



Научная статья

УДК 678.7:544.3

DOI: 10.52957/27821900_2022_04_19

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ АДДИТИВНО-ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

М. Е. Соловьев, В. Ф. Каблов, О. Ю. Соловьева, С. Н. Шульмин, Е. Н. Орлова

Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор; Ольга Юрьевна Соловьева, канд. техн. наук, доцент; Сергей Николаевич Шульмин, студент
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, soloviev56@gmail.com, solovevaou@ystu.ru, 1shulmin.sergey@gmail.com

Виктор Федорович Каблов, д-р техн. наук, профессор; Елизавета Николаевна Орлова, студент
Волжский политехнический институт (филиал), Волгоградский государственный технический университет, Волжский, Россия, kablov@volpi.ru, elizavetkabb@gmail.com¹

Ключевые слова: бутадиен-нитрильные каучуки, параметры растворимости, метод аддитивно-групповых вкладов

Аннотация. Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) относятся к эластомерам специального назначения и отличаются повышенной стойкостью к алифатическим углеводородным растворителям, маслам, топливу. В зависимости от соотношения мономеров в бутадиен-нитрильных сополимерах совместимость их с различными типами растворителей и пластификаторов существенно изменяется. Кроме того, промышленностью выпускаются БНК с функциональными группами: карбоксильными, гидроксильными, а также гидрированные БНК. Целью настоящей работы явился расчет параметров растворимости сополимеров БНК различного состава, гидрированных БНК и каучуков с гидроксильными и карбоксильными группами. На основании обработки справочных данных по энтальпиям испарения и мольному объему органических соединений из классов алифатических и ароматических углеводородов, нитрилов, кислот, спиртов и эфиров вычислены инкременты функциональных групп, присутствующих в целевых сополимерах, и константы молекулярного притяжения Смолла. Полученные инкременты использованы для расчета трехмерных параметров растворимости сополимеров, а также зависимостей изменения свободной энергии Гиббса при смешении от объемной доли растворителя для двух типов растворителей.

Для цитирования:

Соловьев М.Е., Каблов В.Ф., Соловьева О.Ю., Шульмин С.Н., Орлова Е.Н. Расчет параметров растворимости бутадиен-нитрильных каучуков методом аддитивно-групповых вкладов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 4. С. 19-29. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4>

Введение

Бутадиен-нитрильные сополимеры являются одним из старейших видов каучуков специального назначения [1, 2]. Область их применения достаточно широка, но наиболее важным направлением является получение резиновых изделий, обладающих



повышенной стойкостью к алифатическим углеводородам, в том числе к маслам и различным видам топлива. Введение в состав сополимера дополнительных звеньев, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы, позволяет еще больше расширить круг специальных свойств резин на их основе, главным образом улучшить адгезию к металлам, а также обеспечить возможность вулканизации оксидами металлов [3-7]. В зависимости от способа синтеза функциональные группы могут быть распределены статистически вдоль полимерной цепи или же располагаться на ее концах (бутадиен-нитрильные сополимеры с концевыми карбоксильными группами – СТВН и концевыми гидроксильными группами – НТВН) [8-11]. В настоящее время промышленностью освоены также гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки, не содержащие звеньев с двойными связями и имеющие улучшенную стойкость к тепловому старению [12, 13].

Для прогнозирования совместимости с растворителями столь сложных по химическому составу сополимеров необходимо иметь методики, позволяющие рассчитывать для них параметры растворимости, в том числе двумерные и трехмерные. Классическим методом, применяемым для расчета параметров растворимости полимеров и низкомолекулярных растворителей, является метод аддитивно-групповых вкладов [14]. Данный метод традиционно применяется в органической химии для расчета физических и физико-химических свойств соединений и, несмотря на то что в настоящее время для этих целей применяются методы, основанные на применении более сложных дескрипторов молекулярной структуры [15, 16], не потерял своей актуальности [17]. В рассматриваемом случае преимущество данного метода заключается в том, что при расчете энтальпий испарения и мольных объемов соединений инкременты отдельных функциональных групп имеют определенный физический смысл, что позволяет использовать их при интерпретации данных, относящихся к межмолекулярным взаимодействиям различных классов органических соединений [18-20].

Целью настоящей работы явилось вычисление инкрементов функциональных групп, рассматриваемых сополимеров и растворителей, в энтальпию испарения, мольный объем и константы молекулярного притяжения Смолла с последующим использованием их для расчета параметров растворимости исследуемых соединений.

Основная часть

В монографии [14] приведены рассчитанные разными авторами инкременты большого набора функциональных групп в термодинамические функции, используемые для расчетов параметров растворимости полимеров и низкомолекулярных жидкостей и оценки их совместимости. Следует отметить, что численные значения инкрементов одних и тех же функциональных групп, приведенных в работах различных авторов, достаточно сильно разнятся. Это обусловлено тем, что в действительности строгая аддитивность во влиянии отдельных функциональных групп на то или иное свойство соблюдается не очень часто [17]. Поэтому при расширении набора классов химических соединений для расчета инкрементов функциональных групп точность предсказания термодинамических функций на основе аддитивного подхода начинает снижаться. В этой связи в настоящей работе были вычислены инкременты функциональных групп по выборке



только тех соединений, группы которых входят в состав химической структуры исследуемых сополимеров и пластификаторов, применяемых в составе композиций на их основе. В качестве исходного массива для составления обучающей выборки использовали экспериментальные данные по энтальпиям испарения и мольному объему соединений, опубликованные в справочниках [21, 22], а также базы данных NIST по термодинамическим свойствам соединений [23].

Идея метода аддитивно-групповых вкладов состоит в том, чтобы в химической структуре соединения выделить отдельные атомные группы, общие для соединений разных классов, а отнесенное к числу молей изучаемое физическое свойство соединения Y представить в виде линейной функции от количества групп:

$$Y = \sum_{i=1}^N B_i n_i, \quad (1)$$

где B_i – вклад (инкремент) соответствующей группы, n_i – количество групп каждого вида в конкретной химической структуре, N – число видов групп.

Использование в качестве дескрипторов молекулярной структуры не отдельных атомов, а именно атомных групп опирается на структурную классификацию органических соединений, в соответствии с которой соединения, имеющие одинаковые типы атомных групп (альдегиды, кетоны, спирты, кислоты и т. п.), характеризуются общими особенностями химических и физико-химических свойств. Хотя, как мы знаем, различные атомные группы оказывают взаимное влияние друг на друга и, кроме того, влияние оказывает и пространственная изомерия, во многих случаях простая линейная модель (1) является хорошим начальным приближением.

Преимуществом линейной модели является также и простота оценки параметров B_i . С точки зрения экспериментально-статистических методов [24] уравнение (1) является уравнением линейной регрессии, в котором n_i представляют собой независимые переменные, а параметры – коэффициенты регрессии.

Пусть для вычисления коэффициентов B_i уравнения регрессии (1) имеется обучающая выборка, включающая M соединений, для которых имеется экспериментально определенное значение свойства y_j , $j = 1 \dots M$. Для каждого j -го соединения известны параметры его структуры $x_{j,i}$, $i = 1 \dots N$, всю совокупность которых будем обозначать посредством матрицы X . Для нахождения неизвестного вектора коэффициентов уравнения регрессии необходимо минимизировать функцию вида

$$W = (y - XB)^T (y - XB) \quad (2)$$

по переменным B_i .

Из необходимого условия экстремума

$$\frac{\partial W}{\partial B} = 0 \quad (3)$$

несложно получить известную формулу регрессионного анализа для вычисления МНК-оценок коэффициентов регрессии:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T y. \quad (4)$$



Расчет по данной формуле удобно проводить с использованием программных средств автоматизации вычислений, поддерживающих операции линейной алгебры [24]. В том числе функция, реализующая данную формулу, входит в число встроенных функций пакета электронных таблиц Libre Office Calc, использованного для этих целей в настоящей работе.

На основании выборки по энтальпиям испарения при стандартных условиях (dH^0) и мольным объемам (V_m) соединений из классов алканов, алкенов, аренов, нитрилов, кислот, спиртов, сложных эфиров и хлоралканов по формуле (4) были рассчитаны (см. табл. 1) инкременты атомных групп в данные физические свойства, а также инкременты в константы молекулярного притяжения Смолла [25]:

$$F = (E_{coh}V_m)^{1/2}, \quad (5)$$

где $E_{coh} = dH^0 - RT$ – энергия когезии.

Таблица 1. Инкременты атомных групп, вычисленные на основании выборки из 142 соединений

Атомная группа	dH^0 , кДж/моль	V_m , м ³ /моль·10 ⁶	F , (МДж/м ³) ^{1/2} /моль
–C=C–	10.24	26.69	504.08
–ОН	30.49	9.23	866.27
–CN	22.12	22.27	786.45
–COOH	44.64	28.14	1323.24
–COOCH ₃	17.13	21.72	676.62
–C ₆ H ₅	35.67	93.88	1771.68
–Cl	12.17	24.05	533.91
–CH ₃	5.54	27.71	376.45
–CH ₂ –	4.98	17.28	290.9
>CH–	3.29	10.15	178.56

Статистическую достоверность полученных регрессионных моделей оценивали по величине коэффициента детерминированности

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (6)$$

где \hat{y}_i – значения отклика, рассчитанные по уравнению регрессии, \bar{y}_i – среднее значение отклика по выборке.

Близость величины R^2 к единице свидетельствует о высокой достоверности линейной аппроксимации.

Точность предсказания свойств оценивали по величине доверительного интервала предсказанного значения отклика

$$\Delta\hat{y} = \sqrt{S_{ad}^2 T_{inv}(0.05, M - N)}, \quad (7)$$

где $S_{ad}^2 = \frac{1}{M-N} \sum(y_i - \hat{y}_i)^2$ – дисперсия адекватности модели, $T_{inv}(0.05, M - N)$ – квантиль распределения Стьюдента.

Относительную ошибку предсказания свойств оценивали путем деления доверительного интервала предсказания отклика на его среднее значение по выборке.



Статистический анализ регрессионных моделей указывает на высокую достоверность аппроксимации для всех изученных свойств (табл. 2). Отметим, что относительная ошибка в предсказании F меньше, чем для dH^0 и V_m , из чего можно заключить, что расчет параметров растворимости δ по константам молекулярного притяжения Смолла

$$\delta = \frac{F}{V_m} \quad (8)$$

будет более точным по сравнению с расчетом по плотности энергии когезии

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Таблица 2. Результаты статистического анализа линейных моделей (1)

Статистический параметр	dH^0	V_m	F	Fedors, dH^0	Fedors, V_m
R^2	0.993	0.986	0.994	0.929	0.909
Доверительный интервал	2.81	12.96	135.68	9.10	33.55
Относительная ошибка	3.01%	4.41%	2.70%	9.74%	11.42%

В последних двух столбцах таблицы 2 приведены результаты статистического анализа моделей энтальпии испарения и свободного объема, рассчитанных на основании инкрементов, полученных в работе Федорса [26] и цитированных в книге [14]. Эти инкременты вычислены по выборке, включающей значительно большее число классов соединений и, соответственно, насчитывающей большее количество различных атомных групп. На первый взгляд может показаться, что такое расширение набора атомных групп в выборке увеличивает ее представительность. Однако, как можно убедиться по данным таблицы 2, это расширение на самом деле приводит к тому, что предсказательная точность модели ухудшается по сравнению с моделью, имеющей меньшее число параметров. Это, как отмечено выше, является следствием эффектов взаимодействия разных типов атомных групп, проявляющимся на выборках с большим количеством классов соединений. К такому выводу можно прийти также, если проанализировать сами значения инкрементов, полученные Федорсом. Так, в частности, инкременты мольного объема для некоторых атомных групп в базе данных Федорса имеют отрицательные значения. Это противоречит их физическому смыслу и свидетельствует о том, что оценки данных коэффициентов фактически скоррелированы с другими коэффициентами уравнения. В таких условиях использовать линейную модель (1) неправомерно и уравнение должно быть дополнено членами, учитывающими взаимодействие переменных. Также можно заметить, что инкремент карбоксильной группы в плотность энергии когезии у Федорса получился меньшим инкремента гидроксильной группы и почти равен инкременту нитрильной группы. Это противоречит нашим оценкам, полученным на основании выборок с небольшим набором типов соединений [27, 28], а также квантово-химическим оценкам энергии межмолекулярного взаимодействия этих атомных групп, приведенным в работе [28].

С учетом того, что относительная ошибка при вычислении констант молекулярного притяжения Смолла оказывается меньше, чем при расчете энтальпии испарения, в



последующих вычислениях расчет параметров растворимости полимеров и пластификаторов осуществлялся по инкрементам констант молекулярного притяжения F_i

$$\delta = \frac{1}{V_m} \sum F_i n_i. \quad (10)$$

При вычислении двумерных и трехмерных параметров растворимости инкременты F_i разделяли, соответственно, на две или три группы, относя к дисперсионным взаимодействиям инкременты групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $>\text{CH}-$, $-\text{C}=\text{C}-$; к полярным взаимодействиям — инкременты групп $-\text{CN}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOCH}_3$; к взаимодействиям с водородной связью — инкременты групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$.

Проверку адекватности моделей при вычислении параметров растворимости полимеров провели по выборке экспериментальных данных, приведенных в книге [14]. В данной выборке из различных источников собраны экспериментальные данные параметров растворимости наиболее распространенных типов полимеров. Для каждого полимера приведены минимальные и максимальные значения параметров растворимости, опубликованные разными авторами. По этим данным были вычислены дисперсии воспроизводимости экспериментальных данных, а по инкрементам F_i из таблицы 1 для полимеров, имеющих в составе звена соответствующие атомные группы, по формуле (10) были вычислены оценки параметров растворимости. Значение дисперсии адекватности модели (10) с параметрами из таблицы 1 по выборке из 25 полимеров составило 3.78 при дисперсии ошибки 3.77. Это дает значение статистики $S_{ad}^2/S_{err}^2 = 1.001$. При этом величина квантиля распределения Фишера с уровнем значимости 0.05 составляет 2.11, что позволяет сделать вывод об адекватности использованной математической модели, а следовательно, применимости ее для расчета параметров растворимости новых полимеров.

Для вычисления параметров растворимости бутадиен-нитрильных сополимеров, содержащих мономерные звенья разных типов, использовались следующие формулы:

$$\delta_d = \frac{1}{V_m} \sum_{i,j} F_i^d n_i x_{ij}, \quad (11)$$

$$\delta_p = \frac{1}{V_m} \sum_{i,j} F_i^p n_i x_{ij}, \quad (12)$$

$$\delta_h = \frac{1}{V_m} \sum_{i,j} F_i^h n_i x_{ij}, \quad (13)$$

где δ_d , δ_p , δ_h — компоненты векторного параметра растворимости, отвечающие за вклады дисперсионного, полярного взаимодействий и взаимодействий с водородной связью; F_i^d , F_i^p , F_i^h — инкременты констант молекулярного притяжения i -й атомной группы, относящиеся, соответственно, к каждой из вышеперечисленных групп межмолекулярных взаимодействий, x_{ij} — относительная доля i -й атомной группы в звене сополимера j -го типа.

Общий параметр растворимости вычисляли как сумму вкладов по трем (в частном случае двум, при отсутствии в сополимере звеньев, содержащих атомные группы, способные к образованию водородных связей)

$$\delta = \delta_d + \delta_p + \delta_h. \quad (14)$$



Поскольку разные производители бутадиен-нитрильных сополимеров используют собственные торговые названия промышленных марок каучуков, в настоящей работе были приняты следующие условные обозначения сополимеров: БНК-20, БНК-30, БНК-40 для сополимеров, имеющих в составе, соответственно, 20, 30 и 40 процентов звеньев нитрила акриловой кислоты; для гидрированных сополимеров, в которых атомные группы двойной связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ заменены на атомные группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, в названии сополимера добавляли первую букву «Г»; для карбоксилированных сополимеров, содержащих звенья акриловой кислоты в конце названия сополимера добавляли символы типа «-5К», где цифра обозначает долю в процентах звеньев акриловой кислоты; для гидроксильных сополимеров в конце названия сополимера добавляли символы типа «-5Г», где цифра обозначает процентное содержание в сополимере звеньев винилового спирта (табл. 3).

Таблица 3. Вычисленные значения оценок параметров растворимости различных типов бутадиен-нитрильных сополимеров

Тип сополимера	δ	δ_d	δ_p	δ_h
БНК-20	19.00	16.33	2.67	0.00
БНК-30	19.67	15.59	4.08	0.00
БНК-40	20.38	14.82	5.55	0.00
ГБНК-20	18.12	15.71	2.41	0.00
ГБНК-30	18.82	15.10	3.73	0.00
ГБНК-40	19.57	14.44	5.13	0.00
БНК-20-5К	19.65	15.95	2.61	1.10
БНК-30-5К	20.32	15.22	3.99	1.12
БНК-40-5К	21.02	14.46	5.42	1.14
БНК-20-5Г	19.58	16.20	2.65	0.73
БНК-30-5Г	20.26	15.47	4.05	0.74
БНК-40-5Г	20.97	14.70	5.51	0.76

Расчет изменения свободной энергии при смешении производили в рамках решеточной модели Флори-Хаггинса [29]

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = nRT \left[\frac{\varphi}{N_p} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi(1 - \varphi) \right], \quad (15)$$

$$\Delta H_M = nRT \chi \varphi(1 - \varphi), \quad (16)$$

$$T\Delta S_M = nRT \left[\frac{\varphi}{N_p} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) \right], \quad (17)$$

где n – число молей решетки; φ – объемная доля полимера; N_p – степень полимеризации; χ – параметр Флори-Хаггинса взаимодействия полимера с растворителем.

Параметр Флори-Хаггинса вычисляли через параметры растворимости полимера δ_1 и растворителя δ_2 по формуле

$$\chi = \frac{V_s}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (18)$$

где V_s – мольный объем растворителя.



В качестве «хорошего» и «плохого» в термодинамическом смысле растворителей рассматривали, соответственно, дибутилфталат, использующийся в качестве пластификатора бутадиен-нитрильных каучуков, и изооктан. В первом случае для всех типов исследованных бутадиен-нитрильных каучуков изменение свободной энергии при смешении отрицательно во всем диапазоне концентраций растворителя, что свидетельствует о полной совместимости всех каучуков с пластификатором (в качестве примера на рис. 1 приведены зависимости для каучуков, содержащих 30% звеньев нитрила акриловой кислоты). Во втором случае (рис. 2) имеет место фазовое разделение, а область частичной растворимости составляет лишь небольшую долю диапазона концентраций. Для обоих растворителей наилучшая совместимость имеет место для гидрированных БНК. Это говорит о том, что при гидрировании, несмотря на улучшение других полезных свойств бутадиен-нитрильных каучуков (в первую очередь теплостойкости), стойкость их к неполярным растворителям будет несколько ухудшаться.

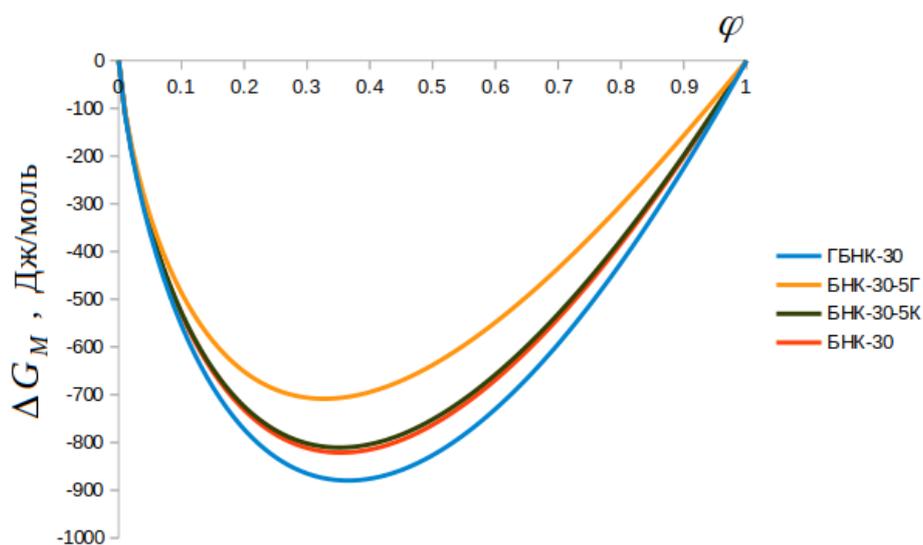


Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии смешения бутадиен-нитрильных каучуков с дибутилфталатом от объемной доли растворителя, $n=1$, $N_p = 1000$

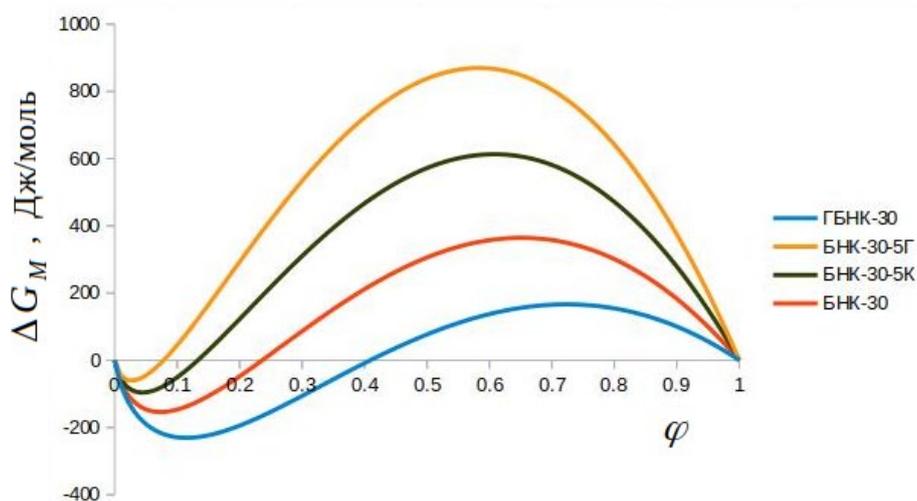


Рис. 2. Зависимость изменения свободной энергии смешения бутадиен-нитрильных каучуков с изооктаном от объемной доли растворителя, $n=1$, $N_p = 1000$.



Наибольшей стойкостью к неполярным растворителям, судя по представленным данным, среди бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих 30% звеньев акрилонитрила, должны обладать гидроксильрованные бутадиен-нитрильные каучуки. Следом за ними идут карбоксильрованные каучуки, а каучуки, не содержащие карбоксильных и гидроксильных групп, занимают промежуточную позицию между БНК-30-5К и ГБНК-30.

Выводы и рекомендации

Вычисление инкрементов атомных групп методом аддитивно-групповых вкладов по выборкам, содержащим только соединения, имеющим типы функциональных групп, соответствующие целевым соединениям, позволяет повысить точность прогноза физико-химических свойств, что продемонстрировано на примере энтальпии испарения, мольного объема и параметров растворимости бутадиен-нитрильных каучуков с функциональными группами.

При вычислении параметров растворимости по инкрементам констант молекулярного притяжения Смолла относительная ошибка предсказанных значений несколько меньше по сравнению с расчетом данных параметров по плотности энергии когезии через энтальпию испарения и мольный объем.

Среди различных типов модифицированных бутадиен-нитрильных каучуков наибольшей стойкостью к неполярным растворителям, исходя из результатов проведенных расчетов, должны обладать бутадиен-нитрильные каучуки с гидроксильными группами. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки должны характеризоваться несколько меньшей стойкостью к неполярным растворителям по сравнению с обычными.

Список источников

1. **Kligender R.C.** Handbook of Specialty Elastomers. Boca Raton: CRC Press, 2019. 576 p.
2. **Кочелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М.** Общая технология резины. 4-е изд., пер. и доп. М.: Химия, 1978. 528 с.
3. **Mandal U.K.** Ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber: infrared spectral analysis // *Polymer International*. 2000. Vol. 49, no. 12. P. 1653–1657. DOI: doi.org/10.1002/1097-0126(200012)49:12<1653::AID-PI586>3.0.CO;2-U.
4. **Prochon M., Przepiorkowska A., Zaborski M.** Keratin as a filler for carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber XNBR // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106, no. 6. P. 3674–3687. DOI: 10.1002/app.26324.
5. **Wang J., Jia H., Tang Y., Ji D., Sun Y., Gong X., Ding L.** Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide // *Journal of Material Science*. 2013. Vol. 48. P. 1571–1577. DOI: 10.1007/s10853-012-6913-1.
6. **Laskowska A., Zaborski M., Boiteux G., Gain O., Marzec A., Maniukiewicz W.** Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite) // *eXPRESS Polymer Letters*. 2014. Vol. 8. P. 374–386. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.42.
7. **Gaca M., Zaborski M.** The properties of elastomers obtained with the use of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber and new crosslinking substances // *Polimery*. 2016. Vol. 61, № 1. P. 31-38. DOI: 10.14314/polimery.2016.031.
8. **Tripathi G., Srivastava D.** Study on the Effect of Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile (CTBN) Copolymer Concentration on the Decomposition Kinetics Parameters of Blends of Glycidyl Epoxy and Non-



- Glycidyl Epoxy Resin // *International Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 1. P. 105-112. DOI: 10.4236/ijoc.2011.13016.
9. **Brzić S.J., Jelisavac L.N., Galović J.R., Simić D.M., Petković J.L.** Viscoelastic properties of hydroxyl-terminated poly(butadiene)-based composite rocket propellants // *Chemical Industry*. 2014. Vol. 68, no. 4. P. 435-443. DOI: 10.2298/HEMIND130426067B.
 10. **Brzić S., Ušćumlić G., Milojković A., Rodić V., Bogosavljević M.** Viscoelastic Properties of Carboxyl-Terminated (Butadiene-co-Acrylonitrile)-Based Composite Rocket Propellant Containing Tris(2,3-Epoxypropyl) Isocyanurate as Bonding Agent // *Scientific Technical Review*. 2015. Vol. 65, no. 4. P. 28-36. DOI: 10.5937/STR1504028B.
 11. **Brzić S.J., Ušćumlić G.S., Dimić M.V., Tomić M., Rodić V.Ž., Fidanovski B.Z.** Viscoelastic behaviour of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile)-based composite propellant binder containing polyglycidyl-type bonding agent // *Chemical Industry*. 2016. Vol. 70, no. 5. P. 547-556. DOI: 10.2298/HEMIND150918062B.
 12. **Ai C., Li J., Gong G., Zhao X., Liu P.** Preparation of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (H-NBR) with controllable molecular weight with heterogeneous catalytic hydrogenation after degradation via olefin cross metathesis // *Reactive and Functional Polymers*. 2018. Vol. 129. P. 53-57. DOI: doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.12.016.
 13. **Yun J., Zolfaghari A., Sane S.** Study of hydrogen sulfide effect on acrylonitrile butadiene rubber/hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber for sealing application in oil and gas industry // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. Vol. 139, no. 30. e52695. DOI: doi.org/10.1002/app.52695.
 14. **Van Krevelen D.W., Nijenhuis K.Тe.** Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1004 p.
 15. **Баскин И.И., Маджидов Т.И., Варнек А.А.** Введение в хемоинформатику. Ч. 3. Моделирование "структура - свойство". Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. 304 с.
 16. **Соловьёв М.Е., Дмитриев К.Е.** Компьютерное моделирование в химии. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2021. 256 с.
 17. **Батов Д.В.** Анализ, систематизация и прогнозирование термодинамических характеристик органических соединений и их растворов на основе аддитивно-группового метода // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, № 2. С. 8-59. DOI: 10.52957/27821900_2021_02_8. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>
 18. **Ильин А.А. Сизов Е.А. Соловьёв М.Е., Могилевич М.М.** Инкременты энтальпий испарения органических соединений // *Журнал общей химии*. 2000. Т. 70, № 7. С. 1088-1091.
 19. **Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Чебунин Р.В., Соловьёв М.Е.** Особенности межмолекулярных взаимодействий в органических соединениях с аномально низкими температурами кипения // *Журнал общей химии*. 2003. Т. 73, № 3. С. 360-366.
 20. **Ильин А.А., Соловьёв М.Е., Могилевич М.М., Семейкин И.Н., Королев Г.В.** Моделирование ассоциативных структур фторалкилметакрилатов // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*. 2002. Т. 44, № 4. С. 693-696.
 21. **Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.** Термохимия парообразования органических веществ, теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981. 291 с.
 22. **MacKay D., Shiu W.Y., Ma K.-C., Lee S. C.** Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Second Ed. Volumes I, III, IV. Boca Raton: CRC Press, 2006.
 23. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> Last update to data: 2022. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
 24. **Соловьёв М.Е.** Экспериментально-статистические методы в химико-технологических исследованиях с использованием программных средств Open Source. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2012. 263 с. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45667592>
 25. **Small P.A.** Some factors affecting the solubility of polymers // *Journal of Applied Chemistry*. 1953. Vol. 3, no. 2. P. 71-80. doi.org/10.1002/jctb.5010030205.
 26. **Fedors R.F.** A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids // *Polymer Engineering and Science*. 1974. Vol. 14, no. 2. P. 147-154. DOI: doi.org/10.1002/pen.760140211.



27. **Дмитриев К.Е., Соловьев М.Е.** Прогнозирование термодинамических свойств жирных кислот и их эфиров методом аддитивно-групповых вкладов // *Математика и естественные науки. Теория и практика: межвузовский сборник научных трудов. Вып. 17.* Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2022. С. 136-142.
28. **Solov'ev M.E., Raikhvarger A.B., Irzhak V.I.** Simulation of local dynamics of intermolecular interactions in nitrile-butadiene copolymers with carboxyl and hydroxyl groups // *Polymer Science. Series A.* 2021. Vol. 63, no. 4. P. 435-443. DOI: 10.1134/S0965545X21040076.
29. **Flory P.J.** Principles of Polymer Chemistry. NY, Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.

Поступила в редакцию 21.11.2022

Одобрена после рецензирования 25.11.2022

Принята к опубликованию 09.12.2022