

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 678.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371>

EDN FGQTQY



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

***N*-[(1*RS*)-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин и продукт его восстановления как стабилизаторы бутадиен-нитрильных резин**

Д.А. Нилидин¹, М.А. Ваниев¹✉, А.А. Вернигора¹, А.В. Давиденко¹, Н.А. Салыкин¹,
Данг Минь Тхуй², С.Г. Губин², И.А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

² Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический
научно-исследовательский и технологический центр, Ханой, Вьетнам

✉ Автор для переписки, e-mail: vaniev@vstu.ru

Аннотация

Цели. Исследовать эффективность защитного действия невосстановленной и восстановленной форм продукта конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина в рецептурах резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков в сравнении с традиционным стабилизатором *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамином, состаренных в лабораторных и натуральных климатических условиях тропиков.

Методы. Оценку термостабилизирующего влияния продукта конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина проводили методом инфракрасной спектроскопии по динамике изменения полос поглощения карбонильных и гидроксильных групп. Особенности вулканизации резин изучали методом безроторной реометрии. Изменение физико-механических свойств резин и степени поперечного сшивания оценивали после термоокислительного старения в лабораторных условиях, а также по результатам длительной экспозиции образцов в недеформированном и деформированном состояниях в тропическом климате с учетом метеоданных климатической испытательной станции Кон Зо.

Результаты. Впервые установлено, что продукты конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина проявляют стабилизирующее действие в рецептурах резин на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука.

Выводы. По результатам лабораторных и натуральных испытаний выявлено, что в качестве противостарителя наиболее предпочтительно использование *N*-[(1*RS*,2*RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксанилина (восстановленная форма), что связано с наличием подвижного атома водорода при атоме азота. Защитный эффект проявляется в лучшем сохранении упруго-прочностных свойств резин при меньшем изменении твердости.

Ключевые слова

продукт конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина, бутадиен-нитрильный каучук, противостаритель, экспозиция в тропическом климате

Поступила: 27.11.2023

Доработана: 01.02.2024

Принята в печать: 25.06.2024

Для цитирования

Нилидин Д.А., Ваниев М.А., Вернигора А.А., Давиденко А.В., Салыкин Н.А., Тхуй Данг Минь, Губин С.Г., Новаков И.А. *N*-[(1*RS*)-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин и продукт его восстановления как стабилизаторы бутадиен-нитрильных резин. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):360–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371>

RESEARCH ARTICLE

N-[(1*RS*)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers

Dmitry A. Nilidin¹, Marat A. Vaniev^{1,✉}, Andrey A. Vernigora¹, Andrey V. Davidenko¹, Nikita A. Salykin¹, Thuy Dang Minh², Sergey G. Gubin², Ivan A. Novakov¹

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

² Institute of Tropical Materials Science, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Hanoi, Vietnam

✉ Corresponding author, e-mail: vaniev@vstu.ru

Abstract

Objectives. To investigate the protective efficacy of unreduced and reduced forms of the condensation product of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline in nitrile butadiene rubber formulations when compared with the conventional stabilizer *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine aged under laboratory and *in situ* climatic conditions in the tropics.

Methods. The thermostabilizing effect of the condensation product of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline was evaluated by means of infrared spectroscopy using the dynamics of changes in the absorption bands of carbonyl and hydroxyl groups. The features of rubber vulcanization were studied by means of rotorless rheometry. Changes in the physical and mechanical properties of rubbers and degree of cross-linking were evaluated after thermo-oxidative aging in laboratory conditions. They also took into account the results of long-term exposure of samples in undeformed and deformed state in a tropical climate, taking into account meteorological data of the Can Gio climatic testing station.

Results. It was found for the first time that condensation products of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline exhibit a stabilizing effect in formulations of rubbers based on polar nitrile butadiene rubber.

Conclusions. According to the results of laboratory and *in situ* tests, the study established that the use of *N*-[(1*RS*,2*RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline (reduced form) as an antifatigue agent is preferable. This is due to the presence of a mobile hydrogen atom at the nitrogen atom. The protective effect is manifested in terms of the better preservation of elastic-strength properties of rubbers with less change in hardness.

Keywords

condensation product of D,L-camphor and *p*-ethoxyaniline, nitrile butadiene rubber, antifatigue agent, exposure in tropical climate

Submitted: 27.11.2023

Revised: 01.02.2024

Accepted: 25.06.2024

For citation

Nilidin D.A., Vaniev M.A., Vernigora, A.A. Davidenko A.V., Salykin N.A., Thuy Dang Minh, Gubin S.G., Novakov I.A. *N*-[(1*RS*)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):360–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371>

ВВЕДЕНИЕ

Резины на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) являются наиболее распространенными при изготовлении маслобензостойких резинотехнических изделий. Однако из-за наличия в макромолекулах звеньев акрилонитрила резины на основе БНК склонны к структурированию в условиях воздействия высоких температур. Сравнительно высокая неопределенность макромолекул обуславливает недостаточную стойкость материалов к различным видам старения [1]. В совокупности это приводит к нарастанию твердости, потере

эластичности и ухудшению свойств резин в целом [2].

Для решения данной проблемы используют стабилизаторы различной природы. В качестве термостабилизаторов наиболее широко применяют пространственно затрудненные амины, например, *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилендиамин (Диафен ФП, IPPD); олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (Ацетонанил Р); *N*-фенил-2-нафтаденамин (Нафтам-2); *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин (Диафен ФФ) и др. [3]. Вместе с тем, перечисленные амины не полностью соответствуют современным требованиям по санитарно-гигиеническим

нормам. Также отметим, что защитный эффект от их использования недостаточен, особенно в условиях комплексного воздействия на резину климатических факторов.

Вышесказанное раскрывает необходимость поиска новых эффективных и малотоксичных стабилизаторов. В этом плане значительный интерес представляют продукты конденсации камфоры и анилина и продукты их восстановления. Первая информация о применении веществ, полученных взаимодействием камфоры с ароматическими аминами в рецептурах резин на основе натурального каучука, приведена в патенте США №2211629 [4]. В работах [5–8] описан синтез новых соединений этого типа. Кроме того, имеются данные о возможности применения анилов камфоры и продуктов их восстановления в качестве противомикробных [9] и противовирусных медицинских препаратов [10].

Ранее нами в работе [11] было исследовано влияние *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-2-метиланилина, *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-2-этиланилина и *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилина на свойства резин на основе БНК, включая оценку их эффективности как термостабилизаторов. При этом выраженный стабилизирующий защитный эффект выявлен не был, что связано с отсутствием в невосстановленной форме анилов камфоры атома водорода при атоме азота [12]. Учитывая данное обстоятельство, была синтезирована восстановленная форма *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилина.

Цель настоящей работы заключалась в оценке защитного действия невосстановленной

и восстановленной форм продукта конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина в рецептурах резин на основе БНК в сравнении с традиционным стабилизатором *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин, состаренных в лабораторных и натуральных климатических условиях тропиков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований являлись вулканизаты БНК марки БНКС-40 АМН с массовой долей связанного нитрила акриловой кислоты 36–40% (ТУ 38.30313-2006). Для вулканизации использовалась эффективная вулканизирующая система, включающая доноры серы — тиурам Д и дитиоморфолин (Китай). Структурные формулы использованных анила D,L-камфоры и продукта его восстановления, синтезированные авторами настоящей статьи, представлены в табл. 1. Остальные ингредиенты резиновых смесей приведены в табл. 2.

В качестве противостарителей резиновых смесей в работе были использованы следующие соединения: *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилин (**I**), *N*-[(1*RS*,2*RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксанилин (**II**), полученные по известным методикам [6, 7], а также Диафен ФП (Россия) как вещество сравнения. Содержание основных веществ составляло ≥98.5%. Синтез функциональных производных D,L-камфоры производился по схеме 1.

Для изготовления смесей использовали вальцы лабораторные ЛБ 320/160/160 (ПОЛИМЕРМАШ, Россия). Резина, не содержащая стабилизирующего агента, далее по тексту обозначается как базовая.

Таблица 1. Структурные формулы и шифры веществ, использованных в рецептурах резин

Table 1. Structural formulas and codes of substances used in rubber formulations

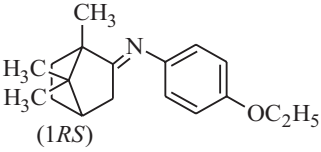
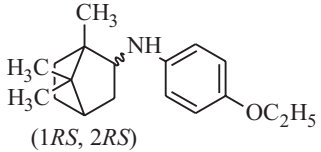
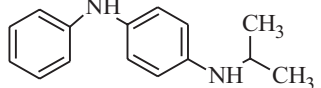
Структурная формула Structural formula	Название вещества Name of substance	Шифр вещества Code of substance
	<i>N</i> -[(1 <i>RS</i>)-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин <i>N</i> -[(1 <i>RS</i>)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline	Продукт I Product I
	<i>N</i> -[(1 <i>RS</i> ,2 <i>RS</i>)-Камфан-2-ил]-4-этоксанилин <i>N</i> -[(1 <i>RS</i>)-Camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline	Продукт II Product II
	<i>N</i> -Изопропил- <i>N'</i> -фенил- <i>n</i> -фенилендиамин (Диафен ФП) <i>N</i> -Isopropyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylene diamine (IPPD)	IPPD (образец сравнения) IPPD (comparison sample)

Таблица 2. Рецептуры резин

Table 2. Rubber formulations

Компонент Component	Шифр рецептур Formulation code			
	0*	I	II	IPPD
	Содержание ингредиентов, мас. ч. Ingredient content, parts by wt			
Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40 АМН Nitrile butadiene rubber BNKS-40 AMN	100	100	100	100
Технический углерод П-234 Carbon black P-234	40	40	40	40
Технический углерод П-803 Carbon black P-803	20	20	20	20
Тетраметилтиурамдисульфид Tetramethylthiuram disulfide	2.5	2.5	2.5	2.5
Дитиодиморфолин Dithiodimorpholine	1.5	1.5	1.5	1.5
Сульфенамид Ц (<i>N</i> -циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид, CBS) Sulfenamide C (<i>N</i> -cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide, CBS)	1.5	1.5	1.5	1.5
Продукт I Product I	—	2	—	—
Продукт II Product II	—	—	2	—
IPPD	—	—	—	2
ZnO	5	5	5	5
Стеариновая кислота / Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5

*0 — резиновая смесь без противостарителя.

*0 — rubber compound without anti-fatigue agent.

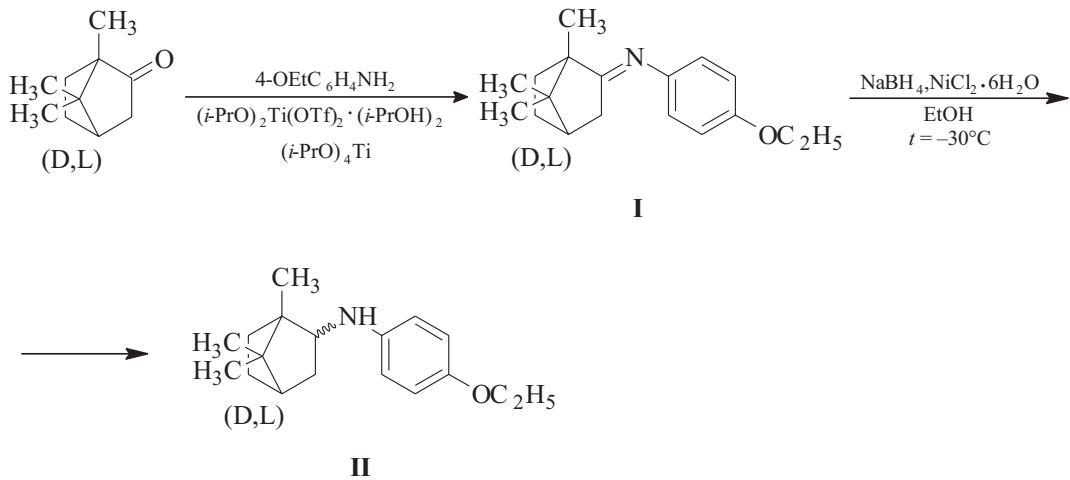


Схема 1. Синтез функциональных производных D,L-камфоры

Scheme 1. Synthesis of functionalized D,L-camphor derivatives

Вулканизационные характеристики изучали с помощью безроторного реометра MDR 3000 Professional (*MonTech*, Германия) в соответствии с ГОСТ 34751-2021¹.

Натурные испытания образцов резин на территории испытательной станции Кон Зо (г. Хошимин, Вьетнам) проводились согласно ГОСТ 9.066² на деформированных с помощью струбцин образцах в виде полосок, а также стандартных пластин в недеформированном состоянии.

Физико-механические свойства образцов определяли в соответствии с ГОСТ 270-75³ на испытательной машине 5.0 kN *Zwicki* (*Zwick/Roell*, Германия). Твердость резин измеряли по ГОСТ 263-75⁴. Оценку стойкости резин к термическому старению в воздушной среде проводили в соответствии с ГОСТ 9.024-74⁵. Определение плотности поперечного сшивания проводили по методу равновесного набухания [13].

Исследование спектральных характеристик в инфракрасном (ИК) диапазоне проводили с помощью ИК Фурье-спектрометра ФТ-801 *Simex* (*Simex*, Россия) с использованием универсальной приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НВПО), укомплектованной элементом из алмаза. Полученные спектры обработали в программном обеспечении *ZaIR 3.5*⁶.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были изучены особенности термоокислительного старения пленок БНК методом

ИК-спектроскопии в диапазоне 800–4000 см⁻¹. Каучук очищали от противостарителя путем пересаживания из 3% толуольного раствора метиловым спиртом с дальнейшей сушкой до полного удаления растворителя. Продукты **I**, **II** и IPPD добавляли в 10% раствор каучука в толуоле в количестве 0.25 мас. % в расчете на каучук. После удаления растворителя и сушки до постоянной массы образцы пленок толщиной около 100 мкм подвергали старению в термошкафу при температуре 100°C. По истечении определенного времени снимали ИК-спектр на приставке НВПО с алмазным кристаллом. Процесс контролировали по изменению полос поглощения 1720 и 3615 см⁻¹, соответствующих карбонильной (–C=O) и гидроксильной (–OH) группам. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

Зависимости, представленные на рис. 1 и 2 и демонстрирующие динамику накопления карбонильных и гидроксильных групп, свидетельствует о том, что в присутствии продукта **II** и IPPD окислительный процесс развивается медленнее. Таким образом, предварительно была выявлена их эффективность в качестве противостарителей.

На рис. 3 и в табл. 3 представлены результаты реометрических исследований, характеризующие особенности вулканизации резин в зависимости от типа использованного вещества.

Как видно из результатов оценки вулканизационных характеристик резин, введение IPPD практически не влияет на время подвулканизации (τ_s). В свою очередь, введение

¹ ГОСТ 34751-2021. Межгосударственный стандарт. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Российский институт стандартизации; 2021. <https://docs.cntd.ru/document/1200181424?ysclid=lteg4izk40725865149>. Дата обращения 06.11.2023. [GOST 34751-2021. Interstate Standard. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2021. <https://docs.cntd.ru/document/1200181424?ysclid=lteg4izk40725865149>. Accessed November 06, 2023.]

² ГОСТ 9.066. Государственный стандарт Союза ССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов. М.: Издательство стандартов; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015036?ysclid=lteg68jel7692111363>. Дата обращения 06.11.2023. [GOST 9.066. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Vulcanized rubbers. Method of ageing resistance testing under weather conditions. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015036?ysclid=lteg68jel7692111363>. Accessed November 06, 2023.]

³ ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: ИПК Издательство стандартов; 2008. <https://docs.cntd.ru/document/1200018619?ysclid=lteg818rc7736832141>. Дата обращения 12.10.2023. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 2008. <https://docs.cntd.ru/document/1200018619?ysclid=lteg818rc7736832141>. Accessed October 12, 2023.]

⁴ ГОСТ 263-75. Государственный стандарт Союза ССР. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Издательство стандартов; 1989. <https://docs.cntd.ru/document/1200018610?ysclid=lteg99zuym336475224>. Дата обращения 12.10.2023. [GOST 263-75. State Standard of the USSR. Rubber. Method for determination of Shore A hardness. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1989. <https://docs.cntd.ru/document/1200018610?ysclid=lteg99zuym336475224>. Accessed October 12, 2023.]

⁵ ГОСТ 9.024-74. Государственный стандарт Союза ССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. М.: Издательство стандартов; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015022?ysclid=ltegb6r6kl786947653>. Дата обращения 07.09.2023. [GOST 9.024-74. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Rubbers. Methods of heat ageing stability determination. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 1994. <https://docs.cntd.ru/document/1200015022?ysclid=ltegb6r6kl786947653>. Accessed September 07, 2023.]

⁶ https://old.simex-flir.ru/product_5.html. Дата обращения 14.08.2023. / Accessed September 07, 2023.

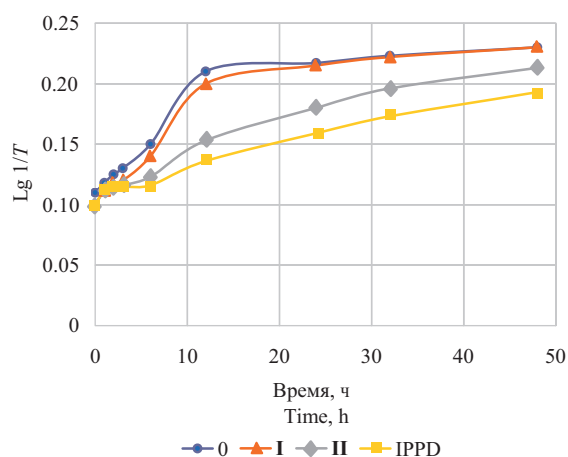


Рис. 1. Динамика изменения интенсивности полосы поглощения $1720\text{ см}^{-1}(-\text{C}=\text{O})$

Fig. 1. Dynamics of change of intensity of absorption band $1720\text{ cm}^{-1}(\text{-C=O})$

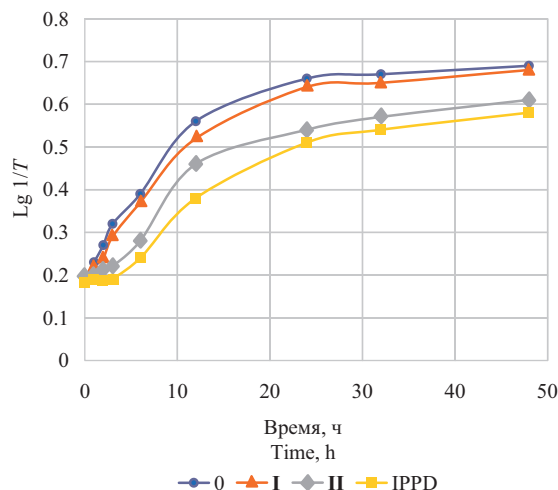


Рис. 2. Динамика изменения интенсивности полосы поглощения $3615\text{ см}^{-1}(-\text{OH})$

Fig. 2. Dynamics of change of intensity of absorption band $3615\text{ cm}^{-1}(\text{-OH})$

Таблица 3. Данные реометрических исследований резиновых смесей ($T = 150^{\circ}\text{C}$)

Table 3. Rheometric data of rubber compounds ($T = 150^{\circ}\text{C}$)

Шифр Code	τ_s , мин τ_s , min	τ_{90} , мин τ_{90} , min	Минимальный крутящий момент, дН·м Minimum torque, dN·m	Максимальный крутящий момент, дН·м Maximum torque, dN·m
0	2.2	11.4	1.9	31.8
IPPD	2.3	14.5	2.0	28.9
I	3.3	17.4	2.0	28.9
II	3.7	18.0	2.0	28.1

Примечание: τ_s — время подвулканизации; τ_{90} — время достижения 90% от полной вулканизации.

Note: τ_s is the sub-vulcanization time; τ_{90} is the time required to reach 90% vulcanization.

N -[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилина и N -[(1*RS*,2*RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксанилина приводит к увеличению времени подвулканизации с 2.2 мин до 3.2 и 3.7 мин соответственно. По углу наклона реометрических кривых можно сделать вывод, что скорость процесса в присутствии IPPD и продуктов **I** и **II** незначительно снижается по причине ингибирования радикальных реакций, протекающих при вулканизации. Также можно заметить, что значения максимального крутящего момента в присутствии данных веществ ниже примерно на 3 единицы

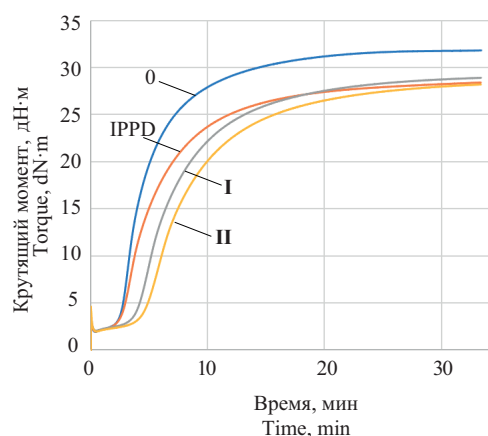


Рис. 3. Реометрические кривые вулканизации ($T = 150^{\circ}\text{C}$) резин на основе БНКС-40 АМН

Fig. 3. Rheometric curves of vulcanization ($T = 150^{\circ}\text{C}$) of BNKS-40AMN based rubbers

крутящего момента при сравнении с базовой рецептурой, что свидетельствует о несколько меньшей степени сшивания этих резин. На основании этих исследований с учетом показателя τ_{90} (время достижения 90% от полной вулканизации) изготовлены образцы резин для дальнейших лабораторных и климатических испытаний в условиях тропиков.

В табл. 4 представлены результаты оценки физико-механических свойств резин, а также уровня изменения показателей после лабораторного старения при 125°C в течение 72 ч.

Таблица 4. Сравнительные данные по исходным свойствам резин и состаренных в лабораторных и натуральных климатических условиях тропиков

Table 4. Comparative data on the initial properties of rubbers and aged rubbers under laboratory and *in situ* climatic conditions in the tropics

Шифр резины Rubber code	0	I	II	IPPD
Условная прочность при растяжении, МПа Conditional tensile strength, MPa	26.3	25.4	26.2	26.1
Относительное удлинение при разрыве, % Relative elongation at break, %	373	352	364	369
Твердость, ед. по Шору А Hardness, Shore A units	74	74	74	74
Степень поперечного сшивания $\nu \times 10^{-4}$, моль/см ³ Degree of cross-linking $\nu \times 10^{-4}$, mol/cm ³	8.2	8.1	7.8	8.1
Изменение свойств резин после старения при 125°C, 72 ч Change of properties of rubbers after aging at 125°C, 72 h				
Изменение условной прочности при растяжении, % Change in conditional tensile strength, %	–37	–15	–5	–3
Изменение относительного удлинения при разрыве, % Change in relative elongation at break, %	–51	–43	–31	–28
Изменение твердости, ед. по Шору А Change in hardness, Shore A units	+8	+4	+4	+4
Степень поперечного сшивания $\nu \times 10^{-4}$, моль/см ³ Degree of cross-linking $\nu \times 10^{-4}$, mol/cm ³	10.3	9.6	9.3	9.2
Изменение свойств после 8 месяцев экспозиции в условиях тропического климата Changes in properties after 8 months of exposure in tropical climates				
Изменение условной прочности при растяжении, % Change in conditional tensile strength, %	–29	–18	–6	–11
Изменение относительного удлинения при разрыве, % Change in relative elongation at break, %	–29	–26	–11	–19
Изменение твердости, ед. по Шору А Change in hardness, Shore A units	+6	+4	+3	+3
Степень поперечного сшивания $\nu \times 10^{-4}$, моль/см ³ Degree of cross-linking $\nu \times 10^{-4}$, mol/cm ³	9.5	9.4	9.1	9.0

В табл. 5 приведены метеоданные за 8 месяцев натурной экспозиции на территории испытательной климатической станции Кон Зо.

Как видно из данных табл. 4, наличие при азоте подвижного атома водорода существенным образом сказывается на активности вещества в качестве противостарителя. В частности, если сравнивать эффективность невосстановленной и восстановленной форм *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина (продукты I и II), то лучший защитный эффект наблюдается для образцов, содержащих восстановленную форму. Это проявляется в лучшем сохранении

упруго-прочностных свойств, меньшем изменении твердости и показателя степени поперечного сшивания как после лабораторных, так и после натуральных испытаний образцов, подвергшихся комплексному влиянию атмосферных факторов тропиков (табл. 5). Более значимо изменяются свойства базовой резины, не содержащей противостарителя, что было ожидаемо. Сравнение показывает, что защитный эффект в результате введения продукта II соизмерим с традиционным стабилизатором IPPD. Это, в свою очередь, согласуется с известной теорией о механизме действия противостарителей аминного типа [14].

Table 5. Meteorological data at the Can Gio climatic testing station for 2022*

*данные за 8 месяцев экспозиции / 8 months of exposure data.

деформации. При сравнительно малом растяжении (10%) наблюдается соизмеримый защитный эффект в случаях применения продукта II и IPPD.

Состояние образцов, подвергшихся 8-месячной экспозиции в тропическом климате в условиях растяжения на 10 и 20% иллюстрируют фотографии, представленные в табл. 6. Базовые резины (без противостарителя) отличаются наличием более крупных и глубоких трещин независимо от степени деформации. Визуально другая картина характерна для образцов резин, при изготовлении которых использован *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилин

Таблица 6. Результаты климатических испытаний образцов резин в деформированном состоянии (растяжение)

Table 6. Results of climatic tests of rubber samples in deformed state (tensile)

Шифр резины Rubber code		0	I	II	IPPD
Время появления первых трещин на поверхности, сутки Time of appearance of the first cracks on the surface, days	Деформация 10% Deformation 10%	2	5	7	8
	Деформация 20% Deformation 20%	1	4	2	4
Фотографии поверхности полосок резин после 8 месяцев экспозиции в тропическом климате Surface photos of rubber strips after 8 months of exposure in a tropical climate	Деформация 10% Deformation 10%				
	Деформация 20% Deformation 20%				

и продукт его восстановления. В этих случаях развитие деструктивного процесса, если о нем судить по количеству и размеру трещин, выражено значительно меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам тестирования резин на основе БНК в лабораторных условиях и при натурных климатических испытаниях впервые установлено, что продукты конденсации D,L-камфоры и *n*-этоксанилина проявляют заметное стабилизирующее действие. При этом, в качестве противостарителя в рецептурах резин на основе БНК предпочтительно использование восстановленной формы *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксанилина, что определено наличием подвижного атома водорода при атоме азота. Защитный эффект проявляется в лучшем сохранении упруго-прочностных свойств резин при меньшем изменении твердости. В частности, после 8 месяцев экспозиции в условиях тропического климата резины характеризуются потерей прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на 6 и 11% соответственно. Твердость материалов возрастает незначительно, а именно на 3 единицы по Шору А. Образцам сравнения, содержащим *N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин, присуща потеря прочности

при растяжении на 11%, а относительного удлинения при разрыве на 19%.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/>, и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 10.06.2022 г. Авторы выражают благодарность проекту «Создание эластомерных материалов, обеспечивающих мультипликативный эффект в области повышения эффективности работы оборудования и техники, эксплуатируемых в условиях тропического климата» (Эколан Т-1.5) и сотрудникам климатической испытательной станции Кон Зо Российско-Вьетнамского тропического центра в г. Хошимине.

Acknowledgments

The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/>, and the Volgograd Oblast Administration grant under Agreement No. 2 dated June 10, 2022. The authors thank the staff of the “Creation of elastomeric materials providing a multiplicative effect in the field of increasing the efficiency of equipment and machinery operated in tropical climate conditions” (Ecolan T-1.5) project and the staff of the Can Gio

climatic testing station at the Joint Vietnam–Russia Tropical Science and Technology Research Center in Ho Chi Minh City.

Вклад авторов

Д.А. Нилидин — проведение экспериментов в лабораторных условиях, анализ и интерпретация полученных данных.

М.А. Ваниев — планирование и контроль за ходом выполнения эксперимента, анализ данных, подготовка и редактирование текста, утверждение окончательного варианта статьи.

А.А. Вернигора — синтез *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина и *N*-[(1*RS,2RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксианилина.

Н.А. Салыкин — очистка *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина и *N*-[(1*RS,2RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксианилина и подготовка образцов.

А.В. Давиденко — идентификация структуры *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]-4-этоксианилина и *N*-[(1*RS,2RS*)-камфан-2-ил]-4-этоксианилина физико-химическими методами.

Данг Минь Тхун — сбор, анализ и статистическая обработка метеоданных на территории испытательной климатической станции, разработка методологии климатических испытаний.

С.Г. Губин — разработка и проведение эксперимента в натуральных условиях тропического климата, анализ данных.

И.А. Новаков — научное руководство, формирование идеи, формулировка цели и задач исследования.

Authors' contributions

D.A. Nilidin — conducting experiments in laboratory conditions, analyzing and interpreting the obtained data.

M.A. Vaniev — planning and controlling the experiment, data analysis, preparing and editing the text, and approval of the final version of the article.

A.A. Vernigora — synthesis of *N*-[(1*RS*)-camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and *N*-[(1*RS,2RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline.

N.A. Salykin — purification of *N*-[(1*RS*)-camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and *N*-[(1*RS,2RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline and sample preparation.

A.V. Davidenko — identification of the structure of *N*-[(1*RS*)-camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and *N*-[(1*RS,2RS*)-camphan-2-yl]-4-ethoxyaniline by physicochemical methods.

Dang Minh Thuy — collection, analysis, and statistical processing of meteorological data in the territory of the climate test station, development of methodology of climate tests.

S.G. Gubin — designing and conducting the experiment in tropical climate conditions, data analysis.

I.A. Novakov — scientific guidance, idea formation, formulation of the aims and objectives of the research.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. *Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов*. М.: Химия; 1980. 264 с.
2. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). *Большой справочник резинщика*; в 2-х ч. Ч. 1. *Каучуки и ингредиенты*. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ; 2012. 774 с.
3. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. *Добавки к полимерам. Справочник*: пер. с англ. 6-го изд. Узденский В.Б., Григоров А.О. (ред.). СПб.: ЦОП «Профессия»; 2016. 1088 с. ISBN 978-5-91884-008-5
4. Winfield S. *Age Resistor*: Пат. US 2211629, МПК C08K5/29; Заяв. 09.07.1936; Оpubл. 13.08.1940. https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?I=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19400813&CC=US&NR=2211629A&KC=A
5. Love B.E., Ren J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* 1993;58(20):5556–5557. <https://doi.org/10.1021/jo00072a051>
6. Вернигора А.А., Брунилин Р.В., Бурмистров В.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Чернышов В.В., Новаков И.А. Новый эффективный подход к получению анилов камфоры и фенхона в условиях гомогенного катализа. *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2023;512(1):52–58. <https://doi.org/10.31857/S2686953522600775>
7. Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Вострикова О.В., Давиденко А.В., Навроцкий М.Б., Салыкин Н.А., Новаков И.А. Исследование и сравнительная оценка методов восстановления (гет)арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения. *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2022;71(8):1662–1669.
8. Вернигора А.А., Давиденко А.В., Салыкин Н.А., Брунилина Л.Л., Небыков Д.Н., Лавренов С.Н., Исакова Е.Б., Тренин А.С., Нефедов А.А., Краснов В.И., Половяненко Д.Н., Новаков И.А. Производные анилина, содержащие каркасный монотерпеноидный фрагмент при атоме азота: синтез и исследование антибактериальных свойств. *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2024;73(1):168–178. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4129-6>
9. Da Silva E.T., Araújo A.da S., Moraes A.M., de Souza L.A., Lourenço M.C.S., de Souza M.V.N., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V. Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives. *Sci. Pharm.* 2016;84(3):467–483. <https://doi.org/10.3390/scipharm84030467>
10. Яровая О.И., Салахутдинов Н.Ф. Моно-и сесквитерпены в качестве стартовой платформы для создания противовирусных средств. *Успехи химии*. 2021;90(4):488–510. <https://doi.org/10.1070/RCR4969>
11. Вернигора А.А., Нилидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новаков И.А. Влияние анилов D,L-камфоры на термоокислительную стойкость резины на основе бутадиеннитрильного каучука. *Известия ВолгГТУ*. 2021;252(5):47–52. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
12. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. *Химия и физика полимеров*. М.: Лань; 2014. 368 с. ISBN 978-5-8114-1779-7
13. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. Казань: Изд-во КГТУ; 2002. 604 с. ISBN 5-7882-0221-3
14. Кузьминский А.С. (ред.). *Старение и стабилизация полимеров*. М.: Химия; 1966. 212 с.

REFERENCES

1. Piotrovskii K.B., Tarasova Z.N. *Starenie i stabilizatsiya sinteticheskikh kauchukov i vulkanizatorov (Aging and Stabilization of Synthetic Rubbers and Vulcanizers)*. Moscow: Khimiya; 1980. 264 p. (in Russ.).
2. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (Eds.) *Bol'shoi spravochnik rezinshchika (Large Rubber Manufacturer's Reference Book): in 2 v. V. 1. Kauchuki i ingredienty. (Caoutchoucs and Ingredients)*. Moscow: Tehinform MAI; 2012. 774 p. (in Russ.).
3. Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Dobavki k polimeram. Spravochnik (Plastics Additives. Handbook)*. 6th ed. Uzdenskii V.B., Grigorov A.O. (Eds.): transl. from Engl. St. Petersburg: Professiya; 2016. 1088 p. ISBN 978-5-91884-008-5 (in Russ.). [Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Plastics Additives. Handbook*: 6th ed. Hanser; 1248 p.]
4. Winfield S. *Age Resistor*: US Pat. 2211629, Int. Cl. C08K5/29; Appl. 09.07.1936; Publ. 13.08.1940. https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19400813&CC=US&NR=2211629A&KC=A
5. Love B.E., Ren J. Synthesis of Sterically Hindered Imines. *J. Org. Chem.* 1993;58(20):5556–5557. <https://doi.org/10.1021/jo00072a051>
6. Vernigora A.A., Brunilin R.V., Burmistrov V.V., Davidenko A.V., Navrotskij M.B., Salykin N.A., Chernyshov V.V., Novakov I.A. New Efficient Approach to the Preparation of (+)-Camphor and (–)-Fenchone Anils under Homogeneous Catalysis Conditions. *Dokl. Chem.* 2023;512(1):260–265. <https://doi.org/10.1134/S0012500823600700> [Original Russian Text: Vernigora A.A., Brunilin R.V., Burmistrov V.V., Davidenko A.V., Navrotskij M.B., Salykin N.A., Chernyshov V.V., Novakov I.A. New Efficient Approach to the Preparation of (+)-Camphor and (–)-Fenchone Anils under Homogeneous Catalysis Conditions. *Doklady Rossiiskoi Akademii Nauk. Khimiya, Nauki o Materialakh*. 2023;512(1):52–58 (in Russ.).]
7. Brunilin R.V., Vernigora A.A., Vostrikova O.V., Davidenko A.V., Nawrozkiy M.B., Salykin N.A., Novakov I.A. Development and competitive evaluation of methods for the reduction of (het)arylimines of cage-structured monoterpenoid ketones. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71(8):1662–1669. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3576-1> [Original Russian Text: Brunilin R.V., Vernigora A.A., Vostrikova O.V., Davidenko A.V., Nawrozkiy M.B., Salykin N.A., Novakov I.A. Development and competitive evaluation of methods for the reduction of (het)arylimines of cage-structured monoterpenoid ketones. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2022;71(8):1662–1669 (in Russ.).]
8. 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. Aniline derivatives containing a cage monoterpenoid fragment at the nitrogen atom: synthesis and study of antibacterial properties. *Russ. Chem. Bull.* 2024;73(1):168–178. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4129-6> [Original Russian Text: 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. Aniline derivatives containing a cage monoterpenoid fragment at the nitrogen atom: synthesis and study of antibacterial properties. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2024;73(1):168 (in Russ.).]
9. Da Silva E.T., Araújo A.da S., Moraes A.M., de Souza L.A., Lourenço M.C.S., de Souza M.V.N., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V. Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives. *Sci. Pharm.* 2016;84(3):467–483. <https://doi.org/10.3390/scipharm84030467>
10. Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. Mono- and sesquiterpenes as a starting platform for the development of antiviral drugs. *Russ. Chem. Rev.* 2021;90(4):488–510. <https://doi.org/10.1070/RCR4969> [Original Russian Text: Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. Mono- and sesquiterpenes as a starting platform for the development of antiviral drugs. *Uspekhi Khimii*. 2021;90(4):488–510 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR4969>]
11. Vernigora A.A., Nilidin D.A., Davidenko A.V., Fan Ngok Tu, Gubin S.G., Gubina E.V., Vaniev M.A., Novakov I.A. Influence of anyles D,L-camphora on thermal oxidating stability of butadiene rubber based elastomer. *Izvestiya VolGTU = Izvestia VSTU*. 2021;252(5):47–52 (in Russ.). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
12. Kulezneva V.N., Shershnev V.A. *Khimiya i fizika polimerov (Chemistry and Physics of Polymers)*. Moscow: Lan; 2014. 368 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-1779-7
13. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T. *Metody issledovaniya struktury i svoistv polimerov (Methods of Research of Structure and Properties of Polymers)*. Kazan: KGTU; 2002. 604 p. (in Russ.). ISBN 5-7882-0221-3
14. Kuzminskii A.S. (Ed.). *Starenie i stabilizatsiya polimerov (Aging and Stabilization of Polymers)*. Moscow: Khimiya; 1966. 212 p. (in Russ.).

Об авторах

Ни́лидин Дми́трий Андре́евич, ассистент, кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com. Scopus Author ID 57210897476, SPIN-код РИНЦ 5156-4095, <https://orcid.org/0009-0002-6088-2132>

Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, SPIN-код РИНЦ 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Вернигора Андрей Александрович, аспирант, кафедра «Органическая химия», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com. Scopus Author ID 57191338560, SPIN-код РИНЦ 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

Давиденко Андрей Владимирович, студент, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: davidenko.andrey2017@yandex.ru. Scopus Author ID 57604966600, <https://orcid.org/0000-0002-4205-0810>

Салыкин Никита Андреевич, студент, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: behefun@gmail.com. Scopus Author ID 57415508300, SPIN-код РИНЦ 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

Тхуй Данг Минь, научный сотрудник, Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр (63, Nguyen Van Huyen St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: thuybsu@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-3428-4059>

Губин Сергей Геннадиевич, начальник климатической испытательной станции Кон Зо, Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр (119071, Москва, Ленинский проспект, д. 33) E-mail: sgubin@yandex.ru.

Новиков Иван Александрович, академик РАН, д.х.н., профессор, президент, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: president@vstu.ru. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, SPIN-код РИНЦ 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

About the authors

Dmitry A. Nilidin, Assistant, Chemistry and Technology of Elastomer Processing Department, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com. Scopus Author ID 57210897476, RSCI SPIN-code 5156-4095, <https://orcid.org/0009-0002-6088-2132>

Marat A. Vaniev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, RSCI SPIN-code 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Andrey A. Vernigora, Postgraduate Student, Organic Chemistry Department, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vernigora.andrey@yandex.ru. Scopus Author ID 57191338560, RSCI SPIN-code 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

Andrey V. Davidenko, Student, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: davidenko.andrey2017@yandex.ru. Scopus Author ID 57604966600, <https://orcid.org/0000-0002-4205-0810>

Nikita A. Salykin, Student, Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: behefun@gmail.com. Scopus Author ID 57415508300, RSCI SPIN-code 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

Thuy Dang Minh, Researcher, Institute for Tropical Materials Science, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center (63, Nguyen Van Huyen St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam). E-mail: thuybsu@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-3428-4059>

Sergey G. Gubin, Head of the Can Gio climate testing station, Institute for Tropical Materials Science, Russian-Vietnamese Tropical Center (119071, Moscow, Leninsky prospekt, 33). E-mail: sgubin@yandex.ru

Ivan A. Novakov, Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), President of the Volgograd State Technical University (28, pr. im. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: president@vstu.ru. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, RSCI SPIN-code 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>