ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА КЛИМАТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА

INFLUENCE OF HINDERED PHENOLIC STABILIZERS ON THE CLIMATIC STABILITY OF RUBBERS BASED ON EPICHLOROHYDRIN CAOUTCHOUC

А. Р. Халдеева**Anna R. Khaldeeva**

Институт проблем нефти
и газа Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

М. Л. Давыдова**Maria L. Davydova**

Институт проблем нефти
и газа Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

М. Д. Соколова**Marina D. Sokolova**

Институт проблем нефти
и газа Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federatio

А. Ф. Федорова**Aitalina F. Fedorova**

Институт проблем нефти
и газа Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

В. В. Павлова**Valeriia V. Pavlova**

Институт проблем нефти
и газа Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

Пространственно-затрудненные фенольные стабилизаторы ввиду уникального химического строения являются эффективными ингибиторами процессов окисления различных материалов, в том числе эластомерных. Преимуществами фенольных, особенно пространственно-затрудненных, стабилизаторов при их применении в производстве резин являются низкая токсичность, нелетучесть, способность не окрашивать вулканизаты. В реальных климатических условиях стабилизирующая эффективность этих стабилизаторов изучена мало.

В работе впервые проведено исследование влияния пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов СО-3, СО-4, Стафен опытного производства Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НИОХ СО РАН) на физико-механические свойства резин на основе эпихлоргидринового каучука (ЭХГК) марки Hydrin T6000 при воздействии факторов экстремально холодного климата Республики Саха (Якутия). Для сравнения свойств выбран широко применяемый в резиновой промышленности аминный стабилизатор 6PPD производства Китайской Народной Республики. Стабилизаторы добавлены в резиновую смесь в количестве 1 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Образцы резин экспониро-

Ключевые слова

эпихлоргидриновый каучук;
стабилизатор;
пространственно-затрудненные
фенолы; ароматические амины;
старение; климатическая
устойчивость; синергизм

вали в течение 2 лет на климатическом полигоне Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН) на открытой атмосферной площадке, а также в среде нефти Талаканского месторождения и индустриального масла И-50А в помещении, где температура окружающего воздуха варьировалась в январе от минус 3 °С до 1 °С и в июле от 17 °С до 20 °С.

Установлено, что по эффективности стабилизации свойств резин пространственно-затрудненные фенольные стабилизаторы опытного производства НИОХ СО РАН превосходят промышленно выпускаемый аминный стабилизатор 6PPD. Наибольшее сохранение свойств в среде окружающего воздуха и индустриального масла И-50А, независимо от продолжительности экспозиции, показала резина, содержащая стабилизатор Стафен. В среде нефти на протяжении всей экспозиции наилучшую стабильность свойств проявили резины, содержащие стабилизаторы СО-4 и Стафен.

Hindered phenolic stabilizers are effective inhibitors of oxidation processes of various materials, including elastomeric ones, due to their unique chemical structure. The advantages of phenolic stabilizers, especially the hindered ones, in rubber production are low toxicity, non-volatility, and the ability not to stain vulcanizates. The stabilizing efficiency of these stabilizers in real climatic conditions has been studied insufficiently.

In this work, for the first time, a study was conducted on the influence of hindered phenolic stabilizers CO-3, CO-4 and Stafen of pilot production of N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry (NIOCH SB RAS) on the physical-mechanical properties of rubbers based on epichlorohydrin caoutchouc (EHC) of Hydrin T6000 brand under the influence of the extreme cold climate of the Republic of Sakha (Yakutia). The amine stabilizer 6PPD (China), widely used in the rubber industry, was selected to compare the properties. Stabilizers were added to the rubber mixture in the amount of 1 wt. p. per 100 wt. p. of caoutchouc. Rubber samples were exposed to the atmospheric conditions for two years at the climatic testing ground of the Institute of Oil and Gas Problems of SB RAS (IPNG SB RAS), as well as the environment of the oil from the Talakan field and I-50A industrial oil in a room where the ambient temperature varied from minus 3 °C to 1 °C in January and from 17 °C to 20 °C in July.

It has been found that hindered phenolic stabilizers of the NIOCH SB RAS pilot production are superior to the 6PPD industrially produced amine stabilizer in terms of the effectiveness of stabilizing properties of rubbers. Rubber containing Stafen stabilizer demonstrated the best retention of properties in the environment of ambient air and I-50A industrial oil regardless of the exposure duration. In the oil environment, rubbers containing CO-4 and Stafen stabilizers showed the best stability of properties throughout the exposure.

Введение

В современных условиях, когда объем производства и области применения резинотехнических изделий (РТИ) во всем мире неуклонно возрастает, проблема увеличения срока службы приобретает особую актуальность [1]. Для продления срока службы РТИ и замедления процесса старения в состав резиновых смесей вводят специальные добавки – стабилизаторы (противостарители). Роль стабилизаторов сводится к предотвращению образования свободных радикалов, либо к взаимодействию молекул стабилизатора с растущими радикалами и переводу их в неактивную форму [2]. Правильный подбор и определе-

Keywords

epichlorohydrin caoutchouc; stabilizer; hindered phenols; aromatic amines; aging; climatic stability; synergism

Background

In modern conditions, when the volume of production and the scope of rubber products all over the world are steadily growing, the problem of increasing the service life is of particular relevance [1]. To extend the service life of rubber goods and slow down the aging process, special additives are introduced into the rubber compounds – stabilizers (antioxidants). The role of stabilizers is reduced to preventing the formation of free radicals, or to the interaction of stabilizer molecules with growing radicals and converting them into an inactive form [2]. The correct selection and

ние оптимальной дозировки стабилизаторов для каждой конкретной резины является сложной технологической задачей.

Несмотря на огромный ассортимент стабилизаторов, наибольшее распространение для каучуков и резин получили ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы. Они прерывают цепь окисления в макромолекуле каучука, легко отдавая атом водорода NH-группы (ароматические амины) или OH-группы (фенолы) радикалам, тем самым дезактивируя их [3]. Поэтому окисление каучука в присутствии стабилизаторов происходит медленно и приводит к повышению стойкости резин к старению [4]. Низкая токсичность, нелетучесть, способность не окрашивать вулканизаты являются преимуществом фенольных, особенно пространственно-затрудненных, стабилизаторов при их применении в производстве резин [5].

Большой теоретический и практический интерес представляет изучение стабилизирующей активности стабилизаторов в реальных климатических условиях. Республика Саха (Якутия), большая часть территории которой входит в арктическую зону РФ с резко-континентальным климатом, является суровым полигоном для полимерных материалов. Республика отличается продолжительным зимним и коротким летним периодами. Как показывает анализ зоны холодного климата, Центральная Якутия, к которой относится г. Якутск, является наиболее жесткой в климатическом отношении.

Целью работы является оценка стабилизирующей способности пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов при воздействии факторов холодного климата и рабочих углеводородных сред.

Объекты и методы исследования

Для проведения натурных испытаний подготовлены образцы резин на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000, который представляет собой тройной сополимер эпихлоргидрина (ЭХГ-12,4 %), оксида пропилена (ОП-83,7 %) и аллилглицидилового эфира (АГЭ-3,9 %), содержание хлора — 8 % [6]. Состав резиновых смесей: каучук (100 м.ч.), вулканизирующий агент (сера — 1,5 м.ч.), активаторы вулканизации (оксид цинка — 3 м.ч., оксид магния — 1 м.ч.), ускорители вулканизации (каптакс — 1,5 м.ч., тиурам — 1,5 м.ч.), наполнитель (технический углерод N774 — 80 м.ч.), мягчитель (стеариновая кислота — 1,5 м.ч.), пластификатор (дибутилсебацат — 10 м.ч.), стабилизатор — 1 м.ч.

determination of the optimal dosage of stabilizers for each specific rubber is a complex technological task.

Despite the huge range of stabilizers, aromatic amines and hindered phenols are the most widely used for caoutchouc and rubbers. They interrupt the oxidation chain in the caoutchouc macromolecule, easily donating a hydrogen atom of NH-groups (aromatic amines) or OH-groups (phenols) to radicals, thereby deactivating them [3]. Therefore, the oxidation of caoutchouc in the presence of stabilizers occurs slowly and leads to an increase in the resistance of rubbers to aging [4]. Low toxicity, non-volatility, the ability not to stain vulcanizates are the advantage of phenolic, especially sterically hindered, stabilizers when used in rubber production [5].

The study of the stabilizing activity of stabilizers under real climatic conditions is of great theoretical and practical interest. The Republic of Sakha (Yakutia), most of its territory is included in the Arctic zone of the Russian Federation with a sharply continental climate, is a harsh testing ground for polymer materials. The republic is characterized by long winter and short summer periods. As the analysis of the cold climate zone shows, Central Yakutia, to which Yakutsk belongs, is the most severe in climatic terms.

The aim of this work is to assess the stabilizing ability of spatially hindered phenolic stabilizers under the influence of cold climate factors and working hydrocarbon media.

Objects and research methods

For full-scale tests, samples of rubbers were prepared based on epichlorohydrin caoutchouc brand Hydrin T6000, which is a ternary copolymer of epichlorohydrin (EHC-12.4 %), propylene oxide (PO-83.7 %) and allyl glycidyl ether (AGE-3.9 %), the chlorine content is 8 % [6]. Composition of caoutchouc compounds: rubber (100 wt. p.), vulcanizing agent (sulfur — 1.5 wt. p.), vulcanization activators (zinc oxide — 3 wt. p., magnesium oxide — 1 wt. p.), accelerators vulcanization (captax — 1.5 wt. p., thiuram — 1.5 wt. p.), filler (carbon black N774 — 80 wt. p.), softener (stearic acid — 1.5 wt. p.), plasticizer (dibutyl sebacate — 10 wt. p.), stabilizer — 1 wt. p.

As stabilizers, hindered phenols of pilot production of NIOCh SB RAS were used: Stafen — di-[3-(3,5-di-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl) propyl] phthalate; CO-3 — di-

В качестве стабилизаторов использованы пространственно-затрудненные фенолы опытного производства НИОХ СО РАН: Стафен — ди-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]фталат; СО-3 — ди-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]сульфид; СО-4 — ди-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]дисульфид. Для сравнения свойств использован широко применяемый в резиновой промышленности аминный стабилизатор 6PPD — N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин (Китай). Вулканизацию образцов проводили в гидравлическом прессе 100-400 2Э (Россия) при температуре 155 °С в течение 20 мин.

Образцы резин экспонировали в течение 2 лет (начиная с июля 2017 г.) на климатическом полигоне Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН) на открытой атмосферной площадке, а также в среде нефти Талаканского месторождения и индустриального масла И-50А в помещении, где температура окружающего воздуха варьировалась в январе от минус 3 °С до 1 °С и в июле от 17 °С до 20 °С. Испытание образцов проводилось после 1, 3, 6, 12, 18 и 24 мес. экспонирования. Определяли такие показатели, как условная прочность и относительное удлинение при растяжении в соответствии с ГОСТ ISO 37-2013, твердость по ГОСТ 263-75 и степень набухания в рабочих средах по ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Изменения свойств резин при естественном старении в климатических условиях, характерных для г. Якутска, вычисляли согласно ГОСТ 9.066-76.

Изменение показателей физико-механических свойств (ΔS) в процентах вычисляли по формуле:

$$\Delta S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100,$$

где A_0 — значение показателя до старения;

A_1 — значение показателя после старения.

Изменение твердости (ΔH) вычисляли по формуле:

$$\Delta H = H_1 - H_0,$$

где H_0 — твердость до старения;

H_1 — твердость после старения.

Обсуждение результатов

Изменение физико-механических свойств резин на основе каучука Hydrin T6000, полученное после натурной экспозиции на воздухе, приведено в таблице 1. В зависимости от химической

[3-(3,5-di-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl) propyl] sulfide; CO-4 — di-[3-(3,5-di-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl) propyl] disulfide. The amine stabilizer 6PPD, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (China), which is widely used in the rubber industry, was used to compare the properties. The samples were vulcanized in a 100-400 2E hydraulic press (Russia) at a temperature of 155 °C for 20 min.

Rubber samples were exposed for 2 years (starting from July 2017) at the climatic test site of the Institute of Oil and Gas SB RAS in an open atmospheric area, as well as in the environment of oil from the Talakan field and industrial oil I-50A indoors, where the ambient temperature varied in January from minus 3 °C to 1 °C and in July from 17 °C to 20 °C. Samples were tested after 1, 3, 6, 12, 18 and 24 months exposing. Indicators such as the relative strength and elongation in tension in accordance with State Standard ISO 37-2013, hardness in accordance with State Standard 263-75 and the degree of swelling in working environments in accordance with State Standard R ISO 1817-2009 were determined. Changes in the properties of rubbers during natural aging in climatic conditions typical for the city of Yakutsk were calculated according to State Standard 9.066-76.

The change in the indicators of physical and mechanical properties (ΔS) in percent was calculated by the formula:

$$\Delta S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100,$$

where A_0 is the value of the indicator before aging; A_1 is the value of the indicator after aging.

The change in hardness (ΔH) was calculated by the formula:

$$\Delta H = H_1 - H_0,$$

where H_0 is the hardness before aging;

H_1 — hardness after aging.

The discussion of the results

The change in the physical and mechanical properties of rubbers based on the Hydrin T6000 caoutchouc, obtained after full-scale exposure to air, is shown in Table 1. Due to chemical nature of the caoutchoucs that form the basis of the rubber, on the composition of the rubber mixture, various options for changing the physical and mechanical characteristics of rubbers are possible exposure

природы каучуков, составляющих основу резины, от состава резиновой смеси возможны различные варианты изменения физико-механических характеристик резин при натурной экспозиции в среде воздуха. ЭХГК относится к каучукам, которые достаточно стойки к действию кислорода и озона из-за отсутствия непредельных связей в основной цепи макромолекул и наличия заместителей с отрицательным индукционным эффектом, которые препятствуют процессу окисления [7]. Однако при проведенной открытой натурной экспозиции образцов в условиях резко-континентального холодного климата Республики Саха (Якутия) наблюдаются существенные изменения упруго-прочностных свойств резин на основе ЭХГК. Следует отметить, что наибольшему изменению подвергается показатель условной прочности при растяжении. Относительное удлинение при разрыве оказалось более стабильным показателем, в течение 18 мес. экспозиции его изменение не превысило 22 %.

Наилучшие результаты по стабильности показателей при экспозиции на открытом воздухе, независимо от продолжительности экспозиции, показала резина, содержащая стабилизатор Стафен. Так, максимальные изменения условной прочности, относительного удлинения и твердости резин с содержанием Стафена составляют +8,7 %, –12,9 % и +3,0 усл. ед. соответственно. Тогда как у других резин изменение условной прочности достигает до +46,6 %, относительного удлинения до –30,5 % и твердости

to air. ECHC belongs to caoutchoucs that are sufficiently resistant to the action of oxygen and ozone due to the absence of unsaturated bonds in the main chain of macromolecules and the presence of substituents with a negative induction effect, which impede the oxidation process [7]. However, during an open natural exposure of samples in the extreme continental cold climate of the Republic of Sakha (Yakutia), significant changes in the elastic-strength properties of rubbers based on ECHC are observed. It should be noted that the index of the conditional tensile strength undergoes the greatest change. Elongation at break turned out to be a more stable indicator for 18 months exposure, its change did not exceed 22 %.

The best results in terms of stability of indicators when exposed to the open air, regardless of the duration of exposure, were shown by rubber containing Stafen stabilizer. Thus, the maximum changes in the relative strength, relative elongation and hardness of rubbers with Stafen content are +8.7 %, –12.9 %, and +3.0 conv. un. respectively. Whereas in other rubbers, the change in the relative strength reaches up to +46.6 %, the relative elongation up to –30.5 % and the hardness up to +7.0 conv. un. It is known that as a result of rubber aging, competing processes occur, such as additional structuring of the material and destruction of polymer chains [8]. In rubbers without a stabilizer and with a CO-4

Таблица 1. Изменение свойств резин на основе Hydtrin T6000 при экспонировании на воздухе

Образцы резин	Изменение показателей	Продолжительность экспозиции, мес.						
		2017 г.		2018 г.			2019 г.	
		Август	Октябрь	Январь	Апрель	Июль	Январь	Июль
Без стабилизатора	ΔTS , %	+7,2	+30,1	+15,6	+31,3	+21,7	+44,5	–8,4
	ΔEb , %	–4,7	+6,8	–6,8	+11,5	–5,2	+13,6	–29,8
	ΔH , усл. ед.	+3,0	+6,0	+5,0	+3,0	+1,0	+2,0	+6,0
CO-3	ΔTS , %	+16,6	+24,4	+33,3	+36,6	+28,8	+46,6	+34,4
	ΔEb , %	+7,6	+13,1	+12,1	+20,7	+0,5	+21,7	–0,87
	ΔH , усл. ед.	+2,0	+4,0	+2,0	+2,0	+2,0	+3,0	+6,0
CO-4	ΔTS , %	+8,6	+18,3	+35,5	+21,5	+20,4	+36,6	–5,8
	ΔEb , %	+11,6	0	+12,4	–4,9	–10,8	+7,4	–30,5
	ΔH , усл. ед.	+4,0	+3,0	+4,0	+4,0	+5,0	+3,0	+7,0
Стафен	ΔTS , %	+3,8	–0,9	+4,8	+4,8	+7,2	+8,7	+6,7
	ΔEb , %	+6,3	–5,5	–10,2	–2,9	–9,6	–11,8	–12,9
	ΔH , усл. ед.	+3,0	+2,0	+3,0	+2,0	+3,0	+3,0	+3,0
6PPD	ΔTS , %	+25,3	+32,5	+38,5	+30,1	+18,0	+42,1	+36,1
	ΔEb , %	+13,3	+17,4	+15,9	+4,6	–11,2	+12,3	–1,8
	ΔH , усл. ед.	+1,0	+4,0	+1,0	+3,0	+5,0	+2,0	+5,0

Примечания: ΔTS — изменение условной прочности при растяжении;

ΔEb — изменение относительного удлинения при разрыве;

ΔH — изменение твердости.

Table 1. Changes in the properties of rubbers based on Hydrin T6000 when exposed to air

Rubber samples	Change in indicators	Exposure duration, months						
		2017		2018			2019	
		January	October	January	April	July	January	July
Without stabilizer	ΔTS , %	+7,2	+30,1	+15,6	+31,3	+21,7	+44,5	-8,4
	ΔEb , %	-4,7	+6,8	-6,8	+11,5	-5,2	+13,6	-29,8
	ΔH , conv. un.	+3,0	+6,0	+5,0	+3,0	+1,0	+2,0	+6,0
CO-3	ΔTS , %	+16,6	+24,4	+33,3	+36,6	+28,8	+46,6	+34,4
	ΔEb , %	+7,6	+13,1	+12,1	+20,7	+0,5	+21,7	-0,87
	ΔH , conv. un.	+2,0	+4,0	+2,0	+2,0	+2,0	+3,0	+6,0
CO-4	ΔTS , %	+8,6	+18,3	+35,5	+21,5	+20,4	+36,6	-5,8
	ΔEb , %	+11,6	0	+12,4	-4,9	-10,8	+7,4	-30,5
	ΔH , conv. un.	+4,0	+3,0	+4,0	+4,0	+5,0	+3,0	+7,0
Stafen	ΔTS , %	+3,8	-0,9	+4,8	+4,8	+7,2	+8,7	+6,7
	ΔEb , %	+6,3	-5,5	-10,2	-2,9	-9,6	-11,8	-12,9
	ΔH , conv. un.	+3,0	+2,0	+3,0	+2,0	+3,0	+3,0	+3,0
6PPD	ΔTS , %	+25,3	+32,5	+38,5	+30,1	+18,0	+42,1	+36,1
	ΔEb , %	+13,3	+17,4	+15,9	+4,6	-11,2	+12,3	-1,8
	ΔH , conv. un.	+1,0	+4,0	+1,0	+3,0	+5,0	+2,0	+5,0

Notes: ΔTS — change in tensile strength;
 ΔEb — change in elongation at break;
 ΔH — change in hardness.

до +7,0 усл. ед. Известно, что в результате старения резин происходят конкурирующие процессы, такие как дополнительное структурирование материала и деструкция полимерных цепей [8]. У резин без стабилизатора и с содержанием CO-4 после двух лет экспозиции, возможно, начинают преобладать процессы деструкции полимерных цепей, что подтверждается отрицательными значениями изменений условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также максимальным изменением их твердости.

Старение резины в условиях контакта с рабочими средами углеводородного происхождения существенно отличается от старения на воздухе. В связи с этим образцы резин были экспонированы в среде нефти и индустриального масла И-50А. При контакте резин с агрессивной средой одновременно могут идти несколько процессов: набухание резин в рабочей среде, вымывание из резин низкомолекулярных добавок (пластификаторов, стабилизаторов и др.), сшивание или деструкция макромолекул при повышенной температуре или химическом взаимодействии со средой, превращение пространственной сетки под воздействием химически агрессивной жидкости [9].

На рисунках 1 и 2 приведены данные степени набухания резин после выдержки в среде индустриального масла И-50А и нефти. Известно, что нефтепродукты по отношению к резинам являются лишь активной физической

content, after two years of exposure, it is possible that the processes of destruction of polymer chains begin to prevail, which is confirmed by the negative values of changes in the conventional tensile strength and elongation at break, as well as by the maximum change in their hardness.

Aging of rubber under conditions of contact with working fluids of hydrocarbon origin differs significantly from aging in air. In this regard, rubber samples were exposed in the environment of oil and industrial oil I-50A. When rubbers come into contact with an aggressive environment, several processes can occur simultaneously: swelling of rubbers in a working environment, leaching of low molecular weight additives (plasticizers, stabilizers, etc.) from rubbers, crosslinking or destruction of macromolecules at elevated temperatures or chemical interaction with the environment, transformation of a spatial mesh under the influence of chemically aggressive liquid [9].

Figures 1 and 2 show the data on the degree of swelling of rubbers after exposure in the environment of I-50A industrial oil and oil. It is known that petroleum products in relation to rubbers are only an active physical medium [9, 10], therefore they do not cause deep structural changes with the destruction of chemical bonds in rubbers, the spatial network of vulcanizates prevents their dissolution — the vulcanizate

средой [9, 10], поэтому они не вызывают глубоких структурных изменений с разрушением химических связей в резинах, пространственная сетка вулканизатов препятствует их растворению — вулканизат только набухает. Химический состав и вязкость нефтепродуктов имеют большое значение, так как непосредственно влияют на степень набухания резин [11]. Среди углеводородов нефти наибольшую степень агрессивности проявляют нафthenовые и ароматические углеводороды [12], содержание которого в нефти Талаканского месторождения составляет 32,5 % [13], а в промышленных маслах ≈ 22 %. При 50 °C кинематическая вязкость масла И-50А составляет 62 мм²/с [14], нефти Талаканского месторождения — 7,3 мм²/с [15]. Соответственно, видно, что набухание резин в среде И-50А происходит в меньшей степени. Так, максимальная степень набухания образцов резин в среде И-50А составила 1,2 %, а в среде нефти — 18,3 %. При экспозиции в среде масла И-50А в течение 6 мес. наблюдается постепенное уменьшение степени набухания резин. При снижении температуры помещения до –3 °C (после 6 мес. экспозиции) значения степени набухания составляют от 0,3 % до –0,2 %. Отрицательное значение степени набухания свидетельствует о протекании процессов вымывания пластификатора из резины. Это можно объяснить тем, что при одной и той же отрицательной температуре вязкость пластификатора будет меньше, чем у загустевшего масла И-50А [16]. При дальнейшей экспозиции с повышением температуры помещения до 20 °C начинает происходить интенсификация процессов диффузии углеводородов рабочей среды в резину, приводящих к увеличению степени набухания образцов до 1,2 % с ее закономерным повторным уменьшением в зимнее время.

Значительное набухание резин в среде нефти до 18,3 %, связанное с более агрессивным действием нефти и ее низкой вязкостью, происходит с первых месяцев экспонирования. После 6 мес. выдержки в нефти наблюдается хоть и незначительное, но уменьшение степени набухания до 16,4 % с ее последующим обратным увеличением до 17,9 % при дальнейшей экспозиции. Как и в случае с И-50А, это можно объяснить замедлением процессов диффузии углеводородов нефти в массу образцов в холодное время и интенсификацией этих процессов при постепенном повышении температуры помещения. При дальнейшем экспонировании образцов в

only swells. The chemical composition and viscosity of petroleum products are of great importance, since they directly affect the degree of swelling of rubbers [11]. Among petroleum hydrocarbons, naphthenic and aromatic hydrocarbons exhibit the highest degree of aggressiveness [12], the content of which in the oil of the Talakan field is 32.5 % [13], and in industrial oils ~ 22 %. At 50 °C, the kinematic viscosity of I-50A oil is 62 mm²/s [14], oil from the Talakan field is 7.3 mm²/s [15]. Accordingly, it can be seen that the swelling of rubbers in the I-50A environment occurs to a lesser extent. Thus, the maximum degree of swelling of rubber samples in the I-50A environment was 1.2 %, and in the oil environment — 18.3 %. When exposed to I-50A oil for 6 months there is a gradual decrease in the degree of swelling of rubbers. When the room temperature drops to minus 3 °C (after 6 months of exposure), the values of the degree of swelling range from 0.3 % to –0.2 %. The negative value of the degree of swelling indicates the occurrence of processes of leaching of the plasticizer from the rubber. This can be explained by the fact that at the same negative temperature the viscosity of the plasticizer will be lower than that of the thickened I-50A oil [16]. With further exposure, with an increase in the room temperature to 20 °C, intensification of the diffusion of hydrocarbons of the working medium into rubber begins, leading to an increase in the degree of swelling of the samples to 1.2 % with its regular repeated decrease in winter.

Significant swelling of rubbers in an oil environment up to 18.3 %, associated with a more aggressive action of oil and its low viscosity, occurs from the first months of exposure. After 6 months exposing in oil, although insignificant, there is a decrease in the degree of swelling to 16.4 %, followed by a reverse increase to 17.9 % with further exposure. As in the case of the I-50A, this can be explained by the slowdown in the diffusion of oil hydrocarbons into the bulk of the samples in cold weather and the intensification of these processes with a gradual increase in the room temperature. With further exposure of the samples in oil, a different from the I-50A course of the processes of swelling and leaching is observed. The minimal values of the degree of swelling up to 11.6 % were recorded in the summer period, when the room temperature reaches its maximum values, which can be

Рисунок 1. Зависимость степени набухания резин на основе Hydrin T6000 от продолжительности выдержки в индустриальном масле И-50А

Figure 1. Dependence of the degree of swelling of rubbers based on Hydrin T6000 on the exposure duration in industrial oil I-50A

нефти наблюдается отличающееся от И-50А протекание процессов набухания и вымывания. Минимальные значения степени набухания до 11,6 % зафиксированы в летний период, когда температура помещения достигает максимальных значений, что можно объяснить протеканием процессов вымывания. В зимний период с понижением температуры помещения, за счет компенсации вымывания ингредиентов резины встречным проникновением нефти, наблюдается увеличение степени набухания до 16,8 %.

explained by the course of leaching processes. In winter, with a decrease in the room temperature, due to the compensation of the washing out of the rubber ingredients by the oncoming penetration of oil, an increase in the degree of swelling is observed up to 16.8 %.

Tables 2 and 3 show changes in the physical and mechanical properties of rubbers aged in the environment of I-50A industrial oil and oil from the Talakan field. In all studied rubber samples, in both environments, an increase in

Рисунок 2. Зависимость степени набухания резин на основе Hydrin T6000 от продолжительности выдержки в среде нефти

Figure 2. Dependence of the degree of swelling of rubbers based on Hydrin T6000 on the duration of exposure in an oil environment

В таблицах 2 и 3 представлены изменения физико-механических свойств резин, выдержанных в среде индустриального масла И-50А и нефти Талаканского месторождения. У всех исследованных образцов резин, в обеих средах в основном наблюдается повышение прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости по Шору А, что можно объяснить незначительным набуханием резин в этой среде. Как известно [17], вследствие более равномерного распределения напряжений малая степень набухания благоприятно влияет на прочностные свойства резин и увеличение гибкости цепных макромолекул, способствующей их ориентации при растяжении. Также следует отметить, когда происходит наибольшее набухание резин в летние периоды, как было отмечено ранее (рисунок 1), наблюдаются наименьшие изменения прочности и относительного удлинения, что связано с влиянием диффузионных процессов, интенсифицирующихся при повышенной температуре [16].

За весь период экспонирования наибольшую стабильность свойств в индустриальном масле И-50А показала резина, содержащая Стафен, у которой наибольшее увеличение прочности составило 12,6 %, а уменьшение относительного удлинения составило 19,5 %. Когда как у резины без стабилизатора, и у резины, содержащей 6PPD, прочность при растяжении увеличилась на 36,1 % и 33,7 % соответственно. Наибольшее изменение относительного удлинения наблюдается у резин, содержащих СО-3 (+23,7 %) и 6PPD (+33,3 %). Такое проявление свойств в случае

tensile strength, elongation at break and Shore A hardness are mainly observed, which can be explained by a slight swelling of rubbers in this environment. As it is known [17], due to a more uniform distribution of stresses, a small degree of swelling favorably affects the strength properties of rubbers and an increase in the flexibility of chain macromolecules, which contributes to their orientation during stretching. It should also be noted that when the greatest swelling of rubbers occurs in summer, as noted earlier (Figure 1), the smallest changes in strength and elongation are observed, which is associated with the influence of diffusion processes intensifying at elevated temperatures [16].

Over the entire period of exposure, the greatest stability of properties in industrial oil I-50A was shown by rubber containing Stafen, in which the greatest increase in strength was 12.6 %, and the decrease in elongation was 19.5 %. When both rubber without stabilizer and rubber containing 6PPD, the tensile strength increased by 36.1 % and 33.7 %, respectively. The greatest change in elongation is observed for rubbers containing CO-3 (+23.7 %) and 6PPD (+33.3 %). Such a manifestation of properties in the case of Stafen, in comparison with other stabilizers, can be associated with the enhanced effect of intramolecular synergism due to the simultaneous presence and favorable spatial arrangement of substituents [18, 19]. Due to the influence of this arrangement of substituents, Stafen easily gives

Таблица 2. Изменение свойств резин на основе Hydrin T6000, выдержанных в индустриальном масле И-50А

Образцы резин	Изменение показателей	Продолжительность экспозиции, мес.						
		2017 г.		2018 г.			2019 г.	
		Август	Октябрь	Январь	Апрель	Июль	Январь	Июль
Без стабилизатора	ΔTS , %	+21,6	+36,1	+19,3	+21,7	+14,5	+21,7	+12,0
	ΔEb , %	+5,0	+19	+16,7	+20,4	+9,9	-0,5	-11,0
	ΔH , усл. ед.	+3,0	+4,0	+4,0	+3,0	+1,0	+1,0	+2,0
СО-3	ΔTS , %	+16,6	+26,6	+24,4	+17,8	+8,9	+18,8	+8,9
	ΔEb , %	+15,6	+23,7	+14,1	+20,7	+0,5	+12,6	-7,6
	ΔH , усл. ед.	+2,0	+2,0	+1,0	+3,0	+2,0	0	+2,0
СО-4	ΔTS , %	+12,9	+15,1	+25,8	+26,9	+11,8	+26,8	+10,7
	ΔEb , %	+4,6	+5,8	+12,0	+17,0	+2,9	+10,4	-7,9
	ΔH , усл. ед.	+3,0	+3,0	+2,0	+1,0	+2,0	+1,0	+3,0
Стафен	ΔTS , %	-2,9	-10,6	-1,9	+12,6	+3,9	+12,6	+1,9
	ΔEb , %	-2,9	-13,1	-8,1	+7,2	-5,5	-5,1	-19,5
	ΔH , усл. ед.	+3,0	+2,0	+2,0	+1,0	-1,0	-2,0	+1,0
6PPD	ΔTS , %	+27,7	+32,5	+33,7	+33,7	-6,0	+30,1	+21,7
	ΔEb , %	+24,1	+33,3	+23,1	+23,6	-5,1	+12,8	-10,8
	ΔH , усл. ед.	+1,0	+1,0	+2,0	+2,0	+1,0	0	+1,0

Table 2. Changes in the properties of rubbers based on Hydrin T6000, aged in industrial oil I-50A

Rubber samples	Change in indicators	Exposure duration, months						
		2017		2018			2019	
		January	October	January	April	July	January	July
Without stabilizer	ΔTS , %	+21,6	+36,1	+19,3	+21,7	+14,5	+21,7	+12,0
	ΔEb , %	+5,0	+19	+16,7	+20,4	+9,9	-0,5	-11,0
	ΔH , conv. un.	+3,0	+4,0	+4,0	+3,0	+1,0	+1,0	+2,0
CO-3	ΔTS , %	+16,6	+26,6	+24,4	+17,8	+8,9	+18,8	+8,9
	ΔEb , %	+15,6	+23,7	+14,1	+20,7	+0,5	+12,6	-7,6
	ΔH , conv. un.	+2,0	+2,0	+1,0	+3,0	+2,0	0	+2,0
CO-4	ΔTS , %	+12,9	+15,1	+25,8	+26,9	+11,8	+26,8	+10,7
	ΔEb , %	+4,6	+5,8	+12,0	+17,0	+2,9	+10,4	-7,9
	ΔH , conv. un.	+3,0	+3,0	+2,0	+1,0	+2,0	+1,0	+3,0
Stafen	ΔTS , %	-2,9	-10,6	-1,9	+12,6	+3,9	+12,6	+1,9
	ΔEb , %	-2,9	-13,1	-8,1	+7,2	-5,5	-5,1	-19,5
	ΔH , conv. un.	+3,0	+2,0	+2,0	+1,0	-1,0	-2,0	+1,0
6PPD	ΔTS , %	+27,7	+32,5	+33,7	+33,7	-6,0	+30,1	+21,7
	ΔEb , %	+24,1	+33,3	+23,1	+23,6	-5,1	+12,8	-10,8
	ΔH , conv. un.	+1,0	+1,0	+2,0	+2,0	+1,0	0	+1,0

Стафена, по сравнению с другими стабилизаторами, можно связать с усиленным эффектом внутримолекулярного синергизма, обусловленного одновременным присутствием и благоприятным пространственным расположением заместителей [18, 19]. За счет влияния такого расположения заместителей, Стафен легко отдает атом водорода из ОН-группы при взаимодействии с пероксидными и гидропероксидными радикалами, снижая тем самым концентрацию радикалов. А стабильный радикал вызывает разрушение гидропероксидов до молекулярных продуктов и предотвращает тем самым возможность вырожденного разветвления цепи окисления в резинах, т.е. замедляет процесс окисления.

При контакте с нефтью наблюдается некоторое понижение прочности и твердости, а также резкое повышение относительного удлинения всех резин по сравнению с резинами при контакте с индустриальным маслом (таблица 3).

Динамика изменения физико-механических свойств коррелирует с кинетикой набухания образцов в нефти (рисунок 2). Сравнение изменений показателей резин на протяжении всей экспозиции в среде нефти показало, что наилучшую стабильность свойств имеют резины, содержащие стабилизаторы CO-4 и Стафен.

Вывод

Таким образом, исследование климатической устойчивости резин при натурной экспозиции в климатических условиях Республики Саха (Якутия) показало эффективность применения в качестве стабилизаторов резиновых смесей на основе Hydrin T6000 – пространственно-затруд-

up a hydrogen atom from the OH group when interacting with peroxide and hydroperoxide radicals, thereby reducing the concentration of radicals. A stable radical causes the destruction of hydroperoxides to molecular products and thereby prevents the possibility of degenerate branching of the oxidation chain in rubbers, i.e. slows down the oxidation process.

Upon contact with oil, a slight decrease in strength and hardness is observed, as well as a sharp increase in the relative elongation of all rubbers in comparison with rubbers upon contact with industrial oil (Table 3).

The dynamics of changes in physical and mechanical properties correlates with the kinetics of swelling of samples in oil (Figure 2). Comparison of changes in rubber indicators throughout the exposure to oil showed that rubbers containing CO-4 and Stafen stabilizers have the best stability of properties.

Conclusion

Thus, the study of the climatic stability of rubbers during natural exposure in the climatic conditions of the Republic of Sakha (Yakutia) showed the effectiveness of using as stabilizers rubber compounds based on Hydrin T6000 — hindered phenols — Stafen, CO-3 and CO-4 (pilot production of NIOCh CO RAS), allowing to improve the stability of performance. These stabilizers are superior to the commercially available amine stabilizer 6PPD. The greatest

Таблица 3. Изменение свойств резин на основе каучука Hydrin T6000, выдержанных в среде нефти

Образцы резин	Изменение показателей	Продолжительность экспозиции, мес.						
		2017 г.		2018 г.			2019 г.	
		Август	Октябрь	Январь	Апрель	Июль	Январь	Июль
Без стабилизатора	ΔTS , %	0	+2,4	+2,4	+4,8	+12,0	+3,6	+9,6
	ΔEb , %	+36	+31	+18,8	+33,5	+31,9	+37,7	+55,0
	ΔH , усл. ед.	-5,0	-6,0	-6,0	-5,0	-8,0	-10,0	-7,0
CO-3	ΔTS , %	-5,5	-2,2	+3,3	-1,1	-10	+1,1	-4,4
	ΔEb , %	+30,8	+38,8	+46,5	+46,9	+25,3	+18,2	+28,3
	ΔH , усл. ед.	-4,0	-5,0	-6,0	-7,0	-8,0	-11,0	-8,0
CO-4	ΔTS , %	-5,4	-8,6	+6,5	-2,2	-4,3	+7,5	-8,6
	ΔEb , %	+31,1	+18,7	+39,4	+33,2	+23,2	+24,9	+16,6
	ΔH , усл. ед.	-5,0	-5,0	-7,0	-7,0	-7,0	-11,0	-7,0
Стафен	ΔTS , %	-17,4	-13,6	-11,7	-11,7	-13,6	+0,9	-11,6
	ΔEb , %	+8,9	+23,7	+11,0	+9,3	+5,9	+28,4	+21,2
	ΔH , усл. ед.	-6,0	-5,0	-10,0	-8,0	-9,0	-12,0	-9,0
6PPD	ΔTS , %	-1,2	-1,2	+10,8	+8,4	+9,6	+14,4	+6,0
	ΔEb , %	+38,9	+37,4	+43,5	+45,1	+40,0	+54,8	+20,5
	ΔH , усл. ед.	-3,0	-7,0	-6,0	-9,0	-9,0	-11,0	+9,0

Table 3. Changes in the properties of rubbers based on Hydrin T6000 caoutchouc, aged in oil

Rubber samples	Change in indicators	Exposure duration, months						
		2017		2018			2019	
		January	October	January	April	July	January	July
Without stabilizer	ΔTS , %	0	+2,4	+2,4	+4,8	+12,0	+3,6	+9,6
	ΔEb , %	+36	+31	+18,8	+33,5	+31,9	+37,7	+55,0
	ΔH , conv. un.	-5,0	-6,0	-6,0	-5,0	-8,0	-10,0	-7,0
CO-3	ΔTS , %	-5,5	-2,2	+3,3	-1,1	-10	+1,1	-4,4
	ΔEb , %	+30,8	+38,8	+46,5	+46,9	+25,3	+18,2	+28,3
	ΔH , conv. un.	-4,0	-5,0	-6,0	-7,0	-8,0	-11,0	-8,0
CO-4	ΔTS , %	-5,4	-8,6	+6,5	-2,2	-4,3	+7,5	-8,6
	ΔEb , %	+31,1	+18,7	+39,4	+33,2	+23,2	+24,9	+16,6
	ΔH , conv. un.	-5,0	-5,0	-7,0	-7,0	-7,0	-11,0	-7,0
Stafen	ΔTS , %	-17,4	-13,6	-11,7	-11,7	-13,6	+0,9	-11,6
	ΔEb , %	+8,9	+23,7	+11,0	+9,3	+5,9	+28,4	+21,2
	ΔH , conv. un.	-6,0	-5,0	-10,0	-8,0	-9,0	-12,0	-9,0
6PPD	ΔTS , %	-1,2	-1,2	+10,8	+8,4	+9,6	+14,4	+6,0
	ΔEb , %	+38,9	+37,4	+43,5	+45,1	+40,0	+54,8	+20,5
	ΔH , conv. un.	-3,0	-7,0	-6,0	-9,0	-9,0	-11,0	+9,0

ненных фенолов — Стафен, CO-3 и CO-4 (опытного производства НИОХ СО РАН), позволяющих повысить стабильность эксплуатационных показателей. Указанные стабилизаторы превосходят промышленно выпускаемый аминный стабилизатор 6PPD. Наибольшее сохранение свойств в среде воздуха и индустриального масла И-50А, независимо от продолжительности экспозиции, показала резина, содержащая стабилизатор Стафен. В среде нефти лучшую стабильность показали резины, содержащие стабилизаторы CO-4 и Стафен.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №AAAA-A21-121011590012-9.

retention of properties in the environment of air and industrial oil I-50A, regardless of the duration of exposure, was shown by rubber containing Stafen stabilizer. In the oil environment, rubbers containing CO-4 and Stafen stabilizers showed the best stability.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. AAAA-A21-121011590012-9.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Барсукова Т.А., Соден М.Н., Мукменева Н.А. Полифенольные стабилизаторы полимеров макроциклической структуры // Вестник Казанского технологического университета. 2007. № 3-4. С. 50-55.
2. Кучин А.В. Антиоксиданты: Химия и их применения // Вестник Уральского отделения РАН. 2011. № 3 (37). С. 43–57.
3. Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. Вып. 4–5. С. 84–92. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5659.
4. Шашок Ж.С., Вишневецкий К.В. Технология переработки эластомеров. Минск: БГТУ, 2018. 123 с.
5. Осошник И.А., Шутин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: Воронежская государственная технологическая академия, 2007. 972 с.
6. Румянцева А.В., Клочков В.И., Курлянд С.К., Хвостик Г.М. Структура и свойства резин на основе органических окисей // Молодой ученый. 2014. № 14–1. С. 39–44.
7. Шашок Ж.С., Касперович А.В. Технология эластомеров. Минск: БГТУ, 2009. 112 с.
8. Ребизова В.Г., Добросклонская М.С., Косенкова А.С. Изменение свойств резин в процессе длительного хранения в натуральных условиях. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 28 с.
9. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.
10. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 270 с.
11. Ступишин Ю.В. Влияние химического состава нефтяных масел на изменение веса резиновых деталей // Химия и технология топлив и масел. 1966. № 2. С. 52–53.
12. Вершкайн Р.Р., Чайская Л.П. Стойкость резин к средам нефтяного происхождения. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 48 с.
13. Чалай О.Н., Зуева И.Н., Лифшиц С.Х. Состав и свойства нефти Талаканского месторождения // Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия): матер. конф. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Якут. фил. Изд-ва СО РАН, 2001. С. 165–170.
14. Алексеев А.А., Петухова Т.В., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Пластификация бутадиен-стирольного блок-сополимера радиального строения промышленными маслами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 6. С. 99–102.
15. Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиеннитрильного каучуков // Каучук и резина. 2002. № 3. С. 6–9.
16. Федорова А.Ф. Влияние низких температур и нефтяной среды на свойства морозостойких уплотнительных резин: дис. ... канд. техн. наук. Якутск: 2003. 169 с.
17. Шайдаков В.В. Свойства и испытания резин. М.: Химия, 2002. 227 с.
18. Просенко А.Е. Полифункциональные серо-, азот-, фосфорсодержащие антиоксиданты на основе алкилированных фенолов: синтез, свойства, перспективы применения: дис. ... д-ра. хим. наук. Новосибирск: 2010. 525 с.
19. Бухаров С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: дис. ... д-ра. хим. наук. Казань: 2004. 336 с.

REFERENCES

1. Barsukova T.A., Soden M.N., Mukmeneva N.A. Polifenol'nye stabilizatory polimerov makrotsiklicheskoj struktury [Polyphenol Stabilizers of Polymers of Macrocyclic Structure]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta — Herald of Kazan Technological University*, 2007, No. 3–4, pp. 50–55. [in Russian].
2. Kuchin A.V. Antioksidanty: Khimiya i ikh primeneniya [Antioxidants: Chemistry and Applications]. *Vestnik Ural'skogo otdeleniya RAN — Bulletin of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2011, No. 3 (37), pp. 43–57. [in Russian].
3. Tukhvatullin R.F., Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Mamedova P.Sh., Babaev E.R. Sintez i issledovanie geometrii i elektronnoi plotnosti prostranstvenno-zatrudnennykh fenolov, ispol'zuemykh v kachestve antiokislitel'nykh prisadok k smazochnym maslam [Synthesis and Study of Geometry and Electron Density of Hindered Phenols Used as Antioxidant Additives to Lubricating Oils]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya — ChemChemTech*, 2018, Vol. 61, Issue 4–5, pp. 84–92. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5659. [in Russian].
4. Shashok Zh.S., Vishnevskii K.V. *Tekhnologiya pererabotki elastomerov* [Elastomer Processing Technology]. Minsk, BGTU Publ., 2018. 123 p. [in Russian].
5. Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. *Proizvodstvo rezinovykh tekhnicheskikh izdelii* [Manufacture of Rubber Technical Products]. Voronezh, Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnologicheskaya akademiya Publ., 2007. 972 p. [in Russian].
6. Rumyantseva A.V., Klochkov V.I., Kurlyand S.K., Khvostik G.M. Struktura i svoistva rezin na osnove organicheskikh okisei [The Structure and Properties of Rubbers Based on Organic Oxides]. *Molodoi uchenyi — Young Scientist*, 2014, No. 14–1, pp. 39–44. [in Russian].
7. Shashok Zh.S., Kasperovich A.V. *Tekhnologiya elastomerov* [Elastomer Technology]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 112 p. [in Russian].
8. Rebizova V.G., Dobrosklonskaya M.S., Kosenkova A.S. *Izmenenie svoistv rezin v protsesse dlitel'nogo khraneniya v naturnykh usloviyakh* [Changes in the Properties of Rubbers During Long-Term Storage in Natural Conditions]. Moscow, TsNIITEneftekhim Publ., 1974. 28 p. [in Russian].
9. Zuev Yu.S. *Razrushenie polimerov pod deistviem agressivnykh sred* [Destruction of Polymers Under the Influence of Aggressive Media]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 229 p. [in Russian].
10. Reitlinger S.A. *Pronitsaemost' polimernykh materialov* [Permeability of Polymeric Materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 270 p. [in Russian].
11. Stupishin Yu.V. Vliyanie khimicheskogo sostava neftyanykh masel na izmenenie vesa rezinovykh detalей [Influence of Chemical Composition of Petroleum Oils on the Change in Weight of Rubber Details].

[Influence of the Chemical Composition of Petroleum Oils on the Change in the Weight of Rubber Parts]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel — Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1966, No. 2, pp. 52–53. [in Russian].

12. Vershkain R.R., Chaiskaya L.P. *Stoikost' rezin k sredam nefryanogo proiskhozhdeniya* [Resistance of Rubbers to Petroleum-Based Media]. Moscow, TsNIITeneftkhim Publ., 1978. 48 p. [in Russian].

13. Chalaya O.N., Zueva I.N., Lifshits S.Kh. *Sostav i svoistva nefiti Talakanskogo mestorozhdeniya* [Composition and Properties of Oil from the Talakan Field]. *Materialy konferentsii «Malotonnazhnaya pererabotka nefiti i gaza v Respublike Sakha (Yakutiya)»* [Materials of the Conference «Small-Scale Oil and Gas Processing in the Republic of Sakha (Yakutia)»]. Managing Ed. A.F. Safronov. Yakutsk, Yakut. fil. Izd-va SO RAN Publ., 2001, pp. 165–170. [in Russian].

14. Alekseev A.A., Petukhova T.V., Osipchik V.S., Kirichenko E.A. *Plastifikatsiya butadien-stirol'nogo blokopolimera radial'nogo stroeniya industrial'nyimi maslami* [Plasticization of Butadiene-Styrene Block Copolymer of Radial Structure by Industrial Oil]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya — ChemChemTech*, 2009, Vol. 52, No. 6, pp. 99–102. [in Russian].

15. Petrova N.N., Popova A.F., Fedotova E.S. *Issledovanie vliyaniya nizkikh temperatur i uglevodorodnykh*

sred na svoistva rezin na osnove propilenoksidnogo i butadiennitrit'nogo kauchukov [Investigation of the Effect of Low Temperatures and Hydrocarbon Media on the Properties of Rubbers Based on Propylene Oxide and Nitrile Butadiene Rubbers]. *Kauchuk i rezina — Kauchuk I Rezina*, 2002, No. 3, pp. 6–9. [in Russian].

16. Fedorova A.F. *Vliyanie nizkikh temperatur i nefyanoi sredy na svoistva morozostoikikh uplotnitel'nykh rezin: dis. kand. tekhn. nauk* [Influence of Low Temperatures and Oil Environment on the Properties of Frost-Resistant Sealing Rubbers: Cand. Engin. Sci. Diss.]. Yakutsk, 2003. 169 p.

17. Shaidakov V.V. *Svoistva i ispytaniya rezin* [Properties and Testing of Rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 2002. 227 p. [in Russian].

18. Prosenko A.E. *Polifunktsional'nye sero-, azot-, fosforsoderzhashchie antioksidanty na osnove alkilirovannykh fenolov: sintez, svoistva, perspektivy primeneniya: dis. d-ra. khim. nauk* [Polyfunctional Sulfur-, Nitrogen-, Phosphorus-Containing Antioxidants Based on Alkylated Phenols: Synthesis, Properties, Application Prospects: Doct. Chem. Sci. Diss.]. Novosibirsk, 2010. 525 p. [in Russian].

19. Bukharov S.V. *Novye metody sinteza i svoistva prosttransvenno zatrudnennykh fenol'nykh stabilizatorov: dis. d-ra khim. nauk* [New Methods of Synthesis and Properties of Hindered Phenolic Stabilizers: Doct. Chem. Sci. Diss.]. Kazan, 2004. 336 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ABOUT THE AUTHORS

Халдеева Анна Романовна, младший научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Anna R. Khaldeeva, Junior Researcher, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

e-mail: haldeeva-anna@mail.ru

Давыдова Мария Ларионовна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Maria L. Davydova, Candidate of Engineering Sciences, Leading Researcher, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

e-mail: davmlar@mail.ru

Соколова Марина Дмитриевна, д-р техн. наук, доцент, директор, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Marina D. Sokolova, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, Director, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

e-mail: marsokol@mail.ru

Федорова Айталиа Федоровна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Aitalina F. Fedorova, Candidate of Engineering Sciences, Leading Researcher, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

e-mail: faitalina@mail.ru

Павлова Валерия Валериевна, младший научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Valeriia V. Pavlova, Junior Researcher, Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

e-mail: pavvaleriya-55@mail.ru