

На правах рукописи

АЛТУЕВА АЛЬБИНА МУХАМЕДОВНА

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ ТРУБНЫХ МАРОК**

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 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Машуков Нурали Иналович

Официальные оппоненты: **Горбунова Ирина Юрьевна,**
доктор химических наук, профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, профессор кафедры технологии переработки пластмасс

Сапаев Хусейн Хамзатович
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», профессор кафедры органической и биорганической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской Академии Наук

Защита диссертации состоится «23» декабря 2016 г. в 13 часов. на заседании диссертационного совета Д 212 076 09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х. М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. www.kbsu.ru

Автореферат разослан «...» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полиолефины (ПО) остаются наиболее крупнотоннажными термопластами, конкурентными по шкале «цена – качество» и востребованными во всех сферах народного хозяйства. Одной из таких сфер является производство пластмассовых труб различного назначения.

В настоящее время производство и применение пластмассовых труб во всех странах расширяется и эта тенденция будет только усиливаться в обозримой перспективе. ПО являются основным материалом для изготовления трубопроводов различного назначения и занимают ведущие позиции среди термопластов по ассортименту получаемых на их основе полимерных композиционных материалов (ПКМ). Трубы из ПО стойки к агрессивным средам, эластичны и долговечны, что позволяет их применение в промышленности, сельском хозяйстве и для бытовых целей. Однако, не всегда уровень и спектр комплекса характеристик существующих трубных марок ПО достаточны для применения в широком диапазоне эксплуатационных условий. Кроме того, на мировом рынке практически отсутствуют трубные мономатериалы из ПО, обладающие высоким уровнем функциональных свойств, сочетающим повышенные механические, термические, светостойкие, огнестойкие, бактерицидные, криогенные и другие специфические, но важные для трубопроводов свойства. В связи с этим для удовлетворения возрастающих требований к трубам ассортимент ПКМ на основе базовых марок и промышленных рецептур, смесей и сплавов ПО постоянно расширяется. Разработка новых ПКМ путем модификации промышленных ПО является наиболее доступным и эффективным методом направленного изменения физико-химических свойств по сравнению с разработкой и внедрением в производство новых синтетических полимеров.

Анализ состояния проблемы показывает, что создание нового поколения ПКМ с использованием классических приемов модификации полимерных матриц традиционными ингредиентами в значительной степени исчерпало себя. Новые прорывные решения могут быть реализованы с использованием основных принципов нанотехнологий с применением нанодисперсных усиливающих ингредиентов. В этом случае вклад уникальных свойств нанонаполнителей-модификаторов в формировании нового уровня свойств ПКМ становится столь существенным, что приводит к значительным, а часто и неаддитивным изменениям тех или иных конструкционных и/или функциональных характеристик.

В связи с вышеизложенным в данной работе представлены результаты разработки и исследования комплекса эксплуатационных свойств, включая ряд специфических, многофункциональных наноконпозиционных полимерных материалов НКПМ на основе различных трубных марок ПЭВП, ПП их смесей, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), ультрадисперсными металлическими средами (УДС), бактерицидными добавками,

антипиренами и др. модификаторами. В работе значительное внимание уделено механизмам взаимодействия и взаимовлияния между компонентами НКПМ, определяющими конечные свойства конденсированных материалов.

Целью данной работы являлась разработка и исследование комплекса свойств НКПМ на основе ПО, наноразмерных и функционализированных добавок, обладающих многофункциональными свойствами для производства труб различного назначения. В работе также значительное внимание уделено механизмам взаимодействия и взаимовлияния между компонентами НКПМ, определяющими конечные свойства конденсированных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследование влияния ряда наноразмерных и функционализированных добавок на физико-химические свойства исходных трубных марок ПЭВП, ПП и смесей на их основе;
- разработка оптимальных составов многокомпонентных НКПМ, обладающих высоким уровнем функциональных свойств на основе ПО;
- проведение комплексного исследования механических, термических, светостойких, огнестойких, бактерицидных и др. специфических функциональных свойств оптимальных составов полученных НКПМ в зависимости от концентрации, типа и сочетания модификаторов;
- выявление некоторых аспектов механизмов взаимодействия и взаимовлияния между матричным полимером и нанонаполнителями-модификаторами.

Научная новизна работы. Разработан ряд новых НКПМ на основе различных трубных марок ПЭВП и ПП, наноразмерных и функционализированных добавок, с расширенным и повышенным уровнем функциональных свойств, для производства труб различного назначения. Исследовано влияние нанонаполнителей-модификаторов различного механизма действия на структуру и свойства разработанных НКПМ. Новые трубные НКПМ сочетают повышенные механические и теплофизические свойства с рядом специфических свойств как бактерицидные, светостойкие, огнестойкие и др. в мономатериале.

Практическая значимость. Разработанные новые НКПМ, как универсальные трубные мономатериалы, обладают повышенным и расширенным комплексом, т.е. новым уровнем функциональности и физико-химических свойств, отвечающим требованиям современных производств и потребителей. Результаты работы могут быть использованы для замены действующих устаревших трубных коммуникации разных типов и при создании новых трубных конструкций, эксплуатируемых в более жестких, в том числе, и климатических условиях.

Личный вклад автора. Все исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. При этом автор определял как задачи научного исследования, так и основные методы их решения, выполнил описание и интерпретацию результатов, формулировал выводы. Соавторы работ участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IX, X, XI, XII Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2013-2016), студенческой научной конференции «ПРОРЫВ-2014», а также на Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2014, 2015, 2016».

Публикации результатов. По материалам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, из которых 4 – в рецензируемых журналах и изданиях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 151 страницах, включает 32 рисунка и 32 таблицы. Работа состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 184 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, излагается научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 содержит обзор литературных данных по тематике исследования. Рассмотрены основные марки ПЭВП и ПП для производства труб различного назначения, методы их модификации и свойства НКПМ на их основе и некоторые аспекты механизмов взаимодействия наномодификаторов с матричным полимером.

В главе 2 изложены объекты и методы исследования.

В работе использован широкий набор основных и вспомогательных материалов различного назначения и функциональности, обусловленный целями и задачами, решаемыми в ее рамках, призванный показать перспективность модификации матрицы ПО трубных марок с целью придания им мультифункциональных свойств.

В работе в качестве полимерной матрицы использованы трубные марки ПО, а также наномодификаторы различного механизма действия, изложены методики получения НКПМ на их основе. Приведены характеристики основных методов исследования, использованные в работе для изучения свойств полученных НКПМ: деформационно-прочностных характеристик, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), стойкость к действию УФ излучения, исследование огнестойких и бактерицидных свойств.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства НКПМ на основе ПЭВП, МУНТ, УДС

Разработка новых трубных полимерных материалов, обладающих повышенным уровнем функциональных свойств, и как следствие этого расширенным спектром применения, во многих случаях основана на модификации крупнотоннажных промышленных полимеров, и в частности, полиолефинов ПО. Эф-

эффективная модификация ПО может быть реализована при разработке ПКМ, упрочнение которых обусловлено введением в матрицу нанодисперсных частиц различной природы. Анализ результатов многочисленных научно-прикладных работ показывает, что в этом направлении эффективными наполнителями-модификаторами проявили себя МУНТ, обладающие уникальным комплексом физико-химических свойств. В связи с этим тема представленной работы, в определенной степени, соответствует актуальной проблеме разработки НКПМ на основе ПО, важным элементом механизма упрочнения которых является введение в матрицу ПО МУНТ.

В работе в качестве основных полимерных трубных материалов изучены газофазный ПЭВП (ГПЭВП «ООО Ставролен») и ПЭВП марки PERT фирмы «DOW» соответственно с гексеновыми и октеновыми боковыми ответвлениями, определяющими специфику свойств. Новый класс ПЭВП – PERT – обладает повышенными физико-химическими свойствами в том числе: деформационно-прочностными, теплофизическими, термическими, диффузионными, технологическими. Высокий уровень свойств, особенно – термостойкости и термостабильности, а также стойкости к статическим, динамическим, механическим циклическим нагрузкам PERT, формируется в результате удачного сочетания длины поперечных ответвлений, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения – факторов, повышающих уровень исходного комплекса свойств, активным воздействием на соотношение «структура – свойства». В плане импортозамещения разработка ПКМ на основе ГПЭВП с таким уровнем свойств или выше, чем у PERT, является актуальной задачей.

В настоящее время МУНТ, представляющие собой полые трубки, состоящие из свернутых слоев углерода различной конфигурации (рис. 1), широко применяются для модификации термопластов, что послужило основой для реализации их производства и применения в промышленных масштабах.

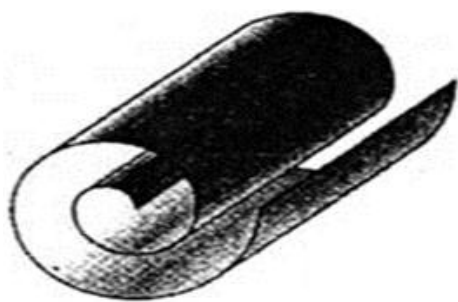


Рис.1. Модель многослойной нанотрубки МУНТ типа «сверток»

Достоинством МУНТ является то, что они способны значительно изменить эксплуатационные характеристики матричных полимеров и создать потенциал для дальнейшей разработки высокоэффективных универсальных трубных ПКМ, эксплуатируемых в экстремальных климатических условиях.

В соответствии с этим были разработаны и исследованы НКПМ на основе ГПЭВП и PERT. В работе в качестве наномодификатора проблемных свойств полимерных компонентов металлопластиковых труб исследованы МУНТ типа DIPOLENE UV PE (Франция) в составе функционализированного концентрата на основе ПЭ.

Все ПКМ готовились смешением в сухих смесителях с последующей экструзией с грануляцией в 2-х-шнековом экструдере при 220-240 °С и частоте вращения шнека 80-100 мин⁻¹.

Основным критерием, определяющим сферу и технический уровень применения НКПМ ПЭВП в составе металлопластиковых труб, являются механические и термические свойства. Одновременное усиление матрицы полимера и повышение термических свойств является одной из основных технологических задач повышения эксплуатационных характеристик трубных термопластов. В связи с этим в работе были исследованы основные эксплуатационные характеристики модифицированных композитов ПЭВП + МУНТ: предел текучести (σ_T); предел прочности (σ_p); относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), модуль упругости (E), температура потери веса T (табл.1).

Таблица 1

Физико-химические свойства НКПМ ПЭВП+МУНТ

№ п/п	Состав нанокompозита	Физико-механические свойства				Температура потери веса (%), T , °С		
		σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , МПа	2 %	5 %	10 %
1	ГПЭВП исх.	23	35	750	610	290	342	384
2	ГПЭВП+0,5% М	21	36	644	624	298	348	378
3	ГПЭВП+ 1,0% М	26	35	710	598	294	344	354
4	ГПЭВП+ 1,5% М	25	35	726	616	290	320	388
5	ГПЭВП+ 2,0% М	29	37	686	574	308	350	380
6	ГПЭВП+2,5%М	19	36	690	602	300	358	366
7	PERT исх.	18	34	800	580	310	360	400
8	PERT+0,5% М	17	34	766	586	316	362	406
9	PERT+1,0% М	18	33	796	572	314	354	414
10	PERT+1,5% М	19	36	768	558	320	372	408
11	PERT+2,0% М	23	38	782	612	328	378	412
12	PERT+2,5% М	21	37	690	608	316	372	414

М-МУНТ.

Из данных табл.1 следует, что МУНТ значительно повышают физико-механические: σ_T на ~26 %; σ_p на ~12% и термические свойства: $T_{2\%}$ на ~11% для ряда исследуемых ПЭВП.

Также была исследована термостабильность расплава НКПМ ГПЭВП+МУНТ (табл. 2). Введение МУНТ в матрицу ГПЭВП приводит к значительному повышению индукционного периода термостабильности расплава

ГПЭВП + МУНТ, что способствует стабилизации исходного комплекса свойств на стадии переработки из расплава. Повышение термостабильности НКПМ связано с ингибированием термоокислительной деструкции вследствие уменьшения диффузии кислорода в матрицу (повышение степени кристалличности, уплотнение межкристаллитных прослоек и др. структурные факторы) и дезактивацией радикалов на поверхности частиц МУНТ.

Таблица 2

Термостабильность НКПМ на основе ГПЭВП + МУНТ

Наименование характеристики	№№образцов (см. табл. 1) →	1	2	3	4	5	6
Термостабильность расплава при 210 °С в атмосфере чистого O ₂ , мин.		34,2	36,9	39,3	52,6	49,3	52,3

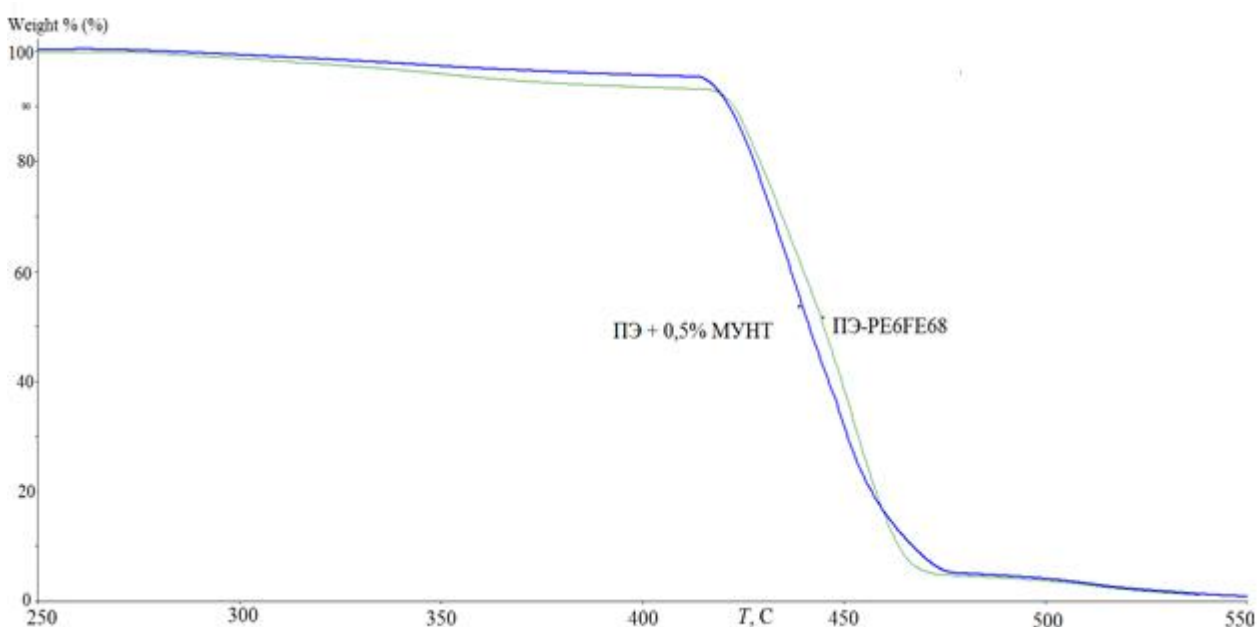


Рис.2. Типичные кривые потери веса для НКПМ:
1 – ГПЭВП исх.; 2 –ГПЭВП+0,5% МУНТ

Некоторые свойства НКПМ на основе ГПЭВП, PERT и УДС

В работе в качестве активного нанодисперсного наполнителя-модификатора исследована ультрадисперсная металлическая УДС (Fe/FeO), генерируемых при термораспаде формиатов (ФЖ) и оксалатов (ОЖ) железа. Термораспаду подвергались дегидратированные соли, обработанные по специальной технологии (рис. 3,4).

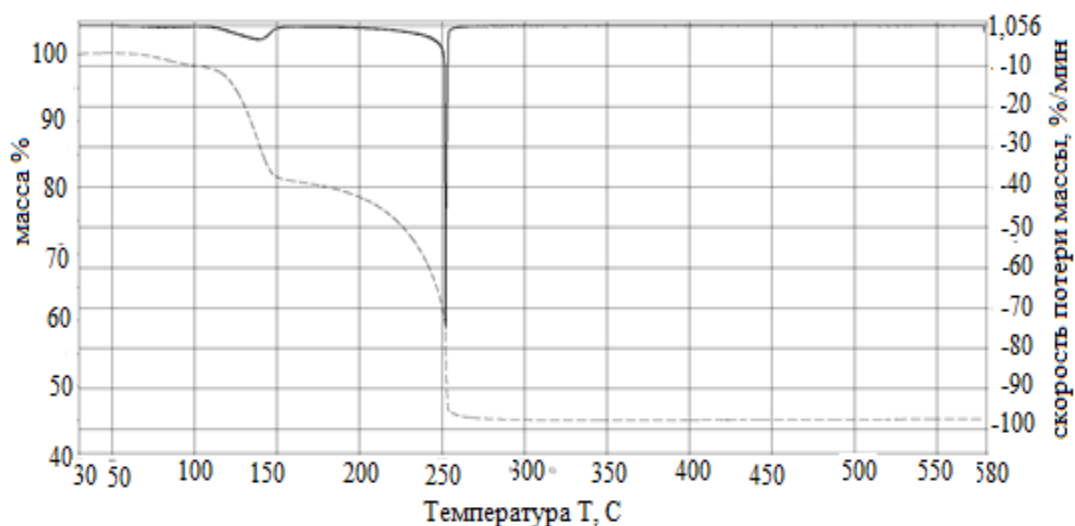


Рис. 3. Термогравиметрический анализ термораспада ФЖ на воздухе: V = 5 град/мин; TG – потери массы; DTG – скорость потери массы.

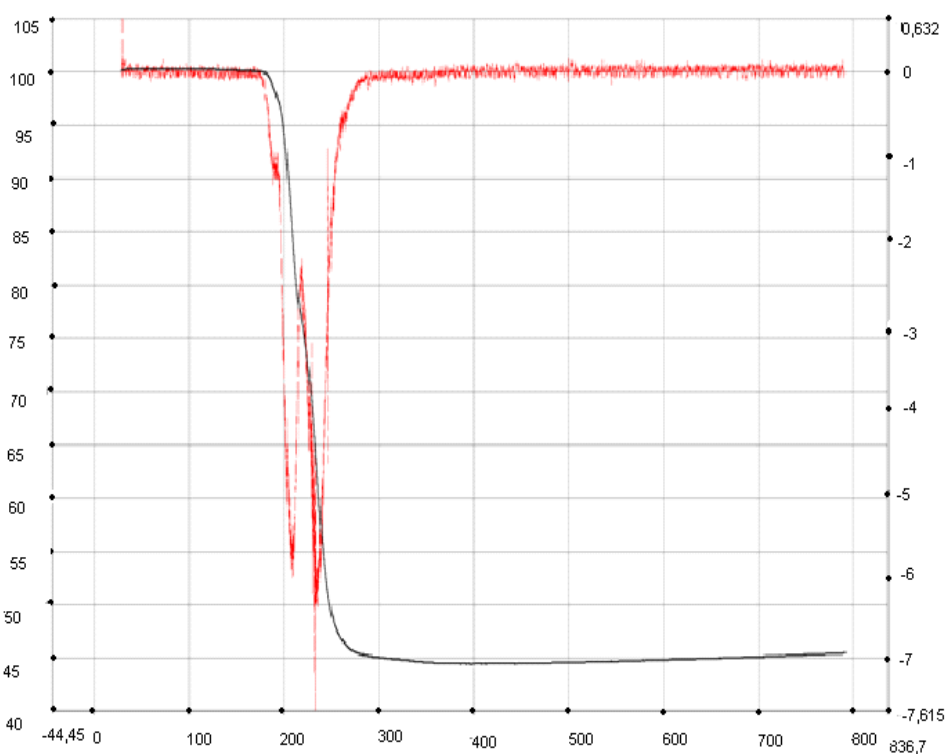
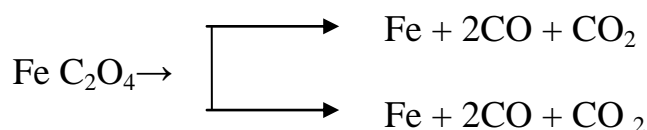


Рис. 4. Термогравиметрический анализ термораспада ОЖ. Условия те же, что и на рис. 3

Анализ результатов ТГА показал различный характер термораспада ФЖ и ОЖ. Термораспад ФЖ происходит ступенчато в широком температурном интервале 100÷260 °С. Для термораспада ОЖ характерен более узкий интервал разложения (180-250 °С) без заметных перегибов на кривой TG. DTG ОЖ имеет

два выраженных пика, при 210 °С и 230 °С. Это подтверждает сделанное предположение о реализации двух конкурирующих направлений термораспада оксалата железа:



В последующем НКПМ готовились введением свежеприготовленной УДС из ОЖ в матричный полимер.

Таблица 3

Физико-химические свойства НКПМ на основе ГПЭВП и УДС
при одноосном растяжении

№ п/п	Состав НКПМ	Физико-механические Свойства				Температура T , °С потери веса, %		
		σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , МПа	2%	5%	10%
1	ГПЭВП исх.	23	35	750	610	290	342	384
3	ГПЭВП+0,05%УДС	29	34	704	582	292	348	366
3	ГПЭВП+0,1%УДС	27	38	744	673	300	356	398
4	ГПЭВП+0,5%УДС	36	41	709	550	322	364	382
5	ГПЭВП+1,0%УДС	25	38	712	627	310	336	378
6	PERT исх.	18	34	800	580	310	360	400
7	PERT+0,05%УДС	23	31	790	566	304	358	412
8	PERT+0,1%УДС	28	33	772	550	322	374	424
9	PERT+0,5% УДС	33	38	798	549	330	380	418
10	PERT+1,0% УДС	27	36	688	565	328	376	404

Данные табл. 3 и рис. 5 показывают значительное повышение деформационно-прочностных и термических свойств в НКПМ: так, образцы №№ 4, 9 из табл. 3 демонстрируют превышение деформационно-прочностных свойств исходных образцов ГПЭВП и PERT на ~50-60%, термических характеристик на ~10-20%. Примерное равенство свойств двух модифицированных марок ПЭВП можно отнести к определенной идентичности их химических и физических структур, определяемых величиной боковых ответвлений.

Свойства смесей ГПЭВП + PERT

В настоящее время ассортимент ПКМ на базе модифицированных смесей и сплавов крупнотоннажных термопластов постоянно увеличивается. Такой способ получения новых ПКМ является одним из доступных и эффективных методов направленного изменения свойств. В этом отношении смеси полиолефинов со схожими химическими структурами часто дают необходимые результаты в силу хорошей технологической совместимости. В связи с этим в работе исследованы механические: модуль упругости при изгибе $E_{и}$ и растяжении $E_{р}$, напряжение текучести $\sigma_{т}$ и термические свойства (ТГА) смесей полиэтиленов ГПЭВП и PERT (табл.4; рис. 6,7)

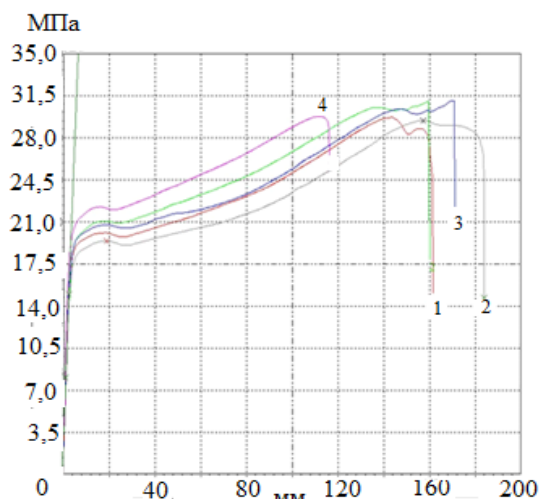


Рис. 5. Типичная кривая «напряжение – деформация» НКПМ ГПЭВП+УДС

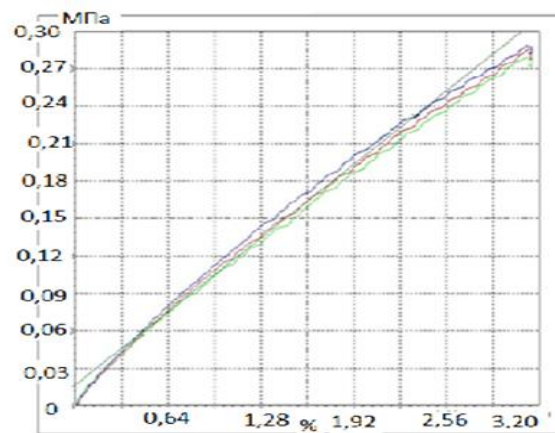


Рис 6. Типичный пример диаграммы «напряжение-деформация» (ГПЭВП/PERT=75/25)

Таблица 4

Механические свойства композитов ГПЭВП+PERT

Составы смесей ГПЭВП + PERT	$E_{и}$, МПа	$E_{р}$, МПа, при скорости растяжения		$\sigma_{тек}$, МПа
		1мм/мин	10мм/мин	
1.ГПЭВП	420	454	585	20,4
2.ГПЭВП/PERT=(90/10)%	417	462	578	21,5
3.ГПЭВП/PERT=(75/25)%	575	727	883	41,0
4.ГПЭВП/PERT=(50/50)%	511	672	792	34,1
5.ГПЭВП/PERT=(25/75)%	467	534	652	31,0
6.ГПЭВП/PERT=(10/90)%	566	747	882	40,7

Исследования показали значительное упрочнение матрицы в смесях (табл.

4 образец № 5): состав ГПЭВП/PERT= 75/25 повышает E_p на 42 %, $\sigma_{тек}$ на ~100% по сравнению с исходным ГПЭВП. Это обстоятельство указывает на хорошую технологическую совместимость в смесях и закладывает перспективный потенциал для дальнейшей модификации, связанной, особенно, с применением специальных добавок, ослабляющих матрицу. Были исследованы и термические свойства смесей ГПЭВП+ PERT. Из данных ТГА следует, что наиболее высокой термостойкостью, оцениваемой температурой, равной 409,7°C с потерей веса 6,88 %, характеризуется состав ГПЭВП/PERT=75/25.

Модификация полипропиленов

ПП – один из крупнотоннажных термопластов с опережающим ростом производства и расширением сферы применения. В настоящее время успешно реализуется направленная модификация ПП трубных марок при помощи регуляторов реологических свойств и нанодисперсных модификаторов. В связи с этим, матрица полипропиленов с контролируемой реологией (ППКР) может служить основой для дальнейшей более глубокой модификации с целью придания требуемых специфических свойств, необходимых для эксплуатации труб из них в сложных условиях.

Химическая модификация ПП как механизм регулирования реологических свойств

В настоящее время считается, что реология ПП хорошо изучена: гомо- и блок-сополимеры ПП, получаемые на катализаторах Циглера-Натта, представляют собой смесь фракций с различными молекулярными массами (ММ). Большинство макромолекул имеют ММ выше критического значения для конденсированного состояния ($ММ > 1,5 \times 10^4$), а начальная сдвиговая вязкость расплава определяется $\sim (ММ)^{3,4}$. Большие макромолекулы в ММР обеспечивают широкий диапазон значений ПТР. В условиях высокотемпературной переработки в технологии труб из ПП, расплав подвергается сдвиговой деформации и в результате механохимической деструкции и др. факторов, понижающих вязкость, происходит понижение упругости и прочности расплава. Последние факторы нарушают стабильность режима переработки, понижают производительность оборудования и качество изделий. Проблема решается при помощи органических пероксидов ОП (в этом отношении достаточно эффективным является ОП дицетилпероксидикарбонат PERCADOX 24L «АКЗО НОБЕЛЬ»), способствующих длинноцепочечному разветвлению макромолекул с изменением реологических свойств в ППКР.

Свойства НКПМ ГПП+УДС

С точки зрения придания в перспективе газофазному ПП (ГПП) ряда специфических свойств, таких, как огнестойкость, криогенные и др., представляло интерес исследование свойств ГПП+УДС

Некоторые свойства композиций НКПМ ГПП + УДС

№№ пп.	Композиция	ПТР, г/(10 мин)	A_p , кДж/м ²
1	ГПП	12,0	2,4
2	ГПП + 0,025 % УДС	12,6	2,3
3	ГПП + 0,05 % УДС	13,1	2,5
4	ГПП + 0,10 % УДС	7,9	4,4
5	ГПП + 0,15 % УДС	9,0	4,0
6	ГПП + 0,25 % УДС	11,7	3,1
7	ГПП + 0,50 % УДС	12,2	2,4

Примечание: ударная вязкость A_p определена на образцах с надрезом по методике Шарпи.

Из данных табл. 5 следует, что реологические (ПТР) и механические – ударная вязкость A_p – свойства имеют антибатный экстремальный характер зависимости от содержания УДС. В образцах №№ 4, 5 A_p , как интегральная механическая характеристика, повышается примерно в 2 раза, что указывает на упрочнение матрицы.

Криогенные свойства НКПМ ГПП+УДС

Известно, что гомополипропилены имеют низкую морозостойкость: ($-5 \div -15$ °С). Доступным и менее затратным методом ее повышения является создание ППКР с последующей модификацией активными наномодификаторами. В связи с этим в работе были исследованы криогенные свойства НКПМ ГПП+УДС.

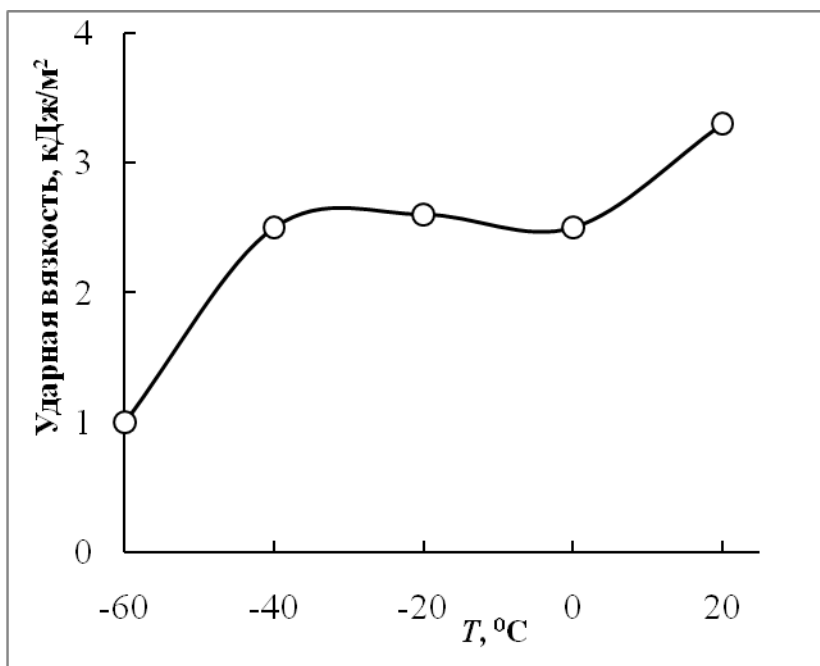


Рис. 7. Температурная зависимость ударной вязкости с надрезом A_p НКПМ: ГПП + 2,0 % ОП + 0,1 % УДС

Анализ данных рис. 7 показывает значительное улучшение криогенных свойств НКПМ при содержании УДС ~ 0,1- 0,15 %. Значимость полученных результатов подтверждается тем, что для ГПП, как правило, определение температуры хрупкости, а значит, и A_p , возможно не ниже $(-10 \div -15) ^\circ\text{C}$. Исследование зависимости A_p от температуры показало возможность снижения минимальной рабочей температуры до ~ - 50 $^\circ\text{C}$. Полученные результаты указывают на значительное упрочнение матрицы в НКПМ ГППКР и существенное расширение интервала отрицательных рабочих температур.

Разработка самозатухающих НКПМ на основе ГППКР

Производство и потребление ПП имеет устойчивую тенденцию роста во всех отраслях экономики, и в связи с низкой огнестойкостью ПП интерес к огнестойким ПП растет постоянно. На рынке полипропиленов имеется немало ПКМ на основе ПП с пониженной горючестью. Вместе с тем, предложений самозатухающих ПКМ крайне мало. Основная проблема заключается в решении противоречивой дилеммы: как сохранить исходный комплекс свойств базовой марки ПП и одновременно придать ему самозатухающие свойства. Проблема решается эффективно, если сначала создать усиленную матрицу ППКР, а затем ввести требуемую концентрацию антипирена до достижения порога самозатухания (табл. 6).

Данные табл.6 показывают, что введение 35 % антипирена на основе ПФА в ППКР ГПП+ОП нивелирует свойства ПП до уровня ниже исходного полимера. Усиление матрицы ГППКР+УДС позволяет создание самозатухающего НКПМ при более низких концентрациях антипирена с нормативными свойствами.

Таблица 6

Физико-механические и огнестойкие свойства НКПМ на основе ГПП

№№ п/п	Состав композиций	σ_T , МПА		ϵ_T , %	$A_p^{2)}$, Дж/м ²		V_T , мм/мин	КИ ³⁾ , %
		Норм.	факт.		Норм.	Факт.		
1.	ГПП исходный	32	32	7	22	23	44	17,6
2.	ГПП+0,04% ОП	-	33	7	-	23	41	17,5
3.	ГПП+0,04 % ОП+ + 35% ПФА ¹⁾	-	31	5	-	19	ПВ – О образец гаснет	-
4.	ГПП+0,04%ОП+ +0,05%УДС+ +25% ПФА	-	35	6	-	26	ПВ – О образец гаснет	-

1) ПФА – антипирен на основе полифосфата аммония; 2) A_p измерена по методу Изода с над-
резом; 3) ГОСТ 28157.

Некоторые особенности структурно-химической модификации НКПМ на основе ГППКР

Трансформации структурно-химических свойств в НКПМ на основе ГППКР приведены в схеме (рис. 8):

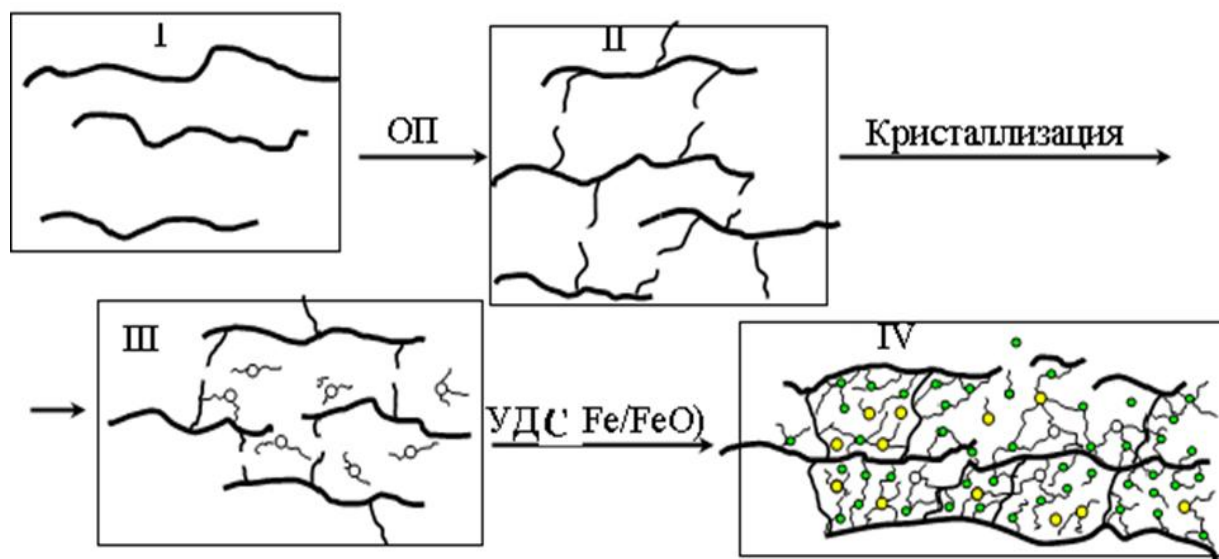


Рис. 8. Схема формирования структуры НКПМ на основе ГППКР+УДС: I – исходный ГПП (расплав); II – ГППКР (расплав); III – конденсированный ГППКР; IV – НКПМ на основе ГППКР+УДС. Процессы: I – ориентация макромолекул ГПП в расплаве под действием сдвиговых деформаций; II – формирование разветвленной структуры при взаимодействии макромолекул ГПП с ОП в расплаве - образование ГППКР; III – кристаллизация ГППКР; IV – кристаллизация ГППКР в присутствии УДС, играющих одновременно роль искусственных зародышеобразователей и агента, повышающего плотность кластерной сетки молекулярных зацеплений за счет повышения функциональности узлов зацеплений.

Свойства многофункциональных НКПМ на основе ГПЭВП

Эффективное решение проблемы расширения спектра функциональных свойств, во многих случаях связанных с необходимостью создания ПКМ с мультифункциональными свойствами, возможно на основе нанотехнологий при разработке НКПМ. В связи с этим в работе были исследованы многофункциональные НКПМ на основе различных трубных марок: PERT и ГПЭВ. В качестве наномодификаторов использованы МУНТ, УДС. Для придания бактерицидных свойств НКПМ использован функционализированный концентрат антимикробной добавки типа PE Antimicrobial 19050016 (AM). В качестве универсального технологического модификатора использована функционализированная процессинговая добавка Dynamar FX 5920A (ДН). В ряд образцов НКПМ вводились антипирены - ПФА.

Исследование комплекса физико-механических свойств НКПМ на основе ПЭВП

В работе исследованы деформационно-прочностные свойства: модуль упругости при изгибе $E_{и}$, растяжении E_p , предел текучести ε_T , напряжение текучести σ_T НКПМ ПЭВП (табл.7).

Таблица 7

Механические свойства НКПМ на основе ГПЭВП и смесей ГПЭВП/PERT

№ п/п	Составы НКПМ	$E_{и}$, МПа	E_p , МПа	ε_T , %	σ_T , МПа
1	ГПЭВП промышленный	420	585	45,9	23,0 (ТУ)
2	PERT промышленный	-	580	13,0	16,5
3	ГПЭВП ¹⁾ +0,25%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	722,6	1446,0	15,5	49,8
4	ГПЭВП +0,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	781,0	1633,0	13,5	62,8
5	ГПЭВП +1%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	676,0	1310,0	39,8	54,6
6	ГПЭВП +1,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	715,5	1388,6	36,3	53,4
7	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1%УДС+1%АМ+0,07% ДН	808,4	1691,2	35,9	63,2
8	ГПЭВП/PERT ²⁾ +0,25%МУНТ+1%АМ+0,07% ДН	710,1	1496,4	18,3	48,6
9	ГПЭВП/PERT +0,5%МНТ+1% АМ+0,07% ДН	612,6	1230,0	17,2	39,5
10	ГПЭВП/PERT +1%МУНТ+1%АМ+0,07% ДН	690,7	1306,0	19,0	32,4
11	ГПЭВП/PERT +1,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	618,7	1081,0	17,0	39,2
12	ГПЭВП/PERT+0,5%МУНТ+0,1%УДС+1% АМ+0,07% ДН	692,2	1290,0	18,0	44,7
13	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1%УДС+1%АМ+0,07% ДН+20%ПФА	503,8	762,9	17,7	28,5

Примечания: 1) ГПЭВП – составы, соответствующие промышленной рецептуре; 2) ГПЭВП/PERT = 75/25% масс.

Результаты исследования механических свойств (табл.7) показывают 2-3-х- кратное повышение значений модулей упругости E и предела текучести σ_T для НКПМ по сравнению с промышленными образцами. Важно отметить, что самозатухающий НКПМ (обр. № 3) обладает нормативными свойствами.

Термические свойства и светостойкость НКПМ на основе ГПЭВП

Во многих случаях коммуникационные трубопроводы эксплуатируются в условиях интенсивного воздействия термо- и фотоокислительной деструкции, в связи с чем стойкость трубных пластиков к ним относится к важнейшим эксплуатационным характеристикам. В связи с этим в работе была исследована стойкость НКПМ на основе ГПЭВП к термо- и фотоокислительной деструкции (табл. 8).

Таблица 8

Термо-и фотоокислительная стойкость НКПМ на основе ГПЭВП

№ п/п	Составы НКПМ на основе ГПЭВП	Температура потери массы, °С				Стойкость к ФОД*, час.	Термостабильность НКПМ (ГОСТ Р 50838-95)
		T _н	T _{2%}	T _{5%}	T _{10%}		
1.	ГПЭВП (ТУ)	272	290	342	384	72	36,9
2.	ГПЭВП+0,25%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	270	322	396	400	84	52,6
3.	ГПЭВП+0,5%У+1% АМ+0,07% ДН	275	340	402	408	72	46,5
4.	ГПЭВП+1%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	272	315	374	430	96	53,1
5.	ГПЭВП+1,5%МУНТ+1% АМ+0,07% ДН	270	333	400	418	84	49,3
6.	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1%УДС+0,1% АМ+0,07% ДН	282	346	410	428	108	61,2
7.	ГПЭВП+0,5%МУНТ+0,1% УДС+1%АМ+0,07% ДН+20%ПФА	278	312	366	389	93	39,4

*ФОД – фотоокислительная деструкция.

На уровне T_{2%} и выше наблюдается превышение термостойкости НКПМ (на ~ 60°С; образец № 6, табл. 8) и стойкости к ФОД (образец №6 на 50 %, табл. 8) по сравнению с промышленным образцом. Очевидно, наблюдаемый эффект является следствием влияния МУНТ и УДС на матричный ПЭВП.

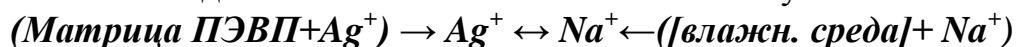
ДСК-анализ НКПМ на основе ГПЭВП и ГППКР

В рамках задач, решаемых в работе, при температурах до -30 °С были выполнены ДСК-исследования ряда образцов НКПМ на основе ГПЭВП и ГППКР. Результаты этих исследований, оцениваемые по теплофизическим параметрам, практически совпадают с теми, что получены при плюсовых температурах, что

указывает на стабильность этих параметров и при экспонировании образцов НКПМ при минусовых температурах.

Бактерицидные свойства НКПМ

Часто трубы эксплуатируются в условиях повышенной влажности, комфортных для развития и размножения микроорганизмов, от деятельности которых они ускоренно выходят из строя, поэтому актуально создание трубных ПКМ с бактерицидными свойствами. В плане основной цели работы - разработки multifunctionальных НКПМ на основе ГПЭВП, придание последним бактерицидных свойств является приоритетной задачей. В связи с этим в работе выполнена серия исследований бактерицидных свойств ПЭВП трубных марок и НКПМ на их основе с антимикробными добавками, в основном, поставляющими в матрицу полимера ионы серебра, способные изменить кинетику и механизм метаболизма в микроорганизмах. В работе исследован функционализированный суперконцентрат типа PE Antimicrobial (AM), известный как эффективное средство против всех известных бактерий, а также различных видов грибов и дрожжей. Механизм действия PE Antimicrobial соответствует схеме:



Результаты исследований показали, что введение в матрицу НКПМ ГПЭВП антимикробной добавки AM (~ 1%) переводит ряд НКПМ (образцы №№ 4-7, табл. 8) в разряд бактерицидных материалов с низкими адгезивными свойствами.

Сравнительная оценка свойств НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб

Исследуемые в работе трубные НКПМ ПЭВП характеризуются multifunctionальными свойствами, основными из которых являются стойкость к растрескиванию и действию внутренних давлений (табл. 9).

Таблица 9.

Сравнительные свойства НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб

№ п/п	Наименование показателя	Нормативные требования	Состав НКПМ ГПЭВП (№образцов см.табл.7)		
			3	4	7
1.	ПТР при 190 °С, 5кгс, 10 г/мин	0,5	0,48	0,46	0,27
2.	Напряжение текучести, МПа	~22,0	49,8	62,8	63,2
3.	Стойкость к растрескиванию, час.	≥ 500	1131	1427	1436
4.*	Стойкость к постоянному внутреннему давлению, 4,12 МПа, 80 °С, час.	≥ 44	99,6	125,6	126,4
5.*	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 14,7 МПа, 20 °С, час.	≥ 1	2,3	2,9	2,9
6.**	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 2,45 МПа, 80 °С, час.	100	226	285	287

* Для труб Т32; ** для сверхтяжелых труб СТ110.

Данные табл. 9 получены корреляцией нормативных показателей промышленных рецептур с разработанными НКПМ на основе значений предела текучести $\sigma_{\text{тек}}$ – параметра, наиболее полно контролирующего свойства труб и трубных материалов. Эти данные демонстрируют многократное улучшение эксплуатационных характеристик разработанных НКПМ ГПЭВП по сравнению с нормативными данными.

Механизмы формирования макродинамических свойств НКПМ как взаимовлияние компонентов гетерогенной системы

В научно-прикладных работах, посвященных термическим свойствам НКПМ ПЭВП, нередко основное внимание уделяется стабилизации (пассивации) наночастиц полиолефинами, что само по себе очень важно, а обратная проблема – стабилизация термопластов (кстати, обязательная стадия технологии производства) наночастицами – не пользуется должным вниманием, хотя это вопросы супрамолекулярной химии – важного раздела науки о нанотехнологии.

Вышеприведенные доводы, очевидно, требуют более детального анализа в



Рис. 9. Сканирующая электронная микрофотография распределения частиц УДС в НКПМ ГПЭВП

формате причинно-следственной связи многообразия трансформаций компонентов (фаз) и их взаимовлияния, определяющих, собственно, нанотехнологию в НКПМ. В этом отношении удобной и информативной моделью может служить нецепная стабилизация полимеров, впервые сформулированная профессором Гладышевым Г.П., предполагающая превентивную дезактивацию инициаторов (O_2 , агрессивная среда, примесные металлы и др.), реагентов и продуктов (радикалы и др.) деструктивных процессов по схеме:



где A – реагенты, участвующие в деструктивных процессах, УДС – акцептор A и модификатор структуры.

УДС (Fe/FeO) является высокоактивным акцептором основного инициатора и реагента термоокислительной деструкции – O_2 , образующим инертные продукты: $(Fe; FeO) + O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$.

Средний размер частиц основной фракции смеси Fe/FeO составляет 80-120 нм. В этом размерном диапазоне УДС проявляют с достаточно большим релаксационным периодом специфические свойства: неравновесность кристалли-

ческой структуры (много дефектов), высокие хемосорбцию (активное акцептирование O_2), удельную поверхность ($S_{уд} \geq 100 \text{ м}^2/\text{мг}$) и др., определяющие во многих случаях макродинамические эффекты в НКПМ.

Основные факторы взаимовлияния УДС и ГПЭВП

Трансформации УДС:

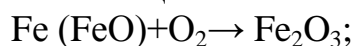
1. В процессе совмещения ГПЭВП и УДС из расплава экструзией, литьем под давлением или др. методами в результате ориентационной вытяжки и развития значительных сдвиговых деформаций происходит сегрегация частиц УДС, повышаются одновременно удельная поверхность $S_{уд}$, кислородоакцепторная емкость УДС и контактная межфазная поверхность в гетерогенной системе ГПЭВП + УДС;

2. увеличение $S_{уд}$ сопровождается перераспределением в соотношениях поверхностных $N_{П}$ и внутренних $N_{В}$ атомов частиц УДС в сторону увеличения $N_{П}/N_{В}$ (рис. 9). Можно принять в первом приближении (через усредненные размеры частиц УДС), что $S_{уд} \sim N_{П}/N_{В}$;

3. возрастание $N_{П}/N_{В}$ повышает плотность микродеформации как следствие развития дефектов кристаллической решётки частиц УДС в местах разрыва связей Fe-O~ в ОЖ;

4. в местах локализации микродеформации на свободных поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц формируются активные центры для стока дефектов: точечных (преимущественно вакансии – дефектов Шоттке) и линейных дислокаций, обусловленных природой разрыва связей Fe – O в ОЖ;

5. активные центры стока дефектов, в основном, и определяют химический потенциал, скорость окисления и акцепторную емкость в местах локализации основного процесса нецепной стабилизации:



6. в свою очередь, Fe_2O_3 при определенных условиях регенерирует по реакции:



за счет потенциала матрицы ГПЭВП (Red=карбонильные группы, лабильные атомы водорода и др.). Регенерация (восстановление) окисленных форм частиц УДС значительно увеличивает ресурс жизни полимерных нанокомпозитов;

7. эффект регенерации значительно усиливается при обработке частиц УДС носителем–восстановителем, аппретированным жидкими водорододонорными углеводородами;

8. ресурс жизни τ полимера, стабилизированного по нецепному механизму, соответствует: $\tau \sim 1/D_{O_2}$, где D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода в полимер.

Показано, что в результате воздействия частиц УДС на структуру ГПЭВП D_{O_2} многократно (6-8 раз) понижается (об этом сказано ниже), что влечет значительное повышение τ ;

9. важным аспектом свойств НКПМ является дезактивация вредных примесных металлов переменной валентности частицами УДС;

10. значительно улучшается термическая предистория ГПЭВП за счет связывания растворенного в полимере кислорода по реакции: $УДС + O_2 \rightarrow$ инертные продукты.

Вышеприведенный анализ трансформаций УДС, происходящих в НКПМ ГПЭВП+УДС, соответствует утверждению: «для наноматериалов не существует инертной среды».

Влияние наночастиц УДС на физико-механические свойства матричного полимера – ГПЭВП – многогранно и можно характеризовать как радикальное. Во многих работах показано, что УДС, в определенной степени, является универсальным многофакторным модификатором-стабилизатором различных классов полимеризационных и поликонденсационных термопластов.

Трансформации ГПЭВП

Взаимовлияние компонентов рассматривали на примере нанокомпозитов ГПЭВП + УДС, где в силу двухфазности ГПЭВП эффекты взаимовлияния более выражены и многообразны.

1. На стадии формирования НКПМ ГПЭВП + УДС из расплава экструзией ориентационная вытяжка, интенсифицируемая высокой элонгацией (этому способствует повышение вязкости расплава $\dot{\eta} \sim 1/ПТР$, (см. табл.9, образец № 7)), формирует равномерную систему и повышает уровень сегрегации частиц УДС. При этом значительно меняются и условия кристаллизации ГПЭВП + УДС;
2. кристаллизация НКПМ ГПЭВП + УДС из расплава происходит в условиях избытка центров кристаллизации за счет наночастиц УДС. При этом происходит резкое увеличение межфазной контактной поверхности и поверхностной энергии в гетерофазной системе ГПЭВП + УДС;
3. увеличение контактной поверхности и поверхностной энергии препятствует формированию сферолитных надмолекулярных структур и способствует процессу вытеснения наночастиц УДС с узлами зацеплений из формирующихся кристаллитов в аморфную область. Происходит формирование уменьшенных (с ~ 1200 до $\sim 500-600 \text{ \AA}$) и усредненных кристаллитов, что всегда положительно сказывается на механических, диффузионных и термических свойствах;
4. вытеснение наночастиц УДС в аморфную фазу влечет их дальнейшую сегрегацию, увеличение контактной поверхности и энергии, что интенсифицирует формирование флуктуационной сетки молекулярных зацеплений за счет вандер-ваальсовых и/или суперферромагнитных сил наночастиц УДС;
5. в процессе кристаллизации ГПЭВП узлы зацеплений концентрируются вокруг кристаллитов и способствуют повышению числа проходных цепей, уплотнению межфазных областей и межкристаллитных аморфных прослоек. Эти факторы способствуют улучшению термической предистории и упрочнению каркаса (за счет более рыхлых аморфных областей), скрепляющего кристаллиты;
6. уплотнение межфазных областей и межкристаллитных аморфных прослоек

создает дополнительные барьеры для диффузии кислорода и др. агрессивных агентов, что бесспорно повышает ингибирование термоокислительных процессов;

7. кроме того, регенерация $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{Red}} \text{Fe/FeO}$ за счет потенциала матричного ГПЭВП значительно повышает коэргитивную силу частиц УДС за счет преобладания суперферромагнитных сил регенерированных частиц УДС, что также способствует уплотнению флуктуационной сетки зацеплений и упрочнению матрицы;

8. наночастицы УДС и продукты их конверсии выступают в роли барьера, препятствуя росту и распространению микротрещин в матрице полимера. Очевидно, это связано с повышением плотности дислокации $\rho \sim A_p$ и уменьшением их количества. При значениях ρ , близких к критическим, возрастает сопротивление деформированию и повышается вклад пластической составляющей в общий механизм разрушения;

9. по аналогии с металлами и низкомолекулярными минеральными кристаллами наночастицы УДС с узлами зацеплений, из-за повышенного концентрирования вокруг кристаллитов, способны исключить практически транскристаллитную составляющую механизма хрупкого разрушения и перевести его в режим интеркристаллитного, т.е. вязкого разрушения;

10. важнейшим макроэффектом взаимовлияния ГПЭВП и наночастиц УДС является «встречная взаимостабилизация», когда УДС надежно защищает ГПЭВП от термоокислительной деструкции, а ГПЭВП, в свою очередь, пассивирует УДС от преждевременного окисления кислородом воздуха с потерей уникальных свойств.

В настоящей работе сделана попытка показать на частном примере, что создание НКПМ на основе термопластов и дисперсных наночастиц УДС происходит в результате сложного и многофакторного взаимовлияния компонентов гетерофазной системы. Анализ вышеприведенных факторов позволяет сделать вывод о том, что для реализации основных элементов нанотехнологии при разработке НКПМ важно:

1. чтобы основной объект – полимер – обладал необходимым набором морфологических (конфигурационных, конформационных, топологических и др.) структур, способных трансформироваться;
2. наличие термодинамически неравновесного («возмущающего») нанообъекта с широким набором релаксаторов, растянутых во времени;
3. многофакторное взаимовлияние двух объектов, обуславливающее в динамике появление новых и/или многократное направленное изменение проблемных эксплуатационных свойств материала.

Некоторые особенности совместного применения нанодобавок различной природы: МУНТ и УДС как вариант реализации «двойной нанотехнологии»

Известно, что МУНТ считаются эффективным наполнителем-модификатором для термопластов, и, видимо, основными элементами механизма взаимодействия МУНТ с матрицей ПЭВП являются:

1. повышение концентрации искусственных центров кристаллизации в НКПМ ПЭВП, что способствует усилению аморфной фазы через уплотненные межкристаллитные прослойки и упрочнению матрицы;
2. проникновение расплава ПЭВП во внутренние полости МУНТ (типа «сверток» в нашем случае) через торцы и открытые складки приводит к повышению плотности сетки межмолекулярных зацеплений.

Уникальные свойства УДС металлов, том числе и Fe/FeO, общеизвестны и изложены в многочисленных работах научно-прикладного характера. В результате совместного воздействия УНТ и УДС на матрицу ПЭВП, реализуется своего рода «двойная нанотехнология»:

- резко возрастает концентрация центров кристаллизации и кристаллитов с уменьшенными и усредненными размерами - улучшается комплекс свойств;
- возрастает число узлов зацеплений, повышается плотность сетки межмолекулярных зацеплений за счет совместного вклада МУНТ и УДС - повышаются механические, термические, диффузионные и др. свойства;
- продукты конверсии УДС: Fe₂O₃ взаимодействуют с МУНТ по схеме: Fe₂O₃ + C → набор восстановленных форм УДС (Fe+FeO+Fe₃O₄), обладающих ферромагнитными свойствами, усиливающими модифицирующий эффект УДС.

Следует отметить, что анализ свойств НКПМ всегда затруднен из-за многофакторного взаимовлияния компонентов, но в то же время только они позволяют реализовать мультифункциональные свойства в мономатериале.

Результаты исследований, выполненных в данной работе, показывают высокую эффективность УНТ и УДС как наполнителей-модификаторов трубных марок ПО, а разработанные НКПМ на основе отечественного ГПЭВП могут успешно конкурировать с импортными аналогами.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны многофункциональные нанокompозитные материалы на основе ПЭВП и ПП трубных марок, их смесей, многослойных углеродных нанотрубок, ультрадисперсных металлических сред и др. добавок. Новые НКПМ характеризуются повышенными механическими, термическими, светостойкими характеристиками, хорошей технологичностью в сочетании с бактерицидными свойствами и огнестойкостью.

2. На ПКМ исходных ПЭВП, ПП и смесей на их основе отдельно определены оптимальные концентрации вводимых нанодобавок и функционализированных модификаторов, впоследствии примененные в НКПМ. Эффективность такой методики подтверждают повышение свойств ПКМ и НКПМ: деформационно-прочностных на 20-30%, а по некоторым параметрам и более; стойкость к термо- и фотоокислительной деструкции на 50 и 80 % соответственно. Новые НКПМ обладают бактерицидными и самозатухающими свойствами.
3. Введение в состав НКПМ процессинговых добавок нового поколения типа Dynapar FX обеспечило хорошую технологическую совместимость компонентов и технологичность, а также стабилизацию повышенного уровня функциональности и свойств.
4. Наномодифицированные смеси ГПЭВП/ PERT= 75/25% масс. по своим физико-химическим, функциональным и экономическим характеристикам значительно превосходят импортные и отечественные аналоги.
5. Установлено, что наполнение химически модифицированных полипропиленов с контролируемой реологией – ППКР – ультрадисперсной металлической средой УДС позволяет значительно повысить комплекс эксплуатационных характеристик НКПМ на основе ППКР: придать самозатухающие и криогенные (рабочая температура понижается с -15 °С до ~ -50 °С) свойства.
6. Выполнен анализ механизмов взаимодействия и взаимовлияния компонентов (матричного полимера и наномодификаторов) в НКПМ в процессе формирования аморфно-кристаллической структуры из расплава. Показано, что основными факторами модификации являются усиление аморфной фазы в результате повышения плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений за счет резкого повышения концентрации центров кристаллизации, уменьшения и усреднения средних размеров кристаллитов и плотности матрицы между ними с участием и под влиянием нанодисперсных добавок МУНТ и УДС.
7. Показано, что в расплаве, с большой вероятностью, происходит регенерация продуктов конверсии УДС в результате восстановительных реакций с МУНТ, значительно продлевающая уникальные свойства УДС и как следствие этого ресурс эксплуатации НКПМ.
8. Сравнительный анализ свойств НКПМ на основе ГПЭВП для производства напорных труб показал многократное превышение эксплуатационных характеристик новых НКПМ по сравнению с нормативными данными промышленных рецептур.

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах рекомендованные ВАК РФ

1. Алтуева А.М. Криогенные свойства полипропиленов с контролируемой реологией / А.М. Алтуева, Т.Р. Канцалиев, К.А. Балкаров, Э.Р. Тхакахов, Н.И. Машуков // Пластические массы, 2013. - №2. – с.3-5.
2. Алтуева А.М. Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных нанокompозитах / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета, Нальчик-2014 г. - Том IV. - № 6. – с.25.
3. Алтуева А.М. Сравнительный анализ свойств газофазного ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов // Известия Кабардино-Балкарского государственного Университета, Нальчик-2015г. – том V. - №6. - с.79.
4. Алтуева А.М. Модификация ПЭВП трубных марок / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета, Нальчик-2016.- том VI.- № 1. - с.10.

Научные статьи в сборниках и материалах конференции

5. Алтуева А.М. Модификация полипропилена органическими пероксидными соединениями / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, А.А. Свириденко, Т.Р. Канцалиев // Новые полимерные композиционные материалы, материалы VII международной научно-практической конференции. Нальчик – 2011. – с.81
6. Алтуева А.М. Криогенные свойства ПП с контролируемой реологией / А.М. Алтуева, К.А. Балкаров, Ж.М. Тохаев, Т.Р. Канцалиев // Перспективные инновационные проекты молодых ученых. Материалы III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Нальчик, 2013. – с.10.
7. Алтуева А.М. Разработка самозатухающих полимерных композиционных материалов на основе полипропиленов и полифосфатов аммония/ А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, З.М. Тхагапсоева // Материалы студенческой научной конференции «ПРОРЫВ - 2014». - т.1. - с.69.
8. Алтуева А.М. Огнестойкость нанокompозитов на основе полипропилена контролируемой реологий / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, З.М. Тхагапсоева // Материалы студенческой научной конференции «ПРОРЫВ - 2014». - т.1. – с. 72
9. Алтуева А.М. Сравнительный анализ свойств нового класса полиэтиленов для производства металлопластиковых труб / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Р.С. Мирзоев, А.Х. Шаов, Г.Б. Шустов // Новые полимерные композиционные материалы, материалы X международной научно-практической конференции. Нальчик, 2014. –с.15.
10. Алтуева А.М. Термические и огнестойкие свойства ПЭВП класса PERT / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Р.С. Мирзоев, А.Х. Шаов, Г.Б. Шустов // Но-

- вые полимерные композиционные материалы, материалы X международной научно-практической конференции. Нальчик, 2014. –с.19.
11. Алтуева А. М. Полиэтилен марки PERTc повышенными бактерицидными свойствами / А. М. Алтуева, Н.И. Машуков, З.М. Тхагапсоева // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2015». – с.77.
 12. Алтуева А.М. Сравнительный анализ термических свойств модифицированных ПЭВП для производства металлопластиковых труб / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов // Новые полимерные композиционные материалы, материалы XI международной научно-практической конференции. Нальчик, 2015. –с.12.
 13. Алтуева А.М. Биоразрушаемые полимерные композиции / А.М. Алтуева, Г.Б. Шустов, Н.И. Машуков, Р.А. Шетов, м.Л. Шериева // Сборник материалов DFMN -2015, IV международная конференция «деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, ИМЕТ РАН, 690 стр.
 14. Алтуева А.М. Многокомпонентные нанокompозиты на основе ПЭВП с мультифункциональными свойствами / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков// Новые полимерные композиционные материалы, материалы XII международной научно-практической конференции. Нальчик, 2016. –с.13.
 15. Алтуева А.М. Свойства нанокompозитов на основе газофазного ПЭВП и углеродных нанотрубок / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков, Г.Б. Шустов, Маламатов А.Х. // Новые полимерные композиционные материалы, материалы XII международной научно-практической конференции. Нальчик, 2016. – с.19.
 16. Алтуева А.М. Термические характеристики полимерных композиций на основе ПЭВП марки PE6FFc бактерицидными свойствами /А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2016». – т.1. - с.6-10.
 17. Алтуева А. М. Механические свойства модифицированных смесей полиэтиленов / А.М. Алтуева, Н.И. Машуков // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА - 2016». - с.10-13.

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

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

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