

УДК 541.64:547.315

ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ N-АРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ КАМФАН-2 И ФЕНХАН-2-АМИНАМИ

© 2024 г. Д. А. Нилидин^{a,*}, М. А. Ваниев^a, А. А. Вернигора^a, Данг Минь Тхуй^b, С. Г. Губин^c, А. В. Давиденко^a, Н. А. Салыкин^a, И. А. Новаков^a

^aВолгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28

^bИнститут тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский
Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Ханой, Вьетнам,
ул. Нгуен Ван Хуен, Нгуа До, Кау Зай

^cИнститут проблем экологии и эволюции им А.Н. Северцова Российской академии наук
400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

Впервые в качестве противостарителей для резин предложено использовать производные анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота (N-(гет)арилзамещенные камфан-2-амины и N-арилзамещенные фенхан-2-амины). На примере бутадиеннитрильного каучука методом ИК-спектроскопии изучена кинетика накопления карбонильных групп в макромолекулах и выявлена потенциальная способность этих соединений ингибировать процесс термоокислительного старения. Наиболее эффективно в качестве противостарителей проявляют себя N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилин и N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксиданилин, отличающиеся наличием в *n*-положении при анилине полярных этокси- и метоксизаместителей и характеризующиеся наименьшей энергией связи >N–H. Результаты комплексной оценки сохранения упругопрочностных показателей, твердости и степени поперечного сшивания образцов после термоокислительного старения в лабораторных условиях, а также длительных натурных климатических испытаний в тропическом климате южного Вьетнама позволяют сделать вывод о возможности использования указанных соединений после проведения дополнительных испытаний в качестве противостарителей в рецептурах резин.

DOI: 10.31857/S2308114724010036, EDN: MGEFII

ВВЕДЕНИЕ

Проблема увеличения срока эксплуатации резин и изделий из них напрямую связана с ингибированием процесса старения, проявляющегося в изменении физических, химических и упруго-прочностных свойств каучуков и резин [1]. Определение механизма процесса окисления каучуков и эластомеров на их основе, а также поиск средств и методов защиты резин от старения является одной из важнейших проблем в технологии резины.

Основные механизмы окисления и методы стабилизации эластомеров были изучены и обсуждены в публикациях Н.М. Эмануэля [2, 3], А.С. Кузьминского [4], К.Б. Пиотровского [5]

и других. В цитируемых работах описаны два основных вида превращений, протекающих в полимере в процессе старения. Деструкция – в результате чего имеет место уменьшение молекулярной массы полимера и структурирование с образованием в полимере новых связей между макромолекулами. Оба эти процесса приводят к существенному ухудшению эксплуатационных свойств материала. Для противодействия этому явлению применяются противостарители (стабилизаторы), среди которых наиболее распространены ароматические амины. В зарубежных и отечественных источниках имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния и механизму действия данного класса продуктов в качестве ингибиторов радикальных процессов в

полимерах [6–18]. Ассортимент противостарителей аминного типа достаточно разнообразен, однако их применение не полностью удовлетворяет современным требованиям санитарно-гигиенических норм [6].

Сказанное выше актуализирует необходимость поиска новых высокоэффективных и малотоксичных стабилизаторов. Интенсивные исследования по поиску и синтезу новых соединений такого функционального назначения ведутся многими научными коллективами. В этом плане, в частности, большой интерес представляют продукты конденсации камфоры и анилина. Первая информация об их применении в качестве стабилизаторов для резин на основе натурального каучука приведена в патенте США, опубликованного еще в 1940 г. [19]. Более поздних работ по использованию подобных соединений в качестве противостарителей для резин не выявлено.

Сравнительно недавно в работах [20, 21] описан новый эффективный подход к получению анилов камфоры и фенхона в условиях гомогенного катализа, а также проведены исследования по методам восстановления (гет)арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения. Применение анилов камфоры и продуктов их восстановления в качестве противомикробных и противовирусных медицинских препаратов описано в статьях [22, 23].

В работе [24] нами впервые исследовано влияние анилов D,L- камфоры (N-[(1RS)-камфан-2-илиден]-2-метиланилин, N-[(1RS)-камфан-2-илиден]-2-этиланилин и N-[(1RS)-камфан-2-илиден]анилин) на вулканизацию и стойкость резин на основе бутадиеннитрильного каучука к термоокислительному старению. Выявленный защитный эффект не был ввиду отсутствия в молекулах перечисленных соединений подвижного атома водорода при атоме азота. Как показывают авторы работ [25, 26], защитный эффект проявляется лишь при наличии такового. Учитывая данное обстоятельство, позднее были синтезированы восстановленные формы производных анилина, содержащих каркасный монотерпеновый фрагмент при атоме азота. В свою очередь это позволило предположить, что восстановленные формы могут проявлять стабилизирующее действие в эластомерных матрицах на основе непредельных каучуков.

Цель настоящей работы – исследование эффективности производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота в качестве противостарителей для бутадиеннитрильных резин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

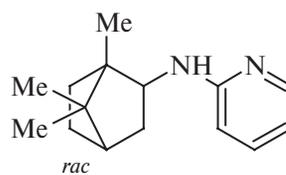
Материалы и методы исследования

Объектами исследований служили вулканизированные резины на основе бутадиеннитрильного каучука марки БНКС-28 АМН. Данный тип каучука широко применяется при изготовлении маслобензостойких резино-технических изделий. Для вулканизации использовали эффективную вулканизирующую систему, включающую доноры серы тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д, ТМТД) и дитиодиморфолин (ДТДМ), а также ускоритель процесса вулканизации N-циклогексил-2-бензотиазол (сульфенамид Ц), взятые в количестве 2.5, 1.5 и 1.5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука соответственно.

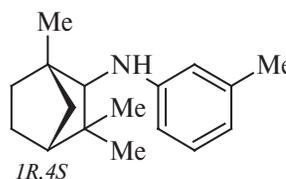
Резиновые смеси наполняли техническим углеродом марок П-234 и П-803 в количестве 40 и 20 мас.ч. В качестве активатора вулканизации использовали комбинацию оксида цинка (5 мас.ч.) и стеариновой кислоты (1.5 мас.ч.).

Производные анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота вводили в резиновые смеси 1–10 в количестве 2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. В качестве Противостарителем сравнения служил N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (IPPD, Диафен ФП). Базовая резиновая смесь не содержала противостаритель.

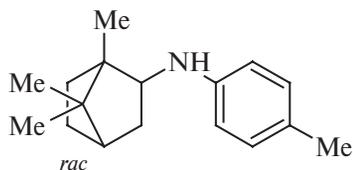
Структурные формулы производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота, использованные в качестве противостарителей приведены ниже.



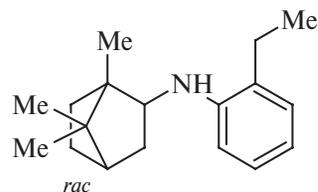
2-{N-[(1RS,2RS,4RS)-
Камфан-2-ил]амино}пиридин (1)



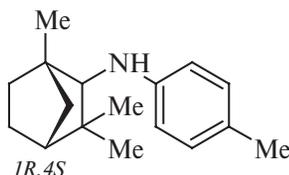
3-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-
фенхан-2-ил]анилин (2)



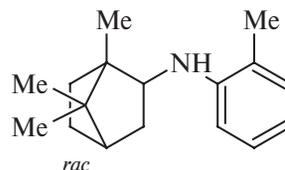
N-[(1R,2S,4R)-Камфан-2-ил]-4-метиланилин (3)



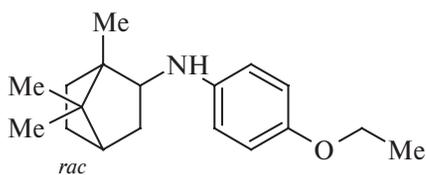
N-[(1R,2R,4R)-Камфан-2-ил]-2-этиланилин (9)



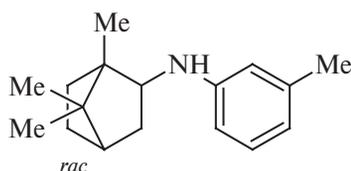
4-Метил-N-[(1R,2R,4S)-фенхан-2-ил]анилин (4)



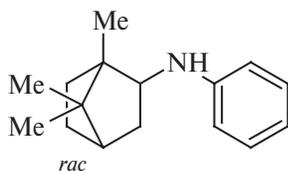
N-[(1R,2R,4R)-Камфан-2-ил]-2-метиланилин (10)



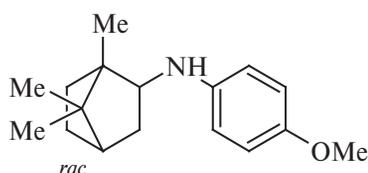
N-[(1R,2R,4R)-Камфан-2-ил]-4-этоксианилин (5)



N-[(1R,2R,4R)-Камфан-2-ил]-3-метиланилин (6)



N-[(1R,2R,4R)-Камфан-2-ил]анилин (7)



N-[(1R,2R)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилин (8)

N-арилзамещенные камфан-2 и фенхан-2-амины и их ключевые интермедиаты синтезировали в соответствии с описанными ранее методиками [20, 21]. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C и масс-спектры высокого разрешения для соединений 3, 6, 7 описаны в литературе [27]. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C соединений 1, 2, 4 регистрировали на спектрометре “Bruker AV 600” (рабочие частоты 600 и 150 МГц, соответственно) в C_6D_6 . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений 5, 8-10 регистрировали на спектрометре “Bruker AV400” (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) в C_6D_6 . Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно Me_4Si или сигналов растворителя (C_6D_6 : $\delta_{\text{H}} = 7.16$ м.д., $\delta_{\text{C}} = 128.0$ м.д.). Двумерные спектры ЯМР (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC) соединений 1-2, 4-5, 8-10 регистрировали с использованием методики Z-градиентных импульсов (время смешивания 700 мс). Сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C продуктов 1-2, 4-5, 8-10 относили с помощью 2D-экспериментов ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC. Масс-спектры высокого разрешения соединений 1-2, 4-5, 8-10 регистрировали на масс-спектрометре “Thermo Scientific Double Focusing System” (DFS).

2-{N-[(1R,2R,4R)-Камфан-2-ил]амино} пиридин (1)

Два изомера (А (экзо-) : В (эндо-)) в соотношении ~1 : 1. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 0.68 (с, 3 H, C(7)_AMe камфан), 0.73–0.76 (м, 1 H, C(3)_BH камфан), 0.75 (с, 3 H, C(7)_BMe камфан), 0.81 (с, 3 H, C(1)_BMe камфан), 0.82 (с, 3 H, C(7)_AMe камфан), 0.84 (с, 3 H, C(1)_AMe камфан), 0.86 (с, 3 H, C(7)_BMe камфан), 0.97–1.03 (м, 2 H, C(5))

A_H камфан, $\text{C}(5)_\text{B}$ камфан), 1.15–1.21 (м, 2 Н, $\text{C}(6)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(6)_\text{B}$ камфан), 1.44 (т.д, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{A}$ камфан, $J = 12.2$ Гц, $J = 4.5$ Гц), 1.47–1.62 (м, 6 Н, $\text{C}(3)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(4)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(4)_\text{B}$ камфан, $\text{C}(5)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(5)_\text{B}$ камфан, $\text{C}(6)_\text{B}$ камфан), 1.73–1.77 (д.д, 1 Н, $\text{C}(3)_\text{A}$ камфан, $J = 12.9$ Гц, $J = 8.7$ Гц), 2.28–2.34 (м, 1 Н, $\text{C}(3)_\text{B}$ камфан), 3.73–3.77 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{A}$ камфан), 4.16–4.20 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{B}$ камфан), 4.50 (уш.д, 1 Н, N_A камфан, $J = 7.7$ Гц), 4.58 (уш.д, 1 Н, N_B камфан, $J = 8.2$ Гц), 6.07 (д, 1 Н, $\text{C}(3)_\text{A}$ пиридин, $J = 8.4$ Гц), 6.10 (д, 1 Н, $\text{C}(3)_\text{B}$ пиридин, $J = 8.4$ Гц), 6.34–6.66 (м, 2 Н, $\text{C}(4)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(4)_\text{B}$ камфан пиридин), 7.08–7.11 (м, 2 Н, $\text{C}(5)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(5)_\text{B}$ камфан пиридин), 8.23–8.25 (м, 2 Н, $\text{C}(6)_\text{A}$ камфан, $\text{C}(6)_\text{B}$ камфан пиридин). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): **A** – изомер: 12.58 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 20.74 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.87 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 27.88 ($\text{C}(5)$ камфан), 36.96 ($\text{C}(6)$ камфан), 40.80 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.64 ($\text{C}(4)$ камфан), 47.57 ($\text{C}(7)$ камфан), 49.35 ($\text{C}(1)$ камфан), 59.81 ($\text{C}(2)$ камфан), 106.92 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 112.97 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 137.30 ($\text{C}(5)_\text{Ar}$), 149.25 ($\text{C}(6)_\text{Ar}$), 159.63 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$); **B** – изомер: 14.65 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 19.14, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.37 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 28.46 ($\text{C}(6)$ камфан), 28.95 ($\text{C}(5)$ камфан), 39.07 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.65 ($\text{C}(4)$ камфан), 48.50 ($\text{C}(7)$ камфан), 50.00 ($\text{C}(1)$ камфан), 56.52 ($\text{C}(2)$ камфан), 107.23 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 112.99 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 137.31 ($\text{C}(5)_\text{Ar}$), 149.26 ($\text{C}(6)_\text{Ar}$), 160.33 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 230.1777 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$ 230.1778.

3-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-фенхан-2-ил]анилин (2)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.76 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 0.95 (т.д.д, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ фенхан, $J = 12.7$ Гц, $J = 3.8$ Гц, $J = 1.8$ Гц), 1.05 (д.д, 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан, $J = 10.0$ Гц, $J = 1.5$ Гц), 1.06 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 1.08 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 1.21–1.26 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ фенхан), 1.28–1.34 (м, 1 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 1.50 (д, 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан, $J = 10.0$ Гц), 1.54–1.59 (м, 2 Н, $\text{C}(4)_\text{H}$, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 2.21 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Ar}$ камфан), 3.12 (д, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ фенхан, $J = 9.2$ Гц), 3.50 (уш.д, 1 Н, NH , $J = 9.2$ Гц), 6.42–6.43 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{Ar}$ камфан), 6.46 (д.д, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{Ar}$ камфан, $J = 8.1$ Гц, $J = 2.8$ Гц), 6.46 (д, 1 Н, $\text{C}(4)_\text{Ar}$ камфан, $J = 7.4$ Гц), 7.12 (д.д, 1 Н, $\text{C}(5)_\text{Ar}$ камфан, $J = 8.1$ Гц, $J = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 20.71 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 21.44, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 22.17 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$ камфан), 26.61 ($\text{C}(5)$ фенхан), 27.47 ($\text{C}(6)$ фенхан), 32.15 ($\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 40.41 ($\text{C}(3)$ фенхан), 43.24 ($\text{C}(7)$ фенхан), 49.47 ($\text{C}(4)$ фенхан), 49.75 ($\text{C}(1)$ фенхан), 68.00 ($\text{C}(2)$ фенхан), 110.96 ($\text{C}(6)_\text{Ar}$), 114.81 ($\text{C}(2)_\text{Ar}$), 118.44 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 129.91 ($\text{C}(5)_\text{Ar}$), 139.23 ($\text{C}(3)_\text{Ar}$), 150.21 ($\text{C}(1)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 243.1981 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$ 243.1982.

4-Метил-N-[(1R,2RS,4S)-фенхан-2-ил]анилин (4)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.76 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 0.95 (д.д.д.д, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$

фенхан, $J = 13.0$ Гц, $J = 12.6$ Гц, $J = 3.6$ Гц, $J = 1.7$ Гц), 1.04 (д.д, 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан, $J = 10.0$ Гц, $J = 1.7$ Гц), 1.06 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 1.07 (с, 3 Н, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 1.21–1.26 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ фенхан), 1.28–1.34 (м, 1 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 1.49–1.51 (м, 1 Н, $\text{C}(7)_\text{H}$ фенхан), 1.54–1.59 (м, 2 Н, $\text{C}(4)_\text{H}$, $\text{C}(5)_\text{H}$ фенхан), 2.21 (с, 3 Н, $\text{C}(4)_\text{Ar}$ камфан), 3.09 (с, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ фенхан), 3.42 (уш.д, 1 Н, NH), 6.53–6.55 (м, 2 Н, $\text{C}(2,6)_\text{Ar}$ камфан), 6.97–7.00 (м, 2 Н, $\text{C}(3,5)_\text{Ar}$ камфан, $J = 8.1$ Гц, $J = 2.8$ Гц), 7.12 (д.д, 1 Н, $\text{C}(5)_\text{Ar}$ камфан). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 20.74 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ фенхан), 20.93 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$ камфан), 21.45, $\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 26.63 ($\text{C}(5)$ фенхан), 27.45 ($\text{C}(6)$ фенхан), 32.20 ($\text{C}(3)_\text{Me}$ фенхан), 40.41 ($\text{C}(3)$ фенхан), 43.25 ($\text{C}(7)$ фенхан), 49.49 ($\text{C}(4)$ фенхан), 49.76 ($\text{C}(1)$ фенхан), 68.42 ($\text{C}(2)$ фенхан), 114.06 ($\text{C}(2,6)_\text{Ar}$), 126.06 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$), 130.45 ($\text{C}(3,5)_\text{Ar}$), 148.02 ($\text{C}(1)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 243.1981 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$ 243.1982.

N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксианилин (5)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.74 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 0.84 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 0.95 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 1.00–1.12 (м, 2 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан), 1.20 (т, 3 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Гц), 1.43–1.50 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан), 1.53–1.73 (м, 4 Н, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(4)_\text{H}$ камфан, $\text{C}(5)_\text{H}$), 2.23 (с, 3 Н, $\text{C}(4)_\text{Ar}$ камфан), 3.13–3.16 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ камфан), 3.26 (с, 1 Н, NH), 3.72 (к, 2 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Гц), 6.48–6.50 (м, 2 Н, $\text{C}(2,6)_\text{Ar}$ камфан), 6.87–6.91 (м, 2 Н, $\text{C}(3,5)_\text{Ar}$ камфан). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.71 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 15.56 (OCH_2CH_3), 20.93, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.99 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 28.05 ($\text{C}(5)$ камфан), 37.22 ($\text{C}(6)$ камфан), 41.36 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.83 ($\text{C}(4)$ камфан), 47.60 ($\text{C}(7)$ камфан), 49.25 ($\text{C}(1)$ камфан), 62.94 ($\text{C}(2)$ камфан), 64.22 (OCH_2CH_3), 114.78 ($\text{C}(2,6)_\text{Ar}$), 116.32 ($\text{C}(3,5)_\text{Ar}$), 143.31 ($\text{C}(1)_\text{Ar}$), 152.14 ($\text{C}(4)_\text{Ar}$). Масс-спектр, найдено: m/z 273.2085 $[\text{M}]^+$, вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$ 273.2087.

N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилин (8)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.74 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан); 0.82 (с, 3 Н, $\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан); 0.94 (с, 3 Н, $\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан); 0.98–1.11 (м, 2 Н, $\text{C}(5)_\text{H}$, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан); 1.43–1.50 (м, 1 Н, $\text{C}(6)_\text{H}$ камфан); 1.52–1.72 (м, 4 Н, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(3)_\text{H}$, $\text{C}(4)_\text{H}$, $\text{C}(5)_\text{H}$ камфан); 3.12–3.15 (м, 1 Н, $\text{C}(2)_\text{H}$ камфан); 3.24 (с, 1 Н, NH); 3.43 (с, 3 Н, OCH_3); 6.43–6.47 (м, 2 Н, $\text{C}(2,6)_\text{Ar}$ камфан); 6.83–6.87 (м, 2 Н, $\text{C}(3,5)_\text{Ar}$ камфан). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.40 ($\text{C}(1)_\text{Me}$ камфан), 20.61 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 20.70 ($\text{C}(7)_\text{Me}$ камфан), 27.55 ($\text{C}(5)$ камфан), 36.79 ($\text{C}(6)$ камфан), 41.12 ($\text{C}(3)$ камфан), 45.57 ($\text{C}(4)$ камфан), 47.34 ($\text{C}(7)$ камфан), 49.20 ($\text{C}(1)$ камфан),

55.43(OCH_3), 62.09(C(2)камфан), 114.53(C(2,6) $_{\text{Ar}}$), 115.46 (C(3,5) $_{\text{Ar}}$), 142.77 (C(1) $_{\text{Ar}}$), 152.49 (C(4) $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, найдено: m/z 259.1934 [M]⁺, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$ 259.1931.

N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-2-этиланилин (9)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.72 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 0.84 (с, 3 H, C(1)Me камфан); 0.99 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 1.01–1.13 (м, 2 H, C(5)H, C(6)H камфан); 1.15 (т, 3 H, C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃ камфан, $J = 7.6$); 1.44–1.51 (м, 1 H, C(6)H камфан); 1.59–1.68 (м, 3 H, C(3)H, C(4)H, C(5)H камфан); 1.73 (д.д, 1 H, C(3)H камфан, $J = 12.1$, $J = 8.1$); 2.35 (кв, 2 H, C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃, $J = 7.6$); 3.22 (м, 1 H, C(2)H камфан); 3.65 (с, 1 H, NH); 6.67 (д, 1 H, C(6) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.9$); 6.82 (т, 1 H, C(4) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$); 7.08 (д, 1 H, C(3) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$); 7.22 (д.д, 1 H, C(5) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.9$, $J = 7.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.45 (C(1)Me камфан), 13.21 (C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃ камфан), 20.59 (C(7)Me камфан), 20.60 (C(7)Me камфан), 24.73 (C(2) $_{\text{Ar}}$ CH₂CH₃), 27.76 (C(5) камфан), 37.02 (C(6) камфан), 41.28 (C(3) камфан), 45.66 (C(4) камфан), 47.39 (C(7) камфан), 48.90 (C(1) камфан), 61.38 (C(2) камфан), 110.80(C(6) $_{\text{Ar}}$), 117.20(C(4) $_{\text{Ar}}$), 127.29(C(2) $_{\text{Ar}}$), 127.51 (C(5) $_{\text{Ar}}$), 128.49 (C(3) $_{\text{Ar}}$), 145.66 (C(1) $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, найдено: m/z 257.2140 [M]⁺, вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}$ 257.2138.

N-[(1RS,2RS,4RS)-Камфан-2-ил]-2-метиланилин (10)

Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.73 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 0.80 (с, 3 H, C(1)Me камфан); 0.94 (с, 3 H, C(7)Me камфан); 1.01–1.13 (м, 2 H, C(5)H, C(6)H камфан); 1.43–1.50 (м, 1 H, C(6)H камфан); 1.58–1.67 (м, 3 H, C(3)H, C(4)H, C(5)H камфан); 1.68–1.74 (м, 1 H, C(3)H камфан); 1.94 (с, 3 H, C(2) $_{\text{Ar}}$ Me); 3.21 (м, 1 H, C(2)H камфан); 3.50 (с, 1 H, NH); 6.63 (д, 1 H, C(6) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 8.1$), 6.77 (т, 1 H, C(4) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$), 7.05 (д, 1 H, C(3) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 7.4$), 7.22 (д.д, 1 H, C(5) $_{\text{Ar}}$ H, $J = 8.1$, $J = 7.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6 , δ , м.д.): 12.45 (C(1)Me камфан), 17.32 (C(2) $_{\text{Ar}}$ Me), 20.47 (C(7)Me камфан), 20.68 (C(7)Me камфан), 27.81 (C(5) камфан), 36.99 (C(6) камфан), 41.15 (C(3) камфан), 45.62 (C(4) камфан), 47.29 (C(7) камфан), 48.83 (C(1) камфан), 61.40 (C(2) камфан), 110.56 (C(6) $_{\text{Ar}}$), 116.73 (C(4) $_{\text{Ar}}$), 121.38 (C(2) $_{\text{Ar}}$), 127.55 (C(5) $_{\text{Ar}}$), 130.58 (C(3) $_{\text{Ar}}$), 146.30 (C(1) $_{\text{Ar}}$). Масс-спектр, найдено: m/z 230.1777 [M]⁺, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$ 230.1778.

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320/150/150.

Вулканизационные характеристики изучали с помощью безроторного реометра “MonTech MDR 3000 Professional”.

Натурные испытания образцов резин на территории испытательной станции Кон Зо (Хошимин, Вьетнам) проводили на растянутых с помощью струбцин образцах в виде полосок, вырубленных вдоль направления каландрового эффекта размером 10 × 120 мм. Стандартные пластины 120 × 140 мм и шайбы диаметром 60 мм и толщиной 8 мм подвергали экспозиции в недеформированном состоянии. Образцы размещали на открытой площадке с травяным покрытием на стендах, ориентированных под углом 45°

Микробиологическую стойкость резин оценивали по изменению свойств резин после длительной экспозиции на микологических площадках, размещенных на испытательной станции.

Физико-механические свойства резин определяли на испытательной машине “Zwick/Roell 5kN Zwicki”. Твердость резин измеряли по ISO 48-4. Оценка стойкости резин к термическому старению в воздушной среде проводили в соответствии с ISO 188-2013.

Степень поперечного сшивания определяли реометрическим методом по разности между максимальными и минимальными значениями крутящего момента, а также методом равновесного набухания по уравнению по уравнению Флори–Ренера [28].

Спектральные характеристик в инфракрасном диапазоне исследовали с помощью ИК-Фурье-спектрометра “ФТ-801 Simex” (Россия) с использованием универсальной приставки НВПО, укомплектованной элементом из алмаза. Полученные спектры обрабатывали в программном обеспечении ZaiR 3.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительная оценка эффективности стабилизирующего действия исследуемых противостарителей была проведена применительно к чистому каучуку БНКС- 28 АМН. Для этого навеску каучука растворяли в толуоле, переосаждали в метанол и сушили до постоянной массы. Далее из 10%-го раствора каучука, содержащего продукты 1–10 в количестве 0.25 мас. % в расчете на каучук, изготавливали пленки толщиной около 100 мкм для исследования методом ИК-спектроскопии в диапазоне 800–4000 см⁻¹. Образцы пленки подвергали термоокислительному старению в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 100°C. Наиболее выраженное изменение ИК-спектра

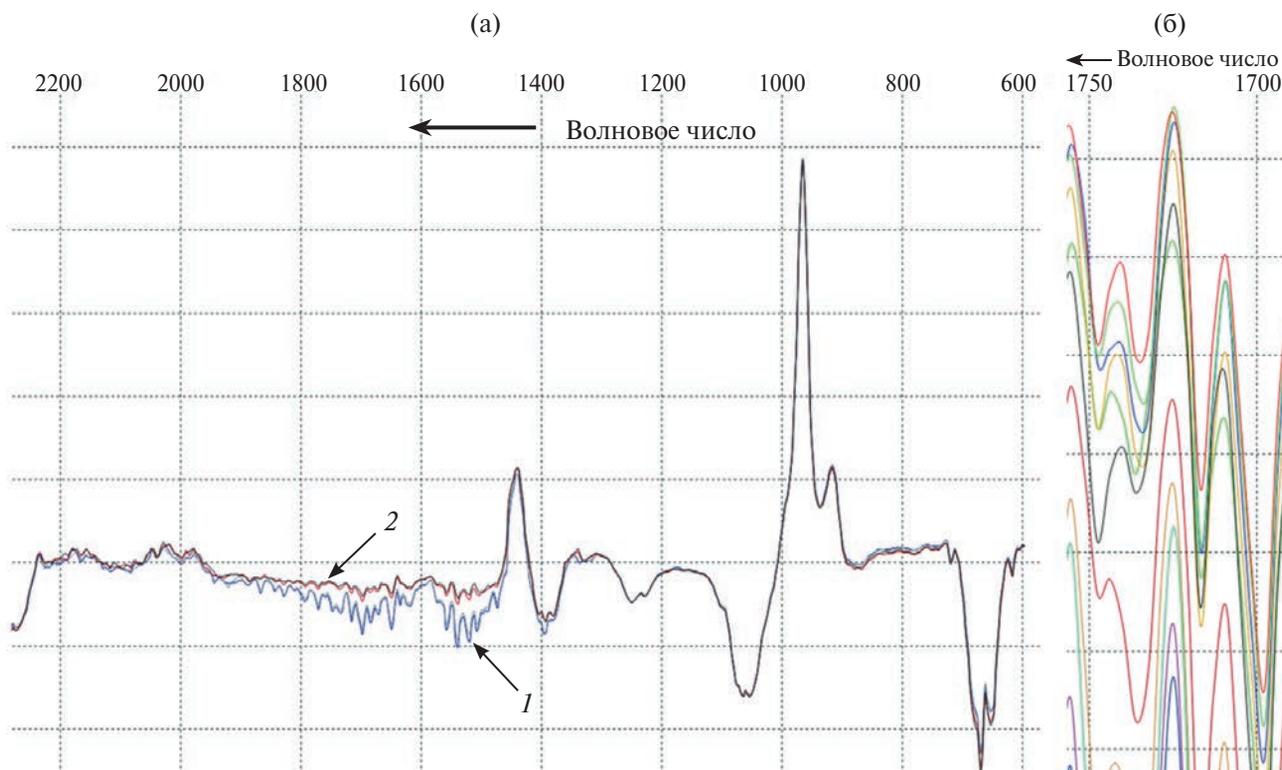


Рис. 1. Участок ИК-спектра пленки каучука БНКС- 28 АМН до старения (1) и после термоокислительного старения на воздухе (2) (а), а также динамика изменения интенсивности полосы поглощения 1722 см^{-1} (б). Цветные рисунки можно посмотреть в элктронной версии.

пленки каучука БНКС-28 АМН наблюдалось в области $1420\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ (рис. 1а). Процесс окисления контролировали по изменению полосы поглощения 1722 см^{-1} , соответствующей карбонильной (--C=O) группе (рис. 1б). Обработанные сравнительные результаты представлены на рис. 2.

Как и ожидалось, образец каучука, не содержащий противостаритель (рис. 1), характеризуется наибольшей скоростью накопления карбонильных групп. В свою очередь резина с добавкой IPPD отличается наименьшей скоростью накопления обозначенных групп и обладает лучшей стабильностью, что детерминировано, по-видимому, наличием двух групп NH в молекуле N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин.

Из десяти производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом (камфора или фенхон) при атоме азота лучший защитный эффект продемонстрировали соединения 5 и 8. Соответственно это N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин и N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксанилин. Обращает на себя внимание, что в структуре

этих веществ в *n*-положении при анилине имеются полярные этокси- и метокси-группы.

Таким образом, на основании результатов ИК-спектроскопии установлено, что соединения 5 и 8 способны ингибировать процесс термоокислительного старения, если о нем судить по скорости накопления карбонильных групп в образцах невулканизированного каучука. При прочих равных условиях эффективность других продуктов, не содержащих при анилиновом фрагменте метокси- и этокси-заместителей, существенно ниже. Тем не менее данное обстоятельство требовало дальнейшей экспериментальной верификации в рецептурах наполненных резин.

В развитие исследований проведена оценка влияния противостарителей на процесс вулканизации резин. Это было необходимо, поскольку известно [25], что соединения аминного типа могут оказывать негативное влияние на скорость и степень вулканизации. По этой причине не будет достигаться необходимая плотность сшивания. Результаты обработки реометрических исследований приведены в табл. 1. Как видно, на начальной стадии процесса вулканизации для резин, содержащих как IPPD, так и продукты

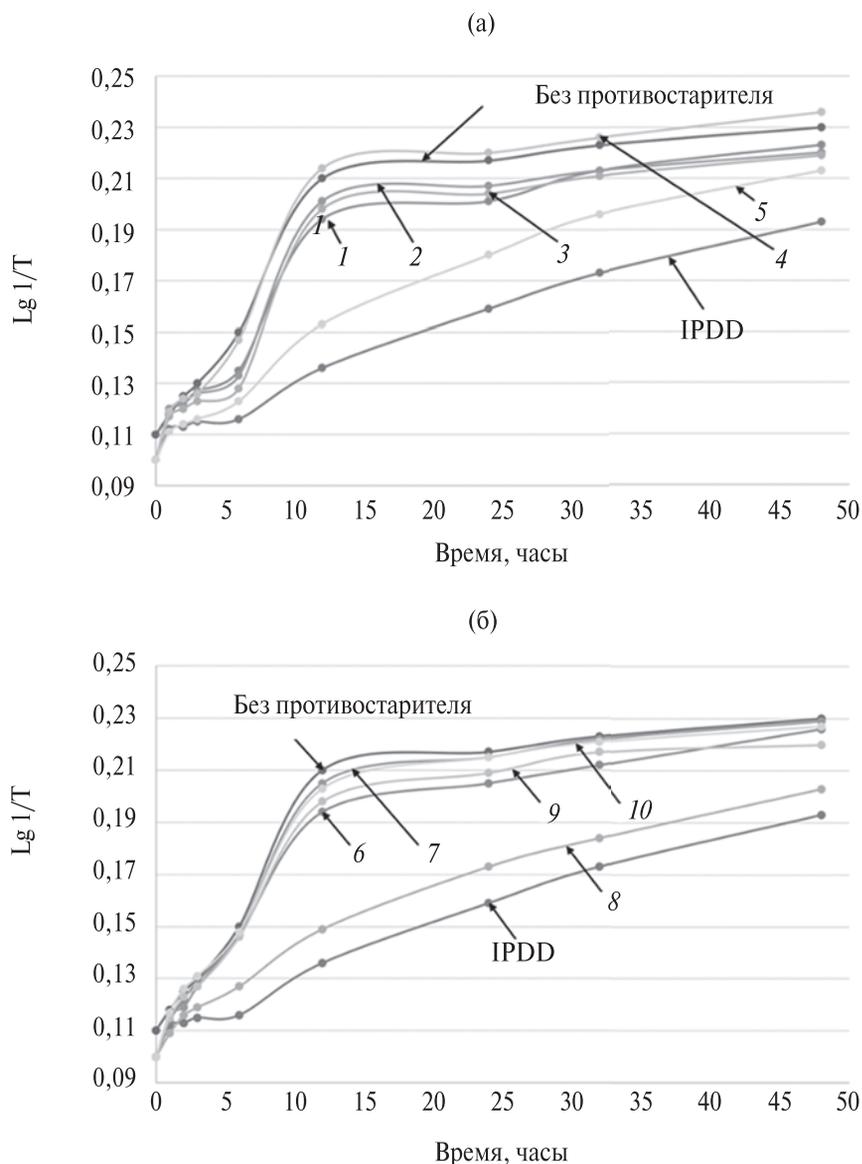


Рис. 2. Изменение интенсивности полосы поглощения 1722 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) в зависимости от времени термоокислительного старения (100°C) для образцов, содержащих соединения 1–5 и 6–10 в сравнении с каучуком без противостарителя и содержащим IPDD.

1–10, фиксируется незначительный тормозящий эффект, выражающийся в увеличении времени начала подвулканизации (T_5). Данный эффект нивелируется в главном периоде вулканизации, что следует из численных значений времени достижения оптимума вулканизации (T_{90}). Среднее отклонение составляет около ± 1 мин.

Анализ численных значений плотности сшивки, которая характеризуется разностью между максимальными и минимальными значениями крутящего момента ($S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$), показывает, что все резины, несмотря на определенный разброс в значениях, характеризуются достаточно

высокой степенью вулканизации. Другими словами, производные анилина с каркасным фрагментом камфоры и фенхона при атоме азота не оказывают негативного влияния на процесс вулканизации.

С учетом вулканизационных характеристик и выявленного оптимального режима вулканизации изготавливались стандартные образцы для дальнейших исследований. Средние значения свойств исходных (не состаренных) резин приведены в табл. 2. Отметим, что в данном случае численные значения степени поперечного сшивания получены по уравнению Флори–Ренера

Таблица 1. Вулканизационные характеристики (150°C) исследованных резин

Шифр резины	T_5 , мин	T_{90} , мин	$S'_{\text{мин}}$, дНм	$S'_{\text{макс}}$, дНм	$S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дНм
Базовая	3.4	13.5	1.5	21.6	20.0
IPPD	3.8	16.9	1.7	19.6	17.9
1	6.6	17.8	1.7	20.9	19.2
2	5.0	17.4	1.6	18.8	17.1
3	4.2	17.2	1.5	18.8	17.2
4	3.9	16.8	2.0	25.4	23.4
5	4.5	15.9	1.7	19.1	17.4
6	4.4	16.2	1.8	21.8	20.0
7	5.0	16.6	1.7	19.0	17.3
8	4.5	15.8	1.7	19.0	17.3
9	4.9	16.6	1.6	18.9	17.2
10	4.9	16.4	1.6	18.9	17.2

Таблица 2. Свойства исходных резин

Шифр резины	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость, усл. ед. Шор А	Степень поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	21.0	334	70	5.5
IPPD	20.5	325	69	4.7
1	22.4	326	69	5.1
2	22.4	378	67	4.6
3	21.6	368	68	4.6
4	22.4	315	70	5.6
5	20.2	389	68	4.6
6	21.8	342	68	5.3
7	21.7	387	68	4.6
8	22.2	368	68	4.6
9	16.2	307	68	4.6
10	17.5	326	68	4.6

путем определения равновесного набухания образцов в толуоле.

В табл. 3 представлены средние численные значения изменения упругопрочностных показателей после термического старения в условиях воздушной среды при 125°C в течении 72 ч.

По результатам ускоренного старения в лабораторных условиях наилучший уровень сохранения условной прочности при растяжении показали образцы, содержащие в качестве противостарителя IPPD и соединения 2. Кроме этого, образцы резин с IPPD и соединениями 5 и 8 характеризуются наименьшими изменениями относительного удлинения при разрыве и твердости. После старения во всех случаях фиксируется увеличение степени поперечного сшивания.

Это свидетельствует о протекании процесса структурирования образцов в указанных условиях, что характерно для резин на основе бутадиеннитрильных каучуков. В то же время определенной зависимости от химической структуры противостарителя не выявлено. По всей видимости, это связано с точностью метода оценки степени поперечного сшивания по равновесному набуханию.

Условия климата тропиков относятся к экстремальным для многих полимерных материалов. Совокупность воздействия атмосферных факторов (повышенная влажность, солнечная радиация, воздействие озона, высокая среднегодовая температура) негативным образом сказывается на их сроке службы. Следует упомянуть и активное воздействие грибков и микроорганизмов.

Таблица 3. Изменение свойств резин после термического старения при 125 °С в течение 72 ч

Шифр резины	Изменение условной прочности при растяжении, %	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение твердости, усл.ед. Шор А	Изменение степени поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	-15.7	-41	+10	+2.4
IRPD	+2.0	-27	+8	+1.8
1	-13.3	-41	+9	+2.4
2	-11.9	-37	+8	+2.1
3	-20.3	-46	+9	+2.0
4	-15.6	-42	+9	+2.3
5	-8.3	-32	+7	+1.9
6	-14.6	-40	+11	+2.3
7	-18.8	-45	+7	+2.2
8	-1.0	-28	+6	+2.0
9	-14.8	-40	+8	+1.9
10	-17.7	-43	+8	+1.8

Учитывая это, была проведена экспериментальная верификация с целью изучения эффективности действия производных анилина с каркасным мономерным фрагментом при атоме азота в условиях длительной экспозиции в тропическом климате южного Вьетнама. В табл.4 приведены метеоданные за 2023 год, зарегистрированные на территории климатической станции Кон Зо.

Как видно, среднегодовая максимальная температура равна 37.8°С при средней

относительной влажности воздуха 86.4%. К самому существенному фактору, влияющему на старение резин, следует отнести высокий уровень солнечной радиации. Суммарное значение за год составило более 5700 МДж/м².

Сравнительные данные об изменениях физико-механических свойств и степени сшивания в зависимости от типа противостарителя приведены в табл. 5. Анализ приведенных данных показывает, что наибольшую эффективность

Таблица 4. Метеоданные за 2023 год (климатическая испытательная станция Кон Зо).

Месяц	Максимальная абсолютная температура воздуха. °С	Максимальная абсолютная относительная влажность воздуха. %	Количество осадков, мм	Суммарная солнечная радиация. МДж/м ²
Январь	35.8	85.4	38.2	427.2
Февраль	36.4	84.3	7.5	508.9
Март	37.0	84.2	0.1	656.3
Апрель	38.0	84.8	28.4	553.5
Май	40.0	88.4	342.3	463.9
Июнь	38.9	88.7	413.6	447.2
Июль	37.6	89.4	384.8	400.2
Август	38.0	86.9	275.1	484.9
Сентябрь	38.7	87.1	190.3	433.5
Октябрь	38.5	86.9	200.4	450.8
Ноябрь	37.3	85.5	13.4	425.3
Декабрь	37.4	85.4	10.6	456.6
Среднегодовая	37.8	86.4	158.7	475.6
Суммарная			1904.7	5708.3

Таблица 5. Изменение свойств резин после года экспозиции на открытой площадке климатической станции Кон Зо

Шифр резины	Изменение условной прочности при растяжении, %	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение твердости, усл.ед. Шор А	Изменение степени поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	+16.2	-18.0	7	0.4
IRPD	-3.4	-2.8	4	0.3
1	+17.4	-4.7	5	0.4
2	+24.6	-26.2	7	0.3
3	+16.7	-15.8	7	0.3
4	+22.3	-24.1	7	0.4
5	+12.2	-10.3	4	0.4
6	+20.2	-26.3	6	0.4
7	+18.9	-27.1	7	0.3
8	+4.0	-8.5	5	0.2
9	+1.9	-5.9	7	0.2
10	+12.0	-0.6	7	0.3

в качестве противостарителя при длительной экспозиции в тропическом климате проявляют соединения 5 и 8. Это выражается в лучшем сохранении упруго-прочностных свойств, а также в меньшем возрастании твердости резин. Защитный эффект соизмерим с действием N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамина. Таким образом, полученные результаты климатических испытаний коррелируют с данными экспресс-тестирования в лабораторных условиях.

В табл. 6 представлены результаты испытаний на микробиологическую стойкость. Образцы подвергались экспозиции в течение одного

года в микологических стендах климатической станции Кон Зо, расположенной на территории южного Вьетнама. Общий сопоставительный анализ данных табл.6 свидетельствует о том, что значительных изменений упруго-прочностных свойств резин после года экспозиции в микологических стендах не происходит. Тем не менее всем образцам характерно нарастание твердости на 2–5 усл.ед. Шор А с соответствующим незначительным изменением степени поперечного сшивания. В контексте обсуждаемого, наиболее эффективно применение N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилина (соединение 8).

Таблица 6. Изменение свойств резин после микологических испытаний

Шифр резины	Изменение условной прочности при растяжении, %	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение твердости, усл.ед. Шор А	Изменение степени поперечного сшивания $n \times 10^{-4}$, моль/см ³
Базовая	2.4	2.7	5	0.4
IRPD	0.9	-2.8	2	0.2
1	6.2	4.3	3	0.3
2	9.3	6.2	3	0.3
3	4.3	5.5	4	0.2
4	8.7	4.1	3	0.3
5	2.9	-1.3	3	0.3
6	6.9	5.6	4	0.3
7	8.8	7.3	4	0.2
8	0.9	-0.4	2	0.1
9	4.8	3.9	4	0.2
10	9.1	2.4	4	0.2



Рис. 3. Фотографии образцов резиновых полосок, закрепленных в струбцинах и размещенных на испытательном стенде.

Дополнительно образцы вулканизированных резин были подвергнуты старению в деформированном виде (растяжение на 20) в условиях климата тропиков в специальных струбцинах на открытой площадке с травяным покрытием на стендах, ориентированных под углом 45° к югу (рис. 3).

В табл. 7 сведены результаты испытаний. Как следует из этих данных, в условиях тестирования наилучшим образом проявили себя образцы IPPD, 2, 5 и 8. Первые трещины образуются по истечении 5 и 4 суток. Для остальных материалов это критериальное время меньше и составляет от 1 до 3 суток.

Воздействие атмосферных факторов приводит к поверхностному старению, что обуславливает последующий эрозионный унос материала, количество которого зависит от эффективности защитного действия противостарителя, использованного в рецептуре резины. Из табл. 7 следует, что наименьшая потеря массы характерна для образцов резин 5 и 8, а также содержащих IPPD.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что из исследованного ряда производных анилина с каркасным монотерпеновым фрагментом при атоме азота в качестве противостарителей наиболее эффективно себя проявляют соединения, содержащие при анилиновом фрагменте метокси- и этокси- заместители.

Известно [25, 26], что принцип действия противостарителей аминного типа определяется их

способностью к отрыву атома водорода аминной группы с последующим взаимодействием с полимерными радикалами, образующимися при распаде гидропероксидов. Соответственно, чем меньше энергия связи $-N-H$, тем эффективнее вещества проявляют себя в качестве противостарителя. В этой связи, для соединений 1–10 были произведены квантово-химические расчеты энергии связи $-N-H$ полу-эмпирическим

Таблица 7. Время до появления первых трещин на поверхности резин и данные по потере массы образцов

Шифр резины	Время до появления первой трещины на поверхности образца, сутки	Потеря массы образца по истечении года экспозиции, %
Базовая	1	-0.85
IPPD	5	-0.16
1	3	-1.17
2	4	-1.18
3	3	-1.01
4	2	-1.14
5	4	-0.49
6	2	-0.96
7	3	-1.23
8	4	-0.54
9	2	-1.13
10	2	-1.26

методом РМ6 из основного состояния с использованием программного обеспечения Gaussian. Результаты расчета показали, что для IPPD энергия связи –N–H составила 347.2 кДж/моль. Для соединений 5 и 8 величина энергии этой связи равна 350.8 и 348.1 кДж/моль соответственно. Для остальных веществ значения находятся в пределах 353.2–357.4 кДж/моль. Следовательно, по сравнению с другими производными анилина с каркасным мономерным фрагментом отрыв водорода от атома азота происходит легче именно для соединений 5 и 8. Это обстоятельство, очевидно, и детерминирует их более высокую эффективность использования в качестве противостарителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучено применение в качестве противостарителей производных анилина с каркасным мономерным фрагментом при атоме азота в качестве противостарителей в резинах на основе бутадиеннитрильного каучука. По итогу лабораторных тестов, а также длительных натуральных испытаний в тропическом климате лучшее сохранение свойств демонстрируют резины, содержащие в рецептуре N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин и N-[(1RS,2RS)-Камфан-2-ил]-4-метоксианилин. В отличие от других данные соединения имеют в структуре полярные этокси- и метокси-группы в *n*-положении при анилине и характеризуются меньшей энергией связи –N–H. Данные соединения требуют проведения дополнительных исследований, по результатам которых могут быть даны рекомендации об использовании их в качестве потенциальной замены известным противостарителям аминного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-20062) <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Datta R.N., Huntink N.M., Datta S., Talma A.G.* / Rubber Chem. Technol. 2007. V. 80. № 3. P. 436.
2. *Emanuel N.M.* //Vysokomol. Soed. A. 1979. V. 21. № 11. P.2624.
3. *Emanuel N.N.M., Buchachenko A. L.* Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization. Utrecht: VSP, 1987.
4. *Scott G.* // Rubber Chem. Technol. 1985. V. 58. № 2. P. 269.
5. *Piotrovsky K.B., Tarasova Z.N.* Aging and Stabilizing Synthetic Rubber. Moscow, 1980.
6. *Zhao W., He J., Yu P., Jiang X., Zhang L.* // Polym. Degrad. Stab. 2023. V. 207. P. 110223.
7. *Liu Q., Peng D., Wei P., Song H., Cong C., Meng X., Zhou Q.* //Polym. Degrad. Stab. 2023. V. 218. P. 110585.
8. *Li G. Y., Koenig J. L.* / Rubber Chem. Technol. 2005. V. 78. №.2. P. 355.
9. *Nishiyama T., Suzuki T., Hashiguchi Y., Shiotsu S., Fujioka M.* // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 75. № 3. P. 549.
10. *Yamazaki T., Seguchi T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem 1997. V. 35. № 2. P. 279.
11. *Klein E., Matis M., Lukeš V., Cibulková Z.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 2. P. 262.
12. *Allen N.S., Zeynalov E.B., Taylor K., Birkett P.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 11. P. 1932.
13. *Carlsson D. J., Jensen J. P. T., Wiles D. M.* // Macromol. Chem. Phys. Suppl. 1984. P. 79.
14. *Al-Sammerrai, D., Salih, Z. S.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. №. 2. P. 461.
15. *Davand R., Rahimpour M.R., Hassanajili S., Rashedi R.* // J. Appl. Polym Sci. 2021. V. 138. № 43. P. 51262.
16. *Lin D. G., Vorobyova E. V.* // J. Appl. Polym Sci. 2010. V. 118. № 3. P. 1430.
17. *Sun Y., He J., Zhong B., Zhu L., Liu F.* // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 170. P. 108999.
18. *Свибович И.Н.* // Каучук и резина. 1999. № 6. С. 15.
19. *Winfield S.* Pat. 2211629 USA. 1940.
20. *Вернигора А.А., Брунилин Р.В., Бурмистров В.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салькин Н.А., Чернышов В.В., Новаков И.А.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т 512. № 1. С. 52.
21. *Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Вострикова О.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салькин Н.А., Новаков И.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 8. С. 1662.
22. *da Silva E., da Silva Araújo A., Moraes A., de Souza L., Silva Lourenço M., de Souza M., Wardell J., Wardell S.* // Sci. Pharm. 2016. V. 84. № 3. P. 467.
23. *Яровая О. И., Салахутдинов Н. Ф.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 4. С. 488.
24. *Вернигора А.А., Нулидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новаков И.А.* // Изв. ВолгГТУ. 2021. № 5. С. 47.
25. *Schwetlick K., Habicher W. D.* // Polym. Degrad. Stab. 2002. Т. 78. №. 1. P. 35.
26. *Gijzman P.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 145. P. 2.
27. *Vernigora A.A., Davidenko A.V., Salykin N.A., Brunilina L.L., Nebykov D.N., Lavrenov S.N., Isakova E.B., Trenin A.S., Nefedov A.A., Krasnov V.I., Polovyanenko D.N., Novakov I.A.* // Russ. Chem. Bull. 2024. Т. 73. № 1. С. 168.
28. *Flory P. J., Rehner Jr. J.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 521.