

*Е. В. Кондратьев, И. А. Слободкин, А. Н. Гайдадин, А. В. Кажберов
И. Д. Иванов, Т. В. Плякин, Д. А. Нилидин*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДНЫХ КЕТОНОВ
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Егор Витальевич Кондратьев, kew12.02@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано влияние стабилизаторов аминного типа с каркасным монотерпеновым фрагментом (производные камфоры и фенхона) на теплостойкость эластомеров на основе изопренового каучука СКИ-3. Показано повышение устойчивости эластомеров за счет использования указанных стабилизаторов. Оценены изменения прочности при растяжении, относительного удлинения и твердости по Шору А композиций. Выявлены закономерности изменения деформационно-прочностных показателей и твердости вулканизатов, содержащих стабилизаторы, при тепловом старении. Определены оптимальные режимы изготовления композиций. Рассмотрено влияние структуры стабилизаторов на свойства вулканизатов. Выявлена эффективность влияния стабилизатора на основе производных камфоры и фенхона по сравнению с базовой смесью и известными промышленными стабилизаторами неозон Д и IPPD.

Результаты исследования подтверждают перспективность применения разработанных стабилизаторов для повышения эффективности резиновых смесей на основе каучука СКИ-3. Установлена возможность ингибирования радикальных процессов деградации эластомеров за счет применения предлагаемых стабилизаторов в их составе.

Ключевые слова: композиционные материалы, производные камфоры, производные фенхона, ароматические амины, эластомеры, изопреновый каучук, резинотехнические изделия, антиоксиданты, противостабилизаторы, стабилизаторы, стабилизация эластомеров, термоокислительное старение

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП ВолгГТУ за предоставленную возможность использования ротационного реометра MDR 3000 (Moving Die Rheometer) для определения вулканизационных характеристик резиновых смесей.

Для цитирования: Кондратьев Е. В., Слободкин И. А., Гайдадин А. Н., Кажберов А. В., Иванов И. Д., Плякин Т. В., Нилидин Д. А. Исследование влияния функциональных азотсодержащих производных моно-терпеноидных кетонов на термоокислительное старение эластомеров. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 129–137. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-129-137.

Информация об авторах:

Егор Витальевич Кондратьев – магистрант 2 курса, группы ХТПЭК-2 ВолгГТУ

e-mail: kew12.02@mail.ru

Илья Андреевич Слободкин – магистрант 2 курса, группы ВМС-2 ВолгГТУ

e-mail: slobodckin.ilja@mail.ru

Алексей Николаевич Гайдадин – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>

Scopus Author ID 6504726753

e-mail: lit@vstu.ru

Андрей Викторович Кажберов – студент 4 курса бакалавриата, группы ХТ-441 ВолгГТУ

e-mail: andikazberov37042@gmail.com

Илья Дмитриевич Иванов – аспирант кафедры ТВВМ ВолгГТУ

e-mail: iliu2000@inbox.ru

Тимофей Владимирович Плякин – студент 4 курса бакалавриата, группы ХТ-444 ВолгГТУ

e-mail: timophei18@gmail.com

Дмитрий Андреевич Нилидин – канд. техн. наук, ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Вклад авторов:

Е. В. Кондратьев – разработка идеи и проведение экспериментальной части исследования, написание статьи.

И. А. Слободкин – проектирование методологии, проведение экспериментальной части исследования, написание статьи.

А. Н. Гайдадин – разработка идеи исследования, координирование всех процессов работы, редактирование, комментарии и обсуждения в процессе проведения исследования.

А. В. Кажберов – сбор и систематизация данных, редактирование, правильная постановка цели и разработка задач исследования, корректировка итогового текста.

И. Д. Иванов – проектирование методологии, поиск литературных данных, работа с документацией, написание статьи.

Т. В. Плякин – анализ полученных данных и интерпретация результатов, редактирование.

Д. А. Нилидин – уточнение информации, настройка оборудования для проведения испытаний, координация действий между авторами работы, создание комфортной рабочей среды и поддержание чистоты оборудования.

Введение

Среди широко применяемых композиционных материалов ключевыми являются эластомерные композиции на основе каучуков, используемые при изготовлении конвейерных лент, уплотнителей, приводных ремней, автомобильных шин. Одним из наиболее востребованных эластомеров является изопреновый каучук (СКИ-3), активно применяемый в изделиях для автомобильной, обувной, медицинской и строительной областях.

Концепция выбора каучука основывается не только на его физико-механических и химических свойствах, но и сроке эксплуатации изделий [1]. Особое внимание уделяется долговечности материала, поскольку эластомеры в процессе использования подвергаются старению под воздействием кислорода воздуха, ультрафиолетового излучения и высоких температур, что особенно критично для изделий на основе СКИ. Воздействие кислорода воздуха при высокой температуре эксплуатации может приво-

дить как к увеличению, так и к снижению показателей резин, что определяется механизмами процессов деструкции либо структурированием [2], протекающими в полимерной матрице. Определение механизмов старения и разработка методов их ингибирования представляют собой одну из ключевых проблем современной науки о высокомолекулярных соединениях [3].

В структуре молекулы изопренового каучука имеется кратная связь и метильный заместитель «-CH₃» у атома углерода с двойной связью. Данные факторы определяют недостаточную устойчивость каучука к термоокислительному старению, деградацию его структуры и, как следствие, потерю механических свойств и эластичности изделий.

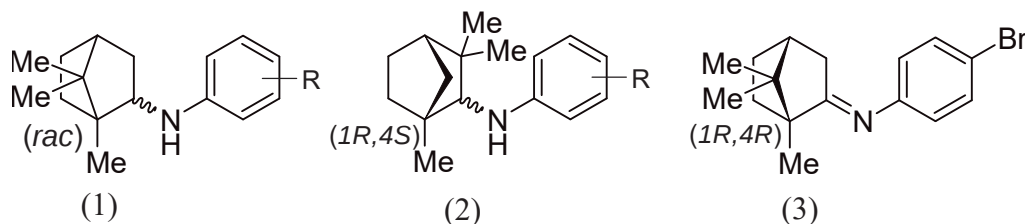
Под воздействием температуры инициируются процессы деградации эластомера, в результате которых образуются макрорадикалы, что приводит к деструкции материала [4]. Наиболее распространенным методом увеличения термоокислительной стойкости и, как следствие, срока службы резинотехнического изделия является применение стабилизаторов. Среди них широко распространены ароматические амины, что обусловлено особенностями их структуры. Наличие бензольного кольца (жесткого каркасного фрагмента) придает этим соединениям свойства эффективных стабилизаторов для эластомерных материалов. Помимо этого, аминогруппа в молекуле выполняет роль донора атомов водорода, что позволяет блокировать свободные радикалы, возникающие в процессе деградации полимер-

ной матрицы. Введение в структуру ароматических аминов громоздких каркасных фрагментов камфоры и фенхона приводит к увеличению массы молекулы стабилизатора и позволяет целенаправленно моделировать электронную плотность в соединении за счет варьирования заместителей. Это способствует эффективному блокированию макрорадикалов, образующихся в процессе эксплуатации резины. Кроме того, увеличенная молекулярная масса, обусловленная присутствием сегментов камфоры и фенхона, препятствует дальнейшему росту радикальных цепных реакций, подавляя деструктивные процессы в матрице полимера.

Ранее в работах [5–9] ароматические амины с монотерпеновыми фрагментами при экзотическом атоме азота были рекомендованы как стабилизаторы, исходя из чего можно предположить, что использованные в ходе данного исследования соединения могут быть потенциально эффективными стабилизаторами для резин. Поэтому целью исследования является экспериментальная оценка влияния указанных стабилизаторов на деформационно-прочностные показатели и их изменение в режиме температурного воздействия для эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3.

Экспериментальная часть

Материалы. В качестве стабилизаторов резиновых смесей исследовались функциональные азотсодержащие производные монотерпеноидных кетонов (см. рисунок).



Формулы стабилизаторов

На рисунке представлены общие формулы стабилизаторов, из которых: продукт 1 (1,7,7-Триметил-N-фенилбикакло[2.2.1]гептан-2-амин) – соответствует структуре 1, где в роли радикала (R) выступает (H[•]); продукт 2 (1,3,3-Триметил-N-фенилбикакло[2.2.1]гептан-2-амин) – соответствует структуре 2, где в роли радикала (R) выступает (H[•]); продукт 3 (1,7,7-Триметил-N-(4-метоксифенил)бикакло[2.2.1]гептан-2-амин) – соответствует структуре 1, где в роли радикала (R) выступает (OMe); продукт 4 (1,3,3-Триметил-N-(4-метоксифенил)бикакло[2.2.1]гептан-

2-амин) – соответствует структуре 2, где в роли радикала (R) выступает (OMe); продукт 5 (4-Бром-N-[(1R)-камфан-2-илиден]анилин) – соответствует структуре 3.

Рецептура базовой резиновой смеси выбрана с учетом требований ГОСТ ISO 2303-2013 «Каучук изопреновый (IR) растворной полимеризации, не наполненный маслом» [10]. Исследуемые стабилизаторы были синтезированы по известным методикам [11; 12].

Рецептуры исследуемых смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых резиновых смесей на основе СКИ-3

Ингредиент	Дозировка, масс.ч. на 100 масс. ч. каучука							
	И-0.0	И-1.0	И-2.0	И-3.0	И-4.0	И-5.0	И-N.0	И-1.0
Каучук СКИ-3	100	100	100	100	100	100	100	100
Оксид цинка	5	5	5	5	5	5	5	5
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2	2	2
Сульфенамид Ц	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Сера молотая	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
ТУ ПЗ24	35	35	35	35	35	35	35	35
Продукт 1	-	2	-	-	-	-	-	-
Продукт 2	-	-	2	-	-	-	-	-
Продукт 3	-	-	-	2	-	-	-	-
Продукт 4	-	-	-	-	2	-	-	-
Продукт 5	-	-	-	-	-	2	-	-
Неозон Д	-	-	-	-	-	-	2	-
IPPD	-	-	-	-	-	-	-	2
Итого	144,95	146,95	146,95	146,95	146,95	146,95	146,95	146,95

Изготовление резиновых смесей проводилось на лабораторных вальцах 320/320 в следующем порядке ввода ингредиентов: изопреновый каучук, оксид цинка, стеариновая кислота, сера молотая, сульфенамид Ц, технический углерод П-234. Исследуемые стабилизаторы вводились на завершающей стадии смешения. Вулканизовалась смесь на вулканизационном прессе с электрическим обогревом плит. Параметры процесса вулканизации определялись согласно ГОСТ Р 54547-2011 «Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров» [13] с использованием реометра MDR 3000.

Значения твердости композиций определены согласно требованиям ГОСТ 263-75 [14].

Физико-механические характеристики образцов определялись по ГОСТ ISO 37-2020 «Резина и термоэластопласты. Определение упруго-прочностных свойств при растяжении» [15] на разрывной машине Zwick Roell 5kN.

Оценка устойчивости к термоокислительному старению в воздушной среде проводилось по ГОСТ ISO 188-2013 «Резина или термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость» [16] при температурах 80 °С, 100 °С, 120 °С в течение 72 ч.

Обсуждение результатов

Для определения оптимального режима вулканизации была проведена оценка вулканизационных характеристик базовой композиции при температурах 130 °С, 140 °С, 150 °С. Кинетические параметры процесса вулканизации представлены в табл. 2.

Как видно из значения t'_{90} табл. 2, оптимальное время вулканизации при температуре 140 °С (18,68 минут), поэтому для обеспечения полноты процесса вулканизации с учетом технологического запаса выбирается 20 минут. Этот режим вулканизации был использован и для остальных композиций.

Таблица 2

Вулканизационные характеристики базовой резиновой смеси

Температура, °С	Шифр исследуемой смеси	Обозначение показателей				
		M_L , дН·м	M_H , дН·м	ΔM , дН·м	t_{s1} , мин	t'_{90} , мин
130	И-0.0	1,21	13,75	12,54	12,34	36,67
140		1,09	13,20	12,11	6,40	18,68
150		0,99	12,67	11,68	3,38	9,86

В табл. 3 представлены физико-механические характеристики образцов резины.

Таблица 3

Значения физико-механических характеристик композиций

Шифр	Прочность при растяжении (в момент разрыва) Ts, МПа	Относительное удлинение при максимальном растяжении (при разрыве) Agt, %	Твердость по Шору А
И-0.0	30,8	634	56
И-1.0	31,6	630	56
И-2.0	31,7	613	54
И-3.0	30,9	609	54
И-4.0	31,6	633	54
И-5.0	32,8	643	56
И-N.0	30,5	608	56
И-I.0	30,7	605	55

Как видно из табл. 3, введение стабилизаторов оказывает влияние на физико-механические характеристики вулканизатов.

Так, для материалов И-1.0, И-2.0, И-3.0, И-4.0 прочность при растяжении изменяется на 2,6 %; 2,9 %; 0,4 %; 2,6 %, что незначительно. А для материала И-5.0 прочность увеличивается на 6,1 %, что является значительным изменением. Для композиций И-N.0, И-I.0, содержащих известные стабилизаторы (объекты сравнения), прочность снижается.

Для вулканизатов И-1.0, И-2.0, И-3.0, И-4.0 значения относительного удлинения по сравнению с базовой композицией снижаются незначительно, что соответствует показателям отно-

сительного удлинения у объектов сравнения И-N.0, И-I.0. В то же время композиция И-5.0, отличается повышением значения относительного удлинения по сравнению с базовой смесью.

Значение твердости по Шору А для всех представленных композиций в табл. 3 изменяются незначительно. Для материалов с шифрами И-2.0, И-3.0, И-4.0 значения твердости по Шору А ниже, чем у базовой смеси. Значение твердости по Шору А для материалов с шифрами И-1.0, И-5.0, И-N.0, И-I.0 соответствует базовой смеси И-0.0.

В табл. 4 представлены изменение характеристик композиций претерпевших термоокислительное старение.

Таблица 4

Изменение характеристик композиций после старения в течение 72 ч

Шифр	Показатель								
	Значение S для Ts, %			Значение S для Agt, %			Значение ΔН для твердости		
	Режим старения			Режим старения			Режим старения		
	80 °С	100 °С	120 °С	80 °С	100 °С	120 °С	80 °С	100 °С	120 °С
И-0.0	-12,4	-49,5	-93,1	-6,9	-37,4	-88,7	-2	-4	-13,3
И-1.0	-14,2	-63,7	-92,3	-7,5	-46,2	-87,3	-0,7	-3	-11,7
И-2.0	-7,5	-59,9	-93,1	-1,5	-45,1	-90,1	-0,5	-1,5	-9
И-3.0	-1,8	-49,1	-89,7	28,9	-36,1	-81,6	0	1	-8,5
И-4.0	-11,4	-60,1	-93,2	-6,8	-45,5	-90,6	-0,5	0,5	-8,5
И-5.0	-1,3	-69,2	-91,2	3,5	-51,2	-83,2	-2,7	-4,7	-11,7
И-N.0	-15,8	-61,4	-91,9	-8,5	-37,5	-88,7	-2	-2,8	-10,5
И-I.0	-13,1	-41,9	-92,5	-4,3	-25,3	-88,9	-0,5	-1,3	-9,5

Как видно из табл. 4, значения температуры старения оказывает существенное влияние на изменение свойств композиций.

При температуре 80 °С заметно уменьшается прочность базовой смеси (на 12,4 %). Для модифицированных композиций И-2.0, И-3.0,

И-5.0 прочность изменяется в меньшей степени, составляя 7,5 %; 1,8 %; 1,3 % соответственно. Изменение показателя для объектов сравнения И-N.0, И-I.0 составляет 15,8 %, 13,1 % соответственно. Такие же изменения характерны для смесей И-1.0, И-4.0 (14,2 % и 11,4 %).

Значение изменений относительного удлинения при максимальном растяжении для базовой смеси уменьшается на 6,9 %. Композиции И-1.0, И-2.0, И-4.0 показали изменение относительного удлинения в меньшей степени 7,5 %, 1,5 %, 6,8 % соответственно. Положительной тенденцией является то, что смеси содержащие И-2.0 и И-4.0, превосходят не только базовую смесь И-0.0, но и объекты сравнения И-N.0 и И-I.0 – 8,5 % 4,3 % соответственно. Для композиций И-3.0, И-5.0 составили +28,9 %, +3,5 % соответственно.

Изменение твердости после старения для базовой композиции составляет 2 ед. по Шору А. Все остальные рассмотренные композиции претерпевают снижение твердости от 1 до 3 ед. по Шору А. В результате изменение твердости в процессе старения незначительно.

При температуре 100 °С прочность базовой смеси существенно ухудшается, теряя 49,5 %, тогда как композиция И-3.0 превосходит базовую смесь (изменение прочности 49,1 %). Для объекта сравнения на основе И-N.0 этот показатель составляет 61,4 %, а вклад используемого стабилизатора сопоставим по эффективности с И-I.0 – 41,9 %.

В случае относительного удлинения базовая смесь теряет 37,4 % после старения, тогда как смесь на основе И-3.0 показывает несколько меньшее снижение относительно базовой смеси и объекта сравнения И-N.0 (25,3 %) и имеет эффективность, сопоставимую с объектом сравнения И-I.0.

Значения твердости по Шору А для всех исследуемых композиций принципиально не изменяется.

При температуре 120 °С базовая смесь И-0.0 теряет прочность при растяжении более чем на 89 %, также, как и композиции И-1.0, И-2.0, И-3.0, И-4.0, И-5.0, И-N.0, И-I.0, что показывает недостаточную эффективность используемых стабилизаторов.

При этой температуре значение относительного удлинения при максимальном растяжении для базовой смеси уменьшается на 88,7 %. Аналогичная тенденция сохраняется для всех остальных композиций, что говорит

о недостаточной эффективности используемых стабилизаторов при высоких температурах старения.

Значения твердости по Шору А для всех исследуемых композиций принципиально не изменяется и существенно не зависит от используемых стабилизаторов.

Анализ полученных результатов показывает влияние стабилизаторов на изменение показателей композиций и управления процессами их деградации. В результате проведения исследований можно рекомендовать применение предлагаемых стабилизаторов при температуре, не превышающей 80 °С. При температурах 100 °С и 120 °С используемые стабилизаторы не проявляют эффективности при защите эластомеров от термоокислительного старения. Предлагаемые стабилизаторы могут быть рекомендованы для использования в вулканизатах на основе каучука СКИ-3.

Стабилизаторы, содержащих метокси-группу (И-3.0, И-4.0) проявляют большую эффективность за счет своей структуры, способствующей блокированию радикальных процессов деструкции полимерных молекул.

Композиции И-3.0, И-4.0 и И-5.0 показали минимальную потерю прочности при растяжении и относительного удлинения после старения при температурах 80 °С и 100 °С. Однако при температурах 100 °С, 120 °С все композиции, включая стабилизированные, демонстрируют значительное снижение показателей, что подтверждает разрушительное воздействие высоких температур на эластомеры. Образцы сравнения И-I.0 (IPPD) и И-N.0 (Неозон Д) показали худшую устойчивость к термоокислительному старению по сравнению с И-3.0, И-4.0 и И-5.0.

Влияние структуры стабилизаторов хорошо заметно на примере композиций И-1.0 и И-2.0, снижение показателей которых больше, чем для базового состава (И-0.0) и образцов сравнения (И-I.0 и И-N.0). Подобный результат может быть связан с отсутствием в структуре молекулы стабилизаторов, используемых в композициях И-1.0 и И-2.0, заместителей в бензольном кольце.

Стоит отметить, что применение в качестве заместителя в молекуле стабилизатора брома (вулканизат И-5.0) оказывает положительное влияние на физико-механические показатели композиций, но не способствует сохранению их твердости.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что функциональные азотсодержащие производные монотерпеноидных кетонов (камфоры и фенхона) проявляют эффективность как стабилизаторы термоокислительного старения эластомеров на основе изопренового каучука СКИ-3. Экспериментально доказано, что наличие разветвленных заместителей в структуре стабилизаторов способствует повышению устойчивости вулканизатов к термоокислительной деградации. Это обусловлено стерическими и электронными эффектами заместителей, которые препятствуют диффузии кислорода и блокируют образование свободных радикалов в полимерной матрице.

Сравнительный анализ показал, что резиновые композиции с разработанными стабилизаторами превосходят традиционные промышленные аналоги (неозон Д, IPPD) по физико-механическим характеристикам после термоокислительного старения. При этом стабилизаторы с метокси-заместителем обеспечивают наилучшее сохранение свойств эластомеров при эксплуатации при 80 °С, что связано с донорно-акцепторными взаимодействиями метокси-группы, усиливающими антиокислительный эффект.

Особенно высокую стабилизирующую активность продемонстрировали соединения с метокси- и бром-заместителями в бензольном кольце. Их эффективность обусловлена комбинацией пространственных и электронных факторов: бром-заместитель увеличивает реакционную способность по отношению к радикалам, а метокси-группа стабилизирует образующиеся интермедиаты, что в совокупности подавляет цепные реакции окисления. В то же время стабилизаторы без заместителей в бензольном кольце показали меньшую эффективность, что подтверждает ключевую роль структурной модификации в повышении термоокислительной стойкости.

Таким образом, результаты исследования подтверждают целесообразность применения функциональных азотсодержащих производных монотерпеноидных кетонов в качестве стабилизаторов для резиновых смесей на основе СКИ-3, а также демонстрируют прямую зависимость между структурой заместителей и антиокислительной активностью соединений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации эластомеров / Н. М. Эмануэль // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – № 9. – С. 1393–1419.

2. Шутилин, Ю. Ф. Термоокисление диеновых эластомеров / Ю. Ф. Шутилин и др. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2012. – № 1. – С. 126–130.

3. Чичварин, А. В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах : дис. / А. В. Чичварин. – Воронеж : [Воронеж. гос. технол. акад.], 2005.

4. Прокопчук, Н. Р. / Модификация свойств эластомерных композиций: [монография] / Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2012. – 217 с.

5. Нилидин, Д. А. N-[(1RS)-Камфан-2-илиден]-4-этоксанилин и продукт его восстановления как стабилизаторы бутадиен-нитрильных резин (N-[(1RS)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers) / Д. А. Нилидин, М. А. Ваниев, А. А. Вернигора, А. В. Давиденко, Н. А. Салыкин, Минь Тхуй Данг, С. Г. Губин, И. А. Новаков // Тонкие химические технологии / Tonkie Khimicheskie Tekhnologii. – 2024 – Т. 19, № 4 – С. 360–371. – DOI: 10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371.

6. Нилидин, Д. А. Elastomers Based on Nitrile Butadiene Rubber Stabilized with N-Aryl-substituted Camphan-2 and Fenchan-2-amines : [To the Anniversary of Academician I. A. Novakov] / Д. А. Нилидин, М. А. Ваниев, А. А. Вернигора, Minh Thuy Dang, С. Г. Губин, А. В. Давиденко, Н. А. Салыкин, И. А. Новаков // Polymer Science, Series B. – 2024 – Vol. 66, Issue 2 (April). – P. 257–268. – DOI: 10.1134/S1560090424600487.

7. Вернигора, А. А. Влияние анилов D,L-камфоры на термоокислительную стойкость резины на основе бутадиеннитрильного каучука / А. А. Вернигора, Д. А. Нилидин, А. В. Давиденко, Нгок Ту Фан, С. Г. Губин, Е. В. Губина, М. А. Ваниев, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : № 5 (252) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2021. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 47–52.

8. Пат. 2807190 Российская Федерация, МПК C07C 251/20, C08K 5/18 Использование N-[(1RS,2RS)-камфан-2-ил]-4-метоксанилина в качестве противостарителя для резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука / А. А. Вернигора, Д. А. Нилидин, А. В. Давиденко, Н. А. Салыкин, О. В. Кувшинова, Н. В. Ребров, А. А. Серединцев, М. А. Ваниев, И. А. Новаков; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2023.

9. Пат. 2813595 Российская Федерация, МПК C08L 9/02, C08K 5/29, C08K 5/3417 Резиновая смесь / Д. А. Нилидин, А. А. Вернигора, А. В. Давиденко, Н. А. Салыкин, О. В. Кувшинова, Н. В. Ребров, А. А. Серединцев, М. А. Ваниев, И. А. Новаков; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.

10. ГОСТ ISO 2303-2013 «Каучук изопреновый (IR) растворной полимеризации, не наполненный маслом».

11. Новый эффективный подход к получению анилов (+)-камфоры и (–)-фенхона в условиях гомогенного катализа / А. А. Вернигора, Р. В. Брунилин, В. В. Бурмистров и др. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2023. – Т. 512, № 1. – С. 52–58. – DOI 10.31857/S2686953522600775.

12. Исследование и сравнительная оценка методов восстановления (гет)арилиминов монотерпеноидных кетонов каркасного строения / Р. В. Брунилин, А. А. Вернигора, О. В. Вострикова, [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая, 2022, № 8 – С. 1662–1669.

13. ГОСТ Р 54547-2011 «Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров».

14. ГОСТ 263-75 «Метод определения твердости по Шору А».

15. ГОСТ ISO 37-2020 «Резина и термоэластопласты. Определение упруго-прочностных свойств при растяжении».

16. ГОСТ ISO 188-2013 «Резина или термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость».

REFERENCES

1. Emanuel', N. M. Chemical physics of aging and stabilization of elastomers. *Uspekhi Khimii* [Russian Chemical Reviews], 1985, vol. 54, no. 9, pp. 1393–1419.
2. Shutilin, Yu. F., et al. Thermo-oxidation of diene elastomers. *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Universiteta Inzhenernykh Tekhnologii* [Bulletin of Voronezh State University of Engineering Technologies], 2012, no. 1, pp. 126–130.
3. Chichvarin, A. V. Study of thermo-oxidative processes in elastomeric systems. Dissertation. Voronezh: Voronezh State Academy of Technology, 2005.
4. Prokopchuk, N. R., et al. Modification of properties of elastomeric compositions. Monograph. Minsk: BG TU, 2012. 217 p.
5. Nilidin, D. A., et al. N-[(1RS)-Camphan-2-ylidene]-4-ethoxyaniline and its reduction product as stabilizers of nitrile butadiene rubbers. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii* [Fine Chemical Technologies], 2024, vol. 19, no. 4, pp. 360–371. DOI: 10.32362/2410-6593-2024-19-4-360-371.
6. Nilidin, D. A., et al. Elastomers Based on Nitrile Butadiene Rubber Stabilized with N-Aryl-substituted Camphan-2 and Fenchan-2-amines: [To the Anniversary of Academician I. A. Novakov]. *Polymer Science, Series B*, 2024, vol. 66, issue 2 (April), pp. 257–268. DOI: 10.1134/S1560090424600487.
7. Vernigora, A. A., et al. Effect of D,L-camphor anils on the thermo-oxidative resistance of nitrile butadiene rubber. *Izvestiya VolG TU. Seriya: Khimiya i Tekhnologiya Elementoorganicheskikh Monomero i Polimernykh Materialov* [Proceedings of Volgograd State Technical University. Series: Chemistry and Technology of Elementorganic Monomers and Polymeric Materials], 2021, no. 5 (252), pp. 47–52.
8. Patent 2807190 Russian Federation, IPC C07C 251/20, C08K 5/18. Use of N-[(1RS,2RS)-camphan-2-yl]-4-methoxyaniline as an anti-aging agent for nitrile butadiene rubber compounds / Vernigora, A. A., Nilidin, D. A., Davidenko, A. V., Salykin, N. A., Kuvshinova, O. V., Rebrov, N. V., Seredintsev, A. A., Vaniev, M. A., Novakov, I. A.; Volgograd State Technical University. – 2023.
9. Patent 2813595 Russian Federation, IPC C08L 9/02, C08K 5/29, C08K 5/3417. Rubber compound / Nilidin, D. A., Vernigora, A. A., Davidenko, A. V., Salykin, N. A., Kuvshinova, O. V., Rebrov, N. V., Seredintsev, A. A., Vaniev, M. A., Novakov, I. A.; Volgograd State Technical University. – 2024.
10. GOST ISO 2303-2013. Isoprene rubber (IR) solution polymerization, non-oil extended.
11. A new efficient approach to obtaining (+)-camphor and (–)-fenchone under homogeneous catalysis conditions / A. A. Vernigora, R. V. Brunilin, V. V. Burmistrov [et al.] // Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry, Materials Science. – 2023. – Vol. 512, No. 1. – P. 52–58. – DOI: 10.31857/S2686953522600775.
12. Study and comparative evaluation of methods for the reduction of (het)arylimines of monoterpenoid ketones with a framework structure / R. V. Brunilin, A. A. Vernigora, O. V. Vostrikova, et al. // Russian Chemical Bulletin, 2022, No. 8. – P. 1662–1669.
13. GOST R 54547-2011 "Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers".
14. GOST 263-75 "Method for determining Shore A hardness".
15. GOST ISO 37-2020 "Rubber and thermoplastics. Determination of tensile stress-strain properties".
16. GOST ISO 188-2013 "Rubber or thermoplastics. Accelerated ageing and heat resistance tests".

*E. V. Kondratyev, I. A. Slobodkin, A. N. Gaidadin, A. V. Kazhberov
I. D. Ivanov, T. V. Plyakin, D. A. Nilidin*

STUDY OF THE INFLUENCE OF FUNCTIONAL NITROGEN-CONTAINING DERIVATIVES OF MONOTERPENOID KETONES ON THERMAL-OXIDATIVE AGING OF ELASTOMERS

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Egor V. Kondratyev, kew12.02@mail.ru

Abstract. The effect of amine-type stabilizers with a framework monoterpene fragment (camphor and fenchone derivatives) on the heat resistance of elastomers based on SKI-3 isoprene rubber is investigated. An increase in the stability of elastomers due to the use of these stabilizers is shown. The changes in tensile strength, elongation, and Shore A hardness of the compositions are estimated. The patterns of changes in the deformation and strength indicators and hardness of vulcanizates containing stabilizers during thermal aging are revealed. Optimal modes of composition production have been determined. The influence of the stabilizer structure on the properties of vulcanizates is considered. The effectiveness of the stabilizer based on camphor and fenchone derivatives has been revealed in comparison with the base mixture and the well-known industrial stabilizers neonon D and IPPD.

The influence of the presence of a spatial substituent, which hinders the course of thermo-oxidative aging by obstructing the access of oxygen and free radicals to the reaction centers of polymer molecules, in comparison with stabilizers without substitutes, has been revealed.

The results of the study confirm the prospects of using the developed stabilizers to increase the effectiveness of SKI-3 rubber compounds. The possibility of inhibiting radical elastomer degradation processes through the use of the proposed stabilizers in their composition has been established.

Keywords: composite materials, camphor derivatives, phenolone derivatives, aromatic amines, elastomers, isoprene rubber, rubber products, antioxidants, antiaging agents, stabilizers, elastomer stabilization, thermal and oxidative aging

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the staff of the Volgograd State Technical University Common Use Center for the opportunity to use the MDR 3000 (Moving Die Rheometer) rotational rheometer to determine the vulcanization characteristics of rubber compounds.

For citation: Kondratyev E. V., Slobodkin I. A., Gaidadin A. N., Kazhberov A. V., Ivanov I. D., Plyakin T. V., Nilidin D. A. Study of the influence of functional nitrogen-containing derivatives of monoterpene ketones on thermal-oxidative aging of elastomers. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 129–137. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-129-137.

Information about the authors:

Egor V. Kondratiev – 2nd-year master's degree student, KHTPEC-2 group of VSTU

e-mail: kew12.02@mail.ru

Ilya A. Slobodkin – 2nd-year master's degree student, VMS-2 group of VSTU

e-mail: slobodkin.ilja@mail.ru

Alexey N. Gaidadin – Associate Professor of the HTPЕ Department of VSTU, PhD in Engineering sciences

<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>

Scopus Author ID 6504726753

e-mail: lit@vstu.ru

Andrey V. Kazhberov – 4th-year undergraduate student, group HT-441 of VSTU

e-mail: andikazberov37042@gmail.com

Ilya D. Ivanov – postgraduate student at the TVVM Department of VSTU

e-mail: iliu2000@inbox.ru

Timofey V. Plyakhin – 4th-year undergraduate student, group HT-444 of VSTU

e-mail: timophei18@gmail.com

Dmitry A. Nilidin – Ph.D. Assistant of the Department of KHTPE of VSTU

e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Contribution of the authors:

Egor V. Kondratiev – developing the idea and conducting the experimental part of the study, writing the article.

Ilya A. Slobodkin – designing the methodology, conducting the experimental part of the study, writing the article.

Alexey N. Gaidadin – developing the research idea, coordination of all work processes, editing, comments and discussions during the research process.

Andrey V. Kazhberov – data collection and systematization, editing, correct goal setting and development of research objectives, correction of the final text.

Ilya D. Ivanov – designing the methodology, searching for literary data, working with documentation, writing the article.

Timofey V. Plyakin – analysis of the data obtained and interpretation of the results, editing.

Dmitry A. Nilidin – clarification of information, setting up equipment for testing, coordination of actions between the authors of the work, creating a comfortable working environment and maintaining the cleanliness of the equipment.

Статья поступила в редакцию 26.10.2025, доработана 18.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 26.10.2025, revised 18.11.2025, accepted for publication 03.12.2025