

На правах рукописи

БЕСЛАНЕЕВА АСИЯТ НИКОЛАЕВНА

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Нальчик – 2016

Работа выполнена на кафедре биохимии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: **Шаов Абубекир Хасанович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Сапаев Хусейн Хамзатович**
доктор технических наук, профессор кафедры органической и биорганической химии Биолого-химического факультета ФГБОУ ВО "Чеченский государственный университет"

Бештоев Бетал Заурбекович
кандидат технических наук, первый зам. руководителя филиала-начальник Управления по инновационному развитию, заведующий лабораторией полимерных и композиционных материалов АО "НИФХИ им. Л.Я. Карпова" (ГК "Росатом").

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ингушский государственный университет", г. Магас

Защита состоится «22» декабря 2016 г. в 15⁰⁰ на заседании Диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, диссертационный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» www.kbsu.ru

Автореферат разослан « » ноября 2016 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Т.А. Борукаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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.

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.

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. 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 сополиолефины.

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 пятивалентного 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 ПЭВП с повышенными деформационно-прочностными свойствами при содержании фосфорорганических соединений в количестве 0,1-5,0 массовых процентов.

Обнаруженные закономерности влияния органических производных пятивалентного фосфора на механические и термические характеристики поли-

этилена 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 дисциплин «Физикохимия композитов» и «Технология переработки пластических масс».

Личный вклад автора. Подбор и аналитический обзор научной литературы по теме диссертации, экспериментальная часть работы, обработка полученных результатов и их обсуждение выполнены лично автором. Планирование проведенных исследований и методологии выполнения эксперимента, обсуждение полученных результатов выполнены при непосредственном активном участии научного руководителя. В обсуждении результатов проведенных исследований участвовали также соавторы опубликованных работ.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на: 25, 27, 29, 31, 32, 33 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности" (Ялта, 2005, 2007, 2009, 2011, 2012, 2013); I-й Всероссийской н/т конф. «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокompозиты» (Нальчик, 2007); V, VII, VIII, IX, X, XI, XII Междунар. н/п конф. "Новые полимерные композиционные материалы" (Нальчик, 2009, 2011-2016); III, IV Междунар. конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007, Казань, 2011); III, VII Всероссийской н/п конф. молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик, 2009, 2013); X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2009); Международной научно-практической конференции «Основные проблемы естественных и математических наук» (Волгоград, 2015).

Публикации. По результатам выполнения диссертации опубликованы 28 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 17 статей в иных изданиях, 6 тезисов докладов конференций различного уровня, а также подана одна заявка на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация общим объемом 125 страниц состоит из введения, 3 глав, заключения, списка цитируемой литературы (180 наименований). Диссертация включает 41 рисунка, 12 таблиц

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы и выбранного направления исследования, обозначена общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 (Литературный обзор) посвящена стабилизаторам полимерных материалов, в частности полиолефинов, на основе органических производных четырехкоординированного фосфора. Рассмотрены механизмы действия органических фосфонатов на основные эксплуатационные характеристики

полиэтилена. Проведен тщательный анализ отечественных и зарубежных литературных источников по выбранному научному направлению.

Глава 2 (Обсуждение результатов) состоит из пяти подразделов.

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.

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.

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.

Значения показателя текучести расплава (индекса расплава, IR) и среднемассовой молекулярной массы M_w определяли по соотношениям, известным в литературе: ПТР = $(m_{cp} \times \tau_0) / \tau$, где τ_0 - 600 сек. стандартное время испытаний для полиэтилена; τ - время истечения расплава в эксперименте; m_{cp} - 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 графической зависимости показателя текучести расплава и молекулярной массы от времени (рис. 1-2).

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, что постепенно повышается среднемассовая молекулярная масса.

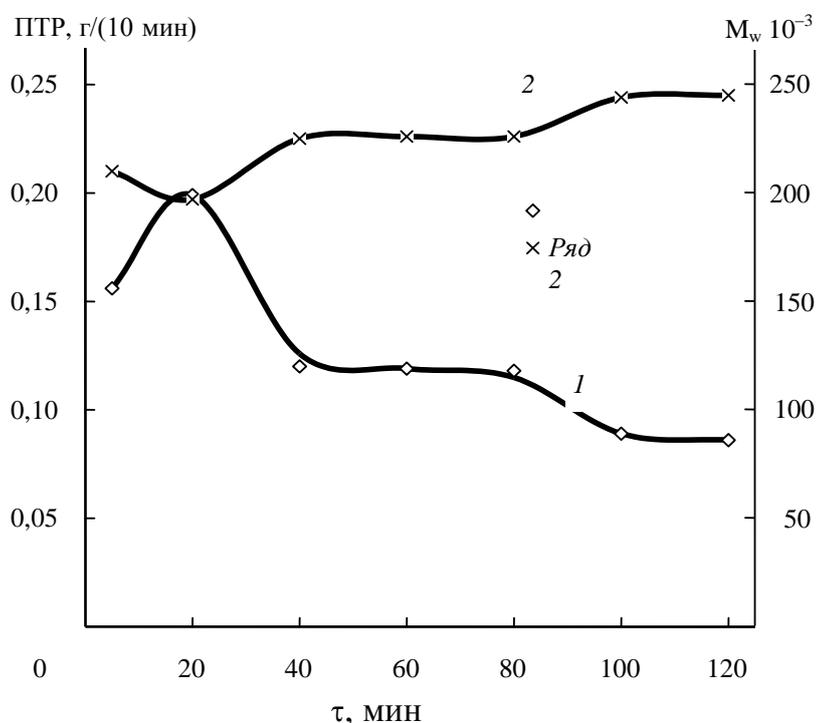


Рис. 1. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для ПЭВП

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.

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

При переходе к рассмотрению характера влияния циклогексилфосфоната магния на показатель текучести расплава и молекулярную массу полиэтилена высокой плотности мы обнаружили, что все использованные концен-

трации 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.

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.

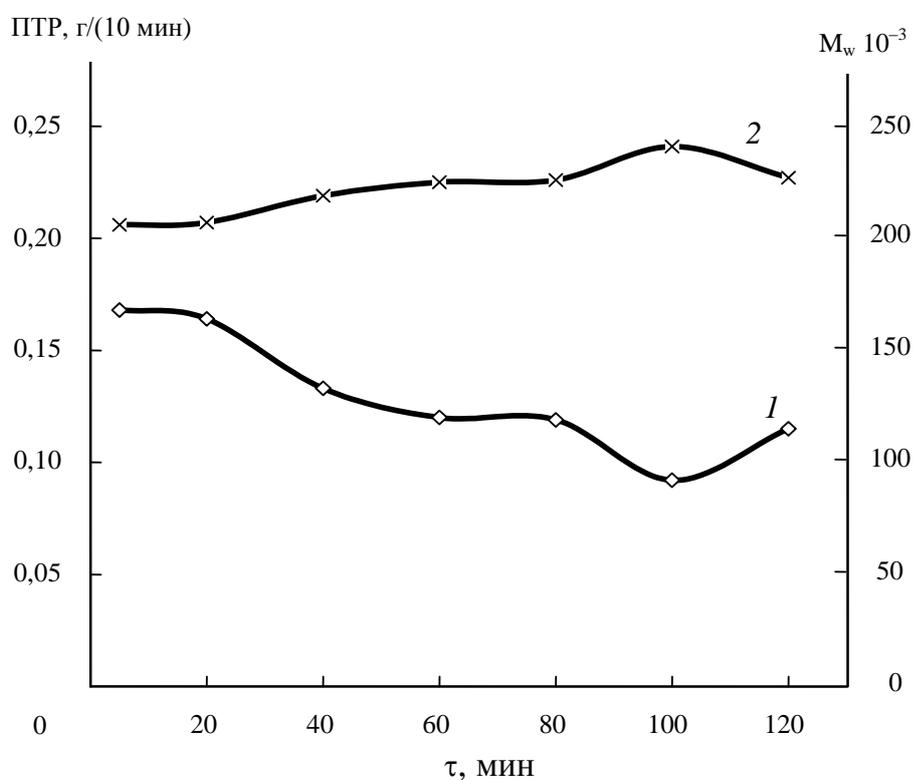


Рис. 2. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП+0,1 % фосфоната кальция

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

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 среднemasсовую 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 повысили.

Таблица 1

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

Для дополнительного анализа результатов исследований воспользуемся отношениями значений показателя текучести расплава образцов после термостарения при различных временах экспозиции, который известен в литературе как коэффициент термостабильности, например $K_{40/5} = ПТР_{40}/ПТР_5$, 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 $ПТР_{30}/ПТР_5$ 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 экспо-

зиции образцов использовали не 30 минут, а следующий набор – 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, то воспользуемся «нашим» временем в 40 минут.

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 1.

Как видно из таблицы 1, 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 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 пятивалентного 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.

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 запаривания 8 бар.

Деформационно-прочностные характеристики изученных составов определяли на универсальной испытательной машине фирмы GOTECH.

Установлено (табл. 2), что модуль упругости 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 фосфо-

новой 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 2

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

Модуль упругости композиций с содержанием цтклогексилфосфоната магния уверенно растет, достигая максимума при концентрации добавки 0,5 % (табл. 3). Величина E пика выше E для исходного полиэтилена почти вдвое. Это связано с уменьшением пластичности композиции.

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.

Для композиции ПЭВП+фосфонат кальция 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 (табл. 4).

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

Таблица 3

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

№ п/п	Состав композиции	Е, 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	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 4

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

№ п/п	Соединения	Е, 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	25,0	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

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.

Концентрационная зависимость разрывного напряжения такова, что все концентрации фосфоната кальция в композитах превышают значение σ_p для исходного полиэтилена. 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 (литературные данные) характер влияния промышленного стабилизатора для полиолефинов Ирганокса-1010 на механические характеристики данного полимера: 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, снятой на растровом микроскопе с высоким разрешением Quanta 3D (США) (рис. 3) показывает хорошее распределение ФОС в полимерной матрице полиэтилена;

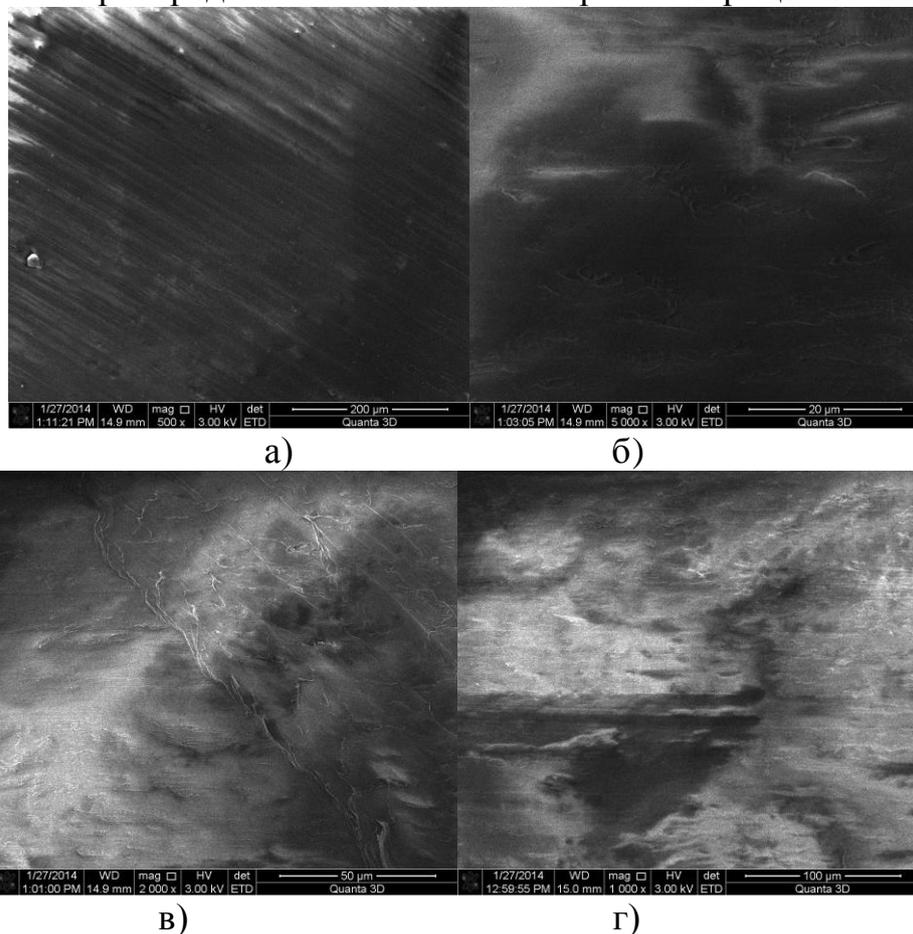


Рис. 3. Микрофотография электронной микроскопии (СЭМ) поверхности: а) ПЭВП; б) композиции ПЭВП+3,0 % фосфоновой кислоты; в) композиции ПЭВП+3,0 % фосфоната магния; г) композиции ПЭВП+3,0 % фосфоната кальция

Таблица 5

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

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 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 $0,005-0,088 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ полимера. 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 фос-

форорганических соединений гораздо больше (58,1-423,0 см³/моль), чем у полиэтилена. Для промышленного стабилизатора полиолефинов Ирганокса-1010 значение V_w еще выше и составляет 711,1 см³/100 г полиэтилена;

3) наши утверждения также подкрепляются результатами исследований по определению характера влияния ФОС на степень кристалличности ПЭВП, проведенными двумя способами (табл. 5): а) флотационным методом (ФМ) - массовая степень кристалличности α_m рассчитывали из плотности d образцов по формуле: $\alpha_m = d_c/d*(d-d_a)/(d_c-d_a)$, где d_c - плотность кристаллической фазы, для полиэтилена, равная 1,000 г/см³ и d_a - плотность аморфной фазы, равная 0,853 г/см³; 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.

Анализ образцов проводили как в атмосфере инертного газа (азот), так и в среде воздуха. Скорость потока газа во время измерения – 5-100 см/мин. Скорость нагревания – (10±1) °С/мин.

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. 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 за характеристику полимера.

Методом ТГА с использованием дериватографа фирмы Perkin Elmer нами исследован характер влияния фосфорорганических соединений на термические характеристики полиэтилена высокой плотности (термическая деструкция и термоокислительная деструкция).

Результаты ТГА полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе, содержащих циклогексилфосфоновую кислоту и ее магниевые и кальциевые соли, приведены в таблицах (6-8) и на рисунках (5-7).

Результаты исследования характера влияния циклогексилфосфоновой кислоты термостойкость полиэтилена высокой плотности (табл. 6) 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 дан-

ных таблицы можно определенно сказать, что циклогексилфосфоновая кислота не катализирует процесс термодеструкции полиэтилена.

Таблица 6

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

Что касается характера влияния циклогексилфосфоната магния на термостойкость ПЭВП (табл. 7), 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 %).

Циклогексилфосфонат кальция показал лучшие результаты (табл. 8), например, температуры 5 %-ной потери масс полиэтилена с содержанием 2,0 и 3,0 % фосфорорганического соединения повышается на 9,0 %.

Таблица 7

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

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

Результаты исследований можно представить и в виде зависимости $\omega = f(T \text{ или } t)$ (рис.5-7). 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.

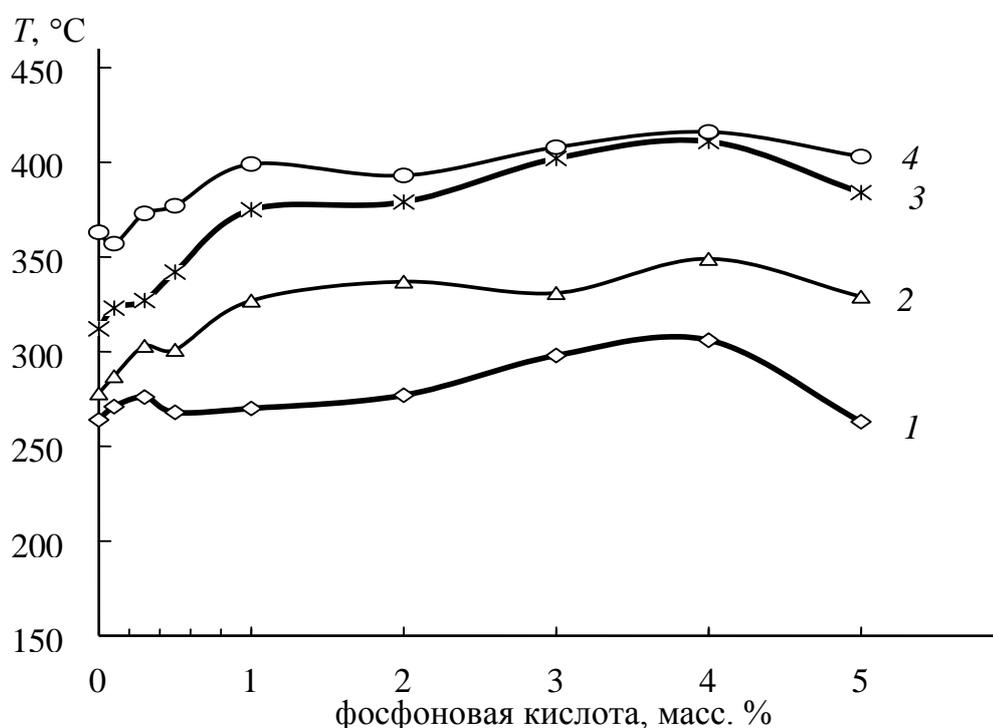


Рис. 5. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиции ПЭВП + фосфоновая кислота на воздухе

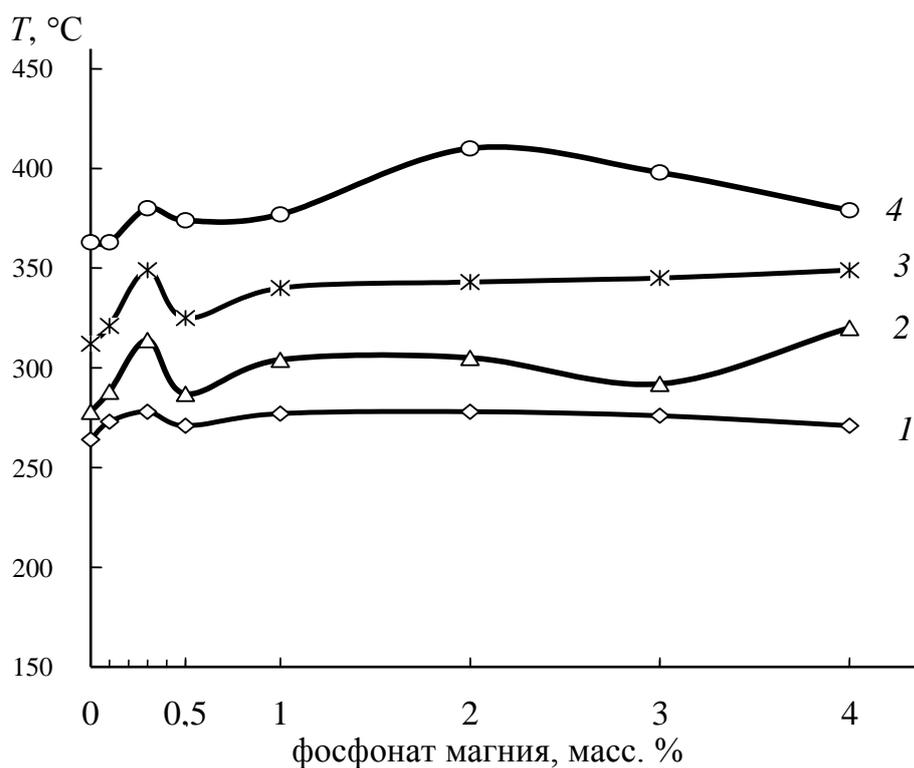


Рис. 6. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиции ПЭВП + фосфонат магния на воздухе

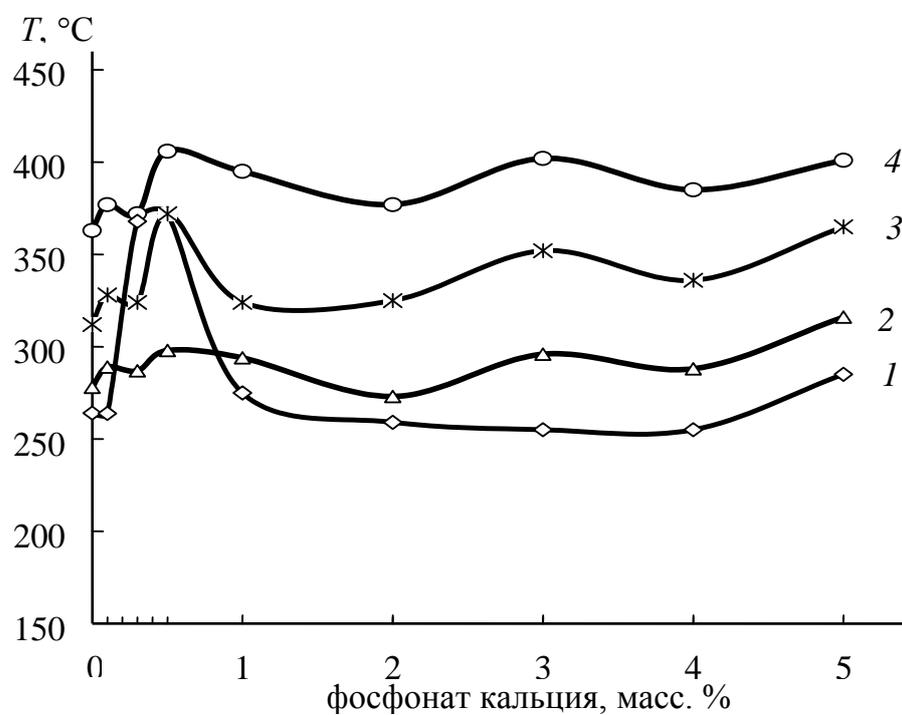


Рис. 7. Концентрационная зависимость значений температуры начала деструкции (1), потери 2 % (2), 5 % (3), 10 % (4) массы образцов композиции ПЭВП + фосфонат кальция на воздухе

Ход кривых на рисунках 5-7 подтверждают справедливость наших рассуждений при интерпретации полученных результатов, приведенных в таблицах 4-5.

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 заключение опять обратимся к литературному источнику 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.

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.

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]. Для испытаний готовят пленочные образцы толщиной не более 0,3-0,5 мм.

На ИК-спектрах пленочных образцов разработанных нами композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности, содержащих органические производные пентавалентного фосфора, а также и контрольного образца мы не смогли, кроме карбонильных групп, идентифицировать другие группы, которые могут образоваться в полиэтилене при высокотемпературной переработке. Данный факт мы связываем с тем обстоятельством, что образцы были нами проэкструдированы трижды для полноты смешения и возможно образующиеся, например кратные связи, группы рекомбинируют за

счет сшивания макромолекул через эти ненасыщенные связи. Подтверждением этого может быть повышение молекулярной массы полиэтилена и композиций на его основе после трехкратного экструдирования.

Результаты исследования по обнаружению карбонильных групп приведены в таблице 9.

Таблица 9

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

№ п/п	Состав композиций	Концентрации ФОС (%) / C _(=C=O)							
		0/1,14	0/1,14	0/1,14	0/1,14	0/1,14	0/1,14	0/1,14	0/1,14
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 + фосфоно-вая 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 9 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 одним из самым важных классов антипиренов, но химические превращения фосфорсодержащих соединений, их участие во всех стадиях горения полимеров, еще изучены недостаточно.

Механизм действия фосфора и его соединений в качестве антипиренов объясняют 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.

Таблица 10

Огнестойкость композиций на основе ПЭВП и ФОС

№ п/п	Состав композиций	t _{гор} , 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 %

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) [180].

Полученные результаты приведены в таблице 10.

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 %) оказались самозатухающимися с 30 и 40 % несгоревших остатков.

Глава 3 (Экспериментальная часть) включает описание методов исследования, использованных в работе для изучения реологических, деформационно-прочностных и термических свойств полиэтилена высокой плотности и разработанных на его основе полимерных композиционных материалов, содержащих циклогексилфосфоновую кислоту и ее магниевой и кальциевой солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 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 (σ_p ПЭВП+2,0 % фосфоната кальция повышается на 37 %).

6. Разработанные композитные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и органических производных тетракоординированного фосфора с повышенными физико-механическими характеристиками можно рекомендовать в производстве импортозамещающих материалов конструкционного назначения, а также при утилизации полимерных отходов методом рециклинга.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в ведущих рецензируемых журналах:

1. Бесланеева А.Н. Исследование физико-механических свойств фосфорилированного полиэтилена высокой плотности / Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Кармоков А.М., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т – Т. III. - №5. - 2013. – С. 41-46.

2. Бесланеева А.Н. Исследование термостабильности фосфорилированного ПЭВП методом ИКС / Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Балкизова Л.Х., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т – Т. III. - №5. - 2013. – С. 114-119.

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

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

5. Бесланеева А.Н. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната кальция на показатель текучести расплава ПЭВП / Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А. //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т – Т.V, №6, 2015. – С.39-42.

Другие публикации

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

7. Теуважукова А.Н. Исследование реологических и механических свойств наносистем на основе ПЭВП и фосфорорганических соединений /Шаов А.Х., Теуважукова А.Н., Шаова Х.М. //Матер. 27 Ежегод. Междун. конф. и выставки "Композиционные материалы в промышленности". - Ялта.- 2007.- С.320-323.

8. Теуважукова А.Н. Полимерные композиции, стабилизированные наноразмерными фосфорорганическими соединениями / Шаов А.Х., Теуважукова А.Н., Акежева А.А. //Матер. I-й Всероссийской н/т конф. «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты». – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2007. – С. 168-171.

9. Теуважукова А.Н. Исследование термостабильности составов на осно-

ве ПЭВП и олигоформалей методом ИК-спектроскопии / Теуважукова А.Н., Шаов А.Х., Темираев К.Б. //Тез. докл. Третьей междунар. школы по химии и физикохимии олигомеров. – Петрозаводск. – 2007. – С.90.

10. A.N. Teuvazhukova. The polymeric compositions stabilized nanodimensions phosphor organically by compounds / A.Kh. Shaov, A.N. Teuvazhukova, and A.A. Akezheva //In: Modern Tendencies in organic and bioorganic chemistry. – Nova Science Publishers, Inc.- 2008. – P.113-115.

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

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

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

14. Беспанеева А.Н. Диэлектрические свойства ПЭВП с добавками ароматических олигокетонов / Шаов А.Х., Хараев А.М., Бегретов М.М., Беспанеева А.Н. //Тез. докл. X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград, ВГТУ. – 2009.- С.296.

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

16. Беспанеева А.Н. Исследование характера влияния фосфиновой кислоты и ее производных на физико-механические свойства ПЭВП в условиях ударного нагружения / Шаов А.Х., Балкизова Л.Х., Беспанеева А.Н., Бегретов М.М., Шетов Р.А. //Матер. 31 Ежегод. Междун. конф. "Композиционные материалы в промышленности". – Ялта. - 2011.- С. 228-231.

17. Беспанеева А.Н. Олигофосфонаты на основе дихлорангидрида циклогексилфосфоновой кислоты / Балкизова Л.Х., Беспанеева А.Н., Шаов А.Х. //Сб. трудов IV Междунар. конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. – Москва-Черноголовка-Казань. – 2011. – Т.2. – С 35.

18. Беспанеева 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.

19. Беспанеева А.Н. Исследование изменения реологических свойств по-

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

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

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

22. Бесланеева А.Н. Огнестойкость композиций на основе поликарбоната и фосфорорганических соединений. / Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Кушхова Д.А., Кулова А.М., Накова Р.Т. //Матер. Тридцать третьей ежегодной международной конференции «Композиционные материалы в промышленности».- 27-31 мая 2013 г., г. Ялта, Гурзуф, Крым. – С.213-214.

23. Бесланеева А.Н. Исследование термостабильности фосфорилированного ПЭВП методом ИКС-анализа / Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Балкизова Л.Х. //Матер. IX Междунар. н/п конференции «Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик: Изд-во «Принт-Центр», 2013.–С.40-41.

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

25. A.N. Beslaneeva. Physical and Mechanical Properties of Phosphorylated High Density Polyethylene / A.N. Beslaneeva, L.H. Balkizova and A.Kh. Shaov //J. of Characterization and Development of Novel Materials, 7th ICNPC Conference Dedication Issue. – New York – Vol.6. – No4. -2014.- P.247-252.

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

27. Бесланеева А.Н. Исследование процесса фотостарения ПЭВП, содержащего добавки органических производных пятивалентного фосфора / Шаов А.Х., Аларханова З.З., Бесланеева А.Н., Кумалова М.С., Моллаева Ж. М. // Основные проблемы естественных и математических наук. - Сборник

научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. - № 2. - Волгоград, 2015. С. 36-39.

28. Бесланеева А.Н. / Исследование процесса фотостарения полиэтилена высокой плотности, содержащего циклогексилфосфоновую кислоту и ее калиевые соли //Материалы XII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: Изд-во «Принт-Центр», 2016. - С. 288-294.

Считаю своим долгом выразить искреннюю признательность за оказанную техническую помощь при выполнении настоящей работы следующим коллективам:

1. Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» ГОУВО «Кабардино-Балкарский государственный университет», научный руководитель д.х.н., профессор Кушхов Х.Б.

2. Научно-образовательный центр "Полимеры и композиты" КБГУ, научный руководитель д.х.н., профессор Микитаев А.К.

3. Шетову Р.А., к.ф.-м.н., доценту кафедры биохимии и химической экологии Института химии и биологии КБГУ.