

## ВПЛИВ МОДИФІКАТОРА НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЖЕЖОБЕЗПЕЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ КОПОЛІМЕРУ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ

Чулєєва О. В., Золотарьов В. М.

### 1. Вступ

В сучасних виробництвах кабельної продукції широко застосовують полімерні композиційні матеріали [1]. За останні роки підвищилися технічні вимоги щодо кабельних виробів та, як слідство, необхідність розробки нових прогресивних матеріалів, в тому числі пожежобезпечних полімерних композиційних матеріалів. Композиційні пожежобезпечні матеріали поліолефінів є дуже перспективними. Це пов'язано зі зростаючим використанням проводів та кабелів для енергетичної галузі, атомної енергетики, залізничного транспорту, будівництва тощо. У цих галузях вимоги до матеріалів кабелів з пожежної безпеки значно вищі, ніж для кабелів загального призначення. Матеріали ізоляції та оболонки мають відповідати рівню Європейських стандартів. Необхідно створювати матеріали спеціального призначення, які задовольняють специфічним експлуатаційним потребам – не розповсюдження горіння та відсутність в складі матеріалу галогенів, зниження диму та токсичності продуктів горіння.

Створення безгалогенних рецептур досягається за рахунок введення в базовий полімер антипіренів – гідроксидів металів. Промислове використання отримали гідроксиди алюмінію  $Al(OH)_3$  та магнію  $Mg(OH)_2$ , синтетичного та природного походження, гідромагнезити. Переробка таких матеріалів викликає складнощі, що зумовлено великим вмістом наповнювачів-антипіренів. Для регулювання реологічних властивостей полімерних композицій використовують модифікатор [2].

Полімерні композиційні матеріали впродовж переробки та експлуатації піддаються впливу підвищених температур. А під час горіння внаслідок ендотермічної реакції деградують з виділенням води, оксидів вуглецю та оксидів металів.

Тому дослідження залежності теплофізичних властивостей від складу полімерної композиції, враховуючи модифікатор, хімічний склад, дисперсність наповнювачів-антипіренів є актуальною проблемою.

### 2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є теплофізичні процеси пожежобезпечних композиційних матеріалів кополімеру етилену з вінілацетатом, до складу яких входять наповнювачі-антипірени та модифікатор. З метою забезпечення показників негорючості полімерні композиції мають високий ступень наповнення до 60 % мас. Використовували полімерну матрицю – кополімер етилену з вінілацетатом. Неорганічні наповнювачі-антипірени – тригідрат оксиду алюмінію, дигідрат оксиду магнію та гідромагнезит.

Одним з найбільш проблемних місць є процес переробки таких композицій. Введення наповнювачів-антипіренів в полімерну матрицю знижує ступень кристалічності, питому теплоємність та температури розкладу полімерних композицій. Для покращення цих показників в полімерну композицію вводили модифікатор – аміносилан.

### **3. Мета та задачі дослідження**

*Метою досліджень є вивчення зміни теплофізичних властивостей пожежо-безпечних композиційних матеріалів кополімеру етилену з вінілацетатом в залежності від концентрації модифікатора і дисперсності наповнювачів-антипіренів. Це дасть можливість обґрунтовано підходити до визначення типу полімеру, модифікатора, типу та дисперсності наповнювача-антипірену. Це також дозволить швидко скорегувати рецептуру композиції в залежності від наявної сировини або від бажаних теплофізичних властивостей кінцевого продукту.*

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Дослідити залежність температур фізичних перетворень (температури плавлення), ступеню кристалічності питомої теплоємності від кількості модифікатора та властивостей інгредієнтів полімерних композицій.
2. Дослідити залежність температури початку розкладу та втрати маси від кількості модифікатора та властивостей інгредієнтів полімерних композицій.

### **4. Дослідження існуючих рішень проблеми**

Аналіз літературних даних 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 (полівінілхлорид) пластикувати, що є елементами кабелів, які мають значення кисневого індексу (KI) 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 полімерні композиції, 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 [5]. В якості полімерної бази цих матеріалів зазвичай використовують поліолефіни, а в якості антипіренів – тригідрати оксиду алюмінію, дигідрати оксиду магнію, магnezити. Даному напрямку присвячується значна кількість досліджень. Вивчалися 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 [6]. Показано ефективність використання гідроксиду кальцію з метою підвищення вогнестійкості поліетилену середньої густини [7]. Вивчали вогнетривкі властивості композиційних матеріалів, базовим полімером в яких є LDPE/EVA. В якості наповнювачів-антипіренів використовували гідроксиди металів (гідроксид магнію та тригідрат оксиду алюмінію). Вогнетривкі властивості оцінювали за горизонтальним горінням та за кисневим індексом [8]. За

допомогою методів TGA/DSC проводились дослідження полімерних композицій з використанням в якості антипірену діоксиду магнію. Визначали теплоємність цих матеріалів [9].

Досліджено вогнестійкість кополімеру етилену з вінілацетатом, який наповнювали гідроксидами металів (тригідратом оксиду алюмінію та дигідратами оксиду магнію) та диоксидом кремнію. Було відзначено, що кремнезем забезпечує перевагу, якщо кількість та інші властивості наповнювачів сприяють утворенню захисного мінерального шару [10].

Встановлено, що задля забезпечення пожегобезпечних властивостей композиційних матеріалів для ізоляції та оболонки кабелів 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 з одночасними проблемами під час переробки [11].

Вивчали можливість використання гідроксиду магнію, борату цинку, та їх сумісну дію, як інгібітору горіння поліпропіленового волокна. Показана ефективність використання борату цинку. Використання гідроксиду магнію є мало-ефективним. Перевірялись теплові, механічні та морфологічні властивості [12].

Показано ефективність використання аміноалкоксисиланів як апретів [13] для поліпшення контактів полімер-наповнювач в композиційних матеріалах та обробки неорганічних субстратів для підвищення адгезії різних полімерів і покриттів [14, 15].

Інформація з використання аміноалкоксисиланів для модифікації пожегобезпечних полімерних композицій, зокрема на основі кополімерів етилену з вінілацетатом, в літературі практично відсутні.

Наведені дослідження показують, що властивості полімерних композицій змінюються в залежності від складу. Під час переробки полімерних композицій та впродовж експлуатації кабелів важливе значення мають температури плавлення, розкладу. Однак багато запитань, які пов'язані зі створенням пожегобезпечних полімерних композицій все ще недостатньо вивчено. Особливо це стосується впливу модифікатора, наповнювачів-антипіренів та полімерної матриці на теплофізичні властивості.

## 5. Методи досліджень

Досліджували кополімер етилену з вінілацетатом (КЕВ), характеристики якого наведено в табл. 1, а також наповнювачі-антипірени, в якості яких використовували тригідрати оксиду алюмінію, дигідрати оксиду магнію, суміш магnezиту и гідромагnezиту.

**Таблиця 1**

Характеристики кополімеру етилену з вінілацетатом

Показник	КЕВ
Густина, кг/м <sup>3</sup>	951
Показник плинності розплаву, 2,16 кг, г/10 хв	5
Вміст вінілацетату, %	28

Характеристики наповнювачів-антипіренів наведено в табл. 2. Модифікатор – аminosилан (N-(3-триметоксисилан) пропілбутіламін). Характеристики наведено в табл. 3.

**Таблиця 2**

Характеристики наповнювачів-антипіренів

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

**Таблиця 3**

Характеристики аminosилану

Показник	Значення
Густина, кг/м <sup>3</sup> , 20 °C	947
Динамічна в'язкість, мПа·с, 20 °C	2,5
Температура кипіння, °C	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.

Вальці мають фрикцію 1,5.

Серію експериментів з вивчення фазових переходів, процесів термоокислювальної деструкції було проведено з використанням прибору термогравіметричного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії TGA/DSC 1/1100 SF та DSC 1 компанії METTLER TOLEDO (Швейцарія) за температури від 293 К до 743 К та швидкості нагріву 10 град/хв.

Диференційна скануюча калориметрія базується на відомому принципі Бо-ерсма, або принципі теплового потоку, відповідно до якого здійснюється порівняння теплових потоків зразку та контрольного виміру.

TGA/DSC 1 – це високочутливий вимірювальний прилад термогравіметричного аналізу (ТГА). Головний елемент TGA/DSC 1 – вимірювальна комірка,

яка складається з печі та вагів. Окрім маси зразку, яку вимірюють за допомогою вбудованих високочутливих вагів, TGA/DSC 1 забезпечує вимірювання температури зразка. Разом зі значенням опорної температури, ці значення складають основу термогравіметричного аналізу зразку. Окрім того, TGA/DSC 1 дозволяє вимірювати сигнал теплового потоку, чим забезпечує використання диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Температуру зразку та сигнал теплового потоку визначають за показниками датчиків температури, яку вимірюють безпосередньо за допомогою термопари, яку встановлено в тримачі тиглю.

Тепловий потік розраховується за сигналом диференційного термічного аналізу (ДТА), який є різницею між температурою зразку та значенням температури, що задано в температурній програмі. Значення вимірювань модуль передає до програмного забезпечення, яке розраховує значення теплового потоку, виходячи з формул:

$$\varphi = E_{(T)}SDTA,$$
$$SDTA = T_s - T_{set},$$

де  $\varphi$  – тепловий потік;  $E_{(T)}$  – калориметрична чутливість;  $T_s$  – виміряна температура зразка;  $T_{set}$  – значення температури, яке задано температурною програмою [16].

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, визначеному за формулою [17]:

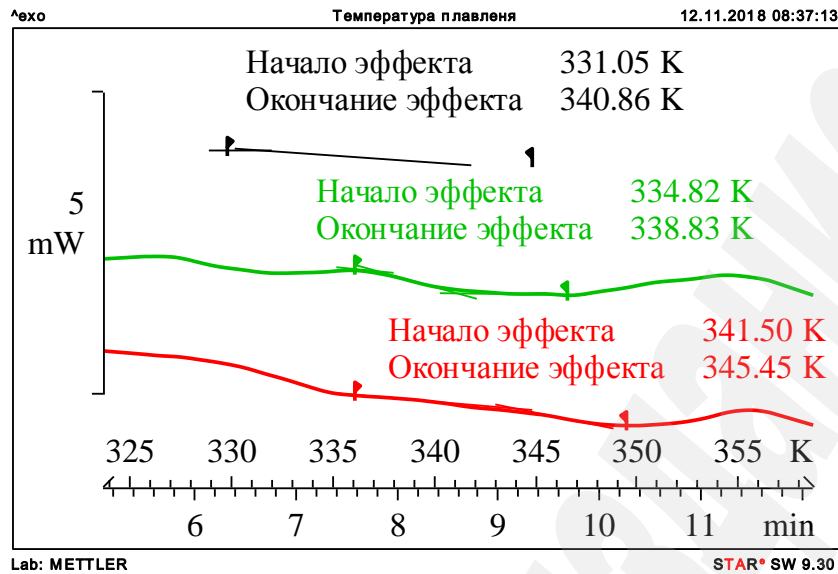
$$F_p = \frac{R^2}{1 - R^2} \cdot \frac{n - m - 1}{m},$$

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

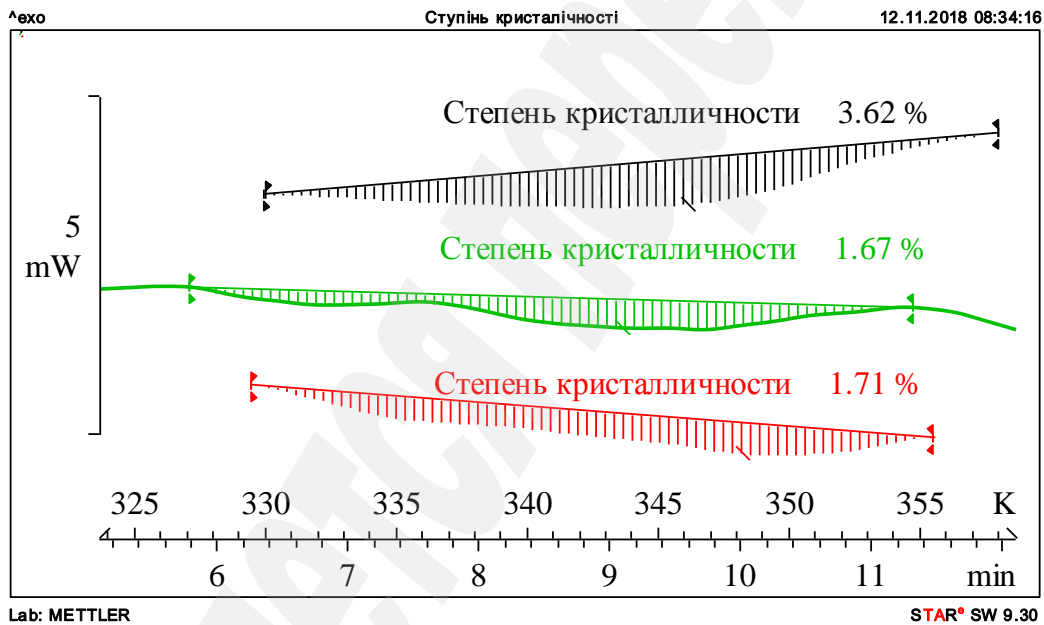
## 6. Результати досліджень

Теплофізичні властивості полімерних композицій, які наповнено на 60 % мас. тригідратами оксиду алюмінію, дигідратами оксиду магнію, гідромагнетитами, оцінювали методом диференційної скануючої калориметрії. Змінювали вміст модифікатора в композиціях від 0 до 0,8 % мас.

Визначення температур фазових переходів проводили за характерними точками опису фізичних явищ на діаграмах DSC. Приклади діаграм DSC наведено на рис. 1, 2.



**Рис. 1.** DSC діаграма. Температура плавлення: — — — — — КЕВ;  
 — — — — — КЕВ+60 % наповнювача-антипірену (зразок 1);  
 — — — — — КЕВ+60 % наповнювача-антипірену (зразок 1) + 0,8 % модифікатора



**Рис. 2.** DSC діаграма. Ступінь кристалічності: — — — — — КЕВ;  
 — — — — — КЕВ+60 % наповнювача-антипірену (зразок 1);  
 — — — — — КЕВ+60 % наповнювача-антипірену (зразок 1) + 0,8 % модифікатора

Початок ефекту плавлення (рис. 1) визначали як точку перетину базової лінії з діаграмою перед фазовим переходом. Закінчення ефектів визначали як точку перетину базової лінії з діаграмою після фазового переходу та дотичної кривої, яку проведено до точки перегибу.

Ступінь кристалічності ( $C$ ) (рис. 2) розраховують за формулою:

$$C = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100\%,$$

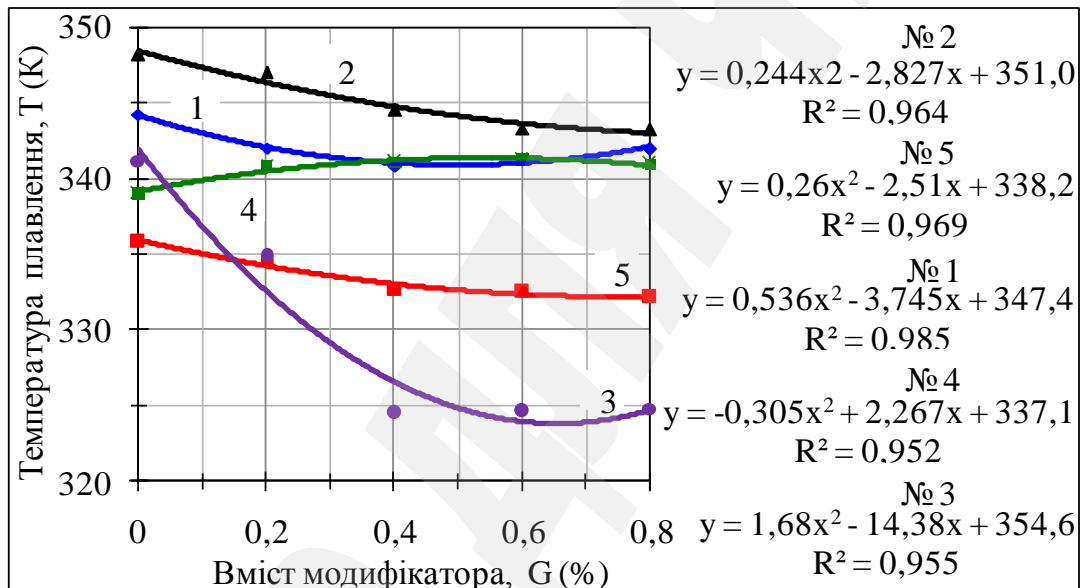
де  $C$  – кристалічність матеріалу, %;  $\Delta H$  – експериментальна теплота плавлення Дж/г;  $\Delta H_{100\%}$  – теплота плавлення матеріалу зі 100 % кристалічністю, Дж/г.

Питому теплоємність розраховують за формулою:

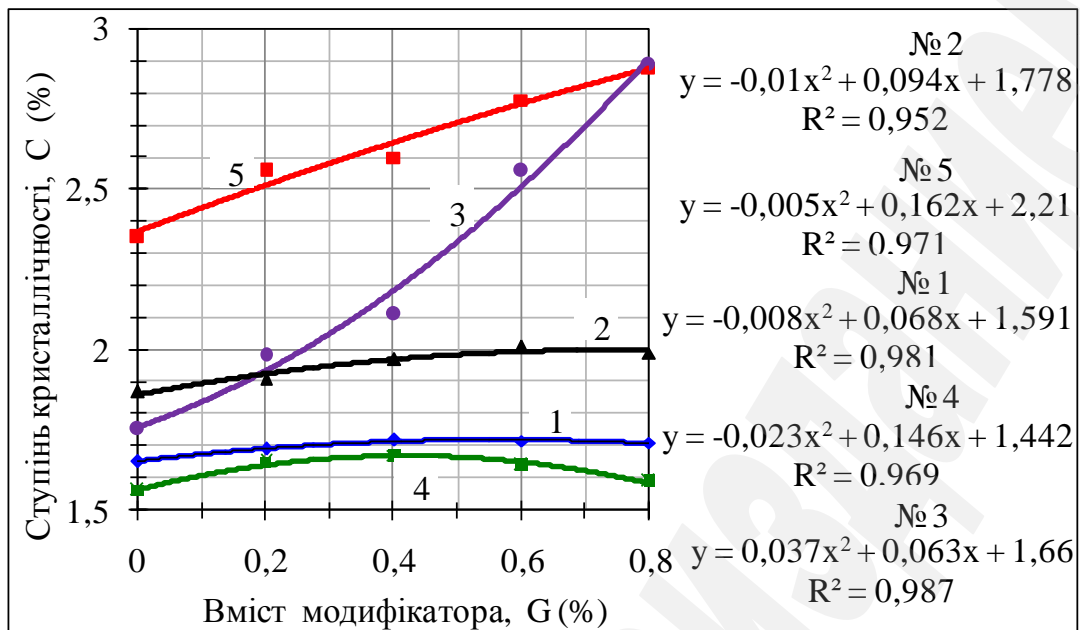
$$\Delta C_p = \frac{\dot{H}}{\beta \cdot m},$$

де  $\Delta C_p$  – питома теплоємність Дж/г·К;  $\beta$  – швидкість нагрівання, К/хв;  $m$  – маса, г;  $\dot{H}$  – ентальпія, Дж/моль (визначають як найкоротшу відстань між двома горизонтальними лініями, які проведено через точки початку та закінчення ефекту).

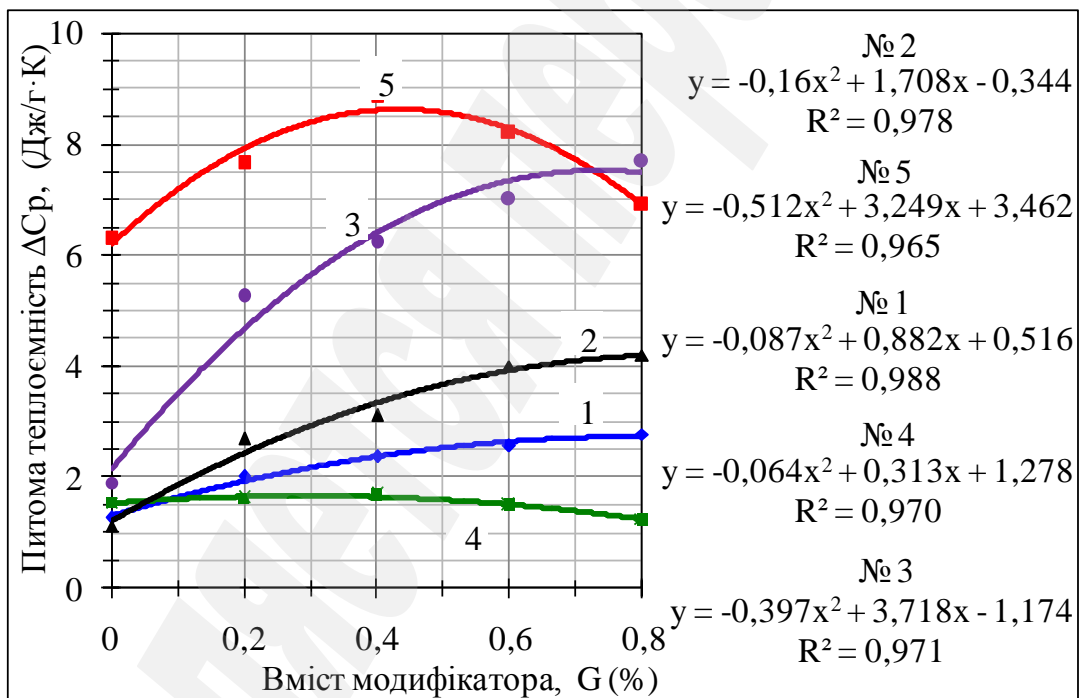
Згідно зі значеннями, які отримано, будували графіки залежності температури плавлення, ступеню кристалічності, втрати маси та питомої теплоємності полімерних композицій від їх складу. Результати наведено на рис. 3–5.



**Рис. 3.** Залежність температури плавлення від вмісту модифікатора та наповнювачів-антипіренів (зразок 1–5)



**Рис. 4.** Залежність ступеню кристалічності від вмісту модифікатора та наповнювачів-антипіренів (зразок 1–5)

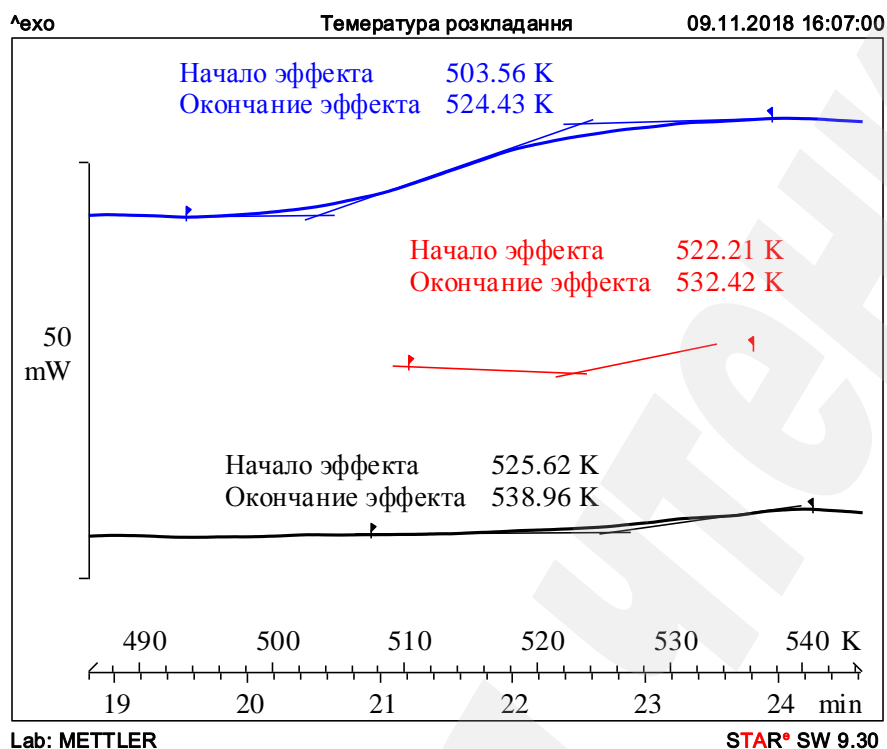


**Рис. 5.** Залежність питомої теплоємності від вмісту модифікатора та наповнювачів-антипіренів (зразок 1–5)

Визначення температур розкладу полімерних композицій проводили, використовуючи діаграми DSC, які отримано за допомогою приладу TGA/DSC 1/1100 SF (швидкість підняття температури – 10 град/хв).

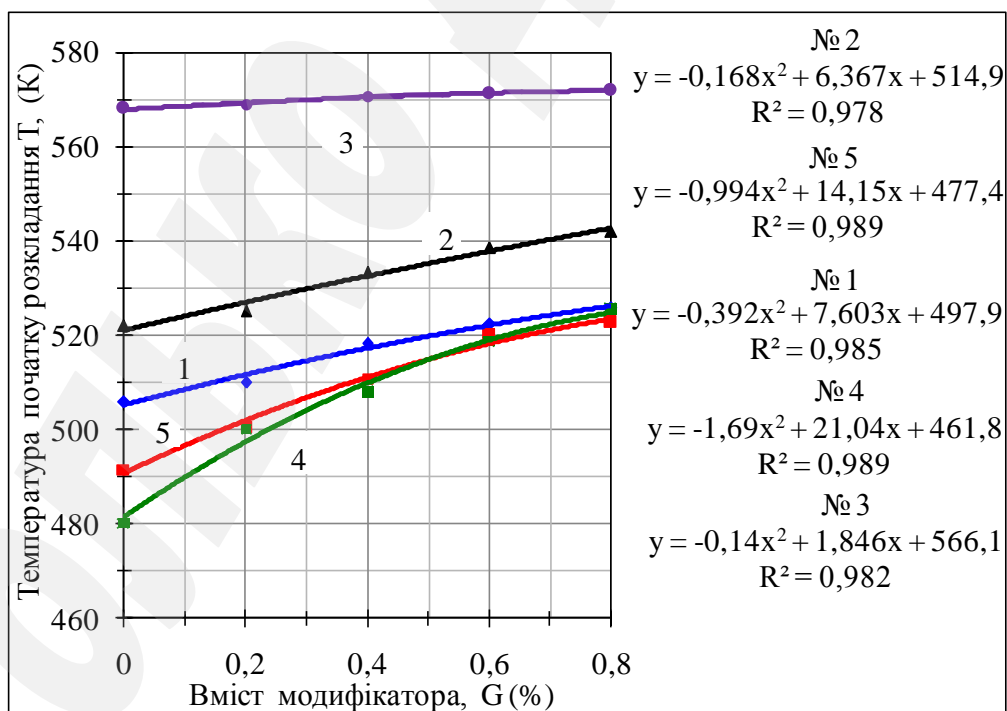
Температури початку та закінчення розкладу визначали як точки перетину базової лінії з діаграмою до та після розкладу полімерних композицій та дотичній до діаграми, яку проведено до точки перегину (рис. 6).





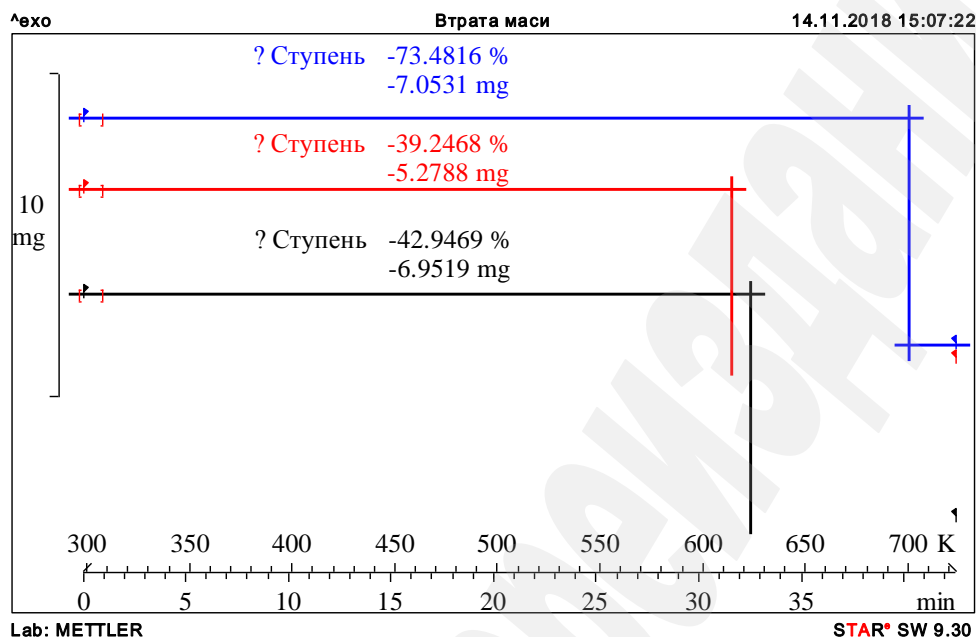
**Рис. 6.** DSC діаграма. Температури початку та закінчення розкладу:  
 — КЕВ; — КЕВ+60 % наполнювача-антипірену (зразок 4);  
 — КЕВ+60 % наполнювача-антипірену (зразок 4) + 0,8 % модифікатора

Використовуючи отримані дані, будували графіки залежностей температур початку розкладу внаслідок ендотермічних реакцій в залежності від їх складу. Результати наведено на рис. 7.



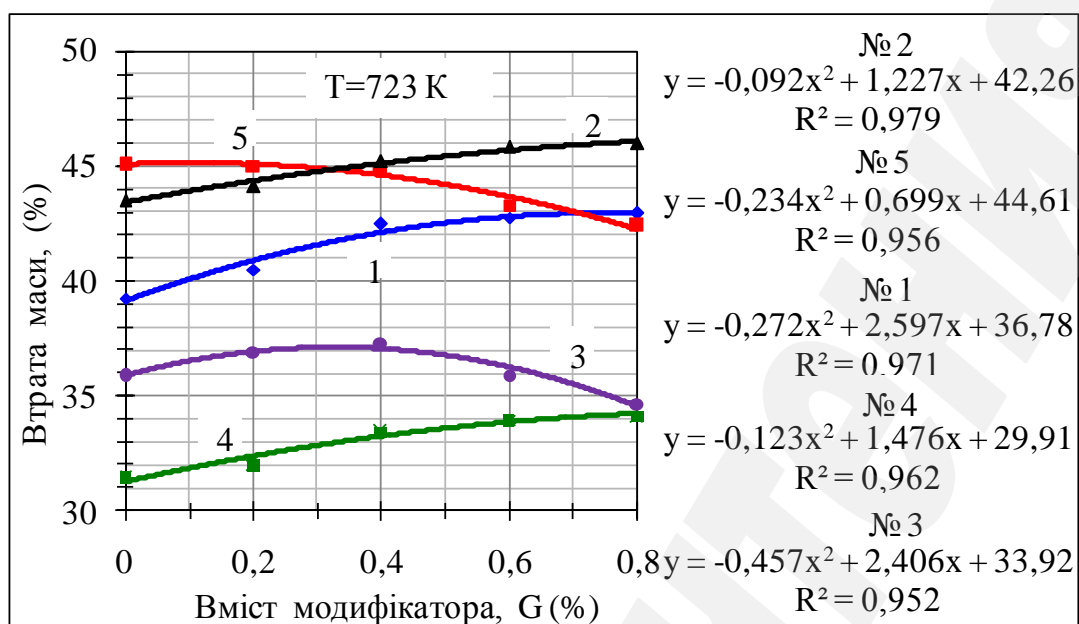
**Рис. 7.** Залежність температури початку розкладу від вмісту модифікатора та наполнювачів-антипіренів (зразок 1–5)

Наступним етапом дослідження було визначення впливу інгредієнтів полімерних композицій на залежність втрати маси полімерних композицій в процесі термодеструкції за температури 723 К. Криві TGA за температури від 293 К до 723 К, швидкості нагріву 10 град/хв показано на рис. 8.



**Рис. 8.** TGA діаграма. Втрата маси: — — — — — КЕВ; — — — — — КЕВ+60 % наповнювача-антипірену (зразок 1); — — — — — КЕВ+60 % наповнювача-антипірену (зразок 1) + 0,8 % модифікатора

На рис. 8 представлені TGA діаграми для КЕВ, КЕВ, який наповнено антипіреном і введено модифікатор. Такі TGA діаграми записані для полімерних композицій з різними антипіренами-наповнювачами, а також з антипіренами-наповнювачами з різним вмістом модифікатора. Втрата маси визначається відстанню на осі ординат між дотичною до TGA діаграми та паралельною до осі абсцис у точці закінчення процесу. За отриманими значеннями втрати маси будували залежність цього показника від вмісту модифікатора. Результати TG аналізів для всіх полімерних композицій представлені на рис. 9.



**Рис. 9.** Залежність втрати маси від вмісту модифікатора та наповнювачів-антипіренів (зразок 1–5)

Дослідження температур фазових переходів (температури плавлення), а також ступеню кристалічності та питомої теплоємності полімерних композицій проводили методом DSC. Залежність цих показників від властивостей інгредієнтів та кількості модифікатора полімерних композицій (рис. 1–6) демонструє, що температури плавлення (рис. 4) знижуються з підвищенням вмісту модифікатора для всіх зразків. Температури плавлення полімерних композицій, які наповнено:

- тригідратами оксиду алюмінію знижуються на 2,3–4,6 град.;
- дигідратами оксиду магнію – на 1,2–16,2 град.;
- гідромагнезитами – на 3,7 град.

Температура плавлення суттєво знижується за умови використання наповнювачів з більшим середнім діаметром частинок.

Ступінь кристалічності (рис. 6) зі зростанням вмісту модифікатора полімерних композицій збільшується. Особливо різке підвищення ступеню кристалічності спостерігається у композицій з використанням дигідрату оксиду магнію з більшим середнім діаметром часток та гідромагнезиту.

Питома теплоємність всіх полімерних композицій (рис. 6) підвищується зі збільшенням кількості модифікатора. Найбільші значення цей показник має у разі використання гідромагнезиту (зразок 5) та дигідрату оксиду магнію з меншим середнім діаметром часточок (зразок 3).

Потрібно зазначити, що важливими параметрами під час експлуатації композицій є температура початку розкладу, тому що вона характеризує початковий етап руйнування під час горіння.

Аналіз кривих DSC (рис. 6) дозволяє виявити екзотермічні ефекти в діапазоні температур від 490 К до 540 К для полімерних композицій з різним вмістом модифікатора.

Аналіз результатів показує, що температура початку розкладу збільшується для всіх полімерних композицій, до яких введено модифікатор.

Для полімерних композицій, які наповнено тригідратами алюмінію, цей показник збільшується на 20 град.; для дигідратів оксиду магнію – на (3–45) град.; для гідромагнетиту – на 31 град.

Як видно з отриманих залежностей для полімерних композицій з тригідратом оксиду алюмінію втрата маси підвищується від 1,06 % до 3,7 % зі збільшенням кількості модифікатора. Причому, зі збільшенням дисперсності наповнювача-антипірена, втрата маси зменшується (зразок 2).

Для полімерних композицій з дигідратом оксиду магнію збільшення втрати маси становить від 1,04 % до 8,5 %. Для наповнювача з меншим середнім діаметром часточок (зразок 3) збільшення втрати маси на 1,04 % проходить через максимум за значенням вмісту модифікатора 0,4 %.

Для полімерних композицій з гідромагнетитами втрата маси зменшується на 6,3 % зі збільшенням вмісту модифікатора.

Отримані результати можуть бути пояснені різними фізико-хімічними, теплофізичними властивостями компонентів полімерних композицій. Важливий вплив на теплофізичні властивості досліджуваних композицій здійснює формування надмолекулярної структури отриманих композицій. Про це свідчать результати досліджень фазових перетворень, ступеню кристалічності та питомої теплоємності.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

*Strengths.* Отримані результати дозволяють знизити температуру переробки та розширити вікно переробки за рахунок зниження температури плавлення, підвищення температури розкладу, збільшенню ступеню кристалічності підвищенню питомої теплоємності зі зростанням вмісту модифікатора полімерних композицій.

*Weaknesses.* Інгредієнти полімерних композицій необхідно імпортувати, тому що їх не виготовляють в Україні.

*Opportunities.* Результати будуть корисними під час розробки рецептур пожежобезпечних полімерних композицій для кабельної продукції та спрямованого регулювання теплофізичних властивостей під час їх переробки.

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

## 8. Висновки

1. Досліджено, що температура плавлення пожежобезпечних композицій залежить від вмісту модифікатора і знижується з підвищенням його концентрації на 1,2–16,2 градусів. Суттєве зниження температури плавлення спостерігається за умови використання тригідратів оксиду алюмінію та гідромагнетитів. Ступінь кристалічності та питома теплоємність всіх полімерних композицій підвищується зі збільшенням вмісту модифікатора.

2. Показано, що температури початку розкладу підвищуються від 20 до 45 градусів зі збільшенням кількості модифікатора та властивостей інгредієнтів полімерних композицій. Спостерігається незначне підвищення втрати маси полімерних композицій:

- з тригідратом оксиду алюмінію від 1,06 % до 3,7 %;
- з дигідратом оксиду магнію від 1,04 % до 8,5 %;

– з гідромагнетитами втрата маси зменшується на 6,3 % зі збільшенням вмісту модифікатору.

Таким чином, дослідженнями показано можливість регулювання пожежо-безпечних полімерних композицій за умови використання модифікатора та наповнювачів-антипіренів різного якісного складу та дисперсності.

### Література

1. Пешков И. Б. Материалы кабельного производства. М.: Машиностроение, 2013. 456 с.
2. Chulieieva O. Development of directed regulation of rheological properties of fire retardant composite materials of ethylene vinyl acetate copolymer // *Technology Audit and Production Reserves*. 2017. Vol. 2, Issue 1 (40). P. 25–31. doi: <http://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.129699>
3. Tirelli D. Antipireny dlya kompozitov // *The Chemical Journal*. 2013. Issue 1-2. P. 42–45.
4. Обзор минеральных антипиренов-гидроксидов для безгалогенных кабельных композиций // *Кабель-news*. 2009. № 8. С. 41–43.
5. Аблеев Р. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии // *Кабель-news*. 2009. № 6-7. С. 64–69.
6. Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites – Effect of particle size and surface treatment of ATH filler / Cárdenas M. A. et. al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93, Issue 11. P. 2032–2037. doi: <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.015>
7. 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, Issue 9. P. 1617–1625. doi: <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.020>
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, Issue 3. P. 437–445. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.050>
9. 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, Issue 1-2. P. 43–50. doi: <http://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.018>
10. Fire retardant benefits of combining aluminum hydroxide and silica in ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) / Sonnier R. et. al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 128. P. 228–236. doi: <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.030>
11. 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, Issue 4. P. 1596–1601. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.004>
12. Jeenam R., Suppakarn N., Jarukumjom K. Effect of flame retardants on flame retardant, mechanical, and thermal properties of sisal fiber/polypropylene composites // *Composites Part B: Engineering*. 2014. Vol. 56. P. 249–253. doi: <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.012>

13. Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent / Valadez-Gonzalez A. et. al. // Composites Part B: Engineering. 1999. Vol. 30, Issue 3. P. 321–331. doi: [http://doi.org/10.1016/s1359-8368\(98\)00055-9](http://doi.org/10.1016/s1359-8368(98)00055-9)

14. Effect of N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane surface modification and C.I. Acid Red 18 dye adsorption on the physicochemical properties of silica precipitated in an emulsion route, used as a pigment and a filler in acrylic paints / Jesionowski T. et. al. // Dyes and Pigments. 2003. Vol. 57, Issue 1. 29–41. doi: [http://doi.org/10.1016/s0143-7208\(03\)00006-8](http://doi.org/10.1016/s0143-7208(03)00006-8)

15. Juvaste H., Iiskola E. I., Pakkanen T. T. Aminosilane as a coupling agent for cyclopentadienyl ligands on silica // Journal of Organometallic Chemistry. 1999. Vol. 587, Issue 1. P. 38–45. doi: [http://doi.org/10.1016/s0022-328x\(99\)00264-8](http://doi.org/10.1016/s0022-328x(99)00264-8)

16. STAR<sup>e</sup> thermal analysis system, operating instructions to the TGA/DSC1. Switzerland: Mettler Toledo AG, 2007.

17. Макарова Н. В., Трофимец В. Я. Статистика в Excel: учеб. пособие. М.: Финансы и статистика, 2002. 368 с.