

УДК 541.64: 539.3

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

© 2023 г. О. В. Аржакова^{1,*}, А. А. Долгова¹, А. Ю. Копнов¹,
А. Ю. Ярышева¹, член-корреспондент РАН А. Л. Волынский¹

Поступило 20.07.2022 г.

После доработки 23.11.2022 г.

Принято к публикации 25.11.2022 г.

Разработан новый подход к созданию нанокompозиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и неорганического антипирена гидроксида магния с использованием фундаментальной стратегии крейзинга полимеров. Предложены эффективные способы введения нитрата магния как прекурсора в мезопористые полимерные матрицы и определены оптимальные условия проведения *in situ* гидролиза в условиях затрудненного объема в мезопорах полиэтилена высокой плотности. Установлено, что в результате *in situ* гидролиза нитрата магния происходит формирование наночастиц гидроксида магния сферической или игольчатой форм, равномерно распределенных в объеме матрицы полиэтилена высокой плотности. Полученные нанокompозиционные полимерные материалы с низким содержанием наночастиц гидроксида магния (до 30 вес. %) обладают пониженной горючестью и механическими характеристиками, сравнимыми со значениями для исходного полимера.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, мезопористые полимерные матрицы, антипирены, понижение горючести, наночастицы гидроксида магния

DOI: 10.31857/S2686953522600520, **EDN:** OVNMVM

Пожарная опасность полимеров, обусловленная их высокой горючестью и сопутствующими процессами выделения токсичных веществ при горении, представляет собой серьезную проблему при их практическом использовании в различных отраслях промышленности, техники, строительства и в быту. В настоящее время одним из направлений в создании полимерных материалов с пониженной горючестью являются поиск и разработка новых методов введения в полимеры различного рода специальных огнезащитных добавок — антипиренов, — которые препятствуют воспламенению и снижают скорость распространения пламени. Следует отметить, что важными требованиями к такого рода материалам является обеспечение их высоких функциональных и прочностных свойств. Традиционно в качестве антипиренов используют неорганические и органические вещества, содержащие галогены, металлы, фосфор,

азот, бор или сочетание данных элементов [1–3]. Создание и разработка полимерных материалов нового поколения с пониженной горючестью и высокими физико-механическими свойствами на основе крупнотоннажных полимеров — актуальная задача современного материаловедения. Важным аспектом при решении данной проблемы является отказ от галогенсодержащих антипиренов вследствие их высокой токсичности и экологической опасности.

Эффективность действия введенных в полимер антипиренов значительно увеличивается при обеспечении их равномерного распределения в объеме матрицы и при условии, что антипирен присутствует в виде наночастиц размером до 50 нм, поскольку эффективность действия антипирена при горении обычно увеличивается с ростом поверхности контакта добавки с полимерным субстратом [4–6]. Актуальность создания материалов с пониженной горючестью на основе полиолефинов определяется тем фактом, что полиолефины занимают первое место среди полимеров по мировому производству и темпам его роста. Наиболее традиционными и экологически безопасными антипиренами для полиоле-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: arzhakova8888@gmail.com

финов являются гидроксиды алюминия и магния [6, 7]. При воздействии высоких температур и прямого пламени снижение горючести полимерных материалов, содержащих гидроксиды магния и алюминия, обусловлено эндотермическим процессом разложения гидроксидов металлов. Данный процесс сопровождается выделением воды и поглощением тепла, что приводит к значительному понижению температуры на поверхности горящего полимера, снижению воздействия кислорода и уменьшению скорости горения. Кроме того, гидроксиды металлов способствуют протеканию процессов коксообразования, формированию защитного слоя на поверхности горящего полимера и, тем самым, снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу. Преимущество гидроксида магния, по сравнению с гидроксидом алюминия, заключается в том, что он обладает более высокой теплостойкостью: до 300°C в сравнении с 230°C для гидроксида алюминия. Существующие методы введения гидроксидов алюминия и магния в полимеры включают в себя смешение с расплавами полимеров и последующее формование полимерных изделий в виде пленок, волокон и пр. Однако для повышения огнестойкости нанокomпозиционных полимерных материалов необходимо введение в полимер больших количеств гидроксидов металлов вплоть до 60 вес. %, что значительно снижает показатели и физико-механические свойства полученных материалов [8–10].

Крейзинг является особым видом структурно-механической модификации полимеров при их деформировании в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС) с формированием мезопористой структуры [11–13]. Использование фундаментальной стратегии крейзинга позволяет решить задачу создания эффективных полимерных материалов пониженной горючести на основе полиолефинов и гидроксидов металлов за счет равномерного распределения антипиренов в объеме полимера в наноразмерном состоянии. В результате требуемые показатели нанокomпозиционного материала при горении могут быть достигнуты при относительно невысоком содержании неорганического компонента.

Целью данной работы является разработка метода получения гибридных органо-неорганических негорючих нанокomпозиционных полимерных материалов с пониженной горючестью на основе полиэтилена высокой плотности и гидроксида магния при формировании наночастиц неорганического антипирена гидроксида магния в мезопористой полимерной матрице в результате проведения *in situ* основного гидролиза соли магния как прекурсора.

Для получения мезопористых полимерных матриц в качестве исходного полимера использовали промышленные пленки полиэтилена высо-

кой плотности (ПЭВП) толщиной 60 мкм (ООО Пластполимер, Россия). Структуру исходных пленок ПЭВП исследовали различными физико-химическими методами. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии по площади пика плавления с учетом теплоты плавления идеального кристалла (290 Дж г⁻¹ для ПЭВП [14]) установлено, что степень кристалличности исходного полимера составила 60%, а содержание аморфной фазы – 40%. Аморфная фаза ПЭВП находится в высокоэластическом состоянии (температура стеклования –70°C). Результаты исследований исходных пленок ПЭВП методом широкоугольного рассеяния показали наличие рефлексов при 21.5° и 23.9°, соответствующих плоскостям (110) и (200), что характерно для кристаллической структуры ПЭВП [15]. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что пленки исходного экструдированного ПЭВП обладают ламеллярной структурой, при этом размеры кристаллитов в поперечном направлении вдоль направления экструзии составляют 30–40 нм (толщина ламелей) и ~300 нм в продольном направлении (длина ламелей).

Мезопористые полимерные матрицы получали при деформировании пленок ПЭВП в ручных зажимах с постоянной скоростью (5 мм мин⁻¹) при комнатной температуре в присутствии ФАЖС (*n*-гептана) [16]. Деформирование ПЭВП в присутствии ФАЖС сопровождалось развитием объемной пористости по механизму межкристаллитного крейзинга: максимальная пористость составила ~45 об. % при деформировании пленок ПЭВП в *n*-гептане до степени вытяжки 200%. Показано, что при данной степени вытяжки диаметр пор, определенный как методом проникновения жидкостей под действием градиента давления с использованием гидродинамических моделей Хагена–Пуазейля, так и методом атомно-силовой микроскопии [16], составлял ~7 нм. Для дальнейших исследований выбраны образцы ПЭВП с максимальным уровнем пористости.

В данной работе в качестве экологически безопасной альтернативы легковоспламеняемым, токсичным и дорогостоящим органическим растворителям для реализации крейзинга ПЭВП использовали двухфазные эмульсии типа масло-в-воде (МВ-эмульсия) с высоким содержанием воды (95 об. %) на основе термодинамически несовместимых компонентов [17]. МВ-эмульсии получали при комнатной температуре методом дробления капель при интенсивном механическом перемешивании жидких термодинамически несовместимых компонентов – воды и *n*-гептана по методике [17]. Метод позволяет получать однородные мелкодисперсные эмульсии с размером капель дисперсной фазы от 1 до 10 мкм [17]. Полученные МВ-эмульсии сохраняют стабильность в течение

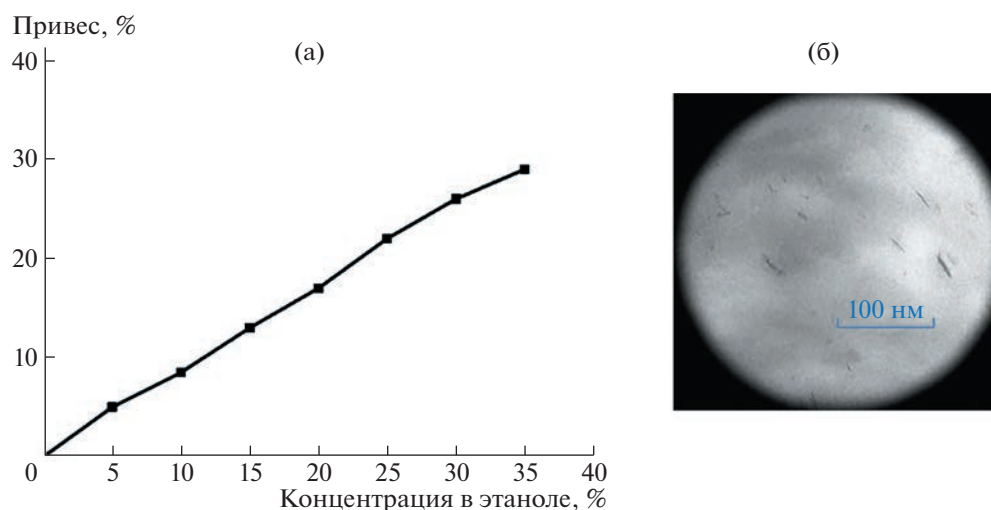


Рис. 1. Зависимость содержания нитрата магния в мезопористой матрице ПЭВП от концентрации нитрата магния в спиртовом растворе (а), ПЭМ-микрофотография наночастиц нитрата магния в мезопористой матрице ПЭВП (б).

20–30 мин, и данного времени достаточно для проведения процесса деформирования полимерных образцов. Показано, что для реализации крейзинга и формирования пористости эффективность МВ-эмульсий с высоким содержанием воды полностью идентична действию чистого органического растворителя (*n*-гептана) [17]. Исследования механических свойств исходного ПЭВП и нанокмпозиционного материала на основе ПЭВП и наночастиц гидроксида магния проводили при одноосном растяжении на воздухе со скоростью 5 мм мин^{-1} при комнатной температуре на универсальном динамометре Hounsfield N1KS (Великобритания). Образцы для механических испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части $4 \times 10 \text{ мм}$. В каждой серии механические испытания проводили на 5–7 образцах, результаты усредняли. Ошибка эксперимента составляла не более 5%.

После деформирования в ФАЖС мезопористые ПЭВП матрицы отличаются высокой нестабильностью формы и восстанавливают свои исходные размеры в свободном состоянии как на воздухе, так и в присутствии ФАЖС. Для стабилизации мезопористой структуры ПЭВП и получения пористых образцов с высокой стабильностью формы необходимы полное удаление ФАЖС из объема полимера в изометрических условиях и отжиг при 110°C в течение 30 мин [17].

В качестве прекурсора для введения в стабильные открытопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП и формирования гидроксида магния при последующем *in situ* гидролизе использовали шестиводный нитрат магния (кристаллогидрат). Соли магния в мезопористые ПЭВП матрицы вводили при пассивном влажном импрегнировании стабильных мезопористых ПЭВП-матриц

при их пропитке раствором соли магния в этаноле до достижения равновесного состояния ($\sim 1 \text{ ч}$). Содержание нитрата магния в полимерной матрице определяли гравиметрически, экспериментальная ошибка составляла 0.2%. Установлено, что содержание нитрата магния зависит от концентрации нитрата магния в спиртовом растворе. При концентрации нитрата магния в спиртовом растворе 35 вес. % содержание нитрата магния в ПЭВП-матрице составляло 28–30 вес. % (рис. 1а).

Характер распределения и форму частиц нитрата магния в мезопористых матрицах ПЭВП исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы готовили при комнатной температуре в виде ультратонких поперечных срезов (толщиной 8–10 мкм) с использованием алмазного ножа (ультрамикротом Reichert-Jung, Германия) и помещали на медные сетки, покрытые формваром. ПЭМ-микрофотографии получены на микроскопе LEO-912 ABOMEGA (CarlZeiss, Германия). Анализ ПЭМ-микрофотографий показал, что в полимерной матрице формируются наночастицы нитрата магния асимметричной игольчатой формы, которые равномерно распределены по всему объему полимера (рис. 1б). Средняя длина наночастиц составляла 10–30 нм, а поперечный размер — 3–5 нм.

Подобраны условия проведения эффективно *in situ* гидролиза нитрата магния до гидроксида магния в затрудненном объеме в наноразмерных порах мезопористых матриц ПЭВП. В данном случае наноразмерные поры полимерной матрицы служат своеобразными микрореакторами и обеспечивают формирование гидроксида магния в объеме полимера в высокодисперсном наноразмерном состоянии. Для проведения гидролиза в качестве основной среды использовали водный

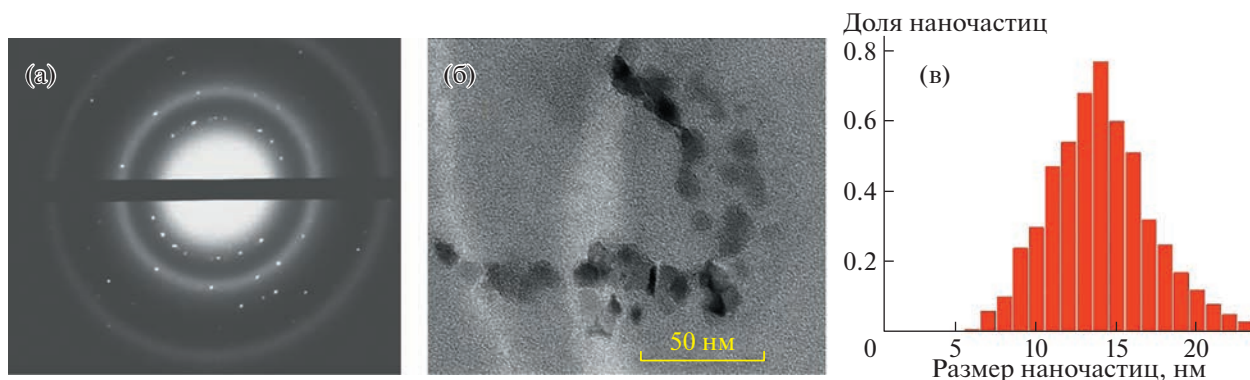
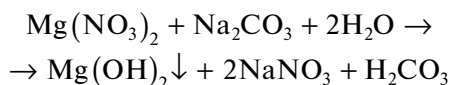


Рис. 2. Электронограмма (а), ПЭМ-микрофотография ультратонкого среза мезопористой пленки ПЭВП, содержащей наночастицы гидроксида магния, (б) и гистограмма распределения по размерам наночастиц гидроксида магния в мезопористой ПЭВП-матрице (в).

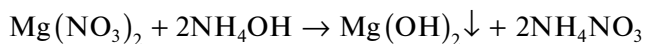
раствор карбоната натрия и водный раствор аммиака (рН 8–9). Гидролиз нитрата магния в присутствии водного раствора карбоната натрия протекает по следующей схеме:



После проведения *in situ* гидролиза нитрата магния методом ПЭМ установлено, что на электронограмме мезопористой ПЭВП-пленки присутствуют рентгеновские рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 2.36, 2.73, 1.46 и 1.58 Å, которые характерны для кристаллической решетки гидроксида магния (рис. 2а). Этот факт говорит о том, что гидролиз нитрата магния в условиях затрудненного пространства проходит до формирования гидроксида магния.

В результате протекания основного гидролиза соли магния в мезопористой матрице ПЭВП в присутствии водного раствора карбоната натрия формируются наночастицы (НЧ) гидроксида магния как сферической, так и овальной форм (рис. 2б). Кривая распределения НЧ гидроксида магния по размерам носит унимодальный характер с максимумом при 14 нм, что превышает значения среднего диаметра пор мезопористой ПЭВП-матрицы (~7 нм) (рис. 2в). Этот факт можно объяснить тем, что жесткость самой наночастицы значительно превышает жесткость фибрилизованного материала, и в результате формируются частицы несколько большего размера по сравнению со значениями диаметра пор.

Для проведения *in situ* гидролиза нитрата магния также использовали водный раствор аммиака согласно следующему уравнению:



При проведении гидролиза нитрата магния водным раствором аммиака происходит формирование НЧ гидроксида магния игольчатой формы

(рис. 3): средняя длина НЧ составляет 80–100 нм, а поперечные размеры 4–8 нм.

Содержание НЧ гидроксида магния в матрице ПЭВП после *in situ* гидролиза в основной среде составило 24–27 вес. %.

Оценку горючести полученных на основе ПЭВП и НЧ гидроксида магния наноконпозиционных материалов проводили согласно стандарту UL 94 (Underwriters Laboratories), который является общепринятым для определения горючести, способности материала к гашению или распространению пламени после воспламенения образца. Следует отметить, что в данном методе испытывают полимерные образцы в виде стержней толщиной от 2 до 6 мм. Уменьшение толщины образцов приводит к реализации более высоких температурных градиентов, к снижению времени прогрева образцов, и, как следствие, к значительному отклонению определяемого значения горючести от истинного значения. В настоящей работе наноконпозиционные материалы получены на основе тонких пленок ПЭВП с исходной толщиной 60 мкм, в связи с чем проведена только приблизительная оценка их горючести. Установлено, что при испытаниях в режиме вертикального пламени полученный наноконпозиционный материал не поддерживал горение и при удалении источника пламени наблюдалось затухание. Важно отметить, что при внесении исследуемых образцов в вертикальное пламя не происходило формирование горящих капель, которые являются дополнительным источником возгорания. Кроме того, образуется кокс и формируется защитный слой на поверхности горящего полимера, что в конечном итоге приводит к снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу, к уменьшению потока горючих газов к пламени. Полученный результат свидетельствует о понижении горючести наноконпозиционного материала по сравнению с ПЭВП, не содержащим антипирен.

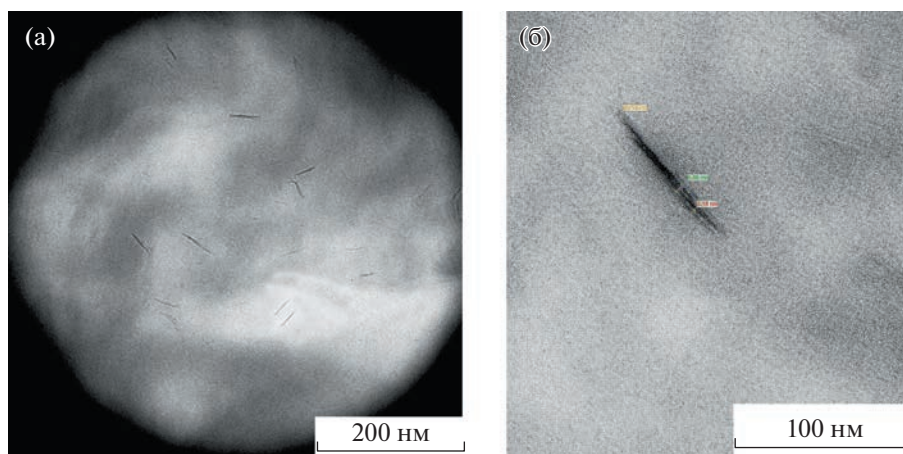


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии ультратонкого среза мезопористой пленки ПЭВП с наночастицами гидроксида магния (а) и единичной наночастицы гидроксида магния (б).

Отметим, что растяжение пленок ПЭВП для получения мезопористых полимерных матриц мы проводили с использованием ручных зажимов, но данный процесс может быть также осуществлен при растяжении с постоянной скоростью на машине для вытяжки и, таким образом, использован в промышленных масштабах. В настоящее время подходы к получению полимерных нанокомпозиционных материалов с пониженной горючестью с использованием стратегии крейзинга полимеров находятся на стадии научной разработки.

В настоящей работе установлено, что нанокомпозиционные полимерные материалы на основе ПЭВП и наночастиц гидроксида магния обладают механическими и прочностными характеристиками, сравнимыми со значениями для исходного полимера: модуль упругости снижается примерно на 10%, а деформация при разрыве уменьшается на ~100% и составляет 450–500%.

Таким образом, разработан эффективный подход к созданию нанокомпозиционных материалов пониженной горючести на основе ПЭВП и неорганического экологически безопасного антипирена гидроксида магния в виде наночастиц за счет проведения *in situ* гидролиза прекурсора соли магния в мезопористых ПЭВП-матрицах, полученных при деформировании полимера по механизму межкристаллитного крейзинга. Оптимальными условиями для проведения *in situ* гидролиза соли магния в мезопорах ПЭВП как микрореакторах является использование водного раствора карбоната натрия и водного раствора аммиака. Установлено, что в результате *in situ* гидролиза соли магния формируются наночастицы гидроксида магния сферической или игольчатой форм, равномерно распределенные в объеме ПЭВП-матрицы. Полученные нанокомпозиционные материалы на основе ПЭВП, содержащие

не более 30 вес. % низкомолекулярного неорганического антипирена гидроксида магния в высокодисперсном состоянии, обладают пониженной горючестью, а их механические и прочностные характеристики сравнимы со значениями для исходного ПЭВП.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flame retardant polymeric materials: A Handbook. Hu Y., Wang X. (Eds.). London, NY: CRC Press, 2019. 350 p.
2. Bar M., Alagirusamy R., Das A. // *Fibers Polym.* 2015. V. 16. № 4. P. 705–717. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0705-6>
3. Fink J.K. Flame retardants: Materials and applications. Wiley-Scrivener, 2020. 376 p.
4. Zong L., Li L., Zhang J., Yang X., Lu G., Tang Z. // *J. Clust. Sci.* 2016. V. 27. P. 1831–1841. <https://doi.org/10.1007/s10876-016-1045-4>

5. Sertsova A.A., Koroleva M.Yu., Yurtov E.V., Pravednikova O.B., Dutikova O.S., Gal'braikh L.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. № 5. P. 772–777. <https://doi.org/10.1134/S0040579510050222>
6. Hiremath P., Arunkumar H.S., Shettar M. // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. № 10. P. 10952–10956. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.08.051>
7. Hornsby P.R. // Fire Mater. 1994. V. 18. № 5. P. 269–276. <https://doi.org/10.1002/fam.810180502>
8. Fire retardancy of polymeric materials. 2nd Edition. Wilkie C.A., Morgan A.B. (Eds.). London, NY: CRC Press, 2010. 853 p.
9. The non-halogenated flame retardant handbook. Morgan A.B., Wilkie C.A. (Eds.). Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing LLC, 2014. 400 p.
10. Weil E.D., Levchik S. // J. Fire Sci. 2008. V. 26. P. 243–281. <https://doi.org/10.1177/0734904108089485>
11. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva A.Y., Nishkin I.I., Volynskii A.L. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 6. P. 2338–2349. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00288>
12. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Surface phenomena in the structural and mechanical behaviour of solid polymers. London, New York: Taylor & Francis, 2016. 526 p.
13. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 18701–18710. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02570>
14. Hoffman J.D., Miller R.L., Marand H., Roitman D.B. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 2221–2229. <https://doi.org/10.1021/ma00034a025>
15. Chipara M., Jones B., Chipara D.M., Li J., Lozano K., Valloppilly S., Sellmyer D. // e-Polymers. 2017. V. 17. P. 303–310. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0286>
16. Arzhakova O.V., Prishchepa D.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // Polymer. 2019. V. 170. P. 179–189. <https://doi.org/10.1016/polymer.2010.03.019>
17. Arzhakova O.V., Kopnov A.Yu., Nazarov A.I., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // Polymer. 2020. V. 186. P. 122020. <https://doi.org/10.1016/polymer.2019.122020>

AN EFFICIENT APPROACH FOR THE PREPARATION OF FLAME-RETARDANT NANOCOMPOSITE POLYMERIC MATERIALS BASED ON HIGH-DENSITY POLYETHYLENE AND MAGNESIUM HYDROXIDE

O. V. Arzhakova^{a,*}, A. A. Dolgova^a, A. Yu. Kopnov^a,
A. Yu. Yarusheva^a, and Corresponding Member of the RAS A. L. Volynskii^a

^a Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation

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

A novel approach for the development of nanocomposite materials based on high-density polyethylene and an inorganic flame retardant, magnesium hydroxide, *via* the fundamental strategy of environmental crazing of polymers has been advanced. Efficient methods for incorporation of magnesium nitrate as a precursor into mesoporous polymeric matrixes have been proposed, and the optimal conditions providing high-conversion *in situ* hydrolysis of magnesium salt to magnesium hydroxide within the confined space of mesopores of polymeric matrixes have been found. As a result of *in situ* hydrolysis, spherical or needle-like nanoparticles of magnesium hydroxide are found to be uniformly distributed within the volume of the high-density polyethylene matrix. The resultant nanocomposite polymeric materials with the low content of nanoparticles of magnesium hydroxide (below 30 wt. %) are characterized by reduced flammability and mechanical characteristics that are comparable to those of the initial polymer.

Keywords: high-density polyethylene, mesoporous polymeric matrices, flame-retardant, reducing flammability, magnesium hydroxide nanoparticles