

ИВАННИКОВА АЛЕКСАНДРА ВЛАДИМИРОВНА

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ТОНКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ
ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК
С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА
НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нальчик – 2021

Работа выполнена в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

Научный руководитель: **Данилова-Волковская Галина Михайловна**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Кадыкова Юлия Александровна**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Электроэнергетика и электротехника» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Хасанов Азат Ильдарович
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии полиграфических процессов и кинофото-материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится «19» мая 2021 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (<http://www.diser.kbsu.ru>).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.076.09 (e-mail: i_dolbin@mail.ru)

Автореферат разослан «___» апреля 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время приоритетная тенденция в технологии переработки пластмасс – создание полимерных композиционных материалов с использованием минералосодержащих модифицирующих наполнителей посредством введения функциональных компонентов в процессе производства конечных продуктов с учетом их физико-механических показателей. Предлагаемый метод базируется на результатах комплексных исследований влияния состава рецептуры полимерного сырья и технологических параметров производства на эксплуатационные характеристики многослойных термоусадочных пленок.

Многослойные термоусадочные полиэтиленовые пленки в последнее время являются наиболее применимыми и широко используемыми для упаковки широкого спектра продукции в современных эффективных высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

Исследование предусматривает разработку функционального концентрата наполнителя на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сополимера этилена с бутеном, гексеном и пропиленом (СЭБГП), предназначенного для введения в полимерное сырье в технологическом процессе производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок.

Имеющиеся теоретические и экспериментальные исследования не позволяют получить развернутую картину зависимости влияния состава материала полимерного сырья от содержания функционального концентрата с наполнителем природного происхождения на свойства многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной не более 50 мкм, и последующее применение пленок в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

Объект исследования

Многослойные двухосно-ориентированные термоусадочные полиэтиленовые тонкие пленки, используемые в высокоскоростных автоматизированных упаковочных процессах.

Предмет исследования

Функциональный концентрат ультрадисперсного наполнителя (ФКУН) на основе природного кремнезёмсодержащего сырья – диатомита Инзенского месторождения.

Морфология структуры, физико-механические и теплофизические свойства разрабатываемого ФКУН с различными полимерными носителями.

Физико-механические и теплофизические свойства модифицированных и не модифицированных многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок.

Влияние процентного содержания ФКУН на работу высокоскоростных автоматизированных упаковочных линий.

Целью работы является разработка способа модификации свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок, на основе различных полимерных систем посредством регулируем

мого влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя, вводимого в процессе переработки полимера и импортозамещения концентратов функциональных добавок.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ существующей информации в научно-технической литературе, освещающей влияние ультрадисперсных наполнителей на процесс производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, их свойства, особенности применения в фасовочно-упаковочных автоматах, недостатки при эксплуатации;
2. Проведение исследований по оптимизации процесса производства, состава слоев и толщины, многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, используемой на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях;
3. Разработка ФКУН, который позволит получить функциональный концентрат отечественного производства, в том числе, с возможным импортозамещением мелонаполненных концентратов;
4. Разработка способа модификации поверхностных слоев, многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок;
5. Разработка рецептуры и технологии производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с введением функционального концентрата природного наполнителя в поверхностные слои;
6. Экономическое обоснование и внедрение ФКУН в промышленное производство с целью импортозамещения концентратов наполнителей;
7. Разработка технологии крупнотоннажной промышленной упаковки на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях в многослойную двухосно-ориентированную термоусадочную полиэтиленовую пленку, толщиной 50 мкм.

Научная новизна. В диссертации впервые:

1. Проведена оптимизация процесса производства, состава слоев и толщины многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, используемой в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях;
2. Определен наиболее эффективный наполнитель-модификатор для многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок. Разработана технология производства ФКУН с применением наполнителя природного происхождения, тонкопористой породы – диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области;
3. Разработан ряд новых наполненных функциональных концентратов, на основе СЭБГП и ПЭВД, с улучшенными реологическими и эксплуатационными свойствами для производства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм;
4. Выявлены особенности влияния процентного содержания ультрадисперсного природного минерального наполнителя на физико-механические свойства, получаемых функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП;

5. Исследовано влияние процентного содержания ФКУН на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм;

6. Показано влияние процентного содержания ФКУН в многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленках на работу высокоскоростной автоматизированной упаковочной линии.

Практическая значимость:

1. Совместно с ПК "КВАНТ" исследованы свойства и оптимизирован способ производства функционального ультрадисперсного наполнителя – диатомита;

2. Разработаны новые ФКУН и реализована технология получения импортзамещающего концентрата на основе природного наполнителя, эффективного для модификации эксплуатационных характеристик многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм на производственной площадке ООО «ТД Юг-Полимер»;

3. Разработана и внедрена технология формирования многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, рассчитанная на высокоскоростное автоматизированное применение, на высокоскоростной автоматизированной упаковочной линии производственного объединения ООО «ТЭСТИ».

Методология и методы исследования. Для достижения цели исследования и решения поставленных задач применялся широкий набор современных методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод дериватографического анализа, рентгеноструктурный анализ, комплекс методов измерения физико-механических показателей.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования минералогического состава и эксплуатационных характеристик функционального ультрадисперсного наполнителя – диатомита;

- результаты исследования влияния процентного содержания ультрадисперсного природного минерального наполнителя на физико-механические свойства, получаемых функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП;

- результаты исследования влияния многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, на производственные высокоскоростные процессы пакетирования;

- результаты исследования зависимости физико-механических свойств, многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, от процентного содержания СК на основе CaCO₃ и особенности их применения в производственных высокоскоростных процессах пакетирования;

- результаты исследования влияния процентного содержания ФКУН на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается ис-

пользованных в работе современных методов исследования, тщательностью проведенного эксперимента, неоднократной воспроизводимостью полученных данных, обсуждением основных результатов работы на Российских и международных конференциях, с последующей публикацией в рецензируемых научных источниках.

Личный вклад автора. Автором лично проведен весь объем исследований, разработан структурно-методологический план выполнения работы, интерпретированы результаты и выводы по данной работе. Соавторы, опубликованных по теме диссертации работ, принимали участие в обсуждении результатов.

Реализация результатов работы. Технология формирования многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, рассчитанная на автоматизированное применение, в высокоскоростной автоматизированной упаковочной линии, с использованием разработанных ФКУН внедрена в промышленное производство, и подтверждена экономическими расчетами (приложение А) и техническими актами внедрения на предприятиях (приложение Б):

- ведущая производственная компания, занимающаяся добычей и переработкой диатомитового сырья ПК «КВАНТ»,
- предприятие с производственной мощностью выпуска термоусадочных пленок от 200 т/месяц – ООО «ТД Юг-Полимер»,
- лидирующая компания по производству, розливу и пакетированию минеральной воды, газированных напитков в СКФО – ООО «ТЭСТИ».

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: VIII, X, XII, XIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2012 г., 2014 г., 2016 г., 2017 г.); IX Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (г. Нальчик, 2013 г.); XVI Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (г. Москва, 2015 г.); Международная конференция «Инновации в современной науке» (г. Киев, 2015 г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Университетская наука – региону» (г. Пятигорск, 2017 г.).

Публикации. На основе материалов диссертации опубликовано 16 печатных работ, включая 7 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России. Имеется 1 патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 39 таблиц, 60 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы, содержащего 130 наименований и двух приложений.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. Слонову А.Л., к.х.н. Жанситову А.А., к.т.н. Виндижевой А.С., к.т.н. Ржевской Е.В. и всему коллективу Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова за всестороннюю поддержку при выполнении рабо-

ты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность работы, поставлена цель, определены задачи, объекты и методы исследования, обоснована научная новизна и практическая ценность работы, а также положения, выносимые на защиту.

Глава I содержит обзор литературных данных по тематике исследования. Проведен анализ текущих тенденций Российского рынка гибкой упаковки. Рассмотрена традиционная технологическая схема производства многослойных термоусадочных пленок. Представлены актуальные направления использования полимерных материалов, применяемых в производстве многослойных термоусадочных пленок. Проанализированы результаты исследований эффективных способов модификации свойств термоусадочных пленок на основе ПЭВД. Рассмотрены известные методики, приведены инновационные методы модификации поверхностных свойств многослойных пленок.

В главе II представлены объекты и методики исследования, применяемые в работе. В качестве полимерных носителей, для функциональных концентратов, были выбраны марки ПЭВД 15303-003 и СЭБГП Pluris 9300 производства ОАО «Казаньоргсинтез» и «Braskem». В качестве модифицирующего наполнителя, для получения функционального концентрата, использовалась ультрадисперсная диатомитовая порода Инзенского происхождения производства ПК «КВАНТ». В качестве модификаторов импортного производства, использовались суперконцентраты (СК) на основе CaCO_3 - Vatpol 210 PE и CALTECH Y 303 (пр-во Турция и Вьетнам). Исследования проводились с применением современных, взаимодополняющих методов изучения структурных особенностей полимеров и композитов, а также стандартных методов испытаний их свойств. Для статистической обработки данных использовалось стандартное программное обеспечение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Исследование минералогического состава и эксплуатационных характеристик наполнителя диатомита для производства ФКУН

Проведено комплексное изучение физико-химических и технологических свойств используемой диатомитовой породы. Использование рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифракции позволило установить полный минералогический состав используемого диатомита (таблица 1).

Диаграмма гранулометрического состава диатомита (рисунок 1) демонстрирует узкое распределение частиц наполнителя по размерам сконцентрированное в области 1000-1200 нм, что позволяет отнести данный вид наполнителя к ультрадисперсным.

Физико-химические процессы, протекающие при термическом разложении диатомита до 1200 °С, оценивались дериватографическим методом (рисунок 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что удаление адсорбционной воды начинается при температуре 109 °С, так как химически не связана с диатомитовой породой и находится в свободном состоянии на ее поверхности.

Таблица 1 – Минералогический состав образца, используемого в диссертационной работе диатомита Инзенского месторождения

Наименование минералов	Химическая формула	Содержание мас. %
Аморфная фаза	SiO ₂	88,4
Кварц	SiO ₂	2,0
Калиевый полевой шпат	K [Al Si ₃ O ₈]	0,0
Натриевый полевой шпат	Na [Al Si ₃ O ₈]	1,3
Глинистый минерал	(Mg 0,33 Al 1,67) ₂ (OH) ₂ (Si ₂ O ₅) ₂ · Na 0,33 (H ₂ O) ₄	7,0
Глинистый минерал	Al(OH) ₃ ((Si,Al) ₂ O ₅) · K(H ₂ O)	1,3

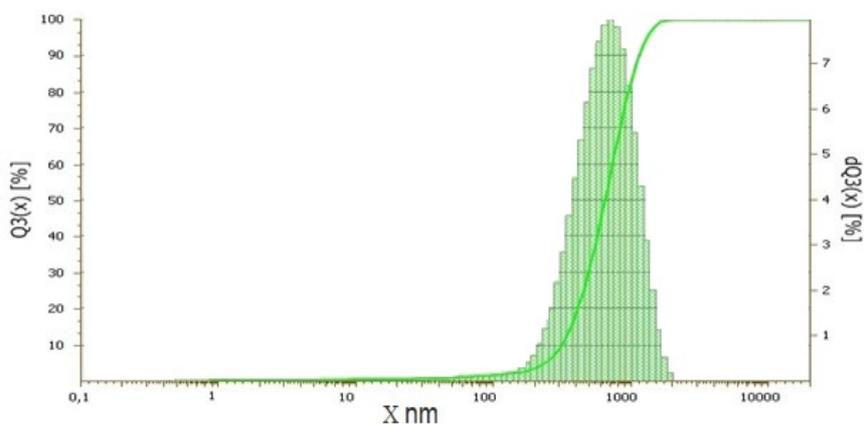


Рисунок 1 – Результаты исследования гранулометрического состава диатомита

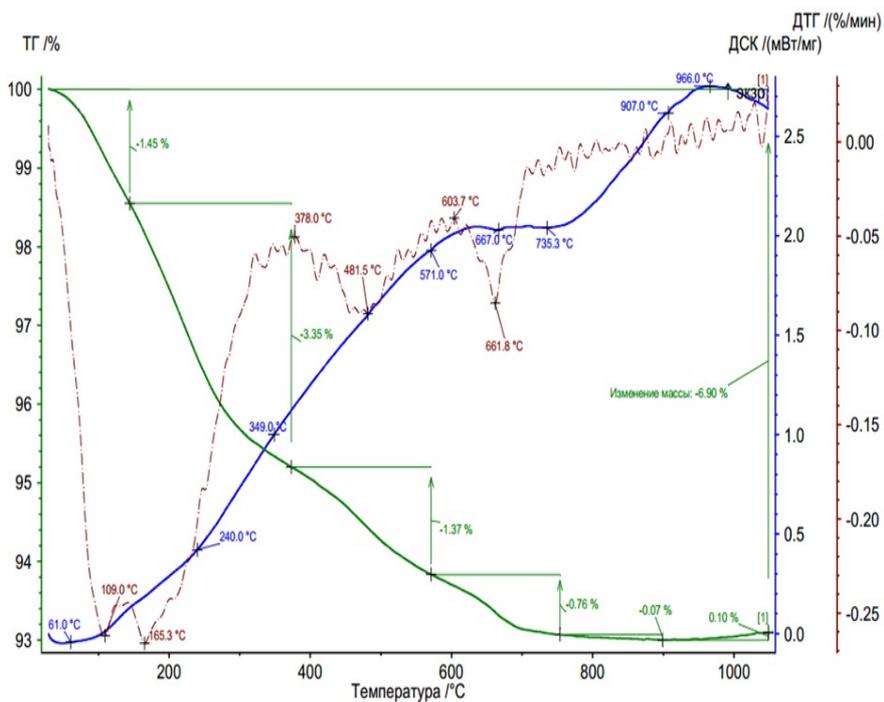


Рисунок 2 – Результаты дериватографического исследования диатомита

При температуре 165,3 °С происходит ступенчатое выделение гидратной воды. Дальнейший нагрев и пик 378 °С демонстрирует потерю диатомитом конституционной воды и как следствие механической прочности. На основе результатов, проведенного исследования минералогического состава и эксплуатационных характеристик тонкопористой породы, совместно с ПК "КВАНТ", оптимизирован способ производства и определены параметры подготовки функционального ультрадисперсного наполнителя – диатомита.

2. Исследование механических, реологических, теплофизических характеристик, разработанных функциональных концентратов

Экструзионным методом разработаны новые импортозамещающие функциональные концентраты на основе природного наполнителя и реализована технология производства в промышленных условиях на предприятии ООО «ТД Юг-Полимер»: ФКУН-1 на основе ПЭВД и ФКУН-2 на основе СЭБГП, эффективных для модификации эксплуатационных характеристик многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм. Полученные ФКУН-1 и ФКУН-2 подвергались механическим испытаниям и исследованиям теплофизических, реологических свойств.

Установлено, что при введении ультрадисперсного наполнителя природного происхождения наблюдается рост физико-механических показателей (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-механические и реологические свойства функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя

Показатель	ПЭВД	ФКУН-1			СЭБГП	ФКУН-2		
		Концентрация диатомита, [%]				Концентрация диатомита, [%]		
		10	20	30		10	20	30
A_p , [кДж/м ²]	37,5	42,4	45,9	34,7	42,3	46,5	47,2	33,3
$E_{изг}$, [МПа]	167,3	180,3	233,6	305,6	227,6	293,5	337,0	356,0
$E_{раст}$, [МПа]	182,0	189,0	276,0	413,6	287,4	391,5	497,0	599,0
σ_T , [МПа]	8,2	9,3	7,7	7,3	9,2	9,3	7,9	7,2
ПТР, [г/10мин]	0,3	0,3	0,2	0,1	0,6	0,4	0,3	0,3
ϵ , [%]	164	166	123	84	1130	1138	908	642

Введение ультрадисперсного наполнителя влияет на характер разрушения полученных образцов (рисунок 3)



Рисунок 3 – Изображения испытанных образцов с различными концентрациями диатомита: 1 – 100 % СЭБГП; 2 – 90 % СЭБГП + 10 % диатомита; 3 – 80 % СЭБГП + 20 % диатомита; 4 – 30 % СЭБГП + 30 % диатомита

Так, при растяжении наполненные образцы хотя и разрушаются с образованием «шейки», но уже отличаются меньшей деформируемостью (рисунок 3-2, 3-3, 3-4).

Наряду с этим значение модуля упругости возрастает (рисунок 4, 5).

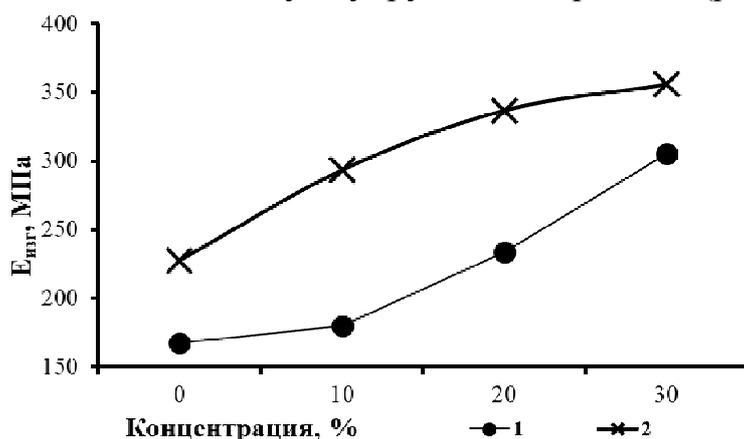


Рисунок 4 – Показатели модуля упругости при изгибе, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

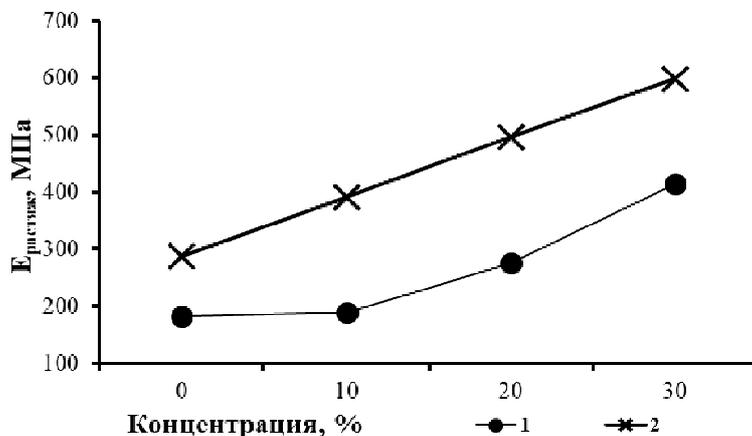


Рисунок 5 – Показатели модуля упругости при растяжении, полученные при различных концентрациях диатомита в полимере: 1 – ПЭВД; 2 – СЭБГП

Полученный эффект связан с тем, что частицы природного наполнителя имеют более высокую жесткость чем исходный полимер, то есть при приложении нагрузки практически не деформируются, они так же ограничивают деформацию полимера (как ПЭВД, так и СЭБГП), что в свою очередь приводит к повышению модуля упругости полученных функциональных концентратов (рисунки 4, 5).

Исследование реологических свойств, наполненных полимеров ПЭВД и СЭБГП ультрадисперсным наполнителем диатомит, показало заметное снижение значений ПТР ФКУН в области концентраций от 20 до 30 % масс. С увеличением концентрации диатомита в композитах до 30 % наблюдается понижение текучести их расплавов. Достигнутое адгезионное взаимодействие между частицами ультрадисперсного наполнителя диатомитовой породы с расплавом полимера обуславливает замедление протекания релаксационных процессов. Склонность к диспергированию ультрадисперсных частиц диатомита и образованию наноразмерных обломков, так же оказывает влияние на протекающие процессы.

Электронные снимки ФКУН-1 и ФКУН-2 с концентрацией диатомита 20 % (рисунок 6) демонстрируют, частицы наполнителя в ФКУН-2 более равномерно распределены в полимерной системе с минимальным содержанием агломератов, что определяет наиболее высокие физико-механические показатели.

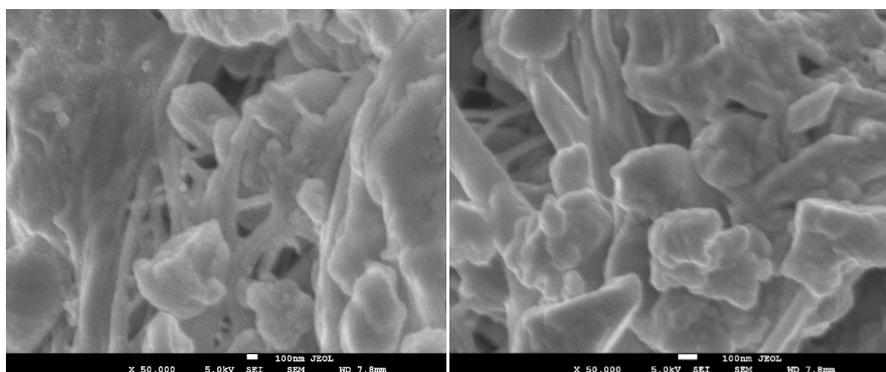


Рисунок 6 – Электронные снимки ФКУН при содержании Диатомита 20 %: *а* – ФКУН-1; *б* – ФКУН-2

Сравнение полученных электронных снимков позволило установить, что частицы наполнителя с преобладающей обломочной формой, распределены в межструктурных областях полимерных систем. При концентрации диатомита свыше 20% в полимерных матрицах ПЭВД и СПЭБГ происходит ухудшение механических показателей, причем в полимерной матрице ПЭВД этот эффект носит более выраженный характер.

Максимальное значение удельной работы ударной вязкости по Изоду с надрезом достигается в композитах с содержанием 20 % масс. наполнителя (для ПЭВД и СЭБГП) и превышает этот показатель по сравнению исходными показателями в диапазоне концентраций 10 – 20 % масс.

Исследовано влияние наполнителя на теплофизические и структурные показатели функциональных концентратов (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты обработки данных ДСК смесей ФКУН-1, ФКУН-2

Состав (ФКУН-1/ФКУН-2 +диатомит)	Т макс. пл., °С		ΔН пл., Дж/г		Степень кристал. %, ФКУН-1	Степень кристал. %, ФКУН-2
	ФКУН-1	ФКУН-2	ФКУН-1	ФКУН-2		
(100:0)	109,8	125,9	48,4	60,7	16,7	30,7
(90:10)	110,8	126,1	61,8	63,3	21,3	32,0
(80:20)	111,5	126,7	62,3	72,5	21,5	36,6
(70:30)	115,3	126,8	64,7	85,81	22,3	43,3

Установлено, что изменения в температуре плавления для ФКУН-2 минимальные, в пределах погрешности измерения. При введении диатомита в полимерную матрицу ПЭВД (ФКУН-1) происходит повышение температуры плавления от 110 °С до 115 °С, связанное с затруднением теплопередачи с увеличением концентрации наполнителя. Анализ значений теплового потока (ΔН) при нагревании ФКУН показал его систематическое увеличение при увеличении содержания наполнителей в полимерной системе.

Термограмма чистого полимера-основы (ПЭВД) и ФКУН-1 с концентрацией 10, 20, 30 % диатомита представлена на рисунке 7. При концентрации 10 и 20 % диатомита появляется второй пик, уменьшающийся с ростом концентрации диатомита, при 30% его нет. Вероятно, диатомит выступает в роли дополнительных центров кристаллизации для ПЭВД, влияющих на характер упаковки линейных цепей, и последующий сдвиг пика термограммы в область более высоких температур.

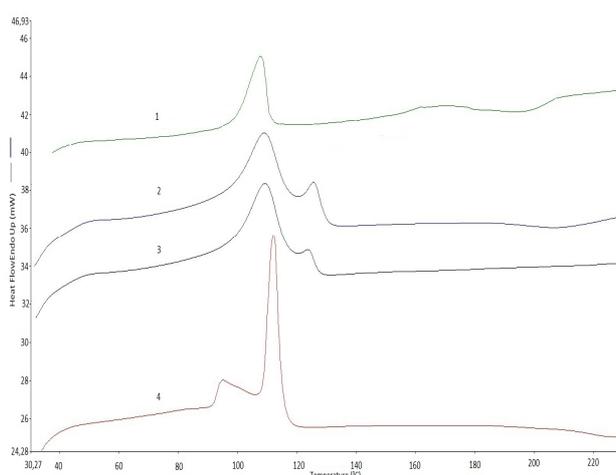


Рисунок 7 – Термограмма 1 – ПЭВД – 100 %; 2 – ПЭВД + 10 % диатомита; 3 – ПЭВД + 20 % диатомита; 4 – ПЭВД + 30 % диатомита

Термограммы СЭБГП и ФКУН-2 с концентрацией 10, 20, 30 % диатомита (рисунок 8) демонстрируют, что изменения в температуре плавления мини-

мальные, в пределах погрешности измерения. Влияние частиц наполнителя на процесс кристаллизации в сополимерной системе значительно отличается от соответствующего эффекта, определенного в полиэтилене, вероятно связанным с цепным строением гибких сегментов молекул сополимера.

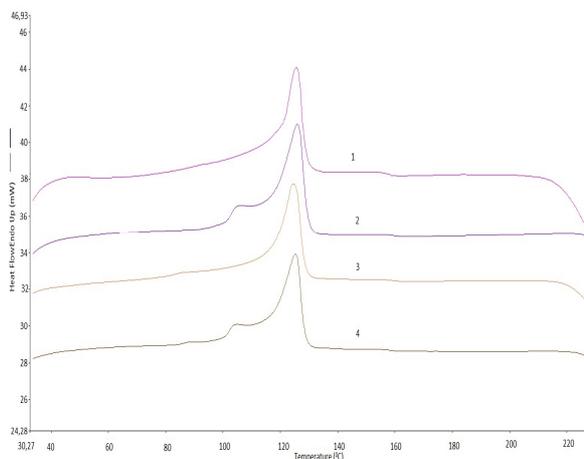


Рисунок 8 – Термограмма 1 – СЭБГП – 100 %; 2 – СЭБГП +10 % диатомита; 3 – СЭБГП +20 % диатомита; 4 – СЭБГП +30 % диатомита

3. Оптимизация процесса производства, состава слоев и толщины, термоусадочной полиэтиленовой пленки, используемой в высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях

Основная тенденция производства термоусадочных полиэтиленовых пленок – получение двухосно-ориентированной термоусадочной пленки, толщиной 80 мкм, из 100 % вторичного сырья. Проведённые исследования физико-механических характеристик пленки выявили, что полученные деформационно-прочностные показатели не удовлетворяют требованиям нормативных стандартов к выпуску качественной продукции.

В процессе поиска новых технологических решений, была осуществлена разработка экономически рентабельной технологии производства многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками, полученные результаты, представлены в таблице 4. Состав данной композиции позволяет реализовать стабильный качественный технологический процесс производства рукавной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

Таблица 4 – Механические характеристики многослойной термоусадочной пленки, толщиной 50 мкм

Наименование показателя	Продольное направление (MD)		Поперечное направление (CD)	
	Факт.	Норма.	Факт.	Норма
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]	22,34	14,7	19,77	13,7
ϵ , [%]	355	350	700	350
Усадочные свойства, [%]	70	70	30	25

В процессе эксплуатации многослойной термоусадочной пленки, толщиной 50 мкм, обнаружено, что упаковочные линии испытывают значительные технические трудности. Детальное изучение проблем, вызывающих технологический сбой, позволило определить контрольные точки (рисунок 9).

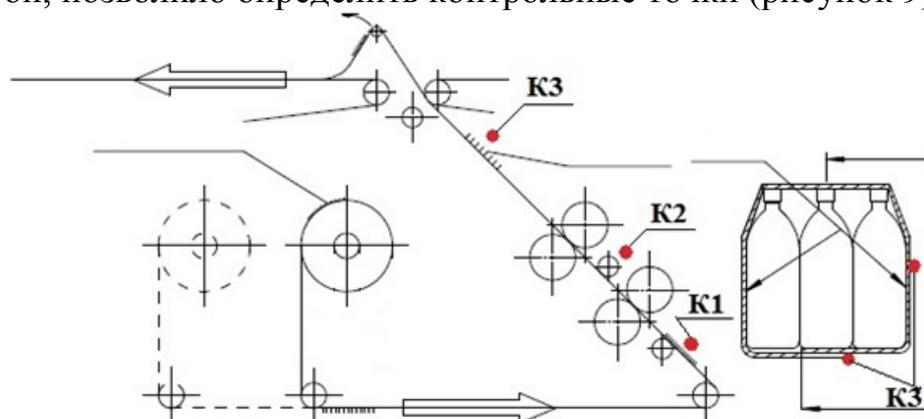


Рисунок 9 – Изображение технологических узлов с выявленными проблемными зонами: К1 замятие пленки на ноже; К2 проскальзывание пленки между тянущими элементами оборудования; К3 падение сформированного кейса с конвейера линии из-за налипания пленки к продукции

Эксплуатационные показатели термоусадочной полиэтиленовой пленки нелинейно зависят от ее толщины. Дальнейшее исследование поверхности и поперечного сечения многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с помощью РЭМ, выявило выраженные дефекты поверхности (рисунок 10).

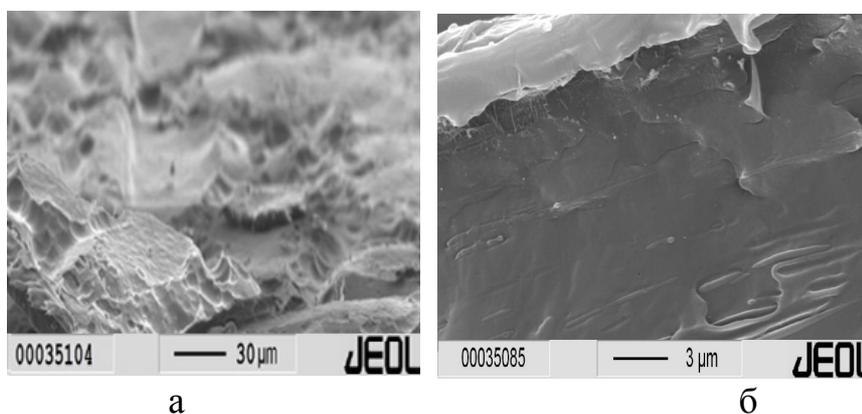


Рисунок 10 – Электронные снимки многослойной термоусадочной двухосно-ориентированной полиэтиленовой пленки толщиной 50 мкм: а – поверхность пленки; б – поперечное сечение пленки

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что морфология поверхности и ее дефекты служат основной причиной возникновения технологических сбоев во время упаковки в термоусадочную пленку, на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.

4. Исследование особенностей структуры поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной СК на основе CaCO₃

С целью повышения качественных характеристик многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм и устранения выявленных технологических проблем на упаковочных линиях была проведена оценка влияния СК на основе CaCO₃ (Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303) на технологические процессы высокоскоростного автоматизированного упаковывания, релаксационные показатели (продольная и поперечная усадка), морфологию поверхности и величину остаточных напряжений многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

Исследованные СК вводились в полимерное сырье внешних слоев многослойной термоусадочной пленки в массовом количестве 1 - 4 %, с помощью высокоточной дозирующей системы Sysmetric (Израиль). Достигнутое значение статического коэффициента трения (экспериментально установленного в промышленных условиях) образцов термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями СК на основе CaCO₃ Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с концентрацией – 1; 1,5 % – не оптимальна для высокоскоростного режима работы автоматизированных упаковочных линий. Образцы термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с концентрациями СК 3,5; 4 % обладали повышенной мутностью.

На основании полученных результатов было принято решение, о том, что образцы многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями (с концентрациями СК 1; 1,5; 3,5; 4 %) из-за полученных не удовлетворительных качественных характеристик – не подвергать дальнейшим испытаниям и исследованиям.

Основные механические характеристики термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Механические характеристики многослойной термоусадочной пленки модифицированной СК CALTECH Y 303

Показатель	Содержание модификатора, %			
	0	2,0	2,5	3,0
ПТР, [г/10мин]	0,57	0,56	0,56	0,55
σ_T , [МПа]				
MD	17,49	18,34	17,27	16,32
CD	11,48	12,74	11,43	10,27
$\sigma_{растяж}$, [МПа]				
MD	22,34	23,98	22,29	21,87
CD	19,77	20,29	19,23	18,65

ε , [%]				
MD	355	810	806	805
CD	700	990	987	950
$E_{\text{раст}}$, [МПа]				
MD	18,20	20,54	19,16	18,85
CD	15,74	19,99	16,59	16,06

Таблица 6 – Механические характеристики многослойной термоусадочной пленки модифицированной СК Vatpol 210 PE

Показатель	Содержание модификатора, %			
	0	2,0	2,5	3,0
ПТР, [г/10мин]	0,57	0,55	0,55	0,54
σ_T , [МПа]				
MD	17,49	19,27	18,07	17,24
CD	11,48	13,14	12,69	11,09
$\sigma_{\text{растяж}}$, [МПа]				
MD	22,34	25,32	23,14	21,20
CD	19,77	21,21	20,34	19,58
ε , [%]				
MD	355	910	906	897
CD	700	1090	1065	1000
$E_{\text{раст}}$, [МПа]				
MD	18,20	22,34	21,02	19,51
CD	15,74	18,02	17,79	17,06

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что с увеличением концентрации СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 до 2 % наблюдается рост деформационно-прочностных характеристик многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм. Однако с увеличением концентрации от 2,5 % СК обоих марок соотношение концентрация/деформация показывает монотонное снижение. Эффект повышения физико-механических показателей связан с наличием концентраторов напряжений в виде частиц CaCO_3 . С увеличением концентрации СК от 2,5% обоих марок микронеоднородность приводит к снижению прочностных характеристик из-за локализации частиц мела (рисунок 11).

Значимые показатели эксплуатационных свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, определяющие прочность, стойкость к проколу в процессах эксплуатации, представлены на рисунке 12.

Экспериментальным путем установлено, что наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды достигается при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 с установленным показателем статического коэффициента

трения $\mu_c = 0,38$, однако полученные значения эксплуатационных характеристик при концентрации 3 % СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 (прочность на раздир, стойкость к удару, прочность при растяжении) – не удовлетворяют достигнутым показателям не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, следовательно исследуемые СК Vatpol 210 PE, CALTECH Y 303 не могут быть использованы для модификации свойств многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

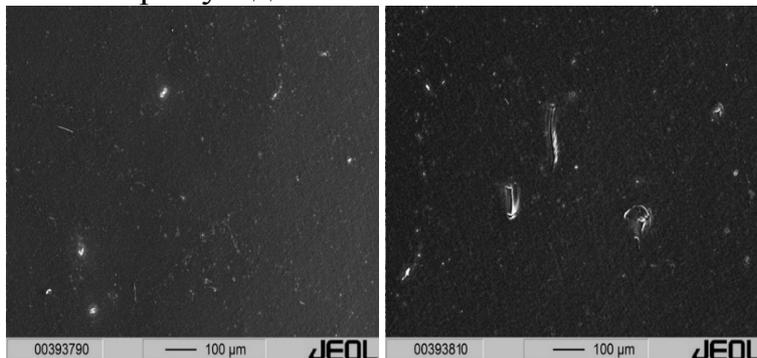


Рисунок 11 – Электронные снимки поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки толщиной 50 мкм: а – поверхность, модифицированная СК Vatpol 210 PE – 2,5 %; б – поверхность, модифицированная СК CALTECH Y 303 – 2,5 %

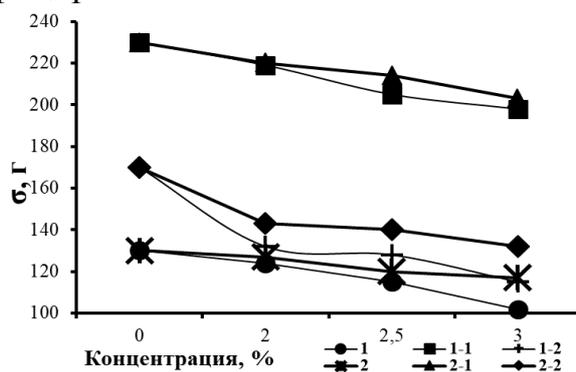


Рисунок 12 – Диаграмма зависимости эксплуатационных показателей от концентрации СК на основе CaCO_3 в поверхностных слоях пленки: 1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (MD) СК CALTECH Y 303; 1-1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (CD) СК CALTECH Y 303; 1-2 – $\sigma_{\text{удар}}$ СК CALTECH Y 303; 2 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (MD) СК Vatpol 210 PE; 2-1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (CD) СК Vatpol 210 PE; 2-2 – $\sigma_{\text{удар}}$ СК Vatpol 210 PE

5. Исследование особенностей структуры поверхностных слоев многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, модифицированной разработанными ФКУН на основе природного наполнителя

Механические характеристики полученной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями сравнивались с показателями не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной пленки, толщиной 50 мкм, представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Механические характеристики термоусадочной пленки модифицированной ФКУН-1

Показатель	Содержание модификатора, %							
	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ПТР, [г/10мин]	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,55
σ_T , [МПа]								
MD	17,49	19,60	20,71	21,28	21,40	21,97	21,37	20,35
CD	11,48	13,27	13,79	14,00	14,05	14,24	14,02	13,58
$\sigma_{растяж}$, [МПа]								
MD	22,34	23,94	24,05	25,76	26,34	26,98	26,21	25,82
CD	19,77	20,45	20,96	22,44	22,62	23,12	22,57	21,91
ϵ , [%]								
MD	355	420	510	712	737	815	765	701
CD	700	807	937	1010	1057	1070	1004	964
$E_{раст}$, [МПа]								
MD	18,20	23,66	19,75	23,49	17,74	18,50	25,16	19,18
CD	15,74	18,51	18,51	23,47	16,57	16,76	16,52	16,06

Таблица 8 – Механические характеристики термоусадочной пленки модифицированной ФКУН-2

Показатель	Содержание модификатора, %							
	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
ПТР, [г/10мин]	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56
σ_T , [МПа]								
MD	17,49	19,94	21,15	22,03	22,35	23,54	24,01	23,70
CD	11,48	14,41	14,84	15,44	15,92	16,87	16,80	16,09
$\sigma_{растяж}$, [МПа]								
MD	22,34	24,80	25,15	25,30	26,47	27,81	27,91	27,54
CD	19,77	21,70	22,03	22,99	23,91	24,15	24,15	23,19
ϵ , [%]								
MD	355	670	721	824	890	914	960	954
CD	700	1090	1100	1115	1120	1150	1200	1174
$E_{раст}$, [МПа]								
MD	18,20	21,20	22,75	23,47	24,81	25,84	26,24	26,14
CD	15,74	19,64	19,87	20,71	21,17	22,15	22,01	21,60

Наиболее важным показателем для пленочных материалов является предел прочности при растяжении. Необходимо отметить, что при увеличении концентрации ФКУН-1 до 3 % и ФКУН-2 до 3,5 % в общей полимерной системе при изготовлении образцов пленок наблюдается заметный рост прочности при растяжении как в продольном, так и в поперечном направлении. Вероятно, это связано с влиянием ФКУН-1, ФКУН-2 на процессы структурообразования и структуру общей полимерной системы, а именно, формирование малодефект-

ной армированной структуры, определяющей улучшение прочностных свойств пленки в целом.

Значимыми показателями эксплуатационных свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, определяющих прочность, стойкость к проколу и ее нерастяжимость в процессах эксплуатации являются: прочность на раздир, стойкость к удару (рисунок 13) модуль упругости при растяжении (рисунок 14).

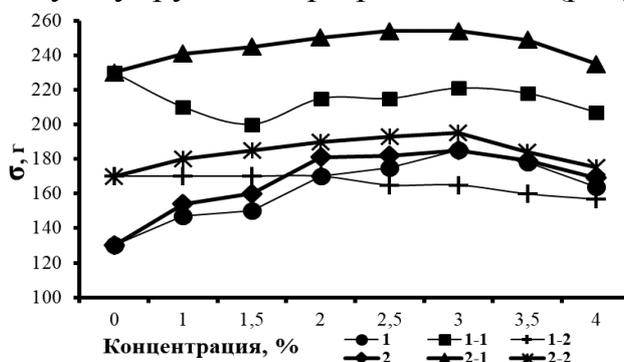


Рисунок 13 – Диаграмма зависимости эксплуатационных показателей от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (MD) ФКУН-1; 1-1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (CD) ФКУН-1; 1-2 – $\sigma_{\text{удар}}$ ФКУН-1; 2 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (MD) ФКУН-2; 2-1 – $\sigma_{\text{раздир}}$ (CD) ФКУН-2; 2-2 – $\sigma_{\text{удар}}$ ФКУН-2

Полученные значения демонстрируют следующее, что по достижению 3,5 % ФКУН-1 показатель прочности на раздир по Элмендорфу увеличивается на 37 % в продольном направлении, снижается на 5 % в поперечном направлении относительно показателей не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки. Показатели ФКУН-2 при концентрации 3,5 % увеличиваются на 37 % в продольном направлении, на 8 % в поперечном. Показатель стойкости к удару при использовании ФКУН-1 при концентрации 3,5 % падает на 6 %, с использованием ФКУН-2 увеличивается на 8 %.

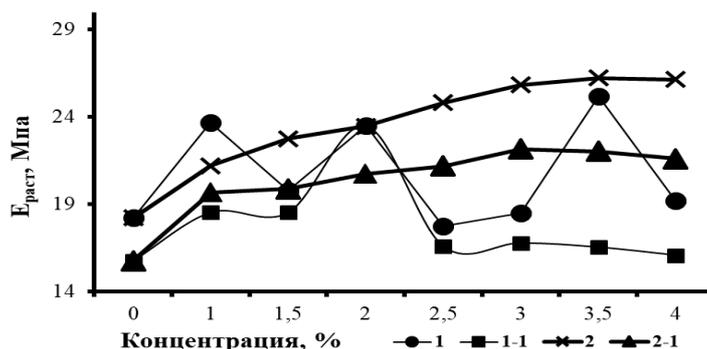


Рисунок 14 – Диаграмма зависимости модуля упругости от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – $E_{\text{раст}}$ (MD) ФКУН-1; 1-1 – $E_{\text{раст}}$ (CD) ФКУН-1; 2 – $E_{\text{раст}}$ (MD) ФКУН-2; 2-1 – $E_{\text{раст}}$ (CD) ФКУН-2

Величина модуля упругости (рисунок 14) при концентрации 3,5 % ФКУН-1 увеличивается на 38 % в продольном направлении и 5 % в поперечном направлении, для ФКУН-2 увеличивается на 44 % в продольном направлении,

на 40 % в поперечном.

Необходимо отметить, что области диаграмм с концентрацией 4 % ФКУН обоих марок демонстрируют некоторое падение эксплуатационных характеристик (рисунки 13, 14), тем не менее полученные значения остаются выше значений не модифицированной многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

Зависимость статического коэффициента трения, показателя применимости пленки в условиях автоматизированного высокоскоростного процесса упаковывания, от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки представлена на рисунке 15.

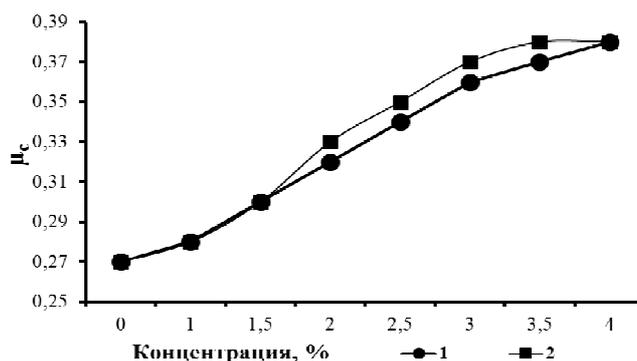


Рисунок 15 – Зависимость статического коэффициента трения от концентрации ФКУН в поверхностных слоях пленки: 1 – ФКУН-1; 2 – ФКУН-2

На основе полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ФКУН-1, ФКУН-2 наблюдается рост показателей, происходящий за счет увеличения развитости удельной поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм.

Характер распределения частиц ФКУН-1, ФКУН-2 с концентрацией 4 % в поверхностном слое многослойной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, был изучен с помощью электронных снимков, результаты представлены на рисунке 16.

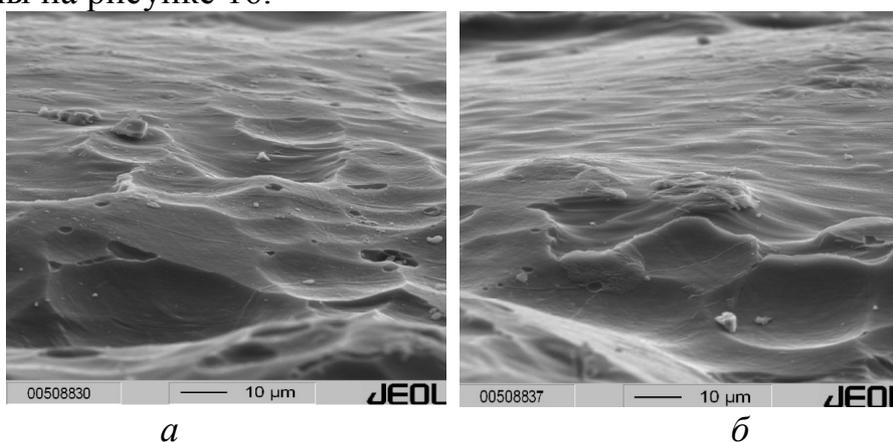


Рисунок 16 – Электронные снимки поверхности многослойной двухосно-ориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм: *а* – модифицированная ФКУН-1 – 4 %; *б* – модифицированная ФКУН-2 – 4 %

Полученные снимки демонстрируют одинаковый характер распределения

частиц ФКУН-1, ФКУН-2 на поверхности пленочных образцов.

Морфологию изучали с помощью электронной микроскопии в режиме SE image/topography с программным приложением EDX спектроскопии. Результаты исследования представлены на рисунке 17.

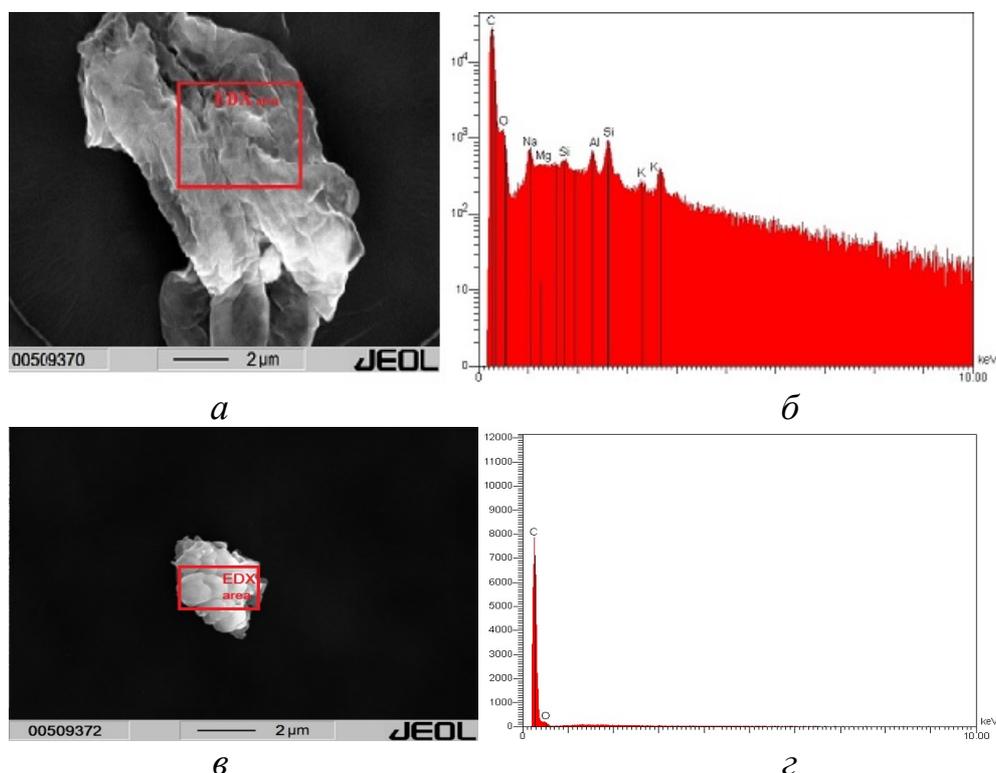


Рисунок 17 – Комплексное исследование морфологии агломерата: *а* – частица ФКУН-1 с выделенной областью для исследования EDX спектроскопии; *б* – EDX спектроскопия выделенной области; *в* – частица агломерата с выделенной областью для исследования EDX спектроскопии; *г* – EDX спектроскопия выделенной области

Увеличение развитости удельной поверхности пленки за счет миграции частиц наполнителя к поверхностным слоям определяет повышение коэффициента статического трения – наиболее значимого показателя применимости пленки в условиях автоматизированного высокоскоростного процесса упаковывания. Полученные результаты, проведенных исследований (рисунки 16 и 17), свидетельствуют о том, что обнаруженные участки с агломератами на поверхности пленки – это образования, состоящие из концентрированных частиц диатомита и полимерной системы.

Наличие оболочки из полимерного или адгезионного слоя обуславливает низкое абразивное воздействие модифицированной пленки на движущиеся поверхности упаковочного оборудования.

Таким образом, реализован способ модификации поверхностных слоев многослойных термоусадочных тонких пленок, разработанными ФКУН. Проведенные промышленные испытания образцов многослойной двухосноориентированной термоусадочной полиэтиленовой пленки, толщиной 50 мкм, с модифицированными поверхностными слоями полученных ФКУН показали,

что наибольшая эффективность работы упаковочного узла на автоматизированной высокоскоростной линии розлива минеральной воды (предприятие ООО «ТЭСТИ», г. Железноводск, пос. Иноземцево) достигается при концентрации 3; 3,5 и 4 % ФКУН-1 и ФКУН-2 с установленным показателем статического коэффициента трения 0,37 – 0,38. Разработаны оптимальные рецептуры и технология производства многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм, с введением функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя в поверхностные слои. На основе экономического обоснования реализовано внедрение ФКУН в промышленное производство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе выполнен комплекс исследований с использованием современных физико-химических методов по изучению зависимости влияния состава материала полимерного сырья от содержания функционального концентрата с наполнителем природного происхождения на свойства многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых пленок. Обобщение полученных в работе результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Разработан способ модификации свойств многослойных двухосно-ориентированных термоусадочных полиэтиленовых тонких пленок, на основе различных полимерных систем по средствам регулируемого влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя, вводимого в процессе переработки полимера и импортозамещения концентратов функциональных добавок.
2. Проведена оптимизация процесса производства, состава слоев и толщины трехслойной термоусадочной полиэтиленовой пленки, используемой на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях.
3. Определен наиболее эффективный наполнитель-модификатор для двухосно-ориентированных термоусадочных многослойных плёнок - наполнитель природного происхождения, тонкопористой породы - диатомит Инзенского месторождения, обладающий комплексом ценных свойств.
4. Разработан ряд новых наполненных функциональных концентратов и технология их производства для введения в многослойные двухосно-ориентированные термоусадочные полиэтиленовые пленки, толщиной 50 мкм. Выявлено, что 20 % содержание ультрадисперсного природного минерального наполнителя приводит к увеличению физико-механических свойств, получаемых функциональных концентратов на основе ПЭВД и СЭБГП.
5. Установлено, что выпускаемые СК на основе CaCO_3 не могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок для двухосно-ориентированных многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок с последующим применением в автоматизированных высокоскоростных процессах упаковывания ввиду не удовлетворительных эксплуатационных характеристик полученных модифицированных термоусадочных полиэтиленовых пленок.

6. Проведенное исследование влияния процентного содержания ФКУН на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок, толщиной 50 мкм позволило установить, что при концентрации ФКУН до 4 % показатели прочности при растяжении, прочность на раздир, стойкость к удару значительно выше не модифицированной двухосно-ориентированной трехслойной термоусадочной полиэтиленовой пленки.
7. Разработана технология процесса крупнотоннажной промышленной упаковки на высокоскоростных автоматизированных упаковочных линиях в многослойную поверхностно модифицированную двухосно-ориентированную термоусадочную полиэтиленовую пленку, толщиной 50 мкм. Проведенные исследования механических свойств, релаксационных показателей, морфологии поверхности - подтвердили эффективность модифицирования многослойных термоусадочных тонких полиэтиленовых пленок разработанными ФКУН с концентрацией 3-4 %.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Кузьмина, А.В. Внедрение технологии тонких многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками / А.В.Кузьмина, А.Л.Слонов, Г.М.Данилова-Волковская // Пластические массы. – 2014. – № 9-10. – С. 38-40.
2. Кузьмина, А.В. Модификация поверхностных слоев тонких многослойных термоусадочных полиэтиленовых пленок мелонаполненной добавкой Vatpol 210 PE / А.В.Кузьмина, А.Л.Слонов, Г.М.Данилова-Волковская // Пластические массы. – 2014. – № 11-12. – С. 31-34.
3. Кузьмина, А.В. Эффект сдвигового напряжения в кристаллической структуре матрицы и механические характеристики композиций ПВД/ПНД с CaCO_3 предназначенных для производства многослойных термоусадочных тонких пленок / А.В.Кузьмина, А.Л.Слонов, Г.М.Данилова-Волковская // Известия КБГУ. – 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 14-20.
4. Кузьмина, А.В. Технология получения тонких трехслойных термоусадочных пленок из модифицированного полиэтилена с комплексом регулируемых эксплуатационных характеристик и высокой технологичностью / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // Современная наука и инновации. – 2015. – Т. 11. – №3. – С. 16-24.
5. Иванникова, А.В. Методика исследования влияния наполнителя на теплофизические свойства на основе полиэтилена высокого давления/сополимера этилена с бутеном, гексеном и пропиленом / А.В.Иванникова, Г.М.Данилова-Волковская // Современная наука и инновации. – 2017. – Т.17. – №1. – С.287-288.
6. Иванникова, А.В. Разработка функциональной добавки на основе наноразмерного наполнителя природного происхождения для производства многослойных термоусадочных тонких пленок / А.В.Иванникова, Г.М.Данилова-Волковская, М.Х.Лигидов // Пластические массы. – 2017. – № 7-8. – С. 44-46.
7. Иванникова, А.В. Влияние концентрации функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя на механические, эксплуатационные характеристики термоусадочных пленок в промышленных условиях / А.В.Иванникова // Известия КБГУ. – 2018. – Т. 3. – № 4. – С. 29-33.

Статьи в зарубежных журналах и изданиях:

8. Кузьмина, А.В. Получение тонких многослойных термоусадочных пленок из модифицированного полиэтилена с комплексом регулируемых эксплуатационных характеристик / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // Збірник статей (рівень стандарту, академічний рівень). – Киев: Центр наукових публікацій: 2015. – С.108-111.

Статьи в материалах научных конференций:

9. Кузьмина, А.В. Проблемы производства гибкой тканой упаковки (тезисы) / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская, В.Н.Шогенов // Мат. VIII Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: 2012. – С. 71-74.
10. Кузьмина, А.В. Влияние состава модифицирующих систем на свойства ориентированных полипропиленовых нитей и оптимизация технологического процесса производства тканой тары (тезисы) / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // Мат. IX Всероссийской науч.-практ. конф. молодых ученых «Наука и устойчивое развитие». – Нальчик: 2013. – С. 34-37.
11. Кузьмина, А.В. Внедрение технологии производства тонких многослойных термоусадочных пленок / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // Мат. X Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: 2014. – С. 98-102.
12. Кузьмина, А.В. Повышение ударной вязкости в композициях ПВД/ПНД с CaCO_3 предназначенных для производства многослойных термоусадочных тонких пленок // Мат. XI Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» / А.В.Кузьмина, А.Л.Слонов, Г.М.Данилова-Волковская. Нальчик: 2015. – С. 161-166.
13. Кузьмина, А.В. Эффект повышения ударной вязкости в композициях ПВД/ПНД с CaCO_3 предназначенных для производства многослойных термоусадочных тонких пленок / А.В.Кузьмина, Г.М.Данилова-Волковская // ЕВРАЗИЙСКИЙ СОЮЗ УЧЕНЫХ (ЕСУ). – 2015. V. 16. – № 7. – С. 85-87.
14. Иванникова, А.В. Разработка нового полимерного композиционного материала с ультрадисперсным наполнителем минеральным природного происхождения для производства многослойных термоусадочных тонких пленок / А.В. Иванникова, Г.М. Данилова-Волковская // Мат. XII Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: 2016. – С. 135-142.
15. Иванникова, А.В. Исследования влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя на поверхностные слои многослойных термоусадочных пленок / А.В.Иванникова, Г.М.Данилова-Волковская // Мат. Всероссийской науч.-практ. конф. «Университетская наука – региону». Пятигорск: 2017. – Т. 1. – С. 53-55.
16. Иванникова, А.В. Исследования влияния функционального концентрата ультрадисперсного наполнителя на поверхностные слои многослойных полиэтиленовых пленок, предназначенных для усаживания в термо-тоннелях / А.В.Иванникова, Г.М.Данилова-Волковская // Мат. XIII Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: 2017. – С. 82-87.

Патент

17. Данилова-Волковская Г.М., Иванникова А.В., Шимловская В.Ю. Функциональный концентрат ультрадисперсного наполнителя и композиционные материалы на его основе // Патент на изобретение № 2655031, от 25.05.2018, Бюл. № 15.