

Nghiên cứu ảnh hưởng của các thành phần đến tính chất của hạt nhựa compound chống cháy trên cơ sở polyetylen

Trần Vũ Thắng¹, Hoàng Thị Phương^{1*}, Dương Ngô Vũ², Đào Thị Phương Hồng²

¹Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung

Ngày nhận bài 13/9/2021; ngày chuyển phản biện 17/9/2021; ngày nhận phản biện 14/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Trong bài báo này, ảnh hưởng của sự kết hợp các phụ gia chống cháy ATH/MPP (nhôm hydroxit/melamin polyphosphat) và các chất phụ gia khác như kẽm stearat (ZnSt) lên một số tính chất của hạt nhựa polyetylen (PE) compound chống cháy trên cơ sở hạt nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) đã được nghiên cứu. Tổng hàm lượng chất chống cháy được sử dụng là 35% về khối lượng. Các đặc tính cơ học (độ bền kéo và giãn dài khi đứt), độ ổn định nhiệt và khả năng chống cháy xác định bằng các phương pháp tương ứng ASTM D638, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thử nghiệm UL-94. Kết quả thu được cho thấy, sử dụng kết hợp ATH/MPP đã làm tăng khả năng chống cháy và độ bền nhiệt của hợp chất PE. Khả năng chống cháy tốt nhất là mẫu CT₇ (15%ATH/20%MPP/2%ZnSt). Giá trị độ bền kéo và giãn dài khi đứt có xu hướng tăng nhẹ khi tăng hàm lượng MPP và đạt cực đại đối với mẫu chỉ chứa MPP. Kết quả chụp SEM cho thấy, việc bổ sung ZnSt đã cải thiện sự phân tán của ATH và MPP trong nền PE. Ảnh hưởng của các phụ gia chống cháy và ZnSt đến giá trị chỉ số nóng chảy của hợp chất PE cũng được khảo sát.

Từ khóa: LDPE, melamin polyphosphat, nhôm hydroxit, phụ gia chống cháy.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

PE là loại nhựa quan trọng được sử dụng phổ biến trong đời sống sinh hoạt cũng như sản xuất. Ngày nay, nhu cầu sử dụng hạt nhựa PE ngày càng tăng trong các thiết bị điện, dây và cáp điện, đường ống xây dựng, tấm lợp..., vì độ bền cơ học, khả năng kháng hóa chất tốt, nhẹ, cách điện tốt và khả năng gia công dễ dàng... Đây đều là những ứng dụng có yêu cầu chống cháy nghiêm ngặt. Tuy nhiên, PE là một trong những vật liệu dễ cháy nhất, khi cháy để lại ít hoặc không để lại than cặn. Hơn nữa, PE nhỏ giọt khi cháy nên dễ dẫn đến cháy lan [1]. Vì vậy, để tăng cường khả năng chống cháy cho vật liệu này, cách phổ biến là sử dụng phụ gia chống cháy. Các phụ gia chống cháy có nhiệm vụ chính là ngăn cản và dập tắt quá trình cháy thông qua cơ chế: tạo lớp bảo vệ trên bề mặt pha rắn và dập tắt gốc tự do hoạt động trên pha khí.

Có nhiều phụ gia chống cháy hiệu quả cho PE như các chất chống cháy chứa halogen, ATH... Trong đó, do vấn đề ô nhiễm môi trường nên ATH là phụ gia chống cháy hiện nay được sử dụng rộng rãi trong polyme nhờ giá rẻ, không độc như chất chống cháy chứa halogen. Trong quá trình phân hủy thu nhiệt của ATH, nó sẽ lấy nhiệt từ môi trường xung quanh, do đó làm chậm quá trình phân hủy của chất nền polyme. Nước cũng được giải phóng và làm loãng các chất bay hơi dễ cháy được tạo ra bởi polyme. Hơn nữa, ATH phân hủy thành Al_2O_3 tích tụ trên bề mặt của

mẫu, tạo thành một lớp ngăn cách nền polyme với nguồn nhiệt. Nói chung, ATH vừa là chất độn, chống cháy và chất phân tán khói trong vật liệu polyme. Tuy nhiên, để đạt được hiệu quả chống cháy phải sử dụng ATH với hàm lượng cao (khoảng 60% trọng lượng). Điều này có ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất cơ lý của vật liệu polyme. Những vấn đề này có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng kết hợp ATH với các chất chống cháy khác để giảm tổng hàm lượng phụ gia chống cháy được sử dụng [2].

ATH có thể sử dụng kết hợp với các chất chống cháy trên cơ sở photphat như amoni photphat, MPP... Trong đó, MPP là chất chống cháy không chứa halogen điển hình có chứa các thành phần nitơ và photpho. MPP có ưu điểm là không độc, ít khói, không ăn mòn và có khả năng tạo ra các sản phẩm có màu sáng so với photpho đỏ được sử dụng rộng rãi hiện nay [3]. MPP chủ yếu được sử dụng kết hợp với các chất chống cháy khác, như muối photphat kim loại, hydroxit kim loại và các hợp chất photphat. Nó được đặc trưng bởi tính ổn định nhiệt tốt và ít ảnh hưởng đến nhiệt độ thủy tinh hóa (Tg). Dưới tác dụng của nhiệt, các dẫn xuất melamin bị phân hủy theo cách thu nhiệt (tán nhiệt) và giải phóng các hợp chất khí chứa nitơ tro (ví dụ amoniac) làm loãng oxy và các khí dễ cháy trong đám cháy. Khi phân hủy, axit photphoric cũng được tạo thành và thúc đẩy sự hình thành lớp than cách nhiệt trên bề mặt của polyme [4].

Xu thế hiện nay là sử dụng compound chống cháy trên

*Tác giả liên hệ: Email: hoangphuong15@gmail.com

Influence of ingredients on the properties of the flame retardant compound based on polyethylene

Vu Thang Tran¹, Thi Phuong Hoang^{1*},
Ngo Vu Duong², Thi Phuong Hong Dao²

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

²Lactrunc Technology and Trading Services Co., Ltd.

Received 13 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

In this paper, the effects of a flame retardant system combining ATH/MPP (aluminum hydroxide/melamine phosphate) and the other additives such as zinc stearate (ZnSt) on some properties of flame retardant PE compound based on LDPE were studied. The total flame retardant content was 35% by weight. Mechanical properties (tensile at break, elongation at break), thermal stability, and fire resistance were determined by the respective methods ASTM D638, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), and UL-94 test. The obtained results showed that using the combination of ATH/MPP has increased the fire resistance and thermal stability of the PE compound. The sample CT₇ (15%ATH/20%MPP/2%ZnSt) achieved the best fire resistance. The mechanical properties increased slightly when increasing the content of MPP and reached the maximum for samples containing only MPP. The SEM micrographs showed that the addition of zinc stearate improved the dispersion of ATH and MPP in the PE matrix. The effect of flame retardant additives and zinc stearate on the melt index value of the PE compound was also surveyed.

Keywords: aluminum hydroxide, flame retardant additives, LDPE, melamine phosphate.

Classification number: 2.4

cơ sở PE nhờ ưu điểm: sự phân tán phụ gia trong nhựa đồng đều hơn, giảm những công đoạn trộn phức tạp, giảm chi phí vệ sinh thiết bị. Hạt nhựa compound chống cháy được chế tạo từ nhựa nền, phụ gia chống cháy và các phụ gia khác. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của tổ hợp phụ gia chống cháy ATH/MPP và phụ gia ZnSt đến khả năng chống cháy, tính chất cơ lý, tính chất nhiệt và chỉ số chảy (MI) của hạt nhựa compound này.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

ATH với $D_{50} \approx 1,772 \mu\text{m}$ (Trung Quốc) và MPP với $D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ (Trung Quốc). LDPE có tỷ trọng 0,92 g/cm³, MI (190°C, 2,16 kg)=3,5 g/10 phút (Malaysia). ZnSt dạng bột,

màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 120°C (Việt Nam).

Phương pháp

Phương pháp chuẩn bị mẫu: LDPE và phụ gia được sấy ở 70°C trong 4 giờ. Hàm lượng phụ gia chống cháy được sử dụng là 35% với các tỷ lệ khối lượng ATH/MPP khác nhau: 25/10, 20/15, 15/20. Hàm lượng phụ gia phân tán ZnSt được thêm vào 2% khối lượng. Thành phần PE compound chống cháy cụ thể được đưa ra ở bảng 1. Hạt nhựa PE compound chống cháy được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy ở 160°C, tốc độ 50 vòng/phút, thời gian 10 phút trên thiết bị trộn kín Brabender Plasticor (Đức, Viện Hóa học). Sau đó, mẫu được lấy ra và ép thành tấm có kích thước 110x110 mm, độ dày 3,2 mm ở 160°C dưới tải trọng 5 Mpa.

Bảng 1. Thành phần các công thức PE compound chống cháy khảo sát.

STT	Ký hiệu mẫu	Thành phần theo khối lượng (%)			Tổng khối lượng (%)	
		ZnSt	Phụ gia chống cháy			LDPE
			ATH	MPP		
1	CT ₁		35	0	65	100
2	CT ₂		25	10	65	100
3	CT ₃		20	15	65	100
4	CT ₄		15	20	65	100
5	CT ₅		0	35	65	100
6	CT ₆	2	20	15	63	100
7	CT ₇	2	15	20	63	100

Phương pháp phân tích, đánh giá: thử nghiệm khả năng chống cháy được thực hiện trên thiết bị đo độ bền cháy GT-MC35F-2 (Đức) theo tiêu chuẩn UL-94 tại Viện Hóa học. Mẫu thí nghiệm được đốt bởi một ngọn lửa mỗi cháy sau 10 giây và ghi lại thời gian cháy t₁, nếu có sự tự tắt cháy thì tiếp tục mỗi cháy 10 giây và ghi lại thời gian cháy t₂. Sau khi tắt cháy lần 2 có thể mẫu còn tàn than dư, thời gian được ghi là t₃. Theo đó, cả 3 mốc đánh giá kim hãm và chống cháy của polyme là V-0 (khả năng kim hãm và chống cháy tốt), V-1 (khả năng kim hãm và chống cháy tốt nhất) và V-2 (khả năng kim hãm và chống cháy trung bình). Thời gian cháy càng giảm thì khả năng chống cháy càng tốt.

Thử nghiệm cơ lý: được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 638 trên thiết bị đo cơ lý đa năng AI-7000M (Đức, Viện Hóa học).

Hình thái học bề mặt được quan sát trên SEM - JSM - 6510LV (Joel, Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Bề mặt mẫu được phủ một lớp bạc mỏng bằng phương pháp bốc hơi trong chân không để tăng độ tương phản.

TGA được xác định trên thiết bị TGA 209F1, Netzsch (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Mẫu được đựng trong chén platin, gia nhiệt với tốc độ 10°C/phút trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 900°C.

Thử nghiệm MI: đo ở 190°C với tải trọng 2,16 kg theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 bằng thiết bị đo MI BP-8164-A instrument (Trung Quốc) tại Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung.

Kết quả và thảo luận

Đánh giá khả năng chống cháy của hạt nhựa PE compound chống cháy

Khả năng chống cháy của vật liệu được đánh giá trên các mẫu thông qua thời gian cháy t_1 , t_2 và t_3 sau các lần đốt thử nghiệm theo tiêu chuẩn UL-94. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm UL-94 của PE compound chứa tỷ lệ ATH/MPP khác nhau.

Ký hiệu mẫu	Thời gian cháy		Xếp loại
	t_1	t_2	
CT ₁	-	-	HB
CT ₂	13,2	12,7	V-2
CT ₃	12,4	11,8	V-2
CT ₄	10,8	10,5	V-1
CT ₅	12,6	11,9	V-2
CT ₆	11,8	11,3	V-2
CT ₇	10,4	10,1	V-1

Ghi chú: HB: mẫu cháy theo ngọn lửa ở vị trí ngang với tốc độ ít hơn 3 inch/mm, có khả năng tự dập lửa nhưng xếp loại thấp nhất trong UL 94; V-2: mẫu cháy trong vòng 60 giây với ngọn lửa ở vị trí dọc, có nhỏ giọt, xếp loại này tốt hơn HB; V-1: mẫu cháy trong vòng 60 giây với ngọn lửa ở vị trí dọc, không nhỏ giọt, xếp loại này tốt hơn V-2.

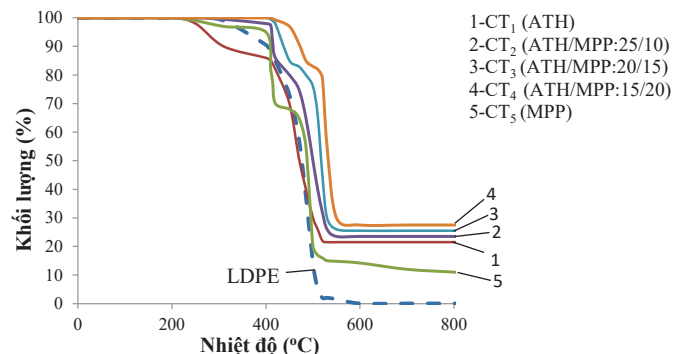
Kết quả cho thấy, mẫu chứa ATH hàm lượng 35% (CT₁) chỉ đạt chống cháy theo phương ngang (HB). Khi kết hợp thêm MPP, khả năng chống cháy của vật liệu có xu hướng tăng lên. Trừ CT₁, các mẫu còn lại đều tự dập tắt sau 2 lần đốt nên t_3 được loại bỏ. Điều này có thể là do ATH và MPP có khả năng thu nhiệt sinh ra từ PE compound cháy ở nhiệt độ cao nên góp phần làm giảm khả năng cháy của PE compound. Khi thay thế toàn bộ ATH bằng MPP (CT₅) thì khả năng chống cháy lại giảm đi so với CT₄ và đạt mức chống cháy V2. Thời gian cháy của các mẫu chứa kết hợp ATH/MPP đều thấp hơn mẫu chỉ chứa ATH hoặc MPP. Như vậy đã có tác dụng hiệp đồng giữa MPP và ATH làm tăng hiệu quả chống cháy là do hình thành $AlPO_4$ hoặc các sản phẩm hữu cơ khác có thể làm loãng các khí dễ cháy và thúc đẩy hình thành lớp cặn than, lớp cặn này tích tụ trên bề mặt polyme tạo thành lớp bảo vệ ngăn cản sự tiếp xúc với oxy không khí [5].

Khi bổ sung 2% ZnSt (CT₆, CT₇) thì thời gian cháy t_1 , t_2 đều giảm so với mẫu tương ứng mà không có ZnSt (CT₃, CT₄). Kết quả này có thể do tác dụng làm tăng khả năng phân tán ATH và MPP vào nền nhựa PE của ZnSt. Sự phân tán tốt hơn giúp cho các hạt chất chống cháy phân bố đồng đều trong nền PE, do đó làm tăng hiệu quả chống cháy của vật liệu này.

Như vậy, qua thử nghiệm chống cháy, mẫu CT₇ có khả năng chống cháy tốt nhất trong các mẫu khảo sát do thời gian cháy thấp nhất và đạt xếp loại V-1 theo tiêu chuẩn UL-94.

TGA

TGA được thực hiện để xác định độ ổn định nhiệt của vật liệu nói chung và vật liệu nhựa chống cháy nói riêng. Kết quả TGA được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Kết quả TGA.

Kết quả hình 1 cho thấy, tổ hợp chỉ chứa ATH (CT₁) bắt đầu phân hủy nhiệt ở khoảng 300°C và có 2 giai đoạn mất khối lượng chính. Điều này là do ở nhiệt độ này nước bắt đầu giải phóng khỏi tinh thể ATH đi vào pha khí, dẫn đến hình thành tại chỗ một lớp khoáng Al_2O_3 [6]. Mẫu PE chỉ chứa MPP bắt đầu phân hủy nhiệt ở gần 400°C, khi đó các nhóm photphat trở nên có tính axit và xúc tác phản ứng ngưng tụ giữa các vị trí hoạt động trên chuỗi polyme trong chất nền, dẫn đến sự hình thành lớp than ở bề mặt khi cháy. Melamine phân hủy đồng thời, giải phóng khí nitơ trơ và làm cho lớp than nở ra. Lớp cặn được hình thành vừa ngăn không cho oxy tiếp cận polyme, vừa giảm thiểu sự thoát ra ngoài của các sản phẩm cháy, giúp dập tắt ngọn lửa một cách hiệu quả [7]. Ở các mẫu có sự kết hợp ATH và MPP, nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn 400°C và khối lượng mẫu còn lại lớn hơn khi chỉ chứa ATH hoặc MPP. ATH kết hợp MPP khi phân hủy nhiệt sẽ tạo thành lớp $AlPO_4$ hoặc các sản phẩm hữu cơ khác có thể làm loãng các khí dễ cháy và thúc đẩy hình thành lớp cặn than, lớp cặn này tích tụ trên bề mặt polyme tạo thành lớp bảo vệ ngăn cản sự tiếp xúc với oxy không khí [5]. Lượng chất còn lại lớn hơn có thể là do lớp $AlPO_4$ tăng độ bền với nhiệt của lớp khoáng Al_2O_3 và lớp cặn than. Như vậy, khi kết hợp ATH và MPP đã cải thiện đáng kể độ bền nhiệt của PE compound chống cháy.

Tính chất cơ lý

Tính chất cơ lý của hạt nhựa compound phụ thuộc nhiều vào quá trình phân tán và tương hợp của các thành phần phụ gia trong nhựa nền. Kết quả ở bảng 3 cho thấy, giá trị độ bền kéo và giãn dài khi đứt của các mẫu đều thấp hơn mẫu chỉ chứa MPP (CT₅). Giá trị cơ lý thấp nhất ở mẫu chỉ chứa ATH (CT₁). Khi kết hợp MPP vào thì độ bền kéo và giãn dài khi đứt có xu hướng tăng nhẹ so với mẫu chỉ chứa ATH và đạt cao nhất khi thay thế hoàn toàn ATH bằng MPP. Hiện tượng này có thể là do ATH là chất khoáng vô cơ nên có khả năng tương thích kém với nền nhựa, còn MPP là loại chất chống cháy hữu cơ có khả năng tương thích cao hơn nên lực bám dính mạnh hơn.

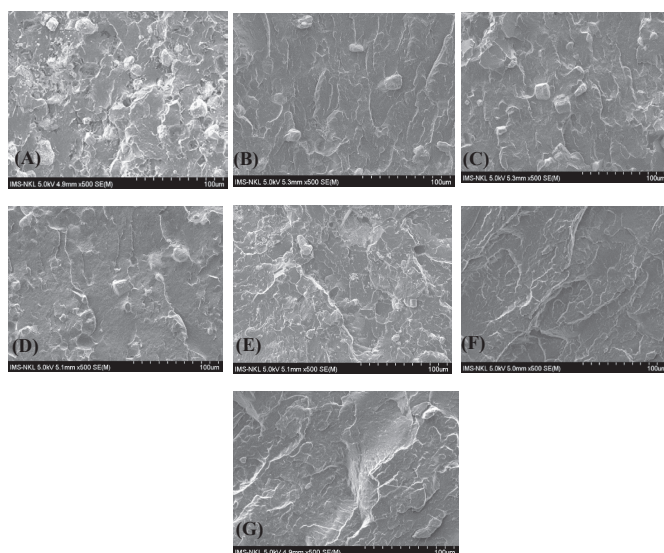
Bảng 3. Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt.

Ký hiệu mẫu	Chỉ tiêu cơ lý	
	Độ bền kéo đứt (Mpa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
LDPE	22,6±0,20	186,1±3,5
CT ₁	14,5±0,26	40,2±1,2
CT ₂	15,7±0,25	65,1±1,5
CT ₃	16,8±0,21	78,6±2,1
CT ₄	17,5±0,19	92,3±2,6
CT ₅	18,9±0,28	133,1±3,7
CT ₆	17,8±0,19	80,3±1,6
CT ₇	18,4±0,18	93,5±1,8

Các mẫu CT₃, CT₄ được bổ sung thêm 2% ZnSt tạo thành 2 mẫu mới là CT₆ và CT₇. Kết quả thử nghiệm cho thấy, độ bền kéo và giãn dài khi đứt được cải thiện nhờ bổ sung ZnSt. Điều này có thể là do tác dụng tăng cường sự phân tán của ZnSt, giúp cho các hạt phụ gia chống cháy phân tán vào nền nhựa tốt hơn. Nhờ đó, cấu trúc vật liệu đồng đều hơn nên tính chất cơ lý tốt hơn.

Hình thái học bề mặt

Hình ảnh SEM bề gãy bề mặt của các mẫu được thể hiện ở hình 2. Từ hình ảnh SEM (A) đến (E) cho thấy các hạt MPP và ATH phân tán kém trong nền nhựa. Bề mặt mịn hơn được thể hiện trong ảnh SEM (F) và (G) là các mẫu có chứa 2% ZnSt, đã chứng minh rằng các hạt ATH, MPP phân bố đồng đều hơn khi so sánh với mẫu cùng hàm lượng ATH và MPP. Các pha ATH và MPP xuất hiện không rõ trong (F) và (G) là do ZnSt đã giúp phân tán đều các pha ATH và MPP trong nền nhựa PE.



Hình 2. Hình thái học bề mặt cắt của các mẫu. (A) CT₁ (PE/ATH-35%), **(B)** CT₂ (PE/MPP-35%), **(C)** CT₃ (PE/ATH-25%/MPP-10%), **(D)** CT₄ (PE/ATH-20%/MPP-15%), **(E)** CT₅ (PE/ATH-15%/MPP-20%), **(F)** CT₆ (PE/ATH-20%/MPP-15%/ZnSt-2%), **(G)** CT₇ (PE/ATH-15%/MPP-20%/ZnSt-2%).

MI

MI đặc trưng cho sự ổn định của polyme trong quá trình trộn nóng chảy. Ảnh hưởng của tỷ lệ ATH/MPP và ZnSt đến chỉ số chảy được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả đo MI.

Ký hiệu mẫu	LDPE	CT ₁	CT ₂	CT ₃	CT ₄	CT ₅	CT ₆	CT ₇
Giá trị MI (g/10 phút)	3,45	1,51	1,92	2,1	2,35	2,5	3,42	3,43

Kết quả cho thấy, phụ gia chống cháy làm giảm đáng kể MI của nhựa PE ban đầu và giá trị MI rất khác nhau ở các tỷ lệ ATH/MPP khác nhau. Nhưng khi bổ sung ZnSt (CT₆, CT₇) thì MI tăng lên và có sự khác nhau không đáng kể khi tỷ lệ ATH/MPP thay đổi. Kết quả này chỉ ra rằng ZnSt giúp ổn định MI của vật liệu.

Kết luận

Sự ảnh hưởng của một số loại phụ gia chống cháy và tỷ lệ thành phần ATH/MPP đến tính chất hạt nhựa PE compound chống cháy đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, các giá trị cơ lý tăng nhẹ khi hàm lượng MPP tăng và đạt lớn nhất khi mẫu chỉ chứa MPP. Kết hợp ATH/MPP cũng góp phần làm tăng độ ổn định nhiệt và tăng nhẹ khối lượng còn lại sau nung.

Khảo sát ảnh hưởng của phụ gia trợ phân tán ZnSt đến một số tính chất của hạt nhựa PE compound chống cháy. Qua ảnh SEM cho thấy, sự phân tán của ATH, MPP hoặc ATH/MPP trong nền PE chưa tốt. Khi bổ sung 2% ZnSt giúp cải thiện sự phân tán của ATH/MPP nên làm tăng hiệu quả chống cháy, cải thiện độ bền kéo và giãn dài khi đứt, ổn định MI cho PE compound.

Thử nghiệm UL-94 cho thấy, trong các mẫu khảo sát thì mẫu đạt khả năng chống cháy tốt nhất khi chứa tổ hợp phụ gia 15%ATH/20%MPP/2%ZnSt, xếp loại V-1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.S. Luyt, et al. (2019), "Halogen-free flame-retardant compounds. thermal decomposition and flammability behavior for alternative polyethylene grades", *Polymers*, **11**(9), DOI: 10.3390/polym11091479.
- [2] W. Wang, Y. Peng, M. Zammamano, W. Zhang, J. Li (2017), "Effect of ammonium polyphosphate to aluminum hydroxide mass ratio on the properties of wood flour/polypropylene composites", *Polymers*, **9**(11), DOI: 10.3390/polym9110615.
- [3] X. Fu, Y. Liu, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, J. Zhang (2011), "Novel synthesis method for melamine polyphosphate and its flame retardancy on glass fiber reinforced polyamide 66", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **50**(15), pp.1527-1532.
- [4] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring (2010), "Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications", *Materials*, **3**(8), pp.4300-4327.
- [5] H. Gao, S. Hu, H. Han, J. Zhang (2011), "Effect of different metallic hydroxides on flame-retardant properties of low density polyethylene/melamine polyphosphate/starch composites", *Journal of Applied Polymer Science*, **122**(5), pp.3263-3269.
- [6] H. Azizi, J. Barzin, J. Morshedien (2007), "Silane crosslinking of polyethylene: the effects of EVA, ATH and Sb₂O₃ on properties of the production in continuous grafting of LDPE", *Express Polymer Letters*, **1**(6), pp.378-384.
- [7] S.Y. Lu, I. Hamerton (2002), "Recent developments in the chemistry of halogen free flame retardant polymers", *Progress in Polymer Science*, **27**(8), pp.1661-1712.