

РОЗРОБКА СПРЯМОВАНОГО РЕГУЛЮВАННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ КОПОЛІМЕРА ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ ЩО НЕ ПІДТРИМУЮТЬ ГОРІННЯ

Чулєєва О. В.

Об'єктом дослідження є реологічні процеси в'язкого плинущу полімерних композиційних матеріалів, які не підтримують горіння. Одним з найбільш проблемних питань, що виникають під час переробки полімерних композиційних матеріалів, є підвищення в'язкості, яка потребує збільшення напруг зсуву для досягнення заданої швидкості.

З метою вирішення цієї проблеми розроблено метод спрямованого регулювання реологічних характеристик полімерних композицій за допомогою введення до їх складу модифікатора. Вивчено вплив модифікатора на процеси в'язкого плинущу композиційних матеріалів кополімеру етилену з вінілацетатом, які не підтримують горіння та наповнювачів-антипиренів. В дослідженнях використовували кополімер етилену з вінілацетатом. Вміст вінілацетату складає 18 % та 28 %; ППР 2,5 г/10 хв. та ППР 5 г/10 хв. Модифікатор – аміносилан. Наповнювачі-антипирени:

- тригідрати оксиду алюмінію з середнім діаметром часточок 1,5 мкм та 3,0 мкм;
- дигідрати оксиду магнію з середнім діаметром часточок 3,0 мкм та 3,7 мкм;
- гідромагnezит з середнім діаметром часточок 1,4 мкм.

Використовуючи метод капілярної віскозиметрії, визначено наступні характеристики: показник плинущості розплаву, напруження зсуву, швидкість зсуву, ефективну в'язкість та енергію активації в'язкого плинущу. Показник плинущості розплаву зменшується у разі використання наповнювачів-антипиренів з меншим середнім діаметром часточок. Показник плинущості розплаву полімерної композиції з використанням наповнювачів-антипиренів різної хімічної природи та дисперсності підвищується під час введення модифікатора. Для тригідратів оксиду алюмінію в 2–8 рази, для дигідратів оксиду магнію в 2,2–3 рази, для гідромагnezитів в 2,0–2,2 рази. Напруження зсуву та ефективна в'язкість навпаки зменшується під час введення модифікатора в полімерну композицію.

Отримані результати дозволяють підвищувати продуктивність під час переробки розроблених матеріалів за рахунок зниження таких показників, як в'язкість, напруження зсуву, підвищення показників плинущості розплаву та швидкості зсуву. Це в свою чергу позитивно вплине на зниження енергозатрат та терміну виготовлення кабельної продукції.

Результати будуть корисними під час розробки рецептур полімерних композицій для кабельної продукції та спрямованого регулювання технологічних показників під час їх переробки.

Ключові слова: композиційні матеріали, кополімер етилену з вінілацетатом, наповнювачі-антипірени, реологічні властивості.

1. Вступ

Одним з самих крупнотонажних споживачів електроізоляційних полімерних матеріалів є кабельна промисловість. За останні роки підвищилися технічні вимоги щодо кабельних виробів та як слідство, необхідність розробки нових прогресивних матеріалів, в тому числі полімерних композиційних матеріалів, що не підтримують горіння. Перспективність композиційних матеріалів поліолефінів, які не підтримують горіння, є слідством зростаючого їх використання та більш жорстких вимог з пожежної безпеки проводів та кабелів для енергетичної галузі, атомної енергетики, залізничного транспорту, будівництва тощо. Тобто матеріали ізоляції та оболонки мають відповідати Європейським стандартам:

- EN 50363-7:2005 Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 7: Halogen-free, thermoplastic insulating compounds;
- EN 50363-5:2005 Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 5: Halogen-free, cross-linked insulating compounds;
- EN 50363-6:2005 Insulating, sheathing and covering materials for low voltage energy cables. Part 6: Halogen-free, cross-linked sheathing compounds.

Переробка полімерних композиційних матеріалів, які не підтримують горіння, викликає дуже великі складнощі, що обумовлено великим вмістом наповнювачів-антипіренів. Реологічні властивості розплаву полімерних композицій впливають не тільки на умови їх переробки, а також на експлуатаційні характеристики [1]. Наприклад, зниження в'язкості та підвищення швидкості зсуву при переробці призводить до підвищення молекулярної орієнтації і покращенню механічних властивостей [2]. Тому спрямоване регулювання реологічних властивостей за допомогою введення модифікуючих інгредієнтів, їх залежність від хімічного складу та кількості наповнювачів, а також дисперсності, є актуальною проблемою.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом досліджень є реологічні процеси в'язкого плинину полімерних композиційних матеріалів, які не підтримують горіння. З метою забезпечення показників негорючості полімерної композиції мають високий ступень наповнення до 60 % мас. Одним з найбільш проблемних місць є процес переробки таких композицій. Введення наповнювачів в полімерну матрицю значно знижує показник плинності розплаву полімеру, підвищує ефективну в'язкість та напруження зсуву. Для покращення цих показників в полімерну композицію вводили модифікатор – аміносилан. Використовували полімерну матрицю – кополімер етилену з вінілацетатом. Неорганічні наповнювачі-

антипірени – тригідрат оксиду алюмінію, дигідрат оксиду магнію та гідромагнезит.

3. Мета та задачі дослідження

Метою досліджень є вивчення особливостей спрямованого регулювання реологічних властивостей композиційних матеріалів кополімерів етилену з вінілацетатом, що не підтримують горіння в залежності від складу наповнювачів-антипіренів, їх фракційного складу та кількості модифікатора.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

1. Дослідити залежність показника плинності розплаву полімерних композицій від їх складу та властивостей інгредієнтів.

2. Встановити закономірності зміни швидкості зсуву від напруження зсуву, ефективної в'язкості від швидкості зсуву полімерних композицій з різними антипіренами та впливу на них модифікатора.

3. Встановити закономірності зміни енергії активації в'язкого плинущу полімерних композицій від кількості наповнювачів-антипіренів та модифікатора.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Дослідження існуючих рішень проблеми демонструє, що одним із засобів зниження горючості полімерних матеріалів поліолефінів є введення до полімерної композиції наповнювачів-антипіренів [3]. З цією метою використовують неорганічні наповнювачі-антипірени. В умовах реальної пожежі ПВХ пластикати, що є елементами кабелів, які мають значення КІ до 40 одиниць, є джерелом виділення корозійноактивних газів HCl та значного задимлення. Тому, з метою вирішення проблем, що пов'язані з виділенням HCl та задимленням, було створено кабельні матеріали, які не виділяють корозійноактивних газів та мають значно нижчий рівень виділення диму [4]. Ці матеріали не тільки збільшують вогнестійкість за рахунок поглинання більшої кількості тепла, але й нейтралізують кислі гази, що призводить до зниження димоутворення. В якості полімерної бази цих матеріалів зазвичай використовують поліолефіни, а в якості антипіренів – тригідрати оксиду магнію, дигідрати оксиду алюмінію, гідромагнезити. Даному напрямку присвячується значна кількість досліджень. Вивчались механічні та вогнестійкі властивості композиційних матеріалів КЕВ та тригідрату оксиду алюмінію з різним діаметром часточок, та визначено зміну цих властивостей в залежності від дисперсності наповнювача [5]. Показано ефективність використання гідроксиду кальцію з метою підвищення вогнестійкості поліетилену середньої густини [6]. За допомогою методів TGA/DSC проводились дослідження полімерних композицій з використанням в якості антипірену діоксиду магнію, визначали теплоємність цих матеріалів [7]. Вивчено синергічні ефекти тригідрату оксиду алюмінію та дигідрату оксиду магнію як антипіренів КЕВ. Ефективність використання цих наповнювачів було доведено, використовуючи методи рентгеноструктурного та калориметричного аналізу, а також визначенням кисневого індексу [8]. Досліджено вплив тригідрату оксиду

алюмінію та меламіну борату на вогнестійкість та виділення диму композицій КЕВ. Методами калориметрії, UL-94 та тестів на дим показано ефективність використання тригідрату оксиду алюмінію та меламіну борату з метою зниження горючості полімерних композицій [9]. Досліджували механічні властивості та вогнестійкість методом кисневого індексу композицій КЕВ та диоксиду магнію для аналізу ефективності $Mg(OH)_2$ [10]. Оцінювали вплив суміші тригідроксиду алюмінію та меламіну на вогнезахисні властивості та виділення диму КЕВ (вміст вінілацетату 60 мас. %, EVA) [11]. Показано вплив наноглини (органоглини та антипіренів (тригідроксиду алюмінію та гідроксиду магнію) на вогнестійкість полімерної суміші етиленвінілацетату (EVA) та поліетилену низької густини (LDPE) [12].

Встановлено, що задля забезпечення властивостей композиційних матеріалів ізоляції та оболонки кабелів, що не підтримують горіння та кращої безпеки електричного обладнання та пристроїв, має бути дуже високий ступень наповнення полімерної матриці гідратами металів. Це може призвести до втрати гнучкості та низьким механічним властивостям. Одночасно виникають проблемами під час переробки [13]. Тому дослідження впливу модифікаторів полімерних композицій, які не підтримують горіння, на реологічні властивості є важливою проблемою. Але багато запитань, які пов'язано зі створенням та переробкою цих матеріалів, все ще недостатньо вивчені.

5. Методи досліджень

Досліджували кополімери етилену з вінілацетатом (КЕВ), характеристики яких наведено в табл. 1, а також наповнювачі-антипірени, в якості яких використовували тригідрати оксиду алюмінію, дигідрати оксиду магнію, суміш магнезиту і гідромагнезиту. Характеристики наповнювачів-антипіренів наведено в табл. 2. Модифікатор – аminosилан (N-(3-триметоксисилан) пропилбутиламин). Характеристики приведені в табл. 3.

Експериментальні зразки полімерних композицій КЕВ з різним відсотком наповнювача-антипірену та модифікатора в складі кожної композиції виготовлено вальцевим методом за температури (443 ± 5) К впродовж (7–10) хв. Вальці мають фрикцію 1,5.

Таблиця 1

Характеристики кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВ)

Показник	КЕВ 1	КЕВ 2
Густина, $кг/м^3$	939	951
Показник плинності розплаву, 2,16 кг, г/10 хв	2,5	5
Вміст вінілацетату, %	18	28

Таблиця 2

Характеристики наповнювачів-антипіренів

Показник	Al(OH) ₃		Mg(OH) ₂		Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O; Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄
	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3	Зразок № 4	Зразок № 5
Масова доля, %:					
– Mg(OH) ₂	–	–	>93	>93,2	98,96
– Al(OH) ₃	>99,2	>99,5	–	–	–
– SiO ₂	<0,05	<0,1	<0,05	2,2±0,2	0,67
– Fe ₂ O ₃	<0,035	<0,03	<0,3	0,12±0,02	0,04
– Na ₂ O	<0,6	<0,4	<0,05	–	<0,05
– CaO	–	–	–	2,2±0,2	–
Медіанний діаметр часточок, мкм:					
– середній (D ₅₀)	1,5	3	3	3,7	1,4
– макс. (D ₉₈)	3,6	18	20	12,5	8,35
– мін. (D ₁₀)	0,5	1	1	1,1	1,02

Таблиця 3

Характеристики аміносилану

Показник	Значення
Густина, кг/м ³ , 20 °С	947
Динамічна в'язкість, мПа·с, 20 °С	2,5
Температура кипіння, °С	260

Інгредієнти полімерних композицій зважували на вагах з точністю до 0,001 г та послідовно завантажували на вальці. Температура робочого валка (443±5) К. Температура холодного валка (438±5) К. Зразки вальцювали 3 хв на зазорі 0,4–0,5 мм. Потім зазор корегували до 2 мм. В процесі вальцювання періодично підрізали не менше ніж 2 рази за хвилину. Останню хвилину вальцювали без підрізів.

Зразки кондиціювали за температури (293±2) К не менше ніж 24 години. Дослідження реологічних властивостей полімерних матеріалів проводили методом капілярної віскозиметрії на приладі ИИРТ-АМ (Измеритель Индекса Расплава Термопластов) (Україна). Обробку результатів та побудову графіків виконували за допомогою програмного забезпечення Microsoft Office Excel 2007.

Адекватність рівняння регресії проводили перевіркою статистичної значимості коефіцієнта детермінації R^2 по F -критерію, визначеного за формулою [14]:

$$F_p = \frac{R^2}{1 - R^2} \cdot \frac{n - m - 1}{m},$$

де n – кількість спостережень; m – кількість факторів у рівнянні регресії.

6. Результати досліджень

Оцінювались реологічні властивості КЕВ, який наповнено, насамперед показник плинності розплаву (ППР), згідно з EN 60811-511:2012. Electric and optical fibre cables – Test methods for non-metallic materials – Part 511: Mechanical tests – Measurement of the melt flow index of polyethylene compounds (IEC 60811-511:2012). А також в'язкість (η) та енергія активації ($E_{ак}$). Як відомо, в'язкість розплаву, а також температура плинності ($T_{п}$) полімерів, значно залежать від концентрації наповнювача, його складу та розміру часточок [15, 16].

Змінювали склад наповнювача-антипірену в полімерних композиціях від 40 мас. % до 60 мас. %. Визначали, як залежить ППР від кількості наповнювача-антипірену за температури 423 К. Послідовні відрізки витисненого з циліндру капілярного віскозиметру матеріалу полімерних композицій зважували на вагах Mettler Toledo (Швейцарія) з точністю до 0,0001 г та визначали їх середню масу. Різниця між максимальними та мінімальними значеннями не перевищує 5 % від середньої маси. Результати наведено на рис. 1, 2.

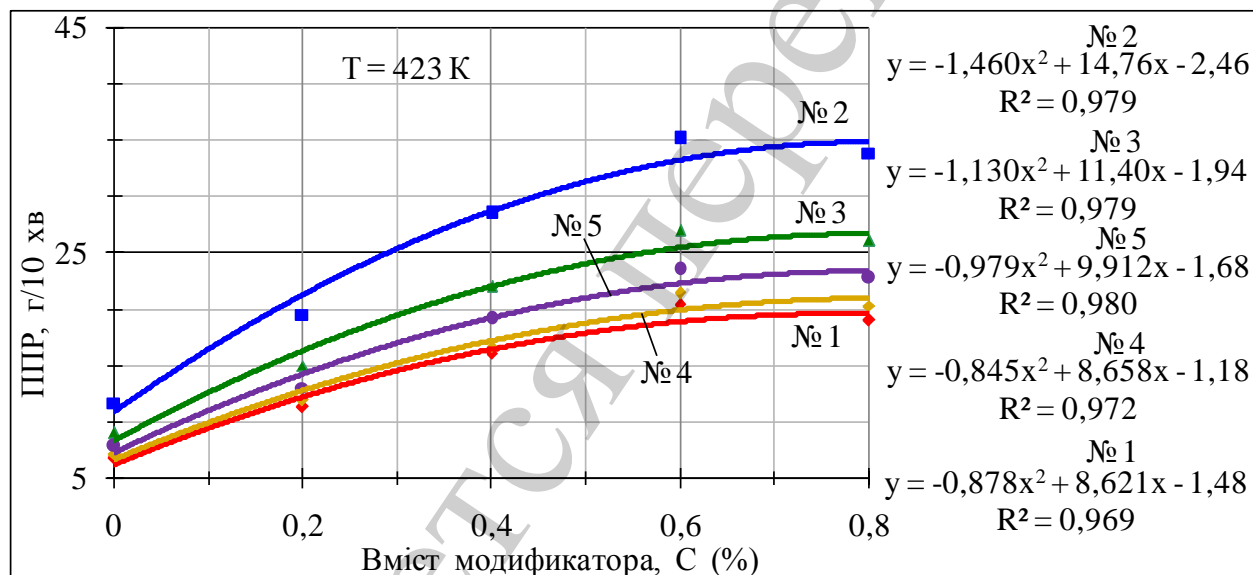


Рис. 1. Залежність показника плинності розплаву (ППР) полімерних композицій КЕВ 1 від кількості модифікатора (антипірену зразок № 1–5)

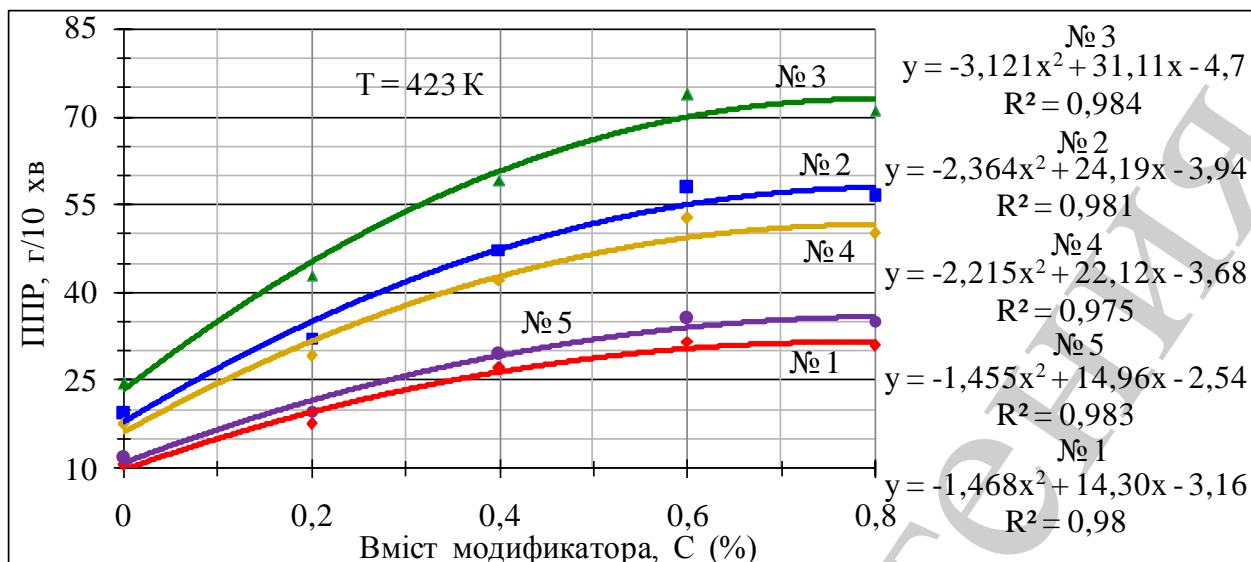


Рис. 2. Залежність показника плинності розплаву (ППР) полімерних композицій КЕВ 2 від кількості модифікатора (антипирени зразок № 1–5)

Реологічне поведіння полімерних композицій визначається не тільки температурою та ППР, але й напруженням зсуву, швидкістю зсуву за яких здійснюється плин розплаву.

Реологічні властивості полімерних композицій вивчали за температури 403–423 К та навантаженні 21,6 Н, 38 Н, 50 Н, 100 Н, 125 Н, 216 Н.

Використовуючи отримані дані, розраховували напруження зсуву, швидкість зсуву та ефективну в'язкість [17].

Напруження зсуву визначали за формулою:

$$\tau = (P - P_{ex}) \frac{r}{2 \cdot L \cdot \pi \cdot R^2},$$

де τ – напруження зсуву, Па; P – тиск, необхідний для забезпечення витрати через капіляр, дин; P_{ex} – вхідні втрати, дин; R – радіус циліндру, см; r – радіус капіляра, см; L – довжина капіляру, см.

Швидкість зсуву визначали за формулою:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r^3},$$

де $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву, с⁻¹; Q – витрата матеріалу, см³/с ($Q = \pi \cdot R \cdot 2 \cdot h$, де h – стаціонарна швидкість занурення поршню, см/с; R – радіус циліндру, см); r – радіус капіляру, см.

Ефективну в'язкість визначали за формулою:

$$\eta_{ef} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}},$$

де η_{ef} – ефективна в'язкість, Па·с.

Будували графіки логарифмічної залежності напруження зсуву від швидкості зсуву та ефективної в'язкості від швидкості зсуву.

Результати наведено на рис. 3–6.

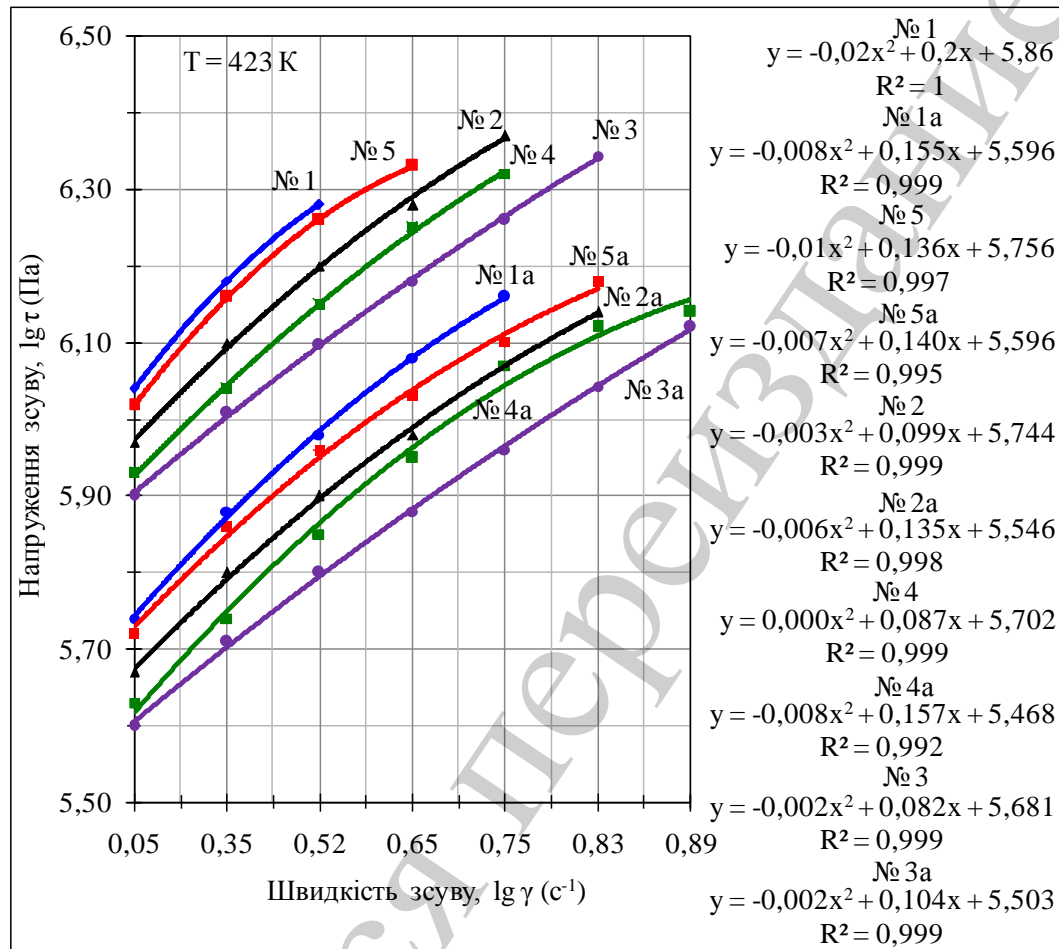


Рис. 3. Залежність швидкості зсуву від напруження зсуву полімерних композицій на основі КЕВ 1 та антипиренів (Зразок № 1–5) без модифікатора і з модифікатором в кількості 0,6 % (Зразок № 1а–5а)

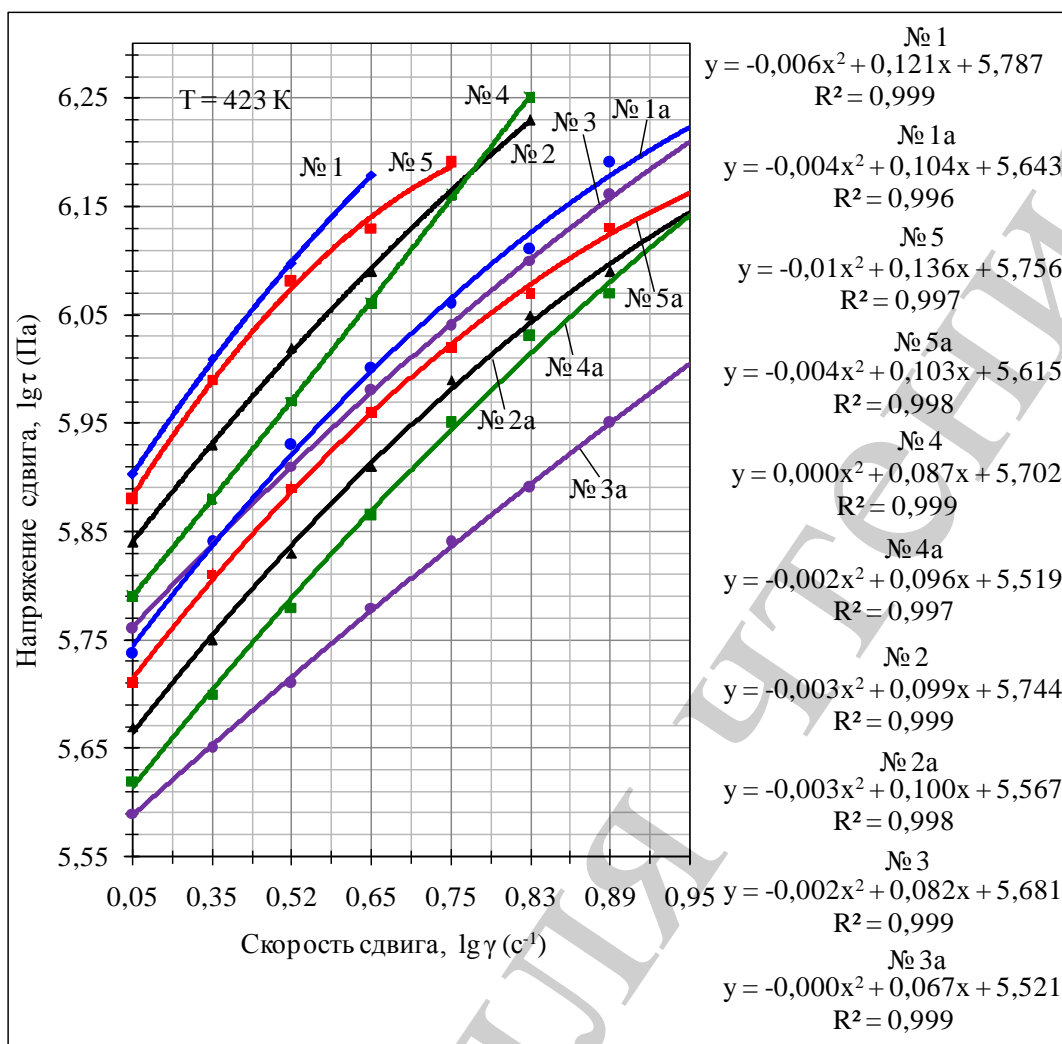


Рис. 4. Залежність швидкості зсуву від напруження зсуву полімерних композицій на основі КЕВ 2 та антипиренів (Зразок № 1–5) без модифікатора і з модифікатором в кількості 0,6 % (Зразок № 1a–5a)

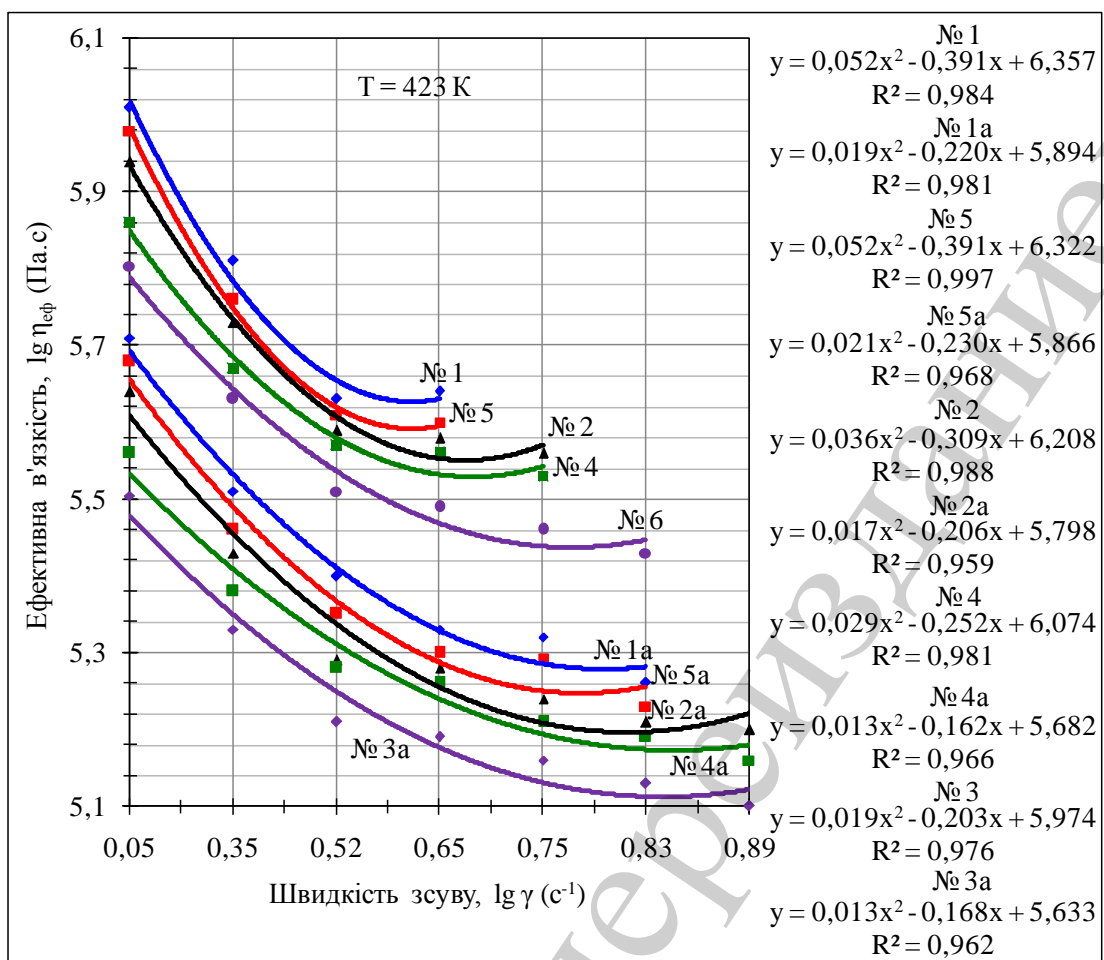


Рис. 5. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву полімерних композицій на основі КЕВ 1 та антипиренів (Зразок № 1–5) без модифікатора і з модифікатором в кількості 0,6 % (Зразок № 1а–5а)

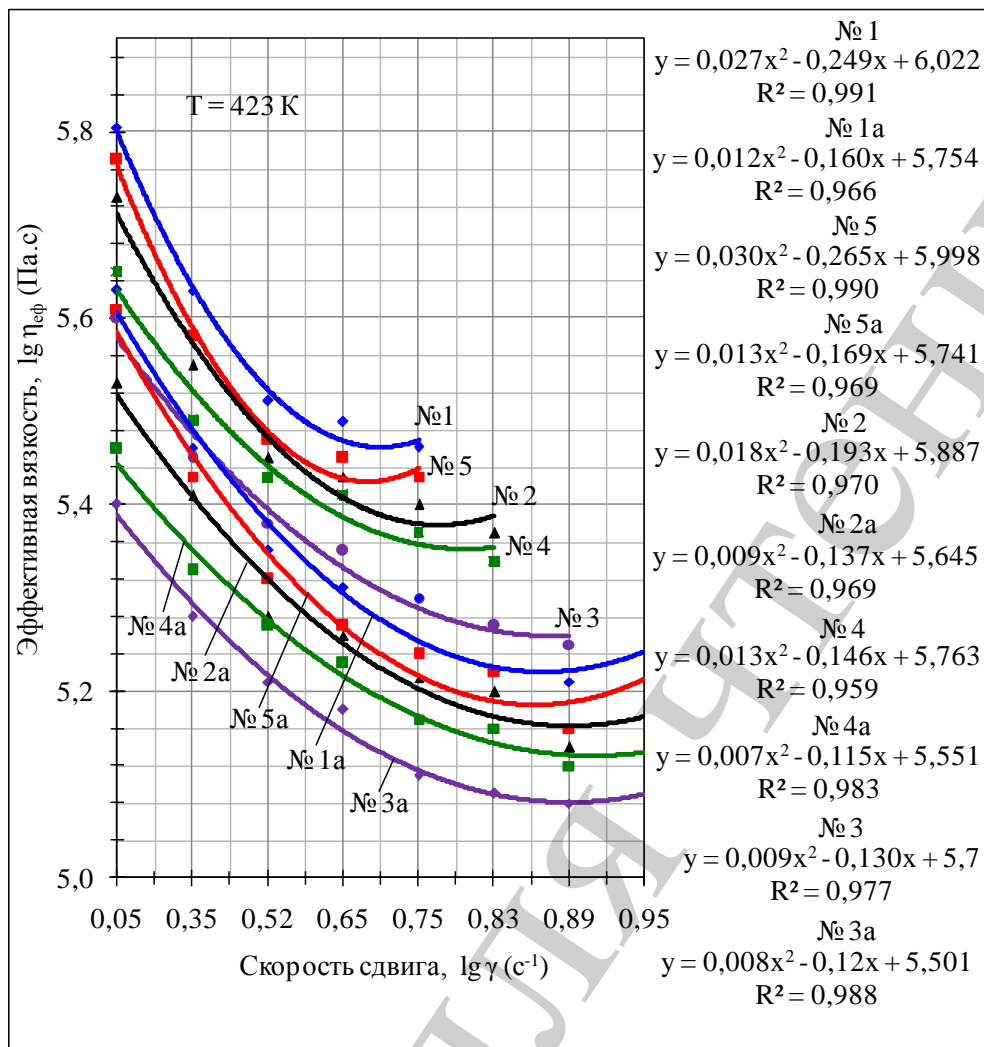


Рис. 6. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву полімерних композицій на основі КЕВ 2 та антипиренів (Зразок № 1–5) без модифікатора і з модифікатором в кількості 0,6 % (Зразок № 1a–5a)

З метою оцінювання енергії, яка необхідна для переходу системи в так званий перехідний стан, тобто коли врівноважені руйнування та створення зв'язків, необхідно розрахувати енергію активації.

Енергію активації в'язкого плинину визначали за формулою [18]:

$$E_{\text{ак}} = \frac{R \cdot T_1 T_2 \ln(\text{ППР}_1 / \text{ППР}_2)}{T_2 - T_1},$$

де T – температура вимірювання, К; ППР_1 и ППР_2 – показники плинності розплаву за T_1 и T_2 , г/10 хв; R – універсальна газова постійна, $R=8,314$ Дж/моль.

Результати наведено на рис. 7, 8.

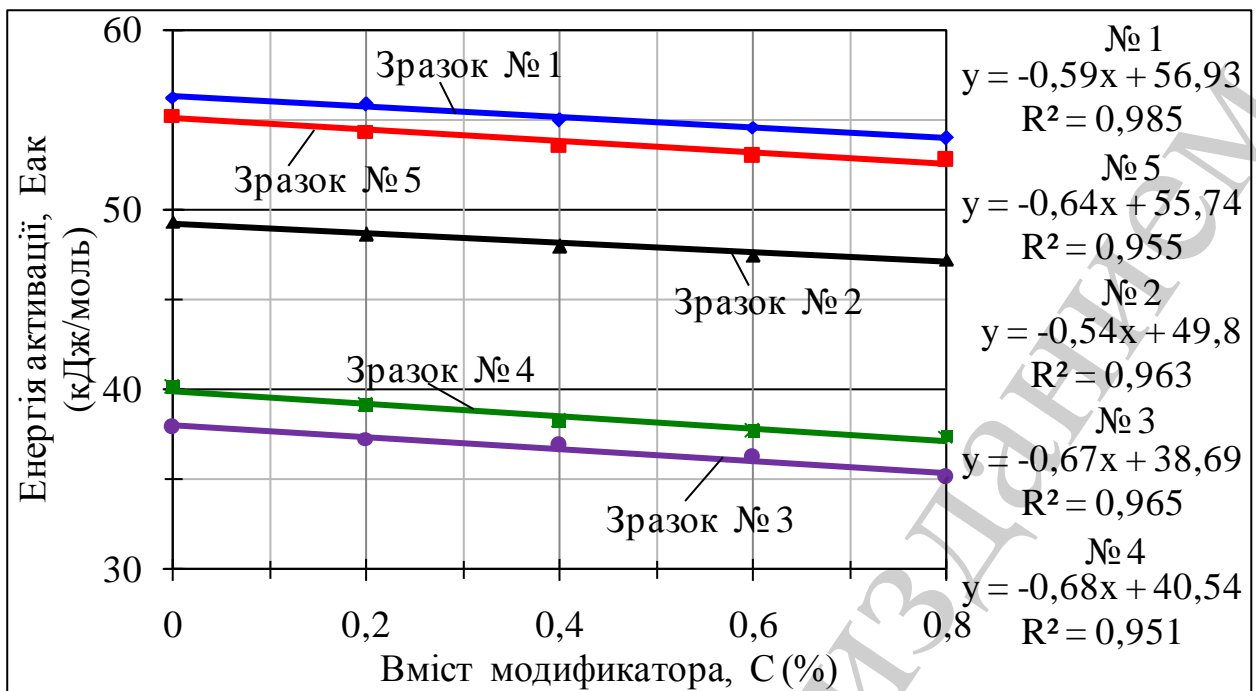


Рис. 7. Залежність енергії активації в'язкого плинущу полімерних композицій на основі КЕВ 1 і антипиренів (зразок № 1–5) від кількості модифікатора

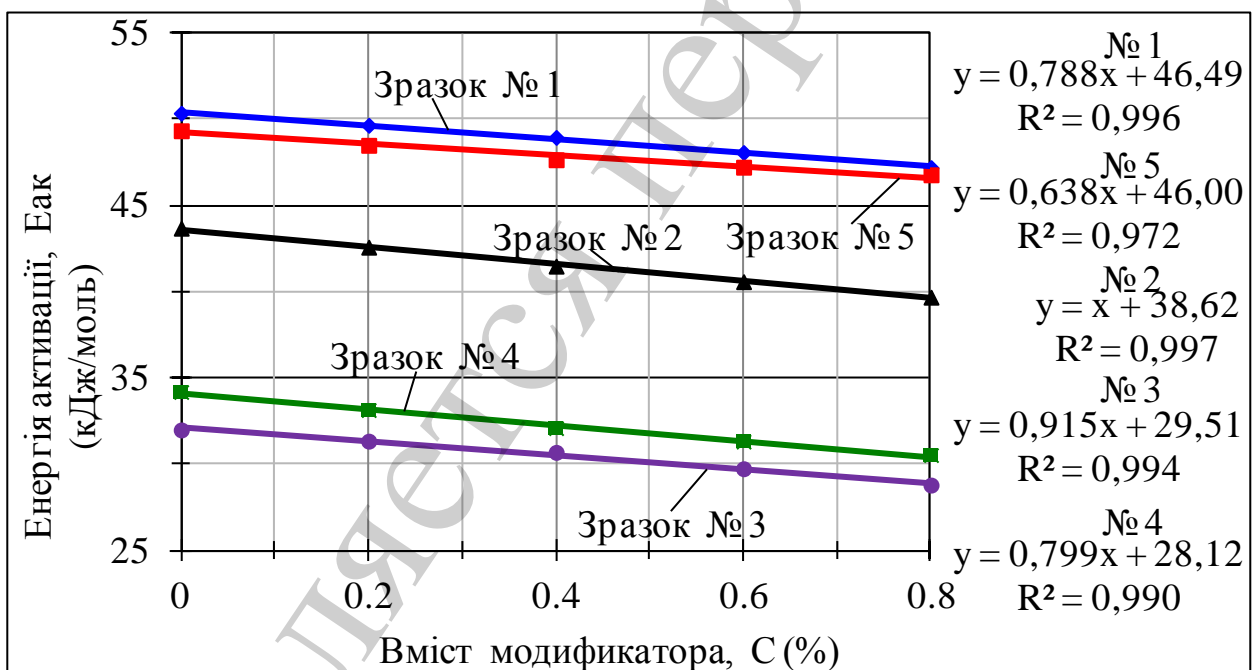


Рис. 8. Залежність енергії активації в'язкого плинущу полімерних композицій на основі КЕВ 2 і антипиренів (зразок № 1–5) від кількості модифікатора

Результати досліджень (рис. 7–8) визначають енергетичні бар'єри, які долаються в елементарному акті плинущу в залежності від типу наповнювача-антипирена та кількості модифікатора.

Як бачимо з графіків (рис. 1, 2), показники ППР під час використання КЕВ 2 вище, ніж у разі використання КЕВ 1 з меншим вмістом вінілацетату.

Помітне зниження ППР відбувається під час використання КЕВ 1, який наповнено будь-яким наповнювачем-антипіреном.

Аналіз отриманих результатів показує також значне зниження ППР у разі використання тригідратів оксиду алюмінію з меншим діаметром часточок. Така ж залежність спостерігається у разі використання дигідратів оксиду магнію. Гідромагnezит займає середнє положення між зразком № 1 та № 2 тригідрату оксиду алюмінію.

ППР значно збільшується при використанні модифікатора для всіх полімерних композицій.

З рис. 3 бачимо, що для полімерних композицій КЕВ 1 криві плинущ зміщуються догори. При використанні наповнювачів-антипіренів з меншим середнім діаметром часточок дигідратів оксиду алюмінію та дигідратів оксиду магнію потрібні більші напруження для досягнення заданої швидкості зсуву. Напруження зсуву значно зменшується при введенні в полімерні композиції модифікатора.

Розглянемо результати реологічних досліджень полімерних композицій КЕВ 2 (рис. 4) за однакових значень швидкості зсуву. Найбільші напруження зсуву має композиція 1, до складу якої входить КЕВ 2 та тригідрат оксиду алюмінію (зразок № 1) з меншою дисперсністю та середнім діаметром часточок 1,5 мкм. Менші напруження зсуву має полімерна композиція 4, до складу якої входить КЕВ 2 та дигідрат оксиду магнію (зразок № 4). Криві течії при використанні модифікатора в кількості 0,6 % мас. зсуваються в область менших напружень зсуву (криві 1а, 2а, 3а, 4а, 5а).

На графіках залежності ефективної в'язкості від швидкості зсуву (рис. 5, 6) спостерігається збільшення ефективної в'язкості зі зменшенням середнього діаметру часточок наповнювачів-антипіренів. Для полімерних композицій з використанням тригідратів оксиду алюмінію та гідромагnezитів (композиції, 1, 2, 5) ефективна в'язкість значно вище, ніж полімерних композицій 3, 4, в яких використовували дигідрати оксиду магнію. Ефективна в'язкість знижується для всіх полімерних композицій при введенні модифікатора (криві 1а, 2а, 3а, 4а, 5а).

Найбільша ефективна в'язкість спостерігається у полімерних композицій з найменшою дисперсністю наповнювачів.

З рис. 7, 8 найменші значення енергії активації мають полімерні композиції з використанням дигідратів оксиду магнію, більші – з використанням дигідратів оксиду алюмінію та гідромагnezиту. При цьому значення енергій активації полімерних композицій знижуються зі збільшенням кількості модифікатора.

Таким чином, реологічні властивості полімерних композицій, які не підтримують горіння, залежать від показника плинності розплаву полімерної матриці, хімічного складу дисперсності гідратів оксидів металів, гідромагnezитів та модифікатора.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Отримані результати дозволяють підвищувати продуктивність під час переробки розроблених матеріалів за рахунок зниження таких показників, як в'язкість, напруження зсуву, підвищення показників плинності

розплаву та швидкості зсуву. Це в свою чергу позитивно вплине на зниження енергозатрат та терміну виготовлення кабельної продукції.

Weaknesses. Інгредієнти полімерних композицій не виготовляються в Україні, необхідно проводити закупівлю по імпорту.

Opportunities. Результати будуть корисними під час розробки рецептур полімерних композицій для кабельної продукції та спрямованого регулювання технологічних показників під час їх переробки.

Threats. Необхідно освоєння технологічного процесу виготовлення, навчання персоналу веденню технологічного процесу.

8. Висновки

1. Виявлено, що показник плинності розплаву кополімеру етилену з вінілацетатом, склад та дисперсність тригідратів оксиду алюмінію, дигідрату оксиду магнію, гідромагнетитів впливає на показник плинності розплаву полімерних композицій. Кополімер етилену з вінілацетатом, який має більший показник плинності розплаву забезпечує більший показник плинності розплаву наповненої полімерної композиції для всіх наповнювачів-антипіренів. Тригідрат оксиду алюмінію та дигідрат оксиду магнію з меншим середнім розміром часточок знижують показник плинності розплаву полімерних композицій. Значне підвищення ППР забезпечується введенням модифікатора. Показник плинності розплаву полімерної композиції з використанням наповнювачів-антипіренів різної хімічної природи та дисперсності підвищується під час введення модифікатора. Для тригідратів оксиду алюмінію в 2–8 рази, для дигідратів оксиду магнію в 2,2–3 рази, для гідро магнетитів в 2,0–2,2 рази.

2. Показано що використання наповнювачів-антипіренів різного складу та дисперсності впливає на зміну напруження зсуву та ефективної в'язкості для досягнення заданої швидкості зсуву. Напруження зсуву та ефективна в'язкість збільшуються для полімерних композицій, до складу яких входять наповнювачі-антипірени (1, 4) з меншим середнім розміром часточок. Ці показники значно знижуються при введенні модифікатора. Напруження зсуву зменшується від 6,04 Па до 5,5 Па за малих значень швидкості зсуву, та від 6,35 Па до 6,12 Па за великих значень швидкості зсуву. Ефективна в'язкість зменшується від 5,94 Па·с до 5,5 Па·с за малих значень швидкості зсуву та від 5,62 Па·с до 5,12 Па·с за великих значень швидкості зсуву.

3. Встановлено, що концентрація наповнювача практично не змінює значення енергії активації полімерних композицій, в той час як природа та дисперсність наповнювача-антипірену має значний вплив на зміну енергії активації. Енергія активації збільшується для полімерних композицій з тригідратом оксиду алюмінію, дигідратом оксиду магнію з меншим середнім діаметром часточок. В залежності від складу наповнювачів-антипіренів енергія активації збільшується в такому порядку зразків: 3, 4, 2, 5, 1. Одночасно енергія активації знижується під час введення модифікатора від 56 кДж/моль до 29 кДж/моль в залежності від складу полімерної композиції.

Таким чином, дослідженнями показано можливість спрямованого регулювання складу полімерних композицій такими засобами, як використання різних полімерних матриць, якісного та фракційного складу наповнювачів-антипіренів і введенням в полімерну композицію модифікатора.

References

1. Peshkov I. B. *Materialy kabel'nogo proizvodstva*. Moscow: Mashinostroenie, 2013. 456 p.
2. Chang D. Kh. *Reologiya v protsessakh pererabotki polimerov* / ed. by Vinogradov G. V., Fridman M. L. Moscow: Khimiya, 1979. 368 p.
3. Tirelli D. *Antipireny dlya kompozitov* // *The Chemical Journal*. 2013. No. 1–2. P. 42–45.
4. *Obzor mineral'nykh antipirenov-gidroksidov dlya bezgalogennykh kabel'nykh kompozitsiy* // *Kabel'-news*. 2009. No. 8. P. 41–43.
5. Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites – Effect of particle size and surface treatment of ATH filler / Cardenas M. A. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93, No. 11. P. 2032–2037. doi:[10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.015](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.015)
6. Calcium-based hydrated minerals: Promising halogen-free flame retardant and fire resistant additives for polyethylene and ethylene vinyl acetate copolymers / Laoutid F. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98, No. 9. P. 1617–1625. doi:[10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.020](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.020)
7. Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection / Formosa J. et al. // *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 515, No. 1–2. P. 43–50. doi:[10.1016/j.tca.2010.12.018](https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.018)
8. Effect of Amino alcohol functionalized polyethylene as compatibilizer for LDPE/EVA/clay/flame-retardant nanocomposites / Lujan-Acosta R. et al. // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 146, No. 3. P. 437–445. doi:[10.1016/j.matchemphys.2014.03.050](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.050)
9. The combination of aluminum trihydroxide (ATH) and melamine borate (MB) as fire retardant additives for elastomeric ethylene vinyl acetate (EVA) / Hoffendahl C. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2015. Vol. 115. P. 77–88. doi:[10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.001](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.001)
10. Characterization of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) filled with low grade magnesium hydroxide / Fernandez A. I. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94, No. 1. P. 57–60. doi:[10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.008](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.008)
11. Decomposition mechanism of fire retarded ethylene vinyl acetate elastomer (EVA) containing aluminum trihydroxide and melamine / Hoffendahl C. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2015. Vol. 113. P. 168–179. doi:[10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.016](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.016)
12. Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE / Zhang J. et al. // *Fire Safety Journal*. 2009. Vol. 44, No. 4. P. 504–513. doi:[10.1016/j.firesaf.2008.10.005](https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2008.10.005)

13. Chang M.-K., Hwang S.-S., Liu S.-P. Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 20, No. 4. P. 1596–1601. doi:[10.1016/j.jiec.2013.08.004](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.004)
14. Makarova N. V. Statistika v Excel: handbook. Moscow: Finansy i statistika, 2002. 368 p.
15. Malkin A. Ya., Isaev A. I. Reologiya. Kontseptsii, metody, prilozheniya. Moscow: Professiya, 2007. 560 p.
16. Shakh V. Spravochnoe rukovodstvo po ispytaniyam plastmass i analizu prichin ikh razrusheniya / ed. by Malkin A. Ya. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009. 732 p.
17. Teplofizicheskie i reologicheskie kharakteristiki polimerov: handbook / ed. by Lipatov Yu. S. Kyiv: Naukova dumka, 1977. 244 p.
18. Mukhin N. M. Opredelenie reologicheskikh i fiziko-mekhanicheskikh svoystv polimernykh materialov: handbook. Ekaterinburg: UGLTU, 2011. 33 p.