

ОЦЕНКА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПЛАСТИФИКАТОРА-АНТИПИРЕНА

Р.Н. Плотникова, Л.В. Попова, Л.Н. Студеникина

Раиса Николаевна Плотникова (ORCID 0000-0001-9559-4443), Любовь Васильевна Попова (ORCID 0000-0002-9648-7620)*, Любовь Николаевна Студеникина (ORCID 0000-0001-6613-4974)

Кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, Российской Федерации, 394036

E-mail: raya.plotnikova.57@mail.ru, luba030883@yandex.ru*, lubov-churkina@yandex.ru

Отмечена значимость оценки показателей термоокислительной стабильности пластификаторов, входящих в состав полимерных композиций для обеспечения высоких значений эффективности в период их переработки и эксплуатации готовых изделий. При использовании бромированных органических соединений ароматического ряда установлена небольшая продолжительность горения полимерных композиций и значительная продолжительность тления. Использование антипиренов, содержащих галоген в алифатическом радикале, приводит к уменьшению времени тления и росту продолжительности горения из-за уменьшения термостабильности материала на стадии разложения. Указано, что наилучший эффект ингибирования дают бромсодержащие соединения по сравнению с хлорсодержащими в связи с уменьшением энергии разрыва связи углерод-бром по сравнению с энергией связи углерод-хлор. Установлены параметры разложения бромированного пластификатора-антипирена. Показано, что термическое разложение бромированного пластификатора происходит в две стадии, соответствующие элиминированию брома из алифатического радикала в температурном интервале 473 К – 573 К и разложению сложных эфиров фталевой кислоты в интервале 603 К – 623 К. Начало интенсивного разложения соответствует 443 К. Максимум первой стадии разложения находится в точке, соответствующей 501 К, второй - 606 – 623 К. Отмечено, что пластификатор, не содержащий брома, интенсивно разлагается, начиная с 503 К и достигает максимальной скорости разложения при 611 К. Установлены максимумы потерь пластификаторов: не содержащего бром - 27%, бромированного – 50,9% от массы образца. Подтверждено, что присутствие атомов брома в пластификаторе отрицательно влияет на его термостабильность. Изучено влияние степени галогенирования непредельного пластификатора на характер его термоокислительной деструкции в температурном интервале, соответствующем технологическим параметрам переработки полимерных материалов при повышенных температурах 413 – 443 К. Показано, что увеличение содержания брома в пластификаторе при выполнении технологических операций переработки полимерных композиций в указанном температурном интервале и продолжительности воздействия повышенных температур в пределах одного часа не оказывает существенного влияния на массовую долю брома в пластификаторе. Предложено кинетическое уравнение реакции термического разложения бромсодержащего пластификатора-антипирена фталатного типа, сопровождающейся элиминированием бромистого водорода. Определены активационные параметры реакции выделения бромистого водорода для интервала температур максимального разложения бромированного фталатного пластификатора с содержанием брома в пределах 5% – 25%. Показано, что энергия активации элиминирования бромистого водорода зависит от содержания брома в пластификаторе и снижается на 23% при росте степени бромирования. Показано, что температурный интервал максимального разложения бромированного пластификатора-антипирена, соответствующий 473 К – 573 К, позволяет использовать его в качестве вторичного пластификатора поливинилхлорида, не снижая термостабильность основы.

Ключевые слова: пластификатор, антипирен, термоокислительная деструкция, стабильность

EVALUATION OF THE THERMAL-OXIDATIVE STABILITY OF A HALOGEN-CONTAINING PLASTICIZER-FIRE RETARDANT

R.N. Plotnikova, L.V. Popova, L.N. Studenikina

Raisa N. Plotnikova (ORCID 0000-0001-9559-4443), Lyubov V. Popova (ORCID 0000-0002-9648-7620)*, Lyubov N. Studenikina (ORCID 0000-0001-6613-4974)

Department of Industrial Ecology, Equipment of Chemical and Petrochemical Industries, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolyutsii ave., 19, Voronezh, 394036, Russia
E-mail: raya.plotnikova.57@mail.ru, luba030883@yandex.ru *, lubov-churkina@yandex.ru

The importance of assessing the indicators of thermal-oxidative stability of plasticizers that are part of polymer compositions for ensuring high performance indicators during their processing and operation of finished products is noted. When using brominated organic compounds of the aromatic series, a short burning time of polymer compositions and a significant smoldering time have been established. The use of flame retardants containing a halogen in the aliphatic radical leads to a decrease in the smoldering time and an increase in the duration of combustion due to a decrease in the thermal stability of the material at the stage of decomposition. It is indicated that bromine-containing compounds give the best inhibition effect compared to chlorine-containing compounds due to a decrease in the carbon-bromine bond breaking energy compared to the carbon-chlorine bond energy. The decomposition parameters of the brominated plasticizer-fire retardant have been established. It is shown that the thermal decomposition of the brominated plasticizer occurs in two stages, corresponding to the elimination of bromine from the aliphatic radical in the temperature range 473 K – 573 K and the decomposition of phthalic acid esters in the range 603 K – 623 K. The beginning of intensive decomposition corresponds to 443 K. The maximum of the first stage of decomposition is at the point corresponding to 501 K, the second - 606-623 K. It was noted that the bromine-free plasticizer decomposes intensively, starting from 503 K and reaches the maximum decomposition rate at 611 K. The maximum loss of the bromine-free plasticizer was established at 27%, brominated - 50.9% of the mass of the sample. It has been confirmed that the presence of bromine atoms in the plasticizer adversely affects its thermal stability. The influence of the degree of halogenation of an unsaturated plasticizer on the nature of its thermal-oxidative degradation in the temperature range corresponding to the technological parameters of processing polymeric materials at elevated temperatures of 413-443 K has been studied. It is shown that an increase in the content of bromine in the plasticizer when performing technological operations for the processing of polymer compositions in the specified temperature range and the duration of exposure to elevated temperatures within one hour does not significantly affect the mass fraction of bromine in the plasticizer. A kinetic equation for the reaction of thermal decomposition of a bromine-containing plasticizer-flame retardant of the phthalate type, accompanied by the elimination of hydrogen bromide, is proposed. The activation parameters of the hydrogen bromide evolution reaction were determined for the temperature range of maximum decomposition of a brominated phthalate plasticizer with a bromine content in the range of 5% – 25%. It is shown that the activation energy of hydrogen bromide elimination depends on the bromine content in the plasticizer and decreases by 23% with an increase in the degree of bromination. It is shown that the temperature range of maximum decomposition of the brominated fire retardant plasticizer, corresponding to 473 K – 573 K, allows using it as a secondary plasticizer for polyvinyl chloride without reducing the thermal stability of the base.

Key words: plasticizer, flame retardant, thermal-oxidative degradation, stability

Для цитирования:

Плотникова Р.Н., Попова Л.В., Студеникина Л.Н. Оценка термоокислительной стабильности галогенсодержащего пластификатора-антипирена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 102–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6790.

For citation:

Plotnikova R.N., Popova L.V., Studenikina L.N. Evaluation of the thermal-oxidative stability of a halogen-containing plasticizer-fire retardant. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 102–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6790.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-3], что термическое разложение полимерных материалов и их последующее возгорание возникают в результате самоускоряющейся реакции окисления, возникающей и развивающейся в конденсированной фазе, возможной гетерогенной реакции на поверхности полимера и экзотермического окисления газообразных продуктов разложения как самого полимерного материала, так и входящих в полимерные композиции ингредиентов. Авторами [4-5] установлен приоритет процессов газофазного воспламенения горючих продуктов термической и термоокислительной деструкции всех компонентов полимерных композитов.

Как правило, повышение температуры инициирует фазовые превращения или химические реакции, что приводит к газификации конденсированной фазы в результате испарения, эндо- и экзотермического разложения вещества. Такая совокупность сложных физико-химических процессов, включающих в основном фазовые переходы, термическое и термоокислительное разложение с образованием новых фаз сопровождается процессом горения полимерных композитов.

В результате анализа указанных физико-химических процессов доказана [6-7] необходимость подавления или замедления процессов пиролиза, термодеструкции, снижения объема газообразных продуктов разложения, повышения термостойкости композитов. В этой связи применение пластификаторов-антипиренов является наиболее распространенным и эффективным способом антипирирования [8-9].

Известно, что галогенсодержащие антипирены при высоких температурах разлагаются с образованием галоген-радикалов, переходящих в газовую фазу. В качестве таких антипиренов чаще всего применяют галогенсодержащие соединения с ароматической, алифатической и циклоалифатической структурой [10-11]. Самым эффективным считается воздействие на пламя бромсодержащих реагентов-ингибиторов газофазных реакций горения. Достаточно высокого эффекта снижения горючести достигают сочетанием элементов-антипиренов брома, хлора, фосфора [12-13]. Однако химический эффект ингибирования обнаружен только для соединений брома и фосфора [14], которые одновременно приводят к сильному повышению сажеобразования в пламени.

В нашей стране уделяют большое внимание производству антипиренов на основе броморгани-

ческих соединений, обладающих высокой термостабильностью, эффективностью и широким диапазоном действия.

Установлено [15], что при использовании бромированных органических соединений ароматического ряда, композиции отличаются небольшим временем горения, однако продолжительность тления значительна. Использование антипиренов, содержащих галоген в алифатическом радикале, приводит к уменьшению времени тления. При этом продолжительность горения возрастает, что объясняется уменьшением термостабильности материала на стадии разложения. Наилучший эффект ингибирования дают бромсодержащие соединения по сравнению с хлорсодержащими, так как энергия разрыва связи углерод-бром меньше, чем углерод-хлор [16-17].

Исследование термоокислительной стабильности и установление ее критериальных показателей для жидких ингредиентов пластических масс и эластомеров значимо для решения ряда вопросов, возникающих в процессе производства и эксплуатации композиционных материалов. Эти технологические и эксплуатационные показатели находятся в прямой зависимости от термоокислительной стабильности перерабатываемых материалов, и поэтому без исследования кинетических зависимостей прохождения термической и термоокислительной деструкции и закономерностей ее изменения нельзя произвести необходимых точных производственных расчетов [18-19].

На основании этого представляло интерес выяснить влияние содержания галогена на термоокислительную деструкцию бромсодержащего фталатного пластификатора (БФП), полученного из отходов производства [20-21].

В рамках исследования ставилась задача установления зависимости термоокислительной стабильности бромсодержащего фталатного пластификатора, полученного из отходов производства, от степени его бромирования при различных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно [22-24] термоокислительную стабильность жидких пластификаторов-антипиренов полимерных материалов необходимо исследовать при различных температурах с учетом влияния их структуры и способов получения.

Для оценки термоокислительной стабильности галогенсодержащего пластификатора-антипирена использованы образцы бромированных фталатных пластификаторов (БФП) с массовой долей

Таблица 1

Состав образцов для исследования, мас. д., %
Table 1. The composition of samples for research, wt. d., %

Наименование компонента	ФП ₀	БФП		
		Массовая доля брома, %		
		5	15	25
Ди-2-этил-гексил-2-гексен-3-фталат	16,2	15,7	4,8	-
Ди-2-этил-гексил-2-гексен-2-фталат	65,8	42,8	24,6	-
2-этилгексил-2(3)этилдибром-гексилфталат	-	23,5	52,6	82,0
Ди-2-этилгексилфталат		15,4		
Диоктилфталат		1,5		
Примеси		1,1		

брома от 5,0% до 25,0% в сравнении с исходными, не содержащими брома (ФП₀), табл. 1.

Термоокислительную стабильность образцов БФП с содержанием брома 17% (БФП-17), кислотным числом 0,4 мг КОН/г и ФП₀ массой по 100 мг каждого исследовали методом дифференциального термогравиметрического анализа на дериватографе ОД-102 фирмы «Метримпекс», Венгрия. Исследования проводили в интервале температур 293-793 К при скорости нагрева 5К/мин в воздушной среде. Относительную термостабильность определяли путем сопоставления потерь массы образцов пластификатора, содержащего бром, и без него в различных температурных интервалах, суммарных потерь массы при 473 К, 573 К и 633 К, а также по температурам 10%-ной потери массы.

Кинетические показатели элиминирования брома из образцов БФП с различным его содержанием определяли при температуре 501 ± 10 К и продолжительности термоокислительной деструкции в пределах 1 ч. Для исследования взяты образцы БФП с остаточной кислотностью, соответствующей требованиям на пластификаторы – 0,3 мг КОН/г. Содержание брома в образцах БФП составило 5% (БФП-5), 15% (БФП-15), 25% (БФП-25), табл. 1. Контроль за ходом термоокислительной деструкции вели по изменению содержания брома. Отбор проб производили через 0,25 ч, 0,5 ч, 1 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодериватограммы БФП-17 и ФП₀ представлены на рис. 1, 2. Анализ результатов термографических исследований БФП-17 и ФП₀ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты термографических исследований
Table 2. Results of thermographic studies

Наименование показателя	Образец	
	ФП ₀	БФП-17
Процент потери массы в интервале температур, К	293 – 423	0,0
	423 – 453	1,0
	453 – 473	0,5
	473 – 523	9,0
	523 – 573	12,0
Температура начала интенсивного разложения, К	453	423
Процент потерь	1,0	0,8
Температура максимального разложения, К	611	501 – 606
Температура 10% потерь массы, К	533	481

Как видно из рис. 1, кривая ДТГ термодериватограммы БФП-17 имеет максимумы, по которым можно сделать вывод о том, что его разложение идет в две стадии. Начало интенсивного разложения на кривой ТГ соответствует 443 К. Максимум первой стадии разложения находится в точке, соответствующей 501 К, второй – 606-623 К.

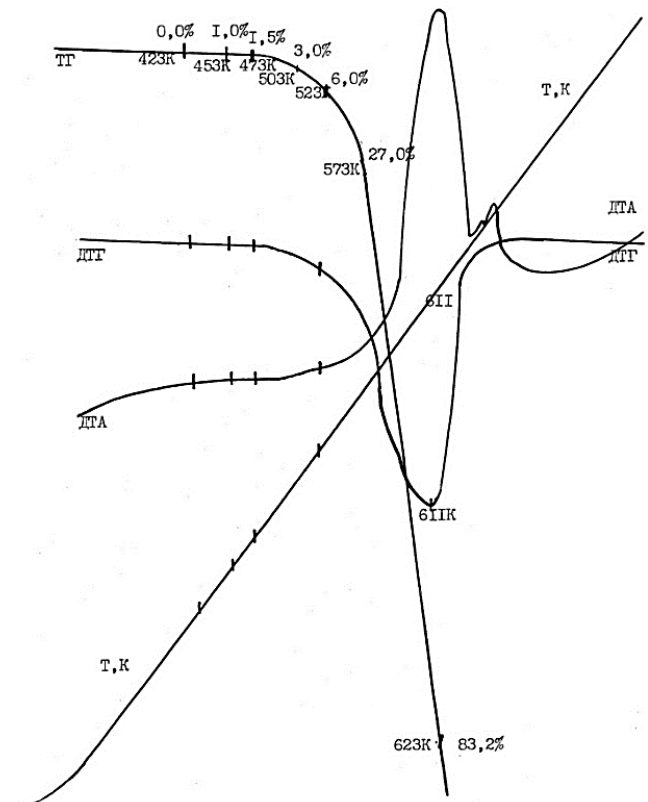


Рис. 1. Термодериватограмма БФП-17
Fig. 1. Thermoderivatogram for BFP-17

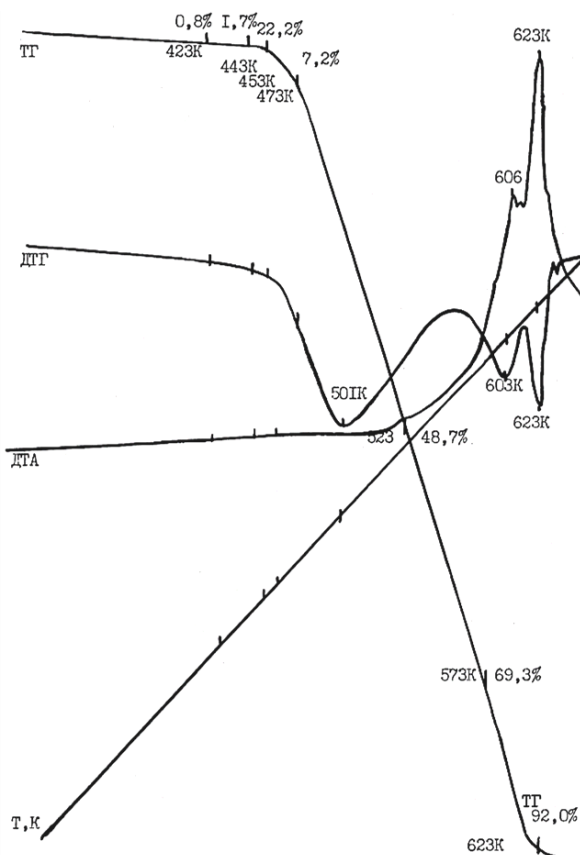


Рис. 2. Термодериватограмма ФП₀
Fig. 2. Thermoderivatogram for FP₀

Пластификатор, не содержащий брома, интенсивно разлагается, начиная с 503 К, и достигает максимальной скорости разложения при 611 К.

Максимум потерь пластификатора, не содержащего бром, составил 27%, для бромированного – 50,9% от массы образца.

Таким образом, присутствие атомов брома в пластификаторе отрицательно влияет на его термостабильность.

Аналогично небромированному пластификатору ФП₀, максимум скорости разложения в интервале 606-623 К для БФП-17 соответствует разложению сложных эфиров, являющихся их основой. Тогда, согласно литературным и экспериментальным данным, максимум скорости разложения в точке 501 К кривой ДТГ для БФП-17 соответствует максимуму скорости элиминирования НВг из пластификатора.

Поскольку БФП с различным содержанием брома и ФП₀ могут быть использованы в композициях на основе ПВХ, температурный интервал переработки которых составляет 415-443 К, и продолжительность воздействия повышенных температур 0,1-1 ч, соответствующая времени пребывания пластифицированных полимеров на вальцах, в

шприц-машине, на каландре, полученные результаты указывают на достаточную стабильность бромированного пластификатора в части сохранения исходного содержания брома. Потери массы в указанном интервале связаны в основном с испарением примесей.

Для определения константы скорости элиминирования брома из бромсодержащей системы проведены ее испытания по параметру снижения массовой доли брома при термодеструкции в пределах 501 ± 10 К в течение 1 ч в зависимости от различного содержания брома.

Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

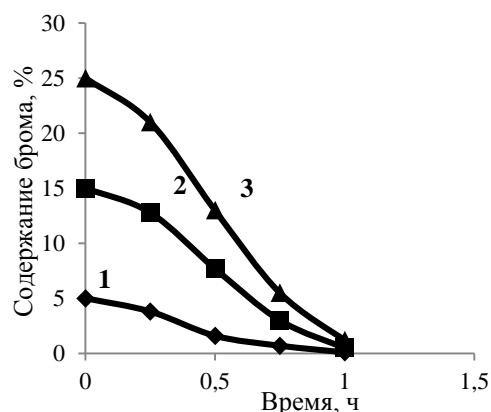


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания брома от продолжительности термодеструкции при температуре 501К в БФП с массовой долей брома, %: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 25
Fig. 3. Dependence of the residual content of bromine on the duration of thermal destruction at a temperature of 501K in BFP with a mass fraction of bromine, %: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 25

Для объяснения полученных результатов эксперимента использовали известную схему элиминирования галогеноводородов:



где $RHal$ – галогенсодержащее соединение; НП – непредельное соединение; $HHal$ – галогенводород, в данном случае, бромистый водород.

С учетом зависимости (1) скорость элиминирования бромистого водорода из алифатического радикала БФП можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dC_{RHal}}{dt} = -kC_{RHal} \quad (2)$$

или $A = A_0 - kt, \quad (3)$

где $A = \ln C_{RHal}$; $A_0 = \ln C_{RHal_0}$.

Учитывая [17], принимаем

$$C_{RHal} = 0,16\rho A \text{ или } A = \frac{C_{RHal}}{0,16\rho}, \quad (4)$$

где A – содержание брома в БФП, %; ρ – плотность БФП.

Контроль за скоростью элиминирования бромистого водорода вели по изменению содержания брома в БФП, %. Результаты анализа экспериментальных данных в виде предэкспоненциального множителя и энергии активации процесса элиминирования HBr из бромодержащей системы представлены в табл. 3.

Таблица 3
Активационные параметры элиминирования HBr из образцов БФП с различным содержанием брома
Table 3. Activation parameters of elimination of HBr from BFP samples with different bromine content

Содержание брома, %	k_0 , мин ⁻¹	E, кДж/моль
5	1,5781	13,85
15	1,4635	11,34
25	1,4219	10,71

Зависимость константы скорости элиминирования HBr от содержания брома в БФП линейна с коэффициентом корреляции близким к единице:

$$k = 5,12 \cdot 10^{-3} C_{Br}. \quad (5)$$

Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами термогравиметрических исследований, свидетельствующими о быстром разложении БФП.

Согласно полученным результатам, можно заключить, что потери массы при температурах 473-573 К идут за счет элиминирования брома, рис. 1. Этот фактор весьма важен, поскольку характеризует возможность использования БФП в полимерных композициях, в том числе, в композициях с поливинилхлоридом. Если константы скоростей элиминирования HBr и HCl близки друг к другу, то БФП можно использовать в качестве вторичного пластификатора поливинилхлорида, не снижающего термостабильность основы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахраров Б.Б., Мухамедгалиев Б.А. Разработка огнезащитных составов на основе отходов химической промышленности. *Пласт. массы*. 2016. № 7-8. С. 25-27.
2. Измайлов Б.А., Комарова Л.Г., Родловская Е.Н., Маркова Г.Д., Васнев В.А., Рудакова Т.А., Амеличев А.А., Новикова Н.С. Элементоорганические огнестойкие покрытия для искусственных волокон. *Пласт. массы*. 2016. № 9-10. С. 15-17. DOI: 10.1177/0307174X1704401004.
3. Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов. *Пожаровзрывобезопасность*. 2013. № 22(10). С. 25 -31. DOI: 10.18322/PVB.2018.22.10.25-33.
4. Бешапошникова В.И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 67-70.

ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных данных:
- установлено, что термическое разложение бромированного пластификатора БФП происходит в две стадии, соответствующие элиминированию брома из алифатического радикала в температурном интервале 473-573 К и разложению сложных эфиров фталевой кислоты в интервале 603-623 К;

- получено кинетическое уравнение элиминирования бромистого водорода из бромсодержащего пластификатора фталатного типа и определены активационные параметры реакции выделения HBr для исследованного интервала температур максимального разложения БФП и содержания брома 5-25%: $k_0 = 1,4219 \text{ мин}^{-1} - 1,5781 \text{ мин}^{-1}$; $E = 10,71 \text{ кДж/моль} - 13,85 \text{ кДж/моль}$;

- показана относительная стабильность бромированного пластификатора в части сохранения исходного содержания брома в температурном интервале переработки полимерных композиций 415-443 К и продолжительности воздействия повышенных температур 0,1 ч – 1 ч;

- определен температурный интервал максимального разложения бромированного пластификатора-антипирена, соответствующий 473-573 К, позволяющий использовать БФП в качестве вторичного пластификатора поливинилхлорида, не снижающего термостабильность основы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Akhrarov B.B., Mukhamedgaliev B.A. Development of flame retardants based on chemical industry waste. *Plast. Massy*. 2016. N 7-8. P. 25-27 (in Russian).
2. Izmailov B.A., Komarova L.G., Rodlovskaya E.N., Markova G.D., Vasnev V.A., Rudakova T.A., Amelichev A.A., Novikova N.S. Organoelement fire-resistant coatings for artificial fibers. *Plast. Massy*. 2016. N 9-10. P. 15-17 (in Russian). DOI: 10.1177/0307174X1704401004.
3. Ushakov V.A., Lalayan V.M., Nevzorov D.I., Lomakin S.M. On the effect of phthalate and phosphate plasticizers on the flammability and smoke-forming ability of polymer composite materials. *Pozharovzryvobezopasnost'*. 2013. N 22(10). P. 25-31 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2018.22.10.25-33.
4. Beshaposhnikova V.I. Investigation of the effect of phosphorus-containing gorenje retardants on the structure, properties and processes of pyrolysis of PAN fiber. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2005. V. 48. N 2. P. 67-70 (in Russian).

5. **Miyake Y.** Simultaneous determination of brominated and phosphate flame retardants in flame-retarded polyester curtains by a novel extraction method. *Sci. Total Environ.* 2017. N 601–602. P. 1333–1339. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.249.
6. **Ахраров Б.Б., Мухамедгалиев Б.А.** Исследование огнезащитных характеристик синтезированных фосфорсодержащих полимерных антипиренов. *Пласт. массы.* 2016. № 11-12. С. 37-38.
7. **Алимова А.У., Дудеров Г.Н., Орлова А.М.** Снижение горючести целлюлозосодержащих материалов. *Вестн. МГСУ.* 2011. № 1-2. С. 326-330.
8. **Чернова Н.П., Борисова Е.М., Мизеровский Л.И.** Определение кислородного индекса пластификаторов. *Пласт. массы.* 1984. № 6. С. 39-40.
9. **Рахман М., Бразел К.С.** Рынок пластификаторов: оценка традиционных пластификаторов и тенденции исследований для решения новых задач. *Прогресс в науке о полимерах.* 2004. 29. С. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.propolymsci/2004.10.001.
10. **Садиева Н.Ф., Насибова Г.Г., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б., Асадова Ш.Н., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К.** Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида. *Пласт. массы.* 2018. № 3-4. С. 17-18. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-3-4-17-18.
11. **Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В.** Оценка возможности использования бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора-антипирена эфиров целлюлозы. *Пласт. массы.* 2022. № 5-6. С. 50-52. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-50-52.
12. **Искендерова С.А., Садиева Н.Ф., Эфендиева Л.М., Асадова Ш.Н., Черепнова Ю.П., Мусаева А.П.** Новые пластификаторы для эфиров целлюлозы. *Пласт. массы.* 2020. № 1-2. С. 15-16. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-15-16.
13. **Плотникова Р.Н.** Оценка возможности замены дибутилфталата бромированным пластификатором из отходов производства в композициях на основе триацетата целлюлозы. Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022: матер. Всеросс. конф. с междунар. участ. Воронеж: ВГУИТ. 2022. С. 205-207.
14. **Neveu C.D., Sondjaja R., Stohr T., Iroff N.J.** Lubricant and Fuel Additives Based on Polyalkylmethacrylates. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* Ed. by K.M. Moller. Amsterdam: Elsevier. 2012. P. 453-478. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00277-6.
15. **Плотникова Р.Н.** Непредельные фталаты из отходов производства как основа для синтеза пластификатора-антипирена. *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол.* 2022. 84(1). С. 202-207. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-202-207.
16. **Kuzmic A.E., Radosevic M., Bogdanic G., Srca V., Vukovic R.** Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives. *Fuel.* 2008. V. 87. P. 2943-2950. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.04.006.
17. **Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В.** Использование бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 87-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6566.
18. **Майданова И.О., Лакеев С.Н., Ишалина О.В., Никитина А.П.** Синтез нового бензоатного пластификатора на основе побочного продукта производства 2-этилгексанола. *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 12. С. 1790-1794. DOI: 10.31857/S0044461820120105.
5. **Miyake Y.** Simultaneous determination of brominated and phosphate flame retardants in flame-retarded polyester curtains by a novel extraction method. *Sci. Total Environ.* 2017. N 601–602. P. 1333–1339. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.249.
6. **Akhrarov B.B., Mukhamedgaliev B.A.** Investigation of flame-retardant characteristics of synthesized phosphorus-containing polymer flame retardants. *Plast. Massy.* 2016. N 11-12. P. 37-38 (in Russian).
7. **Alimova A.U., Duderov G.N., Orlova A.M.** Reduction of combustibility of cellulose-containing materials. *Vestn. MGSU.* 2011. N 1-2. P. 326-330 (in Russian).
8. **Chernova N.P., Borisova E.M., Mizеровsky L.I.** Determination of oxygen index of plasticizers. *Plast. Massy.* 1984. N 6. P. 39-40 (in Russian).
9. **Rahman M., Brazel C.S.** The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progr. Polymer Sci.* 2004. 29. P. 1223-1248 (in Russian). DOI: 10.1016/j.propolymsci/2004.10.001.
10. **Sadrieva N.F., Nasibova G.G., Iskenderova S.A., Zeynalov E.B., Asadova Sh.N., Nuriev L.G., Agaev B.K.** The effective plasticizer for polyvinyl chloride. *Plast. Massy.* 2018. N 3-4. P. 17-18 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2018-3-4-17-18.
11. **Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V.** Evaluation of the possibility of using brominated phthalates from production waste as a plasticizer-flame retardant of cellulose esters. *Plast. Massy.* 2022. N 5-6 P. 50-52 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-50-52.
12. **Iskenderova S.A., Sadiyeva N.F., Efendiyeva L.M., Asadova S.N., Cherepnova Yu.P., Musayeva A.P.** New plasticizers for cellulose esters. *Plast. Massy.* 2020. N 1-2. P. 15-16 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-15-16.
13. **Plotnikova R.N.** Evaluation of the possibility of replacing dibutyl phthalate with an armored plasticizer from production waste in compositions based on cellulose triacetate. Problems and innovative solutions in chemical technology PIRHT-2022 : materials of the All-Russian conference with international participation. Voronezh: VGUIT. 2022. P. 205-207 (in Russian).
14. **Neveu C.D., Sondjaja R., Stohr T., Iroff N.J.** Lubricant and Fuel Additives Based on Polyalkylmethacrylates. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* Ed. by K.M. Moller. Amsterdam: Elsevier. 2012. P. 453-478. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00277-6.
15. **Plotnikova R.N.** Unsaturated phthalates from industrial waste as a basis for the synthesis of a plasticizer-flame retardant. *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta Inzh. Tekhnol.* 2022. 84(1). P. 202-207 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-202-207.
16. **Kuzmic A.E., Radosevic M., Bogdanic G., Srca V., Vukovic R.** Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives. *Fuel.* 2008. V. 87. P. 2943-2950. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.04.006.
17. **Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V.** The use of armored phthalates from industrial waste as a plasticizer. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 5. P. 87-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6566.
18. **Maydanova I.O., Lakeev S.N., Ishalina O.V., Nikitina A.P.** Synthesis of a new benzoate plasticizer for polyvinyl chloride based on a 2-ethylhexanol by-product. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 12. P. 1883-1887. DOI: 10.31857/S0044461820120105.

19. **Плотникова Р.Н.** Исследование свойств бромированной фталатсодержащей системы и определение областей ее применения. *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол.* 2021. 83(1). С. 290-296. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-290-296.
20. **Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В.** Бромирование фталатсодержащих систем, полученных из отходов производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 112-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6429.
21. **Плотникова Р.Н.** Кинетические аспекты бромирования пластификатора фталатного типа. *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол.* 2022. 84 (1). С. 226-231. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-226-231.
22. **Майорова А.В., Куликова Т.В., Сафронов А.П., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Шуняев К.Ю.** Исследование процессов термодеструкции полихлорбифенилов и их производных. *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 8. С. 1199-1206. DOI: 10.31857/S0044461820080162.
23. **Кудашев С.В., Медведев В.П.** Композиционные материалы пониженной горючести на основе аморфного эластичного полиуретана и галогенсодержащих антипиренов. *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 3. С. 447-450. DOI: 10.1134/S1070427218030266.
24. **Кудашев С.В., Кузнецов М.В., Варфоломеев М.А., Емельянов Д.А., Гресь И.М., Ваниев М.А.** Термическая и термоокислительная деструкция полиэтилентерефталата, модифицированного композицией на основе полифторированного спирта. *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 3. С. 372-376. DOI: 10.1134/S1070427218030114.
19. **Plotnikova R.N.** Investigation of the properties of the brominated phthalate-containing system and determination of its application areas. *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta Inzh. Tekhnol.* 2021. 83(1). P. 290-296 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-290-296.
20. **Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V.** Bromination of phthalate-containing systems from industrial waste. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 112-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6429.
21. **Plotnikova R.N.** Kinetic aspects of bromination of a phthalate-type plasticizer. *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta Inzh. Tekhnol.* 2022. 84(1). P. 226-231 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-226-231.
22. **Maiorova A.V., Kulikova T.V., Shunyaev K.Y., Safonov A.P., Gorbunova T.I., Pervova M.G.** Thermal decomposition of polychlorobiphenyls and their derivatives. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 8. P. 1254-1260. DOI: 10.31857/S0044461820080162.
23. **Kudashev S.V., Medvedev V.P.** Composites of reduced flammability based on amorphous elastic polyurethane and halogen-containing flame retardant. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 520-523. DOI: 10.1134/S1070427218030266.
24. **Kudashev S.V., Kuznetsov M.V., Varfolomeev M.A., Emel'yanov D.A., Gres' I.M., Vaniev M.A.** Thermal and thermo-oxidative destruction of poly(ethylene terephthalate) modified with formulation based on polyfluorinated alcohol. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 412-416. DOI: 10.1134/S1070427218030114.

Поступила в редакцию 26.12.2022

Принята к опубликованию 13.02.2023

Received 26.12.2022

Accepted 13.02.2023