна высокая нестабильность формы: после деформирования в физически активных жидких средах образцы в свободном состоянии полностью восстанавливают свои исходные размеры как на воздухе, так и в присутствии физически активных жидких сред. Величина обратимой деформации составляет ~85–90%. Для стабилизации мезопористой структуры из образцов полиэтилена высокой плотности после растяжения по механизму межкристаллитного крейзинга проводили удаление физически активных жидких сред в изометрических условиях и отжиг образцов ниже температуры плавления полимера (129°C) в течение 20–30 мин [18].

В качестве прекурсора для введения в мезопористые полимерные матрицы на основе полиэтилена высокой плотности и формирования гидроксида алюминия при последующем *in situ* гидролизе использовали неорганическую соль-кристаллогидрат – шестиводный хлорид алюминия.

Проведена сравнительная оценка эффективности различных методов введения шестиводного хлорида алюминия в мезопористые матрицы на основе полиэтилена высокой плотности как при силовом импрегнировании в процессе одноосной вытяжки полимера по механизму крейзинга в присутствии насыщенного раствора соли алюминия в этаноле, так и при пассивном влажном импрегнировании стабильных мезопористых матриц полиэтилена высокой плотности путем пропитки насыщенным раствором соли алюминия в этаноле. При пассивном влажном импрегнировании стабильные мезопористые пленки полиэтилена высокой плотности, полученные после деформирования на

200% в *n*-гептане, М/В эмульсии и этаноле, помещали в насыщенный раствор шестиводного хлорида алюминия в этаноле на 24 ч до достижения постоянной массы. При силовом импрегнировании одноосную вытяжку полиэтилена высокой плотности на 200% по механизму крейзинга осуществляли в насыщенном растворе соли алюминия в этиловом спирте. Контроль за введением солей металлов в пористые матрицы проводили гравиметрически. Установлено, что содержание хлорида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности не зависит от метода его введения (силовое или пассивное влажное импрегнирование) и составляет ~10–11 мас% при степени вытяжки полиэтилена высокой плотности 200%.

На следующем этапе выполнения работы изучено влияние изменения пористости при деформировании полиэтилена высокой плотности в *n*-гептане на содержание шестиводного хлорида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности при пассивном влажном импрегнировании. Установлено, что по мере увеличения пористости при увеличении степени вытяжки полиэтилена высокой плотности возрастает содержание хлорида алюминия в пористой матрице полиэтилена высокой плотности. Максимальное содержание соли алюминия (~11 мас%) достигается при степенях вытяжки полиэтилена высокой плотности 200–250% (пористость 45 об%), при более низких степенях вытяжки 50–125% (пористость 20–30 об%) привес незначительный и составляет не более 3 мас%. Таким образом, оптимальная степень вытяжки полиэтилена высокой плотности для введения неорганической добавки составляет 200%.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследован характер распределения хлорида алюминия в мезопористых матрицах полиэтилена высокой плотности. Анализ ПЭМ-микрофотографий показывает, что введение соли алюминия в матрицы полиэтилена высокой плотности как при силовом, так и при пассивном влажном импрегнировании приводит к формированию сферических наночастиц, равномерно распределенных по объему полимера (см. Дополнительные материалы, рис. 1). На электронограмме полиэтилена высокой плотности наблюдаются рентгеновские рефлексы, отвечающие межплос-

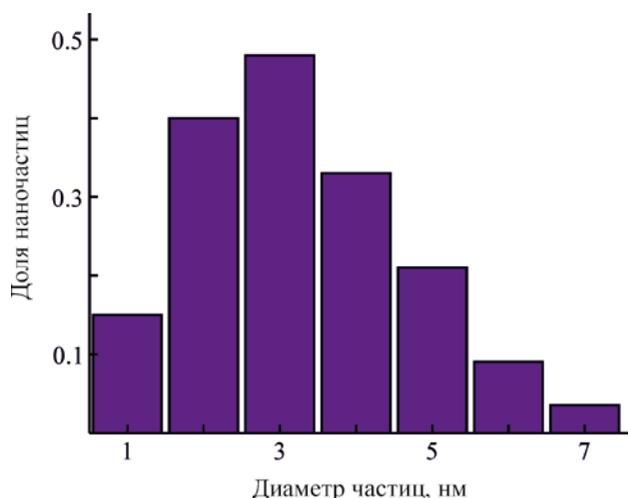
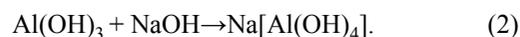
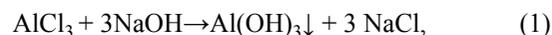


Рис. 1. Гистограмма распределения наночастиц хлорида алюминия по размерам в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности.

скостным расстояниям 2.02, 2.32 и 1.7 Å, что соответствует кристаллической решетке гидрата хлорида алюминия [1].

На рис. 1 представлена гистограмма распределения по размерам наночастиц хлорида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности. Кривая распределения наночастиц по размерам имеет ярко выраженный унимодальный характер: средний размер наночастиц составляет 2–3 нм, максимальный – 7 нм.

На следующем этапе разработаны условия проведения эффективного *in situ* гидролиза хлорида алюминия в условиях затрудненного объема в наноразмерных порах мезопористых матриц полиэтилена высокой плотности. Для проведения гидролиза в качестве оптимальной основной среды выбран водный раствор аммиака: поскольку гидроксид алюминия является типичным амфотерным гидроксидом, то при гидролизе в присутствии сильных щелочей, например, гидроксида натрия, помимо основной реакции (1) протекает побочная реакция с образованием гидроксиалюминатов (2), что значительно снижает выход гидроксида алюминия.



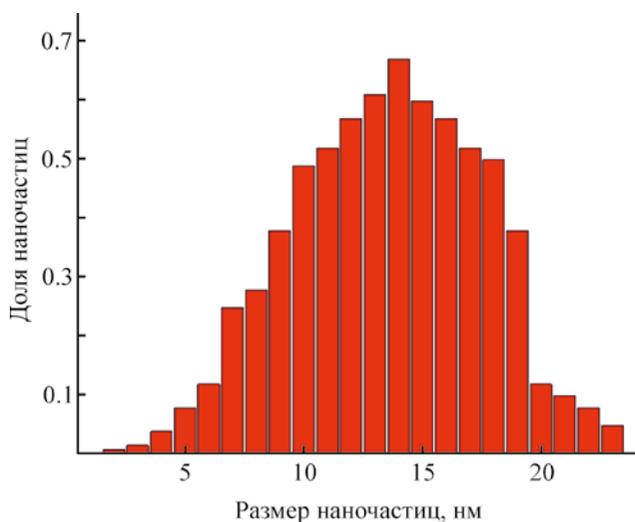


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам наночастиц гидроксида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности.

Схема протекания гидролиза хлорида алюминия в водном растворе аммиака описывается уравнением (3).



Исследования структуры полученных гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и гидроксида алюминия проводили методом ПЭМ. На электронограмме мезопористой пленки полиэтилена высокой плотности присутствуют рентгеновские рефлексии, соответствующие межплоскостным расстояниям 2.536, 2.383, и 1.549 Å, типичным для кристаллической решетки гидроксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] (см. Дополнительные материалы, рис. 2а).

В результате гидролиза под действием основной среды в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности происходит формирование наночастиц гидроксида алюминия сферической и овальной формы (см. Дополнительные материалы, рис. 2б), которые находятся в полимерной матрице в кристаллическом состоянии. О наличии монокристаллов свидетельствуют яркие светлые пятна на электронограмме тонкого среза пленки полиэтилена высокой плотности (см. Дополнительные

материалы, рис. 2а). На рис. 2 представлена гистограмма распределения по размерам наночастиц гидроксида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности. Кривая распределения наночастиц по размерам имеет унимодалный характер с выраженным максимумом ~14 нм. Наиболее вероятный размер единичной наночастицы гидроксида алюминия несколько превышает средний диаметр пор мезопористой полимерной матрицы (~7 нм), что можно объяснить тем, что в частично кристаллических полимерах введенная низкомолекулярная добавка полностью локализована в размягченной аморфной фазе полимера, которая представлена как совокупность фибрилл и разделяющих их пор. Реакция гидролиза соли алюминия протекает довольно интенсивно (15–20 мин) и сопровождается ростом кристаллов гидроксида алюминия. В результате несмотря на то, что фибриллы и кристаллиты полимера сдерживают развитие кинетики кристаллизации низкомолекулярного компонента, жесткость самой наночастицы значительно превышает жесткость фибриллизованного материала, что и приводит к формированию частиц несколько большего размера за счет изгиба и податливости фибрилл.

Содержание наночастиц гидроксида алюминия в матрице полиэтилена высокой плотности определяли гравиметрически. Установлено, что содержание гидроксида алюминия в нанокomпозиционном материале на основе полиэтилена высокой плотности составляет 7–9 мас%, что находится в хорошем соответствии с расчетными данными в предположении, что пористая структура заполняется раствором в отсутствие селективного взаимодействия. При температуре выше 600°C гидроксид алюминия полностью разлагается на оксид алюминия и воду.

На следующем этапе работы проведена оценка горючести полученных нанокomпозиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и гидроксида алюминия. Стандартным методом определения горючести полимеров является метод UL 94 (Underwriters Laboratories) для оценки кислородного индекса при проведении испытаний в режиме вертикального или горизонтального пламени. Однако следует отметить, что метод UL 94 обычно используют для испытаний полимерных

образцов в виде стержней толщиной 3–6 мм. При снижении толщины образцов реализуются более высокие температурные градиенты, и время прогрева тонких образцов снижается, что в совокупности с рядом других факторов приводит к значительному отклонению величины кислородного индекса от истинного значения. Таким образом, для исследуемых в работе пленок полиэтилена высокой плотности толщиной 60 мкм метод UL 94 не является оптимальным и может быть использован исключительно для приблизительной оценки горючести полученных нанокomпозиционных материалов. В случае тонких пленок оптимальным методом является метод оценки горючести в режиме вертикального пламени. Показано, что при испытаниях в таком режиме нанокomпозиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности и гидроксида алюминия полностью не поддерживает горение. Важно отметить, что при этом происходит формирование кокса и образование защитного слоя, что в конечном итоге снижает выход продуктов горения в газовую фазу. Более того, при внесении исследуемых образцов в вертикальное пламя не происходит формирование горящих капель, которые являются дополнительным источником возгорания.

Для увеличения содержания гидроксида алюминия в полимерной матрице, использовали прием циклического нагружения. Впервые эффективность данного подхода показана на примере введения солей серебра в пленки полиэтилена высокой плотности при деформировании по механизму крейзинга [12]. Силовое импрегнирование полиэтилена высокой плотности проводили путем многократного циклического нагружения/разгрузки следующим образом: деформирование пленок полиэтилена высокой плотности в насыщенном растворе шестиводного хлорида алюминия в этаноле до 200% с последующей усадкой полимера (обратимая деформация ~85–90%); повторное деформирование полиэтилена высокой плотности в том же растворе до 200% и повторная усадка (2 цикл); и так далее до проведения 8–10 циклов. После удаления растворителя из объема полимера образцы полиэтилена высокой плотности, содержащие соль алюминия, высушивали и отжигали в изометрических условиях для стаби-

лизации их структуры. По мере увеличения числа циклов содержание соли алюминия в пленке полиэтилена высокой плотности возрастает и после восьми циклов достигает постоянного значения ~28–32 мас%, что почти на 400% выше по сравнению с количеством данной соли, введенной после однократного силового импрегнирования в насыщенном растворе в этаноле и/или при влажном импрегнировании мезопористого полиэтилена высокой плотности. Отметим, что после проведения восьмого цикла нагружение/разгрузка вес образца не изменялся, т. е. происходило насыщение полимерной матрицы. Электронограмма полученных нанокomпозитов (см. Дополнительные материалы, рис. 3) показывает наличие ярких колец и рентгеновских рефлексов, отвечающих кристаллической решетке хлорида алюминия. Микрофотографии ПЭМ указывают на наличие наночастиц хлорида алюминия сферической формы.

На рис. 3а представлена гистограмма распределения по размерам наночастиц хлорида алюминия в матрице полиэтилена высокой плотности после циклического нагружения. Кривая распределения наночастиц соли алюминия по размерам носит унимодальный характер с максимумом при ~6 нм. Установлено, что в результате проведения *in situ* гидролиза хлорида алюминия в присутствии щелочной среды в мезопорах полиэтилена высокой плотности после циклического нагружения содержание гидроксида алюминия составляет ~26–28 мас%, т. е. увеличивается в ~2.5 раза. При введении соли алюминия из раствора в циклическом режиме происходит дополнительный захват неорганического компонента под действием отрицательного гидростатического давления и его диспергирование в фибриллярно-мезопористой структуре полимера. Увеличение среднего размера наночастиц хлорида алюминия от 3 до 6 нм связано с накоплением соли алюминия на высоко развитой поверхности мезопористого полиэтилена высокой плотности. В мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности происходит формирование кристаллических наночастиц гидроксида алюминия сферической и овальной формы, которые равномерно распределены по всему объему полимера (см. Дополнительные материалы, рис. 4).

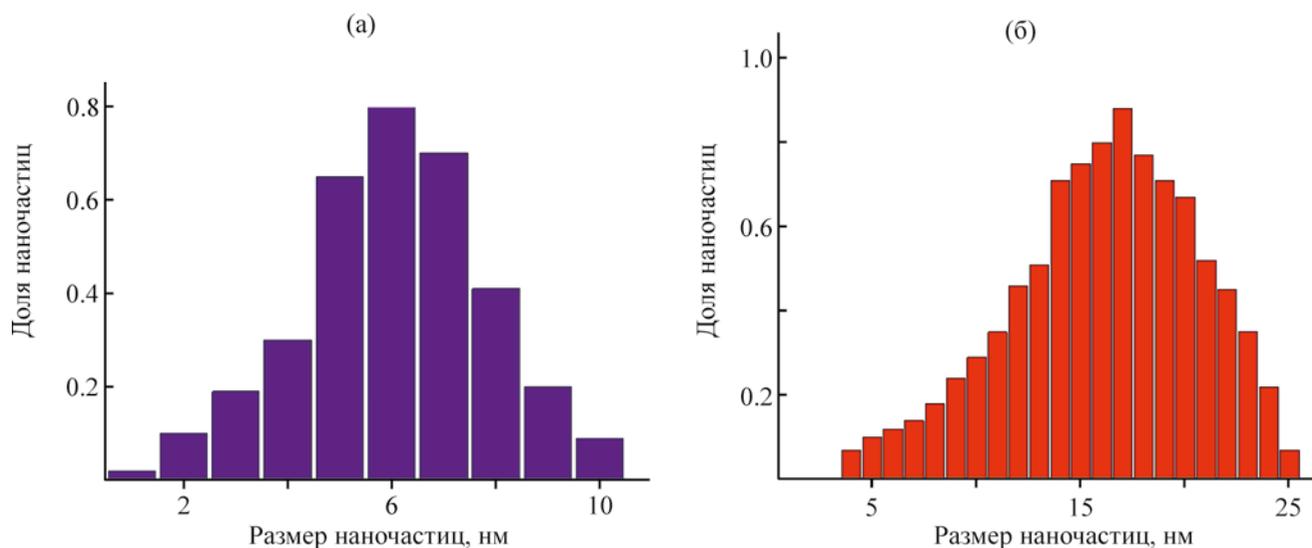


Рис. 3. Гистограммы распределения по размерам наночастиц хлорида алюминия (а) и гидроксида алюминия (б) в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности после циклического нагружения.

На рис. 3б представлена гистограмма распределения по размерам наночастиц гидроксида алюминия, сформировавшихся в результате гидролиза хлорида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности после многократного циклического нагружения. Кривая распределения наночастиц гидроксида алюминия имеет унимодальный характер с выраженным максимумом при ~17 нм. Наночастицы гидроксида алюминия в данном случае имеют широкое распределение по размерам: средний размер составляет 14–20 нм, минимальный 3–5 нм, а максимальный 25 нм. Следует отметить отсутствие агрегации наночастиц даже при высоких концентрациях гидроксида алюминия.

При изучении горючести мезопористого полиэтилена высокой плотности, содержащего 26–28 мас% гидроксида алюминия в высокодисперсном состоянии, в режиме вертикального пламени установлено, что образец не поддерживает горение, происходит активное формирование кокса, и горящие капли не образуются. Данный результат свидетельствует о значительном снижении горючести полученного материала по сравнению с исходным полиэтиленом высокой плотности, не содержащим антипирен. Установлено, что созданные методом крейзинга гибридные органо-не-

органические нанокмпозиционные материалы с пониженной горючестью на основе полиэтилена высокой плотности и наноструктурированного гидроксида алюминия обладают высокими механическими и прочностными характеристиками на уровне исходного полиэтилена высокой плотности (деформация при разрыве на воздухе составляет 450–500%), что выгодно отличает их от известных аналогов, содержащих в качестве антипирена более 60 мас% гидроксида алюминия.

Таким образом, разработаны новые подходы к созданию гибридных органо-неорганических нанокмпозиционных материалов пониженной горючести на основе полиэтилена высокой плотности и неорганического экологически безопасного антипирена гидроксида алюминия в наноразмерном состоянии за счет проведения *in situ* гидролиза прекурсора соли алюминия в мезопористых матрицах полиэтилена высокой плотности, полученных при деформировании полимера по механизму межкристаллитного крейзинга. Предложены методы введения неорганических компонентов в мезопористые полимерные матрицы из насыщенных растворов этанола как при силовом, так и при пассивном влажном импрегнировании. Показано, что наиболее эффективным способом введения высоких концентраций неорганической

соли алюминия в мезопористую полимерную матрицу является силовое импрегнирование при проведении циклического нагружения по механизму крейзинга частично кристаллического полиэтилена высокой плотности в присутствии насыщенного спиртового раствора соли алюминия. Циклическое нагружение полиэтилена высокой плотности позволяет увеличить содержание соли алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности на ~400%. Показано, что соль алюминия равномерно распределена в объеме полиэтилена высокой плотности в виде сферических наночастиц с размерами до 10 нм. Оптимальными условиями для проведения *in situ* гидролиза соли алюминия в мезопорах полиэтилена высокой плотности как микрореакторах является использование в качестве щелочной среды водных растворов аммиака. Установлено, что реакция щелочного гидролиза соли алюминия приводит к равномерному распределению гидроксида алюминия в объеме полимерной матрицы в виде наночастиц с размером до 25 нм. Показано, что полученные нанокomпозиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности, содержащие не более 30 мас% низкомолекулярного неорганического антипирена гидроксида алюминия в высокодисперсном состоянии, обладают пониженной горючестью, и высокими механическими свойствами на уровне исходного полиэтилена высокой плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пленки полиэтилена высокой плотности толщиной 60 мкм (ООО «Пластполимер», Россия). Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе TA 4000 Mettler в ячейке ДСК 30. Скорость нагрева составляла 20 град/мин; навеска образцов ~ 1.0 мкг.

Растяжение пленок полиэтилена высокой плотности проводили в ручных зажимах со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре до фиксированной степени вытяжки. Начальные размеры рабочей части образцов составляли 50×30 мм (ширина×длина). Величину степени деформации ε (%) определяли по формуле (4).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100, \quad (4)$$

где Δl – разность конечной и начальной длины рабочей части образца, l_0 – начальная длина рабочей части образца. В качестве физически активной жидкой среды использовали *n*-гептан, этиловый спирт и бифазную эмульсию типа «масло в воде» (М/В эмульсия) с высоким содержанием воды (95 об%), где активной фазой являлся *n*-гептан.

В качестве прекурсора для введения в мезопористые полимерные матрицы на основе полиэтилена высокой плотности и формирования гидроксида алюминия при последующем *in situ* гидролизе использовали неорганическую соль-кристаллогидрат – шестиводный хлорид алюминия. Введение соли алюминия в мезопористую матрицу на основе полиэтилена высокой плотности проводили различными способами: (1) при силовом импрегнировании пленок полиэтилена высокой плотности при однократной вытяжке в насыщенном растворе шестиводного хлорида алюминия в этиловом спирте; (2) при силовом импрегнировании пленок полиэтилена высокой плотности путем многократного циклического нагружения/разгрузки в следующем режиме: деформирование пленок полиэтилена высокой плотности в насыщенном растворе хлорида алюминия в этаноле до 200% с последующей усадкой образцов до полного залечивания пористости (обратимая деформация ~85–90%), повторное деформирование полиэтилена высокой плотности в том же растворе до 200% и повторная усадка (2 цикл) и так далее до проведения 8–10 циклов; (3) при пассивном влажном импрегнировании при использовании образцов полиэтилена высокой плотности после деформирования в присутствии *n*-гептана и бифазной эмульсии типа «масло в воде» (*n*-гептан являлся органическим компонентом) по механизму межкристаллитного крейзинга до степени вытяжки 200%. После деформирования проводили удаление жидкой среды из объема полимера в струе сжатого воздуха в течение 30 мин до достижения постоянного веса; для придания стабильности формы образцы отжигали при 110°C в течение 20–30 мин [18]. Введение шестиводного хлорида алюминия в стабильную открытопористую структуру полиэтилена высокой плотности проводили методом влажного импрегнирования соли алюминия из насыщенного раствора соли алюминия в этиловом спирте.

Мезопористые образцы помещали в насыщенный спиртовой раствор шестиводного хлорида алюминия на 2 ч, затем высушивали в вакуумном шкафу до достижения постоянной массы; содержание функциональной добавки определяли методами гравиметрии и ТГА. Взвешивание производили на лабораторных весах ER-182A (Германия) с точностью до 0.1 мг.

Привес введенного в образцы полиэтилена высокой плотности шестиводного хлорида алюминия ω (%) рассчитывали по формуле (5).

$$\Delta\omega = \frac{\Delta m}{m_0 + \Delta m} \times 100, \quad (5)$$

где m_0 – начальная масса образца, Δm – разница между массой образца полимера до и после помещения в раствор соли алюминия.

Гидролиз *in situ* хлорида алюминия в мезопористой матрице полиэтилена высокой плотности проводили в щелочной среде в присутствии водного раствора гидроксида аммония (рН 8–10). Количество гидроксида алюминия определяли по взвешиванию и термогравиметрическим методом по определению массы сухого остатка, образовавшегося после выжигания полимерной матрицы. Исследования проводили с помощью термоанализатора TA4000 Mettler с использованием приставки TG50 (Mettler Toledo, Швейцария). Образцы пленок с исходной навеской 7–10 мг помещали в тигель из глинозема, снабженный крышечкой с отверстием, для выхода продуктов разложения. Чашку с тиглем размещали на платформе микровесов и опускали в печь. Образцы нагревали в токе воздуха от 25 до 700°C со скоростью 20 град/мин. Ошибка эксперимента составляет 3%.

Для изучения структуры нанокomпозиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и получения информации о размерах и пространственном распределении наночастиц соли и гидроксида алюминия использовали просвечивающий электронный микроскоп LEO-912 ABOMEGA (Carl Zeiss). Образцы для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии готовили в виде ультратонких поперечных срезов (толщиной ~8-10 мкм) при комнатной

температуре с использованием алмазного ножа (ультрамикротом Reichert Jung) и помещали на медные сетки, покрытые формваром. С использованием программного обеспечения Femtoscan провели оценку размера частиц в полимерной матрице. В качестве стандарта использовали микродифрактограмму золота.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аржакова Ольга Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8811-5528>

Ярышева Алена Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4997-6883>

Долгова Алла Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0551-6124>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.С. Абрамчуку (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) за помощь в проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00178).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22100109 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilkie C.A., Morgan A.B.* Fire retardancy of polymeric materials. Boca Raton: CRC Press, 2010.
2. *Михайлин Ю.А.* Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб: Научные основы и технологии, 2011.
3. *Hu Y., Wang X.* Flame retardant polymeric materials: a Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2019.

4. Bar M., Alagirusamy R., Das A. // *Fibers Polym.* 2015. Vol. 16. N 4. P. 705. doi 10.1007/s12221-015-0705-6
5. Fink J.K. *Flame retardants: Materials and applications.* Beverly: Wiley-Scrivener, 2020.
6. Visakh P.M., Yoshihiko A. *Flame retardants: Polymer blends, composites and nanocomposites.* Berlin: Springer, 2015.
7. Morgan A.B., Wilkie C.A. *The non-halogenated flame retardant handbook.* Salem: Scrivener Publishing LLC, 2014.
8. Morgan A.B., Wilkie C.A. *Fire retardancy of polymeric materials.* Boca Raton: CRC Press, 2009.
9. Узденский В.Б. // *Пластикс.* 2003. № 2. С. 10.
10. Weil E.D., Levchik S. // *J. Fire Sci.* 2008. Vol. 26. P. 243. doi 10.1177/0734904108089485
11. Volynskii A.L., Bakeev N.F. *Surface phenomena in the structural and mechanical behaviour of solid polymers.* London: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016.
12. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva A.Y., Nikishin I.I., Volynskii A.L. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. Vol. 2. N 6. P. 2338. doi 10.1021/acsapm.0c00288
13. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Rukhlya E.G., Volynskii A.L. // *Polymer.* 2019. Vol. 161. P. 151. doi 10.1016/j.polymer.2018.12.018
14. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11. P. 18701. doi 10.1021/acsami.9b02570
15. Hoffman J.D., Miller R.L., Marand H., Roitman D.B. // *Macromolecules.* 1992. Vol. 25. P. 2221. doi 10.1021/ma00034a025
16. Chipara M., Jones B., Chipara D.M., Li J., Lozano K., Valloppilly S., Sellmyer D. // *E-Polymers.* 2017. Vol. 17. P. 303. doi 10.1515/epoly-2016-0286
17. Krishnaswamy R.K., Sukhadia A.M. // *Polymer.* 2000. Vol. 41. P. 9205. doi 10.1016/s0032-3861(00)00136-1
18. Arzhakova O.V., Prishepa D.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // *Polymer.* 2019. Vol. 170. P. 151. doi 10.1016/j.polymer.2018.12.018
19. Arzhakova O.V., Kopnov A.Y., Nazarov A.I., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // *Polymer.* 2020. Vol. 186. P. 122020. doi 10.1016/j.polymer.2019.122020

Flame-Retardant Polymeric Materials Based on High-Density Polyethylene and Aluminium Hydroxide Nanoparticles

O. V. Arzhakova^{a,*}, A. Yu. Kopnov^a, D. K. Chaplygin^a, A. Yu. Yarysheva^a, and A. A. Dolgova^a

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: arzhakova8888@gmail.com*

Received May 19, 2022; revised June 24, 2022; accepted June 30, 2022

Organo-inorganic nanocomposite materials based on high-density polyethylene and inorganic and ecologically safe flame-retardant aluminum hydroxide were prepared according to the fundamental strategy of environmental crazing of polymers. The protocols providing the efficient introduction of aluminum salt as a precursor to mesoporous polymeric matrixes were advanced, and optimal conditions of *in situ* hydrolysis of aluminum salt within confined space of mesopores were found. As a result of hydrolysis, aluminum salt is converted into aluminum hydroxide as nanoparticles, which are uniformly distributed within the polymer matrix with unimodal size distribution. The resultant nanocomposite HDPE-based materials with low content of aluminum hydroxide (below 30 wt%) are characterized by low flammability and high mechanical characteristics.

Keywords: hybrid organic-inorganic nanocomposite materials, high-density polyethylene, mesoporous polymeric matrices, *in situ* hydrolysis, ecologically safe flame-retardant, aluminum hydroxide nanoparticles