

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И ДРУГИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ
ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕНОТИАЗИНА****С.П. Журавков, Е.Л. Бойцова, А.В. Славинская**

Сергей Петрович Журавков (ORCID 0000-0003-0127-302X), Елена Львовна Бойцова (ORCID 0009-0002-3691-9601)*, Анастасия Васильевна Славинская

Отделение ядерно-топливного цикла, Инженерная школа ядерных технологий, Томский политехнический университет, просп. Ленина, 2, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: zhuravkovsp@tpu.ru, boi5@list.ru*

В данной работе приведены результаты синтеза и исследования термостабилизирующих свойств ряда новых производных, а также ранее известных производных фенотиазина (ФТ). В качестве объектов исследования использовали: цис-10-пропенилфенотиазин (цис-10-ПФТ), 1-этил-2-метил-3-(10Н-фенотиазин-10-ил)-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-к,]фенотиазин. Димер пропенилФТ (ДПФТ), 1-этил-2-метил-3-(5-оксо-10Н-фенотиазин-10-ил)-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-к,]фенотиазин 7-оксид. S-окись ДПФТ (ДПФТО), 1-этил-2-метил-1Н-пиридо-[3,2,1-к,]фенотиазин. Пиридофенотиазин (ПирФТ) и смесь двух фракций олигомеров 10-пропенилфенотиазина: 1-этил-2-метил-3-(10Н-фенотиазин-3-ил)-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-к,]фенотиазин. (ОПФТ 1) и 3,7-бис(1-этил-2-метил-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-к,]фенотиазин-3-ил)-10Н-фенотиазин. (ОПФТ 2). В качестве образца сравнения использовали известный промышленный стабилизатор - пентаэритритол тетраakis (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (Ирганокс 1010). Ирганокс 1010 - антиоксидант на основе пространственно-затрудненного фенола с высоким молекулярным весом, обладает очень низкой летучестью, используется как антиоксидант и термостабилизатор для полипропилена, полиэтилена, ударопрочного полистирола, поли-4-метил-пентена. Для оценки стабилизирующего действия производных ФТ использовали порошок нестабилизированного темплена (сополимера поли-4-метилпентена-1 и н-гексена). Методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) исследовали термоокислительную деструкцию полимерных композиций на основе темплена в открытых и закрытых тиглях. Для каждого испытуемого образца стабилизатора определены: температура начала разложения полимерной композиции ($T_{н.р.}$, °C), температура разложения 1% масс тестируемой полимерной композиции ($T_{1\%}$, °C). На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны: термостойкость тестируемых композиций, эффективная энергия активации (E_a). Оценку термостабилизирующего эффекта добавок в композициях на основе сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) проводили по ТУ 301-05-91, по времени накопления в них кислых продуктов деструкции полимера в процессе старения при 180 °C и 160 °C в токе кислорода ($\tau_{рн}$), а также по изменению показателя текучести расплава в процессе выдержки полимера на воздухе при 200 °C в течение 2 ч (для сэвилена и ПЭВД). Кроме того, эффективность действия добавок оценивали по изменению механических свойств композиций: предела текучести при растяжении (σ_m), относительного удлинения (ϵ , %). Установлено, что смесь двух фракций олигомеров (ОПФТ 1) и (ОПФТ 2), синтезированных из цис-10-ПФТ, обладают достаточно высоким стабилизирующим действием.

Ключевые слова: термостабилизация, темплен, сэвилен, полиэтилен, производные фенотиазина, Ирганокс, термоокислительная деструкция, старения полимерных материалов

STABILIZATION OF POLYETHYLENE AND OTHER POLYOLEFINS BY PHENOTHIAZINE DERIVATIVES

S.P. Zhuravkov, E.L. Boytsova, A.V. Slavinskaya

Sergey P. Zhuravkov (ORCID 0000-0003-0127-302X), Elena L. Boytsova (ORCID 0009-0002-3691-9601)*, Anastasia V. Slavinskaya

School of Nuclear Science & Engineering, Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 2, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: zhuravkovsp@tpu.ru, boi5@list.ru*

This paper presents the results of the synthesis and study of the thermostabilizing properties of a number of new derivatives, as well as previously known derivatives of Phenothiazine (PT). The objects of the study were: cis-10-propenylphenothiazine (cis-10-PPT), 1-ethyl-2-methyl-3-(10H-phenothiazin-10-yl)-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenothiazine. Propenylphenothiazine dimer (DPPT), 1-ethyl-2-methyl-3-(5-oxido-10H-phenothiazin-10-yl)-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenothiazine 7-oxide. S-oxide (DPPTO), 1-ethyl-2-methyl-1H-pyrido-[3,2,1-k,l]phenothiazine. Pyridophenothiazine (PyrPT) and a mixture of two fractions of 10-propenylphenothiazine oligomers: 1-ethyl-2-methyl-3-(10H-phenothiazin-3-yl)-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenothiazine (OPPT 1) and 3,7-bis(1-ethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenothiazin-3-yl)-10H-phenothiazine (OPPT 2). A well-known industrial stabilizer, Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1010), was used as a comparison sample. Irganox 1010 is an antioxidant based on spatially hindered phenol with a high molecular weight, has very low volatility, is used as an antioxidant and heat stabilizer for polypropylene, polyethylene, impact-resistant polystyrene, poly-4-methyl-pentene. To evaluate the stabilizing effect of PT derivatives, a powder of unstabilized templene (a copolymer of poly-4-methylpentene-1 and n-hexene) was used. Thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) methods were used to study the thermal oxidative degradation of polymer compositions based on templene in open and closed crucibles. For each tested stabilizer sample, the following were determined: the temperature of the beginning of decomposition of the polymer composition ($T_{b.d.}$, °C), the decomposition temperature of 1% of the mass of the tested polymer composition ($T_{1\%}$, °C). Based on the experimental data obtained, the following were calculated: the thermal stability of the tested compositions, the effective activation energy (E_a). The thermostabilizing effect of additives in compositions based on ethylene copolymer with vinyl acetate (savylene), high-pressure polyethylene (HDPE) was evaluated according to TU 301-05-91, according to the accumulation time of acidic polymer degradation products in them during aging at 180 °C and 160 °C in oxygen current (pH), as well as by the change in the melt flow index in the process of holding the polymer in air at 200 °C for two hours (for savylene and HDPE). In addition, the effectiveness of the additives was evaluated by changing the mechanical properties of the compositions: tensile yield strength (σ_t), elongation (ε , %). It was found that mixture of two fractions oligomers (OPPT 1) and (OPPT 2) products synthesized from cis-10-PPT have a sufficiently high stabilizing effect.

Key words: thermal stabilization, polyethylene, phenothiazine derivatives, Irganox, thermal oxidative degradation, aging of polymeric materials

Для цитирования:

Журавков С.П., Бойцова Е.Л., Славинская А.В. Стабилизация полиэтилена и других полиолефинов производными фенотиазина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 96–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.6941.

For citation:

Zhuravkov S.P., Boytsova E.L., Slavinskaya A.V. Stabilization of polyethylene and other polyolefins by phenothiazine derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 12. P. 96–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.6941.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что большинство полимеров имеют низкую устойчивость к термоокислительному старению [1].

Именно для улучшения эксплуатационных характеристик, таких как теплостойкость, светостойкость, озоностойкость в них вводят специальные добавки – модификаторы, в том числе и антиоксиданты (АО) [2,3].

В последние десятилетия для снижения потерь антиоксидантов из полимерных материалов стали использовать высокомолекулярные антиоксиданты (ВАО), а также антиоксиданты, которые химически связаны с полимером [4, 5]. Такой подход позволяет получать стабилизированный материал без дополнительного введения ингибиторов окисления. При этом введение ингибирующих групп в молекулу полимера является более сложной задачей, чем синтез высокомолекулярных антиоксидантов [6-8].

Ранее некоторые производные ФТ уже были опробованы для термостабилизации фенолформальдегидных смол резольного типа [9], отвержденных эпоксидных [10] и также для термо- и светостабилизации сплошных и ячеистых эластомеров [11]. Однако перспективность использования производных ФТ для стабилизации полиолефинов не была ранее экспериментально изучена.

Целью настоящей работы является синтез и исследование ряда новых, а также ранее известных производных ФТ в качестве модифицирующих добавок (АО), повышающих термостойкость полимерных композиций в процессе переработки и эксплуатации.

В работе исследовались такие свойства полимерных композиций с АО, как разрушающее напряжение, относительное удлинение, показатель текучести расплава, теплостойкость [12]. Кроме того, термоокислительная деструкция полимерных композиций оценивалась с помощью общепризнанных методик термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов [13, 14].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали: цис-10-ПФТ [15], ДПФТ [15], ПирФТ [15]. Методика синтеза S-окиси ДПФТ (ДПФТО) приведена в работе [16], а получение смеси двух фракций олигомеров 10-пропенилфенотиазина ОПФТ 1 и ОПФТ 2 осуществляли в условиях аналогичных

методике получения олигомеров из 10-пропенилфеноксазина за более продолжительное время [17].

Для оценки стабилизирующего действия производных ФТ использовали порошок нестабилизированного темплена производства Охтинского НПО "Пластполимер" марки ОП 22/89. Композиции на основе темплена получали механическим перемешиванием порошков полимеров с диаметром частиц $< 0,5$ мм и добавками производных ФТ в гомогенизаторе типа "Vibrator GM 9458" (ГДР). Для сравнения применяли стандартные композиции с широко применяемым в промышленности стабилизатором – "Ирганокс 1010" (Швейцария).

Методами ТГА и ДТА на дериватографе "МОМ" (Венгрия) исследовали термоокислительную деструкцию полимерных композиций в условиях интенсивного воздухообмена (тарельчатые платиновые тигли 5 тарелок) и при ограниченном доступе кислорода (закрытый платиновый тигель), Масса образца 0,05 г. Эталон служил α -оксид алюминия. В качестве критерия оценки термостойкости композиций принимали температуру начала разложения ($T_{н.р.}$), определяемую по термогравиметрической (ТГ) кривой и соответствующую началу уменьшения массы образца и разности между температурами разложения стабилизированного и нестабилизированного полимера (ΔT). Эффективную энергию активации (E_a) процесса деструкции полимеров рассчитывали по методикам, предложенным в работах [13, 14, 18-21] при потере массы образцов 0,5-10%.

Эффективность действия стабилизаторов оценивали с помощью стандартных методов: оценку термостабилизирующего эффекта добавок в композициях на основе сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) проводили по ТУ 301-05-91, по времени накопления в них кислых продуктов деструкции полимера в процессе старения при 180 °C и 160 °C в токе кислорода ($\tau_{рн}$), а также по изменению показателя текучести расплава в процессе выдержки полимера на воздухе при 200 °C в течение 2 ч (для сэвилена и ПЭВД).

Показатель текучести расплава (ПТР) в г/10 мин определяли по ГОСТ 11645-73 при температуре $230 \pm 0,5$ °C и нагрузке 2,16 кг на экструзионном пластомере с диаметром сопла $2,095 \pm 0,005$ мм после выдержки материала в приборе в течение 4-5 мин. Термомеханическую деструкцию ПЭВД проводили на вальцах при 160 °C путем смешения полимера с добавкой стабилизатора и вальцеванием композиции до разрушения (ГОСТ 16337-

77). Оценку стабилизирующего действия добавок также проводили по изменению механических свойств: предела текучести при растяжении (σ_T), относительного удлинения (ϵ , %).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Испытания полимерных композиций показали (табл. 1), что добавки ФТ и его производных повышают $T_{н.р.}$ темплена на 18-45 °С в открытых тиглях, а при ограниченном доступе кислорода воздуха повышают $T_{н.р.}$ темплена на 45-56 °С.

При рассмотрении результатов, представленных в табл. 1, нетрудно заметить, что эффективность производных ФТ находится на уровне из-

вестного промышленного стабилизатора Ирганокса 1010 или превосходит его.

Наиболее эффективные по нашим данным четыре вещества (цис-10-ПФТ, ДПФТ, ОПФТ, ПирФТ) были испытаны в качестве стабилизаторов полиолефинов (ПЭ, сэйилена) в лаборатории стабилизации и старения полимерных материалов ОНПО "Пластполимер" г. Санкт-Петербург. Сравнивали эффективность синтезированных добавок с эффективностью промышленного стабилизатора Ирганокс 1010. Результаты представлены в табл. 2, 3. Испытанные производные ФТ, за исключением циклического продукта (ПирФТ), обладают высоким стабилизирующим действием.

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа полимерных композиций на основе темплена с синтетическими добавками

Table 1. Results of thermogravimetric analysis of polymer compositions based on templen with synthetic additives

Добавка, 1% масс.	Тарельчатые тигли				Закрытый тигель			
	$T_{н.р.}$, °С	ΔT , °С	$T_{1\%}$, °С	E_a , кДж/моль (ккал/моль)	$T_{н.р.}$, °С	ΔT , °С	$T_{1\%}$, °С	E_a , кДж/моль (ккал/моль)
Без добавок	187	-	202	170,2 (40,7)	225	-	254	75,3 (18,0)
ДПФТ	225	38	233	353,4 (84,5)	281	56	308	192,5 (46,0)
ДПФТО	205	18	227	190,0 (45,4)	280	55	300	187,1 (44,7)
ОПФТ*	233	45	241	362,8 (86,7)	270	45	294	135,3 (32,3)
Ирганокс 1010	243	56	253	282,7 (67,6)	260	35	275	136,0 (32,5)

Примечание: * - смесь ОПФТ 1 и ОПФТ 2

Note: *-mixture of OPFT 1 and OPFT 2

Таблица 2

Эффективность производных фенотиазина в сэйилена и ПЭВД

Table 2. Efficiency of phenothiazine derivatives in sevilene and LDPE

Добавка	Содержание, % масс.	Сэйилена марки 11306-075				ПЭВД марки 15303-003			
		$\tau_{рн}$	ПТР, г/10 мин		Изм. ПТР, %	$\tau_{рн}$	ПТР, г/10 мин		Изм. ПТР, %
			Исх.	2 ч, 200 °С			Исх.	2 ч, 200 °С	
цис-10-ПФТ	0,1	55	10,5	13,0	23,8	115	0,28	0,36	6
	0,2	75	11,0	11,55	9,5	155	0,32	0,34	4
	0,3	120	11,9	13,2	11,0	-	-	-	-
ПирФТ	0,1	15	9,35	4,7	50,0	10	0,3	Не течет	
	0,2	15	9,0	4,9	45,6	12	0,3	Не течет	
	0,3	15	8,6	4,1	52,3	-	-	-	-
ДПФТ	0,1	40	10,0	11,45	14,0	65	0,2	0,15	25
	0,2	65	11,3	12,0	6,3	145	0,3	0,28	6,5
	0,3	90	10,5	10,3	2,0	-	-	-	-
ОПФТ*	0,1	50	9,9	9,6	3,4	135	0,28	0,29	3,4
	0,2	180	10,0	10,5	5,0	200	0,29	0,3	3,4
	0,3	160	10,5	11,0	3,7	-	-	-	-
Ирганокс 1010	0,2	75	10,2	7,7	24,0	100	0,3	0,33	10

Примечание: * - смесь ОПФТ 1 и ОПФТ 2

Note: *-mixture of OPFT 1 and OPFT 2

Исходный цис-10-ПФТ и ДПФТ по стабилизирующему действию, по результатам определения индукционного периода изменения рН ($\tau_{рн}$)

находятся на уровне известного промышленного стабилизатора Ирганокса 1010, а смесь олигомерных продуктов ОПФТ 1 и ОПФТ 2 значительно превосходит его.

Таблица 3

Изменение свойств композиции ПЭВД (марки 15303-003) в процессе термомеханических испытаний (l = 1 мм)
Table 3. Change in the properties of the LDPE composition (grade 15303-003) during thermomechanical testing (l = 1 mm)

Стабилизатор	Содержание % масс.	Время вальцевания, ч	Свойства композиции			
			ε, %	σ _T , МПа	σ _P , МПа	tgδ·10 ⁴
ОПФТ*	0,1	10 мин	522	95	123	1,7
		8	524	95	116	1,4
		10	558	93	123	1,5
		12	536	95	134	2,1
ДПФТ	0,1	10 мин	572	96	137	2,0
		8	518	98	121	4,0
		10	344	100	97	49,0
		12	Липкий		-	-

Примечание: * - смесь ОПФТ 1 и ОПФТ 2
Note: *-mixture of OPFT 1 and OPFT 2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным определения изменения ПТР (показателя текучести расплава) все три продукта превосходят Ирганокс 1010. Введение 1 % масс. синтезированных производных ФТ в качестве добавок в композиции с темпленом показало, что они менее эффективны, чем в сэвилене и ПЭВД и, за исключением ПирФТ, сравнимы при повышенных температурах испытаний с промышленным стабилизатором Ирганоксом 1010.

В условиях же долговременного старения только смесь олигомерных продуктов ОПФТ 1 и ОПФТ 2 обладает достаточно высоким стабилизирующим действием на уровне Ирганокса 1010 (табл. 3).

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.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Ehrenstein G.W., Pongratz S. Resistance and Stability of Polymers. München: Carl Hanser. 2013. DOI: 10.1007/978-3-446-43709-8.

2. Сухарева К.В., Булчевская А.Д., Беседина В.О., Грошева Ю.В., Люсова Л.Р., Попов А.А. Влияние полихлорированных н-алканов на химическую структуру, механические и термические свойства блок-сополимеров стирола и бутадиена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 100-108 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6973.

3. Pritchard G., Brewis D., Briggs D. Plastics Additives: An A-Z reference. Dordrecht: Springer Netherlands. 2012.

4. Dhawan A., Kumar V., Parmar V.S., Cholli A.L. Antioxidant Polymers: Novel polymeric antioxidants for materials. In: Cirilo G, Iemma F, editors. Antioxidant Polymers: Synthesis, Properties, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons. 2012. P. 385–425. DOI: 10.1002/9781118445440.ch13.

5. Русанова С.Н., Софьина С.Ю., Старостина И.А., Перельгина Р.А., Стоянов О.В. Использование олигомеров и полимеров для стабилизации полиолефинов. *Вестн. Технол. Ун-та*. 2022. Т. 25. № 11. С. 68-76. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_11_68.

6. Dopico-García M.S., López-Vilariño J.M., González-Rodríguez M.V. Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages. *J. Agricult. and Food Chem.* 2007. V. 55. P. 3225–3231. DOI: 10.1021/jf070102.

7. Hu Xie, Hongqiang Li, Xuejun Lai, Wenjian Wu, Xingrong Zeng. Synthesis and antioxidative properties of a star-shaped macromolecular antioxidant based on β-

1. Ehrenstein G.W., Pongratz S. Resistance and Stability of Polymers. München: Carl Hanser. 2013. DOI: 10.1007/978-3-446-43709-8.

2. Sukhareva K.V., Buluchevskaya A.D., Besedina V.O., Grosheva Yu.V., Lyusova L.R., Popov A.A. Effects of polychlorinated n-alkanes on the chemical structure, mechanical and thermal properties of the styrene-butadiene styrene triblock copolymer. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 6. P. 100-108 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6973.

3. Pritchard G., Brewis D., Briggs D. Plastics Additives: An A-Z reference. Dordrecht: Springer Netherlands. 2012.

4. Dhawan A., Kumar V., Parmar V.S., Cholli A.L. Antioxidant Polymers: Novel polymeric antioxidants for materials. In: Cirilo G, Iemma F, editors. Antioxidant Polymers: Synthesis, Properties, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons. 2012. P. 385–425. DOI: 10.1002/9781118445440.ch13.

5. Rusanova S.N., Sofina S.Yu., Starostina I.A., Perelygina R.A., Stoyanov O.V. The use of oligomers and polymers for stabilization of polyolefins. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2022. V. 25. N 11. P. 68-76 (in Russian). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_11_68.

6. Dopico-García M.S., López-Vilariño J.M., González-Rodríguez M.V. Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages. *J. Agricult. Food Chem.* 2007. V. 55. P. 3225–3231. DOI: 10.1021/jf070102.

7. Hu Xie, Hongqiang Li, Xuejun Lai, Wenjian Wu, Xingrong Zeng. Synthesis and antioxidative properties of a star-shaped macromolecular antioxidant based on β-

100

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 12

- cyclodextrin. *Mater. Lett.* 2015. V 151. P. 72-74. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.03.051.
8. **Zhu Wei, Zhang Gang, Liu Bopi, Chung N.G., Mike T.C.** Polyethylene containing antioxidant moieties exhibiting high thermal-oxidative stability for high temperature applications. *Polymer*. 2018. P. 101–108. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.019.
 9. **Коршак В.В.** Синтез полимеров методами модификации. *Усп. химии*. 1980. Т. 49. № 12. С. 2286-2313. DOI: 10.1070/RC1980v049n12ABEH002533.
 10. **Домнина Н.С., Горохова Л.С., Шагов В.С.** Высокомолекулярный антиоксидант - продукт модификации форполимера с концевыми изоцианатными группами β -(4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-пропионовой кислотой. *Ж. прикл. химии*. 1982. Т. 55. № 4. С. 884-889.
 11. **Олейникова Г.А., Кирпичев В.П.** Высокомолекулярные антиоксиданты с эффектом внутреннего синергизма. *Вестн. Ленингр. Ун-та*. 1977. Вып. 4. С. 133-139.
 12. **Аллахвердиева К.В.** Физико-механические свойства композитных материалов на основе меди и полиолефинов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6251.
 13. **Фялко М.Б.** Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во ТГУ. 1981. 110 с.
 14. **Пилоян Г.О., Новикова О.С.** Термографический и термогравиметрические методы определения энергии активации процессов диссоциации. *Ж. неорган. химии*. 1967. Т. 12. № 3. С. 602-604.
 15. **Voronova O., Zhuravkov S., Korotkova E., Artamonov A., Plotnikov E.** Antioxidant Properties of New Phenothiazine Derivatives. *Antioxidants*. 2022. V. 11. N 7. P. 14. DOI: 10.3390/antiox11071371.
 16. **Анфиногенов В.А., Домнина Н.Г., Журавков С.П., Напилкова О.А., Хлебников А.И.** N-гетарилэтилены на основе фенотиазина и феноксазина в качестве удобных синтонов для синтеза новых гетероциклических соединений. *Тр. Алт. ГТУ им. И.И.Ползунова*. 1995. Вып. 4. С. 4-15.
 17. **Сироткина Е.Е., Хлебников А.И., Напилкова О.А.** Гетероциклизация N-пропенилзамещенных фенотиазина и феноксазина под действием электрофилов в безводной среде. *Химия гетероцикл. соед.* 2008. № 12. С. 1855-1860. DOI: 10.1007/s10593-009-0219-5.
 18. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 422 с. Burning, destruction and stabilization of polymers. Ed. by G.E. Zaikov. SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2008. 422 p. (in Russian).
 19. **Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Ефремова С.А.** Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии. Волгоград: ВолгГТУ. 2010. С. 12.
 20. **Bhatia S.K., Wallis M. D.** Kinetic study of the thermal degradation of high density polyethylene. *Polym. Degrad. And Stabil.* 2006. V. 91. N 7. P. 1476-1483. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.003.
 21. **Журавков С.П., Бойцова Е.Л., Королев М.С.** Стабилизация полипропилена производными фенотиазина. *Изв. Кавказ.-Балкар. Гос. Ун-та*. 2022. Т. 12. № 3. С. 59-62.
 8. **Zhu Wei, Zhang Gang, Liu Bopi, Chung N.G., Mike T.C.** Polyethylene containing antioxidant moieties exhibiting high thermal-oxidative stability for high temperature applications. *Polymer*. 2018. P. 101–108. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.019.
 9. **Korshak V.V.** Synthesis of polymers by modification methods. *Usp. Khimii*. 1980. V. 49. N 12. P. 2286-2313 (in Russian). DOI: 10.1070/RC1980v049n12ABEH002533.
 10. **Domnina N.S., Gorokhova L.S., Shagov V.S.** A high-molecular antioxidant is a product of modification of a prepolymer with terminal isocyanate groups of β -(4-oxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-propionic acid. *Zhurn. Prikl. Khim.* 1982. V. 55. N 4. P. 884-889 (in Russian).
 11. **Oleinikova G.A., Kirpichev V.P.** High molecular weight antioxidants with the effect of internal synergism. *Vestn. Leningr. Un-ta*. 1977. Iss. 4. P. 133-139 (in Russian).
 12. **Allakhverdieva Kh.V.** Physicomechanical properties of composit materials on basis of copper and polyolefins. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6251.
 13. **Fialko M.B.** Nonisothermal kinetics in thermal analysis. Tomsk: Izd-vo TGU. 1981. 110 p. (in Russian).
 14. **Piloyan G.O., Novikova O.S.** Thermographic and thermogravimetric methods for determining the activation energy of dissociation processes. *Zhurn. Neorgan. Khim.* 1967. V. 12. N 3. P. 602-604 (in Russian).
 15. **Voronova O., Zhuravkov S., Korotkova E., Artamonov A., Plotnikov E.** Antioxidant Properties of New Phenothiazine Derivatives. *Antioxidants*. 2022. V. 11. N 7. P. 14. DOI: 10.3390/antiox11071371.
 16. **Anfinogenov V.A., Domina N.G., Zhuravkov S.P., Napilkova O.A., Khlebnikov A.I.** N-heterylethylenes based on phenothiazine and phenoxazine as convenient synthons for the synthesis of new heterocyclic compounds. *Tr. Alt. GTU im. I.I. Polzunov*. 1995. Iss. 4. P. 4-15 (in Russian).
 17. **Sirotkina E.E., Khlebnikov A.I., Napilkova O.A.** Heterocyclization of N-propenyl substituted phenothiazine and phenoxazine under the action of electrophiles in anhydrous medium. *Khimiya Geterotsikl. Soed.* 2008. N 12. P. 1855-1860 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-009-0219-5.
 18. Burning, destruction and stabilization of polymers. Ed. by G.E. Zaikov. SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2008. 422 p. (in Russian).
 19. **Petryuk I.P., Gaidadin A.N., Efremova S.A.** Determination of kinetic parameters of thermal degradation of polymer materials according to dynamic thermogravimetry data. Volgograd: VolgGTU. 2010. p. 12 (in Russian).
 20. **Bhatia S.K., Wallis M. D.** Kinetic study of the thermal degradation of high density polyethylene. *Polym. Degrad. Stabil.* 2006. V. 91. N 7. P. 1476-1483. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.003.
 21. **Zhuravkov S.P., Boitsova E.L., Korolev M.S.** Stabilization of polypropylene with phenothiazine derivatives. *Izv. Kabard.-Balkar. State. Univ.* 2022. V. 12. N 3. P. 59-62 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 19.07.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 05.02.2024