Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies.
2025;20(3):237–252

ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

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

УДК 661.17
https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-237-252
EDN JPYWRA

CC BY

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование влияния мочевин и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию и термоокислительную стойкость эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука

Е.С. Бочкарёв, Д.М. Заправдина, Я.П. Кузнецов, Ю.М. Мкртчян, В.В. Бурмистров ✉, М.А. Ваниев

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

✉ *Автор для переписки, e-mail: w_tovn@mail.ru, vburmistrov@vstu.ru*

Аннотация

Цели. Исследование влияния мочевин и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и на их стойкость термоокислительному старению.

Методы. Квантово-химическими методами молекулярной механики ММ+ и с помощью полуэмпирического метода РМ3 проведен расчет исследуемых молекул мочевины и ее аналогов в программном комплексе HyperChem 8.0. Вулканизацию резин и оценку общей плотности сшивки изучали методом безроторной вулканометрии на реометре MonTech MDR 3000 Professional. Исследование динамических характеристик вулканизованных резин проводили в соответствии с ASTM D6601-02 и D5992-96. Эффективность исследуемых противостарителей к термоокислительному старению проводили по ГОСТ 9.024-74. Инфракрасные (ИК) спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 (Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Результаты. Впервые проведено исследование эффективности действия 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевины и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевины в качестве антиоксидантов для эластомеров в условиях термоокислительного старения. Изучено влияние указанных соединений на вулканизационные характеристики и общую плотность сшивки материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Выводы. Установлено, что значения энергии сродства к электрону и ее знак позволяют прогнозировать возможность использования отдельных молекул в качестве ускорителей процесса вулканизации или антиоксидантов. Показано, что при изменении энергии сродства к электрону от 0.051 (мочевина) до −1.115 (тиомочевина) и −1.365 эВ (селеномочевина) время до начала вулканизации изменяется от 15 до 3 и 2 мин соответственно. В результате термоокислительного старения резин на основе каучука БНКС-28 АН без стабилизатора с 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевиной, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевиной и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевиной значение общей плотности сшивки изменяется в ряду 33%, 23%, 25% и 29% соответственно. В этой связи сделан вывод, что применение 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины несколько улучшает стабильность резин при термоокислительном старении, а 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевина и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевина не ухудшают данный показатель при введении в резиновую смесь.

Ключевые слова

эластомеры, мочевина, тиомочевина, селеномочевина, бутадиен-нитрильный каучук, вулканизация, термоокислительная стойкость

Поступила: 21.10.2024
Доработана: 16.12.2024
Принята в печать: 08.04.2025

© Е.С. Бочкарёв, Д.М. Заправдина, Я.П. Кузнецов, Ю.М. Мкртчян, В.В. Бурмистров, М.А. Ваниев, 2025

Для цитирования

Бочкарёв Е.С., Заправдина Д.М., Кузнецов Я.П., Мкртчян Ю.М., Бурмистров В.В., Ваниев М.А. Исследование влияния мочевин и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию и термоокислительную стойкость эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):237–252. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-237-252

RESEARCH ARTICLE

The effect of ureas and their sulfur- and selenium-containing analogs on the vulcanization and thermo-oxidative resistance of elastomers based on nitrile butadiene rubber

Eugene S. Bochkarev, Daria M. Zapravdina, Yaroslav P. Kuznetsov, Iurii M. Mkrtchian, Vladimir V. Burmistrov ✉, Marat A. Vaniev

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ *Corresponding author, e-mail: w_tovn@mail.ru, vburmistrov@vstu.ru*

Abstract

Objectives. The study set out to investigate the effect of ureas and their sulfur- and selenium-containing analogs on the vulcanization of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubber and their resistance to thermo-oxidative aging.

Methods. The properties of the molecules of ureas under study were calculated by the MM+ quantum chemical method of molecular mechanics and PM3 semiempirical method using the HyperChem 8.0 software. Vulcanization of rubbers and total crosslink density were studied using the rotorless vulcanization method with a MonTech MDR 3000 Professional rheometer. The dynamic characteristics of vulcanized rubbers were investigated in accordance with ASTM D6601-02 and D5992-96 standards. The efficiency of the studied antioxidants against thermo-oxidative aging was evaluated in accordance with GOST 9.024-74. Infrared (IR) spectra of samples were recorded with an FT-801 Fourier-transform IR spectrometer (Russia) according to the attenuated total reflection method.

Results. For the first time, a study was conducted on the efficiency of 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea, 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea, and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea as antioxidants for elastomers under conditions of thermo-oxidative aging. The effect of these substances on the vulcanization characteristics and total crosslink density of materials based on nitrile butadiene rubber was investigated.

Conclusions. The values of electron affinity energy and its sign were shown to accurately predict the possibility of using individual molecules as accelerators of the vulcanization process or antioxidants. With a change in the electron affinity energy from 0.051 (urea) to −1.115 (thiourea) and −1.365 eV (selenourea), the time to the start of vulcanization was shown to change from 15 to 3 and 2 min, respectively. As a result of thermo-oxidative aging of rubbers based on BNKS-28 AN rubber without a stabilizer and with 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea, 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea, and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea, the total crosslink density changes by 33%, 23%, 25%, and 29%, respectively. In this connection, the use of 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea somewhat improves the stability of rubbers to thermo-oxidative aging, whereas 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea do not worsen this property when introduced into the rubber compound.

Keywords

elastomers, urea, thiourea, selenourea, nitrile butadiene rubber, vulcanization, thermo-oxidative resistance

Submitted: 21.10.2024
Revised: 16.12.2024
Accepted: 08.04.2025

For citation

Bochkarev E.S., Zapravdina D.M., Kuznetsov Ya.P., Mkrtchian I.M., Burmistrov V.V., Vaniev M.A. The effect of ureas and their sulfur- and selenium-containing analogs on the vulcanization and thermo-oxidative resistance of elastomers based on nitrile butadiene rubber. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol*. 2025;20(3):237–252. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-237-252

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие высоких температур и кислорода приводит к изменению первоначальных свойств эластомеров в зависимости от их ингредиентного состава [1, 2]. В качестве антиоксидантов эластомерных материалов в промышленности используются ароматические амины, замещенные фенолы, эфиры фосфористой кислоты, кремнийорганические соединения [3–6]. Упомянутые группы антиоксидантов имеют достаточно высокие значения давления насыщенных паров и плохо растворимы в каучуке, что приводит к ограничению их использования в пищевой и медицинской промышленности. В качестве стабилизатора резин для пищевой промышленности применяется 2,2-метилен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), более известный под названием «Агидол-2»[1]. Проведены исследования по применению в качестве термостабилизаторов анилов D,L-камфоры [7]. Интересными вариантами для применения в качестве термостабилизаторов могут выступать соединения сера(селен)-содержащих карбоксиалкилфенолов на основе селенсодержащих аналогов фенозан-кислоты (3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил) пропионовая кислота) [8] и соединения на основе 2,3-камфорахинона.

Применение современных расчетных систем позволяет проводить оценку совместимости и прогнозировать взаимодействия между макромолекулами полимера при воздействии различных агрессивных факторов [9]. В исследовании [10] разработана методика для выбора компонентов эластомерных композиций, основанная на квантово-химическом моделировании. Взаимосвязь полной энергии системы, полученной квантово-химическими методами расчета с релаксационными параметрами, в том числе динамическими методами испытаний, позволяет прогнозировать влияние добавок на свойства эластомерных композиций в целом.

В связи с вышесказанным цель данной работы — исследовать влияние мочевин и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и на их стойкость к термоокислительному старению.

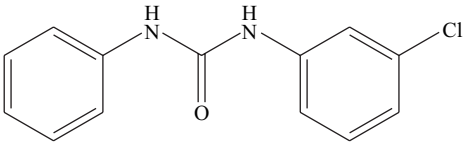
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

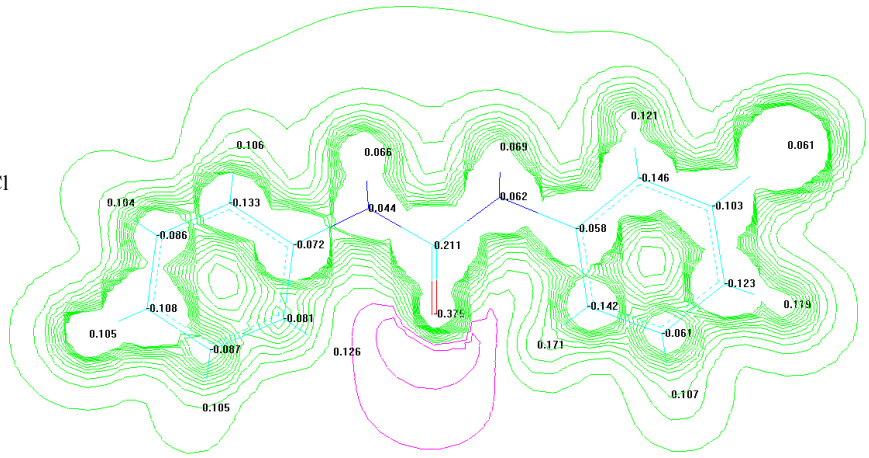
Структурные формулы исследуемых соединений, полученных в соответствии с синтезами, описанными в работах [11–13], а также их шифры представлены на рис. 1.

Объектами исследования являлись две группы образцов:

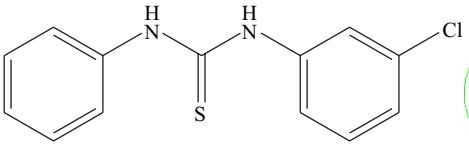
1. Образцы резиновых смесей на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АН (ТУ 38.30313-2006), полученного суспензионной полимеризацией при низких температурах (А) и содержащего неокрашивающий антиоксидант (Н), без добавок соединений, приведенных на рис. 1. Такие объекты имеют шифр ***K***. Образцы каучука, содержащие по 4 мас. ч. 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевины или 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевины на 100 мас. ч. каучука, обозначены шифрами ***KO***, ***KS*** и ***KSe*** соответственно.
2. Образцы резиновых смесей на основе товарного каучука БНКС-28 АН, не содержащие наполнитель. Их изготавливали на лабораторных вальцах 320 160/160 (*АООТ «Ярполимермаш»*, СССР) последовательным введением ингредиентов рецепта. В качестве активатора вулканизации использовали комбинацию оксида цинка (4 мас. ч.) и стеариновой кислоты (2 мас. ч.). Сшивающим агентом выступала сера (2 мас. ч.). В качестве ускорителя вулканизации использовали *N*-циклогексил-2-бензотиазол сульфенамид (1.5 мас. ч.). Такие образцы имеют шифр ***P***. В свою очередь, эластомерам, содержащим 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевину, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину или 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину в количестве 4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, присвоены шифры ***PO***, ***PS*** и ***PSe*** соответственно. Объектом сравнения выступали резины, содержащие стандартный противостаритель *N*-изопропил-*N*-фенил-1.4-фенилендиамин (4 мас. ч.) и ускоритель вулканизации *N*-циклогексил-2-бензотиазол сульфенамид (1.5 мас. ч.) с шифрами ***IPPD*** и ***CBS*** соответственно. Дозировка исследуемых соединений выбрана таким образом, чтобы получить различия в проявляемых свойствах резин, и с учетом того, что ***IPPD*** имеет низкое значение давления насыщенных паров (0.00046 кПа при 90°С), а его температура кипения (166°С) близка к температуре вулканизации (150°С). Дальнейшее увеличение нецелесообразно, поскольку приводит к миграции противостарителя из матрицы резины [14]. Для лучшего диспергирования противостарители вводились в первую очередь, а затем остальные ингредиенты резиновой смеси в порядке упоминания их в тексте.

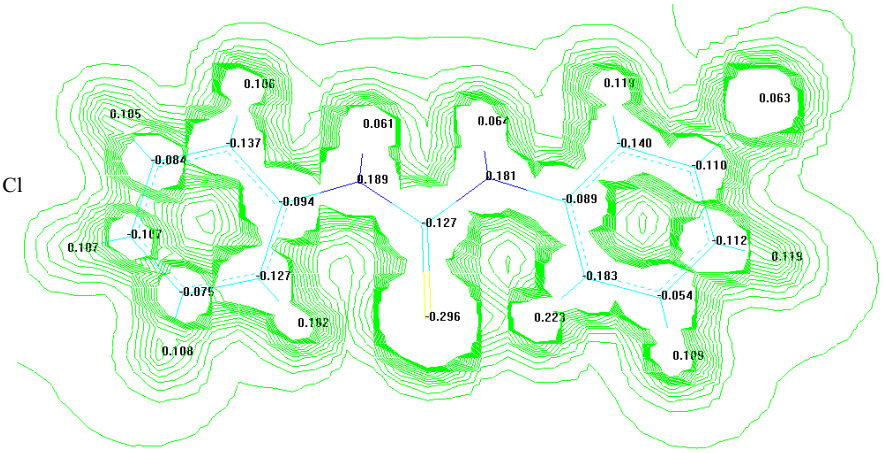
[1] Technical Information. Vulkanox BKF / Lanxess. 2004. http://www.symtake.com/tw/uploads/filelist/1000/2/1382580948_c0a80afd82d4d906.pdf. Дата обращения: 10.04.2024 г. / Accessed April 10, 2024.



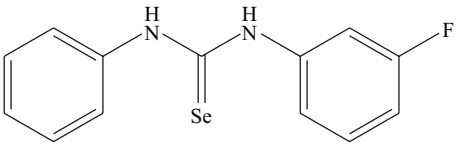


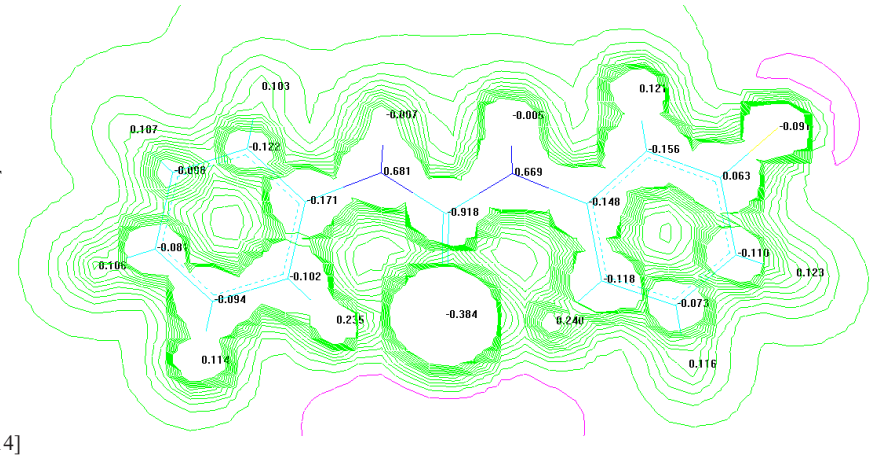
1-(3-Хлорфенил)-3-фенил мочевина (***O***) [12]
1-(3-Chlorophenyl)-3-phenylurea (***O***) [12]





1-(3-Хлорфенил)-3-фенил тиомочевина (***S***) [13]
1-(3-Chlorophenyl)-3-phenylthiourea (***S***) [13]





1-(3-Фторфенил)-3-фенил селеномочевина (***Se***) [14]
1-(3-Fluorophenyl)-3-phenylselenourea (***Se***) [14]

(a) (b)

Рис. 1. (a) Структуры; (b) распределение зарядов и электронной плотности исследуемых соединений

Fig. 1. (a) Structures, and (b) charge distributions and electronic densities of the studied molecules

Предварительно полученные химические соединения оценивали с использованием квантово-химических методов расчета молекул в программном комплексе HyperChem 8.0[2] (*Hypercube Inc.*, США). Оптимизацию геометрии молекул проводили с помощью метода молекулярной механики ММ+,

2 HyperChem Professional 8.0. http://www.hypercubeusa.com/. Дата обращения 25.02.2025 г. / Accessed February 25, 2025.

а затем с помощью полуэмпирического метода PM3 (Parameterized Model revision 3) получали диаграммы энергетических уровней, нижней вакантной молекулярной обитали (НВМО) и высшей занятой молекулярной обитали (ВЗМО), а также термодинамические параметры — энтальпию, энтропию и теплоемкость соединений. С помощью сравнения формы и энергий возбуждения ($\Delta E_{возб}$) указанных граничных молекулярных орбиталей можно сделать вывод о нуклеофильности или электрофильности изучаемых молекул. Также проводили расчет характеристик системы изучаемых молекул совместно с бутадиен-нитрильным каучуком для оценки их совместимости по изменению полных энергий системы и индивидуальных веществ.

Вулканизацию резин изучали методом безроторной вулканометрии на реометре MonTech MDR 3000 Professional (*MonTech*, Германия) при температуре 150°C по ГОСТ Р 54547-2011[3]. С помощью этого реометра определяли общую плотность сшивки (ν_{tot}) образцов вулканизованной резины в условиях сдвиговых деформаций при 100°C по данным изменения модуля накоплений в зависимости от деформации сдвига в соответствии со стандартом ASTM D6601-02[4] и методикой, описанной в работе [15]. В этом случае определяют взаимосвязь показателя ν_{tot} с равновесным динамическим модулем в соответствии с кинетической теорией эластичности резины [16] по уравнению (1):

$$\nu_{tot} = \frac{G_\infty}{3RT}, \quad (1)$$

где ν_{tot} — общая плотность сшивки, моль/см^3; G_∞ — равновесный динамический модуль, Па; R — абсолютная газовая постоянная (R = 8.314 Дж/моль·K), T — температура испытания (373.15 K).

Исследование динамических характеристик вулканизованных резин проводили в соответствии с ASTM D6601-02 и ASTM D5992-96[5] с помощью реометра MonTech MDR 3000 Professional в режиме работы Dynamic Moving Die Rheometer. Условия проведения динамических испытаний были выбраны из рекомендованных стандартом: температура 100°C, частота колебаний 10 Гц. Также оценивалось изменение динамических модулей после термоокислительного старения при 90°C в течение 72 ч в термошкафу. В этом случае к шифру добавляли соответствующую температуру, например, шифр ***PO90***.

Физико-механические характеристики вулканизованных резин оценивали в соответствии с ГОСТ 270-75[6]. Эффективность исследуемых противостарителей к термоокислительному старению определяли по ГОСТ 9.024-74[7] при температуре 100°C в течение 72 ч.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 (*НПФ «СИМЕКС»*, Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле ZnSe в диапазоне длин волн λ = 550–4000 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты мочевин и их ***S***- и ***Se***-содержащих аналогов полуэмпирическом методом PM3 в сравнении со стандартными соединениями, используемыми для ускорения вулканизации и в качестве антиоксидантов, представлены в табл. 1 и 2.

Из полученных значений энергий молекулярной обитали НВМО определили энергии сродства к электрону, которые связаны по теории функционала плотности, а также такие параметры, как дипольный момент, распределение зарядов и электронной плотности на аминных группах. Значения параметров позволяют предположить наличие реакционных центров синтезированных соединений. Указанные параметры представляют интерес, поскольку известно, что при термоокислительном старении бутадиен-нитрильный каучук вулканизуется из-за неспаренной пары электронов на атоме азота. Вместе

[3] ГОСТ Р 54547-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Стандартинформ; 2018. [GOST R 54547-2011. National Standard of the Russian Federation. Rubber compounds. Measurement of vulcanization characteristics using rotorless cure meters. Moscow: Standartinform; 2018.]

[4] ASTM D6601-02. Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer. https://www.astm.org/d6601-02.html. DOI: 10.1520/D6601-02. Дата обращения 25.02.2025 г. / Accessed February 25, 2025.

[5] ASTM D5992-96(2018). Standard Guide for Dynamic Testing of Vulcanized Rubber and Rubber-Like Materials Using Vibratory Methods. https://www.astm.org/d5992-96r18.html. DOI: 10.1520/D5992-96R18. Дата обращения 25.02.2025 г. / Accessed February 25, 2025.

[6] ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: ИПК Издательство стандартов; 1978 г. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978.]

[7] ГОСТ 9.024-74. Государственный стандарт Союза СССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. М.: Издательство стандартов; 1986 г. [GOST 9.024-74. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Rubbers. Methods of heat ageing stability determination. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1986.]

с тем, варьируя функциональные группы в молекуле мочевины для получения ***S***- и ***Se***-содержащих аналогов, имеющих одинаковое количество электронов на внешних энергетических уровнях (*ns*2, *np*4) и отличающихся энергией уровней, можно влиять на подвижность атомов водорода у аминогруппы. Отметим, что для противостарителей и антиозонантов (Агидол-2 и ***IPPD***) значение энергии сродства к электрону положительно, т.е. присоединение электрона сопровождается выделением энергии, в то время как ускоритель вулканизации ***CBS*** демонстрирует отрицательное значение. Можно предположить, что

Таблица 1. Результаты квантово-химического расчета энтальпии *H*, энтропии *S*, теплоемкости C_p, а также энергий молекулярной орбитали НВМО и ВЗМО молекул *

Table 1. Results of quantum-chemical calculation of the enthalpy *H*, entropy *S*, heat capacity C_p, and energies of molecular orbitals HOMO and LUMO of molecules*

Соединение Compound	*H*, кДж/моль *H*, kJ/mol	S^{298}, кДж/(моль·К) S^{298}, kJ/(mol·K)	C_p, кДж/(моль·К) C_p, kJ/(mol·K)	НВМО, эВ LUMO, eV	ВЗМО, эВ HOMO, eV	$\Delta E_{возб}$, эВ ΔE_{exc}, eV	Дипольный момент *D* Dipole moment *D*	Заряд атома азота Nitrogen atom charge
БНКС-28 АН BNKS-28 AN	284.8	0.9823	0.4959	0.664	−9.657	10.32	–	−0.077
Мочевина Urea	−171.7	0.2724	0.0586	1.061	−9.618	10.68	4.071	−0.017
O	67.2	0.4676	0.2026	0.051	−8.921	8.97	2.512	0.045
S	344.3	0.5526	0.2872	−1.115	−8.614	7.49	4.376	0.189
Se	158.0	0.4631	0.2095	−1.365	−8.234	6.86	4.493	0.277
IPPD	148.9	0.5122	0.2473	0.224	−8.179	8.40	2.116	0.031
Агидол-2 Agidol-2	−278.0	0.4945	0.2583	0.397	−8.723	9.12	1.425	–
CBS	143.5	0.5152	0.2440	−0.878	−8.911	8.03	2.025	−0.105

* ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь; НВМО — нижняя вакантная молекулярная обиталь; разница их энергий ($\Delta E_{возб} = E_{НВМО} - E_{ВЗМО}$).

* HOMO is the highest occupied molecular orbital, LUMO is the lowest unoccupied molecular orbital, and $\Delta E_{exc} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ is the difference of the energies of the orbitals; BNKS-28 AN is synthetic nitrile butadiene rubber.

Таблица 2. Оценка изменения полной энергии систем каучук–исследуемое соединение

Table 2. Estimation of changes in the total energy of rubber–compound systems

Соединение Compound	*E*, кДж/моль *E*, kJ/mol	$E_{БНК}$ кДж/моль E_{NBR}, kJ/mol	$E_{системы}$ кДж/моль E_{system}, kJ/mol	ΔE, кДж/моль ΔE, kJ/mol	Растворимость соединения в каучуке Solubility of compound in rubber
O	−226352	−385474	−643961	−32134.8	Растворимо Soluble
S	−244968	−385474	−633457	−3014.7	Растворимо Soluble
Se	−257781	−385474	−646345	−3089.71	Растворимо Soluble
IPPD	−229879	−385474	−618360	−3006.74	Растворимо Soluble

Примечание: E — расчетные значения энергии индивидуальных исследуемых соединений; $E_{БНК}$ — расчетные значения энергии бутадиен-нитрильного каучука; $E_{системы}$ — расчетные значения энергии смеси бутадиен-нитрильного каучука с исследуемыми соединениями в боксе, имитирующем объем каучука; $\Delta E = E + E_{БНК} - E_{системы}$.

Note: E are the calculated energies of individual compounds under study; E_{NBR} are the calculated energies of nitrile butadiene rubber; E_{system} are the calculated energies of mixtures of nitrile butadiene rubber with compounds under study in a box simulating the volume of rubber; $\Delta E = E + E_{NBR} - E_{system}$.

соединения ***S*** и ***Se***, для которых значения энергий равны −1.115 и −1.365 эВ соответственно, будут ускорять вулканизацию, при этом последний — в большей степени. Кроме того, данные соединения могут иметь мезомерные канонические тио- и селеноамидные формы, несущие отрицательный заряд на атоме серы и положительный на атомах азота амидинового фрагмента. В свою очередь, атомы серы/селена являются сильными нуклеофильными центрами, в результате чего указанные соединения могут выступать донорами серы/селена, выступающими в качестве сшивающего агента [17]. В тоже время соединение под шифром ***O*** имеет энергию сродства к электрону, равную 0.051 эВ, и не проявляет свойства нуклеофила, а следовательно, не будет вступать в реакцию с нитрильной группой. Из электронной структуры видно (рис. 1), что данное соединение имеет не поделенную электронную пару, препятствующую реакции с нитрильной группой. Однако в процессе нагрева с серой такой донор электронной пары может реагировать с ней с образованием тиомочевины, что оказывает влияние на скорость вулканизации.

Расчет модели системы каучук–исследуемая молекула начинается с нахождения состояния с минимальной потенциальной энергией, которому обычно соответствует равновесная геометрия расположения атомов. На рис. 2 приведены результаты расчета минимальных энергий исследуемых соединений в сравнении со стандартным антиоксидантом ***IPPD*** методами молекулярной динамики.

Нахождение распределения электронной плотности в молекулах и силовых констант связей позволяет рассчитать различные физико-химические параметры системы каучук–исследуемая молекула. Из рис. 2, показывающего изменение кинетической и потенциальной энергии во времени для исследуемых соединений в среде каучука БНКС, видно, что значения изменения потенциальной энергии соединения под шифром ***O*** имеют схожую величину со стандартно применяемым противостарителем ***IPPD***. Замена гетероатома на серу и селен в соединениях приводит к снижению данного параметра. Прежде всего отметим то, что высокомолекулярные соединения обладают ограниченной молекулярной подвижностью. Образование переходного комплекса сопровождается перегибридизацией атомов углерода основной цепи каучука из sp^3 в sp^2-гибридное состояние, которое лимитируется структурной релаксацией. Более высокие

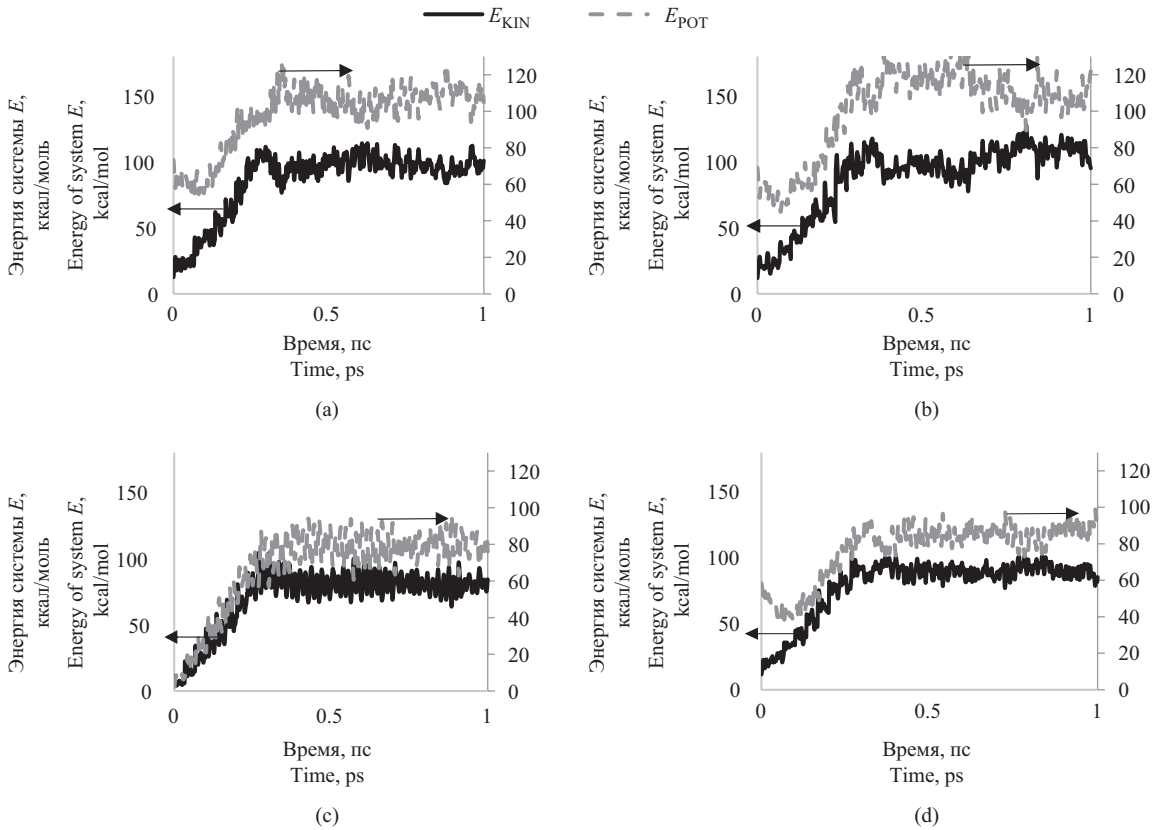


Рис. 2. Расчетные значения минимальных энергий (E_{KIN} — кинетическая энергия и E_{POT} — потенциальная энергия) стандартного антиоксиданта ***IPPD*** (a), мочевины ***O*** (b), серосодержащего ***S*** (c) и селенсодержащего ***Se*** (d) аналога в каучуке

Fig. 2. Calculated minimum values of kinetic energy E_{KIN} and potential energy E_{POT} of (a) the standard antioxidant ***IPPD***, (b) urea ***O***, and (c) sulfur-containing ***S*** and (d) selenium-containing ***Se*** analogs in rubber

значения потенциальной энергии показывают, что за время реакции окисления кислородом при высоких температурах не успевает образоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения. В связи с этим, от соединения под шифром ***O*** можно ожидать проявление свойств антиоксиданта, препятствующего термоокислительной деструкции макромолекул, но не препятствующего структурированию каучука по нитрильным группам.

Изменения энергии системы и индивидуальных веществ показало, что отрицательные значения энергии предполагают возможность процесса самоорганизации системы полимер–исследуемое соединение и, как следствие, их совместимость.

Результаты влияния мочевин и их ***S***- и ***Se***-содержащих аналогов при температуре 150°C на структурирование каучука БНКС-28 АН без вулканизующей группы и для резиновых смесей, вулканизованных стандартной серной системой, представлено на рис. 3.

Из зависимостей рис. 3a можно увидеть, что соединение типа ***Se*** приводит к структурированию бутадиен-нитрильного каучука (образец ***KSe***) даже в отсутствии сшивающего агента. В несколько меньшей степени наблюдается увеличение крутящего момента и при введении в каучук ***S***-содержащего аналога мочевины.

Поскольку наличие ускорителя вулканизации ***CBS*** может приводить к протеканию побочных реакций при вулканизации резин, содержащих олигомерный ненасыщенный поликетон, как было показано в работе [18], нами было оценено влияние мочевины и ее ***S***- и ***Se***-содержащих аналогов на вулканизацию. При введении синтезированных продуктов в резиновые смеси, содержащие вулканизующую систему (рис. 3b), было отмечено, что указанные выше ***S***- и ***Se***-аналоги мочевины (в составе образцов ***PS*** и ***PSe***) приводили к снижению параметра «время до начала вулканизации» с 6 до 3 и 2 мин соответственно. Кроме того, значения максимального крутящего момента вулканизатов увеличилось с 8 до 10 дН·м для обеих добавок. В этой связи отметим, что данные соединения выступают в качестве соагентов вулканизации при формировании структуры эластомеров.

Для соединения типа ***O*** нами был отмечен обратный эффект. Использование данного соединения совместно с вулканизующей системой ***CBS***–сера привело к увеличению времени подвулканизации резин с 6 до 15 мин и к снижению крутящего момента и скорости вулканизации в целом. Экспериментальные данные вулканизации подтверждают предположения, основанные на данных квантово-химического расчета в HyperChem 8.0.

На рис. 4 представлены физико-механические характеристики вулканизованных резин и их изменение после старения при 100°C в течение 72 ч.

Результаты оценки показателей «условная прочность при растяжении» и «относительное удлинение при разрыве» (рис. 4a и 4b) и их изменение после старения показывают, что введение ***S*** и ***Se***-содержащих аналогов мочевины повышают прочность при разрыве резин. Введение соединения ***O***-типа оказывает незначительное влияние на данный параметр. Однако во всех случаях изменение условной прочности при растяжении меняло знак, а в случае резин, содержащих соединение ***O***-типа, данный показатель изменялся в меньшей степени. Вероятно, введенные добавки смещали процесс в сторону деструкции макромолекул, препятствуя сшиванию по нитрильным группам

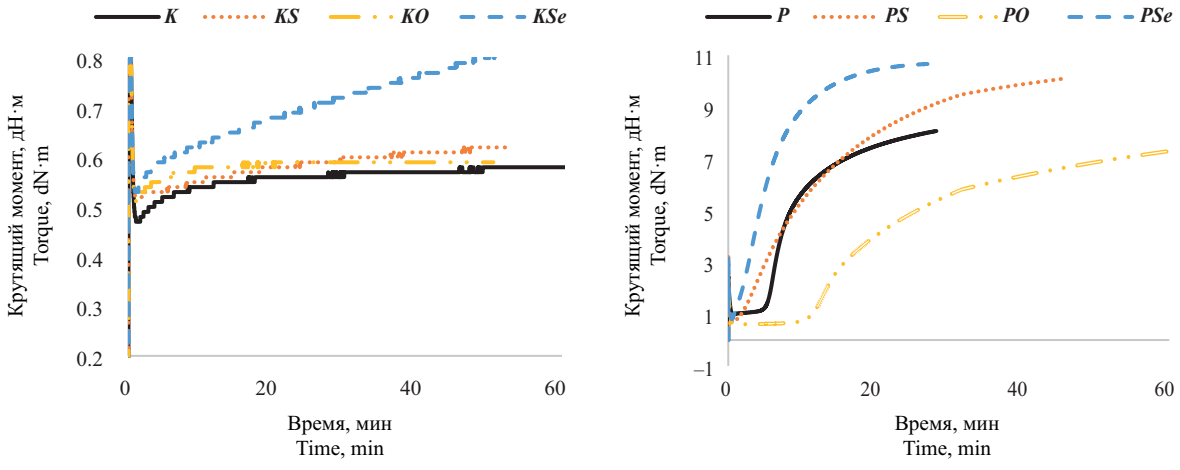


Рис. 3. Зависимость изменения крутящего момента от времени для каучука БНКС-28 АН с исследуемыми аналогами мочевин: (a) без вулканизующей системы; (b) с вулканизующей системой ***CBS***–сера

Fig. 3. Torque versus time for BNKS-28 AN rubber with the urea analogs under study (a) without a vulcanizing system and (b) with the ***CBS***–sulfur vulcanizing system

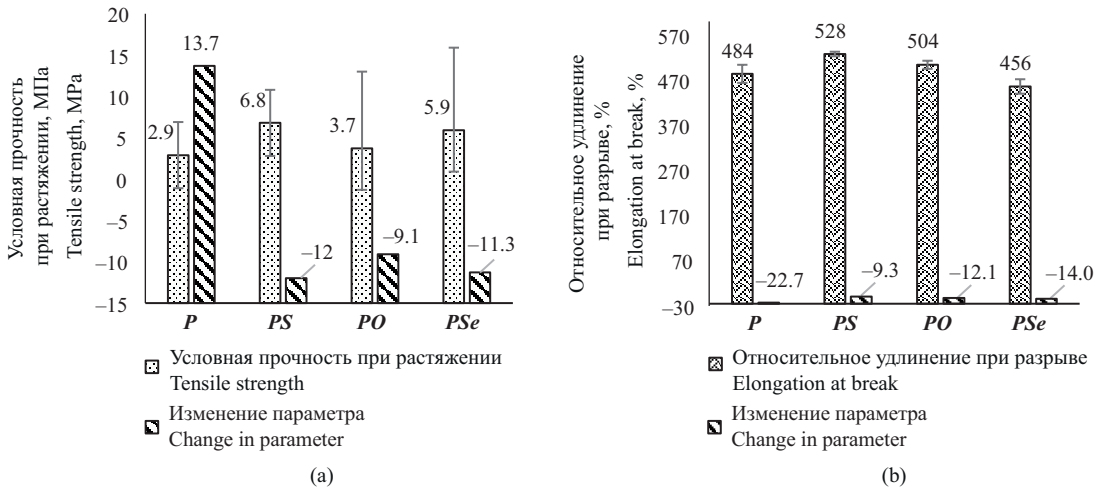


Рис. 4. Влияние исследуемых аналогов мочевин на условную прочность при растяжении (a) и относительное удлинение при разрыве (b) и их изменение после термоокислительного старения при температуре 100°C в течение 72 ч

Fig. 4. Effect of the studied urea analogs on (a) engineering tensile strength and (b) relative elongation at break and their changes after thermo-oxidative aging at 100°C for 72 h

каучука. Изменение относительного удлинения при разрыве после старения несколько снижалось для резин, содержащих исследуемые соединения.

Для полученных смесей каучука с мочевиной и ее ***S***- и ***Se***-содержащими аналогами, а также резин на их основе, были оценены изменения модуля накоплений G' и модуля потерь G''. На рис. 5 представлено влияние мочевины и ее ***S***- и ***Se***-содержащих аналогов на изменение модулей накоплений и потерь каучука (оцениваются в соответствии с ASTM D6601-02) после его выдержки в пресс-формах реометра при температуре 150°C в течение 4 ч.

Из рис. 5 видно, что длительное воздействие повышенной температуры на каучук БНКС-28 АН (150°C в течение 4 ч) приводит к значительному росту модуля накоплений и модуля потерь в результате сшивания по нитрильным группам каучука (см. рис. 6). Содержание в каучуке ***S***, ***Se*** и ***O*** замедляет данный процесс, что видно по несколько сниженным значениям модулей накопления и потерь. При этом общая плотность сшивки после выдержки при указанной выше температуре изменяется на 18% для БНКС-28 АН и 8% в случае использования соединения под шифром ***O*** (см. табл. 3). Важно отметить, что общая плотность сшивки (ν_{tot}) является суммой значений физической плотности сшивки (ν_{ph}) и химической плотности сшивки (ν_{ch}), а ее первичное значение, оцененное для несшитого каучука, определяется физическими переплетениями макромолекул. Выдержка каучука БНКС-28 АН при 150°C приводит к протеканию процессов деструкции макромолекул каучука и их сшивки по нитрильным группам, причем последний из указанных процессов является

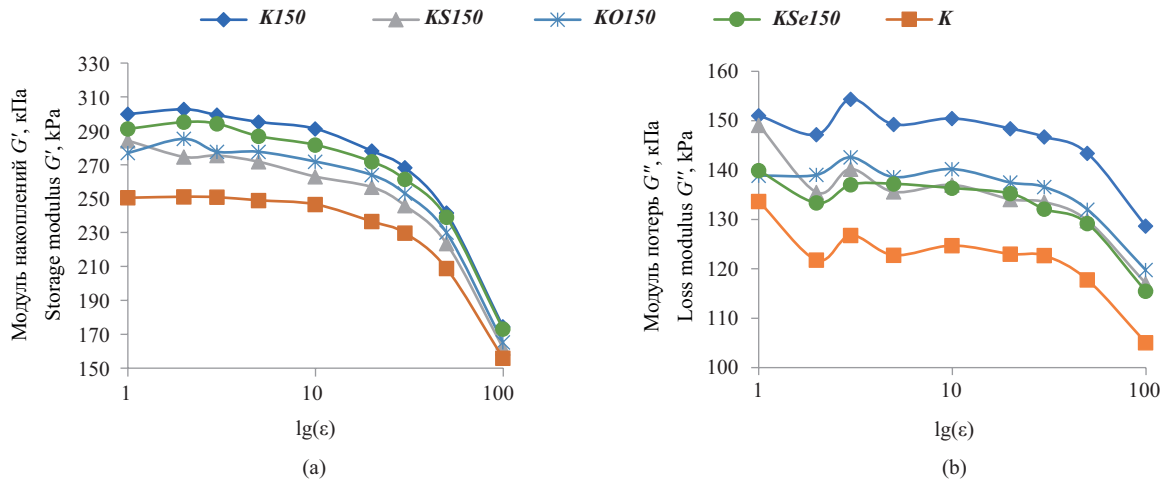


Рис. 5. Зависимость изменения модуля накоплений G' (a) и потерь G'' (b) от логарифма деформации сдвига

Fig. 5. (a) Storage modulus G' and (b) loss modulus G'' versus logarithm ε of shear strain

Таблица 3. Влияние исследуемых соединений на значения общей плотности сшивки ν_{tot} резин и каучука до и после выдержки при повышенных температурах

Table 3. Effect of the studied compounds on the total crosslink density ν_{tot} in rubbers and elastomers before and after exposure to elevated temperatures

Выдержка резиновых смесей при температуре 150°C в течение 4 ч Exposure of rubber compounds to 150°C for 4 h				
Шифр резиновой смеси Rubber compound	***K150***	***KO150***	***KS150***	***KSe150***
$\nu_{tot}\cdot10^{-3}$, моль/см^3 $\nu_{tot}\cdot10^{-3}$, mol/cm^3	0.33	0.30	0.30	0.32
Шифр резины Rubber	***P***	***PO***	***PS***	***PSe***
$\nu_{tot}\cdot10^{-3}$, моль/см^3 $\nu_{tot}\cdot10^{-3}$, mol/cm^3	0.87	0.81	0.95	0.94
Старение резин при температуре 90°C в течение 72 ч Aging of rubbers at 90°C for 72 h				
Шифр резины Rubber	***P90***	***PO90***	***PS90***	***PSe90***
$\nu_{tot}\cdot10^{-3}$, моль/см^3 $\nu_{tot}\cdot10^{-3}$, mol/cm^3	1.16	1.02	1.20	1.22

Примечание: значение общей плотности сшивки для вальцованного каучука марки БНКС-28 АН составляет $0.28\cdot10^{-3}$ моль/см^3.
Note: the total crosslink density of rolled BNKS-28 AN rubber is $0.28\cdot10^{-3}$ mol/cm^3.

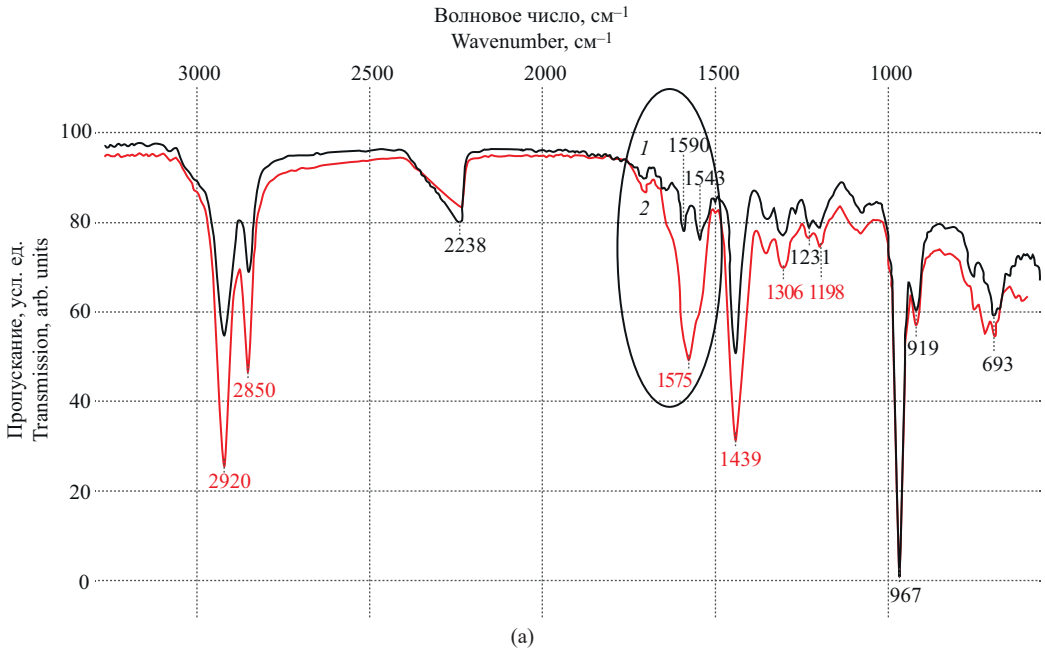


Рис. 6. ИК-спектры Фурье каучука до (*1*, черный) и после (*2*, красный) старения, содержащего (a) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевину (***KO*** и ***KO150***), (b) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (***KS*** и ***KS150***) и (c) 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (***KSe*** и ***KSe150***)

Fig. 6. Fourier-transform IR spectra before (*1*, black) and after (*2*, red) aging of rubbers containing (a) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (***KO*** and ***KO150***), (b) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (***KS*** and ***KS150***), and (c) 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (***KSe*** and ***KSe150***)

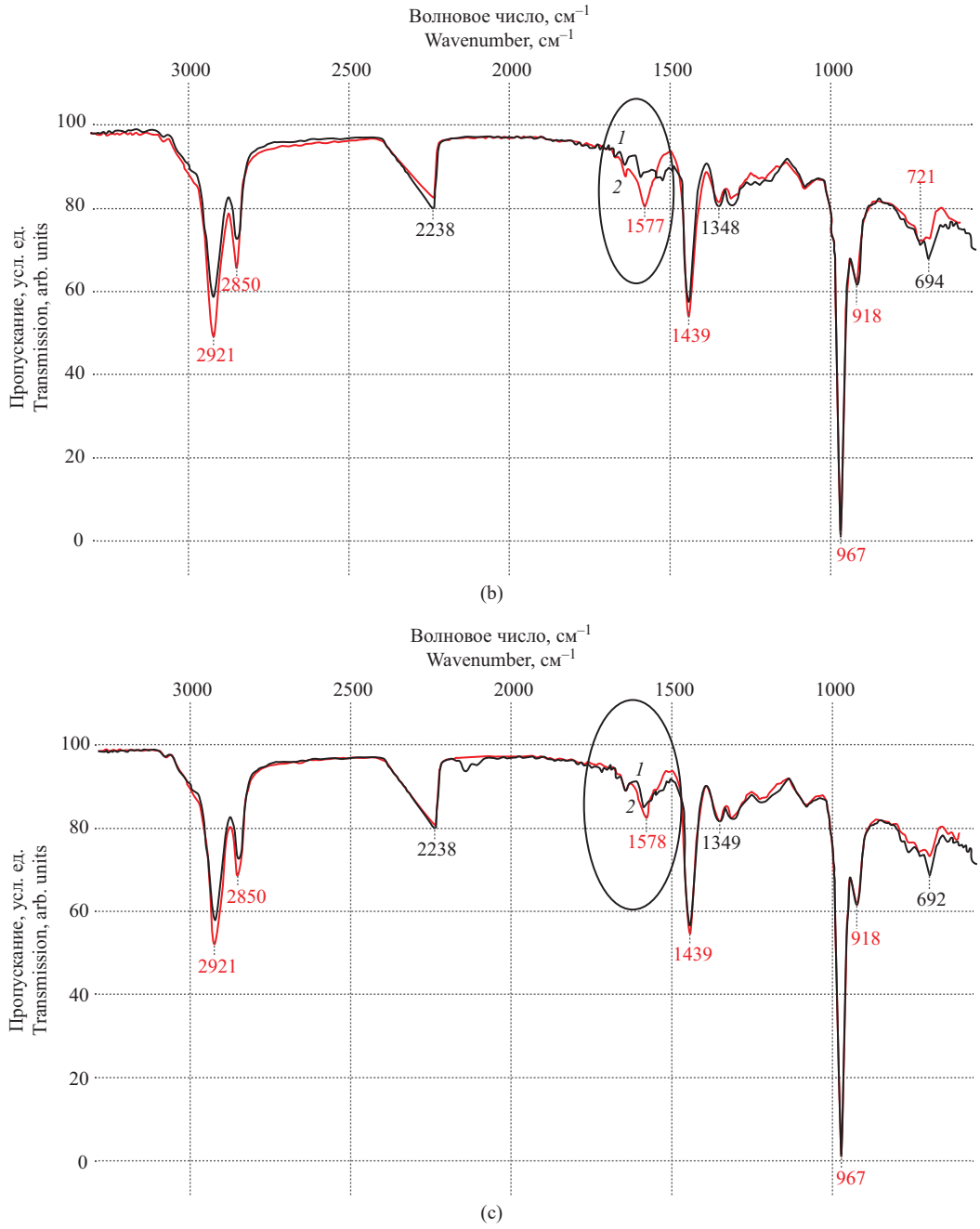


Рис. 6. ИК-спектры Фурье каучука до (*1*, черный) и после (*2*, красный) старения, содержащего (a) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевину (***KO*** и ***KO150***), (b) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (***KS*** и ***KS150***) и (c) 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (***KSe*** и ***KSe150***)

Fig. 6. Fourier-transform IR spectra before (*1*, black) and after (*2*, red) aging of rubbers containing (a) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (***KO*** and ***KO150***), (b) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (***KS*** and ***KS150***), and (c) 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (***KSe*** and ***KSe150***)

преобладающим. В результате структурирования макромолекул каучук терял способность к растворению в толуоле и хлороформе, что не позволило оценить изменение значений характеристической вязкости. При этом на ИК-спектрах Фурье (рис. 6) отмечен значительный рост полосы спектра в области 1575–1590 см$^{-1}$, отвечающей за образование сшивки типа C=N–C.

Несмотря на незначительное изменение степени сшивания для каучука с мочевиной после выдержки при повышенной температуре (***KO150***), полоса пропускания 1592 см$^{-1}$ (группа C=N–C) демонстрировала значительное увеличение. Одновременно с этим происходило уменьшение полосы нитрильной группы каучука в области (2250 см$^{-1}$). При использовании ***S***-аналога мочевины увеличение полосы пропускания

1592 см$^{-1}$ (группа C=N–C) и уменьшение полосы нитрильной группы каучука в области (2250 см$^{-1}$) проявлялось в меньшей степени. В случае же использования ***Se***-аналога мочевины в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука, химическая сшивка его макромолекул, вероятно, обусловлена проявлением способности указанного выше соединения выступать в качестве донора сшивающих агентов, а не образованием C=N–C сшивки по нитрильным группам.

Аналогично изменение динамических свойств до и после старения при температуре 90°C в течение 72 ч проводилось для резин, содержащих вулканизующую группу ***CBS***–серы (рис. 7 и 8).

Следует отметить, что резины, содержащие ***S*** и ***Se***-аналоги мочевин, демонстрируют значительное увеличение модуля накоплений ненаполненных резин (рис. 7). Для резины под шифром ***PO*** значение модуля практически не изменилось. После термоокислительного старения резин отмечено увеличение модуля накоплений для всех резин (рис. 7b). Отметим, что при наличии вулканизующей группы ***S***- и ***Se***-содержащие аналоги

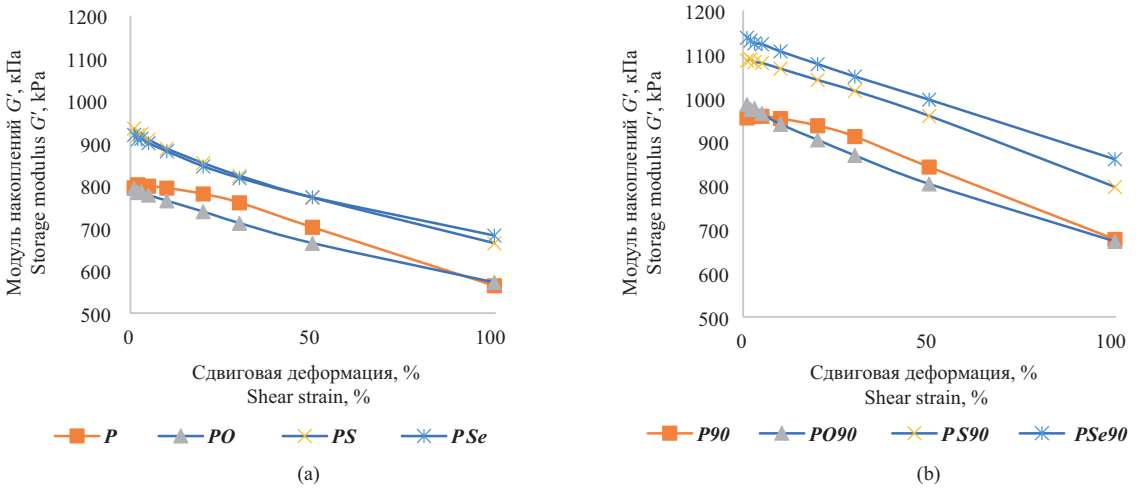


Рис. 7. Зависимость изменения модуля накоплений *G′* резин (***P*** и ***P90***), содержащих 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевину (***PO*** и ***PO90***), 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (***PS*** и ***PS90***) и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (***PSe*** и ***PSe90***), (a) исходных и (b) после старения при температуре 90°C в течение 72 ч

Fig. 7. Storage moduli *G′* (a) before and (b) after aging at 90°C for 72 h of the unfilled rubbers (***P*** and ***P90***) and rubbers containing 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (***PO*** and ***PO90***), 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (***PS*** and ***PC90***), and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (***PSe*** and ***PSe90***)

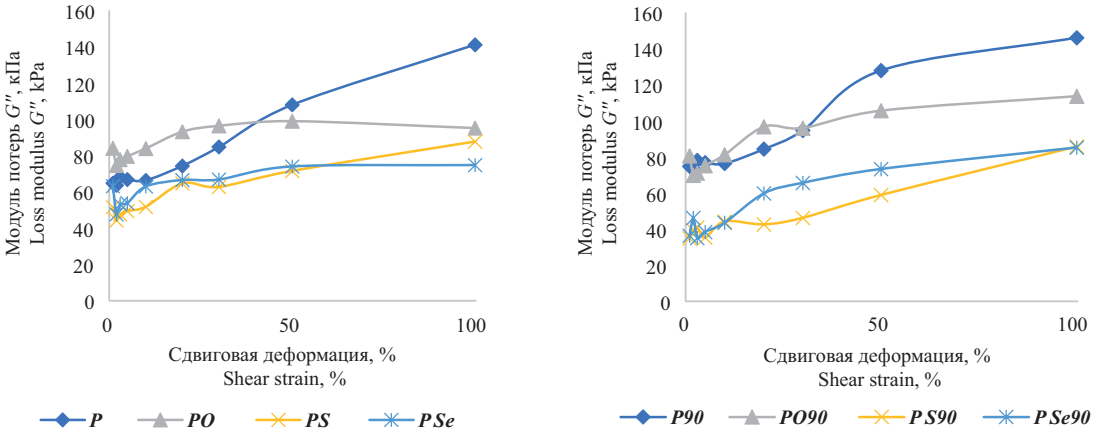


Рис. 8. Зависимость изменения модуля потерь *G″* резин (***P*** и ***P90***), содержащих 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевину (***PO*** и ***PO90***), 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (***PS*** и ***PS90***) и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (***PSe*** и ***PSe90***), (a) исходных и (b) после старения при температуре 90°C в течение 72 ч

Fig. 8. Loss moduli *G″* (a) before and (b) after aging at 90°C for 72 h of the unfilled rubbers (***P*** and ***P90***) and the rubbers containing 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (***PO*** and ***PO90***), 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (***PS*** and ***PC90***), and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (***PSe*** and ***PSe90***)

мочевины в значительной степени увеличивают модуль накоплений.

Изменение модуля потерь от деформации сдвига показаны на рис. 8.

Графические зависимости, представленные на рис. 8а, указывают на увеличение составляющей комплексного модуля, отвечающей за рассеивание механической энергии в тепловую. Введение мочевины и ее ***S***- и ***Se***-содержащих аналогов приводит к снижению диссипации механической энергии в тепловую за счет более высокой общей плотности сшивания, которая увеличивается от $0.87 \cdot 10^{-3}$ моль/см^3 для резин БНКС-28 без добавок до $0.94 \cdot 10^{-3}$ моль/см^3 для ***S*** и ***Se***-содержащих аналогов. Значения модуля потерь после термоокислительного старения (рис. 8b) также в большей степени увеличиваются для резин под шифром ***PO90***. При этом общая плотность сшивки после термоокислительного старения резин изменяется: 33%, 23%, 25% и 29% для резин под шифрами ***P90***, ***PO***, ***PS90*** и ***PSe90*** соответственно. Это демонстрирует некоторый стабилизирующий эффект применяемых соединений мочевины. Однако механизм защитного действия разный, на что указывают ИК-Фурье спектры (рис. 9).

Так же, как и в случае с каучуком, на ИК-спектрах отмечается увеличение полосы пропускания в области 1590–1595 см$^{-1}$. Однако для резин, содержащих селен (***PSe90***), после старения не наблюдается появления пика в указанной области, а для аналога, содержащего серу, данный пик имеет не столь значимое увеличение.

Сопоставляя полученные расчетные данные значений энергии сродства к электрону для мочевины и ее ***S*** и ***Se***-содержащих аналогов (табл. 1) со значениями общей плотности сшивки соответствующих резин (табл. 3), отметим их похожее поведение. А именно, снижение энергии сродства к электрону исследуемых соединений в ряду от 0.051 и −1.115 до −1.365 эВ (для ***O***, ***S*** и ***Se***) приводит к увеличению общей плотности сшивки соответствующих образцов резин ***PO***, ***PS*** и ***PSe*** от 23% и 25% до 29% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании получено, что 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевина, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевина и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевина проявляют активность в качестве ускорителей вулканизации и термостабилизаторов резин. Обнаружено, что значения энергии сродства к электрону и ее знак, полученные с применением

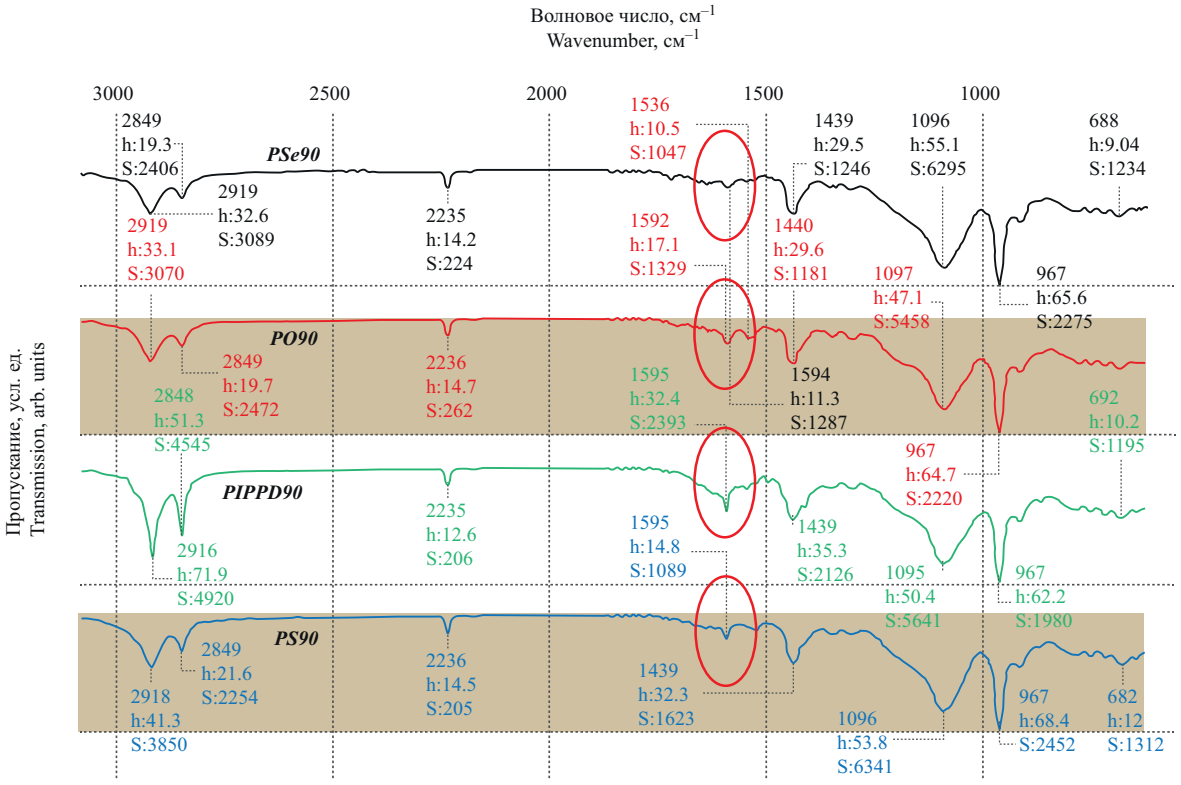


Рис. 9. ИК-Фурье спектры резин на основе каучука БНКС-28 АН после старения

Fig. 9. Fourier-transform IR spectra of rubber based on BNKS-28 AN after thermo-oxidative aging

квантово-химического расчета, позволяют прогнозировать возможность использования отдельных молекул в качестве ускорителей процесса вулканизации. При этом при отрицательном индексе числа и росте его значения по модулю увеличивается скорость вулканизации в главном периоде и снижается время до начала вулканизации. Например, при изменении энергии сродства к электрону от 0.051 (мочевина) до −1.115 (тиомочевина) и −1.365 эВ (селеномочевина), время до начала вулканизации изменяется от 15 до 3 и 2 мин соответственно. В случае использования селеномочевины по результатам ИК-спектроскопии также не наблюдается циклизации нитрильных групп каучука. В результате термоокислительного старения резин на основе каучука БНКС-28 АН без стабилизатора, с 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевиной, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевиной и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевиной значение общей плотности сшивки изменяется в ряду 33%, 23%, 25% и 29% соответственно. В свою очередь, изменение прочности при растяжении после термоокислительного старения составляет +13%, −9%, −12% и −11.3% для образцов резин под шифрами ***P***, ***PO***, ***PS*** и ***PSe*** соответственно. В этой связи отметим, что применение 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины несколько улучшает стабильность резин при термоокислительном старении, а 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевина и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевина не ухудшают данный показатель при введении в резиновую смесь.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 1/656-24.

Acknowledgments

The work was supported by the Volgograd State Technical University, the development program of “Priority 2030”, the scientific project No. 1/656-24.

Вклад авторов

Е.С. Бочкарёв — разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

Д.М. Заправдина — разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

Я.П. Кузнецов — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

Ю.М. Мкртчян — проведение ИК-исследований.

В.В. Бурмистров — разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

М.А. Ваниев — консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Authors’ contributions

E.S. Bochkarev — design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

D.M. Zapravdina — design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

Ya.P. Kuznetsov — conducting the experiment, data processing, and analysis of the results.

I.M. Mkrtchian — conducting IR research.

V.V. Burmistrov — design of the research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

M.A. Vaniev — consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Костерин Д.В. Оценка кинетических параметров высокотемпературного старения резин на основе этиленпропиленового каучука. Вестник Казанского технологического университета. 2014;17(1):169–171.
2. Khankishiyeva R.F. The improvement of physical and mechanical properties of sealers based on nitrile-butadiene rubber and combination of nano-metal oxides. *SOCAR Proceedings*. 2020;3:174–182. https://doi.org/10.5510/OGP20200300459
3. Дорофеев А.Н., Земский Д.Н. Оксипропилированные ароматические диамины – стабилизаторы шинных резин. *Каучук и резина*. 2016;5:30–33.
4. Ахмадуллин Р.М., Каримов И.А., Ахметшин И.Ф., Котырев Е.А., Алиманов Д.В., Наделяев К.Л. Исследование стабилизирующей эффективности термостабилизаторов бисфенол-5 и вулканокс BKF при производстве бутадиен-нитрильного каучука. *Каучук и резина*. 2017;76(4):210–213.

REFERENCES

1. Gaidadin A.N., Petryuk I.P., Kosterin D.V. Evaluation of kinetic parameters of high-temperature aging of rubbers based on ethylene-propylene rubber. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2014;17(1):169–171 (in Russ).
2. Khankishiyeva R.F. The improvement of physical and mechanical properties of sealers based on nitrile-butadiene rubber and combination of nano-metal oxides. *SOCAR Proceedings*. 2020;3:174–182. https://doi.org/10.5510/OGP20200300459
3. Dorofeev A.N., Zemskii D.N. New stabilizers based on *p*-phenylene diamine for tire rubbers. *Kauchuk i Rezina*. 2016;5:30–33 (in Russ).
4. Akhmadullin R.M., Karimov I.A., Akhmetshin I.F., Kotyrev E.A., Alimanov D.V., Nadelyaev K.L. Study of the stabilizing efficiency of thermal stabilizers bisphenol-5 and vulcanox BKF at production of butadiene acrylonitrile rubber. *Kauchuk i Rezina*. 2017;76(4):210–213 (in Russ).

5. Чиркова Ю.Н., Дорофеев А.Н., Гайфетдинов Р.Р. Влияние стабилизаторов класса *N*-фенил, *N*′-оксиалкил-*п*-фенилендиамин на стойкость резин к термоокислительному и озонному старению. *Вестник Технологического университета*. 2018;21(3):98–102.
6. Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Насретдинова Р.Н., Гарифуллина Г.Г., Мицукова Д.С., Герчиков А.Я., Мустафин А.Г. Определение констант скорости обрыва цепи радикально-цепного окисления органических соединений на молекулах антиоксидантов методом QSPR. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020;9:1679–1691.
7. Вернигора А.А., Нилидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новаков И.А. Влияние анилов D,L-камфоры на термоокислительную стойкость резины на основе бутадиеннитрильного каучука. *Известия ВолгГТУ*. 2021;252(5):47–52. https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52
8. Хольшин С.В., Ягунов С.Е., Кандалинцева Н.В., Просенко А.Е. Синтез новых селенсодержащих аналогов фенозан-кислоты. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2019;(12):2374–2376.
9. Аверина А.Е., Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Сарваева Г.А., Николаев Е.В. Применение квантово-химических расчетов для оценки процессов старения полиэтилентерефталата при воздействии климата. *Авиационные материалы и технологии*. 2020;3(60):47–56. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56
10. Valiev H.H., Vorobyev V.V., Karnet Yu.N., Kornev Yu.V., Yumaschev O.B. Application of quantum-chemical modeling results in experimental investigations of silicone composites. *Mater. Phys. Mechan.* 2017;32(3):293–297.
11. Siddique M.U.M., McCann G.J.P., Sonawane V., Horley N., Williams I.S., Joshi P., Chaudhuri B. Biphenyl urea derivatives as selective CYP1B1 inhibitors. *Org. Biomol. Chem.* 2016;14(38):8931–8936. https://doi.org/10.1039/C6OB01506A
12. Serrano J.L., Soeiro P.F., Reis M.A., Boto R.E.F., Silvestre S., Almeida P. Synthesis and process optimization of symmetric and unsymmetric barbiturates C5-coupled with 2,1-benzisoxazoles. *Mol. Diver*. 2020;24(1):155–166. https://doi.org/10.1007/s11030-019-09937-4
13. Кузнецов Я.П., Рассказова Е.В., Питушкин Д.А., Ештуков А.В., Васипов В.В., Бурмистров В.В., Бутов Г.М. Синтез и свойства 1,3-дизамещенных мочевин и их изостерических аналогов, содержащих полициклические фрагменты: XI. 1-[(Адамантан-1-ил)алкил]-3-арил селеномочевины. *Журн. орган. химии*. 2021;57(7):929–941. https://doi.org/10.31857/S0514749221070028
14. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). *Большой справочник резинщика*: в 2-х ч. Ч. 1. *Каучуки и ингредиенты*. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ; 2012. С. 209.
15. Blume A., Kiesewetter J. Determination of the crosslink density of tire tread compounds by different analytical methods. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2019;72(9):33–42.
16. Sperling L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.; 2006. P. 504.
17. Литвинов И.А., Бурмистров В.В., Файзуллин Р.Р. Строение некоторых адамантилсодержащих мочевин и водородные связи в их кристаллах. *Журн. структурн. химии*. 2022;63(8):96114. https://doi.org/10.26902/JSC_id96114
18. Ворончихин В.Д., Сороченко О.В., Семиколенов С.В., Иванов Д.П., Бабушкин Д.Э., Дубков К.А. Влияние олигомерного ненасыщенного поликетона на вулканизацию эластомерных композиций в присутствии сульфенамида Ц. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020;11:2171–2176.

5. Chirkova Yu.N., Dorofeev A.N., Gaifetdinov R.R. Effect provided by *N*-phenyl, *N*′-oxyalkyl-*p*-phenylenediamine-based stabilizers upon the thermo-oxidation and ozone ageing stability of rubbers. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2018;21(3):98–102 (in Russ.).
6. Martynova Y.Z., Khairullina V.R., Nasretdinova R.N., *et al.* Determination of the chain termination rate constants of the radical chain oxidation of organic compounds on antioxidant molecules by the QSPR method. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(9):1679–1691. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2948-7
[Original Russian Text: Martynova Yu.Z., Khairullina V.R., Nasretdinova R.N., Garifullina G.G., Mitsukova D.S., Gerchikov A.Ya., Mustafin A.G. Determination of the chain termination rate constants of the radical chain oxidation of organic compounds on antioxidant molecules by the QSPR method. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2020;9:1679–1691 (in Russ.).]
7. Vernigora A.A., Nilidin D.A., Davidenko A.V., Fan Ngok Tu, Gubin S.G., Gubina E.V., Vaniev M.A., Novakov I.A. Influence of anyles D,L-camphora on thermal oxidating stability of butadiene rubber based elastomer. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU*. 2021;252(5):47–52 (in Russ). https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52
8. Kholshin S.V., Yagunov S.E., Kandalintseva N.V., *et al.* Synthesis of new selenium-containing analogs of phenozan acid. *Russ. Chem. Bull.* 2019;68(12):2374–2376. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2715-9
[Original Russian Text: Kholshin S.V., Yagunov S.E., Kandalintseva N.V., Prosenko A.E. Synthesis of new selenium-containing analogs of phenozan acid. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2019;12:2374–2376 (in Russ.).]
9. Averina A.E., Laptev A.B., Nesterov A.S., Sarvaeva G.A., Nikolaev E.V. Application of quantum-chemical calculations to evaluate the aging processes of polyethylene terephthalate under the influence of climate. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2020;3(60):47–56 (in Russ.). https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56
10. Valiev H.H., Vorobyev V.V., Karnet Yu.N., Kornev Yu.V., Yumaschev O.B. Application of quantum-chemical modeling results in experimental investigations of silicone composites. *Mater. Phys. Mechan.* 2017;32(3):293–297.
11. Siddique M.U.M., McCann G.J.P., Sonawane V., Horley N., Williams I.S., Joshi P., Chaudhuri B. Biphenyl urea derivatives as selective CYP1B1 inhibitors. *Org. Biomol. Chem.* 2016;14(38):8931–8936. https://doi.org/10.1039/C6OB01506A
12. Serrano J.L., Soeiro P.F., Reis M.A., Boto R.E.F., Silvestre S., Almeida P. Synthesis and process optimization of symmetric and unsymmetric barbiturates C5-coupled with 2,1-benzisoxazoles. *Mol. Diver*. 2020;24(1):155–166. https://doi.org/10.1007/s11030-019-09937-4
13. Kuznetsov Ya.P., Rasskazova E.V., Pitushkin D.A., *et al.* Synthesis and Properties of *N*,*N*′-Disubstituted Ureas and Their Isosteric Analogs Containing Polycyclic Fragments: XI. 1-[(Adamantan-1-yl)alkyl]-3-arylselenoureas. *Russ. J. Org. Chem.* 2021;57(7):1036–1046. https://doi.org/10.1134/S1070428021070022
[Original Russian Text: Kuznetsov Ya.P., Rasskazova E.V., Pitushkin D.A., Eshtukov A.V., Vasipov V.V., Burmistrov V.V., Butov G.M. Synthesis and Properties of *N*,*N*′-Disubstituted Ureas and Their Isosteric Analogs Containing Polycyclic Fragments: XI. 1-[(Adamantan-1-yl)alkyl]-3-arylselenoureas. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2021;57(7):929–941 (in Russ.). https://doi.org/10.31857/S0514749221070028]
14. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (Eds.). *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Kauchuki i ingredienty* (*Large Rubber Manufacturer's Reference Book*: in 2 v. V. 1. *Rubbers and Ingredients*). Moscow: Tehinform MAI; 2012. P. 209 (in Russ.).

15. Blume A., Kiesewetter J. Determination of the crosslink density of tire tread compounds by different analytical methods. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2019;72(9):33–42.
16. Sperling L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.; 2006. P. 504.
17. Litvinov I.A., Burmistrov V.V., Fayzullin R.R. Structure of some adamantyl-containing ureas and hydrogen bonds in their crystals. *J. Struct. Chem.* 2022;63(8):1274–1283. https://doi.org/10.1134/S002247662208008X
[Original Russian Text: Litvinov I.A., Burmistrov V.V., Fayzullin R.R. Structure of some adamantyl-containing ureas and hydrogen bonds in their crystals. *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2022;63(8): 96114 (in Russ.). https://doi.org/10.26902/JSC_id96114]
18. Voronchikhin V.D., Sorochenko O.V., Semikolenov S.V., *et al.* Influence of oligomeric unsaturated polyketone on the vulcanization of elastomeric compositions in the presence of sulfenamide C. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(11):2171–2176. https://doi.org/10.1007/s11172-020-3018-x
[Original Russian Text: Voronchikhin V.D., Sorochenko O.V., Semikolenov S.V., Ivanov D.P., Babushkin D.E., Dubkov K.A. Influence of oligomeric unsaturated polyketone on the vulcanization of elastomeric compositions in the presence of sulfenamide C. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2020;11:2171–2176 (in Russ.).]

Об авторах

Бочкарёв Евгений Сергеевич, к.т.н., старший преподаватель, кафедра технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: w_tovn@mail.ru. Scopus Author ID 57222574440, SPIN-код РИНЦ 6024-6675, https://orcid.org/0000-0002-2343-1562

Заправдина Дарья Михайловна, к.х.н., младший научный сотрудник, лаборатория полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. Scopus Author ID 57915518300, SPIN-код РИНЦ 2913-1891, https://orcid.org/0000-0002-8654-2382

Кузнецов Ярослав Петрович, аспирант, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: yroner@mail.ru. Scopus Author ID 572221849778, https://orcid.org/0000-0002-1933-2684

Мкртчян Юрий Мушегович, ассистент, кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru. SPIN-код РИНЦ 1363-6544, https://orcid.org/0009-0008-6119-8125

Бурмистров Владимир Владимирович, д.х.н., заведующий кафедрой органической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vburmistrov@vstu.ru. Scopus Author ID 38861265800, ResearcherID M-4464-2015, SPIN-код РИНЦ 5404-0537, https://orcid.org/0000-0002-8547-9166

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

About the Authors

Eugene S. Bochkarev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Technology of Macromolecular and Fibrous Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: w_tovn@mail.ru. Scopus Author ID 57222574440, RSCI SPIN-code 6024-6675, https://orcid.org/0000-0002-2343-1562

Daria M. Zapravdina, Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher, Laboratory of Polymer, Composite and Hybrid Functional Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. Scopus Author ID 57915518300, RSCI SPIN-code 2913-1891, https://orcid.org/0000-0002-8654-2382

Yaroslav P. Kuznetsov, Postgraduate Student, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: yroner@mail.ru. Scopus Author ID 572221849778, RSCI SPIN-code 3945-1938, https://orcid.org/0000-0002-1933-2684

Iurii M. Mkrtchian, Assistant, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru. RSCI SPIN-code 1363-6544, https://orcid.org/0009-0008-6119-8125

Vladimir V. Burmistrov, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Organic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vburmistrov@vstu.ru. Scopus Author ID 38861265800, ResearcherID M-4464-2015, RSCI SPIN-code 5404-0537, https://orcid.org/0000-0002-8547-9166

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