

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИНТУМЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Вахитова Л.Н.¹, Таран Н.А.¹, Дрижд В.Л.¹, Бессарабов В.И.^{1,2},
Попов А.Ф.¹

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. Литвиненко НАН Украины, отдел исследований нуклеофильных реакций, г. Киев, Украина, e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

² Киевский национальный университет технологий и дизайна, кафедра промышленной фармации, г. Киев, Украина, e-mail: drvib500@gmail.com

Вогнезахисні тонкоплівкові реактивні покриття є найпоширенішим у світовій практиці засобом протипожежного захисту будівельних конструкцій. Одним з шляхів вдосконалення інтумесцентних систем є модифікація монтморилонітом (ММТ) та іншими наноматеріалами, домішки яких підвищують вогнезахисну ефективність покриття традиційного складу: поліфосфат амонію (ПФА)-пентаеритрит (ПЕ)-меламін (МА). Розглянуто вплив домішок органомодифікованого ММТ (органоглина) на хімічні реакції, що відбуваються в системах ПФА-ПЕ-МА-співполімер етилену з вінілацетатом (ЕВА) при температурах 250 і 400 °С. ММТ, модифікований катіоном цетилтриметиламонію (ЦТА-ММТ), використовували як органоглину. Контроль хімічних перетворень виконувався ІЧ-спектроскопічними дослідженнями продуктів термолізу системи ПФА -ПЕ-МА-ЕВА за наявності та відсутності ЦТА-ММТ. Ці результати дозволяють встановити загальні тенденції участі ЦТА-ММТ у процесах розпаду, а також основні напрямки позитивного впливу наноглини на вогнезахисну ефективність інтумесцентної системи:

- каталіз процесів деструкції ПФА і, як наслідок, конденсація ПФА і ПЕ зі збереженням полімерної структури ПФА і утворенням більш термостійких структур коксового шару;
- інгібування термічної деструкції співполімера ЕВА, що зменшує присутність в інтумесцентній системі горючих продуктів розпаду ЕВА.

Ці висновки дозволяють рекомендувати внесення монтморилоніту, модифікованого четвертинними амонієвими катіонами, в рецептури інтумесцентних покриттів, як ефективну та екологічно чисту домішку.

Ключевые слова: інтумесцентная система, монтмориллонит, огнезащитная эффективность, органомодифицированный монтмориллонит.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF INTUMESCENT SYSTEM IN THE PRESENCE OF MONTMORILLONITE

Vakhitova L.N.¹, Taran N.A.¹, Drizhd V.L.¹, Bessarabov V.I.^{1,2}, Popov A.F.¹

¹ LM Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of nucleophilic reactions studies, Kyiv, Ukraine, e-mail: lubovvakhitova@gmail.com

² Kyiv National University of Technologies and Design, Department of Industrial Pharmacy, Kyiv, Ukraine, e-mail: drvib500@gmail.com

Fire retardant thin-film intumescent coatings are the most common means of fire safety of building constructions in the world practice. One of the ways of intumescent systems improvement is their modification of montmorillonite (MMT) and other nanoclays, additives of which increase the efficiency of the fire-retardant intumescent coating having the conventional composition: ammonium polyphosphate (APP) - pentaerythritol (PE) - melamine (MA). In this paper the influence of additives of organomodified MMT (organoclay) on the chemical reactions that occur in the intumescent systems APP – PE – MA - ethylenevinyl acetate copolymer (EVA) at

temperatures of 250 and 400 °C was considered. MMT modified cation cetyltrimethylammonium (CTA-MMT) was used as organoclay. The control of chemical transformations was performed by IR- spectroscopic studies of char products APP – PE – MA - EVA system in the presence and absence of the CTA-MMT after thermal effects. These results allow us to establish the general trends of CTA-MMT participation in intumescent processes, as well as the main directions of the positive contribution to the efficiency of the fire-retardant system APP – PE –MA - EVA:

- catalysis of APP degradation and, as result, condensation of both APP and PE retaining structure APP polymer and formation of a heat-resistant structures of char;
- inhibition of thermal degradation of the EVA copolymer, that reduces the presence of combustible products of EVA disintegration in intumescent layer. These conclusions allow us to recommend the addition of montmorillonite modified with quaternary ammonium cations into the intumescent coating formulations as an effective and eco-friendly additive.

Key words: intumescent system, montmorillonite, flame retardant efficiency, organomodified montmorillonite.

Проблема огнезащиты зданий и сооружений связана, прежде всего, с повышением несущей способности строительных конструкций (стальных, бетонных, деревянных) путем применения специальных огнезащитных покрытий, которые замедляют достижения критических состояний конструкций в условиях пожара. Наиболее распространенными средствами огнезащиты являются интумесцентные покрытия состава фосфат – полиол – амин – сополимер, применяемые в мировой практике более 30 лет [1]. Новый посыл к развитию исследований по оптимизации известных рецептур обусловило ограничение использования галогенсодержащих антипиренов (Директива 2002/95/ ЕС), которые обычно присутствуют в интумесцентных покрытиях. Повышение экологического контроля химической продукции в странах ЕС после введения в 2007 году регулирования REACH (Regulation EC No 1907/2006) привело к инициированию научного поиска эффективных и экологически безопасных антипиренов для огнезащитных материалов.

Исследования интумесцентных систем (ИС) в части подбора эффективных реагентов процесса интумесценции [2, 3] демонстрируют, что ассортимент этих веществ крайне ограничен – полифосфаты аммония (ПФА), пентаэритрит (ПЭ) и его близкие аналоги, производные меламин (МА). Пути оптимизации рецептур покрытий сосредоточены на поиске экологически чистых антипирирующих добавок, повышающих огнезащитные и эксплуатационные характеристики тонкослойных средств огнезащиты. Одним из направлений совершенствования ИС является их модификация бентонитовыми глинами (в основном, монтмориллонитом (ММТ) и его аналогами), а также нанокompозитами на их основе, добавки которых в ИС традиционного состава (ПФА-ПЭ-МА) могут увеличить огнезащитную эффективность покрытий.

В литературе присутствует ограниченная информация о положительном совместном действии ИС и наноглин, в т.ч. и органомодифицированных, на снижение горючих свойств полимеров различных классов и о применении обнаруженного синергизма при конструировании огнезащитных покрытий интумесцентного типа [4-7]. Однако данные о

влиянии наноглин на эффективность интумесцентных систем имеют противоречивый, а иногда и совсем противоположный характер [5]. С одной стороны, априори наноглины повышают огнестойкость таких систем, а с другой, о чем свидетельствует ряд публикаций [6,7], негативно влияют на коэффициент вспучивания, а это значительно снижает теплоизоляционные свойства коксового слоя в условиях действия пожара.

Следует констатировать, что, несмотря на значительный научный и практический интерес к перспективе применения наноглин в качестве экологически опасного антипирена в покрытиях интумесцентного типа, в настоящее время не разработана единая теоретическая база по вопросу применения наноглин, как универсальной добавки при производстве огнезащитных интумесцентных покрытий в промышленных масштабах.

На наш взгляд, это связано, прежде всего, с отсутствием информации о механизмах химического воздействия наноглин в многокомпонентной ИС в условиях пожара, которая крайне необходима как в части подбора природного силиката-антипирена подходящей структуры, так и в части качественного и количественного определения компонентов оптимальных огнезащитных рецептур.

Предыдущие исследования [8 – 11] позволяют констатировать, что влияние наноглин в системе ПФА – ПЭ – МА необходимо рассматривать по трем основным механизмам:

- катализ или ингибирования химических процессов между компонентами ИС с изменением механизмов реакций, их скоростей и состава продуктов на всех этапах термопревращений;

- создание барьерных препятствий для доступа кислорода в зону горения и миграции выделяемых газов;

- участие в процессах карбонизации с образованием теплоизолирующего коксового слоя повышенной прочности и термостойкости.

При этом перечисленные факторы могут одновременно действовать как положительно, так и отрицательно на процессы, отвечающие за огнезащитную эффективность покрытия. Например, барьерный эффект замедляет процессы терморазложения покрытия и, в то же время, значительно снижает степень миграции газов, ответственных за вспучивание. Разделение этих воздействий лежит в плоскости получения данных о химических взаимодействиях между компонентами интумесцентной системы в присутствии наноглин для оценки катализа или ингибирования целевых процессов в условиях высоких температур.

Цель исследования: изучение влияния добавок органомодифицированного монтмориллонита на основные химические реакции, которые возможны в интумесцентной системе состава ПФА-ПЭ-МА-сополимер этилена с винилацетатом (ЭВА) при температурах 250 и 400 °С.

Выбор этих температур продиктован тем, что в области 250 °С начинаются химические взаимодействия между компонентами ИС, а интервал 250 – 400 °С оценивается нами, как область температур, при которых происходят основные химические процессы, отвечающие за построение защитного коксового слоя. В качестве наноглины использовали ММТ, модифицированный катионом цетилтриметиламмония (ЦТА-ММТ), положительное влияние которого на огнезащитную эффективность исследуемой системы было установлено ранее [8, 9].

Материалы и методы исследования.

При проведении экспериментальных исследований были использованы следующие материалы и реактивы: полифосфат аммония (Cros 484, Budenheim, $T_{пл.}=300$ °С), пентаэритрит (Метафракс, хч, $T_{пл.}=245$ °С), меламин, (Borealis, хч, $T_{пл.}=301-302$ °С), сополимер этилена с винилацетатом (Movilith LDM 1780, Clariant GmbH) без предварительной очистки. Цетилтриметиламмоний-монтмориллонит получали по методике, описанной в работе [8].

Для приготовления интумесцентных систем в бисерную мельницу помещали компоненты интумесцентной системы, за исключением сополимера ЭВА, в соотношении, указанном в табл. Смесь перемешивали в течение 15 мин, отделяли от бисера. В полученную пасту добавляли водную дисперсию при перемешивании миксером при низкой скорости в течение 5 мин. Готовые смеси помещали в коробочки из алюминиевой фольги размером 30x30x20 мм, распределяя по дну равномерным плотным слоем толщиной 2 мм, и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре. Далее смеси выдерживали при температуре 250 °С (или 400 °С) в течение 15 мин и отбирали пробу для ИК-спектроскопических исследований. ИК-спектроскопические исследования проводили на приборах Specord 75 IR и Bruker Tensor 37 FT-IR в области 400-4000 $см^{-1}$.

Таблица – Состав интумесцентных систем (мас.ч.)

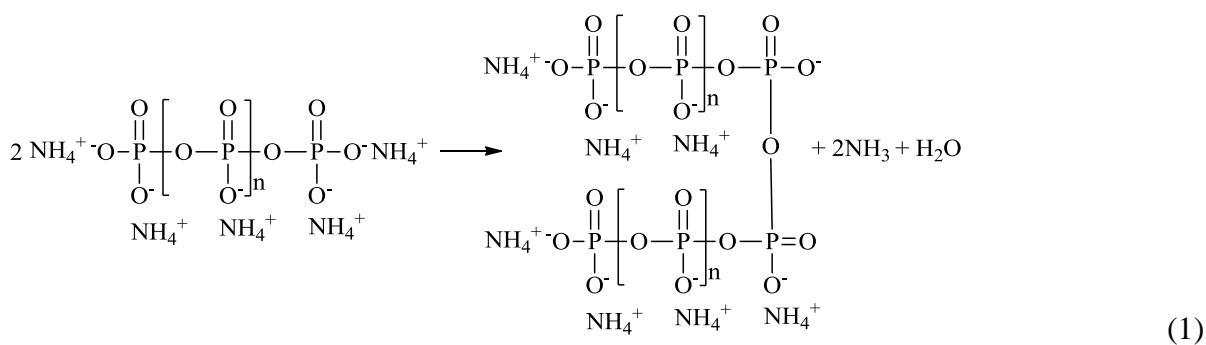
№	ПФА	МА	ПЭ	ЭВА	ЦТА-ММТ	Вода
1	3	1				5
2	3	1			0,1	5
3	3	1		4		5
4	3	1		4	0,1	5
5	3		1			5
6	3		1		0,1	5
7	3		1	4		5
8	3		1	4	0,1	5
9	3	1	1			5
10	3	1	1		0,1	5
11	3	1	1	4		5
12	3	1	1	4	0,1	5

Результаты исследования.

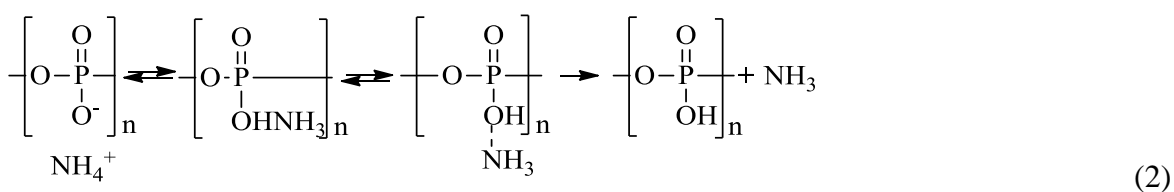
Для выяснения вопроса о характере влияния добавок ЦТА-ММТ на протекание отдельных стадий при воздействии температуры на интумесцентную смесь ПФА – ПЭ – МА – ЭВА было проведено моделирование интумесцентного процесса при фиксированных температурах (250 и 400 °C) с изучением структуры полученных продуктов методом ИК-спектроскопии. Ранее такой подход был использован для установления механизма взаимодействия компонентов ИС состава фосфаты аммония – полиолы – амины – полимеры [12]. Эти исследования в совокупности с литературными данными [13, 14] позволяют определить механизм интумесценции в системе ПФА – ПЭ – МА – ЭВА, как условную последовательность стадий, основные из которых описываются уравнениями (1) – (7).

1) T = 150 – 250 °C

- конденсация ПФА в более высокомолекулярные формы с выделением воды и аммиака:

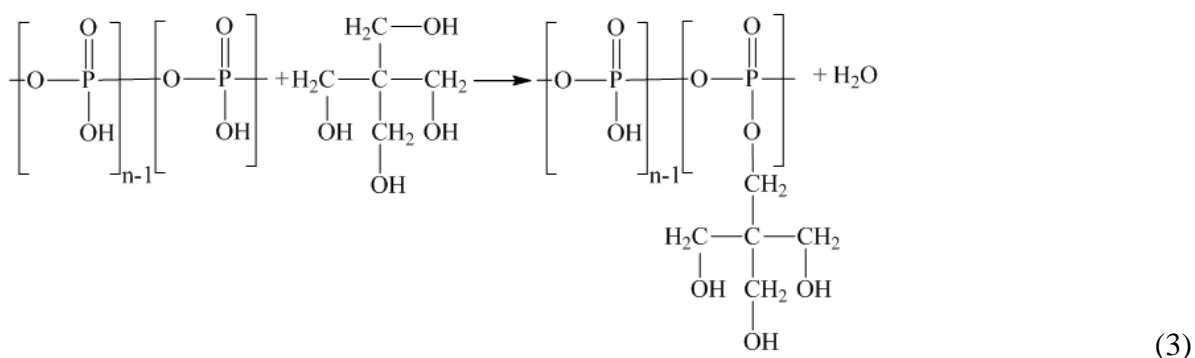


- разложение ПФА на полифосфорные кислоты и аммиак:

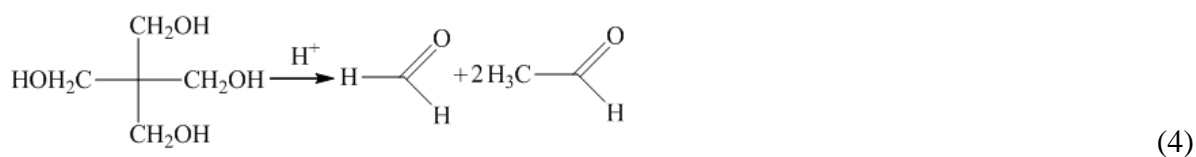


2) T = 200 – 300 °C

- этерификация ПЭ полифосфорной кислотой, приводящая к формированию структур будущего фосфор-углеродного каркаса:

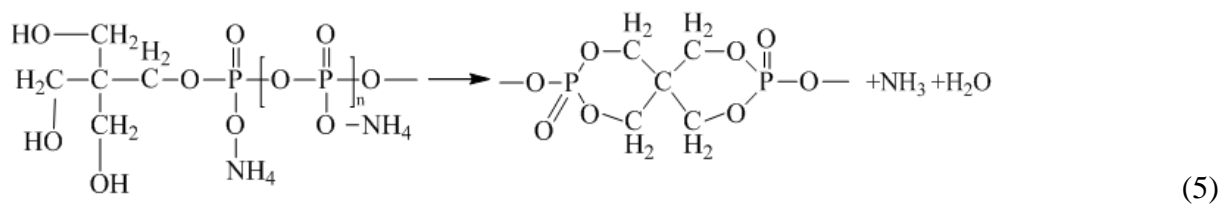


-деструкция ПЭ с образованием альдегидов:

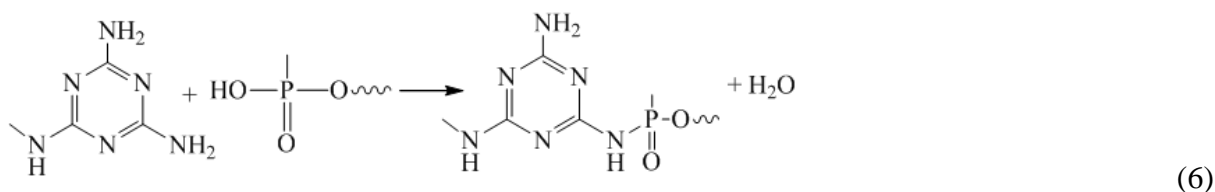


3) T = 300 – 350 °C

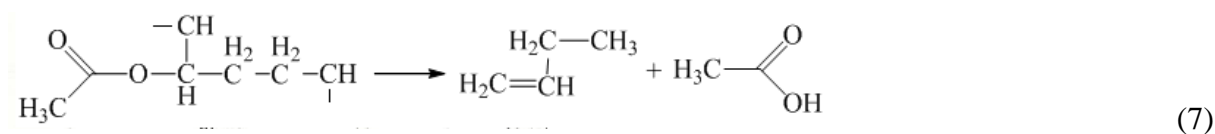
- перегруппировка и циклизация полифосфорных эфиров с образованием негорючего каркаса, в состав которого могут входить компоненты глины:



- взаимодействие МА с полифосфорными кислотами с образованием фосфамидных структур:



- термическая деструкция ЭВА с отщеплением уксусной кислоты и разрывом полимерных цепей:

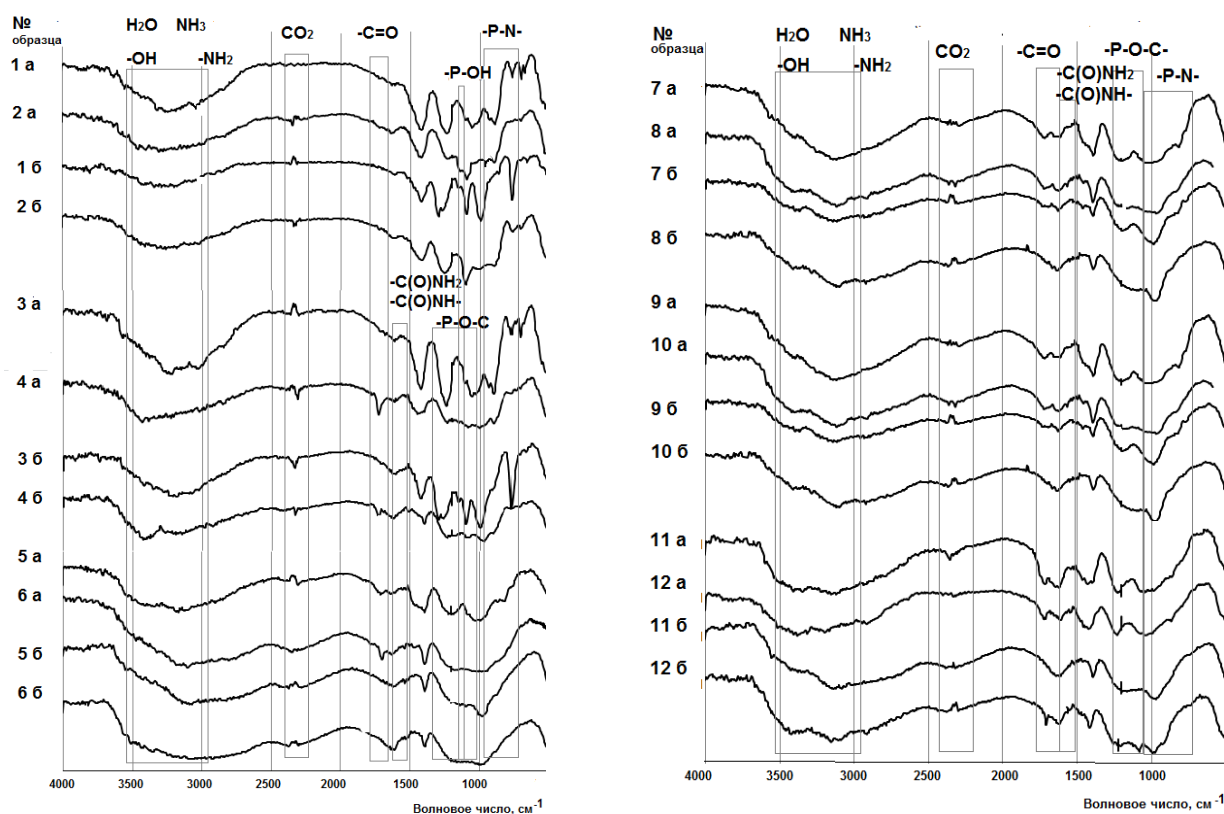


При температуре выше 300 °C в ИС начинается разложение МА с образованием конденсированных производных, происходят множественные процессы, в т.ч. и радикальные, связанные с термической деструкцией сополимера ЭВА [3]. При дальнейшем повышении температуры (500 – 600 °C) наблюдается отверждение расплавленного коксового слоя за счет образования тугоплавких соединений, которые создают основу теплоизоляционного покрытия, предохраняющего конструкцию от нагрева при критической температуре в течение некоторого времени.

На рис. представлены ИК-спектры продуктов реакций компонентов ИС, полученных при температурах 250 и 400 °C по методике, описанной в экспериментальной части.

ПФА – МА (рис., № 1(а) и № 1(б)). Данные ИК-спектров, представленных на рис., позволяют определить, что основной процесс в системе ПФА-МА при $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ – это конденсация ПФА в более высокомолекулярные формы с выделением воды и аммиака согласно уравнению (1). Протекание этой реакции подтверждается наличием полос $1730 - 1690, 936\text{ см}^{-1}$ (NH_3), $1730 - 1700\text{ см}^{-1}$ (H_2O), а также интенсивными полосами $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ при длинах волн $1109, 1022\text{ см}^{-1}$.

При повышении температуры от $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (№ 1(б), рис.) наблюдается уменьшение пиков, соответствующих аммиаку и воде, а также появление полос поглощения полифосфорной кислоты – $2720, 1252, 1018, 920\text{ см}^{-1}$ и характеристической полосы $-\text{P}-\text{OH}$ – группы – 1155 см^{-1} . Эти данные свидетельствуют, что деструкция ПФА с образованием фосфорных и полифосфорных кислот по уравнению (2) происходит при температурах, превышающих $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Протекание реакции фосфорных кислот с меламинам (5) подтверждается наличием в спектре полос $-\text{P}-\text{N}$ – связи ($936, 765, 630\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых возрастает при повышении температуры от $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Номера образцов совпадают с номерами, указанными в табл.: а - $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, б – $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок. ИК-спектры продуктов реакций компонентов ИС

ПФА – МА – (ЦТА-ММТ) (рис., № 2(а) и № 2(б)). По данным ИК-спектров образца № 2 можно констатировать, что добавки ЦТА-ММТ в систему ускоряют процессы деструкции ПФА, о чем свидетельствуют пики, соответствующие NH_3 и H_2O , а также заметное снижение интенсивности полосы поглощения NH_4^+ -катиона (3049 см^{-1}) по сравнению с образцом ПФА – МА.

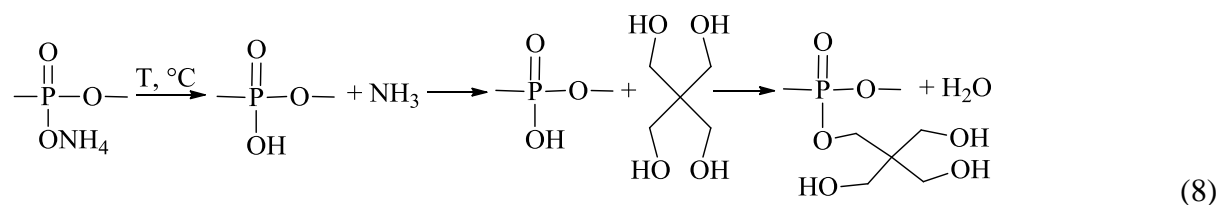
ПФА – МА – ЭВА (рис., № 3(а) и № 3(б)). ИК-спектры смеси № 3 демонстрируют процессы разложения ЭВА (7), которые проявляются изменением полос поглощения в области $1750 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Наиболее вероятный механизм термических преобразований ЭВА состоит в деструкции полимера с образованием уксусной кислоты - появление полосы поглощения при 1650 см^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) и образование амидных связей $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ между уксусной кислотой и аммиаком ($1650 - 1550 \text{ см}^{-1}$), а также $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ путем взаимодействия уксусной кислоты и меламина ($1580 - 1490 \text{ см}^{-1}$).

ПФА – МА – ЭВА – (ЦТА-ММТ) (рис., № 4(а) и № 4(б)). Сравнение ИК-спектров коксовых остатков смесей № 3 и 4 в интервале температур $250-400 \text{ }^\circ\text{C}$ однозначно указывает на то, что присутствие ЦТА-ММТ замедляет разложение полимера ЭВА: на спектре (№ 4(а) и № 4(б), рис.) отчетливо видна полоса поглощения $-\text{C}=\text{O}$ – группы (1730 см^{-1}).

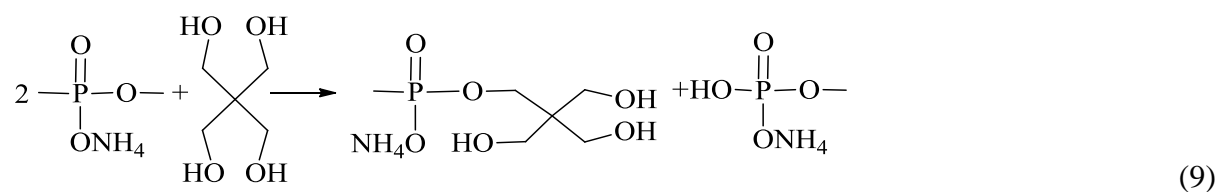
ПФА – ПЭ (рис., № 5(а) и № 5(б)). Появление в ИК-спектре полос группы $-\text{C}=\text{O}$ (1708 см^{-1}) позволяет предположить, что в результате разложения ПЭ по уравнению (4) одними из продуктов реакции являются альдегиды, которые взаимодействуют с ПЭ с образованием олигомерных соединений с простой эфирной связью $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, содержание которых в системе увеличивается при повышении температуры до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис., № 3(б)): $1270-1150 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$).

По данным ИК-спектров четко идентифицируется реакция фосфорилирования пентаэритрита (3) с образованием $-\text{P}-\text{O}-\text{C}-$ связей: $1299, 1050, 990 \text{ см}^{-1}$, которая может осуществляться по двум маршрутам:

- отщепление от ПФА аммиака и этерификация с выделением воды



- конденсация ПФА с ПЭ без выделения аммиака



В случае реализации маршрута (8) конденсация ПФА и ПЭ происходит с сохранением полимерной структуры ПФА, а при преобладании маршрута (9) образование эфира происходит с обрывом цепи.

ПФА – ПЭ – (ЦТА-ММТ) (рис., № 6(а) и № 6(б)). Присутствие ЦТА-ММТ существенно ускоряет процессы выделения фосфорной кислоты из ПФА, что способствует более раннему (при 250 °С) фосфорилированию ПЭ – интенсивные полосы –P–O–C– в области 1050 – 980 см⁻¹. Кроме того, наблюдается выделение CO₂ (2400–2300 см⁻¹), воды (1700–1600 см⁻¹) и аммиака (1400 см⁻¹) со значительным снижением интенсивности полосы –C=O– группы при 400 °С. Таким образом, ЦТА-ММТ в смеси ПФА-ПЭ, с одной стороны, катализирует процессы декарбоксилирования уксусной кислоты, образованной из ацетальдегида – продукта термической деструкции ПЭ, с образованием негорючего CO₂, а с другой, катализирует реакцию фосфорилирования пентаэритрита по маршруту (8), что позволяет ожидать более термостойких структур коксового слоя.

ПФА – ПЭ – МА (рис., № 9(а) и № 9(б)). ИК-спектры продуктов реакции образца № 9(а), полученного при 250 °С, демонстрируют наличие полос 1280 см⁻¹ (O=P–O–C–) и 1100 см⁻¹ (O=P–N–C–), которые соответствуют валентным колебаниям группы P=O. Более существенные преобразования происходят в системе при 400 °С.

С одной стороны, уменьшаются полосы поглощения в области 3305–3305 см⁻¹ и 3470–3300 см⁻¹, принадлежащие OH-группе ПЭ и NH₂-группе МА. С другой стороны, наличие в спектрах полос 1100, 972 и 758 см⁻¹ (P–N) свидетельствует в пользу образования в системе фосфамидной связи путем аминолита полифосфата аммония меламинам по уравнению (6).

В то же время в ИК-спектре (рис., № 9(а)) наблюдается интенсивный пик при 1619 см⁻¹, который соответствует поглощению –C=N– группы, а также пики поглощения при 1730 (C=O) и 3151 см⁻¹ в совокупности с 1558 см⁻¹, подтверждающие образование в системе вещества с амидной группой O=C–NH–. Вероятно, меламин при высоких температурах реагирует с альдегидами (продуктами деструкции ПЭ) или их окисленными производными, образуя соответствующие имидамы или амиды.

ПФА – ПЭ – МА – (ЦТА-ММТ) (рис., № 10(а) и № 10(б)). Сравнение ИК-спектров образцов № 9(а) и № 10(а) демонстрирует каталитическое влияние добавки ЦТА-ММТ на процессы деструкции ПФА по уравнению (2) и ПЭ по уравнению (4), а также на этерификацию ПЭ полифосфорной кислотой (3) при температуре 250 °С. При 400 °С (ср. № 9(б) и № 10(б)) можно констатировать, что структура кокса системы ПФА – ПЭ – МА – (ЦТА-ММТ) практически не отличается от структуры продукта термических превращений системы ПФА – ПЭ – МА за исключением слабых пиков функциональных групп –C=O, –C(O)NH–, –P=O для образца № 10(б).

Данные ИК-спектров образцов № 7, №8, №11 и №12 (рис.) подтверждают общие тенденции участия ЦТА-ММТ в химических превращениях интумесцентной смеси ПФА – ПЭ – МА – ЭВА.

Выводы.

В исследовании определены основные направления позитивного действия органофункционализированной наноглины на интумесцентные взаимодействия в исследуемой системе:

1. Катализ процессов деструкции ПФА и, как следствие, конденсация ПФА и ПЭ по маршруту (8) с сохранением полимерной структуры ПФА и образованием более термостойких структур коксового слоя.

2. Ингибирование термической деструкции сополимера ЭВА, что уменьшает присутствие в интумесцентном слое горючих продуктов распада ЭВА (предельные и непредельные углеводороды, радикальные частицы).

Эти выводы позволяют рекомендовать внесение монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми катионами, в рецептуры интумесцентных покрытий, как эффективной и экологически чистой добавки.

Учитывая ключевую роль полимерного связующего в ИС, как компонента отвечающего, с одной стороны, за эксплуатационные характеристики и срок службы, а с другой – за термические свойства покрытия в условиях пожара, представляется целесообразным проводить предварительную модификацию связующего монтмориллонитом перед введением в интумесцентную систему. Получение таких нанокомпозитных полимерных компонентов ИС при сохранении пленкообразующих характеристик может быть новым перспективным подходом в проблеме разработки эффективных огнезащитных покрытий интумесцентного типа.

Список литературы.

1. Вахитова Л.Н., Калафат К.В. Огнезащита стальных конструкций. – К.: Украинский центр стального строительства, 2014. – 151 с.
2. Sanjay D.J. A review of non-halogenated flame retardant//The Pharma Innovation Journal. – 2018. – V.7 – №5. – P.380 – 386.

3. Richard Hull T. and Baljinder K. *Kandola Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms* // Royal Society of Chemistry. – Cambridge: Thomas Graham House. –2009. – 454 p.
4. Dabrowski F., Le Bras M., Cartier L., Bourbigot S. The use of clay in an EVA-based intumescent formulation. Comparison with the intumescent formulation using polyamide-6 clay nanocomposite as carbonisation agent // *J. Fire Sci.* – 2001. – Vol. 19. – №3. – P.219–241.
5. Lu H., Hu Y., Li M., Song L. Effects of charring agents on the thermal and flammability properties of intumescent flameretardant HDPE-based clay nanocomposites // *Polym. Plast. Technol. Eng.* – 2008. –Vol. 47. – №2. – P.152–156.
6. Song L., Hu Y., Tang Y., Zhang R., Chena Z., Fa W. Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2005. – Vol. 87. – P.111–116.
7. Дріжд В.Л., Вахітова Л.М., Таран Н.А. Вплив нанодисперсних речовин на довговічність інтумесцентного покриття // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження».* – 2015. – Т. 1 – №14. – С.68–73.
8. Vakhitova L., Drizhd V., Taran N., Kalafat K., Bessarabov V. The effect of organoclays on the fire-proof efficiency of intumescent coatings // *Eastern-European Journal of Enterprise technologies.* – 2016. – V 1. – № 6. – P.19– 24.
9. Vakhitova L., Bessarabov V., Kalafat K., Drizhd V., Zagoriy G. Examining the effect of nanosilver on the antibacterial fire-retardant coatings for pharmaceutical enterprises // *Eastern-European Journal of Enterprise technologies.* – 2017.– V 4. – № 6. – P.4 – 9
10. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mulhaupt R. Synthesis and thermal behaviour of ayered silicate–EVA nanocomposites. // *Polymer.* – 2001.– Vol. 42. – №10. – P. 4501–4507.
11. Kaur N., Kishore D. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.* – 2012. – Vol.4 – №2. – P. 991-1015.

12. Вахитова Л.Н., Таран Н.А., Лапушкин М.П., Дрижд В.Л., Лахтаренко Н.В., Попов А.Ф Твердофазный аминолиз в системе полифосфат аммония-пентаэритрит-амин // Теорет. и эксперим. химия.- 2012. – Т.48.–№ 3.– С.163–167.
13. Bourbigot S., Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities // J.Mater.Chem. – 2007. – Vol. 22. – №17. – P. 2283–2300.
14. Lei Z., Cao Y., Xie F., Ren H. Study on surface modification and flame retardants properties of ammonium polyphosphate for polypropylene // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 124. – № 1. –P. 781-788.