

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА»**

На правах рукописи

БЕСЛАНЕЕВА АСИЯТ НИКОЛАЕВНА

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СОЛЯМИ**

02.00.06 – ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискания ученой степени кандидата технических наук

Нальчик – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение.....	3
1. Литературный обзор.....	7
1.1. Классификация фосфорорганических стабилизаторов полимерных материалов.....	7
1.2. Органофосфонаты в качестве стабилизаторов полимерных материалов.....	9
2. Обсуждение результатов.....	30
2.1. Исследование влияния фосфорорганических соединений на реологические характеристики полиэтилена высокой плотности.....	30
2.2. Деформационно-прочностные свойства композиций на основе ПЭВП и фосфорорганических соединений.....	50
2.3. Исследование термо- и термоокислительной деструкции ПЭВП и композиций на его основе.....	76
2.4. Исследование термостабильности композиций на основе полиэтилена высокой плотности методом ИКС-анализа.....	84
2.5. Огнестойкость композиционных материалов на основе ПЭВП.....	87
3. Экспериментальная часть.....	89
4. Заключение.....	105
5. Список литературы.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и изделия из них прочно вошли в жизнь современного человека. Одними из таких материалов являются термопласты, которые широко используют в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, в частности полиэтилены различных марок.

Во все времена актуальным является одно из наиболее важных направлений современной полимерной химии и технологии - изучение процессов старения и стабилизации полимеров. Поэтому работы комплексного исследования по созданию новых стабилизаторов и модификаторов приобретают особенно большое значение в санкционный для нашей страны период.

Актуальность настоящей работы заключается в том, что полиэтилен относится к одним из самых дешёвых полимеров, сочетающий ценные свойства со способностью перерабатываться всеми известными для термопластов высокопроизводительными методами. По этой причине в мировом производстве полимеризационных пластиков полиэтилен занимает первое место.

Благодаря сочетанию многих ценных качеств полиэтилен имеет самый широкий диапазон применения. Сегодня полиэтилен является одним из лучших материалов для упаковки различных продуктов питания, строительных материалов и многого другого. Пленки из полиэтилена, а также продукция на их основе, отличаются хорошей прочностью, исключительной газо- и влагонепроницаемостью.

Полиэтилен высокой плотности перерабатывается практически всеми базовыми способами, используемыми при работе с термопластами – экструзия, выдув, литье под давлением, ротоформование.

Но, как и любые полимерные материалы, полиэтилен для практических целей выпускается только с различными функциональными добавками - стабилизаторами, антипиренами, модификаторами, пластификаторами и т.д.

В качестве добавок к полимерным материалам для придания им необходимых физико-химических свойств используют различные стабилизаторы, модификаторы, антипирены и т.д. как низко-, так и высокомолекулярной природы. Особое место среди них занимают фосфорорганические соединения, придающие полимерам много ценных свойств. Наиболее изученными в качестве стабилизаторов полимеров среди них являются соединения трехвалентного фосфора. Что касается стабилизирующих свойств производных пятивалентного фосфора, то они изучены гораздо в меньшей степени.

За последнее время сильно возросло внимание исследователей к кислотам и солям пятивалентного фосфора, что подтверждается резким увеличением числа публикаций, посвященных синтезу и изучению стабилизирующих свойств таких веществ.

Модифицирующее и стабилизирующее влияние фосфонатов по отношению к полимерным материалам изучено недостаточно по сравнению с другими органическими производными пятивалентного фосфора. Чаще всего фосфонатами стабилизируют полиолефины и различные сополимеры олефинов.

Цель настоящей работы заключалась в разработке и исследовании новых композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности, стабилизированных циклогексилфосфоновой кислотой и ее магниевыми и кальциевыми солями, обладающих высокими деформационно-прочностными характеристиками, а также расширение ассортимента стабилизаторов и модификаторов полиолефинов органическими производными пятивалентного фосфора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка новых стабилизированных составов на основе полиэтилена высокой плотности и органических производных пятивалентного фосфора — циклогексилфосфоновой кислоты, циклогексилфосфоната магния и циклогексилфосфоната кальция;

- исследование характера влияния фосфорорганических соединений на реологические, деформационно-прочностные и термические свойства полиэтилена высокой плотности;

- установление взаимосвязи между концентрациями фосфорорганических соединений в полиэтилене и физико-механическими и термическими характеристиками разработанных композиционных материалов;

- разработка стабилизированного состава на основе полиэтилена высокой плотности и циклогексилфосфоновой кислоты и ее магниевых и кальциевых солей, обладающих повышенными механическими свойствами.

Научная новизна работы. Созданы новые высокопрочные композиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности, стабилизированные циклогексилфосфоновой кислотой и фосфонатами магния и кальция.

Впервые исследованы особенности влияния циклогексилфосфоновой кислоты и ее магниевых и кальциевых солей на реологические, механические и термические характеристики полиэтилена высокой плотности.

Установлено, что изученные органические производные пентавалентного фосфора являются более эффективными стабилизирующими добавками к полиэтилену высокой плотности по сравнению с широко используемым промышленным стабилизатором импортного производства Ирганокса-1010.

Показано, что использование в качестве стабилизаторов полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислоты и фосфонатов магния и кальция значительно уменьшит расход дорогостоящего зарубежного термостабилизатора полиолефинов и позволит решить проблему импортозамещения в данной области.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты расширяют ассортимент стабилизаторов для полиолефинов, в частности полиэтилена высокой плотности, и открывают возможность получения композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности с повышенными де-

формационно-прочностными свойствами при содержании фосфорорганических соединений в количестве 0,1-5,0 массовых процентов.

Обнаруженные закономерности влияния органических производных пентавалентного фосфора на механические и термические характеристики полиэтилена высокой плотности вносят вклад в формировании основы, необходимой для создания новых конкурентоспособных полимерных композиционных материалов с улучшенными механическими характеристиками.

Полученные результаты частично используются в образовательном процессе в Институте химии и биологии КБГУ в рамках преподавания дисциплин "Физикохимия композитов" и "Технология переработки пластических масс.

Создание новых фосфорорганических стабилизаторов и модификаторов для полимерных материалов, в частности полиолефинов, стало также актуальным по причине антироссийских санкций, введенных западными странами в последние годы. Ни для кого не секрет тот факт, что практически все известные стабилизаторы, используемые в промышленных масштабах, имеют импортное происхождение.

Выбранные нами для изучения в качестве стабилизаторов для полиэтилена высокой плотности фосфорорганические соединения представляют собой циклогексилфосфоновую кислоту и ее средние соли: циклогексилфосфонат кальция и циклогексилфосфонат магния, которые были получены на кафедре биохимии и химической экологии Института химии и биологии КБГУ командой моего научного руководителя.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Классификация фосфорорганических стабилизаторов полимерных материалов

Макромолекулы полиэтилена, полученного в присутствии катализаторов Циглера-Натта имеют значительно меньше боковых ответвлений, чем макромолекулы полимера, полученного радикальной полимеризацией.

Макромолекулы полиэтилена имеют линейное строение с небольшим числом боковых ответвлений. Наиболее разветвленными являются макромолекулы полиэтилена высокого давления, у которого на 1000 атомов углерода приходится наибольшее число метильных групп. Макромолекулы полиэтилена низкого давления по степени разветвленности занимают промежуточное положение между полиэтиленом высокого давления и полиэтиленом среднего давления.

Макромолекулы полиэтилена представляют собой длинные метиленовые цепи, в которых содержится некоторое количество метильных радикалов в виде концевых групп и боковых ответвлений. Наличие боковых ответвлений в макромолекулах нарушает упорядоченное расположение молекул и приводит к образованию наряду с кристаллическими участками и аморфных областей.

Макромолекулы полиэтилена представляют собой линейные метиленовые цепи, которые в зависимости от условий полимеризации и молекулярного веса имеют различную степень разветвленности.

Макромолекулы полиэтилена в кристаллитах принимают зигзагообразную транс-конформацию, которую можно рассматривать как предельную форму сплюсненной спирали. Атомы водорода в макромолекуле полиэтилена расположены четырьмя вертикальными колонками, причем две колонки связаны с четными, а две другие - с нечетными атомами углерода в цепи. При оптимальной упаковке макромолекул между двумя соседними атомами водорода расстояние составляет 2,534 Å.

При старении макромолекулы полиэтилена соединяются кислородными мостиками, что вызывает изменение его химического состава и структуры. Полиэтилен приобретает сетчатую структуру, теряет пластические свойства и эластичность. Пленка полиэтилена становится жесткой и хрупкой. Для предотвращения старения в полиэтилен вводят антиокислители (стабилизаторы): ароматические амины, фенолы, фосфорорганические и сернистые соединения. Добавляют и некоторое количество наполнителей (например, сажу), которые повышают отражающую способность полиэтилена по отношению к ультрафиолетовым лучам, атмосферостойкость.

Фосфорорганические соединения относятся к числу веществ с высокой реакционной способностью. Они все больше используются в различных отраслях промышленности: применяются в качестве пластификаторов и стабилизаторов при производстве синтетических смол и пластмасс, для обработки натуральных и синтетических волокон с целью придания им огнестойкости, в качестве катализаторов ряда реакций полимеризации, как присадки для улучшения качества бензина и смазочных масел, как огнестойкие гидравлические жидкости, в качестве поверхностно-активных веществ в текстильном производстве и при флотации руд [1].

В Институте химии и биологии КБГУ за последние три десятилетия проведены обширные исследования в направлении синтеза и изучения стабилизирующих свойств ряда органических производных пентавалентного фосфора. Фосфорорганические соединения (ФОС) представлены производными циклогексилфосфоновой кислоты. Установлено [2], что они являются эффективными стабилизаторами полимеров против их термо-, механо- и светоста-рения, а также хорошими антипиренами изученных полимеров.

Фосфорорганические соединения можно классифицировать по количеству заместителей у атома фосфора (координационному числу), которое может быть от 1 до 6. По другой классификации, охватывающей наиболее распространенные ФОС, выделяют [1] фосфорсодержащие кислоты и их произ-

водные, а также фосфины и родственные соединения: 1) производные пентавалентного фосфора - а) фосфаты - ортофосфорная кислота $(\text{HO})_3\text{PO}$; б) фосфонаты - фосфоновые кислоты $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$; в) фосфинаты - фосфиновые кислоты $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Во всех приведенных общих формулах через R обозначены органические радикалы.

1.2. Органофосфонаты в качестве стабилизаторов полимерных материалов

В последние десятилетия все чаще фосфорорганические соединения стали использовать в качестве добавок к полимерным материалам для улучшения их физико-механических характеристик. Стабилизация и модификация полимерных материалов фосфонатами изучено в меньшей степени, чем фосфатов. Чаще всего фосфонатами стабилизируют полиолефины и различные сополимеры олефинов. Для исследований в рамках настоящей работы выбраны циклогексилфосфоновая кислота и ее магниевые и кальциевые соли.

В основу классификации фосфорорганических стабилизаторов нами положен подход, впервые предложенный автором [2] и настоящий обзор литературы по этой тематике можно считать ее продолжением.

Термоизолирующие прозрачные полиолефиновые композиции получают [3] с использованием фосфонатов общей формулы $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{R}^1$, где R – водород, алкил C_{1-10} , R^1 – алкил C_{1-8} , фенил, оксиалкил C_{1-4} , в количестве 1-20 %.

Ди-(полиоксиалкилен)оксиалкилфосфонат общей формулы $[\text{HO}-(\text{CH}_2\text{R}^3\text{O})_n-\text{P}(\text{O})(\text{R}^1\text{OH})[(\text{OR}^2\text{CH}_2)_m\text{OH}]$, где R^{1-3} – алкилен C_{1-3} ; $m = n = 2-10$, применяют [4] для повышения термостабильности и улучшения цвета полиэтилена и полипропилена.

Эффективными термо- и светостабилизаторами полиолефинов оказались [5, 6] фосфонаты строения $(\text{RO})_2\text{-P}(\text{O})\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-}[\text{-C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{-OH}$, где R – алкил, арил.

Полиолефиновые композиции для формованных изделий с высокой прочностью при растяжении и ударопрочностью содержит [7] кислый фосфонат общего строения $R^1P(O)(OR^2)OH$, где R^{1-2} – арилен, алкиларилен, арклиларилен.

Для стабилизации полиолефинов и их сополимеров от термоокислительной деструкции используют [8], наряду с фосфитами и фосфонитами, фосфонаты, например ди-(н-октадецил)-3,5-ди-третбутил-4- оксibenзилфосфонат.

Композиции с повышенной стабильностью к нагреванию и окислению на основе полиэтилена, полипропилена и их сополимеров в качестве стабилизаторов содержат [9] 0,01-5,0 % 4,4,6,6-тетра-третбутил-2,2- дифениленфосфоната.

Для термостабилизации гомо- и сополимеров олефинов разработаны [10] циклические (ароматические) фосфонаты с трет-бутильными радикалами.

Установлено [11-13], что повышение фото- и термоокислительной стойкости, улучшение ударо- и разрывной прочности полиэтилена, полипропилена, блоксополимеров этилена, пропилена, возможно при использовании тетракис-(-2,4-ди-третбутилфенил)-4,4-дифениленфосфоната.

В качестве стабилизаторов полиолефинов и других полимерных систем против их окислительной и других видов деструкции, а также стабилизаторами окраски полимеров, использованы [14] азотсодержащие фосфонаты и их тиоаналоги.

Полиолефиновые композиции с повышенной теплостойкостью получают [15] введением в полимер 0,1-10,0 % фосфоновой кислоты или ее производных формул $RP(O)(OM)_2$, где R - фенил, нафтил, алкилфенил, алкилнафтил, алкил C_{1-18} ; M – щелочной или щелочноземельный металл, никель.

Полиолефиновые композиции, обладающие свето-, тепло- и термоокислительной стабильностью, рекомендуют [16, 17] получать введением в ис-

ходные полимеры целого комплекса добавок органической и неорганической природы, в том числе 0,5 м.ч. этил–3,5–ди–третбутил–4¹ – гидроксibenзил-фосфоната кальция. Никелевая соль той же фосфоновой кислоты предложена [18] в качестве стабилизатора при получении радиационно-стойких композиций из полиолефинов, которые используют для упаковки радиационнообработываемых пищевых продуктов.

Алкилфосфонаты металлов второй группы (алкил C₄₋₁₂, замещенный алкил C₁₋₈) все той же кислоты в количестве 0,002-2,0 м.ч. являются [19] вторичным стабилизатором полиолефинов, увеличивающим устойчивость полимеров к обесцвечиванию.

Термостабилизирующий эффект по отношению к полиэтилену показал [20] дифениловый эфир R–амино-(2-гидроксифенил)метилфосфоновой кислоты. Радикал может быть из ряда: 2-НОС₆Н₄, 3-НОС₆Н₄, 4-НОС₆Н₄.

Композиции с повышенной пластичностью, совместимостью и механической прочностью также состоят [21] из полиолефинов и 0,1-20,0 м.ч. гелеобразного продукта взаимодействия дибензилиденсорбита и фосфоната общей формулы $O=P(OR^1)(OR^2)R^3$, где R¹⁻³ – углеводородные радикалы.

Термостабильные композиции на основе полимера этилена и акриловой кислоты содержат [22] в качестве модификаторов стерически затрудненные фенолы, дикарбоновые кислоты, фосфонаты и тиофосфонаты.

Композиция на основе полиэтилена низкой плотности или сополимера этилена и винилацетата для получения прозрачных и эластичных пленок с улучшенными оптическими свойствами, из которых при хранении и эксплуатации не выпотевают вводимые добавки, изготовлена [23] в присутствии фосфоната (RO)₂P(O)R¹, где R – алкил C₁₋₁₀, циклоалкил; R¹ – алкил C₁₋₈, фенил, оксиалкил C₁₋₄.

По утверждению авторов [24, 25] дифениловые эфиры циклопентил-, 4-оксифенил- и оксифениламинометилфосфоновых кислот обладают термо- и светостабилизирующим эффектом по отношению к полиэтилену.

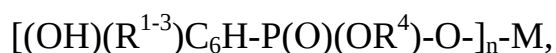
Изучено [26] влияние структуры фосфоновой кислоты общей формулы $C_nH_{2n+1}P(O)(OH)_2$, где $n = 1, 4, 10, 12, 16$, на механические свойства композиций на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом при обработке фосфорорганическими соединениями поверхности наполнителя (карбоната кальция). Обнаружено, что для системы ПЭ/ $CaCO_3$, ориентированных образцов и адгезия на поверхности раздела фаз возрастают с увеличением значений n вплоть до 12. В случае же системы СПЛ/ $CaCO_3$ связь с n является однозначной. Адгезия растет с понижением величины n .

Полные фосфонаты, имеющие общую формулу $(RO)_2-P(O)CH_2CH_2O-C(O)C_6H(R^1)(R^2)[C(CH_3)_3]C(O)O-CH_2-CH_2-P(O)(OR)_2$, где R – низший алкил, фенил; R^{1-2} – водород, низший алкил, рекомендованы [27] в качестве стабилизаторов для полиолефинов. Отмечают [28], что дифениловый эфир O -оксифениламинометилфосфоновой кислоты обладает высокими термо- и светостабилизирующими характеристиками по отношению к полиэтилену.

Сополимеры этилена и пропилена стабилизируют [25, 29-31] от пожелтения под действием УФ-излучения антиоксидантами типа O,O – диалкилдиарил-3,5-диалкил-4-гидроксibenзилфосфонатов и другими нефосфорорганическими соединениями.

Полипропиленовые композиции содержат [32] металлический никель (или другие металлы) и пиродифосфоновые кислоты общей формулы $(HO)_2P(O)-C(R)(CH_2)-P(O)(OH)_2$, где R – алкил, фенил, алкилфенил. Отмечают, что такие композиции сохраняют электропроводность долгое время и их применяют в электротехнике, электронике и т.д.

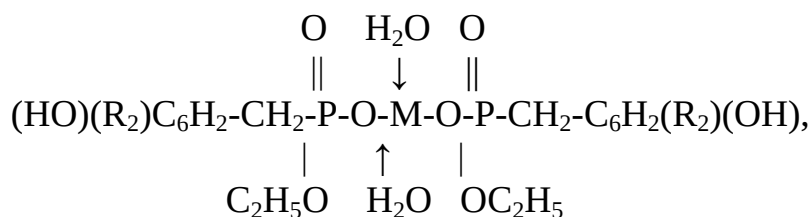
Полиэтиленовые композиции с повышенной устойчивостью к действию кислорода, тепла и УФ – излучений содержат [33] 0,05-20,0 % смеси стерически затрудненных аминов и фосфонатов металлов формулы



где R^1 – алкил C_{1-6} ; R^2 – водород, алкил C_{1-6} ; R^3 – алкилен C_{1-4} ; R^4 – водород, алкил C_{1-30} , M – Al, Ba, Cd, Co, Cr, Ni, Sn, Zn. Утверждают, что сополимеры

этилена с винилацетатом, содержащие такие фосфорорганические, имеют улучшенные теплостойкость и оптические характеристики и используют для изготовления материалов для садоводства и парникового хозяйства.

Способ одновременной термо- и светостабилизации полиэтилена заключается [34] в совместном использовании комбинированного стабилизатора синергического действия в количестве 0,05-5,0 %, производного ароматического амина и дигидрата хелатного фосфоната формулы



где R – трет- алкил C₄₋₈; M – медь, никель.

В качестве антиокислительной добавки к полиэтилену (и смазочным маслам) предложены [21, 35] дитиофосфоновые кислоты и их соли $\{(\text{HO})[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\}\text{C}_6\text{H}_2\text{-P(S)(OR)-SH}$, $\{(\text{OH})[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\}\text{C}_6\text{H}_2\text{-P(S)(OR)-S-}_2\text{M}$, где R – этил, изопропил; M – цинк, никель.

Полипропилену придают [36] повышенную устойчивость к термоокислению и цветостабильность введением в него 0,01-5,0 м.ч. смешанного алкил- и арилсодержащего фосфоната общей формулы $(\text{RO})_2\text{-P(O)-CH}_2\text{CH}_2\text{-C(O)-O-[C}_6\text{H}_2(\text{R}^{1-2})\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, где R – низшие алкилы, фенил; R¹⁻² – водород, низшие алкилы.

В состав свето- и цветостабилизированных пигментированных полипропиленовых композиций в качестве металлоорганического стабилизатора использованы [37-39] соли кальция и никеля и той же фосфоновой кислоты, что и авторами [34], а радикал может быть водородом, метильным и третбутильным остатком. Фосфорорганическое соединение дозируют в количестве 0,01-0,5 %. Отмечают, что светостабилизирующее действие данных фосфонатов изучено методами определения тушения кислорода и экранирования от УФ-лучей, а также методом импульсного фотолиза и по накоплению карбонильных групп по отношению к полипропилену. Установлено, что светостабили-

зирующий эффект солей фосфоновых кислот на полипропилен не связан с тушением кислорода. Утверждают [40], что никелевая соль такой же фосфоновой кислоты придает полибутеновой композиции хорошую работоспособность, высокую прочность при сжатии, устойчивость к действию хлорированной воды. Названные композиции применяют для изготовления труб для горячей и холодной воды.

Поливинилхлоридные композиции с улучшенной окрашиваемостью, термостойкостью и сохраняющую окраску при действии тепла получены [41] введением в них 0,001-5,0 м.ч. алифатических производных фосфоновых кислот формул $R^1OP(O)(R^2O)-CHX-CH(Y)-C(O)-Z$, $R^1O-P(O)(OR^2)-R-C(O)-R^3$, где R^{1-3} – алкилы; X, Z – водород, группа $CH_2C(O)Z$; Z - OR^3 , OH; R – алкилен.

Для создания термостойких формованных изделий для сельского хозяйства используют [42] поливинилхлорид и органофосфаты и их соли состава $R^1P(O)(OR^2)(OR^3)$, где R^{1-3} – алкил C_{1-30} , циклоалкил, арил или R^{2-3} – щелочной металл.

Фосфонаты также являются составной частью композиционных материалов на основе полистирола. Так, полистирольные композиции с повышенными ударопрочностью и огнестойкостью получают [43] модификацией полистирола смесью производных трех- и пятивалентного фосфора, в том числе следующими фосфонатами: бис-(2-хлорэтил)-2-хлорэтил-, бис-(β-хлорэтил)винилфосфонаты, аддукты диметилметилфосфоната.

Окрашенные композиции из стирольных полимеров с равномерным распределением пигментов и красителей, что дает равномерную окраску формованных изделий, не обходятся без фосфонатов общей формулы [44] $C_6H_4-P(O)(R)OC_6H_4$, где R – гидроксильная, амино- и нитрогруппы.

В качестве термостабилизаторов ударопрочного полистирола предложены [45] смешанные фосфонаты $(HO)[C(CH_3)_3]_2C_6H_2C(R)(C_6H_5)P(O)-(OR^1)_2$, где R - водород, фенил; R^1 – метил, этил.

Фосфоновые кислоты и их алкиловые, циклоалкиловые, ариловые, арилалкиловые эфиры в количестве 0,001-5,0 % нашли применение [46] в созданий полиэфирных композиций с улучшенными механической прочностью, термостойкостью и внешним видом.

Погодостойкие композиции на основе винилхлоридных полимеров содержат [47] 0,01-10,0 м.ч. фосфонатов формулы $R^1OP(O)(OR^2)CH_2C(O)(OR^3)$, где R^{1-3} – алкил, циклоалкил, арил.

Утверждают, что фосфонаты $RP(O)(OR^1)_2$, где R, R^1 – алкил, C_{1-10} , фенил, фенилметил, можно вводить [48] в полиэтилентерефталат на стадии его синтеза; для этих же целей авторы [49] используют 0,01-0,1 % тетракис-(2,4-ди-третбутил)-4,4-би-фениленфосфоната. Такие составы пригодны [48] для формования пленок и волокон и имеют [49] высокую термостойкость и хороший цвет.

Смесь внутреннепластифицированного сополимера винилхлорида и полиуретанового эластомера содержит [50] ди-(гидроксикарбил)-винилфосфонат. Из названных композиций готовят пленки с улучшенными физическими свойствами.

Соли щелочных, щелочноземельных металлов фосфоновых кислот общей формулы $RP(O)(OH)_2$, где R – алкил C_{1-6} , предложены [51] в качестве модификаторов – зародышей кристаллизации для полиэтилентерефталата.

Поликарбонат – один из полимерных материалов, стабилизируемых различными фосфонатами. Так, с целью улучшения стойкости против термической деструкции блок-сополимеров из циклических, алифатических карбонатов и винильных соединений, а также дианового поликарбоната используют [52-54] в количестве 0,01-5,0 % замещенные диарилфосфонаты и их тиааналоги.

Поликарбонатные составы для формования изделий для судо- и самолетостроения и электротехнического назначения модифицируют [55] 0,1-54,0 % метилфосфоната общей формулы $Y-[(CH_2)_n-P(O)(OR)OM]_m$, где Y - m - ва-

лентный органический радикал из числа циклических алкиловых C_{6-8} , ароматических C_{6-12} , с конденсированными ароматическими ядрами C_{12-20} или соединенными мостиковыми атомами O, S, SO_2 , CO_2 – группами; $n = 0-2$; $m = 1-3$; R – алкил C_{1-6} , фенил, циклогексил; M – медь, натрий, калий.

Фторсодержащие и не содержащие его фосфонаты следующих формул $RCH_2CH_2P(O)(OH)_2$, $C_6H_5P(O)(OH)_2$, где R - $F(CF_2CF_2)_n$; $n = 1-2$, являются [56] составными частями стабилизированных, с пониженной горючестью, композиций на основе поликарбоната и полиэфиркетона.

Полифениленоксид с концевыми эпоксигруппами служит [57] основой термопластичной композиции, перерабатываемой при относительно низких температурах, и содержит 0,1-8,0 % алюминиевых солей полуэфиров или незамещенных фосфоновых кислот формулы $RP(O)(OR^1)OH$, где R - линейный или разветвленный алкил; R^1 - водород, алкил.

Формованные изделия улучшенной ударостойкости удалось получить [58-60] введением в полифениленоксид 0,1-5,0 % тетраakis-(2,4-ди- третбутилфенил)-4,4-дифенилендифосфоната.

Полиэфирные синтетические материалы часто стабилизируют [61, 62] моно-, ди- и трикарбоциклическими производными арилфосфоновых кислот и их тиоаналогами. Такие фосфорорганические соединения предотвращают [61] окисление и термодеструкцию, деструкцию УФ-облучением и улучшают окрашиваемость полимеров. Отмечают, что названные фосфонаты и их тиоаналоги в количестве 1,0 % позволяют получать термопластичные композиционные материалы с повышенными масло-, термостойкостью и ударопрочностью.

Алкил-, арил- и замещенные арилфосфоновые кислоты, их моно- и диэфиры, а также соли рекомендованы [63, 64] в качестве модификаторов полиэфирных композиционных материалов. Соли щелочных и щелочноземельных металлов фосфоновых кислот пригодны [64] для приготовления

технологических композиций с повышенными термическими характеристиками и стабильностью размеров при формовании.

Термостабилизатором пластических масс (и полиэфиров) считают [65] и фосфонат строения $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

Азотсодержащие фосфонаты $[(\text{R}^{1-4})\text{N}]^+\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^4)\text{R}^5$ и $[(\text{R}^{1-4})\text{N}]^+\text{OP}(\text{O})(\text{R}^5)\text{O}^+[\text{N}(\text{R}^{1-4})]$, где R^{1-3} - алкил C_{1-22} , алкилен C_{8-22} ; R^4 - водород, алкил C_{1-4} ; R^5 - алкил C_{1-4} , фенил, предложены [66] в качестве антистатиков синтетических полимеров, в том числе и полиэфиров.

Композицию на основе ненасыщенного полиэфира, обладающую огнестойкостью и низким дымовыделением, высокими химической и водостойкостью, а также стойкостью к действию красок, готовят [67] с использованием сложного состава добавок, среди которых и 0,7-2,0 % диметилфосфоната. Такие композиции нашли применение при изготовлении строительных облицовочных плиток.

Модификация ненасыщенного полиэфира на основе дикарбоновых кислот или их ангидридов и алифатических гликолей заключается [68] во введении на второй стадии двухстадийного синтеза полиэфира алкоксиалкилфосфонатных групп, например диметоксиметилфосфоната, дибутоксипутилфосфоната.

Диэтил-(4-гидрокси-3,5-ди-третбутил)бензилфосфонат в количестве 0,05 м. ч. используют [69] при получении композиций из ненасыщенного полиэфира, синтезированного из пропиленгликоля и фталевого- и малеинового ангидридов. Данные композиции пригодны для изготовления термостойких ректификационных колонн, ванн и автомобильных деталей с улучшенными механическими свойствами.

Многие фосфонаты являются стабилизаторами каучуков и резин. Так, дифениловый эфир α -фениламинобензилфосфоновой кислоты предлагают [70] в качестве стабилизатора резины.

Производное тиофосфоновой кислоты - азотсодержащий трет-бутил-гидроксифенилтиофосфонат предложен [71] в качестве ингибитора старения бутадиенстирольного каучука.

Дитиофосфонаты, имеющие общее строение $(R^2O)_2P(S)SC(H)[C_6H_2 - (R^1)_2(OH)]SP(S)(OR^2)_2$, где R, R^1 - алкил C_{1-20} ; R^2 - алкил C_{4-18} , арил C_{6-14} , алкенил, аралкил, алкарил, циклоалкил, используют [72] в качестве антиоксидантов и негорючих добавок к пластмассам, резинам, а также к маслам и гидравлическим жидкостям.

Олигомерные диамиды тиофосфоновой кислоты предложены [73] как ингибитор, резко уменьшающий скорость деструкции при термоокислении бутадиен-стирольного каучука в интервале 200-240 °С. Они превосходят в 5 раз промышленный ингибитор Полигард.

Реакционноспособные фосфонатные эфиры общей формулы



где R, R^1 - ненасыщенные группы, $n = 1-5$; служат [74] модификаторами, придающими акрилобутадиенстирольному сополимеру хорошую механическую прочность и пониженную горючесть.

Полиуретановые термостойкие композиции получены [75,76] с использованием фосфонатов общих формул $X_mQ-CH_2-P(O)(OAX)-OCH_2CH_2X$, $X_mQ-CH_2-P(O)(Z)-OC_2H_4O-P(O)(Z)-CH_2Q_n$, где A - алкилен C_{1-4} ; X - хлор, бром; Q - остаток бензола; Z - OCH_2CH_2X ; $n = m = 0 - 5$.

Изучено влияние бис(гидроксиэтоксиэтил)N-метилморфолинфосфоната [77] и O,O-диэтил-1,2-дикарбометоксиэтилфосфоната на горючесть по кислородному индексу, термическую стабильность и физико-механические свойства пенополиуретана. Установлено, что они оказались эффективными антипиренами, но мало влияют на изменение концентрации веществ, выделяющихся при пиролизе пенополиуретана при температуре 900 °С. Вместе с тем фосфорорганические соединения не снижают их физико-механические характеристики.

Другие азотсодержащие полимеры, а именно полиимиды и полиамиды, также являются объектами модификации некоторыми фосфонатами. Так, смешением термопластов с имидными кольцами и производных фосфоновых кислот общей формулы $RP(O)(OR^1)_2$, где R, R^1 - этил, бутил, фенил, крезил, 2-этилгексил, в количестве 0,1-30,0 м.ч. удалось получить [78] композиции с повышенной термостабильностью и ударопрочностью.

Ароматические полиамидные и фенолальдегидные композиции с повышенной огнестойкостью и стабильностью размеров изделий из них при высоких температурах без снижения электрических характеристик получают [79] путем добавки к ним 0,1-50,0 м.ч. гидрофобных эфиров фосфоновых кислот общей формулы $R^1O-P(O)(R^2O)-CH-C(O)[CH_2-C(O)OR^4]-OR^3$, где R^{1-4} - арил, алкил C_{1-10} или галогеналкил C_{1-10} .

Для уменьшения белесоватости полиамида и других полимерных материалов в качестве модификаторов используют [80] 0,01-5,0 % фосфонатов, в ароматическом кольце которых имеются фосфитные группы $(RO)_2P(O)-C_6H_4Y_nC_6H_4[P(OR)_m]$, где R - аралкил, арил, бирадикал, образующий фосфорсодержащий цикл; Y - O, S, $CH(R^1)$, C_6H_4 ; R^1 - водород, алкил C_{1-8} , $COOR^2$; R^2 - алкил C_{1-8} ; n, m = 0-1.

Полиметакриламид и его водный раствор стабилизируют [81] от термического разложения или деполимеризации замещенной или незамещенной фенилфосфоновой кислотой, ее солями щелочных металлов и эфирами.

Фосфонаты общей формулы $C_mH_{2m+1}-P(O)(OR)OC_nH_{2n+1}$, где R - алкил C_{1-20} , фенил; m, n = 1-20, рекомендуют [82] в качестве стабилизатора полиоксиметилена.

Фенольные эпоксидные смолы и другие полимеры модифицируют [83], с целью повышения их термостойкости, аминометилфосфоновыми эфирами $(RO)_2-P(O)(OR)-CH_2-NH-(R^1NH)_n-CH_2-P(O)(OR)_2$, где R - алкил C_{1-4} ; R^1 - алкилен C_{2-6} ; n = 1-6.

Эпоксидные соединения также модифицируют [84] пирофосфоновыми кислотами или моноэфирами фосфоновых кислот $RP(O)(OH)OP(O)(OH)R$, $RP(O)(OR^1)OH$, где R - углеводородный радикал C_{1-10} ; R^1 - алкил C_{1-6} . Установлено, что оба эти фосфорорганические соединения могут быть применены и совместно.

В полисилоксан в качестве модификатора, наряду с другими добавками, вводят [85] фосфоновые кислоты, в органических радикалах которых возможно содержание титана, а для триацетата целлюлозы в качестве эффективного модификатора-пластификатора предложен [86] н-бутиловый эфир метилфосфоновой кислоты.

Замещенные аминоксиэтилфосфонаты и их соли щелочных и щелочно-земельных металлов используют [87] как стабилизирующие добавки для предотвращения окисления, от действия температуры и облучения смазочных масел и других синтетических полимеров.

Английская фирма Rhodia Phosphorus&Performance Derivatives enterprise разработала [88] новое поколение фосфорорганических соединений. Ранее ФОС использовались в качестве инсектицидов и ретардантов пламени; затем ФОС стали применяться в химикатах, используемых в сельском хозяйстве, и для обработки воды. В настоящее время фирма работает над созданием новых типов фосфонатов (включая полимеры), фосфинатов и фосфинов; полимерные фосфонаты находят применение в качестве покрытий для автомашин, для изготовления литографий, в качестве ингибиторов коррозии и образования накипи, в электронике и медицине.

Учеными США [89] были созданы эластичные структуры с повышенной огнестойкостью, содержащие слои полиолефинов и полиамидов. Такие структуры с повышенной огнестойкостью содержат слой полиолефина с антипиренами и слой из полиамида с 0,001-35 % фосфонатов формулы $(CH_3O)_xP(O)(CH_3)[OCH_2(CH_3CH_2)CCH_2OP(O)(CH_3)OCH_2]_{2-x}$, причем количества фосфонатов с $x = 0$ превышают количества с $x=1$.

Российские ученые Мудрый Ф.В., Глинский Ю.Д., Берг О.В. [90] описали технологию получения фосфорсодержащих антипиренов и применение их в качестве замедлителя горения ряда полимерных материалов. В ряду производных метилфосфоновой кислоты некоторые продукты получили промышленное применение в качестве замедлителей горения текстильных материалов и пластических масс. В качестве сырья для получения метилфосфонатов использовали производные трехвалентного фосфора.

Немецкие ученые [91] разработали новый способ получения диметилпропана, который успешно используется в качестве пластификатора пластмасс. Предложен способ синтеза фосфонатов диметилпропана (I) путем взаимодействия диметилфосфита (II) с пропенем (III) при отношении II:III от 1,1:1,0 до 2,3:1,0 моль в присутствии 0,1-5 мол. % инициатора радикальных процессов. Полученный продукт служит пластификаторам пластмасс и средством защиты от огня.

Результаты, полученные [92] при исследовании характера влияния фосфорорганических соединений на физико-механические характеристики полиэтилена высокой плотности в условиях ударного нагружения, позволяют утверждать, что фосфонаты проявляют пластифицирующее свойство, что в свою очередь повышает значения величин механических характеристик.

Обнаружено, что фосфорилирование ПЭВП циклогексилдихлорфосфонатом приводит [93] к заметному повышению показателя текучести расплава полиэтилена; значения среднечисловой молекулярной массы образцов тоже повышаются. При дозировке модифицирующей добавки в количестве 3,0-5,0 % (масс.) также наблюдается, что полимеры в пламени горелки плавятся, но не горят.

Исследование изменения реологических свойств ПЭВП, стабилизированного гидроциклогексилфосфонатом калия, после многолетнего естественного старения показали [94], что все концентрации стабилизатора лучше со-

храняют молекулярную массу полимера во время многолетнего старения, в особенности дозировки в 0,05 % и 0,3 %.

Как показали исследования [95], метод фосфорилирования полиэтилена можно использовать в качестве способа химической модификации полимера с целью регулирования его физико-механических характеристик.

Исследования немецких ученых [96] говорят о том, что фосфонаты могут положительно влиять на свойства зубных протезов. Фосфонат - функционализированные силаны являются интересными золь-гельными предшественниками для получения гибридных органических/неорганических наночастиц с размером частиц от 30 до 100 нм.

В качестве модифицирующей добавки фосфонаты могут быть использованы [97] в оптических лазерах. Полимерная композиция для элементов силовой оптики лазеров на основе оптически прозрачного полимера метакрилатного ряда, отличается тем, что, с целью обеспечения неизменности геометрических характеристик элементов в диапазоне от -50 до +50 °C при сохранении многократной лазерной прочности, она содержит в качестве полимера полиметилметакрилат, а также дополнительно содержит модифицирующую добавку, выбранную из группы, содержащей алкилзамещенные фосфаты, фосфиты, фосфонаты, дифосфонаты.

Смеси, предназначенные для изготовления контейнеров для хранения пищи и напитков, содержат полимер и расслоенный фосфонат металла [98].

Для получения полимерных композитов, имеющих высокие диэлектрические свойства использованы [99] новые слоистые смешанные фосфонаты металлов. Слоистые биметаллические фосфонаты $\text{BaTi}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{SrTi}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_3$ получены реакцией смешанных оксидов BaTiO_3 и SrTiO_3 с фенилфосфоновой кислотой в гидротермических условиях. Фосфонаты смешивают с полистиролом в растворе. Полученные поливом раствора пленки композита имеют высокую диэлектрическую проницаемость.

Так же фосфонаты входят [100] в состав смеси олигомерных стабилизаторов биомедицинских полиолефинов, стерилизованных γ -облучением.

Эластичные структуры с повышенной огнестойкостью содержат [101] слой полиолефина с антипиренами и слой из полиамида с 0,001-35 % фосфонатов формулы $(\text{CH}_3\text{O})_x\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)[\text{OCH}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CCH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{OCH}_2]_{2-x}$, причем количества фосфонатов с $x = 0$ превышают количества с $x = 1$.

Американские ученые получили [102] новое соединение пятивалентного фосфора, неопентилден-1-фенилвинилфосфонат, который имеет формулу $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CCH}_2\text{OP}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CAB-Ar}$, где А-В или CH_2 ; В-ОН или алкоксил, в частности, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$. Он применяется в качестве антипирена в пластмассах.

Термопластичные композиции с повышенной огнестойкостью на основе полиэтилен- и полибутилентерефталатов содержат [103] больше 5 % эффективных фосфорсодержащих антипиренов (органические фосфаты и фосфонаты) и полимеры с ароматическими ядрами в основной цепи, высоким коксовым остатком и температурой размягчения $>120^\circ\text{C}$ (ФФС).

Фосфорорганические соединения могут так же выступать в качестве инициаторов полимеризации. Так, в Японии исследованы [104] эфиры фосфониевой кислоты в качестве термически латентных инициаторов: процесс инициирования при полимеризации глицидилфенилового эфира. Иницирующие соединения эфиров фосфониевой кислоты, применяемых в качестве термически латентных инициаторов, исследованы при катионной полимеризации глицидилфенилового эфира (ГФЭ). О,О-Ди-трет-бутилфенилфосфонат диссоциировал на фенилфосфониевую кислоту и изобутен при нагревании до 150°C . ^2H -ЯМР-спектроскопический анализ проведен, чтобы исследовать алкильные иницирующие группы при катионной полимеризации ГФЭ с О,О-дитрет-бутил-d-9-фенилфосфонатом в присутствии ZnCl_2 . В спектре ЯМР полученного полимера наблюдали сигнал, соответствующий трет. бутил-d-9 группе. Катионную полимеризацию ГФЭ с фосфониевой кислотой

проводили, чтобы исследовать протонные иницирующие остатки при 170 °С. ГФЭ был конвертирован количественно в соответствующие соединения. Подтверждено, что как алкил-катион, так и протон выполняют роль иницирующих остатков при катионной полимеризации ГФЭ.

Биоразлагаемые полиэтилентерефталат-фосфонатные композиции, изделия из них получены американскими и английскими учеными и изучены методы их использования [105]. Получают биосовместимый СПЛ, состоящий из звеньев фосфонатных и терефталатных эфиров, для применения в качестве имплантанта и для систем доставки лекарств в организм, где СПЛ разлагается до нетоксичных остатков. Композиция содержит 1 % биологически активного вещества и биосовместимый полимер из звеньев формулы $[\text{OROCOC}_6\text{H}_4\text{COOROPOR}(\text{R}^1)_x(\text{OROCOC}_6\text{H}_4\text{CO})_2]_n$, где R - дивалентное органическое звено, алкиленовая, циклоалифатическая, фениленовая группа или группа формулы $-\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CHCH}_2\text{YCH}_2$, R^1 - алифатическая группа C_{1-7} , ароматическая или гетероциклическая, $x = 1-30$, $n = 3-7500$, продукты разложения могут быть биосовместимы с биологической жидкостью животного, Y - O, N, S, $m=0-3$. Композиция может содержать биосовместимые звенья, например, полиангидрида, ПА, ПУ, полиортоэфира, полииминокарбоната. В качестве биоактивного вещества используют (поли)пептиды, протеины, аминокислоты, гормоны, полисахариды, интерфероны или лекарства с ними. Биосовместимая композиция может быть в виде микрочастиц или микросфер с минимальным раздражением сосудистой ткани при контакте с композицией.

Известны исследования [106-108], где используют разнообразные элементорганические добавки, например титанорганические и фторорганические соединения. Фосфорорганические соединения используют реже. Так, в работе [106] проводилась обработка кожи-велюра кремнийорганической композицией, содержащей полиметилсилоксановую жидкость ПМС-200, полиэтилгидросилоксановую жидкость (продукт 136-41) и фосфорорганические

вещества: О,О-дифенилизопропилфосфонат, и п-карбоксифенилфосфоная кислота. Фосфонаты получены методом арилирования соответствующих гидрофосфорильных соединений в условиях металлокомплексного катализа. Пара-фенилкарбоксифосфоная кислота получена метанолизом соответствующего силоксипроизводного. В состав гидрофобизирующей кремнийорганической композиции вводили 4-5 % добавок от массы гидрофобизирующих веществ. Кожу обрабатывали композицией в виде 30-50 %-ного раствора в толуоле, бутилацетате, спирте, а также их смесей. Водостойкие свойства образцов определяли по показателю водопоглощаемости в динамических условиях, а также по двухчасовой намокаемости. Проведенные испытания показали, что в случае использования О,О-дифенилизопропилфосфоната наблюдается снижение водопоглощаемости в динамических условиях в 5 раз по сравнению с необработанной кожей и в 2,5 раза по сравнению с кожей, обработанной только кремнийорганической композицией. Все изученные фосфорорганические добавки снижают двухчасовую намокаемость кожи-велюра на 35-40 %.

Российскими учеными исследовано [109] влияние фосфорорганических соединений в качестве антипиренов на деструкцию, горение и свойства полимеров. Выбор антипиренов для снижения горючести полимерных материалов обуславливается не только содержанием в них атомов фосфора, хлора, азота и др., наличие которых способствует приданию огнезащитного эффекта, но и совпадением температурных интервалов их термоокислительной деструкции с интервалом интенсивного разложения защищаемого полимера. В связи с этим, исследовалась возможность использования в качестве антипиренов для вязкозных волокон органические соединения, являющихся производными диметилметилфосфоната различных марок, содержащих в своем составе от 14 до 25 % фосфора. Методом термогравиметрии установлено, что деструкция данных соединений протекает в одну стадию в температурном интервале 150-330 °С, а термолиз исходного волокна наблюдается в интерва-

ле температур от 170 до 350 °С с потерей массы 75 %. Установлено, что совпадение температурных интервалов разложения исследуемых фосфорсодержащих соединений с температурными интервалами интенсивных потерь массы вискозных волокон позволило использовать данные соединения для огнезащиты волокна. Антипирены в вискозные волокна вводились в результате их диффузии из водных растворов с их последующим отжимом, сушкой и термообработкой. Изучена сорбция антипиренов вискозным волокном весовым и интерферометрическими методами. Отмечено значительное влияние концентрации антипирена в модифицирующей ванне и температуры ванны на сорбционно-диффузионное взаимодействие волокна с замедлителем горения. Определены параметры пористой структуры волокна: предельно адсорбируемый объем, полуширина пор и характеристическая энергия сорбции, рассчитана дифференциальная мольная работа сорбции. Для модифицированных волокон наблюдается смещение температуры начала деструкции в область меньших температур (с 170 °С до 140 °С); сужается температурный интервал основной стадии деструкции; выход коксового остатка, после завершения основной стадии, увеличивается с 25 до 35 %. Увеличивается также соотношение выхода коксового остатка и летучих соединений; значения аддитивных потерь массы превышают фактические в интервале температур дегидратации целлюлозы. Эти данные свидетельствуют об изменении механизма разложения вискозных волокон, при этом создаются условия для преимущественного протекания процесса дегидратации. Влияние антипирена на процессы деструкции вискозных волокон проявляются и при их горении, о чем свидетельствует возрастание кислородного индекса с 19 % об. (исходное вискозное волокно) до 26,5-28 % об. (модифицированное волокно). Наличие химического взаимодействия антипиренов с волокном доказано методом ИКС. В спектре модифицированных вискозных волокон наблюдаются пики, соответствующие группе P=O ($\approx 1220 \text{ см}^{-1}$), имеющиеся также в спектрах самих антипиренов. Анализ деформационно-прочностных свойств показал, что

введение в вискозные волокна различных антипиренов не изменяет разрывную нагрузку при разрыве и незначительно снижает относительное удлинение при разрыве. Одним из авторов в другой работе [110] определены термохимические свойства исследуемых замедлителей горения; изучена взаимосвязь исследуемых замедлителей горения с вискозным волокном и их влияние на структуру и свойства волокон; исследована кинетика сорбции замедлителей горения вискозным волокном, обуславливающая выбор параметров модификации, сорбционные свойства волокон, а также кинетические и динамические характеристики сорбции; изучено влияние замедлителя горения на физико-химические превращения вискозных волокон в процессе пиролиза и горения. Практическая значимость: разработаны параметры и технология модификации, обеспечивающие получение вискозного волокна пониженной горючести с сохранением комплекса эксплуатационных свойств; определены тип полимерного связующего и параметры формования армированного полимерного композиционного материала пониженной горючести.

Проблема снижения горючести полимерных материалов всегда является актуальной, т.к. большинство полимеров обладает малой огнестойкостью или является горючими, а к конструкционным материалам, например к полиуретанам, предъявляются повышенные требования относительно сохранения эксплуатационных свойств в условиях пожара. Основными способами снижения горючести ПУ является химическая модификация и введение антипиренирующих добавок. Для решения проблемы снижения горючести полиуретанов отечественные химики в качестве антипиренирующей добавки выбрали [111] оксиэтилидендифосфовую кислоту (ОЭДФ), содержащую в своем составе атомы фосфора и функциональные кислотные группы, которые потенциально могут вступать в химическое взаимодействие с изоцианатной составляющей синтеза ПУ. Известно, что обращенная газовая хроматография является оперативным методом определения межмолекулярных видов взаимодействия в реакционноспособных олигомерах. Качественная оценка

межмолекулярных взаимодействий осуществлялась по методу расчета хроматографических факторов полярности (ХФП) с использованием стандартных сорбатов. Исследование ХФП ОЭДФ и 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) и их смесей показало, что в интервале температур от 60 до 100 °С изменения ХФП практически не происходит, а, следовательно, наличие химического взаимодействия маловероятно. Для подтверждения данных ОГХ были проведены модельные реакции с вышеуказанными компонентами в присутствии каталитических количеств 2-орто-аминофенола (ФОМ-1) или диазооктана при температуре 60-100 °С. Установлено, что как в присутствии Кт, так и без него химического взаимодействия не происходит. В то же время под действием ФОМ-1 и ОЭДФ происходит реакция образования тримера 2,4-ТДИ. Последний может рассматриваться в качестве агента, входящего в полимерную цепь и вызывающего сшивание полиуретана.

Авторы [112] патентуют смеси, содержащие 30-70 % гидроксиалкилфосфонатов формулы $RO[P(O)(R^1)R^2O]_uP(R^3)OOR^5$ (I); $u = 0-10$, R , $R^4 = (CHR^5CHR^6O)_aH$, R^1 , $R^3 = C_1-C_{12}$ -алкил, (алкил)арил, а, $t = 0-4$, $R^2 = (OCHR^7OHR^8)_b$, $R^5-R^8 = H$, алкил, и 70-30 % хлорированного эфира фосфорной кислоты (II). Смеси I и II вводят в органические полиизоцианаты при синтезе полиуретанов и получают пены ПУ, обладающие пламязащитными свойствами.

Огне- и теплостойкость жестких пенополиуретанов, вспененных под действием пентана в присутствии полиаммонийфосфата, триэтилфосфата или диэтил-N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-аминометилфосфоната при содержании фосфора 1,5 и 3 %, ограниченном механическими свойствами получаемых пенополиуретанов, исследована в работе [113] с использованием методов распространения пламени, кислородного индекса и ТГА. Термостабильность, определенная по методу ТГА по потере массы, ниже, чем определяемая на коническом калориметре.

В Германии огнезащищенный термопластичный полиуретан, не содержащий стабилизаторов на основе тяжелых металлов и фталатных пластификаторов, для обмотки проволоки и кабелей получают [114] из диизоцианата, полиолов с 1,8-3 активных Н-атомов и ММ 450-10000, удлинителей цепи на основе полиолов и полиаминов с 1,8-3 Н-атомов и ММ 60-400 с добавкой антипиренов (фосфонаты, фосфиноксиды с 1,5-3 активных Н-атомов и M_n 60-10000) в количестве 1-15 % в присутствии металлоорганического катализатора. После каландрирования пленку обрабатывают коронным разрядом с одной стороны и наносят акрилатный контактный клей (24 г/м²). Также фосфонаты используют [115] в составе глины для выращивания цепей полиметилметакрилата. Полностью ковалентносвязанные нанокомпозиты полимер-глина готовили выращиванием цепей ПММА из инициированных узлов на ламеллях цирконий фосфонатной глины. Щетки синтезировали радикальной полимеризацией с переносом атома. Предложены условия, обеспечивающие оптимизацию свойств образцов

В заключение литературного обзора по теме стабилизаторов - органических производных пентавалентного фосфора, кроме уже упомянутых ссылок [92-94], хотелось бы показать вклад ученых химиков-полимерщиков Кабардино-Балкарского государственного университета, опубликовавших большое количество научных трудов по данному научному направлению.

В обзорной работе [116] впервые обобщены и классифицированы основные типы стабилизаторов для полимерных материалов на основе органических производных пентавалентного фосфора.

Характер влияния циклогексилфосфоновой кислоты на деформационно-прочностные характеристики полиэтилена высокой плотности рассмотрены в публикации [117].

Наиболее близкими работами сотрудников нашего университета к тематике моей диссертации являются [118-162].

Анализ литературных источников по теме стабилизация и модификация высокомолекулярных соединений органическими производными пентавалентного фосфора показал, что выбранные фосфорорганические соединения в качестве стабилизаторов полимерных материалов практически не изучены, что может служить подтверждением актуальности и своевременности настоящей работы.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Исследование влияния фосфорорганических соединений на реологические характеристики полиэтилена высокой плотности

Оценку эффективности стабилизации расплава ПЭВП и композиций на его основе проводили по изменению значений показателя текучести расплава и среднемассовой молекулярной массы после трехкратного экструдирования образцов.

Показатель текучести расплава (или индекс расплава) характеризует реологические свойства расплавов полимеров.

Исследованные в работе полимерные композиции были получены введением в полиэтилен высокой плотности фосфорорганических соединений, а именно средних кальциевых и магниевых солей циклогексилфосфоновой кислоты, а также самой кислоты. Содержание каждого фосфорорганического соединения в полимере составляло 8 концентраций, а именно 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 и 5,0 массовых процентов. Перед загрузкой в экструдер порошкообразные исходные компоненты были высушены и тщательно перемешаны.

Композиции готовились с использованием одношнекового экструдера без зоны дегазации. Основными элементами экструдера являются обогреваемый цилиндр, винтовой шнек, сетки, размещаемые на решетке, и адаптер. Технологическими характеристиками экструдера служат длина шнека L , диаметр шнека D , соотношение L/D , скорость вращения шнека N , а также профиль шнека и степень изменения объема канала шнека. Технологический

процесс экструзии складывается из последовательной пластикации перемещения полимера вращающимся шнеком в зонах материального цилиндра. Экструдер условно делят на 3 зоны: зона питания, зона пластикации и зона дозирования расплава. Загрузка сырья осуществлялась в воронке бункера в зоне питания. Далее полимер заполняет межвитковое пространство шнека на его отрезке равном $(1-1,5)D$. Затем в зоне пластикации и плавления происходит подплавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. В тонком слое расплава полимера происходят интенсивные сдвиговые деформации, как следствие материал пластифицируется, что приводит к интенсивному смешению полиэтилена и наших добавок. Проталкиваемая далее шнеком гомогенизированная смесь полиэтилена и фосфорорганического соединения, продолжает гомогенизироваться, однако она все еще не является однофазной и состоит из расплавленных и твердых частиц. В конце 3 зоны пластик становится полностью гомогенным и готовым к продавливанию через чистящие сетки и формующую головку. Для полноты распределения добавки в полимере экструдирование проводили трехкратно. После каждого экструдирования образцы измельчались (гранулировались) автоматическим ножиком и интенсивно перемешивались перед очередной подачей в бункер экструдера.

Исходный полиэтилен высокой плотности и полученные на его основе полимерные композиции ПЭВП + циклогексилфосфоновая кислота, ПЭВП + циклогексилфосфонат магния, ПЭВП + циклогексилфосфонат кальция, исследовали на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг (ГОСТ 11645-73). Определив показатель текучести расплава, мы выявляли характер влияния фосфорорганического соединения на молекулярную массу полиэтилена.

Показатель текучести расплава полиэтилена характеризует его вязкость. Данный показатель определяет, сколько полиэтилена под определенным давлением и заданной температуре за десять минут выдавится через тонкий сосуд - капилляр. Чем выше данный показатель, тем полиэтилен более текучий

и менее вязкий. Указанный параметр имеет важное технологическое значение для выбора способа переработки полиэтилена.

Точно так же молекулярная масса полимера влияет на его физико-химические свойства. Например, при высоких значениях молекулярной массы наблюдается рост вязкости полимеров, что значительно затрудняет их переработку.

Молекулярная масса полимера представляет собой среднюю статистическую величину, которая получается на основе вычисления массы макромолекул, из которых состоит полимер.

Значения показателя текучести расплава (индекса расплава, IR) и среднемассовой молекулярной массы M_w определяли по соотношениям, известным в литературе [163]: $ПТР = (m_{ср.} \times \tau_0) / \tau$, где τ_0 - 600 сек. стандартное время испытаний для полиэтилена; τ - время истечения расплава в эксперименте; $m_{ср.}$ - средняя масса из трех измерений.

$$\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \lg IR_{2,16}^{190}$$

где $IR_{2,16}^{190}$ – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг.

По ходу определения ПТР полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе параллельно мы проводили испытание образцов на термостабильность: в канале вискозиметра при стандартной температуре для полиэтилена (190 °С) образцы выдерживали соответственно в течение 5, 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, после чего фиксировали значение показателя текучести расплава.

На основе численного значения индекса расплава каждого образца рассчитывали его среднемассовую молекулярную массу.

Полученные результаты исследований приведены в таблицах 1-3 и диаграммах зависимости показателя текучести расплава и молекулярной массы от времени (рис. 1-13).

Из таблицы 1 мы видим, что первоначальная молекулярная масса полиэтилена (до термостарения в канале вискозиметра) составляла 210000 а.е.м. После выдержки полимера в канале вискозиметра при 190 °С молекулярная масса повышается до 245000 а.е.м., т.е. увеличивается на 17 %.

Таблица 1

Показатель текучести расплава составов на основе ПЭВП и циклогексилфосфоновой кислоты (ФОС) после термостарения

№ п/п	Состав	τ , мин.	$\text{ПТР}_{2,16}^{190}$ г/10 мин.	$M_w \times 10^{-3}$ а.е.м.
1	ПЭВП	5	0,156	210
		20	0,199	197
		40	0,120	225
		60	0,119	226
		80	0,118	226
		100	0,089	244
		120	0,086	245
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	5	0,240	188
		20	0,192	199
		40	0,127	222
		60	0,132	220
		80	0,128	221
		100	0,124	223
		120	0,120	225
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	5	0,204	196
		20	0,144	214
		40	0,072	257
		60	0,048	286
		80	0,048	286
		100	0,046	290
		120	0,042	297
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	5	0,254	185
		20	0,240	188
		40	0,168	206
		60	0,120	225
		80	0,116	227
		100	0,094	240
		120	0,084	247

5	ПЭВП + 1,0 %	5	0,312	175
		20	0,288	179
		40	0,216	193
		60	0,227	190
		80	0,216	193
		100	0,222	191
		120	0,216	193
6	ПЭВП + 2,0 %	5	0,184	201
		20	0,096	239
		40	0,089	244
		60	0,085	246
		80	0,048	286
		100	0,042	297
		120	0,040	301
7	ПЭВП + 3,0 %	5	0,155	210
		20	0,125	223
		40	0,120	225
		60	0,108	231
		80	0,072	257
		100	0,072	257
		120	0,066	263
8	ПЭВП + 4,0 %	5	0,192	199
		20	0,181	202
		40	0,168	206
		60	0,150	212
		80	0,149	213
		100	0,148	213
		120	0,144	214
9	ПЭВП + 5,0 %	5	0,156	210
		20	0,199	197
		40	0,120	225
		60	0,119	226
		80	0,118	226
		100	0,089	244
		120	0,086	245

Введение в ПЭВП циклогексилфосфоновой кислоты в концентрации 0,1 % не меняет общую картину изменения индекса расплава, и соответственно молекулярной массы, но повышение ММ в конце старения составляет 20 %.

Наиболее эффективными концентрациями фосфоновой кислоты в плане повышения молекулярной массы полиэтилена оказались добавки в 0,3, 0,5 и 2,0 массовых процентов, когда среднемассовая молекулярная масса полиэтилена в конце термостарения повышалась соответственно на 52, 34 и 50 %.

Остальные концентрации циклогексилфосфоновой кислоты (1,0, 3,0, 4,0 и 5,0 массовых процентов) показали результаты, соизмеримые с данными контрольного образца.

Ход кривых зависимости M_w полиэтилена от времени выдержки в канале вискозиметра показывает (рис. 1), что постепенно повышается среднемассовая молекулярная масса.

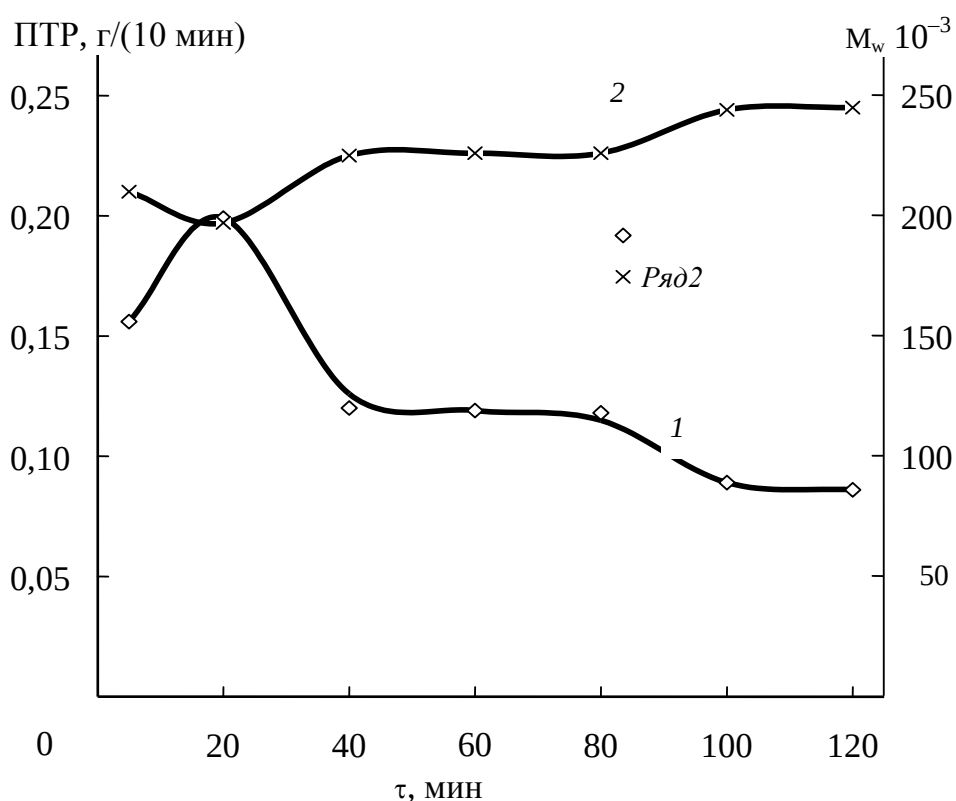


Рис. 1. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для ПЭВП

Обнаруженный эффект мы связываем с возможной сшивкой макромолекул через кратные связи (винилиденовые $RR^1C=CH_2$, винильные $RCH=CH_2$, транс-виниленовые $RCH=CHR^1$), которые образуются в полиэтилене в процессе термообработки [164].

Исходя из сказанного можно отметить, что концентрации циклогексил-фосфоновой кислоты 0,3, 0,5 и 2,0 % показали катализирующее процесс сшивки макромолекул полиэтилена действие.

Таблица 2

Показатель текучести расплава составов на основе ПЭВП и циклогексилфосфоната магния (ФОС) после термостарения

№ п/п	Состав	τ , мин.	$\text{ПТР}_{2,16}^{190}$ г/10 мин.	$M_w \times 10^{-3}$ а.е.м.
1	ПЭВП	5	0,156	210
		20	0,199	197
		40	0,120	225
		60	0,119	226
		80	0,118	226
		100	0,089	244
		120	0,086	245
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	5	0,229	190
		20	0,228	190
		40	0,144	214
		60	0,144	214
		80	0,116	227
		100	0,113	229
		120	0,062	267
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	5	0,904	132
		20	0,334	172
		40	0,312	175
		60	0,288	179
		80	0,168	206
		100	0,132	220
		120	0,103	234
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	5	0,096	239
		20	0,142	215
		40	0,096	239
		60	0,086	245
		80	0,082	249
		100	0,079	251
		120	0,032	317
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	5	0,175	204

		20	0,142	215
		40	0,120	225
		60	0,096	239
		80	0,120	225
		100	0,109	231
		120	0,072	257
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	5	0,168	206
		20	0,144	214
		40	0,112	230
		60	0,094	240
		80	0,081	250
		100	0,070	260
		120	0,070	260
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	5	0,312	175
		20	0,256	184
		40	0,228	190
		60	0,226	191
		80	0,094	240
		100	0,091	242
		120	0,084	247
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	5	0,192	199
		20	0,136	218
		40	0,118	226
		60	0,090	243
		80	0,040	301
		100	0,038	304
		120	0,037	306

При переходе к рассмотрению характера влияния другого фосфорорганического соединения (циклогексилфосфоната магния) на показатель текучести расплава и молекулярную массу полиэтилена высокой плотности (табл. 2) мы замечаем, что все использованные концентрации данной соли оказались более эффективными в плане повышения молекулярной массы полиэтилена, по сравнению с циклогексилфосфоновой кислотой. Так, молекулярная масса ПЭВП в конце двухчасового термостарения в присутствии фосфоната магния повышалась, в зависимости от концентрации, с 210000 а.е.м. до до 247000-317000 а.е.м., тогда как у контрольного образца максимальный рост

ММ составлял 245000 а.е.м. Такую разницу в поведении фосфорорганических соединений можно объяснить увеличением полярности молекул соли по сравнению с кислотой.

Введение циклогексилфосфоната кальция в полиэтилен в количествах 0,1, 0,3, 0,5 массовых процентов практически не меняет «картину» зависимости ПТР и M_w полиэтилена от времени термостарения (табл. 3, рис.2-4).

Дальнейшее повышение концентрации ФОС в полимере до 1,0, 2,0, 3,0 и 4,0 % массовых процентов приводит к некоторому увеличению среднemasсовой молекулярной массы полиэтилена с 210 тыс. а.е.м. до 280 тыс. а.е.м. (рис.5-8).

Таблица 3

Показатель текучести расплава составов на основе ПЭВП и циклогексилфосфоната кальция (ФОС) после термостарения

№ п/п	Состав	τ , мин.	ПТР _{2,16} ¹⁹⁰ г/10 мин.	$M_w \times 10^{-3}$ а.е.м.
1	ПЭВП	5	0,156	210
		20	0,199	197
		40	0,120	225
		60	0,119	226
		80	0,118	226
		100	0,089	244
		120	0,086	245
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	5	0,168	206
		20	0,164	207
		40	0,133	219
		60	0,120	225
		80	0,119	226
		100	0,092	241
		120	0,115	227
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	5	0,120	225
		20	0,096	239
		40	0,083	248
		60	0,094	240
		80	0,095	239
		100	0,089	244
		120	0,085	246

4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	5	0,186	201
		20	0,107	232
		40	0,096	239
		60	0,096	239
		80	0,092	241
		100	0,088	244
		120	0,084	247
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	5	0,142	215
		20	0,112	229
		40	0,110	230
		60	0,096	239
		80	0,080	250
		100	0,079	251
		120	0,068	261
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	5	0,096	239
		20	0,072	257
		40	0,072	257
		60	0,048	286
		80	0,085	246
		100	0,072	257
		120	0,067	262
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	5	0,161	208
		20	0,096	239
		40	0,127	222
		60	0,064	266
		80	0,059	271
		100	0,054	278
		120	0,052	281
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	5	0,168	206
		20	0,096	239
		40	0,166	207
		60	0,106	233
		80	0,088	244
		100	0,092	241
		120	0,072	257
9	ПЭВП + 5,0 % ФОС	5	0,229	190
		20	0,192	199
		40	0,144	214
		60	0,187	200
		80	0,206	195
		100	0,096	239
		120	0,181	202

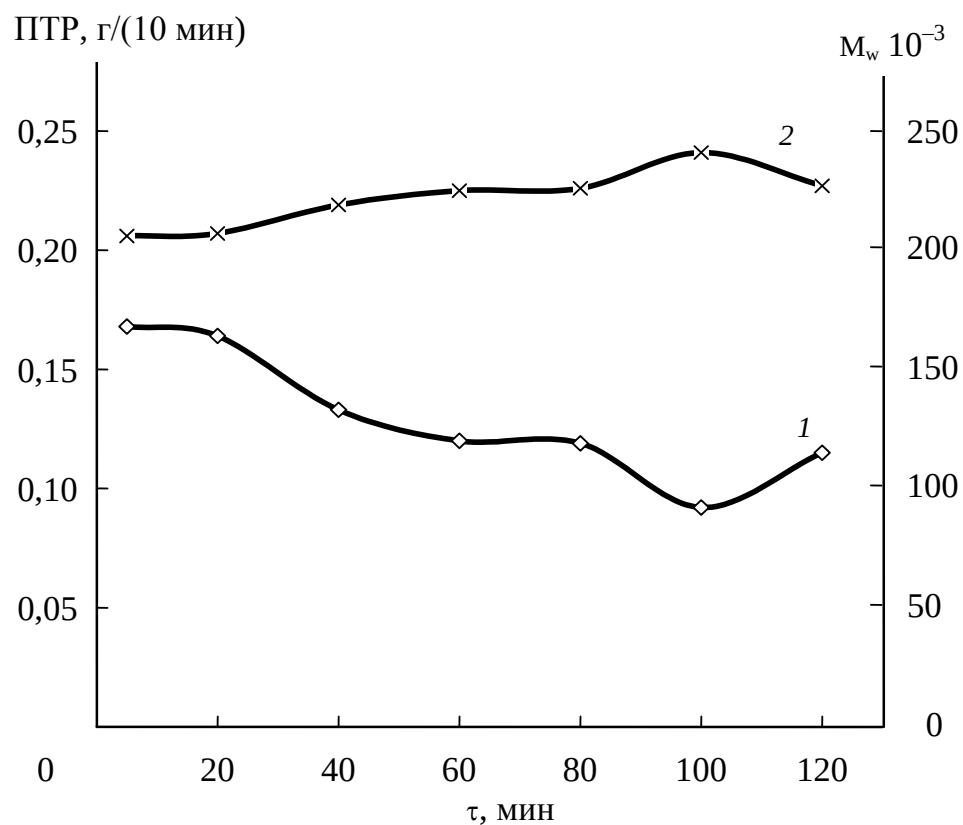


Рис. 2. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 0,1 % фосфоната кальция

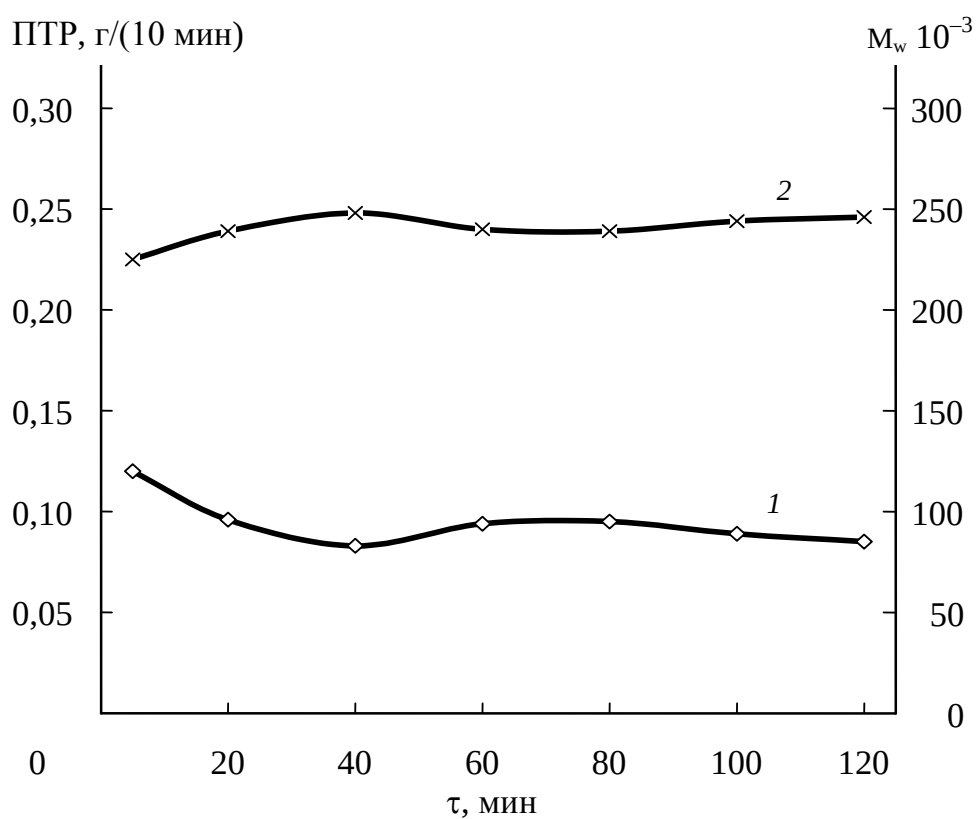


Рис. 3. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 0,3 % фосфоната кальция

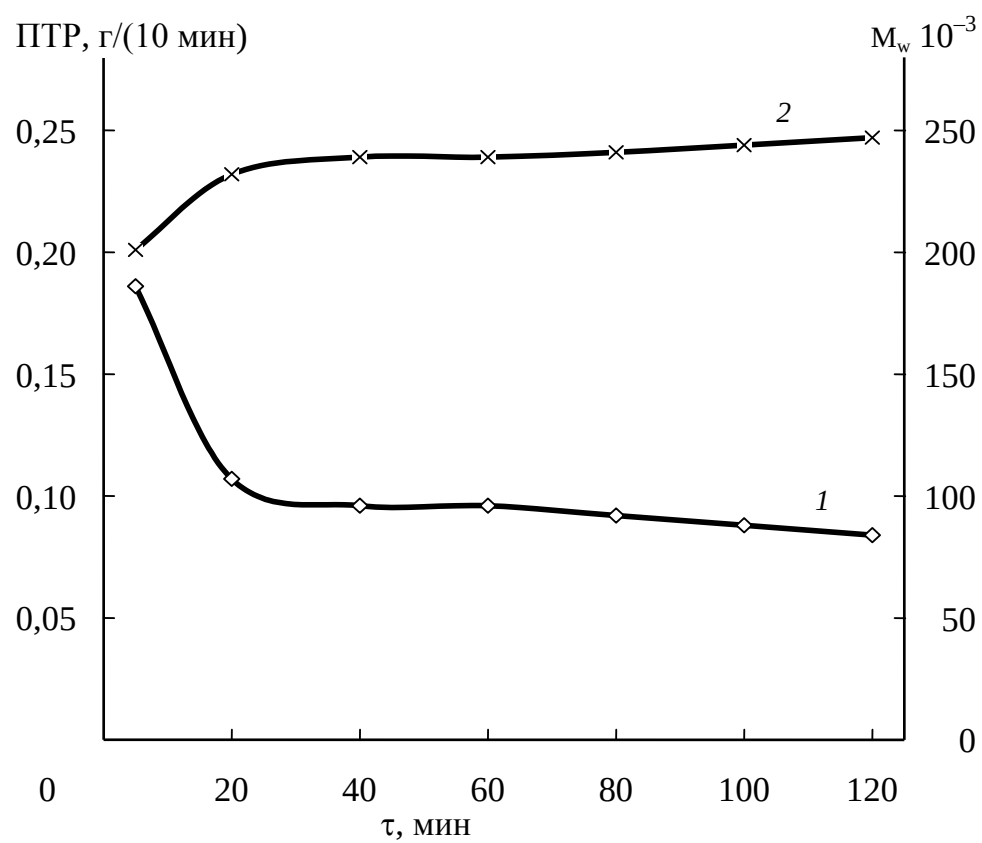


Рис. 4. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 0,5 % фосфоната кальция

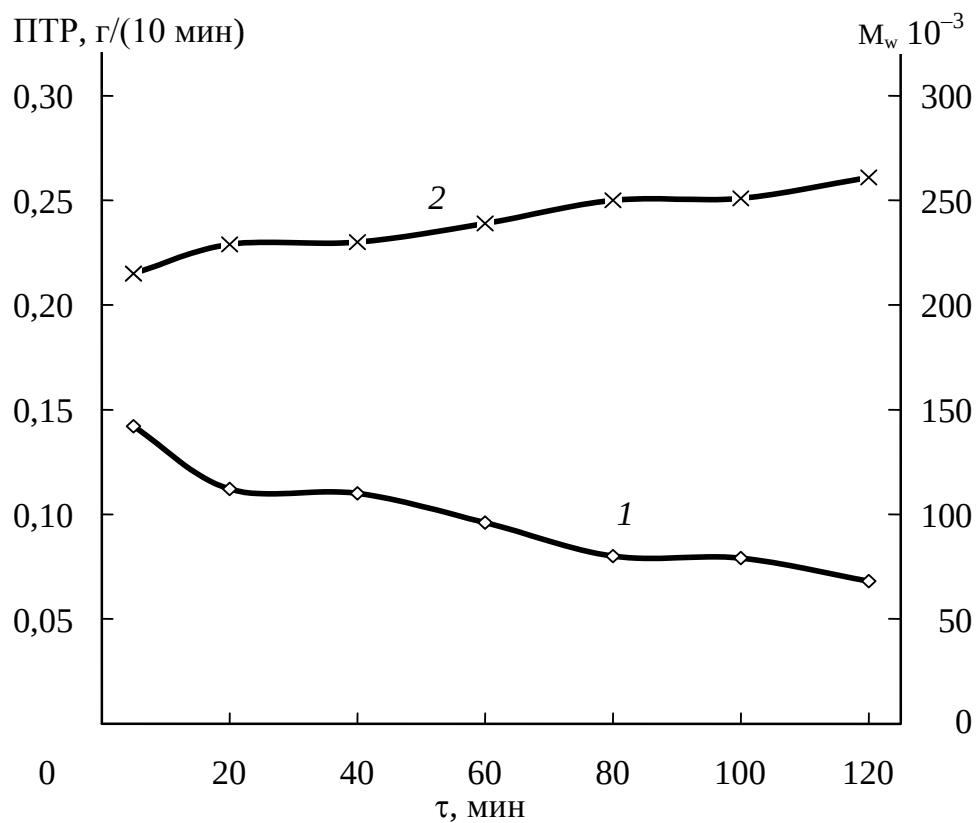


Рис. 5. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 1,0 % фосфоната кальция

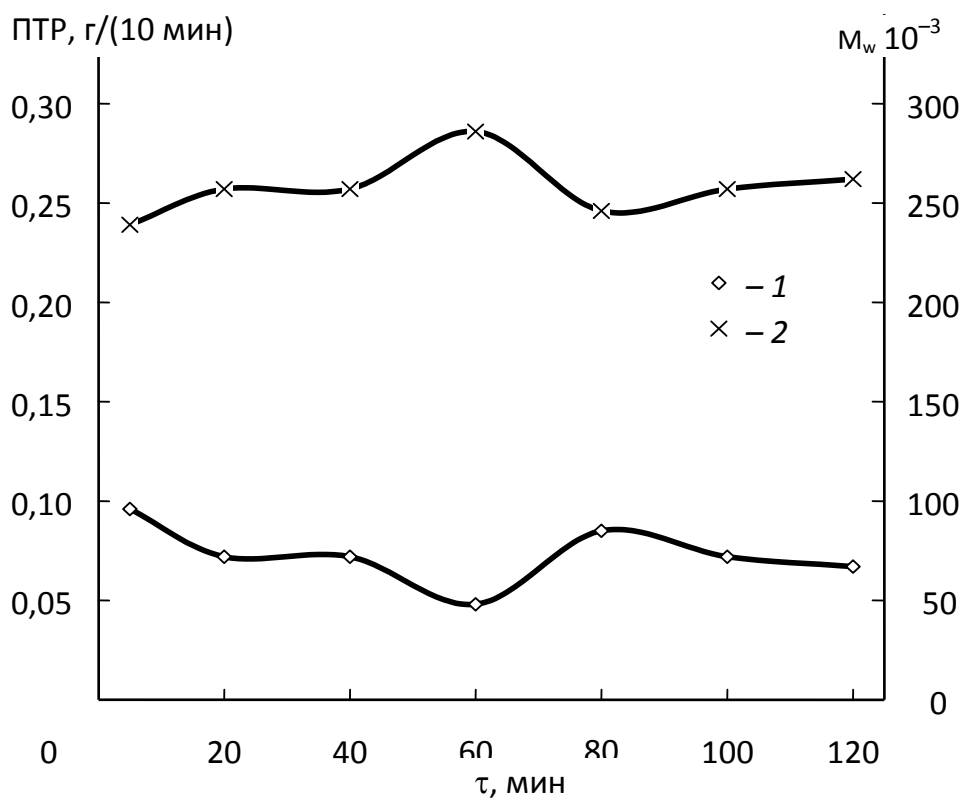


Рис. 6. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 2,0 % фосфоната кальция

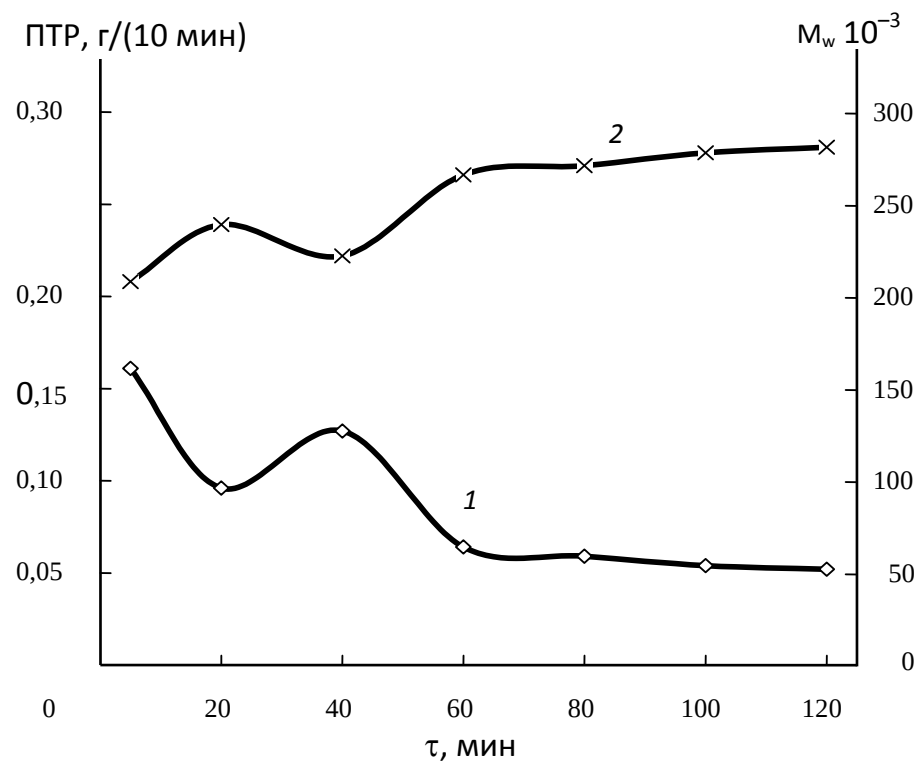


Рис. 7. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 3,0 % фосфоната кальция

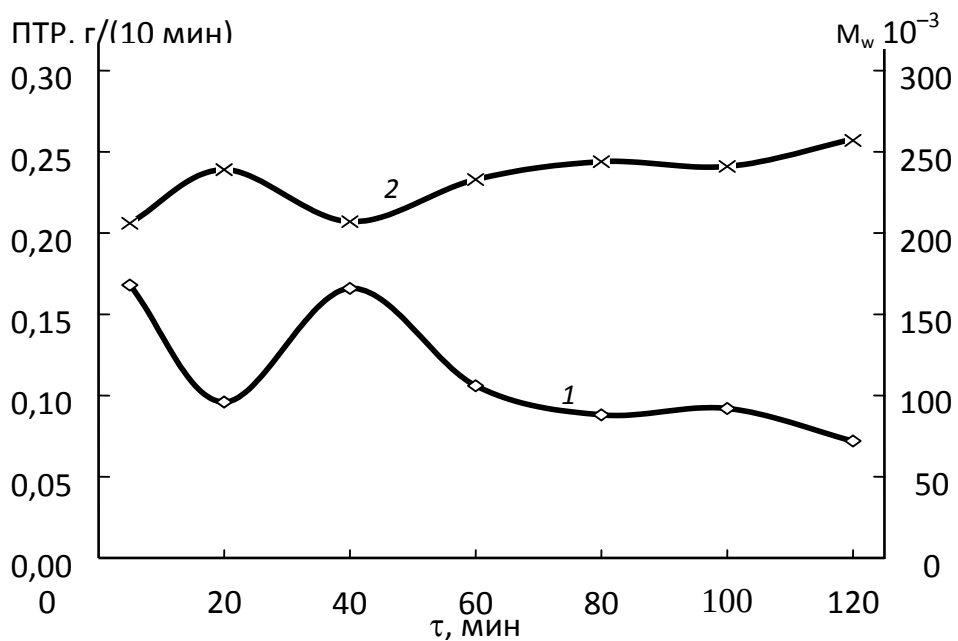


Рис. 8. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 4,0 % фосфоната кальция

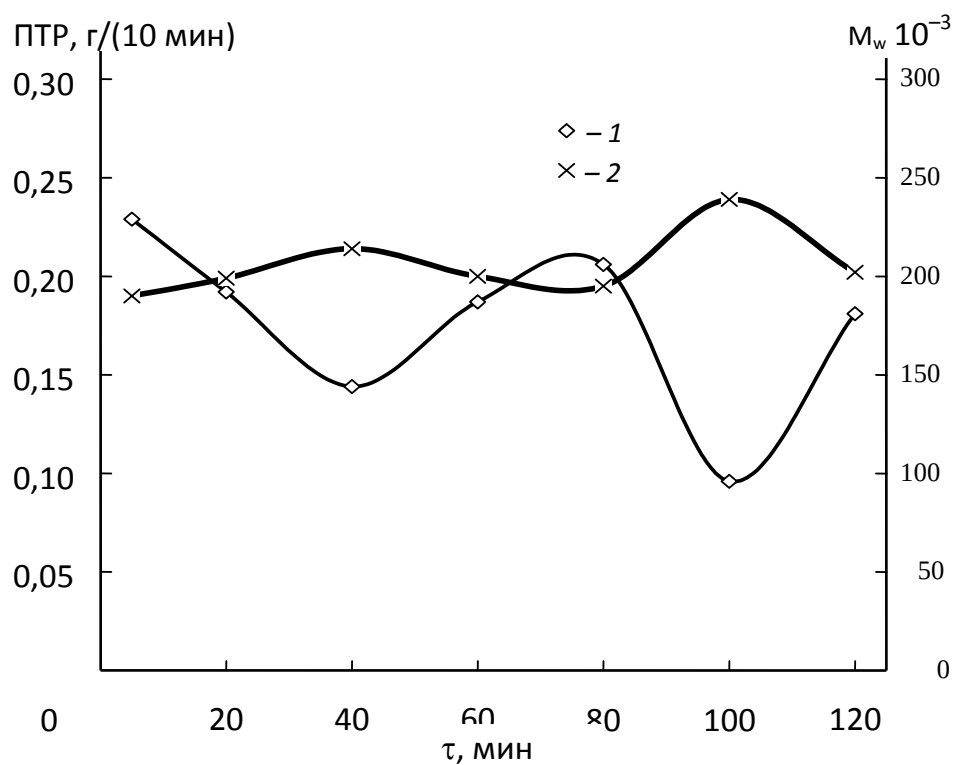


Рис. 9. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 5,0 % фосфоната кальция

Содержание циклогексилфосфоната кальция в полиэтилене в количестве 5,0 % (масс.) вызывает обратное некоторое снижение (до уровня исходного полимера) значения M_w (рис.9).

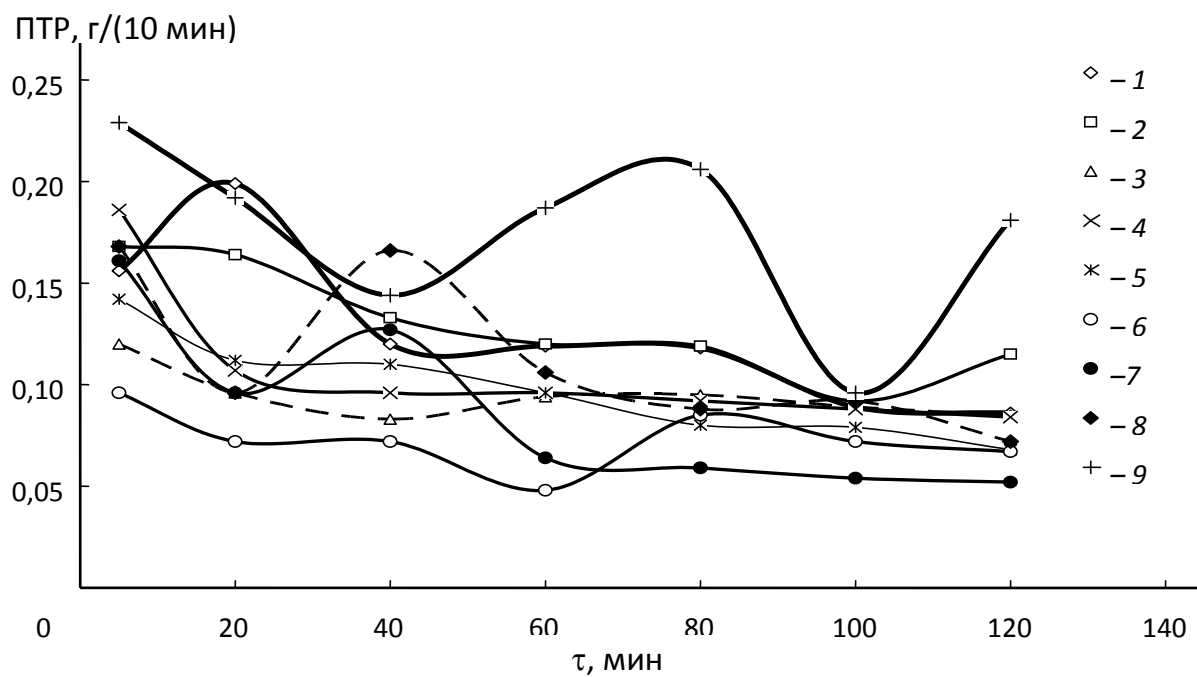


Рис. 10. Зависимость ПТР от времени термостарения τ для образцов ПЭВП (1) и композиций на его основе с содержанием фосфоната кальция, масс. %: 0,1 (2), 0,3 (3), 0,5 (4), 1,0 (5), 2,0 (6), 3,0 (7), 4,0 (8) и 5,0 (9)

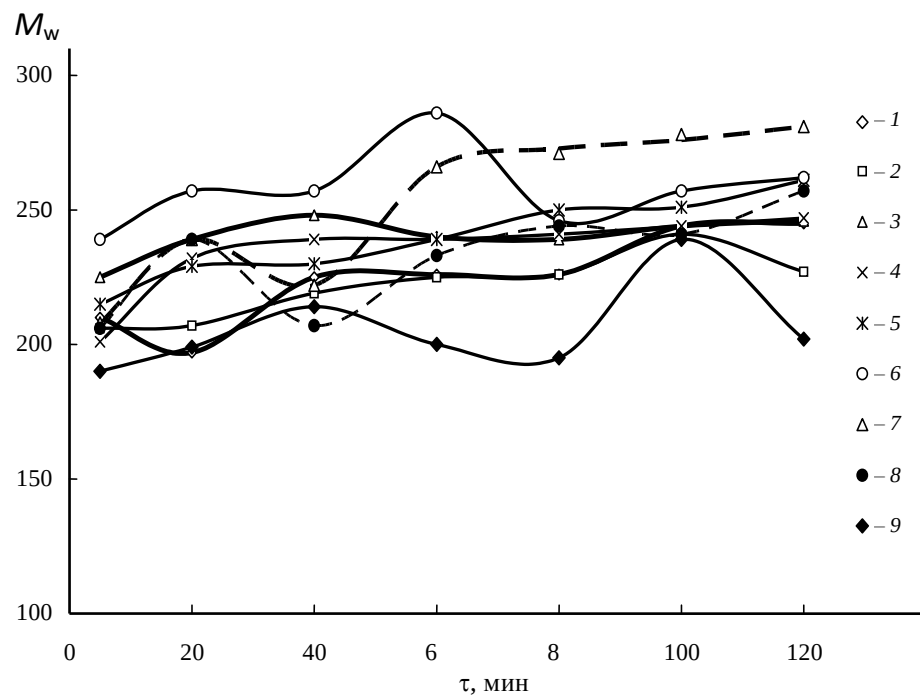


Рис. 11. Зависимость молекулярной массы M_w от времени термостарения τ для образцов ПЭВП (1) и композиций на его основе с содержанием фосфоната кальция, масс. %: 0,1 (2), 0,3 (3), 0,5 (4), 1 (5), 2 (6), 3 (7), 4 (8) и 5 (9)

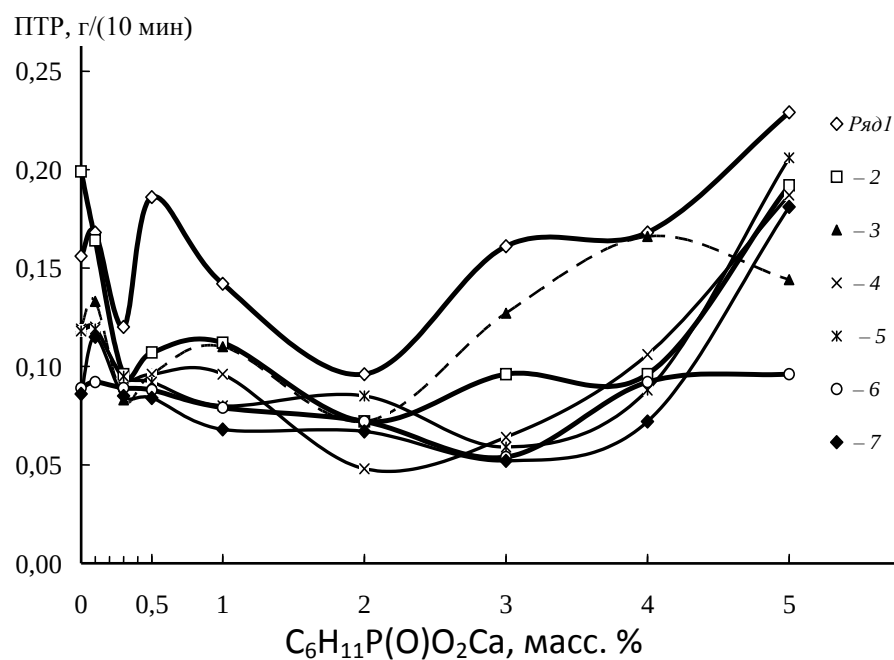


Рис. 12. Концентрационная зависимость ПТР для образцов композиций ПЭВП+фосфонат кальция после термостарения. Время термостарения, мин: 5 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7)

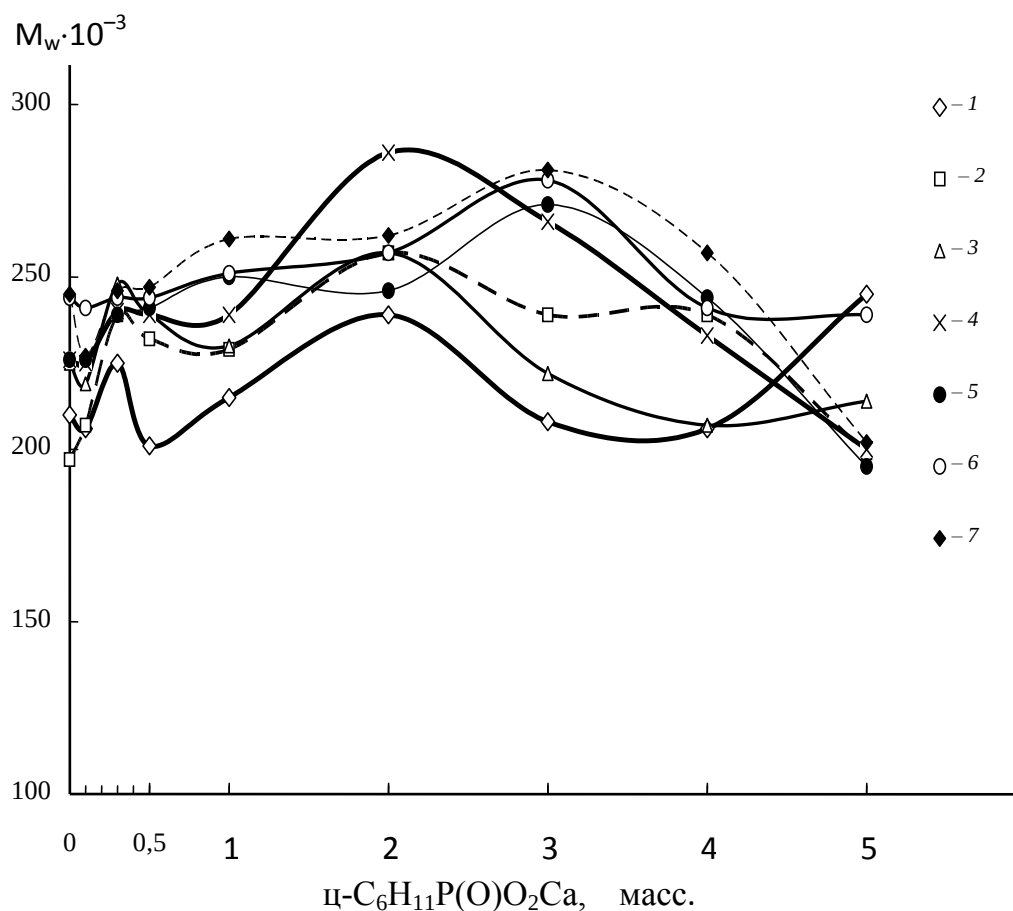


Рис. 13. Концентрационная зависимость молекулярной массы M_w для образцов композиций ПЭВП+фосфонат кальция после термостарения. Время термостарения, мин: 5 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7)

Полученные результаты позволяют утверждать, что циклогексилфосфонат кальция в концентрации 0,1-0,5 % (масс.) выполняет роль «нейтрального» наполнителя, т.к. не оказывает заметного влияния на показатель текучести расплава полиэтилена высокой плотности, а значит и на его среднемассовую молекулярную массу. Но количества фосфорорганического соединения 1,0-4,0 % (масс.) оказались эффективными в плане «удержания» M_w ПЭВП на исходном уровне, а также несколько ее повысил.

Для дополнительного анализа результатов исследований, приведенных в таблицах 1-3, воспользуемся отношениями значений показателя текучести расплава образцов после термостарения при различных временах экспозиции, который известен в литературе [164, 165] как коэффициент термостабильности, например $K_{40/5} = \text{ПТР}_{40} / \text{ПТР}_5$, где 40 и 5 - время термостарения в минутах.

Полимер считают термостабильным, если в течение времени (обычно 30 мин.) показатель текучести расплава изменяется не более, чем на 15–20 %, т.е. отношение $\text{ПТР}_{30} / \text{ПТР}_5$ лежит в интервале $0,85 - 0,8 \leq K \leq 1,15 - 1,2$.

В связи с тем, что в наших исследованиях мы в качестве времени экспозиции образцов брали не 30 минут, а следующий набор – 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, то воспользуемся «нашим» временем в 40 минут. Думаем, что такой «отход» от общепринятого не будет некорректным.

Также для сравнения мы приводим и другие отношения для показателя текучести образцов при других временах экспозиции: $\text{ПТР}_{80} / \text{ПТР}_5 = K_{80/5} = K_2$; $\text{ПТР}_{120} / \text{ПТР}_5 = K_{120/5} = K_3$, а «основной» коэффициент обозначили следующим образом: $\text{ПТР}_{40} / \text{ПТР}_5 = K_{40/5} = K_1$.

С использованием приведенных сокращений для коэффициентов, полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Коэффициенты термостабильности ПЭВП и его композиций,
содержащих фосфорорганические соединения

№ п/п	Состав композиций	K_1	K_2	K_3
1	ПЭВП	0,77	0,76	0,55
2	ПЭВП + 0,1 % фосфоновой кислоты	0,53	0,53	0,50
3	ПЭВП + 0,3 % фосфоновой кислоты	0,35	0,24	0,21
4	ПЭВП + 0,5 % фосфоновой кислоты	0,66	0,46	0,33
5	ПЭВП + 1,0 % фосфоновой кислоты	0,69	0,69	0,69
6	ПЭВП + 2,0 % фосфоновой кислоты	0,48	0,26	0,22

7	ПЭВП + 3,0 % фосфоновой кислоты	0,77	0,46	0,43
8	ПЭВП + 4,0 % фосфоновой кислоты	0,88	0,78	0,75
9	ПЭВП + 5,0 % фосфоновой кислоты	0,77	0,76	0,55
10	ПЭВП + 0,1 % фосфоната магния	0,63	0,51	0,27
11	ПЭВП + 0,3 % фосфоната магния	0,35	0,19	0,11
12	ПЭВП + 0,5 % фосфоната магния	1,00	0,85	0,33
13	ПЭВП + 1,0 % фосфоната магния	0,69	0,69	0,41
14	ПЭВП + 2,0 % фосфоната магния	0,67	0,48	0,42
15	ПЭВП + 3,0 % фосфоната магния	0,73	0,30	0,27
16	ПЭВП + 4,0 % фосфоната магния	0,61	0,21	0,19
17	ПЭВП + 0,1 % фосфоната кальция	0,79	0,71	0,68
18	ПЭВП + 0,3 % фосфоната кальция	0,69	0,79	0,71
19	ПЭВП + 0,5 % фосфоната кальция	0,52	0,49	0,45
20	ПЭВП + 1,0 % фосфоната кальция	0,77	0,56	0,48
21	ПЭВП + 2,0 % фосфоната кальция	0,75	0,89	0,70
22	ПЭВП + 3,0 % фосфоната кальция	0,79	0,37	0,32
23	ПЭВП + 4,0 % фосфоната кальция	0,99	0,52	0,43
24	ПЭВП + 5,0 % фосфоната кальция	0,63	0,90	0,79

Как видно из таблицы 4, технологический прием определения термостабильности полимеров по отношениям ПТР при разных временах термостарения, не совсем корректен, если мы будем оценивать эффективность различных добавок по показателю повышения ММ полиэтилена по причине сшивки за счет вышеупомянутых кратных связей, всегда образуемых при переработке полимера в расплаве.

Для сравнения с нашими результатами приводим литературные данные по определению коэффициента термостабильности для широко известного импортного термостабилизатора для полиолефинов (Ирганокса-1010), которые были рассчитаны [166] для двух времен экспозиций: $K_1 = (\text{ПТР}_{30}/\text{ПТР}_5) = 1,13$ и $K_2 = (\text{ПТР}_{60}/\text{ПТР}_5) = 1,08$.

Полученные результаты изучения реологических свойств полиэтилена и композиций на его основе с содержанием некоторых органических производных пентавалентного фосфора позволяют предполагать, что в зависимости от поставленной конкретной задачи среди полученных композиций можно

подобрать стабилизированные составы, удовлетворяющие тем или иным практическим требованиям.

2.2. Деформационно-прочностные свойства композиций на основе ПЭВП и фосфорорганических соединений

Для оценки эффективности стабилизаторов полимерных материалов используют химические, физико-химические и физико-механические методы исследования, но наиболее объективными из них и важными в практическом отношении считаются физико-механические.

Механические свойства полимерных материалов изучали на примере зависимости напряжений и деформаций при растяжении. Образцы для испытания изготовили в специальных пресс-формах методом прессования. Испытания проводили при 20 ± 2 °С в трех параллелях. Перед испытанием измеряли толщину и ширину той части образца, которая подвергается разрыву, и находим площадь ее поперечного сечения. Испытуемый образец закрепили в разрывной машине и подвергли действию возрастающей нагрузки при скорости движения зажима машины при холостом ходе от 10 до 20 мм/мин до его разрыва. Расчет разрушающего напряжения при растяжении σ производят по формуле $\sigma_p = P/S$, где σ_p – разрушающее напряжение при растяжении, кг/см²; P - нагрузка, при которой произошел разрыв образца, кг; S - площадь поперечного сечения образца до испытания, см².

При исследовании деформационно-прочностных характеристик полимеров и композиций на их основе экспериментатору приходится находить ответы на возникающие при этом вопросы: каковы закономерности изменения прочности, жесткости, пластичности по сравнению с чистым полиэтиленом; после установления этих закономерностей каков предполагаемый механизм воздействия добавок на структуру полимерной матрицы и формирование свойств композиции.

Предполагаемыми механизмами могут быть такие как пластификация (внутриструктурная и межструктурная), антипластификация, упрочнение и изменение механизмов пластической и микропластической деформации. Жесткость характеризуется модулем упругости и определяется внутри- и межмолекулярными связями. Пластификация будет характеризоваться уменьшением модуля упругости по сравнению с исходным полиэтиленом и увеличением деформации ϵ_p . Вклад пластической деформации в прочность считают выросшим, если одновременно с увеличением жесткости (E) наблюдается упрочнение (σ_p и ϵ_p).

Относительное удлинение при растяжении ϵ , % можно рассматривать при сравнении образцов как характеристику пластичности, имея ввиду, что, чем больше ϵ_p (деформация до разрушения), тем более пластичным является образец в ряду сравниваемых. Деформация до разрушения показывает способность полимерного образца выдерживать более или менее длительные по времени нагрузки без разрушения. Одновременно с ϵ_p необходимо сравнивать величины ϵ_t (удлинение при пределе текучести). А предел текучести (деформация и напряжение) - непосредственные характеристики макроскопической вынужденной эластичности. Вынужденная эластичность - это такое явление, которое сродни переходу полимера в высокоэластическое (каучукообразное) состояние при превышении температуры стеклования. Но вынужденная эластичность реализуется при приложении значительных внешних нагрузок при температурах ниже температуры стеклования (в большинстве случаев). В нашем случае комнатная температура для полиэтилена выше температуры стеклования, но наличие внешней нагрузки при реализации пластической деформации позволяет нам называть это явление вынужденной эластичностью.

Главными свойствами и характеристиками при механических испытаниях полимерных образцов являются: свойство - жесткость: характеристика - модуль упругости; свойство - прочность: характеристики - напряжение и

относительное удлинение при разрыве; свойство - пластичность: характеристика - напряжение и деформация вынужденной эластичности.

Модуль упругости равен отношению напряжения к относительной деформации: $E = \sigma/\varepsilon$, где $\varepsilon = \Delta\ell/\ell_0$ на линейном участке диаграммы растяжения. Относительная деформация ε - безразмерная величина. Методика определения модуля упругости при растяжении или при сжатии предусматривает измерение деформации образца при многократном наложении напряжения, что дает возможность получить более глубокое представление о прочностных характеристиках пластмасс в условиях эксплуатации их в динамических условиях.

Характеристики σ_T и ε_T определяются как координаты «горба», т.е. точки экстремума с максимальным на диаграмме напряжением. Прочность характеризуется координатами точки разрыва пленки σ_p , ε_p . Причем ε_p можно представить и в %.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Polytest компании Ray-Ran при температуре материального цилиндра 230-240 °С, температуре формы 100 °С и давлении запираания 8 бар.

Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяют следующим образом. Образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивают с постоянной скоростью и регистрируют приложенную нагрузку и удлинение. После этого вычисляют напряжения и деформации.

Длина лопаток 150 мм, $\ell_0=50$ мм. Скорость разрыва 10 мм/мин. $\varepsilon_p\% = (\Delta\ell*100\%)/\ell_0$

Полученные в результате наших исследований данные приведены в таблицах 5-7 и в графической форме на рисунках 14-27.

Таблица 5

Механические свойства композиций на основе ПЭВП и
циклогексилфосфоновой кислоты (ФОС)

№ п/п	Состав композиции	E, ГПа	σ_T , МПа	ε_T , %	σ_p , МПа	ε_p , %
1	ПЭВП	0,7	19,6	46,7	15,0	122,8
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	1,0	25,7	36,0	20,0	129,2
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	1,1	23,9	34,0	18,3	127,6
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	1,1	23,6	31,8	19,3	297,8
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	1,1	23,5	31,6	16,7	145,2
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	1,2	25,7	30,1	19,9	215,4
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	1,1	24,8	29,7	19,9	305,0
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	1,1	22,8	30,3	19,0	580,0
9	ПЭВП + 5,0 % ФОС	1,0	22,6	32,8	18,2	227,5

Как видно из таблицы 5 модуль упругости E для композиций с циклогексилфосфоновой кислотой на четверть выше модули упругости исходного полиэтилена для всех концентраций добавки. В свою очередь, это приводит к увеличению жесткости композиций. Однако предел текучести этих композиций при всех концентрациях фосфоновой кислоты выше предела текучести исходного полиэтилена. Как видно из таблицы, σ_p и ε_p композиций с фосфоновой кислотой выше, чем для исходного полимера. Так как у нас одновременно с увеличением жесткости (E) наблюдается упрочнение (σ_p и ε_p), значит вклад пластической деформации в прочность будем считать выросшим.

Таблица 6

Механические свойства композиций на основе ПЭВП и
циклогексилфосфоната магния (ФОС)

№ п/п	Состав композиции	Е, ГПа	σ _т , МПа	ε _т , %	σ _р , МПа	ε _р , %
1	ПЭВП	0,7	19,6	46,7	15,0	122,8
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	0,9	24,3	37,3	19,3	187,3
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	1,1	27,4	33,5	19,3	88,7
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	1,2	27,7	32,2	19,9	106,1
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	1,0	25,6	35,3	19,8	100,2
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	1,1	28,1	33,2	19,6	80,2
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	1,2	25,9	31,7	17,7	100,1
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	1,1	26,1	32,5	19,8	76,0

Таблица 7

Механические свойства композиций на основе ПЭВП и
циклогексилфосфоната кальция (ФОС)

№ п/п	Соединения	Е, ГПа	σ _т , МПа	ε _т , %	σ _р , МПа	ε _р , %
1	ПЭВП	0,7	19,6	46,7	15,0	122,8
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	1,0	25,0	35,9	18,8	121,9
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	1,1	26,8	34,0	19,1	133,0
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	1,2	28,2	32,8	19,1	111,6
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	1,2	28,9	30,9	20,3	81,9
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	1,2	27,3	31,2	20,6	90,5
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	1,1	25,9	34,9	18,7	128,8
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	1,2	26,7	31,3	17,4	104,4
9	ПЭВП + 5,0 % ФОС	1,1	25,3	33,5	18,8	129,2

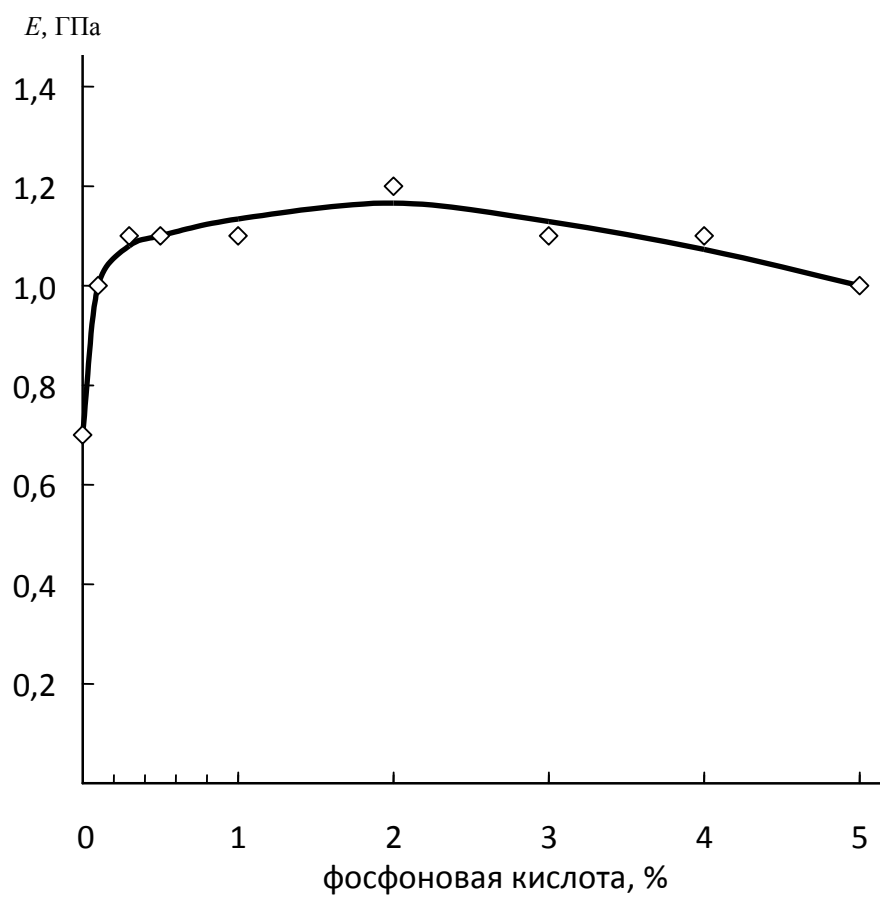


Рис. 14. Концентрационная зависимость модуля упругости E композиции ПЭВП+фосфоновая кислота в испытаниях на одноосное растяжение

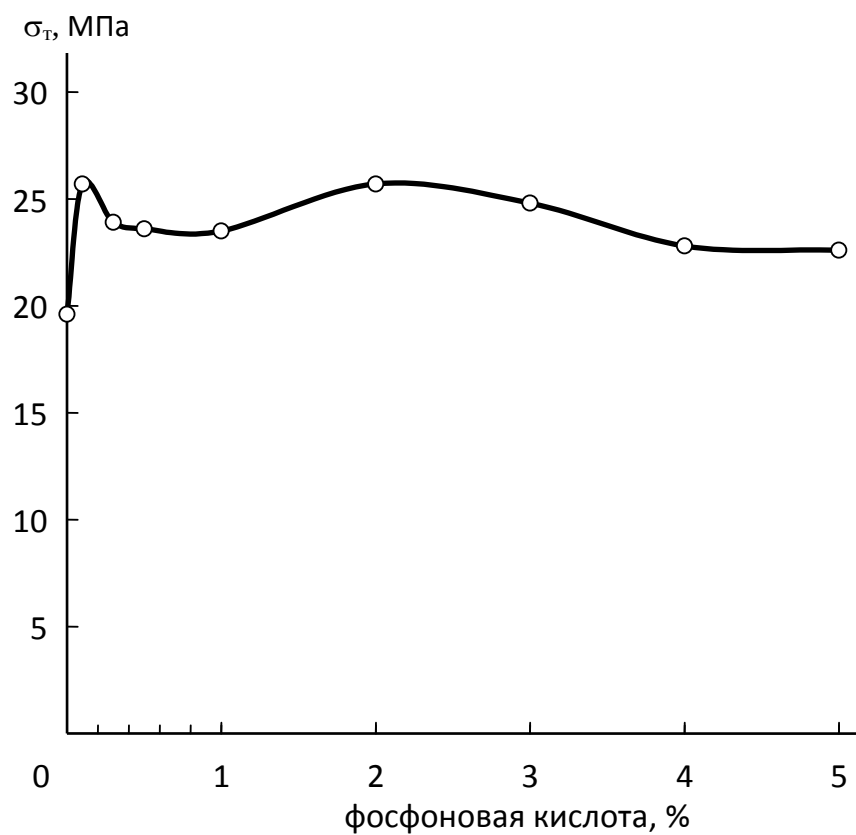


Рис. 15. Концентрационная зависимость предела текучести σ_t композиции ПЭВП+фосфоновая кислота в испытаниях на одноосное растяжение

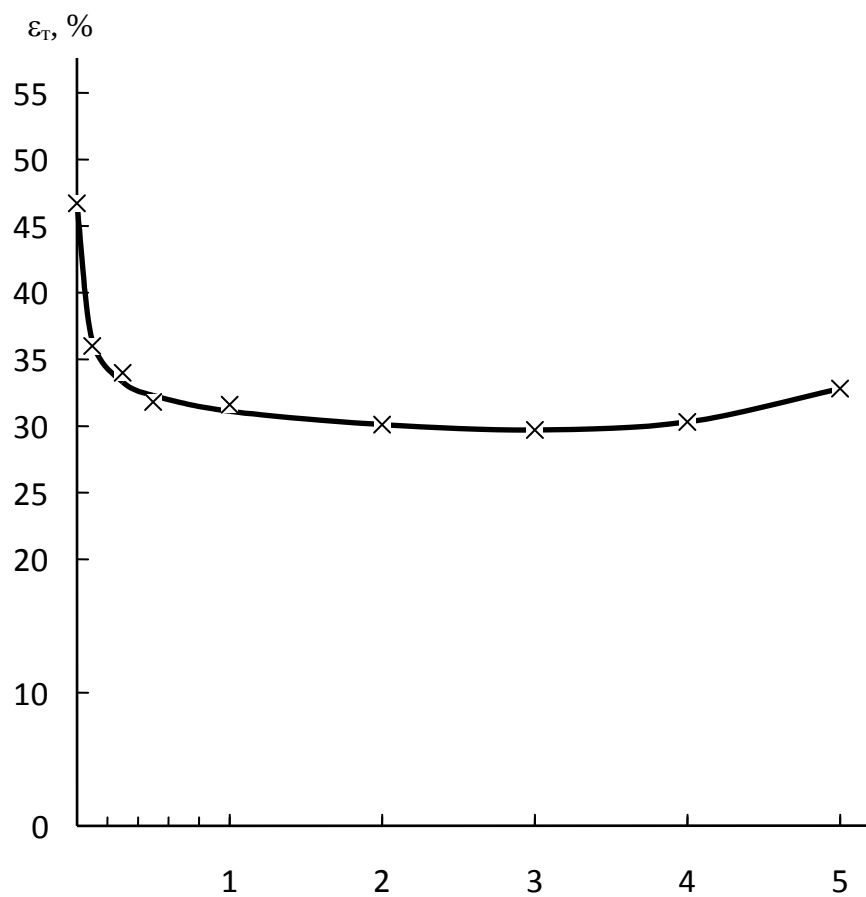


Рис. 16. Концентрационная зависимость деформации текучести ε_T композиции ПЭВП+фосфоновая кислота в испытаниях на одноосное растяжение

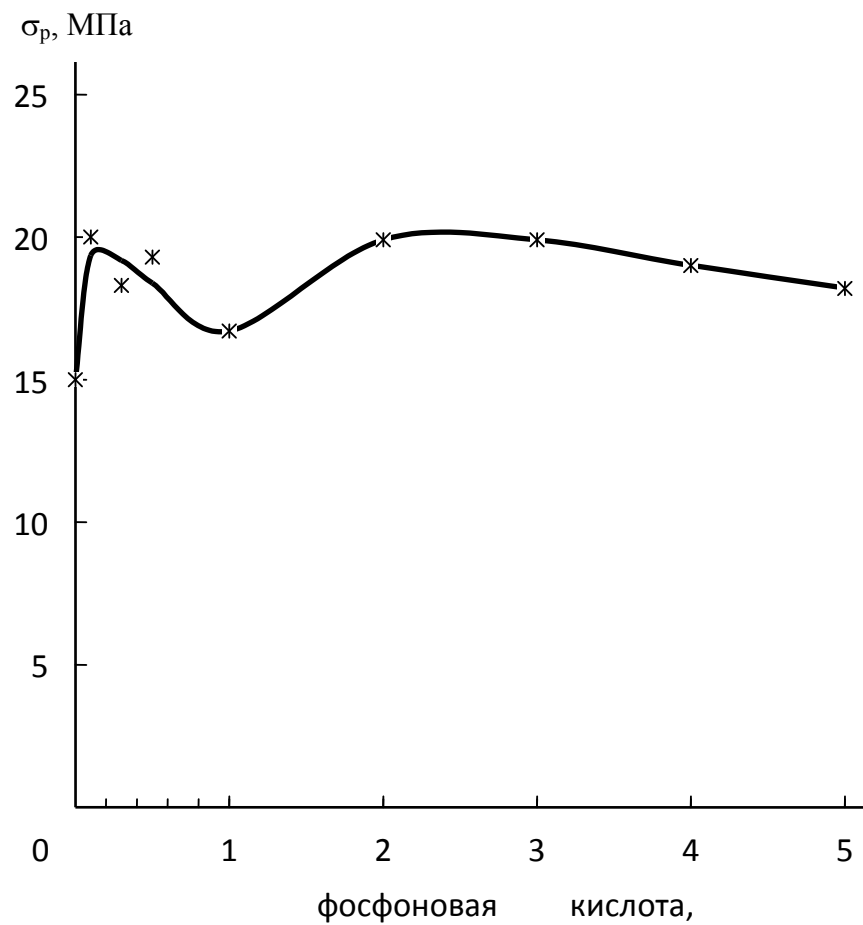


Рис. 17. Концентрационная зависимость разрывного напряжения σ_p композиции ПЭВП+фосфоновая кислота в испытаниях на одноосное растяжение

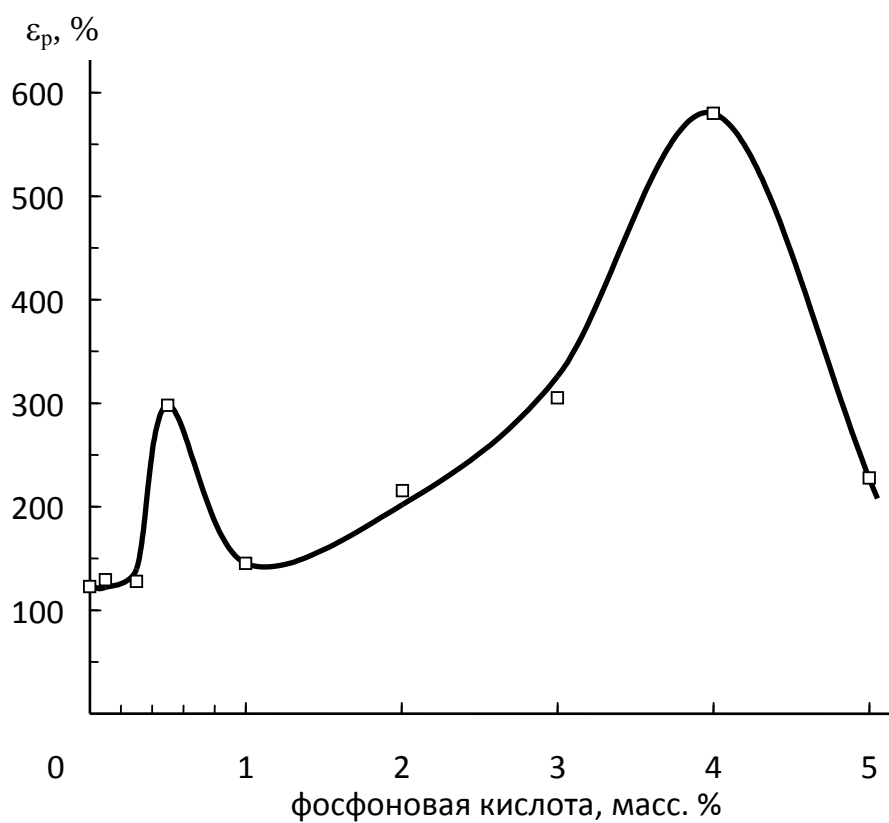


Рис. 18. Концентрационная зависимость относительной деформации разрыва ϵ_p композиции ПЭВП+фосфоновая кислота в испытаниях на одноосное растяжение

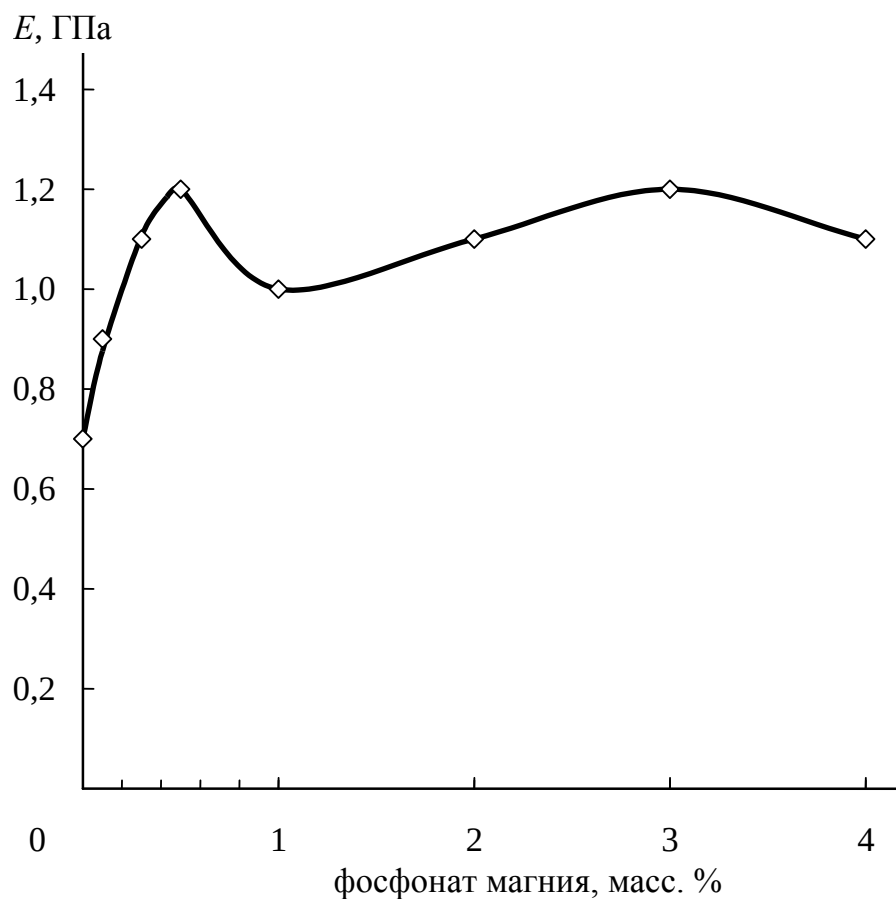


Рис. 19. Концентрационная зависимость модуля упругости E композиции ПЭВП+фосфонат магния в испытаниях на одноосное растяжение

Модуль упругости композиций с содержанием циклогексилфосфоната магния уверенно растет, достигая максимума при концентрации добавки 0,5 %. Величина E пика выше E для исходного полиэтилена почти вдвое. Это связано с уменьшением пластичности композиции.

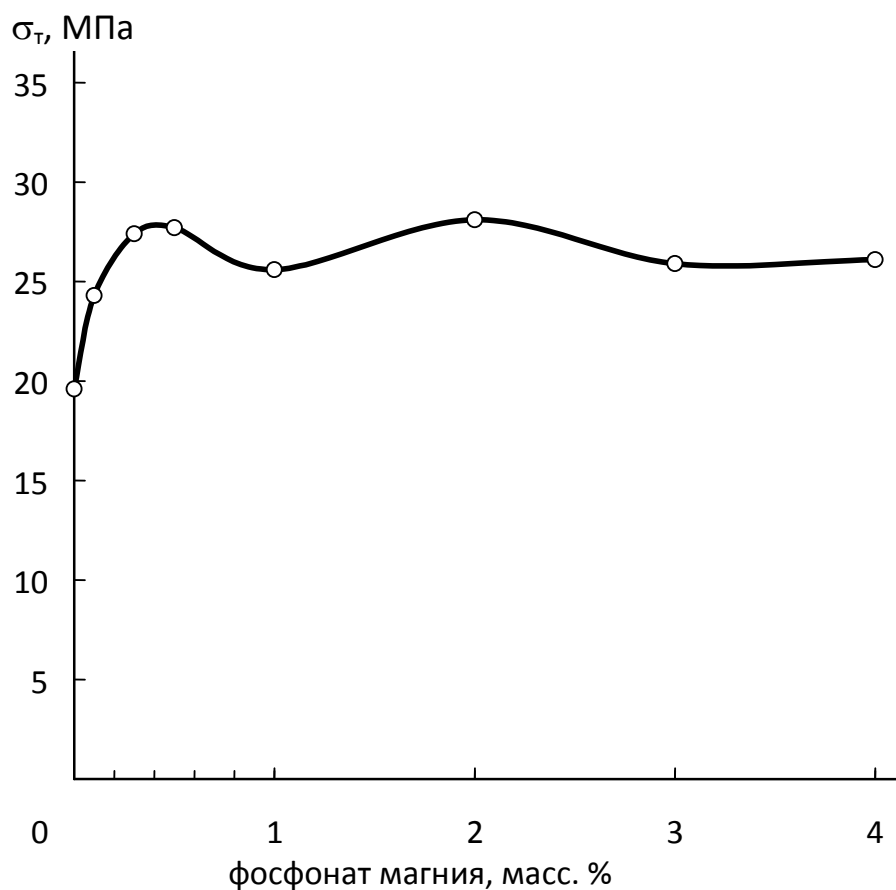


Рис. 20. Концентрационная зависимость предела текучести σ_T композиции ПЭВП+фосфонат магния в испытаниях на одноосное растяжение

Предел текучести для композиций с фосфонатом магния при всех концентрациях так же превышают значение предела текучести исходного полимера. А вот деформация текучести ровно противоположна пределу текучести. Деформация текучести образцов с добавками фосфоната магния экстремально уменьшается до концентрации добавки 0,5 %, далее от 1,0 % идет более плавное уменьшение.

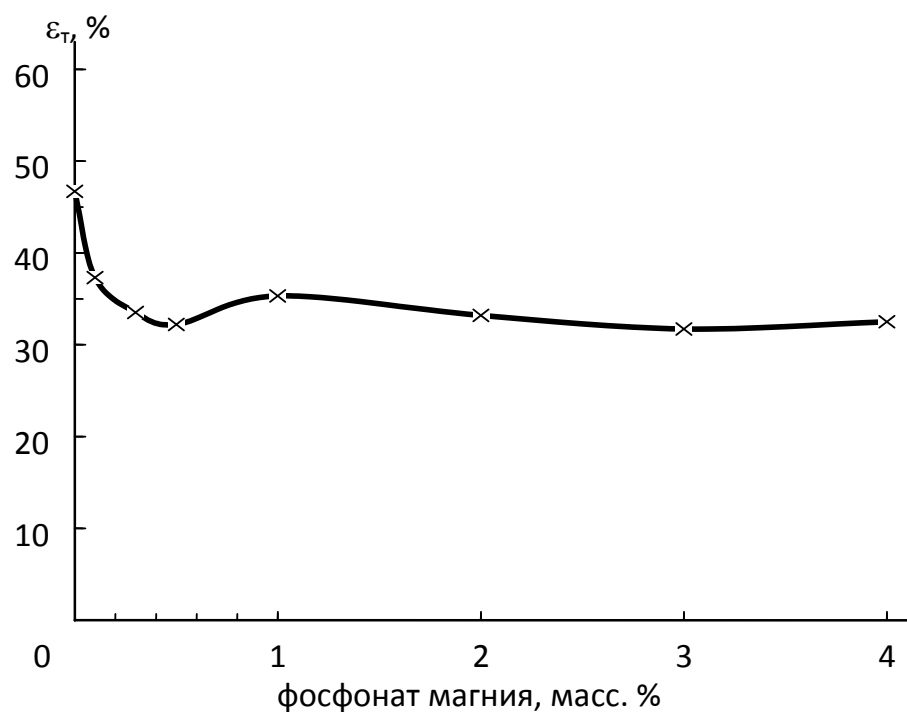


Рис. 21. Концентрационная зависимость деформации текучести ε_T композиции ПЭВП+фосфонат магния в испытаниях на одноосное растяжение

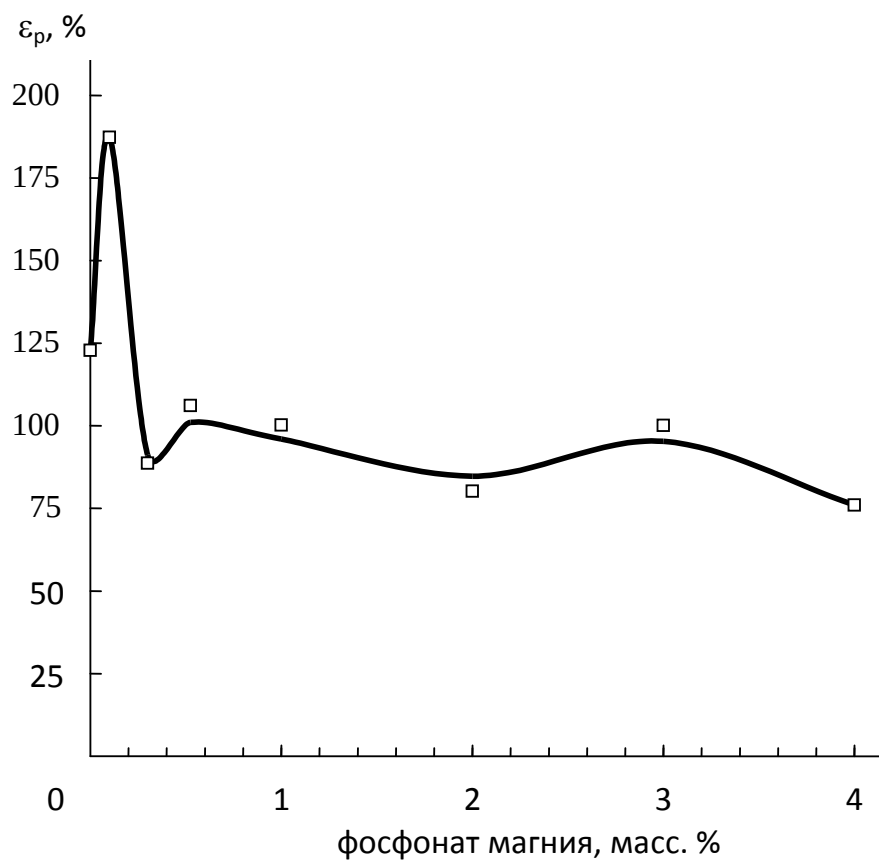


Рис. 22. Концентрационная зависимость относительной деформации разрыва ϵ_p композиции ПЭВП+фосфонат магния в испытаниях на одноосное растяжение

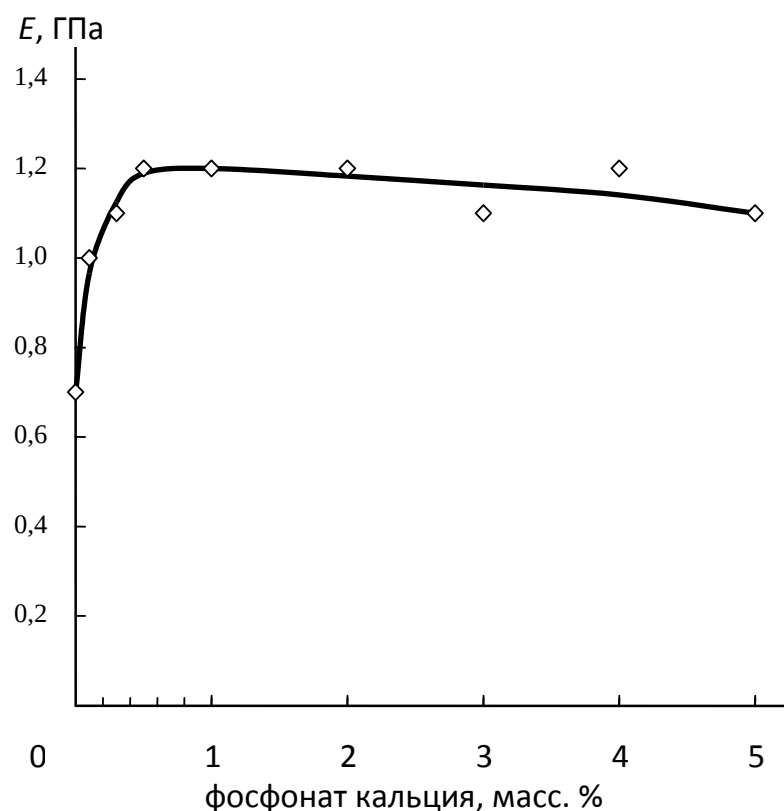


Рис. 23. Концентрационная зависимость модуля упругости E композиции ПЭВП+фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

Из графика видно, что модуль упругости имеет экстремальную концентрационную зависимость: по сравнению с исходным полиэтиленом значения E устойчиво растут до содержания фосфоната кальция в 1-2 %. Причем увеличение $E \approx$ в 1,5 раза. При меньших и более высоких значениях концентрации до 1,0 % наблюдается значение E с нижним пределом, равным E исходного полиэтилена.

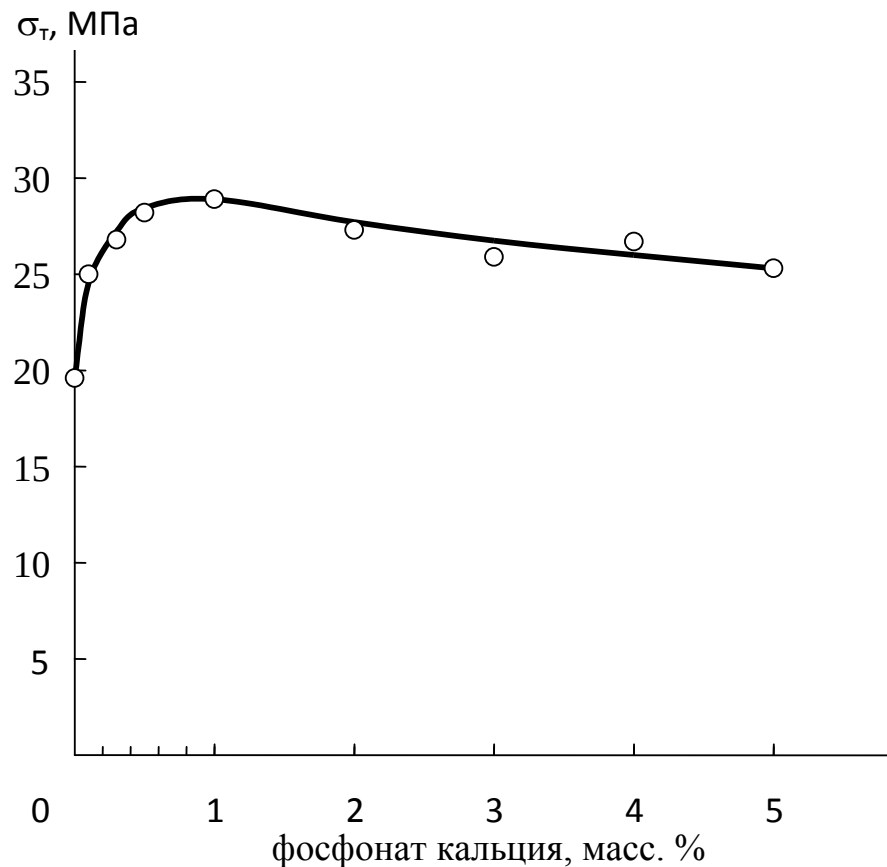


Рис. 24. Концентрационная зависимость предела текучести σ_t композиции ПЭВП+фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

Из графика отчетливо видно, что пиковым значением σ_t является содержание фосфоната кальция в 1,0 %. Ниже этой концентрации наблюдаются минимальные значения σ_t приближенные к значению σ_t исходного полиэтилена. По мере приближения к концентрации 1,0 % наблюдается повышение и значения пластичности, однако уже к 2,0 % наблюдается спад пластичности.

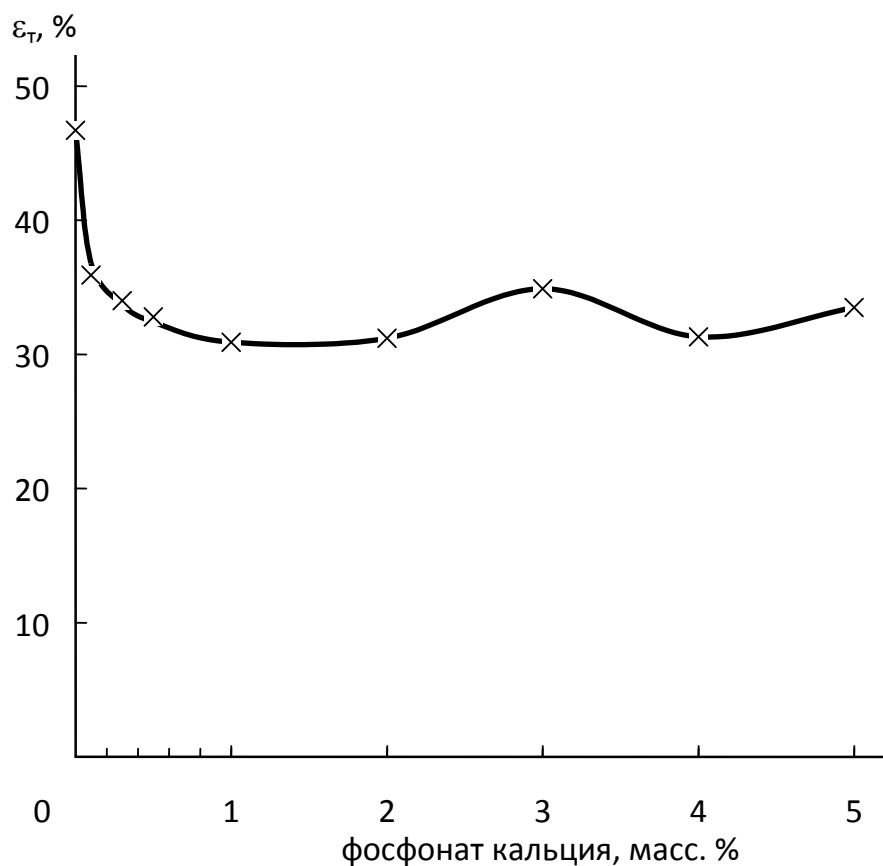


Рис. 25. Концентрационная зависимость деформации текучести ε_T композиции ПЭВП + фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

При испытаниях на растяжение было замечено резкое уменьшение деформации текучести при малых концентрациях добавки. После 2,0 % концентрации фосфоната кальция текучесть начинает увеличиваться и достигает своего максимума при 3,0 % концентрации добавки. Но при этом все же остается меньше деформации текучести исходного полиэтилена.

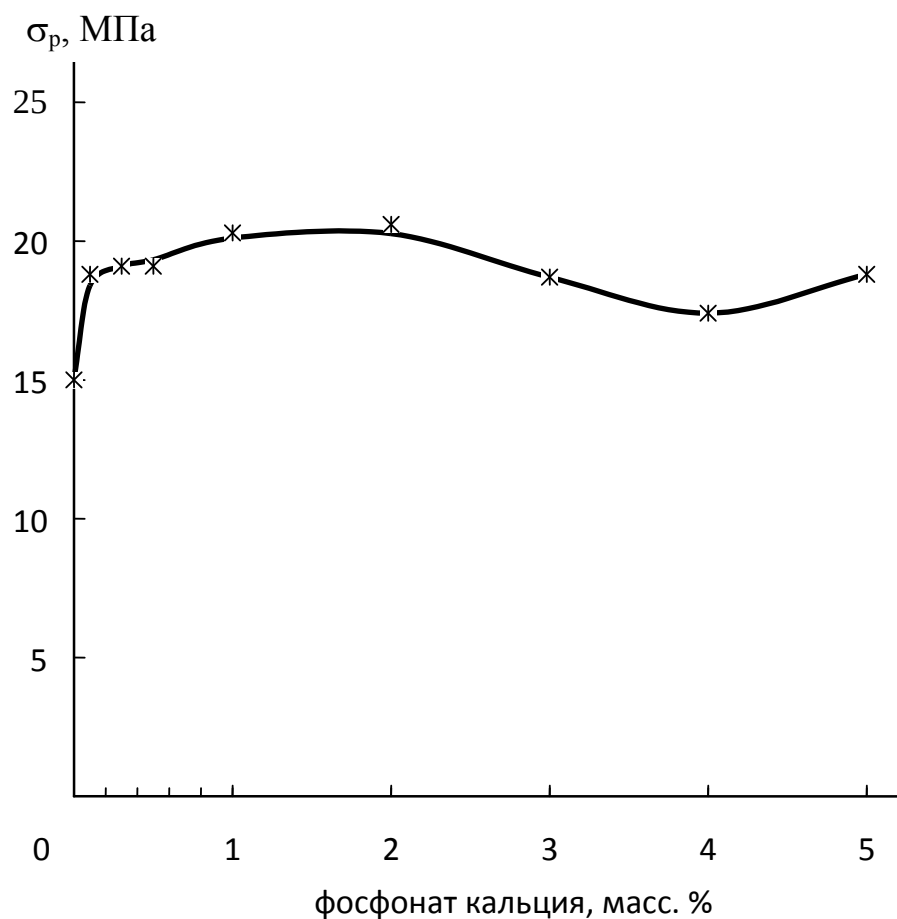


Рис. 26. Концентрационная зависимость разрывного напряжения σ_r композиции ПЭВП + фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

Концентрационная зависимость разрывного напряжения такова, что все концентрации фосфоната кальция в композитах превышают значение σ_r для исходного полиэтилена.

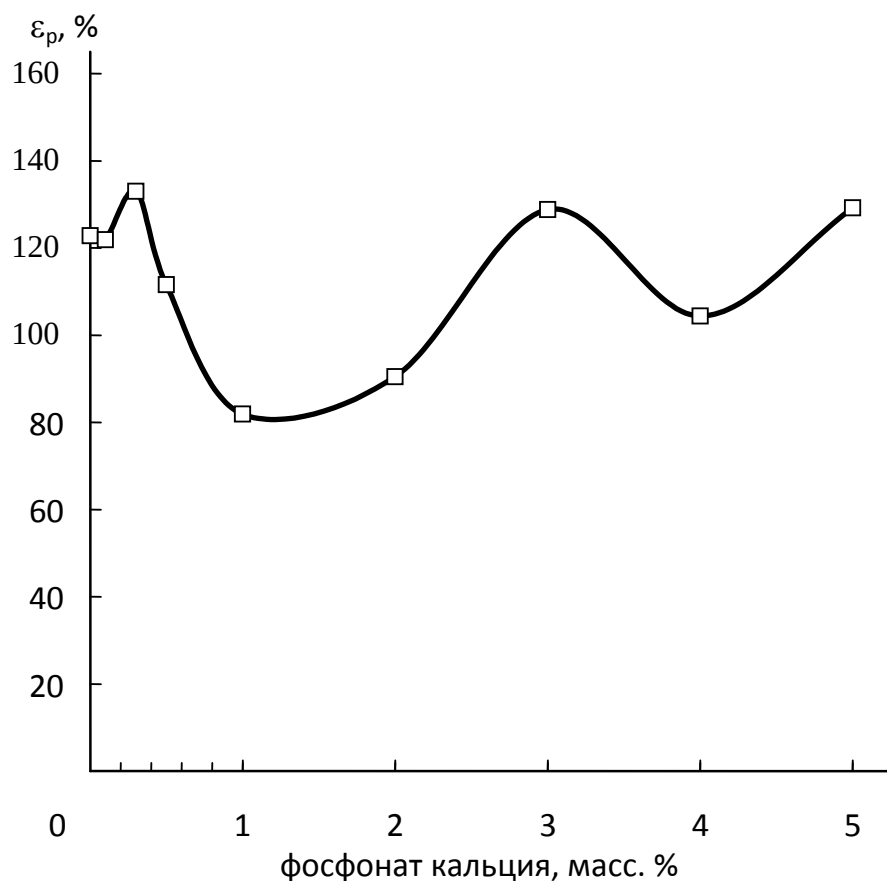


Рис. 27. Концентрационная зависимость относительной деформации разрыва ϵ_p композиции ПЭВП + фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

Относительная деформация разрыва при малых дозах добавки превышает значение ϵ_p для исходного полиэтилена. Однако плавно уменьшается, приближаясь к своему наименьшему значению в точке 1,0 %. Далее деформация идет на повышение, достигая своего пика в точке 3,0 % концентрации фосфоната кальция.

Чтобы оценить объективно конкурентоспособность полученных нами композиционных материалов на основе ПЭВП с содержанием циклогексилфосфоновой кислоты и ее магниевых и кальциевых солей в плане повышения деформационно-прочностных свойств полимера приведем в качестве примера характер влияния промышленного стабилизатора для полиолефинов Ирга-

нокса-1010 на механические характеристики данного полимера [2]: введение в ПЭВП Ирганокса-1010 в количестве 0,1 % приводит к повышению модуля упругости на 46 %, относительного удлинения на 12 %, а разрушающее напряжение снижается на 13 %.

Попытки объяснения возможного механизма усиливающего механические характеристики полиэтилена высокой плотности изученными фосфорорганическими соединениями привели к следующим рассуждениям: 1) анализ микрофотографий электронной микроскопии (рис.28-31) показывает хорошее распределение ФОС в полимерной матрице полиэтилена;

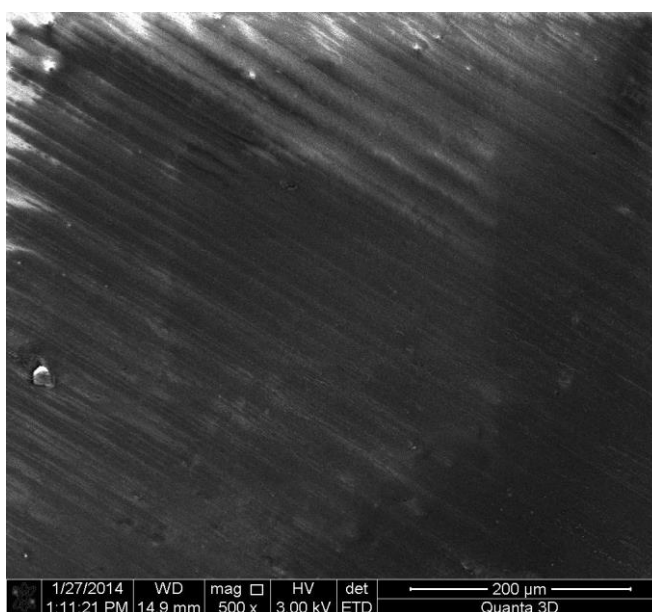


Рис. 28. Микрофотография электронной микроскопии (СЭМ) поверхности ПЭВП

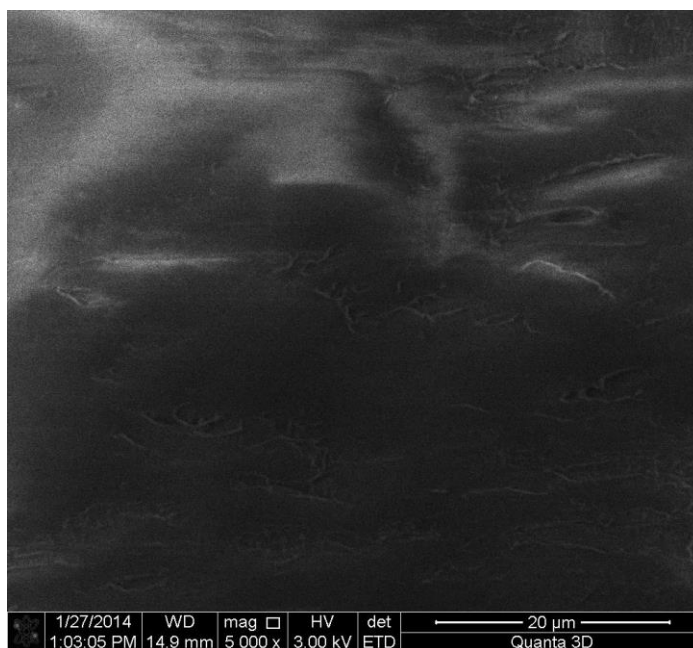


Рис. 29. Микрофотография электронной микроскопии (СЭМ) поверхности композиции ПЭВП + 3,0 % фосфоновой кислоты

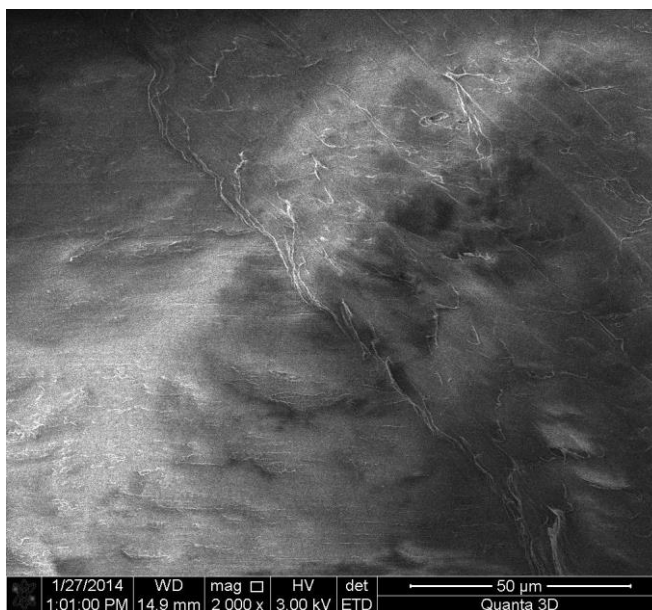


Рис.30. Микрофотография электронной микроскопии (СЭМ) поверхности композиции ПЭВП + 3,0 % фосфоната магния

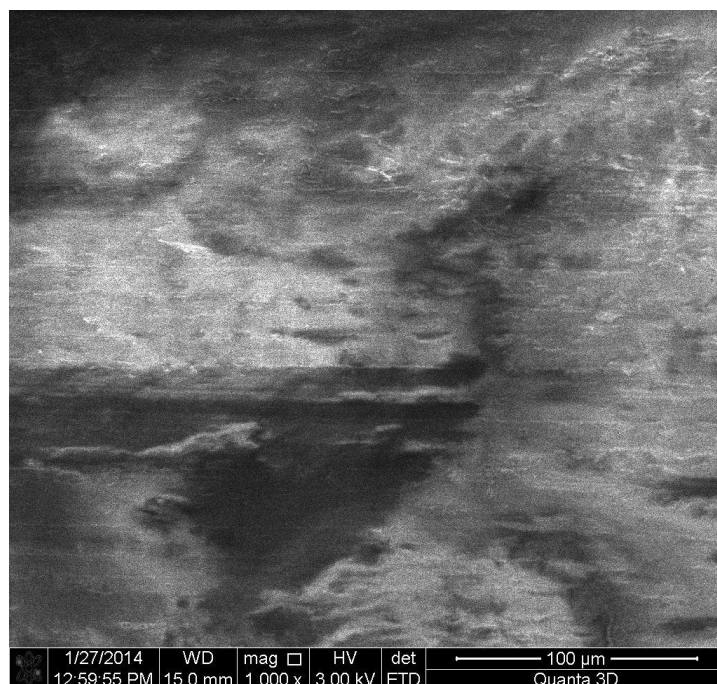


Рис. 31. Микрофотография электронной микроскопии (СЭМ) поверхности композиции ПЭВП + 3,0 % фосфоната кальция

2) обнаруженный эффект может говорить о некотором повышении межмолекулярного взаимодействия в полимере, что, по-видимому, связано с тем, что фосфорорганические соединения, занимая свободные объемы в макроцепи, своими полярными группами несколько усиливают межмолекулярное взаимодействие. Подтверждением такого предположения может служить то обстоятельство, что при ван-дер-ваальсовом объеме (V_w) полиэтилена в $20,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, найденном по известной методике [167-170] доля незанятого объема (V_E) составляет $7,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, а доли V_w фосфорорганических соединений, приходящиеся на их изученные дозировки, составляют примерно $0,005\text{-}0,088 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ полимера [2]. Так называемый эффект малых добавок, который мы и наблюдаем в наших системах, вероятно, связан с тем, что при таких дозировках ФОС они оптимальным образом “умещаются” в незанятом объеме полимера, хотя собственные ван-дер-ваальсовы объемы фосфорорганических соединений гораздо больше ($58,1\text{-}423,0 \text{ см}^3/\text{моль}$) [2], чем у полиэтилена. Для промышленного стабилизатора поли-

олефинов Ирганокса-1010 значение V_w еще выше и составляет 711,1 см³/100 г полиэтилена [2];

3) наши утверждения также подкрепляются результатами исследований по определению характера влияния ФОС на степень кристалличности ПЭВП, проведенными двумя способами: а) флотационным методом (ФМ) - массовая степень кристалличности α_m рассчитывали из плотности d образцов по формуле: $\alpha_m = d_c/d \cdot (d - d_a)/(d_c - d_a)$, где d_c - плотность кристаллической фазы, для полиэтилена, равная 1,000 г/см³ и d_a - плотность аморфной фазы, равная 0,853 г/см³ [171, 172]; б) методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Получаемые различными методами значения степени кристалличности чаще всего не совпадают, поэтому термин «степень кристалличности» неоднозначен и лишен строгого физического смысла. Он представляет собой некоторую интегральную усредненную оценку структуры материала.

Полученные результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8

Степень кристалличности (α , %) композиций на основе ПЭВП

№ п/п	Состав композиции	ФМ	РСА	$\Delta\alpha$, %
1	ПЭВП	50	59	+9
2	ПЭВП + 0,1 % фосфоновой кислоты	50	54	+4
3	ПЭВП + 0,3 % фосфоновой кислоты	43	59	+16
4	ПЭВП + 0,5 % фосфоновой кислоты	43	66	+23
5	ПЭВП + 1,0 % фосфоновой кислоты	50	67	+17
6	ПЭВП + 2,0 % фосфоновой кислоты	50	59	+9
7	ПЭВП + 3,0 % фосфоновой кислоты	50	46	-4
8	ПЭВП + 4,0 % фосфоновой кислоты	50	56	+6
9	ПЭВП + 5,0 % фосфоновой кислоты	50	58	+8
10	ПЭВП + 0,1 % фосфоната магния	50	65	+15
11	ПЭВП + 0,3 % фосфоната магния	43	64	+21
12	ПЭВП + 0,5 % фосфоната магния	50	62	+12
13	ПЭВП + 1,0 % фосфоната магния	43	63	+20
14	ПЭВП + 2,0 % фосфоната магния	35	63	+28
15	ПЭВП + 3,0 % фосфоната магния	35	59	+24

16	ПЭВП + 4,0 % фосфоната магния	35	59	+24
17	ПЭВП + 0,1 % фосфоната кальция	50	60	+10
18	ПЭВП + 0,3 % фосфоната кальция	43	63	+20
19	ПЭВП + 0,5 % фосфоната кальция	50	64	+14
20	ПЭВП + 1,0 % фосфоната кальция	50	66	+16
21	ПЭВП + 2,0 % фосфоната кальция	50	45	-5
15	ПЭВП + 3,0 % фосфоната кальция	43	53	+10
16	ПЭВП + 4,0 % фосфоната кальция	35	58	+23
17	ПЭВП + 5,0 % фосфоната кальция	28	46	+18

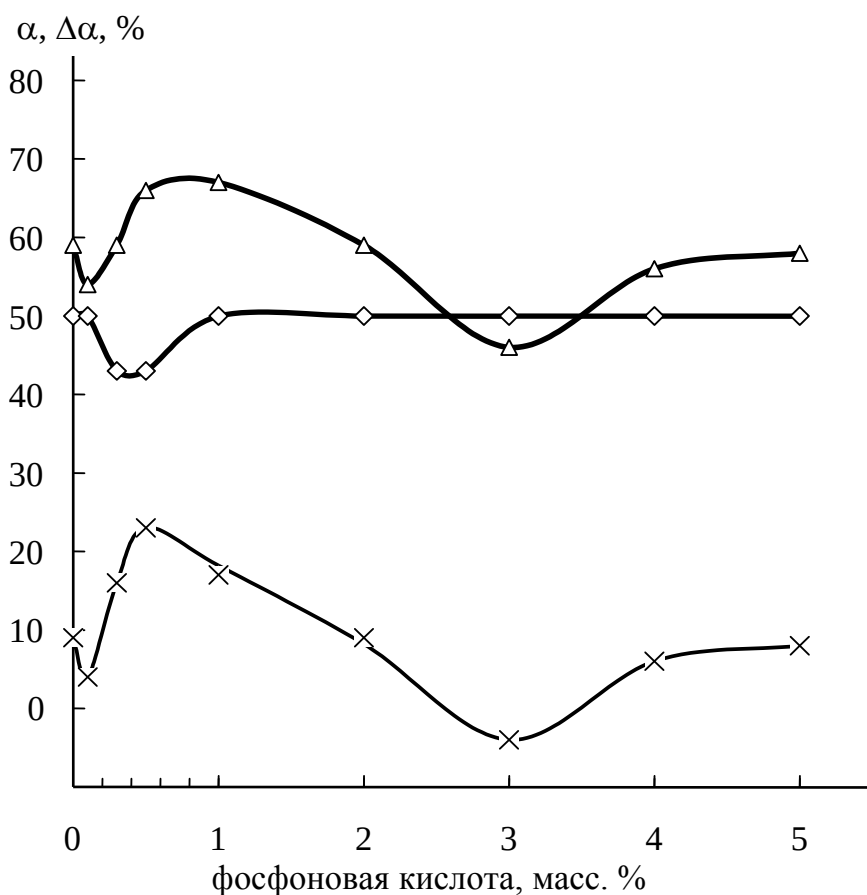


Рис. 32. Концентрационная зависимость степени кристалличности α композиции ПЭВП + циклогексилфосфоновая кислота, определенной методами флотации (1) и РСА (2); (3) – разница между ними $\Delta\alpha$

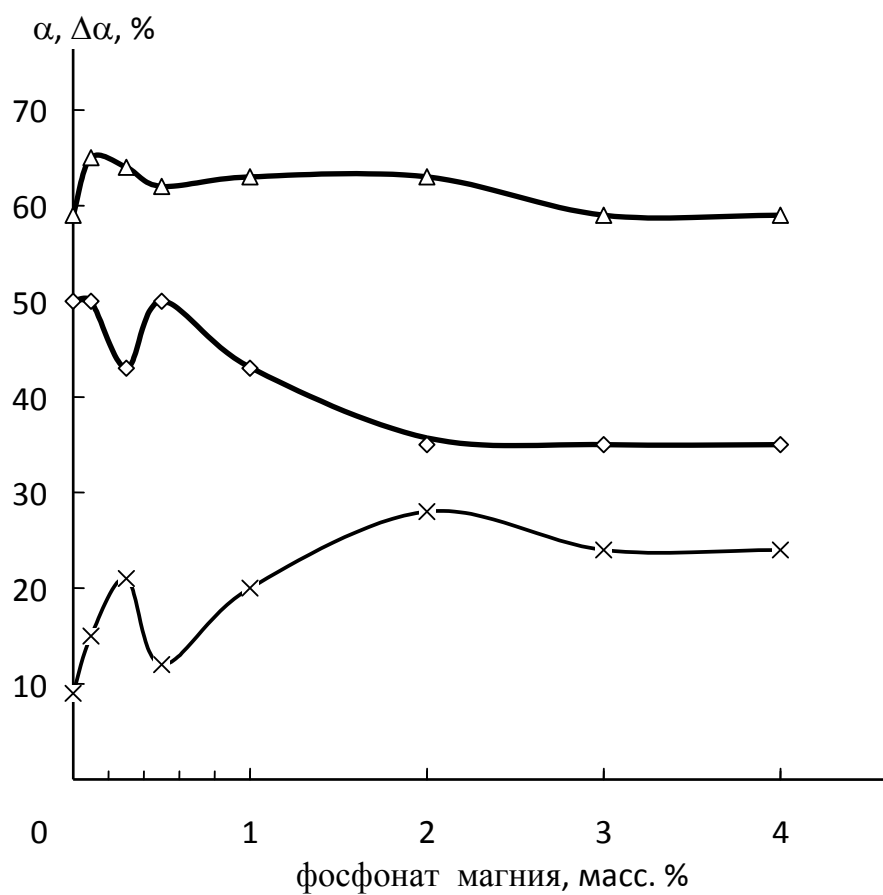


Рис. 33. Концентрационная зависимость степени кристалличности α композиции ПЭВП+циклогексилфосфонат магния, определенной методами флотации (1) и PCA (2); (3) – разница между ними $\Delta\alpha$

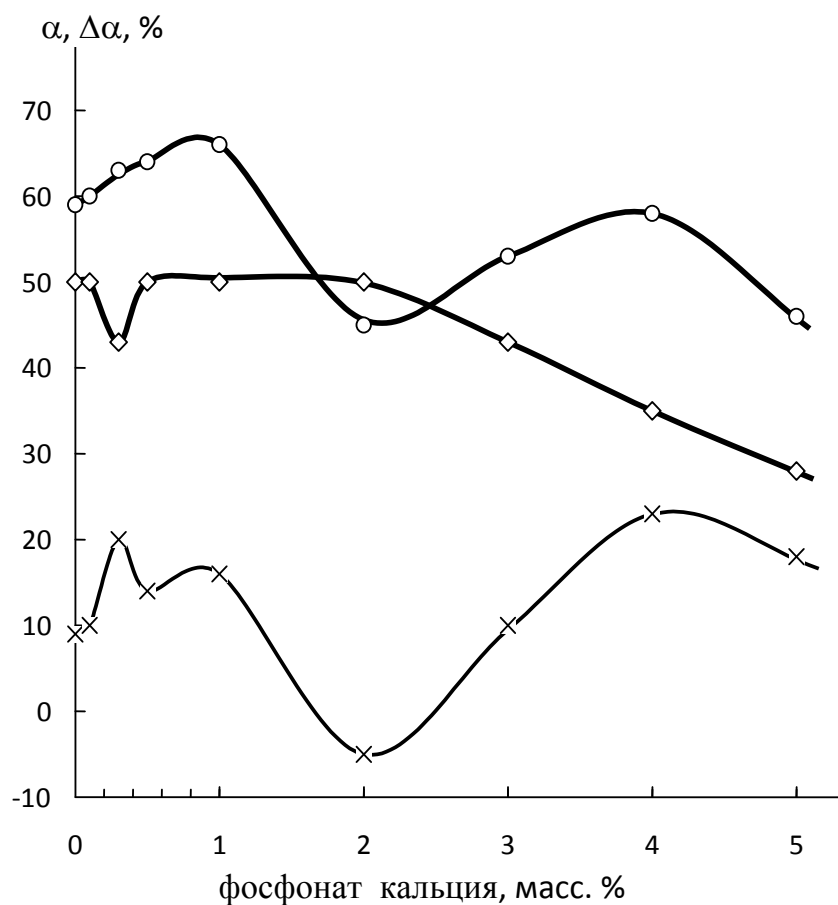


Рис. 34. Концентрационная зависимость степени кристалличности α композиции ПЭВП+циклогексилфосфонат кальция, определенной методами флотации (1), РСА (2); 3 – разница между ними $\Delta\alpha$

2.3. Исследование термо- и термоокислительной деструкции ПЭВП и композиций на его основе

Известно, что естественной характеристикой термостойкости полимеров может служить температура, при которой начинается распад наименее стабильных химических связей макромолекул [173]. Обычно за такую температуру принимают ту, при которой полимер теряет 5,0, 10,0 или 15,0 % первоначальной массы, которую определяют при постоянной скорости нагрева по термогравиметрическим кривым зависимости потери массы от температуры. Хотя такая оценка устойчивости высокомолекулярных соединений при высоких температурах носит условный характер, ее можно принимать [173] за характеристику полимера.

Термогравиметрический анализ является одним из основных методов исследования относительно быстрых процессов термической или термоокислительной деструкции при глубоких степенях деструктивного превращения в полимерах. Такие процессы протекают, как правило, в полимерах, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, и сопровождаются заметным изменением веса полимера. В сочетании с методами исследования продуктов деструкции этот метод позволяет изучать кинетику быстрых деструктивных процессов и устанавливать их механизм.

Термогравиметрия - метод исследования (анализа) состава вещества по изменению массы нагреваемого вещества в зависимости от температуры. Термогравиметрический анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности различных материалов, доли органических и неорганических компонентов, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Методом ТГА нами исследован характер влияния фосфорорганических соединений на термические характеристики полиэтилена высокой плотности (термическая деструкция и термоокислительная деструкция).

Анализ образцов проводили как в атмосфере инертного газа (азот), так и в среде воздуха на дериватографе фирмы Perkin Elmer. В первом случае имеет место чисто термическое разложение полимера, во втором - термоокислительный распад. Нагревание можно проводить и в вакууме, что дает результаты, аналогичные получаемым при нагревании в инертном газе. Обычный температурный интервал исследований - от комнатной температуры до 600 °С или до 800 °С (в зависимости от аппаратуры). Скорость потока газа во время измерения – 5-100 см/мин. Скорость нагревания – (10 ± 1) °С/мин. Однако можно использовать и большую и меньшую скорость нагревания.

Следуя инструкции изготовителя соответствующего прибора, проводят калибровку шкалы весов и температурную калибровку системы. Изучаемый образец испытывают в форме вырезанного кусочка. Перед измерением образец кондиционируют при температуре 23 ± 2 °С и 50 ± 5 % относительной влажности в течение 3 часов. Помещают образец в держатель и записывают начальную массу. Программу нагревания начинают и продолжают сканировать по температуре до тех пор, пока не перестанет регистрироваться потеря массы или пока не будет достигнута максимальная температура испытания.

Результаты ТГА полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе, содержащих циклогексилфосфоновую кислоту и ее магниевые и кальциевые соли, приведены в таблицах (8-11) и на рисунках (35-32).

Таблица 8

Термогравиметрический анализ составов на основе ПЭВП и
циклогексилфосфоновой кислоты (ФОС)

№ п/п	Соединения	Температура потери массы в азоте, °С					
		5 %	10 %	30 %	50 %	70 %	90 %
1	ПЭВП	429	443	462	471	475	483
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	438	453	468	474	479	485
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	432	447	465	474	479	485
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	439	450	467	475	483	492
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	435	453	468	474	479	488
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	428	441	459	469	478	488
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	432	447	468	474	479	488
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	429	453	468	474	479	488
9	ПЭВП + 5,0 % ФОС	414	436	463	472	478	488

Результаты исследования характера влияния циклогексилфосфоновой кислоты термостойкость полиэтилена высокой плотности (табл. 8) показывают, что температуры 5 и 10 %-ных потерь несколько повышаются (на 2,1-2,3 %), но это в принципе в пределах точности дериватографа. Что касается других точек потерь массы, обозначенных в таблице, то они практически такие же, что и у контрольного образца (исходного ПЭВП). В общем, из данных таблицы 8 можно определенно сказать, что циклогексилфосфоновая кислота не катализирует процесс термодеструкции полиэтилена.

Таблица 9

Термогравиметрический анализ составов на основе ПЭВП и
циклогексилфосфоната магния (ФОС)

№ п/п	Соединения	Температура потери массы в азоте, °С					
		5 %	10 %	30 %	50 %	70 %	90 %
1	ПЭВП	429	443	462	471	475	483
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	343	400	445	458	468	478
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	438	453	471	476	482	491
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	438	453	468	476	482	488
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	438	447	465	474	482	491
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	432	453	471	476	482	491
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	444	459	474	479	485	494
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	444	456	468	476	484	490

Что касается характера влияния циклогесилфосфоната магния на термостойкость ПЭВП (табл. 9), то общая картина по сравнению с характером влияния фосфоновой кислоты сохраняется, но здесь наблюдается некоторое повышение данного показателя в пределах 3,5 % (концентрации ФОС 3,0 и 4,0 %).

Таблица 10

Термогравиметрический анализ составов на основе ПЭВП и циклогексилфосфоната кальция (ФОС)

№ п/п	Соединения	Температура потери массы в азоте, °С					
		5 %	10 %	30 %	50 %	70 %	90 %
1	ПЭВП	429	443	462	471	475	483
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	441	456	471	476	482	488
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	430	442	462	475	481	488
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	430	443	465	475	480	489
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	439	450	466	477	482	491
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	447	459	472	479	485	494
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	447	456	471	479	485	491
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	440	455	473	480	490	495
9	ПЭВП + 5,0 % ФОС	435	450	468	479	485	494

Циклогексилфосфонат кальция показал лучшие результаты (табл. 10), например, температуры 5 %-ной потери масс полиэтилена с содержанием 2,0 и 3,0 % фосфорорганического соединения повышается на 9,0 %.

Результаты исследований можно представить и в виде зависимости $\omega = f(T \text{ или } t)$. Кривая зависимости потери массы образца от температуры, термограмма или термогравиметрическая кривая, имеет начальный участок, где изменение массы ($\omega_0 = \omega_1$) незначительно и чаще всего связано с выделением из образца остаточного растворителя или воды (если такая потеря массы имеет место при температуре, близкой к 100 °С), а также второй ($\omega_1 - \omega_2$), а иногда и третий ($\omega_2 - \omega_3$) участки, которые обусловлены термической деструкцией исследуемого образца.

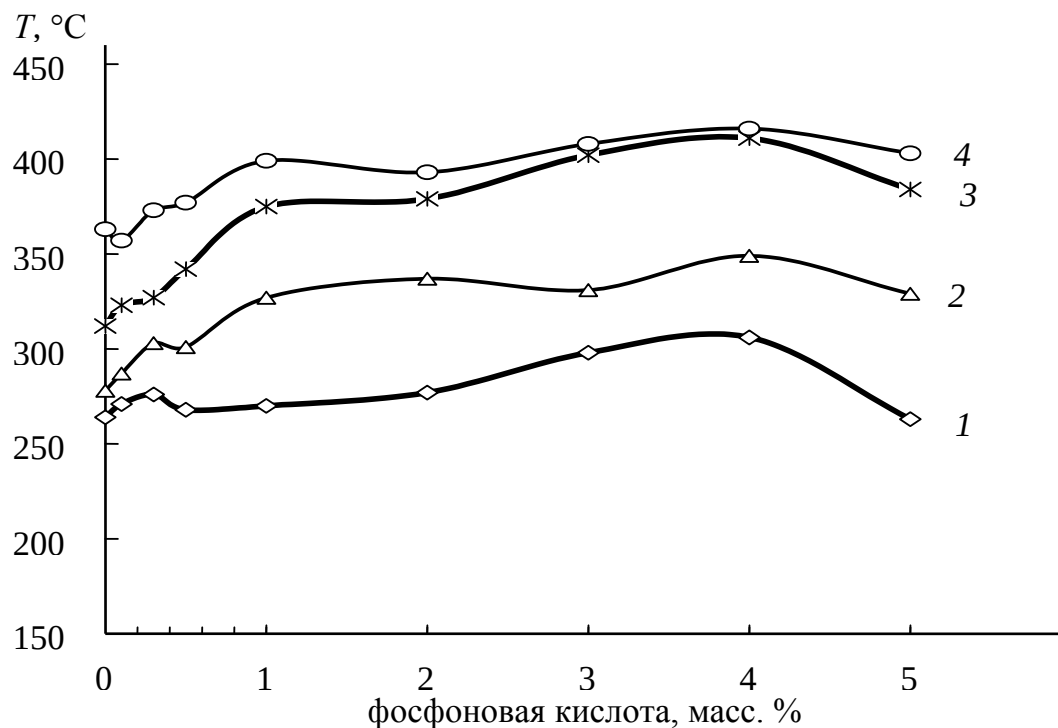


Рис. 35. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиции ПЭВП + фосфоновая кислота на воздухе

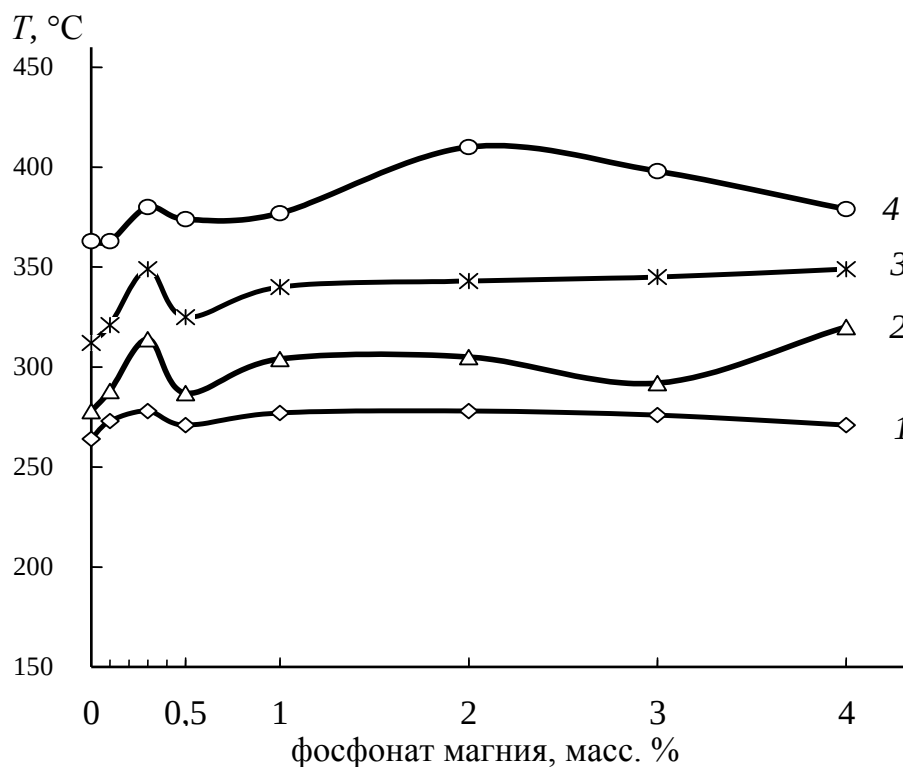


Рис. 36. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиции ПЭВП + фосфонат магния на воздухе

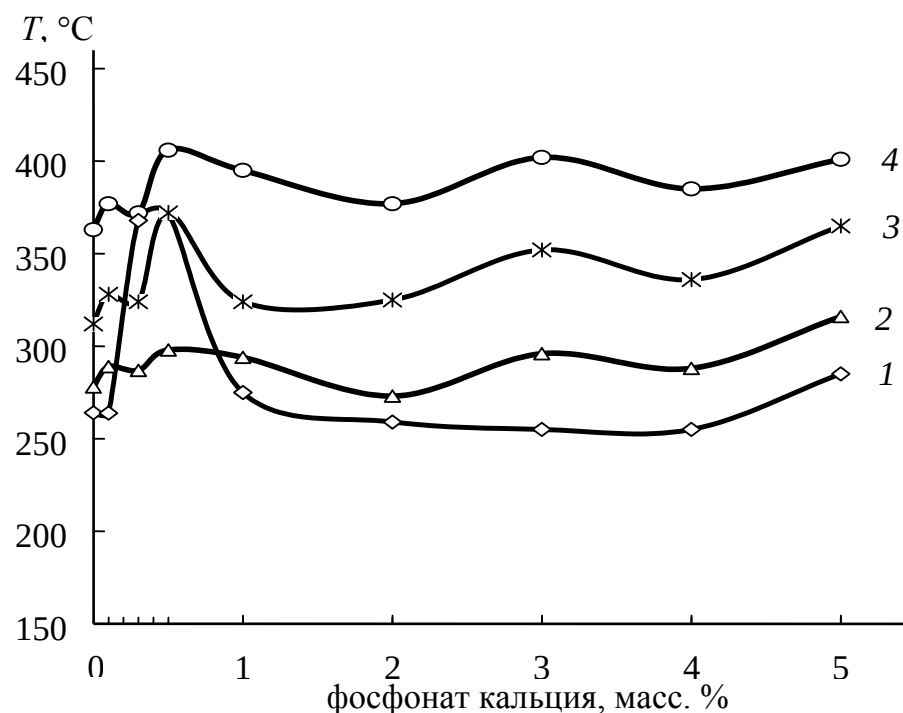


Рис. 37. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиции ПЭВП + фосфонат кальция на воздухе

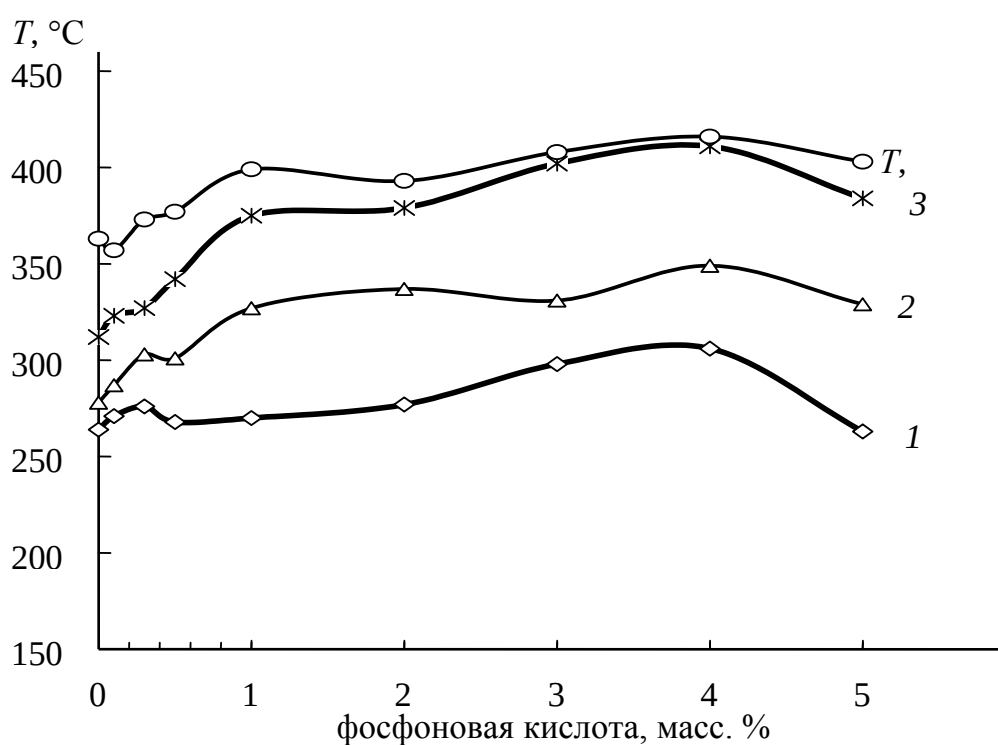


Рис. 38. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиций ПЭВП + фосфоновая кислота в азоте

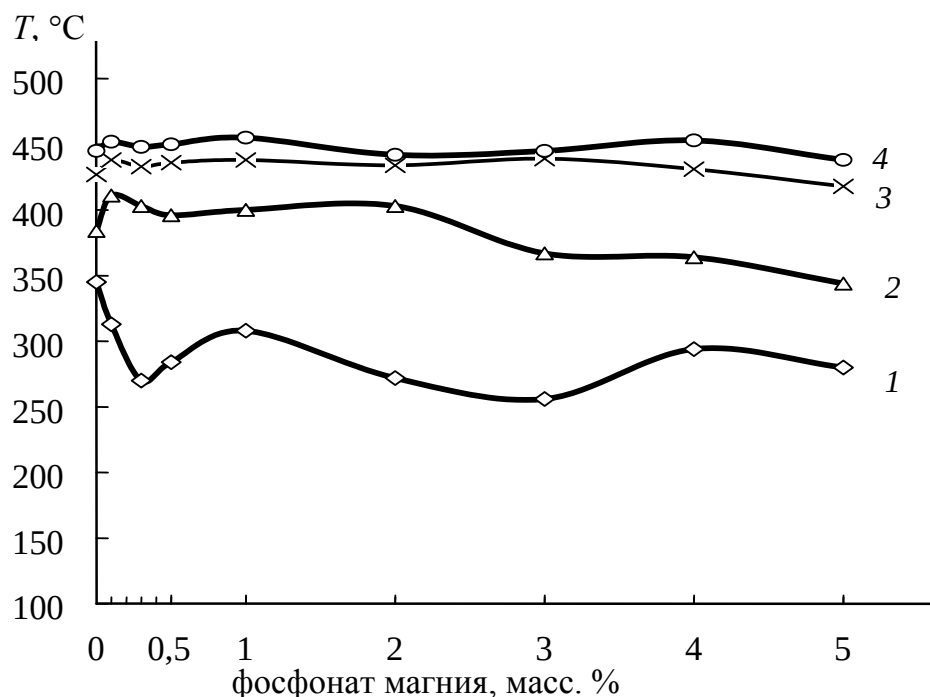


Рис. 39. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиций ПЭВП + фосфонат магния в азоте

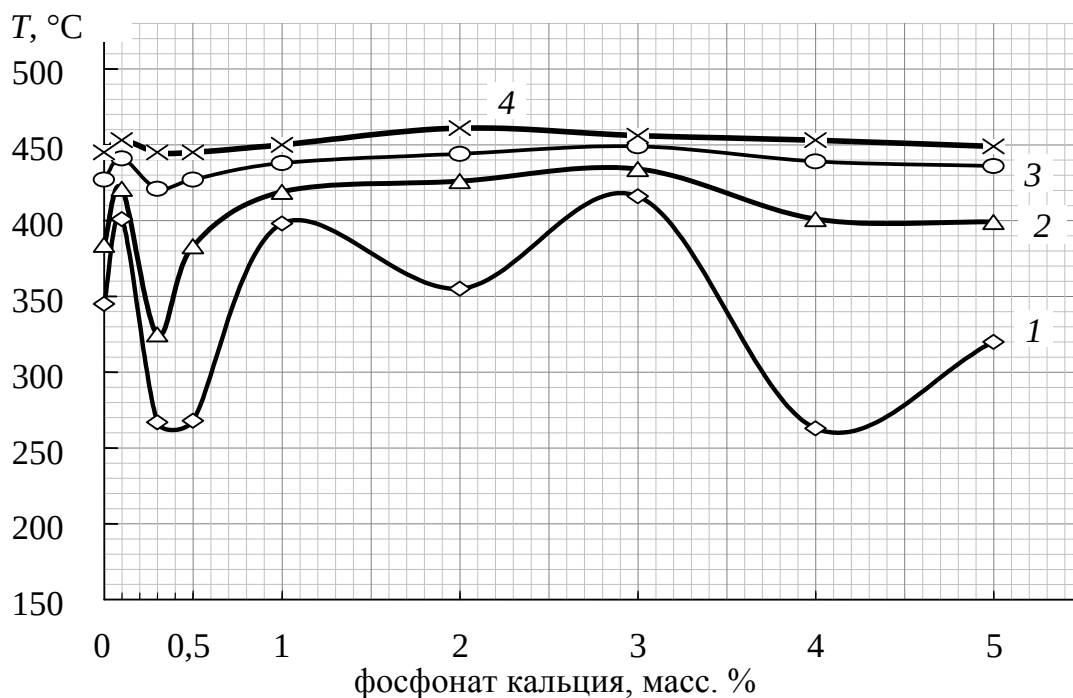


Рис. 40. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиций ПЭВП + фосфонат кальция в азоте

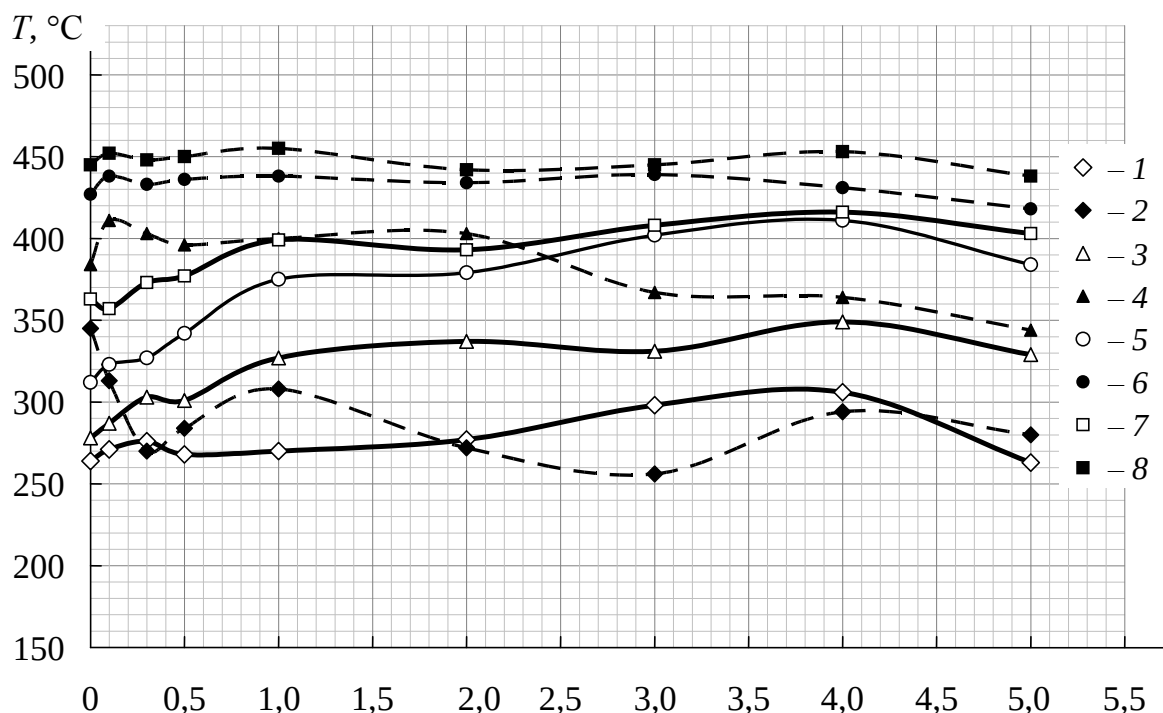


Рис.41. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1, 2), потери 2 % (3, 4), 5 % (5, 6), 10 % (7, 8) массы образцов композиции ПЭВП + фосфоновая кислота на воздухе (1, 3, 5, 7 – сплошные линии) и в азоте (2, 4, 6, 8 – пунктир)

Ход кривых на рисунках 35-41 подтверждают справедливость наших рассуждений при интерпретации полученных результатов, приведенных в таблицах 8-10.

На тех же рисунках также видна синхронность хода кривых, показывающих термо- и термоокислительную деструкцию полиэтилена и его композиций с содержанием изученных фосфорорганических соединений в качестве стабилизаторов.

В заключении опять обратимся к литературному источнику [2] для сравнения наших результатов со стабилизирующим эффектом Ирганокса-1010,

который при его концентрации в 0,1 % он повышал термоокислительную стойкость ПЭВП всего на 8 %.

2.4. Исследование термостабильности композиций на основе полиэтилена высокой плотности методом ИКС-анализа

Метод инфракрасной спектроскопии является одним из немногочисленных комплексных методов, позволяющим установить качественные и количественные изменения в процессах «деструкция-стабилизация» и модификации [163].

Для полиолефинов кинетику термоокисления исследуют по накоплению кислородсодержащих групп, таких, как OH , =C=O , -OON , -C(O)H и др., которые образуются в результате деструктивных процессов в полимерах [176].

В большинстве практических случаях интенсивность поглощения гидропероксидных групп незначительна для количественных измерений, поэтому чаще всего используют полосу поглощения в области $1700\text{-}1750\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы.

В повседневной практической работе в качестве критерия оценки глубины окисления полимера берут оптическую плотность карбонильного поглощения в области 1720 см^{-1} .

Сущность количественного определения карбонильных групп в полиэтилене высокой плотности методом ИКС заключается в измерении интенсивности ИК-энергии, поглощенной валентными колебаниями карбонильных групп. Различие спектров окисленного и неокисленного образцов полиэтилена заметно по появлению в ИК-спектрах окисленных образцов полосы поглощения =C=O -групп [176]. Для испытаний готовят пленочные образцы толщиной не более 0,3-0,5 мм.

При переработке полиэтилена в нем могут появляться ненасыщенные связи, которые являются признаками деструктивных процессов. Метод ИКС позволяет обнаружить и количественно оценить три типа кратных групп:

1) винилиденовые $RR^I C=CH_2$ в области 888 см^{-1} ; 2) винильные $RCH=CH_2$ в области 909 см^{-1} ; 3) транс-виниленовые $RCH=CHR^I$ в области 965 см^{-1} .

Винилиденовые группировки образуются при β -расщеплении третичных радикалов, например $RCH_2C^*(CH_2R^{II})CH_2R \rightarrow RCH_2C(=CH_2)CH_2R^I + ^*R^{II}$.

Винильные группы могут образовываться при распаде вторичных радикалов: $RCH_2C^*HCH_2R \rightarrow RCH_2CH=CH_2 + ^*R^I$.

Вторичные радикалы также могут быть источниками транс-виниленовых групп согласно общей схемы: $RCHC^*H=CHR^I + ^*R^{II}$.

Для количественного определения названных групп с кратной связью используют метод базовых линий [176].

Еще одним методом количественной оценки деструктивных процессов в полиэтилене может служить число метильных групп на 100 атомов углерода ($-CH_3/100C$), определяемое также с помощью метода базовых линий в максимумах полос поглощения в области 1369 и 1378 см^{-1} на ИКС пленочных образцов.

Содержание метильных групп может служить характеристикой молекулярной массы полиэтилена: чем больше метильных групп, тем меньше ММ, т.е. при деструктивных процессах образуются низкомолекулярные фракции, причем метильные группы могут быть не только концевыми, но и боковыми ответвлениями.

На ИК-спектрах пленочных образцов разработанных нами композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности, содержащих органические производные пятивалентного фосфора, а также и контрольного образца мы не смогли, кроме карбонильных групп, идентифицировать другие группы, названные выше. Данный факт мы связываем с тем обстоятельством, что образцы были нами проэкструдированы трижды для полноты смешения и возможно образующиеся, например кратные связи, группы рекомбинируются за счет сшивания макромолекул через эти ненасыщенные связи. Подтвер-

ждением этого может быть повышение молекулярной массы полиэтилена и композиций на его основе после трехкратного экструдирования.

Результаты исследования по обнаружению карбонильных групп приведены в таблице 11.

Таблица 11

Содержание карбонильных групп (%) в ПЭВП и композициях на его основе после трехкратного экструдирования

№ п/п	Состав композиций	Концентрации ФОС (%) / $C_{(=C=O)}$							
1	ПЭВП	0,1,14	0,1,14	0,1,14	0,1,14	0,1,14	0,1,14	0,1,14	0,1,14
2	ПЭВП + фосфоновая кислота	0,1/0,57	0,3/1,20	0,5/0,08	1,0/0,86	2,0/3,33	3,0/2,76	4,0/1,87	5,0/1,88
3	ПЭВП + фосфонат магния	0,1/0,85	0,3/1,29	0,5/0,80	2,0/3,67	2,0/0,56	3,0/0,80	4,0/0,64	-
4	ПЭВП + фосфонат кальция	0,1/2,63	0,3/2,07	0,5/1,66	1,0/0,74	2,0/1,22	3,0/0,76	4,0/2,50	5,0/2,48

Анализ результатов из таблицы 11 позволяют констатировать, что циклогексилфосфоновая кислота в концентрациях 0,1, 0,5 и 1,0 % масс. Заметно снижают глубину окисления полимера, а другие концентрации, наоборот, катализируют данный процесс.

Циклогексилфосфонат магния, кроме 2,0 %-ной концентрации, остальные добавки также сильно снижают окислительный процесс в ПЭВП.

Что касается циклогексилфосфоната кальция, здесь «картина» практически прямо противоположная – кроме одной концентрации (1,0 %), все остальные количества данной соли показали катализирующий процесс эффект.

2.5. Огнестойкость композиционных материалов на основе ПЭВП

Известно, что органические соединения фосфора относятся к самым важным классам антипиренов, но химические превращения фосфорсодержащих соединений, их участие во всех стадиях горения полимеров, еще изучены недостаточно [177].

Механизм действия фосфора и его соединений в качестве антипиренов объясняют [177] несколькими факторами:

1) специфическим влиянием соединений фосфора на процессы, протекающие в конденсированной фазе при горении полимеров. Химические превращения при этом в полимерах осуществляются в направлении увеличения выхода нелетучего коксового остатка и уменьшения количества горючих продуктов термического распада;

2) образованием поверхностного стеклообразного или вязкого расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты - такой слой служит физическим барьером для переноса тепла от пламени к полимеру и диффузии реагентов;

3) ингибированием газофазных пламенных реакций;

4) влиянием на гетерогенное окисление карбонизированного продукта разложения полимерных образцов.

Огнестойкость образцов на основе полиэтилена высокой плотности и его композиций, содержащих органические соединения пентавалентного фосфора в количестве 0,1-5,0 массовых процентов, оценивали по времени затухания пленочного образца (толщина 0,14-0,25 мм) при выносе его из пламени горелки (ГОСТ 21207-75) [178].

Полученные результаты приведены в таблице 12.

Таблица 12

Огнестойкость композиций на основе ПЭВП и ФОС

№ п/п	Состав композиций	Время горения, сек.	Примечание
1	ПЭВП	5	сгорание
2	ПЭВП + 0,1 % фосфоновой кислоты	15	сгорание
3	ПЭВП + 0,3 % фосфоновой кислоты	20	сгорание
4	ПЭВП + 0,5 % фосфоновой кислоты	18	сгорание
5	ПЭВП + 1,0 % фосфоновой кислоты	22	сгорание
6	ПЭВП + 2,0 % фосфоновой кислоты	26	сгорание
7	ПЭВП + 3,0 % фосфоновой кислоты	25	сгорание
8	ПЭВП + 4,0 % фосфоновой кислоты	22	сгорание
9	ПЭВП + 5,0 % фосфоновой кислоты	20	сгорание
10	ПЭВП + 0,1 % фосфоната магния	15	сгорание
11	ПЭВП + 0,3 % фосфоната магния	34	сгорание
12	ПЭВП + 0,5 % фосфоната магния	15	сгорание
13	ПЭВП + 1,0 % фосфоната магния	25	сгорание
14	ПЭВП + 2,0 % фосфоната магния	34	сгорание
15	ПЭВП + 3,0 % фосфоната магния	30	сгорание
16	ПЭВП + 4,0 % фосфоната магния	26	сгорание
17	ПЭВП + 0,1 % фосфоната кальция	20	сгорание
18	ПЭВП + 0,3 % фосфоната кальция	21	сгорание
19	ПЭВП + 0,5 % фосфоната кальция	18	сгорание
20	ПЭВП + 1,0 % фосфоната кальция	17	сгорание
21	ПЭВП + 2,0 % фосфоната кальция	16	сгорание
22	ПЭВП + 3,0 % фосфоната кальция	26	сгорание
23	ПЭВП + 4,0 % фосфоната кальция	20	самозатухание, остаток 30 %
24	ПЭВП + 5,0 % фосфоната кальция	10	самозатухание, остаток 40 %

Полученные нами результаты подтверждают литературные данные о том, что фосфорорганические соединения являются эффективными антипиренами. Все изученные ФОС во всем концентрационном интервале показали существенный положительный эффект, а два образца (ПЭВП+4,0 % и ПЭВП+5,0 %) самозатухающиеся с 30 и 40 % несгоревших остатков.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание основных методов проведенных исследований в рамках настоящей работы приводятся в кратком изложении:

Экструдирование

Экструзия - способ получения изделий или полуфабрикатов из полимерных материалов неограниченной длины путем выдавливания расплава полимера через формующую головку (фильеру) нужного профиля. Экструзии подвергаются практически все основные типы полимерных материалов, как термопласты, так и реактопласты, а также эластомеры. Наиболее простым оборудованием для экструзии является одношнековый (одночервячный) экструдер без зоны дегазации.

Основными элементами экструдера является обогреваемый цилиндр, винтовой шнек, сетки, размещаемые на решетке, и адаптер.

В зависимости от природы полимера, технологических режимов переработки применяются шнеки различного профиля с разным шагом и глубиной витков. В зависимости же от вида выпускаемого изделия применяют либо коротко-, либо длинношнековые машины, т.е. с малым или большим отношением длины L к диаметру D шнека (L/D). Значения D и L/D являются основными характеристиками одношнекового экструдера. Типоразмерный ряд экструдеров, выпускавшихся в Советском Союзе был основан на диаметрах шнека: $D = 20; 32; 45; 63; 90; 125; 160; 200; 250$ и 320 мм.

Технологический процесс экструзии складывается из последовательной пластикации и перемещения материала вращающимся шнеком в зонах материального цилиндра. Различают следующие зоны – питания (1), пластикации (2), дозирования расплава (3).

Можно сказать, что деление шнека на зоны (1-3) достаточно условно, оно осуществляется по технологическому признаку и указывает на то, какую операцию в основном выполняет данный участок шнека. Цилиндр также имеет определенные длины зон обогрева. Длина этих зон определяется расположением нагревателей на его поверхности и их температурой. Границы зон шнека 1-3 и зон обогрева цилиндра могут не совпадать. Для обеспечения успешного перемещения материала большое значение имеют условия продвижения твердого материала из загрузочного бункера и заполнение межвиткового пространства, находящегося под воронкой бункера.

Полимерный материал для экструзии, подаваемый в бункер, может быть в виде порошка, гранул, лент. Последний вид сырья характерен для переработки отходов промышленного производства пленок и осуществляется на специальных экструдерах, снабженных принудительными питателями - дозаторами, устанавливаемыми в бункерах. Равномерное дозирование материала из бункера обеспечивает хорошее качество экструдата.

Переработка полимера в виде гранул - оптимальный вариант питания экструдера. Гранулы полимера меньше склонны к «зависанию» и образованию пробок в бункере, чем порошок, а также гранулы легче пластицируются и гомогенизируются. Загрузка межвиткового пространства шнека под воронкой бункера происходит на отрезке длины шнека, равном $(1-1,5)D$. При переработке многокомпонентных материалов для загрузки их в бункер применяются индивидуальные дозаторы; шнековые (объемные) вибрационные, весовые и т.п. Сыпучесть материала сильно зависит от его влажности: чем больше влажность, тем меньше сыпучесть. Поэтому гигроскопичные материалы необходимо сушить перед загрузкой в экструдер.

Применяя приспособления для принудительной подачи материала из бункера в материальный цилиндр, также удастся существенно повысить производительность машины. При уплотнении материала в межвитковом пространстве шнека вытесненный воздух выходит обратно через бункер. Если

удаление воздуха будет неполным, то он останется в расплаве и после прохождения через головку образует в изделии нежелательные полости. При длительной работе экструдера возможен перегрев цилиндра под воронкой бункера и самого бункера. В этом случае гранулы начнут слипаться, и прекратится их подача в шнек. Для предотвращения перегрева этой части цилиндра в нем делаются полости для циркуляции охлаждающей воды. Обычно зона загрузки является единственной охлаждаемой зоной современных экструдеров.

К технологическим параметрам переработки пластмасс методом экструзии относятся: температура по зонам экструдера; давление расплава; температура зон головки; режимы охлаждения экструдированного профиля.

Основными технологическими характеристиками экструдера являются длина шнека L , диаметр шнека D , соотношение L/D , скорость вращения шнека N , а также профиль шнека и степень изменения объема канала шнека.

Основной характеристикой формующего инструмента, состоящего, как правило, из экструзионной головки (вместе с фильтрующими сетками) и калибрующего узла, является коэффициент сопротивления течению расплава K . Перепад давления на фильтрующих сетках служит показателем засорения, т.е. увеличения сопротивления сеток и, следовательно, сигналом к их замене.

Укрепленным показателем работы любого экструдера можно назвать его эффективность, измеряемую как отношение производительности экструдера к его потребляемой мощности.

Ремонт и обслуживание одношнекового экструдера сводится к замене и прочистке фильтрующих сеток, замене трансмиссионного масла в приводе, замены электрических предохранителей, ремонт или замена нагревателей цилиндра.

Определение показателя текучести (индекса) расплава [174]

Текучестью называется способность пластических масс течь и заполнять все полости пресс-формы под действием температуры и давления. Текучесть является условным показателем и для его определения могут быть применены различные методы. Для определения текучности принят видоизмененный метод Рашига, по которому определяется масса материала (в мг), выдавливаемого за секунду через нижнее отверстие пресс-формы, а также метод определения так называемого индекса расплава.

На основании данных о текучности материалов находят удельное давление при прессовании или литье изделий. Применяемое удельное давление обратно пропорционально текучности: чем выше текучесть, тем меньше должно быть удельное давление, и наоборот. Очень низкая текучесть материала, как и слишком высокая, вредна.

Термопластичные материалы, обладающие низкой текучестью, плохо заполняют внутреннюю полость формы, в особенности сложного профиля, в результате изделия получаются плохо оформленными. При очень высокой текучности вследствие затекания материала в мельчайшие зазоры образуется большое количество заусениц; материал легко вытекает из формы через незначительные неплотности, а это мешает хорошему оформлению трудно заполняемых участков и влечет за собой образование волнистости и разводов на готовых изделиях. Определение текучности помогает правильно выбрать режим прессования или литья под давлением, т.е. подобрать оптимальную температуру и давление при изготовлении изделия.

Нахождение индекса расплава - величина текучности расплава полимера, определяемая как количество вещества в граммах, проходящее через стандартное сопло в течение 10 мин при 190 °С, и выражается в г/10 мин. Индекс расплава является понятием условным, однако эта величина точно характеризует поведение полимера при переработке его в изделия экструзией, литьем под давлением и другими методами.

Определение производят на вискозиметре (пластометре), который представляет собой стальной цилиндрический корпус, имеющий продольные каналы. Один канал находится в центре корпуса и служит для загрузки испытуемого материала, а другой предназначен для помещения термопары. В центральном канале корпуса помещается поршень из закаленной стали, который по длине равен каналу; на нижнем конце поршня имеется направляющая часть.

На верхней части поршня находится втулка, на который помещен съемный груз. В нижней части центрального канала укреплено стандартное сопло, выполненное из закаленной стали. Сопло не должно выступать за пределы корпуса.

Корпус пластометра имеет электрообогрев, при помощи которого можно поддерживать в цилиндре температуру $190 \pm 0,5$ °С. Температура на заданном уровне поддерживается автоматически и регулируется электронным потенциометром. Прибор снабжен выдавливающим устройством для удаления остатков испытуемого материала, остающегося в центральном канале после проведения испытания. Все поверхности пластометра, соприкасающиеся с материалом, должны быть отполированы. Пластометр установлен вертикально и укреплен на металлическом штативе. Полимер для испытаний может применяться в виде гранул или порошка.

Перед началом испытаний цилиндр и поршень прибора нагревают до $190 \pm 0,5$ °С и выдерживают при этой температуре 15 мин. После этого в центральный канал прибора вводят навеску испытуемого материала и опускают поршень без груза. Спустя несколько минут (около 4 мин.), когда температура цилиндра снова установится $190 \pm 0,5$ °С, на поршень кладут груз (масса груза вместе с поршнем должна составлять 2,16 кг, что обеспечивает давление на расплав, равное 3 кг/см^2).

После наложения груза материал начинает выдавливаться через сопло. Первую выдавленную порцию полимера ($\approx 1/3$) отбрасывают. Последующие

порции срезают через определенные промежутки времени острым ножом в виде жгутиков и взвешивают.

Масса материала, загружаемого в цилиндр пластометра, и промежутки времени, через которые следует отрезать вытекающий из сопла расплав, зависят от предполагаемого значения показателя текучести (таблица)

Таблица

Зависимость массы загрузки и времени течения от индекса расплава

Индекс расплава г/10мин	Масса загрузки, г	Промежутки времени, сек.
0,15-1,0	3-4	240
1,0-3,5	4-5	60
3,5-10,0	6-8	30
10,0-25,0	6-8	20

Приготовление образцов для определения деформационно-прочностных характеристик

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на малой инжекционно–литьевой машине RR/TSMP 2 (Ray–Ran, Великобритания) при температуре материального цилиндра 230-240 °С, температуре формы 100 °С и давлении запираания 8 бар.

Принцип действия литьевой машины: устанавливают необходимую температуру материального цилиндра, так же предварительно подогревают пресс-форму в течение нескольких минут. После достижения заданной температуры полимер подается в цилиндр и расплавляется. Пневматический поршень, опускаясь по цилиндру, продавлиывает расплав полимера в приемный блок заданной формы в течение нескольких минут. После чего отлитые образцы извлекались из формы и кондиционировались в стандартной атмо-

сфере по ГОСТ 12423-66 не менее 16 ч. Основные технические характеристики приведены в таблице.

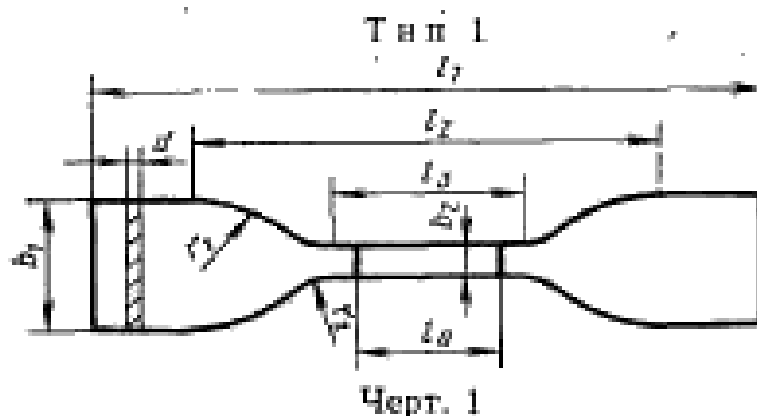
Таблица

Технические характеристики инжекционно-литьевой машины

Максимальное давление, бар	430
Максимальный объем пробы, см ³	48
Максимальный размер образца, мм	длина – 175 ширина – 40 толщина – 12,7
Электропитание, В/Гц	220/50
Мощность, Вт	100

Соответствует стандартам ARTM, ISO, DIN, JIS, ГОСТ и др.

Для испытаний применяют образцы типов 1-3, форма и размеры которых указаны ниже на чертежах и в таблице.

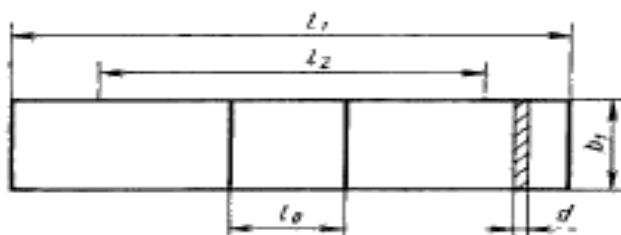


Тип 2



Черт. 2

Тип 3



Черт. 3

Таблица

Параметр	Образец типа, (мм)		
	1	2	3
Общая длина, не менее	115	150	250
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце	80±5	115±5	170±5
Длина рабочей части	33±1	60±0,5	-
Расчетная длина	25±1	50±0,5	50±1
Ширина головки	25±1	20±0,5	25±0,5
Ширина рабочей части	6±0,4	10±0,5	-
Толщина	2±0,2 (от 1 до 3)	4±0,4 (от 1 до 10)	2±0,2 (от 1 до 6)
Большой радиус закругления	25±1	-	-
Малый радиус закругления	14±0,5	-	-
Радиус закругления, не менее	-	60	-

Определение деформационно-прочностных свойств [175]

Основой для понимания свойств материала являются сведения о том, как материал реагирует на любую нагрузку. Зная величину деформации, создаваемой данной нагрузкой (напряжением), конструктор может предсказать реакцию конкретного изделия на его рабочие условия. Зависимость напряжений и деформаций при растяжении являются наиболее широко публикуемыми механическими свойствами для сравнения материалов или конструирования конкретных изделий.

Пределом прочности при растяжении называется способность материала оказывать сопротивление действию разрушающего напряжения при растяжении до момента разрушения образца и характеризуется величиной разрушающего напряжения.

Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении образца, имеющего определенную форму и размеры, и выражается в кг/см^2 , т.е. напряжения, при котором образец деформируется без существенного увеличения нагрузки.

Нагрузка, соответствующая пределу текучести, измеряется в первый момент роста деформации, происходящего без увеличения нагрузки, а при отсутствии его - в момент образования на образце местного сужения - шейки. Для определения напряжения данную нагрузку относят к первоначальному поперечному сечению образца.

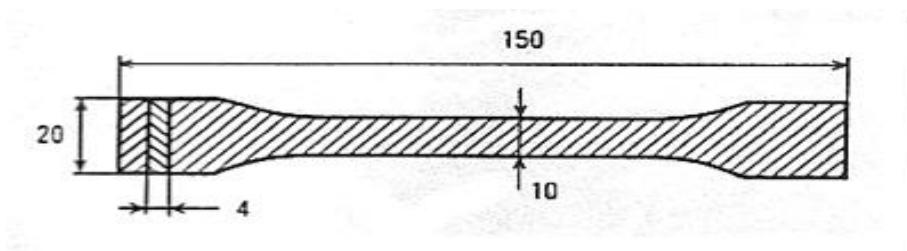
Можно определить также условный предел текучести в кг/см^2 , т.е. напряжение, рассчитанное по отношению нагрузки к первоначальному поперечному сечению образца. Условный предел текучести определяют в тех случаях, когда материал не имеет предела текучести.

Одновременно с разрушающим напряжением определяют величину относительного удлинения образца при разрыве в процентах к первоначальной длине образца.

Относительное удлинение при определении предела текучести также выражается в процентах по отношению приращения длины образца, измеренного в момент достижения нагрузки, по которой рассчитывается предел текучести, к начальной длине образца. За длину образца принимается длина, заключенная между зажимами в машине.

При испытании стеклопластиков определяют несущую способность (в кг/см) – нагрузку, приходящуюся на единицу первоначальной ширины образца. В случае особого типа слоистых стеклопластиков, у которых все слои однонаправлены, определяют удельную несущую способность - нагрузку, приходящуюся на единицу первоначальной ширины одного армирующего слоя образца.

Испытания проводили согласно ГОСТ 11262-80.



Универсальный образец для испытаний ISO R527 (ГОСТ 11262-80)

Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяют следующим образом. Образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивают с постоянной скоростью и регистрируют приложенную нагрузку и удлинение. После этого вычисляют напряжения и деформации.

Испытание проводили на машине, которая при растяжении образца должна обеспечивать скорость раздвижения зажимов $(1,0 \pm 0,5) \%$ в минуту, а прибор для измерения удлинения должен обеспечивать измерение с погрешностью не более 0,002 мм. [175]

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии [176]

Исследования по определению изменений структуры полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе после высокотемпературной переработки проводили методом инфракрасной спектроскопии.

ИК-спектроскопия - это один из методов оптической спектроскопии. Инфракрасная область - это длинноволновая часть спектра с длинами волн от 0,75 до 300 мкм; причем часть спектра в интервале длин от 0,75 до 2,5 мкм называют ближней, от 2,5 до 15 мкм – средней и от 15 до 300 мкм – далекой областью. Наибольшее распространение в ИК-спектроскопии получил абсорбционный метод, т.е. метод, с помощью которого в результате взаимодействия вещества с электромагнитным излучением получают спектры поглощения. Преимущество этого метода состоит в том, что спектр поглощения можно получить, располагая лишь небольшим количеством вещества (доли см³) в любом агрегатном состоянии, в растворе, при разных температурах и давлении, вещества, окрашенного и непрозрачного в видимом свете и т.п.

Известно два вида колебаний молекул: валентные, при которых атомы совершают колебания вдоль оси валентной связи, сближаясь и удаляясь, и деформационные, при которых атомы отклоняются от оси валентной связи. Каждому виду связи определенного вида атомов соответствуют колебания определенной частоты. Если на молекулу падает свет той же частоты, происходит поглощение энергии, которая вновь выделяется, когда молекула возвращается из возбужденного состояния в исходное. Этим свойством молекул и пользуются в ИК-спектроскопии. В основу метода положен закон Бугера-Ламберта-Бера, связывающий интенсивность монохроматического светового потока (I_0), падающего на образец, и потока (I), прошедшего через него, с характеристиками молекул исследуемого (поглощающего) вещества и его концентрацией в образце: $I = I_0 \times 10^{-\epsilon c d}$, где ϵ - удельный коэффициент поглощения, л/(моль*см); c - концентрация вещества, моль/л; d - толщина слоя, см.

В практической работе используют логарифмическую форму записи закона Бугера-Ламберта-Бера: $\lg I_0/I = \varepsilon cd = D$, где D - оптическая плотность вещества.

Каждой химической группе соответствуют определенные частоты (волновые числа) колебания, а, следовательно, и полосы поглощения в ИК-спектре. Эти полосы называются характеристическими. В зависимости от положения группы в молекуле и непосредственного соседства с ними других групп в спектре наблюдаются некоторые изменения (наложение одних полос на другие, появление дополнительных полос с частотами, кратными основным частотам). Зная характеристические полосы (частоты) поглощения и спектр вещества, можно идентифицировать группы, входящие в состав вещества, а также и само вещество.

Интенсивность полосы характеризует концентрацию данных химических групп, поглощающих свет с длиной волны λ , а также молекулярную структуру вещества. Так, наиболее интенсивными в спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям.

Термогравиметрический анализ [179, 180]

Для исследования термической деструкции полимеров (кинетика и механизм деструкции), термостойкости полимеров, окислительной деструкции в полимерной химии используется термогравиметрический анализ. Это динамический метод непрерывного взвешивания образца в зависимости от температуры (T) при постоянной скорости нагревания или при постоянной температуре в зависимости от времени (t) (изотермическая или статическая термогравиметрия) $\omega = f(T \text{ или } t)$.

Кривая зависимости потери массы образца от температуры, термограмма или термогравиметрическая кривая, имеет начальный участок, где изменение веса ($\omega_0 = \omega_1$) незначительно и чаще всего связано с выделением из об-

разца остаточного растворителя или воды (если такая потеря веса имеет место при температуре, близкой к 100 °C), а также второй ($\omega_1 - \omega_2$), а иногда и третий ($\omega_2 - \omega_3$) участки, которые обусловлены термической деструкцией исследуемого образца. Термогравиметрический анализ, основанный на измерении изменения массы исследуемого образца при нагревании, подразделяется на два типа: динамический и изотермический. При динамическом термогравиметрическом анализе непрерывно отмечают массу исследуемого вещества в процессе нагревания с определенной скоростью. При изотермическом термогравиметрическом анализе навеску исследуемого вещества нагревают при одной определенной температуре и определяют потерю массы за определенный промежуток времени. Нагревание проводят либо в атмосфере инертного газа, либо на воздухе. В первом случае исследуют чисто термическое разложение полимера, во втором - термоокислительный распад. Нагревание можно проводить и в вакууме, что дает результаты, аналогичные получаемым при нагревании в инертном газе. Обычный температурный интервал исследований - от комнатной температуры до 600 °C или до 800 °C (в зависимости от аппаратуры). Скорость потока газа во время измерения – 5-100 см/мин. Скорость нагревания – (10 ± 1) °C/мин. Однако можно использовать и большую и меньшую скорость нагревания.

Следуя инструкции изготовителя прибора (дериватограф фирмы Perkin Elmer), проводят калибровку шкалы весов. Проводят температурную калибровку системы. Образец пластмассы следует испытывать в порошкообразной форме или в форме вырезанного кусочка. Перед измерением образец следует кондиционировать при температуре 23 ± 2 °C и 50 ± 5 % относительной влажности в течение 3 часов. Помещают образец в держатель и записывают начальную массу. Начинают программу нагревания и продолжают сканировать по температуре до тех пор пока не перестанет регистрироваться потеря массы или пока не будет достигнута максимальная температура испытания.

Электронная микроскопия

Свойства полимерного вещества зависят не только от химического состава, но и от его надмолекулярной (физической) структуры. Под этим термином понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделяемых элементах, размеры и форму таких элементов, и их взаимное расположение в пространстве. Физическое строение веществ исследуют с помощью электромагнитных колебаний с различной длиной волны λ . При этом различают так называемые визуальные и интерференционно-дифракционные методы. Визуальные методы основаны на использовании колебаний с длиной волны λ , намного меньшей размеров изучаемого структурного элемента. В этом случае исследователь видит каждый элемент, различает его форму и границы. К визуальным методам исследования относятся световая (оптическая) и электронная микроскопия.

Электронной микроскопии исследуемый объект рассматривается в электронных микроскопах, в которых источником излучения служит катод, испускающий пучок электронов (электронный луч). Перемещению электронов в пространстве соответствуют колебания определенной длины волны, зависящей от ускоряющего напряжения. Современные серийные электронные микроскопы, работающие при ускоряющих напряжениях от 40 до 150 кВ, создают пучки электронов, с движением которых связано распространение электромагнитных колебаний с длиной волны 0,03-0,06 Å. Следовательно, с их помощью можно исследовать структурные элементы размером от нескольких ангстрем до нескольких микрон. Разрешающая способность электронных микроскопов - несколько ангстрем (обычно от 3 до 20 Å), рабочие увеличения от 3×10^3 до 10^5 .

Методом электронной микроскопии исследуют очень тонкие слои вещества порядка 1000 Å и меньше. Структуру поверхности блочных материалов

или поверхностей разлома исследуют с помощью метода реплик, т.е. прозрачных отпечатков с поверхности исследуемого образца.

Возникновение контраста на электронно-микроскопических снимках связано с различной рассеивающей способностью ядер разных атомов по отношению к электронному пучку. Атомы тяжелых металлов наиболее сильно рассеивают электроны, поэтому часто для увеличения контраста полимерных объектов их оттеняют тяжелыми металлами, такими, как хром, палладий, золото, платина и т.п.

Важным ограничением метода электронной микроскопии, является его статический характер, обусловленный трудностями приготовления образцов, и возможность существенных ошибок (артефактов) в определении структуры.

Этих недостатков частично лишены методы сканирующей микроскопии, существенное преимущество которых состоит в исключении стадии сложного препарирования образцов. Предельное разрешение сканирующего (растрового) электронного микроскопа составляет около $300 \text{ \AA}$, т.е. на порядок ниже, чем в просвечивающем электронном микроскопе. В последних моделях растровых микроскопов этот предел снижен до $20 \text{ \AA}$. С помощью растрового электронного микроскопа можно исследовать структуру поверхности объемных образцов или сколов.

Полиэтилен высокой плотности и композиционные материалы на его основе исследовались методом растровой микроскопии на микроскопе с высоким разрешением Quanta 3D (США).

Определение степени кристалличности

Предельным случаем упорядочения кристаллических полимеров является образование идеальных кристаллических тел – монокристаллов, в которых строго одинаковое относительное расположение атомов сохраняется по все-

му объему. Все реальные тела содержат большее или меньшее число искажений строгого порядка в виде так называемых дислокаций, дефектов различного вида и т.п. в полимерах отклонения от строгой упорядоченности могут быть связаны как с нарушениями строгой регулярности строения цепи, так и с тем, что связанность атомов в единую длинную цепь препятствует их свободной диффузии, необходимой для образования идеального кристалла. Поэтому в полимерах всегда чередуются области большего и меньшего порядка. Эти области нельзя отделить друг от друга, так как в них входят одни и те же цепи. Следовательно, эти области не образуют отдельных фаз, и всю структуру кристаллического полимера можно рассматривать как дефектный кристалл или как сложное сочетание кристаллических и аморфных участков различной степени упорядоченности. Поэтому на рентгенограммах кристаллических полимеров всегда наряду с четкими кольцевыми рефлексами присутствует и широкое аморфное гало. Следовательно, кристаллический полимер, по существу, является частично кристаллическим.

В качестве количественной характеристики степени упорядоченности частично кристаллического полимера часто используют термин степень кристалличности, которую определяют, исходя из следующей формулы: $C = C_a(1-x) + C_kx$, где C - измеряемый показатель некоторого свойства полимера; C_a и C_k - значения этого показателя для чисто аморфного и чисто кристаллического полимера; x - доля кристаллического полимера.

Отсюда степень кристалличности материала K (в %) составит: $K = 100x = [(C - C_a) / (C_k - C_a)] \times 100$. Под C можно подразумевать плотность полимера, интенсивность тех или иных линий в инфракрасном спектре или рефлексов на рентгенограмме, прозрачность и т.п. получаемые различными методами значения степени кристалличности чаще всего не совпадают, поэтому термин «степень кристалличности» неоднозначен и лишен строгого физического смысла. Он представляет собой некоторую интегральную усредненную оценку структуры материала. Тем не менее в качестве первичной оценки особен-

ностей строения полимера, а также при сравнительных испытаниях одного и того же полимера с различной предысторией эта характеристика может быть в ряде случаев полезной.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по стабилизации полиэтилена высокой плотности органическими производными четырехкоординированного фосфора (циклогексилфосфоновая кислота, циклогексилфосфонат магния, циклогексилфосфонат кальция) мы пришли к следующему заключению:

1. Разработаны новые композиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и органических производных пентавалентного фосфора с повышенными физико-механическими характеристиками.

2. Исследованы реологические свойства полиэтилена высокой плотности, содержащих 0,1-5,0 масс. % циклогексилфосфоновой кислоты и ее солей магния и кальция.

3. Изучен характер влияния фосфорорганических соединений на основные деформационно-прочностные характеристики и огнестойкость полиэтилена высокой плотности.

4. Методами термогравиметрического анализа в среде воздуха и инертного газа, а также ИК-спектроскопии проведены испытания разработанных композиционных материалов на термо- и термоокислительную стойкость.

5. Установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами полиэтилена высокой плотности в плане увеличения его механических свойств и сохранения термических характеристик на исходном уровне являются циклогексилфосфонаты магния и кальция (например, σ_p ПЭВП+2,0 % фосфоната кальция повышается на 37 %).

6. Разработанные композитные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и органических производных четырехкоординированного

фосфора с повышенными физико-механическими характеристиками и огнестойкостью можно рекомендовать в производстве импортозамещающих материалов конструкционного назначения, а также при утилизации полимерных отходов методом рециклинга.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии: Пер. с англ.- М.: Мир, 1982, 680 с.
2. Шаов А.Х. Модификация ароматических полиэфиров и полиолефинов органическими производными пентавалентного фосфора: Дис....докт. хим.н.- Нальчик.- 1999.- 314 с.
3. Заявка 57-174326, Япония. Термоизолирующие прозрачные полиолефиновые композиции. – РЖХим. – 16Т111П. – 1983.
4. Silberberg J. Filled polyolefin compositions and filter material. - Pat. 4359343, USA.
5. Мукменева Н.А., Черкасова О.А., Кадырова В.Х. Новый синтез диалкил-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксibenзил)фосфонатов //Ж. общей химии. - 1992. - 62. - №2. - С. 468-469.
6. Мукменева Н.А., Черезова Е.Р., Гузова Н.Г. и др. Диалкил(арил)-3,5-ди-третбутил-4-гидроксibenзилфосфонаты - неокрашивающие ингибиторы окисления полиолефинов // Ж. прикл. химии. - 1994. - 67. - №8. - С.1335-1338.
7. Заявка 3-81551, Япония. Полиолефиновая композиция, содержащая неорганический наполнитель. - РЖХим. - 2Т11П.- 1993.
8. Spivack J.D. Ortho-alkylated phenyl phosphonites and stabilized organic compositions // Pat. 4474914, USA.
9. Spivack J.D. Alkylated 2,2^I-biphenylene phosphonates and stabilized compositions // Pat. 4433087, USA.

10. Chasar D.W. 5-Membered cyclic phosphonates and compositions thereof. // Pat. 4438564, USA.
11. Заявка 60-120732, Япония. Стабилизированная полиолефиновая композиция.- РЖХим. - 13Т14П. - 1986.
12. Заявка 63-6039, Япония. Полиэтиленовые композиции.- РЖХим. - 2Т25П. - 1989.
13. Мукменева Н.А., Курмаева Н.И., Мухтасова Г.Х. и др. О-этил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонаты в качестве антиокислительной присадки к смазочным маслам // А.с. 1404510, СССР. - Б.И. - 1988. - №23. - С.107.
14. Goswami J.C. Building/vapor barrier combination // Pat. 45606118, USA.
15. Sugio A., Masu M. Polyphenylene ether resin composition // Pat. 4383066, USA.
16. Bazatta V., Vignali G. Nouveaux composee de type piperidinetriazins appropriees en fant que stabilisateurs de matieres organiques // The application 2701482, France.
17. Ishii T., Jachigo Sh., Kojima F., Yda K. Stabilized polyolefin composition // Pat. 5356964, USA.
18. Заявка 57-179234, Япония. Радиационнстойкая композиция из полиолефинов. - РЖХим. - 2Т1032П. - 1984.
19. Klefeska G. Multi-component stabilizer system for polyolefin's pigmented with phthalocyanine pigments // Pat. 5049600, USA.
20. Ахмедзаде Д.А., Сахновская Е.Б., Бабаева С.Г., Мустафаева С.К. О взаимодействии дифенилфосфита с ароматическими азометинами // Азерб. хим. ж. - 1985. - №4. - С. 69-72.
21. Заявка 60-195139, Япония. Модифицированные полиолефиновые композиции. - РЖХим. - 19Т12П. - 1986.

22. McKinney O.K., Flores D.P. Stabilized Carboxylcontaining ethylene interpolymers. - Pat. 4611017, USA.
23. Заявка 57-174326, Япония. Термоизолирующие прозрачные полиолефиновые композиции. - РЖХим. - 16Т111П. - 1983.
24. Ахмедзаде Д.А., Сахновская Е.Б., Бабаева С.Г. Фосфорилирование циклических азометинов // Деп. в ВИНТИ. - 1983. - №4509 - 83.
25. Ахмедзаде Д.А., Сахновская Е.Б., Бабаева С.Г. О взаимодействии дифенилфосфита с ароматическими азометинами // Деп. в ВИНТИ. - 1983. - №4510 - 83.
26. Mitsuichi K., Nishu K., Kodama S., Kawasaki H. Mechanical properties of polymers filled with alkyl dihydrogen phosphate treated calcium carbonate //Angew. makromol. Chem. - 1991. - 189. - P. 13-22.
27. Заявка 58-225094, Япония. Фосфорсодержащие соединения в качестве стабилизаторов полиолефинов. - РЖХим. - 24Н145П. - 1984.
28. Ахмедзаде Д.А., Сахновская Е.Б., Бабаева С.Г., Мустафаева С.К. Новый стабилизатор ПЭВД // Пласт. массы. - 1984. - №4. - С. 57.
29. Nemzek T.L., Geelan B.I. Non-yellowing polymer composition //Pat. 4464496, USA.
30. Иванов Б.Е., Павличенко М.Г., Рутман Г.И. и др. Способ получения диалкил-(4-гидрокси-3,5-трет-бутилфенил)фосфонатов или фосфинатов // А. с. 1361150, СССР. - Б.И., 1987. - №47. - С. 113.
31. Мукменева Н.А., Кирпичников П.А., Хазановская М.М. Полифункциональные фосфорорганические стабилизаторы: структура, реакционная способность, эффективность // Тез. докл. 8 конф. по старению и стабилизации полимеров, Душанбе. - 1989. - Черноголовка. - 1989. - С. 54.
32. Заявка 60-206867, Япония. Электропроводящая термопластичная композиция. - РЖХим. - 22Т29П. - 1986.
33. Leininger J.C. Polyolefin stabilization // Pat. 4377651, USA.

34. Sudot M., Nowarowska M. Sposob rownoczesnego termicznego i swietenego stabilizowania polietylenu // Pat. 119696, Poland.

35. Черезова Е.Н., Черкасова О.А., Мукменева Н.А. Синтез и ингибирующее действие новых дитиофосфонатов никеля и цинка // Ж. общей химии. - 1992. - С. 781-785.

36. Заявка 59-168049, Япония. Композиция на основе полиолефина. - РЖХ. - 19Т12П. - 1985.

37. Пат. 57-24372, Япония. Цветостабилизированные пигментированные композиции. - РЖХим. - 9Т1020П.- 1984.

38. Allen N.S., Chirinos-Padron A., Appleyard J.H. Photo-stabilising action of metal chelate stabilisers in polypropylene. Part VI. Importance of singlet ($^1\Delta_g$) oxygen quenching and UV Screening and flash photolysis studies // Polym. Degrad. and Stab. - 1984. - 6. - No 1. - P. 31-45.

39. Allen N.S., Chirinos-Padron A., Appleyard J.H. Photostabilising action of metal chelate stabilisers in polypropylene. Part VII. Additive interactions // Polym. Degrad. and Stab. - 1984. - 6. - No 3. - P. 149-176.

40. Заявка 58-84839, Япония. Полибутеновая композиция. - РЖХим.- 17Т1044П. - 1984.

41. Заявка 59-98150, Япония. Композиция на основе галогенсодержащего полимера. - РЖХим. - 9Т37П. - 1985.

42. Заявка 2-133453, Япония. Поливинилхлоридные композиции сельскохозяйственного назначения. - РЖХим. - 14Т34П.- 1991.

43. Trivedi V.P. Flame retardant high impact p-methylstyrene compositions // Pat. 4459381, USA.

44. Заявка 58-1744, Япония. Окрашенные композиции на основе стирольных полимеров, модифицированных каучуком. - РЖХим. - 2Т1064П. - 1984.

45. Колесников В.Т., Шерманович Ю.Г., Копельцев Ю.А. и др. Эфиры моно- и дифенил-(4-гидрокси-3,5-ди-третбутилфенил)метилфосфоновой

кислоты в качестве термостабилизаторов ударопрочного полистирола // А.с. 1141096, СССР. - Б.И. - 1985. - №7. - С. 86.

46. Заявка 60-202148, Япония. Полиэфирные композиции. - РЖХим. - 6Т83П. - 1987.

47. Заявка 57-111339, Япония. Погодостойкие композиции на основе винилхлоридных полимеров. - РЖХим. - 16Т115П. - 1983.

48. Пат. 58-34491, Япония. Способ получения сложных полиэфиров. - РЖХим. - 23С469П. - 1984.

49. Заявка 60-217234, Япония. Способ получения сополиэфира. - РЖХим. - 20С446П. - 1986.

50. Goswami J.C., Parikh Sh.V. Blend of internally plasticized vinyl chloride copolymer and polyurethane elastomer // Pat. 4370792, USA.

51. Dechaux-Blanc R., Bonin Y. Compositions a mouler a base de polyesters thermoplastiques // The application 2502162, France.

52. Muller F., Leitz E., Eichenauer H. e.t.c. Stabilisierte Blockcopolymere aus cyclischen, aliphatischen carbonaten und Vinylverbindungen // The application 3717451, FRG.

53. Заявка 60-149657, Япония. Композиция с пониженной горючестью на основе поликарбоната. - РЖХим. - 14Т96П.- 1986.

54. Заявка 57-174343, Япония. Композиции на основе ароматических сложных полиэфиркарбонатов. - РЖХим.- 17Т145П.- 1983.

55. Guerin B., Poisson P., Sturtz G. Composition de resine synthetique ayant une bonne resistance au feu renfermant un polycarbonate un additif ignifugeant phosphore et eventuellement d'autres additifs et/ou des charges et objets conformes // The application 2512039, France.

56. Avakian R.W. Stabilization of flame retardant polycarbonate-polyester compositions // Pat. 4555540, USA.

57. Gates J.B. Flow polymer alloys // Pat. 5376714, USA.

58. Заявка 62-13450, Япония. Ударостойкая композиция на основе полифениленоксида. - РЖХим. - 7Т91П. - 1988.
59. Заявка 59-8752, Япония. Стабилизированная полифениленэфирная композиция. - РЖХим. - 4Т92П. - 1985.
60. Заявка 61-106662, Япония. Термостойкая композиция на основе полифениленэфира. - РЖХим. - 10Т87П. - 1987.
61. Bansi L.K., Vougioukas A.-E. Mono-, bi- oder tri-carbocyclische Phosphin- oder Phosphonsaureverbindungen // The application 4125440, FRG.
62. Kehrl L.-P., Wolf R. Stabilisers for polymers // The application 2215727, Great Britian.
63. Tepper R. Verfahren zur Herstellung von bundbindigen hydroxyalkylphenylsubstituirten phosphororganischen Verbindungen // Pat.238798, GDR.
64. Заявка 2-283760, Япония. Термопластичные композиции. - РЖХим. - 16Т70П. - 1992.
65. Winkler P.-P., Lottner W. New organophosphorverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung // The application 3728677, FRG.
66. Заявка 57-139131, Япония. Антистатик для синтетических материалов. - РЖХим. - 20Т66П. - 1983.
67. Kingston A.C. Faced masonry units and basing composition therefore // Pat. 4489142, USA.
68. Hefner R.E. Phosphonate terminated dicyclopentadiene modified polyesters // Pat. 4360647, USA.
69. Заявка 2-311557, Япония. Композиция на основе ненасыщенного полиэфира. - РЖХим. - 3Т54П. - 1996.
70. Бабаева С.К., Сахновская Е.Б., Джанибеков Н.Ф. Дифениловый эфир α -фениламинобензилфосфоновой кислоты в качестве стабилизатора резины // А.с. 1659418, СССР. - Б.И. - 1991. - №24. - С. 90.
71. Бебих Г.Ф., Сараева В.П., Жданова А.П. и др. (2-н- нонилимидазол-1-диэтиленамино)амид О-н-октил-4-окси-3,5-ди - третбутилфенил-

тиофосфоновой кислоты в качестве ингибитора старения бутадиен-стирольного каучука // А.с. 1216187, СССР. - Б.И. - 1986. - №9. - С. 111.

72. Okorodudu Abraham O.M. Method for preparing a methylen bis-(O,O-diorganophosphorodithiato)substituted hindered phenol // Pat. 4532084, USA.

73. Сараева В.П., Жданова А.П., Киценко А.В., Бебих Г.Ф. Исследование ингибирующей активности олигомерных диамидов тиофосфоновой кислоты // Каучук и резина. - 1987. - №5. - С. 13-14.

74. Заявка 60-250022, Япония. Композиция на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола. - РЖХим. - 2Т61П. - 1987.

75. Bourdauducq P., Demarcq M., Bernard M. Esters benzyl phosphoniques halogenes, leur procede de fabrication et leur application comme ignifugeants // The application 2532316, France.

76. Bourdauducq P., Demarcq M., Bernard M. Nouveaux esters benzyl phosphoniques halogenes, leur procede de fabrication et leur application comme ignifugeants // The application 2532317, France.

77. Troev K., Todorov K., Borisov G. Solid foampolyurethanes with a lowered combustibility // J. Appl. Polim. Sci. - 1984. - 29. - No 5. - P. 1701-1708.

78. Заявка 58-183729, Япония. Термопластичные композиции. - РЖХим. - 18Т1082П. - 1984.

79. Заявка 59-199753, Япония. Композиция на основе ароматического полиамида. - РЖХим. - 3Т107П. - 1986.

80. Staulek P., Stoll K. Improvements in or relating to organic compounds // The application 2263280, Great Britain.

81. Заявка 61-136545, Япония. Стабилизированный полимер(мет)- акриламида и его водный раствор. - РЖХим. - 15С514П. - 1987.

82. Murao T., Yamamoto K., Kanaka K., Kusagaya M. Stabilized polyoxymethylene molding compositions and molded articles formed thereof // Pat. 5232969, USA.

83. Заявка 61-44896, Япония. Способ получения аминотетилфосфитов. - РЖХим. - 5Н181П. - 1987.

84. Gentzkow W., Huber J., Kapitza H. e.t.c. Phosphormodifizierte Epoxidharze Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung // The application 4340834, FRG.

85. Заявка 59-124954, Япония. Отверждающиеся композиции. – РЖХим. – 10Т95П. – 1985.

86. Фрумина Л.Л., Исханов О.А., Грифова Л.Х. и др. Модификация триацетатцеллюлозной основы кинофотоматериалов фосфорорганическими соединениями // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. - Казань. - 1988. - С. 108-109.

87. Ravichandran R. Substituted aminoxyethyl phosphonates // Pat. 4753972, USA.

88. Warmington Andrew. Rhodia looks to the next generation // Spec. Chem. Mag. - 2002. – Vol.22. - No 2. - P. 28-29.

89. Rinehart Robert Eugene, Kartheiser Peter Julius. Flexible fire retardant multilayer structures comprising polyolefin and polyamide layers and process for making the same // Pat. 6114036, USA.

90. Мудрый Ф. В., Глинский Ю. Д., Берг О. В. Метилфосфонаты: химия, технология, применение //Полимерные материалы пониженной горючести // Тез. докл. 5 Международной конференции, Волгоград, 1-2 окт., 2003. Волгоград: Политехник. 2003, с. 12.

91. Dietzen Franz-Josef, Gluck Guiscard, Ehrmann Gerd, Turznik Gerhard, Alicke Gerhard, Hahn Klaus, Klatt Martin. Flammgeschutzte Polystyrols chaumstoffe // The application 19856759, FRG.

92. Шаов А.Х.,Кодзокова Э.Х. Органические производные пятивалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов (Обзор). Ч. 2 // Пласт. массы. – 2005. - №3. - С. 33-41.

93. Бесланеева А.Н., Балкизова Л.Х., Шаов А.Х. Физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности, фосфорилированного циклогексилдихлорфосфонатом // Матер. 7 Международной н/п конф. «Новые полимерные композиционные материалы». - КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик. - 2009. - С. 36-41.

94. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Бегретов М.М., Балкизова Л.Х. Исследование изменения реологических свойств ПЭВП, стабилизированного гидроциклогексилфосфонатом калия, после многолетнего естественного старения // Матер. 8 Международной н/п конф. «Новые полимерные композиционные материалы». - КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик. – 2012. - С. 226-228.

95. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Машуков Н.И., Балкизова Л.Х. Физико-механические свойства ПЭВП, фосфорилированного метилдихлорфосфонатом // Матер. 10 Международной н/п конф. «Новые полимерные композиционные материалы». КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 2014. - С. 36-40.

96. Schmider Martin, Muh Ekkehard, Klee Joachim E., Mulhaupt Rolf. A versatile synthetic route to phosphonate-functional monomers, oligomers, silanes, and hybrid nanoparticles // *Macromolecules*. - 2005. – Vol. 38. - No 23. - P. 9548-9555.

97. Громов Д.А., Дахнов П.П., Добролюбова Е.И. и др. Полимерная композиция для элементов силовой оптики лазеров // А.с. 1840105, Россия. Заявл. 04.12.1981; Оpubл. 27.06.2006.

98. Rule Mark. Metal phosphonates and related nanocomposites // Pat. 7199172, USA.

99. Barber P., Houghton H., Balasubramanian S. e.t.c. New layered mixed metalphosphonates for high dielectric-polymer composite materials // *Chem. Mater.* - 2009. – Vol. 21. - No 7. - P. 1303-1310.

100. Alariqi Sameh A. S., Kumar Pratheep, Rao B.S.M., Tevtia Amit K., Sing R.P. Stabilization of γ -sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of

oligomeric stabilizers // Polym. Degrad. and Stab. - 2006. – Vol. 91. - No10. - P. 2451-2646.

101. Schmutz Thomas, Kramer Erich, Zweifel Hans, Rotzinger Bruno. Process for stabilization of polyolefins in permanent contact with extracting media. // Pat. 6541547, USA.

102. Rinehart Robert Eugene, Kartheiser Peter Julius. Flexible fire retardant multilayer structures comprising polyolefin and polyamide layers and process for making the same // Pat. 6114036, USA.

103. Akzo Nobel N.V., Levchik Sergei V., Bright Danielle A., Alessio Gerald R. Phosphorus-containing fire retardant thermoplastic polyester composition // Pat. 6569928, USA.

104. Kim Moonsuk, Sanda Fumio, Nakamura Yoshiyuki, Endo Takeshi. Phosphonic acid esters as thermally latent initiators: Initiation process in the polymerization of glycidyl phenyl ether // Macromol. Chem. and Phys. - 2000. – Vol. 201. - No 14. - P. 1691-1695.

105. Mao Hai-quan, Leong Kam W., Zhao Zhong e.t.c. Biodegradable terephthalate polyester-poly(phosphonate) compositions, articles and methods of using the same // Pat. 6485737, USA.

106. Захарова С.В., Кабачник М.М., Богданова И.Е., Хомутова Ю.А. Использование производных фосфорной и фосфоновых кислот в качестве добавок к композициям для гидрофобизации кож // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2001. – Т.44. - №2. - С. 64-66.

107. Кабачник М.М., Терновская Т.Н., Захарова С.В., Вахрамеева Н.В. Синтез и необычное применение аминфосфонатов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2003. – Т.46. - №7. - С. 114-115.

108. Захарова С.В., Богданова И.Е., Глуховцев В.Г. Применение фосфонатов в составе кремнийорганической композиции для гидрофобной обработки кож // Тез. докл. Межвузовская н/т конференции "Современные про-

блемы текстильной и легкой промышленности", Москва, 2004. Ч.1. М.: Изд-во РосЗИТЛП. 2004, С. 115.

109. Бычкова Е. В., Ситникова Н. А., Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Родзивилова И. С. Влияние антипиренов на деструкцию, горение и свойства вискозных волокон // Тез. докл. 9-й Конференции "Деструкция и стабилизация полимеров", Москва, 16-20 апр., 2001. - С. 35-36.

110. Бычкова Е.В. Технология модификации вискозных волокон производными диметилметилфосфоната с целью получения волокон пониженной горючести // Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. технол. ин-т Сарат. гос. техн. ун-та, Саратов, 2002, 20 с.

111. Цыганова Е.А., Сафиуллина Т.Р., Мукменева Н.А., Зенитова Л. А. Изучение межмолекулярных взаимодействий в модифицированных полиуретановых системах // Тез. докл. 6-ой Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем"- "Яльчик-99", Яльчик, 1999: Сб. тез. Йошкар-Ола. 1999, с. 38.

112. Knop Susanne, Huthmacher Elke, Nettersheim Toni. Halogenreduzierte Flammschutzmittelmischungen zur Herstellung von emissionsstabilen Polyurethanweichschaumen // The application 10247973, FRG.

113. Prociak A., Pielichowski J., Modesti M., Simioni F., Checchin M. Influence of different phosphorus flame retardants on fire behaviour of rigid polyurethane foams blown with pentane // Polimery. - 2001. – Vol. 46. - No 10. - P. 692-696, 745-746.

114. Pieroth Manfred, Schlak Ottfried, Jabs Gert. Verwendung von verbruchten halogenierten Arylphosphaten als Flammschutzmittel // The application 10005768, FRG.

115. Burkett Sandra L., Ko Narae, Stern Nathan D., Caissie Joseph A., Sengupta Debanti. Covalently linked nanocomposites: Poly(methyl methacrylate) brushes grafted from zirconium phosphonate // Chem. Mater. - 2006. - 18. - No 21. - P. 5137-5143.

116. Гурдалиев Х.Х., Шаов А.Х., Гордогожев А.З., Микитаев А.К. Основные типы стабилизаторов на основе пентавалентного фосфора // Деп. в ВИНТИ №256-хп-Д86.- 29 с.

117. Гамзатова З.С., Шаов А.Х., Хараев А.М., Карданова М.А. Исследование влияния циклогексилфосфоновой кислоты на некоторые физико - химические свойства ПЭВП // Тез. докл. 6-й Всерос. студент. конф. "Проблемы теорет. и exper. химии". - Екатеринбург. - 1996. - С. 165-166.

118. Гамзатова З.С., Карданова М. А., Шаов А.Х., Хараев А.М. Циклогексилфосфоновая кислота и ее соли в качестве модификаторов полиэтилена высокой плотности // Тез. докл. 8 Межд. конф. молодых ученых "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". - Казань.-1996.- С. 73-74.

119. Губжокова З.М., Шаов А.Х., Беданокоев А.Ю., Хараев А.М. Исследование стабилизирующего влияния циклогексилфосфоновой кислоты на ПЭВП методом ИК-спектроскопии // Тез. докл. Всер. научн. конф. "Молодежь и химия". - Красноярск.- 1997.- С. 22.

120. Шаов А.Х., Беданокоев А.Ю., Хараев А.М., Шустов Г.Б. Исследование термоокислительной стойкости химически модифицированного ПЭВП методом ИКС // Тез. докл. Рег. н/п конф., посвящ. 25-летию образования ЧГУ. - Грозный. - 1997. - С. 53.

121. Шаов А.Х., Беданокоев А.Ю., Долбин И.В., Машуков Н.И. Влияние метилдихлорфосфоната на ММР ПЭВП // Тез. докл. Рег. н/п конф., посвящ. 25-летию образования ЧГУ. - Грозный. - 1997. - С. 53-55.

122. Шаов А.Х., Беданокоев А.Ю., Долбин И.В., Машуков Н.И. Метилдихлорфосфонат в качестве модификатора полиэтилена высокой плотности // Тез. докл. Рег. н/п конф., посвящ. 25-летию образования ЧГУ. - Грозный. - 1997. - С. 55-56.

123. Беданокоев А.Ю., Долбин И.В., Шаов А.Х., Хараев А.М. Диэлектрические характеристики композиций на основе ПЭВП и циклогексилфосфоната

тов калия // Тез. докл. Север.-Кав. региональной научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспектива-98". - Нальчик. - 1998. - С. 48-50.

124. Беданокров А.Ю., Долбин И.В., Шаов А.Х., Хараев А.М. Органические производные фосфора и повторная переработка изделий из полиэтилена высокой плотности // Тез. докл. 3-й н/п конф. МГТИ "Экология и лесное хозяйство". - Майкоп. - 1998. - С. 56-58.

125. Долбин И.В., Беданокров А.Ю., Шаов А.Х., Шетов Р.А. Исследование диэлектрических свойств композиций на основе ПЭВП и циклогексилфосфоновой кислоты // Тез. докл. 9-й междунар. конф. молодых ученых (студ. и аспирантов) "Синтез, исследование свойств модификация и переработка высокомолекулярных соединений". - Казань. - 1998. - С. 117-118.

126. Беданокров А.Ю., Шаов А.Х., Хараев А.М., Машуков Н.И. Модифицирующее влияние циклогексилфосфоновой кислоты на физико-механические свойства ПЭВП // Тез. докл. 9-й междунар. конф. молодых ученых (студ. и аспирантов) "Синтез, исследование свойств модификация и переработка высокомолекулярных соединений". - Казань. - 1998. - С. 118.

127. Шаов А.Х., Долбин И.В., Беданокров А.Ю. Исследование термостабильности композиций на основе ПЭВП и циклогексилфосфоновой кислоты методом ИКС // Матер. Междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности". - Киев. - 1998. - С. 34-37.

128. Долбин И.В., Шаов А.Х., Беданокров А.Ю., Хараев А.М. Химическая модификация полиэтилена высокой плотности дихлорангидридом метилфосфоновой кислоты // Тез. докл. 3-й н/п конф. с международным участием "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности". - СПб. - 1998. - С. 425.

129. Шаов А.Х., Долбин И.В., Беданокров А.Ю. Влияние циклогексилфосфоновой кислоты и ее солей на диэлектрические и физико-химические характеристики полиэтилена высокой плотности // Вестник КБГУ. Серия хим. науки. - 1999. - Вып. 3. - С. 42-44.

130. Шаов А.Х., Гурдалиев Х.Х., Беданокоев А.Ю., Машуков Н.И. Механизм термостабилизирующего влияния фосфорорганических соединений на ПЭВП // Матер. Междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности". - Киев. - 1999. - С. 196.

131. Долбин И.В., Шаов А.Х., Мирзоев Р.С., Беданокоев А.Ю. Исследование влияния полифосфоната на технологические характеристики ПЭВП // Тез. докл. юбил. X Всерос. студенч. научн. конф., посвящ. 80-летию УРГУ им. А.М. Горького "Пробл. теорет. и эксперим. химии". – Екатеринбург. - 2000. - С. 276-277.

132. Жамбекова А.Х., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Синтез и свойства циклогексилфосфоновой кислоты и ее солей // Тез. докл. XI Всерос. студенч. научн. конферен. "Проблемы теоретической и эксперимент. химии". - Екатеринбург. - 2001. - Ч.II. - С. 74-75.

133. Шаов А.Х., Дзуев Р.И., Барагунова Е.А., Шаов З.А. Исследование характера токсикологического воздействия циклогексилфосфоновой кислоты на млекопитающие на примере доменной мыши // Матер. I Междунар. науч. конф. "Современ. проблемы орган. химии, экологии и биотехнологии". - Луга. - 2001. - Т.2.- Часть 2.- Экология и рациональное природопользование. - С. 105-107.

134. А.Х. Шаов, З.З. Аларханова. Фосфонаты в качестве модификаторов и стабилизаторов полимерных материалов // Сб. статей проф.-препод. состава ЧГПИ. - Грозный. - 2001. - С.201-216.

135. А.Х. Шаов, А.Х. Жамбекова, О.Л. Губжева. Исследование характера влияния олигофосфоната на реологические характеристики ПЭВП // Тез. Докл. Восьмой Междун. конф. по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2002». – Черногоровка. - 2002. - С. 289.

136. Shaov A.Kh., Kodzokova E.Kh. Phosphor organic Compounds as Stabilisators and Polymer Modifiers // Abstr. 39 th IUPAC Congress and Conference of the Canadian Society of Chemistry, August 10-15, 2003. Ottawa, Canada.

137. Шаов А.Х., Кодзокова Э.Х., Жамбекова А.Х. Полимерные композиции на основе полиэтилена высокой плотности и никелевых солей циклогексилфосфоновой кислоты // Матер. 23 Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". - Ялта. – 2003. - С. 112-113.

138. Шаов А.Х., Бегретов М.М., Кодзокова Э.Х. Огнестойкие композиции на основе полиэтилена высокой плотности и циклогексилфосфоновой кислоты // Тез. докл. V Междун. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». – Волгоград. - 2003. – С. 62-63.

139. А.Х. Шаов, Э.Х. Кодзокова. Органические производные пятивалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов (Обзор).- Ч.1 // Пласт. массы. – 2004. - №12. – С.21-34.

140. А.Х. Шаов, Э.Х. Кодзокова. Органические производные пятивалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов (Обзор).- Ч.2 // Пласт. массы. – 2005. - №3. – С. 33-41.

141. Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Begretov M.M. Last achievements in the field of creation of fire-resistant polymeric materials with use phosphor organics compounds (Review) // Chemical physics of pyrolysis, combustion and oxidation. - Nova Sci. Publ., New York. - 2005. - P.19-31.

142. Шаов А.Х., Хацукова Р.Б., Теуважукова А.Н. Стабилизация полиэтилена высокой плотности металлическими солями циклогексилфосфоновой кислоты // Матер. 25 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". - Ялта.- 2005.- С. 221-223.

143. Shaov, A.Kh.; Shaova, Kh.M.; Zaikov, G.E. Stabilization of Physico-Mechanical Properties of Polyethylene of High Density Cyclohexylphosphonic Acid (Nalchik and Moscow, Russia) // Abstr. Book. "21st Annual meeting of the polymer processing society" (PPS-21). - Leipzig, Germany. - June 19-23, 2005. – P. 5.4.

144. A.Kh. Shaov, Kh.Kh. Gurdaliev, A.M. Kharaev. Polymeric nanocomposites, stabilized organic derivative of five-valent phosphorus // Polymers, polymer

blends, polymer composites and filled polymers. Synthesis, properties, application. - Nova science publishers, Inc.-New York.-2006. - P.121-134.

145. Шаов А.Х., Гурдалиев Х.Х. Органические производные пятиявалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимеров // Поликонденсационные реакции и полимеры: Избранные труды. – Нальчик, Каб.-Балк. ун-т, 2008. – С.228-252.

146. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х. Физико-механические свойства композиций на основе ПЭВП и циклогексилфосфонатов калия и никеля // Наука и устойчивое развитие: Сборник статей III Всероссийской научной конференции. – Нальчик: Изд-во КБИГИ, 2009. – С. 304-310.

147. Шаов А.Х., Бегретов М.М., Бесланеева (Теуважукова) А.Н. Органические производные фосфоновых кислот в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов // Матер. 29 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта. - 2009. - С. 330-337.

148. Шаов А.Х., Бесланеева (Теуважукова) А.Н. Исследование стабилизирующих свойств органофосфонатов некоторых металлов по отношению к ПЭВП // Матер. V Междун. н/п конф. "Новые полимерные композиционные материалы". - Нальчик. – 2009. – С. 238-242.

149. Балкизова Л.Х., Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Бегретов М.М. Исследование физико-механических и морфологических свойств составов на основе полиэтилена высокой плотности и циклогексилфосфоновой кислоты // Матер. 30 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта. - 2010. - С. 420-423.

150. A.Kh. Shaov, R.A. Shetov, R.I. Tegaev. Research of physicomachanical and morphological properties structures on the basis of polyethylene of high density and cyclohexyl phosphonic acid // Material science synthesis, properties, applicators (Polymer yearbook. Volume 24) /R.A.Pethrick and G.E.Zaikov editors. – Nova Science Publishers, Inc. – New York. – 2010. – P.263-272.

151. A.Kh. Shaov, R.A. Shetov, R.I. Tegaev, L.H. Balkizova, A.N. Beslaneeva. Investigation of physicochemical and morphological properties of structures based on HDPE and cyclohexyl phosphonic acid // J. of the Balkan Tribological Association. – 2011. - Vol.17. – No2. – P. 230-239.

152. Бесланеева А.Н., Балкизова Л.Х., Шаов А.Х. Физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности, фосфорилированного циклогексилдихлорфосфонатом // Матер. VII Междунар. н/п конференции «Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. – 2011. – С.36-41.

153. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Бегретов М.М., Балкизова Л.Х. Исследование изменения реологических свойств полиэтилена высокой плотности, стабилизированного гидроциклогексилфосфонатом калия, после многолетнего естественного старения // Матер. VIII Междунар. н/п конференции «Новые полим. композиционные материалы. – Нальчик: Изд-во «Принт-Центр», 2012. – С. 226-228.

154. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Бегретов М.М., Балкизова Л.Х., Лигидов М.Х. Исследование изменения реологических свойств полиэтилена высокой плотности, стабилизированного гидроциклогексилфосфонатом трехвалентного железа, проведенного после термостарения // Матер. 32 Ежегод. Междун. конф. "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта. - 2012. - С. 263-266.

155. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната калия на реологические свойства полиэтилена высокой плотности, проведенного после термостарения // Матер. VII Всероссийской н/п конф. молодых ученых «Наука и устойчивое развитие. – Нальчик. – 2013. – С.18-19.

156. A.Kh. Shaov, R.A. Shetov, R.I. Tegaev, E. Kłodzińska. Mechanical and morphological properties of polymers on the basis of polyethylene of high density and cyclohexyl phosphonic acids // Advances in polymer and composite science.

Theory and practices. Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes. – Toruń, 2013. - P.173-185.

157. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Машуков Н.И., Балкизова Л.Х. Физико-механические свойства ПЭВП, фосфорилированного метилдихлорфосфонатом // Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: Изд-во «Принт-Центр», 2014. - С. 36-40.

158. А.Х. Шаов, А.Н. Бесланеева, А.К. Микитаев, Р.А. Шетов, Л.Х. Балкизова. Исследование физико-механических свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и фосфорорганических соединений // Материаловедение. – 2014. - №9. – С. 14-20.

159. A.Kh. Shaov, A.N. Beslaneyeva, A.K. Mikitaev, R.A. Shetov, and L.Kh. Balkizova. Study of Physical and Mechanical Properties of Compositions Based on High Density Polyethylene and Organophosphorus Compounds // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. - Vol.6. - No.1. - P. 67–72.

160. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Шетов Р.А., Биногерова Ф.А. Исследование реологических свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и циклогексилфосфоната кальция // Материалы XI Международной н/п конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: Изд-во «Принт-Центр», 2015. - С. 70-73.

161. Шаов А.Х., Аларханова З.З., Бесланеева А.Н., Кумалова М.С., Моллаева Ж.М. Исследование процесса фотостарения ПЭВП, содержащего добавки органических производных пентавалентного фосфора // Основные проблемы естественных и математических наук. - Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. - № 2. - Волгоград, 2015. - С. 36-39.

162. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната кальция на показатель текучести расплава

ПЭВП // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т – Т.V. - №6. - 2015. – С.39-42.

163. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация полиэтилена высокой плотности акцепторами кислорода. – Дис...докт.хим. наук. – М.-1991. - 422 с.

164. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталатов УФ- адсорберами различного механизма действия. - Дис...канд. хим. наук. – Нальчик. - 2004. - 120 с.

165. Микитаев М.А. Полибутилентерефталат, композитные и нанокompозитные материалы на его основе. – Автореферат диссертации докт. хим. наук. – Нальчик. – 2016. – 45 с.

166. Фашмухова К.Х. Моделирование процесса утилизации полиэтилена с применением солей железа циклогексилфосфоновой кислоты // Выпускная квалификационная работа. - КБГУ: Нальчик. - 2016. - 81 с.

167. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. – М.: АН СССР. – 1955. – 558 с.

168. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. – М.: Химия. – 1981. – 320 с.

169. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия. – 1983. – 248 с.

170. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. - М.: Химия. - 1978. - 544 с.

171. Vittoria V.I. Polymer Sci.; Polymer Phys. Ed. -1986. - Vol.24. - No2. - P. 451-455.

172. Peacock A.I., Mandelkern L.I. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. – 1990. - Vol.28. - No11. - P.1917-1941.

173. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Топчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.: Химия. - 1983. – 120 с.

174. А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. В двух частях. Часть 2. // Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы. Под ред. Акад. В.В. Коршака. Издание второе. Переработанное и дополненное. - 264 с.

175. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.

176. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физико-химии полимеров. – М.: Химия. – 1977. – 256 с.

177. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука. – 1981. – 280 с.

178. ГОСТ 21207-75. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию пламени.

179. Я. Рабек. Экспериментальные методы в химии полимеров: В 2-х частях. Пер. с англ.- М.: Мир, 1983. – 480 с.

180. ГОСТ 29127-91. Термогравиметрический анализ полимеров.