

Высокотехнологичные трудногорючие полимерные материалы на основе сэвилена с плотными составами наполнителей-антипиренов и диспергирующей добавкой

High-tech flame-retardant polymeric materials based on EVA with dense compositions of fire-retardant fillers and a dispersing additive

А.А. ПЫХТИН, А.Н. ИВАНОВА

A.A. PYKHITIN, A.N. IVANOVA

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
nanocntpolimer@gmail.com

В работе приводятся данные по созданию высокотехнологичного трудногорючего ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси плотного состава наполнителей-антипиренов марок ЭП 20R и ЭП 2СА с использованием диспергирующей добавки. Рассчитаны соотношения компонентов для получения плотного состава смеси ЭП 20R + ЭП 2СА с параметром φ_m , равным 0,68–0,72 об.д.

Проведены расчеты составов ДНПКМ с разными типами решеток и дисперсных структур. Показано влияние диспергирующей добавки на технологические и физико-механические свойства ДНПКМ.

Предложен оптимальный состав высокотехнологичного трудногорючего ДНПКМ на основе СЭВА и смеси бруситов марок ЭП 20R и ЭП 2СА с диспергирующей добавкой марки SPC 750U.

Ключевые слова: дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, дисперсная структура, сэвилен, горючесть, минеральные антипирены, диспергирующая добавка, физико-механические свойства

The paper presents data on the creation of a high-tech, flame-retardant dispersed-filled polymer composite material (DFPCM) based on EVA grade 11306-075 and a dense composition mixture of flame retardants grades EP 20R and EP 2CA using a dispersant additive. The ratios of the components are calculated to obtain a dense composition of a mixture of EP 20R + EP 2C with a parameter φ_m equal to 0.68–0.72 v.

Calculations of the compositions of DFPCM with different types of lattices and dispersed structures were carried out. The effect of the dispersing additive on the technological and physical-mechanical properties of DFPCM was shown.

An optimal composition of high-tech, flame-retardant DFPCM based on CEVA and a mixture of EP 20R and EP 2SA brucites with a dispersing additive of the SPC 750U brand is proposed.

Keywords: dispersed-filled polymer composite materials, dispersed structure, sevilen, flammability, mineral fire retardants, dispersing additive, physical-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-57-61

Для создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с повышенной стойкостью к горению используют наполнители-антипирены с низкой токсичностью выделяемых при горении газообразных веществ, например, гидроксиды алюминия, магния, кальция и т.д. [1–3].

Введение достаточно больших количеств дисперсных наполнителей-антипиренов в полимерную матрицу приводит, с одной стороны, к снижению горючести, а с другой – к повышению вязкости и ухудшению переработки композиционного полимерного материала в изделия различными методами [4–7].

Классификация ДНПКМ по типу решеток и дисперсной структуры позволяет связать параметры структуры с комплексом как технологических, так и эксплуатационных свойств [8–13].

В работах [1, 6–13] установлено, что ДНПКМ с тетраэдрическим типом решетки (ТР) с координационным числом $Z \leq 4$ и дисперсной структуры средненаполненной СНС-1 с обобщенным параметром $\theta \geq 0,45$ хорошо перерабатываются методами экструзии и литья под давлением. При значении параметров $Z \geq 5$ и $\theta \leq 0,30$ переработка возможна методами литьевого прессования, каландрования, вальцевания, прессования и штранг-прессования. В этих случаях для повышения технологичности ДНПКМ и улучшения технологических и эксплуатационных свойств следует использовать процессинговые, диспергирующие или реологические добавки [14–18].

В качестве добавок широко используют декабромдифенилоксид ($C_{12}Br_{10}O$), трёхоксид сурьмы (Sb_2O_3), хлорированный парафин ($C_nH_{2n+2-x}Cl_x$, где $n = 10–30$; $x = 1–7$), тетрахлорфталевый ангидрид ($C_8Cl_4O_3$) и т.д. [19].

Введение безгалогенных наполнителей-антипиренов (гидроксиды металлов алюминия, магния и кальция), которые при термическом разложении выделяют пары воды, приводит к охлаждению горючих газов, разбавлению системы и снижению доступа кислорода в зону горения.

Для получения полимерных композиционных материалов с повышенной стойкостью к горению (категория ПБ-0) необходимо ввести наполнителя-антипирена не менее 45–60 масс.% (22–30 об.% при плотности примерно 2,5 г/см³) [20–22].

Максимально возможное содержание любого дисперсного наполнителя (параметр φ_m), который можно ввести в полимерную матрицу, зависит от размера и формы его частиц [23]. Для создания ДНПКМ, стойких к горению, следует использовать макрочастицы (10–40 мкм) и крупные (более 50 мкм), или же их смесь с микро-частицами (3–10 мкм) и наночастицами (1–100 нм), для создания плотных составов с повышенным значением параметра φ_m [24, 25]. Введение диспергирующих добавок позволяет повысить параметр φ_m и улучшить комплекс технологических и физико-механических свойств ДНПКМ.

Целью данной работы является повышение плотности упаковок дисперсных частиц наполнителя-антипирена (параметр φ_m) в результате создания плотных составов наполнителя и введения диспергирующей (модифицирующей) добавки SPC 750U, влияющей на технологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ на основе сополимера этилена с винилацетатом (Сэвилен).

В качестве полимерной матрицы в данной работе был использован сополимер этилена с винилацетатом – сэвилен марки СЭВА 11306–075 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия), с ПТР = 8 г/10 мин

Таблица 1. Характеристики наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния (брусит) марок ЭП 2СА и ЭП 20R.

№ пп	Марка наполнителя-антипирена	Интервал изменения размера частиц, мкм	Средний диаметр частиц, $d_{ср}$, мкм	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Насыпная плотность, $\rho_{нас}$, г/см ³	Истинная плотность, $\rho_{ист}$, г/см ³
1	ЭП 2СА	0,6–5,0	2,5	3,50	0,38	2,4
2	ЭП 20R	2–89	45,0	1,23	0,70	2,4

(температура 190°C, нагрузка 2,16 кг, внутренний диаметр капилляра 2 мм).

Наполнителем-антипиреном служили частицы минерала брусита марки ЭкоПирен (ЭП 2СА и ЭП 20R, ТУ 23.99.19-003-93957848-2020) на основе гидроксида магния Mg(OH)₂, производства ООО «РГХО» (Россия). Дисперсно-наполненный полимерный композиционный материал данного состава широко используется при производстве кабельной изоляции.

Для повышения параметра ϕ_m были проведены расчеты плотных составов наполнителя-антипирена, а также использована диспергирующая добавка SPC 750U производства ООО «АТЕКО» (Россия), которая является смесью парафиновых восков.

Форму, размер и распределение частиц по размерам для наполнителей-антипиренов всех марок определяли с использованием лазерного анализатора Malvern Mastersizer 2000 фирмы Malvern Panalytical (Великобритания). Истинную плотность наполнителей определяли по ГОСТ 15139–69, насыпную плотность – по ГОСТ 8735–88 (табл. 1).

В работе [26] было показано, что частицы гидроксида магния имеют чешуйчатую форму с коэффициентом формы $k_e \approx 5$.

Для построения различных типов структур ДНПКМ необходимо экспериментально определить максимальную плотность упаковки дисперсных частиц наполнителя-антипирена (параметр ϕ_m). На кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) РТУ МИРЭА были разработаны методики для определения параметра ϕ_m : по насыпной плотности, кривой уплотнения, пористости (трех концентрациям) и маслосемкости [23, 27, 28]. Результаты определения максимальной упаковки наполнителей-антипиренов марок ЭП 2СА и ЭП 20R приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что для бруситов марок ЭП 2СА и ЭП 20R методика определения обобщенного параметра ϕ_m по насыпной плотности на практике оказалась некорректной. Среднее значение максимального содержания, определенного другими методами, для наполнителя-антипирена марки ЭП 20R составляет около 0,62 об.д., а для марки ЭП 2СА – примерно 0,24 об.д. С уменьшением диаметра частиц брусита с 45 до 2,5 мкм происходит снижение параметра ϕ_m с 0,62 до 0,24 об.д. (примерно в 3 раза), что хорошо соотносится с классификацией частиц по размерам, приведенной в работе [23].

Проектирование составов ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов разных марок ЭП 2СА и ЭП 20R с различными типами решеток (кубическая решетка – КР, тетраэдрическая – ТР, бесконечный кластер – БК и гипотетическая решетка – ГР) и дисперсных структур (высоконаполненная – ВНС, средненаполненная – СНС-2 с пределом текучести и СНС-1 до предела текучести, низконаполненная – ННС, разбавленные системы – РС), проводили согласно алгоритму, приведенному в монографии [23].

С целью повышения значения параметра ϕ_m и создания высокотехнологичных ДНПКМ на основе СЭВА + наполнитель-антипирен представляется целесообразным применение двухфракционного состава. Для этого использовали комплексный наполнитель, состоящий из бруситов марок ЭП 2СА и ЭП 20R с различными размерами частиц, для формирования плотноупакованной системы с высоким значением параметра ϕ_m .

Расчет плотного состава ДНПКМ по непрерывной гранулометрии проводили с использованием методики и формул (1–4), приведенных в работе [30].

Таблица 2. Значения параметра ϕ_m для дисперсных порошков наполнителей-антипиренов марок ЭП 2СА и ЭП 20R.

№ п/п	Марка наполнителя-антипирена	Диаметр частиц $d_{ср}$, мкм	Коэффициент формы частиц, k_e	Значение параметра ϕ_m , об.д.			
				по насыпной плотности	по кривой уплотнения	по трем концентрациям	по маслосемкости
1	ЭП 2СА	2,5	5,0	0,16	0,24	0,23	0,26
2	ЭП 20R	45,0	5,0	0,30	0,62	0,61	0,63

Данные составы предполагают получение плотной упаковки частиц, состоящей из мелких и крупных частиц, при которой мелкие частицы занимают место в промежутках между крупными частицами [23].

Расчет данных составов основывается на оценке относительной пустотности (e) для каждого исходного наполнителя (e_1 и e_2), которую рассчитывают по формуле (1):

$$e = \frac{1 - \phi_m}{\phi_m} \tag{1}$$

Поскольку содержание крупных и мелких частиц в предлагаемой модели меняется линейно, то состав смеси можно представить системой уравнений (2):

$$\begin{cases} \phi_1 e_1 + \phi_2 e_2 * (K_{21}'' + K_{21}'' e_2 - 1) = e_{см}' \\ \phi_1 K_{21} e_1 + \phi_2 e_2 = e_{см}'' \\ \phi_1 + \phi_2 = 1, \end{cases} \tag{2}$$

где K_{21} и K_{21}'' – коэффициенты, зависят от соотношения диаметров ($\psi_{21} = d_2/d_1$) при условии $d_2 \leq d_1$, и их значение рассчитывается как:

$$K_{21}'' = \frac{\psi_{21}(1 + 2\psi_{21})}{\psi_{21}(1 + 2\psi_{21}) + (1 - \psi_{21})^2}, \tag{3}$$

$$K_{21} = \frac{\psi_{21}^2(3 + \psi_{21})}{\psi_{21}^2(3 + \psi_{21}) + (1 - \psi_{21})^3} \tag{4}$$

При различных значениях ϕ_1 и ϕ_2 строят зависимости $e_{см}'$ и $e_{см}''$, а точка пересечения данных прямых характеризует минимальную пустотность и максимальное значение параметра ϕ_m , а также соответствует оптимальному содержанию каждого наполнителя в смеси.

Для проектирования плотного состава в работе были выбраны смеси наполнителей, включающие бруситы марок ЭП 2СА с $d_1 = 2,5$ мкм, $\phi_m = 0,24$ об.д. и ЭП 20R с $d_2 = 45,0$ мкм, $\phi_m = 0,62$ об.д.

Для смеси бруситов марок ЭП 2СА + ЭП 20R минимальная пустотность составила $e_{мин} = 0,32$ при соотношении компонентов $\phi_{н1} = 0,10$ об.д. и $\phi_{н2} = 0,90$ об.д.

Для проверки расчетных данных экспериментально была получена зависимость параметра ϕ_m смеси наполнителей от содержания мелкой фракции (ЭП 2СА) в смеси (рис. 1).

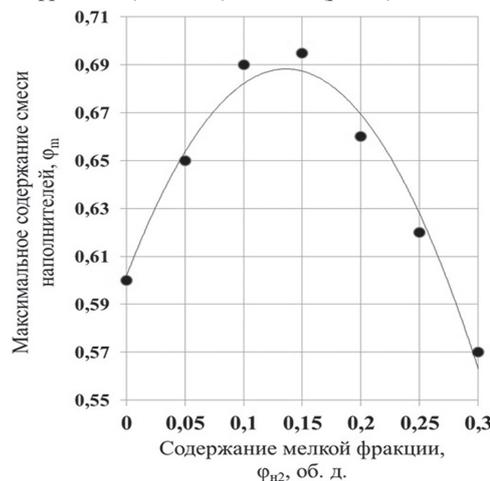


Рис. 1. Зависимость параметра ϕ_m смеси ЭП 20R + ЭП 2СА от содержания мелкой фракции (ЭП 2СА).

Данные по содержанию ЭП 2СА в смеси практически совпадают с расчетными по методу непрерывной гранулометрии, что подтверждает достоверность данной методики.

Таблица 3. Содержание наполнителя плотного состава ЭП 20R + ЭП 2СА, параметры решеток и дисперсной структуры ДНПКМ на основе СЭВА.

Тип решетки	Координационное число, Z_m и Z_i	Содержание наполнителя, φ_n при $\varphi_m = 0,68$	Доля полимерной матрицы θ , об.д.	Доля полимерной матрицы B , об.д.	Тип дисперсной структуры ДНПКМ
КР	8	0,68	0,0	0,32	ВНС
	7	0,60	0,12	0,28	
	6	0,51	0,25	0,24	
ТР	5	0,425	0,375	0,20	СНС-2
	4	0,34	0,50	0,16	
	3	0,255	0,625	0,12	
БК	2	0,17	0,75	0,08	ННС
ГР	≤ 1	$\leq 0,085$	0,875	0,04	РС

Исходя из полученных результатов, минимальная пустотность достигается при содержании частиц брусита марок ЭП 20R (45 мкм и $\varphi_m = 0,62$) и ЭП 2СА (2,5 мкм и $\varphi_m = 0,24$), равном 90 и 10 об.%, соответственно. Для данной смеси двухфракционного плотного состава значение параметра φ_m было принято равным 0,68 об.д. (при содержании ЭП 2СА 10 об.д.), которое использовали при расчете параметров структуры ДНПКМ.

Таким образом, применение плотного состава наполнителя-антипирена позволяет увеличить значение φ_m на 6–10 об.% по сравнению с ЭП 20R (диаметр 45 мкм и $\varphi_m = 0,62$ об.д.), что способствует повышению стойкости к горению и улучшению технологических свойств ДНПКМ.

Содержание наполнителя плотного состава (смесь ЭП 20R + ЭП 2СА) с $\varphi_m = 0,68$ для построения разных типов решеток и дисперсных структур ДНПКМ на основе СЭВА рассчитывали по следующим формулам (5, 6):

- по значению координационного числа решеток:

$$\varphi_n = \frac{\varphi_m * x * Z_i}{Z_m}, \quad (5)$$

- по значению обобщенного параметра θ дисперсной структуры

$$\varphi_n = (1 - \theta) * \varphi_m, \quad (6)$$

где Z_i и Z_m – текущее и максимальное координационное число решетки, при условии $Z_m = 8$, а $Z_i = 7 \dots 1$;

θ – доля полимерной матрицы, формирующая прослойки между частицами наполнителя на расстояние $a_{cp} > 0$ в структуре ДНПКМ.

Для получения трудногорючих (категория ПВ-0) ДНПКМ на основе СЭВА + наполнитель-антипирен в состав материала необходимо ввести около 60 масс.% (37 об.%) минерального наполнителя брусита [1].

Получить такой ДНПКМ с использованием только брусита марки ЭП 2СА с диаметром частиц 2,5 мкм и $\varphi_m = 0,24$ об.д. практически не удается.

С наполнителем марки ЭП 20R (диаметр частиц 45 мкм и $\varphi_m = 0,62$ об.д.) достичь ДНПКМ с категорией стойкости к горению ПВ-0 можно только при максимальном содержании наполнителя с кубической упаковкой частиц ($Z_i = 6-8$). Такие высоконаполненные ДНПКМ (структура ВНС и СНС-2) можно переработать в изделия лишь методом прессования или пресс-литья.

Ранее в работе [4] было показано, что высокотехнологичные ДНПКМ, перерабатываемые методами экструзии и литья под давлением, получают при параметрах дисперсной структуры с $Z \leq 4$ и $\theta \geq 0,45$ об.д.

Проведенные расчеты показывают, что только использование плотных составов наполнителей-антипиренов (смеси ЭП 20R +

ЭП 2СА с $\varphi_m = 0,68$ об.д.) позволяет получить высокотехнологичные и трудногорючие ДНПКМ с $\theta = 0,45$ об.д. при введении 0,37 об.д. (60 масс.%) наполнителя (решетка ТР и дисперсная структура СНС-1).

В работе изучали свойства ДНПКМ на основе СЭВА + (ЭП 20R + ЭП 2СА) с разными типами структур и влияние диспергирующей добавки марки SPC 750U.

Для улучшения технологических свойств ДНПКМ на основе СЭВА + (ЭП 20R + ЭП 2СА) в состав полимерного материала вводили 0,2 масс.% диспергирующей добавки марки SPC 750U (смесь парафиновых восков), которая в процессе переработки является также эффективной реологической добавкой.

Ранее было показано [23], что введение диспергирующих добавок приводит к увеличению параметра φ_m дисперсных наполнителей примерно на 5 об.%. Тогда при $\varphi_m = 0,68 + 0,05 = 0,73$ об.д. и содержании наполнителя-антипирена 0,37 об.д. обобщенный параметр θ будет равен 0,50 об.д., что, несомненно, улучшит перерабатываемость ДНПКМ методами экструзии и литья под давлением.

ДНПКМ разной структуры и составов получали смешением исходных компонентов на двухшнековом экструдере LabTech LZ80/VS (Labtech Engineering Co. Ltd. (Таиланд). Смешение проводили при температуре расплава 200°C, давлении $P_{cp} = 30$ МПа, скорости вращения шнеков 150 об/мин. Необходимо отметить, что использование диспергирующей добавки существенно облегчает процесс получения ДНПКМ. Так, при получении композиций без модификатора с параметром $\theta \leq 0,50$ об.д. происходит постоянный обрыв стренги при грануляции. Материалы, в состав которых входит диспергирующая добавка SPC 750U, отличаются стабильными процессами экструзии и грануляции даже при значениях $\theta = 0,40$ и 0,20 об.д.

Для определения комплекса физико-механических характеристик ДНПКМ на основе СЭВА + (ЭП 20R + ЭП 2СА) на термопластавтомате Babyplast 6/12(10/25) (CRONOPLAST S.L., Испания) литьем под давлением получали стандартные образцы-лопатки (тип 1, ГОСТ 11262–2017) при температуре расплава 200°C, формы 40°C, давлении впрыска 30 МПа, объеме впрыска 20 мм³.

Образцы из ДНПКМ с параметром $\theta \approx 0,20$ об.д. методом литья под давлением получить не удалось, поскольку при значении данного параметра менее $\theta \leq 0,35$ об.д. происходит многократное возрастание вязкости расплава материала [29], что не позволяет получить монолитные образцы стабильной формы на стандартном оборудовании, даже при высоких температурах.

При получении лопаток тип 1 (согласно ГОСТ 11062–2017) одинакового состава из ДНПКМ с модифицирующей добавкой марки

Таблица 4. Физико-механические свойства ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси наполнителей-антипиренов ЭП 20R + ЭП 2СА.

Тип дисперсной структуры	Доля полимерной фазы, θ , об.д.	Содержание наполнителя, φ_n , об.д.	Прочность при растяжении*, σ_p , МПа	Относительная деформация при разрыве*, ε_p , %
ВНС	0,20	0,54	0,20/1,0	11,5/8,5
СНС-2	0,40	0,4	2,1/7,0	23,25/24,4
СНС-1	0,45	0,37	2,7/8,4	75,0/35,0
СНС-1	0,55	0,30	4,5/8,9	152,0/67,5
СНС-1	0,60	0,27	4,7/8,85	180,0/75,0
ННС	0,75	0,17	5,0/8,0	215,0/100,0
РС	0,90	0,07	6,5/7,7	220,0/175,0
Полимер	1,0	0,0	7,52/7,5	330,0/320,0

* Числитель – ДНПКМ без модификатора; знаменатель – ДНПКМ с модифицирующей добавкой SPC 750U.

SPC 750U и без нее также были отмечены существенные различия во внешнем виде образцов. Образцы без модификатора имеют неравномерную текстуру и матовую шероховатую поверхность, в отличие от гладкой блестящей поверхности образцов с диспергирующей добавкой.

Испытание образцов, полученных методом литья под давлением, проводили в соответствии с ГОСТ 11262–2017. Результаты экспериментов приведены в табл. 4.

Стандартное отклонение значений прочности при растяжении составило $\pm 5\%$, для деформации при разрыве $\pm 4,5\%$.

На рис. 2 приведены зависимости прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси (ЭП 20R + ЭП) плотного состава от обобщенного параметра Θ . С увеличением содержания наполнителя прочность ДНПКМ снижается (кривая 1), однако введение модифицирующей добавки (кривая 2) способствует сохранению прочности полимера до $\Theta \geq 0,45$ и при содержании наполнителя-антипирена плотного состава до 0,37 об.д. (60 масс.%).

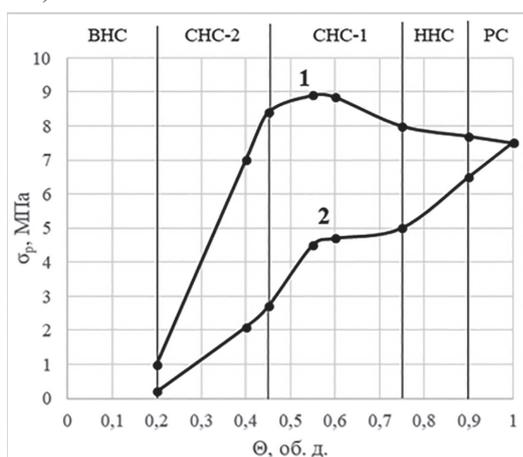


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси (ЭП 20R + ЭП 2СА) от обобщенного параметра Θ : 1 – с модификатором SPC 750U; 2 – без модификатора.

При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя-антипирена и переходе к значению обобщенного параметра $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ (СНС-2) происходит снижение значения прочности при растяжении ДНПКМ примерно в 7 раз.

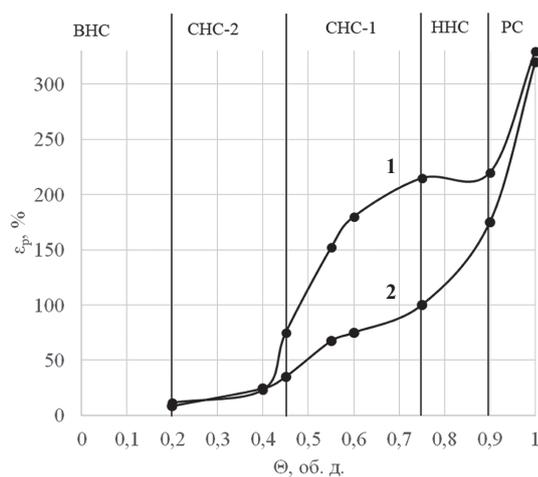


Рис. 3. Зависимость относительной деформации при разрыве ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси (ЭП 20R + ЭП 2СА) от обобщенного параметра Θ : 1 – с модификатором SPC 750U; 2 – без модификатора.

Деформация при разрыве ДНПКМ снижается при введении дисперсного наполнителя-антипирена с 320 до 10% (рис. 3). Однако введение диспергирующей добавки приводит к образованию плато на кривой 1 в области $0,75 \geq \Theta \geq 0,55$ и замедлению снижения деформации ДНПКМ.

При дальнейшем повышении концентрации полифракционного наполнителя ($0,55 \geq \Theta \geq 0,2$), значения деформации при растяжении становятся идентичными для ДНПКМ с модификатором SPC 750U и без него.

В результате проведенной работы был получен высокотехнологичный трудногорючий ДНПКМ с заданным типом решетки (ТР с $Z \approx 4$) и дисперсной структуры (СНС-1 с $\Theta \approx 0,50$ об.д.) на основе СЭВА с использованием смеси плотного состава (параметр $\varphi_m = 0,68-0,72$) наполнителя-антипирена (ЭП 20R + ЭП 2СА) и диспергирующей добавки марки SPC 750U, который успешно перерабатывается методами экструзии и литья под давлением.

Показано, что для улучшения перерабатываемости ДНПКМ с высоким содержанием дисперсного наполнителя (структуры СНС-2 и ВНС) целесообразно вводить в состав диспергирующие и реологические добавки для повышения параметра φ_m и снижения эффективной вязкости.

Данная работа выполнена в соответствии с техническим заданием НИР – 195-ИТХТ.

Литература

- Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Проектирование структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18, №2. С. 109–122. DOI 10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122.
- Никитина А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Безгалогенные антипирены-наполнители на основе смеси гидромагнезит + хантит для полимерных материалов // Пластические массы. 2018. №7–8. С. 37–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2018- 7-8-37-42.
- Современные тенденции в разработке антипиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение / Бураков Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А. и др. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2020. №12 (247). С. 7–24. DOI 10.35211/1990-5297-2020-12-247-7-24.
- Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>.
- Симонов-Емельянов И.Д., Кречетов Д.Д., Харламова К.И. Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 10–12. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-10-12.
- Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Глебова А.А., Ковалева А.Н. Литье под давлением изделий из дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. №10. С. 2–8. DOI 10.31044/1994-6260-2023-0-10-2-8.
- Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов в новых приведенных параметрах структуры // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. №8. С. 9–17. DOI 10.31044/1994-6260-2023-0-8-9-17.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Пыхтин А.А. Создание наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами дисперсной структуры, их классификация и свойства // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, №5. С. 627–632. DOI: 10.31857/S0040357122050219.
- Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д., Ковалева А.Н., Цветкова К.С. Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами // Пластические массы. 2024. №4. С. 31–37. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-04-31-37>.
- Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 9–10. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10>.
- Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств. // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3. С. 37–46. EDN PEGJQTQ.

12. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы. 2020. №1–2. С. 4–7. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7>.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, №6. С. 768–774. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
14. Киндеев О.Н., Высоцкая М.А., Курлыкина А.В. Наполненные битумные композиции в строительной индустрии // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2023. Т. 50, №1. С. 194–206. <https://doi.org/10.21822/2073-6185-2023-50-1-194-206>.
15. Евдокимова Н.Г., Лулева Н.Н. О направлениях использования добавок различной природы для модифицирования свойств битумов // Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате. 2016. Т. 23, №4. С. 49–62. EDN: XVMUKD.
16. Гафуров Д.Н., Каримова Г.Ш., Бозорова Н.Х. Изучение влияния модификаторов на физико-механические свойства полимеров. // ReFocus. 2025. Т. 4, №1. С. 16–20. <https://doi.org/10.5281/zenodo.14846878>.
17. Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Семиколенов С.В. Модификация клеевых композиций на основе полярных каучуков олигомерным ненасыщенным поликетонам // Журнал СФУ. Химия. 2023. Т. 16, №2. С. 266–275. EDN YBDGBZ.
18. Гафуров Д.Н., Каримова Г.Ш., Бозорова Н.Х. Физико-механические свойства композитов ПП + АП реологические и деформационно-прочностные характеристики композитов // ReFocus. 2025. Т. 4, №1. С. 21–23. <https://doi.org/10.5281/zenodo.14846878>.
19. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А. и др. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2022. Т. 14, №2. С. 156–161. DOI 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161.
20. Фомин Д.Л., Мазина Л.А., Дебердеев Т.Р. и др. Пожаробезопасные свойства ПВХ-композиций при использовании некоторых бромсодержащих антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15, №18. С. 104–106. EDN: PIAZNX.
21. Hornsby P.R., Watson C.L. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide // Polymer Degradation and Stability. 1990. Т. 30, N1. С. 73–87. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90118](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90118).
22. Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13, №6. С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
23. Симонов-Емельянов И.Д. Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы. С-Пб.: Профессия, 2024, 280 с.
24. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы, 2020. №1–2. С. 4–7. DOI:10.31857/S0040357120060214.
25. Константинова Н.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шебеко А.Ю. и др. Структура и воспламеняемость полимерных композиционных покрытий для наливных полов // Пластические массы. 2019. №3–4. С. 50–54. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-50-54.
26. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. Т.1. С. 8–13. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-1-8-13.
27. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
28. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах. Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
29. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>.
30. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Основы создания композиционных материалов: учебное пособие. М.: Издательство Московского института химического машиностроения. 1986. 85 с.