

ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского
государственного
технического
университета

ISSN 1990-5297



Серия

Химия и технология элементоорганических
мономеров и полимерных материалов

16+

№ 12 (307)
2025

Главный редактор научного журнала
«Известия Волгоградского государственного технического университета»
академик РАН, профессор, доктор химических наук
И. А. НОВАКОВ

Редакционная коллегия:

Брискин Е. С. – д-р физ.-мат. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград

Буренин А. А. – чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор, Хабаровский Федеральный исследовательский центр, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, г. Комсомольск-на-Амуре

Витязь П. А. – академик Национальной академии наук Беларуси (НАНБ), Институт порошковой металлургии, г. Минск, Республика Беларусь

Голованчиков А. Б. – д-р техн. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград

Гуревич Л. М. – д-р техн. наук, доцент ВолгГТУ, г. Волгоград

Заякин О. В. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор, Институт металлургии им. Н. А. Ватолина УрО РАН, г. Екатеринбург

Злотин С. Г. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Иванов В. К. – академик РАН, д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва

Ингеманссон А. Р. – д-р техн. наук, АО «ФНПЦ «Титан-Баррикады», г. Волгоград

Калита В. И. – д-р техн. наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

Коберник Н. В. – д-р техн. наук, профессор, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва

Колмаков А. Г. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

Королев А. В. – д-р техн. наук, профессор, Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, г. Саратов

Красиков А. В. – д-р техн. наук, АО «Волжский трубный завод», г. Волжский Волгоградская обл.

Кудряков О. В. – д-р техн. наук, профессор, Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону

Кузьмин С. В. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор, ВолгГТУ, г. Волгоград

Кураев А. А. – д-р физ.-мат. наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь

Левашов Е. А. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор НИТУ «МИСиС», г. Москва

Лысак В. И. – академик РАН, д-р техн. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград

Макаров А. В. – академик РАН, Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Максимов А. Л. – академик РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва

Малолетов А. В. – д-р физ.-мат. наук, профессор, Университет Иннополис, г. Иннополис, Республика Татарстан

Навроцкий А. В. – чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор ВолгГТУ, г. Волгоград

Пай В. В. – д-р физ.-мат. наук, профессор, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск

Первухин Л. Б. – д-р техн. наук, ООО «Битруб Интернэшнл», г. Красноармейск, Московская обл.

Пустовойт В. Н. – д-р техн. наук, профессор, Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону

Пышминцев И. Ю. – д-р техн. наук, доцент, Русский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск

Русинов В. Л. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор УрФУ, г. Екатеринбург

Трифонов А. А. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Шолохов М. А. – д-р техн. наук, профессор, Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Шурыгин В. А. – академик РАН, д-р техн. наук, генеральный конструктор АО «ФНПЦ «Титан-Баррикады», г. Волгоград

Серия
«ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Журнал входит в перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Новаков И. А., академик РАН

Бахтина Г. Д., д.х.н., профессор

Брель А. К., д.х.н., профессор
(ВМА, г. Волгоград)

Брюзгин Е. В., д.х.н., доцент

Бурмистров В. В., д.х.н., доцент

Бутев Г. М., д.х.н., профессор

Ваниев М. А., д.т.н., доцент

Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., профессор

Злотин С. Г., чл.-корр. РАН, д.х.н.,
профессор (ИОХ им. Н. Д. Зелин-
ского РАН, г. Москва)

Зотов Ю. Л., д.х.н., профессор

Иванов В. К., академик РАН,
Институт неорганической химии
им. Н. С. Курнакова (г. Москва)

Каблов В. Ф., д.т.н., профессор

Кейбал Н. А., д.т.н., доцент

Навроцкий А. В., чл.-корр. РАН,

д.х.н., профессор

(зам. председателя)

Навроцкий В. А., д.х.н., профессор

Новопольцева О. М., д.т.н., доцент

Попов Ю. В., д.х.н., профессор

Русинов В. Л., чл.-корр. РАН

(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Стойнов О. В., д.т.н.,

профессор (КНИТУ, г. Казань)

Трифонов А. А., чл.-корр. РАН,
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
РАН (г. Москва)

Тужиков О. И., д.х.н., профессор

Тужиков О. О., д.т.н., доцент

Чапуркин В. В., д.х.н., профессор

Шишкин Е. В., д.х.н., доцент

Шулевич Ю. В., д.х.н., доцент

Ответственный секретарь

Зауэр Е. А., к.т.н., доцент

Тел.: 8 (8442) 24-81-28

Международный индекс журнала
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется
по подписке.

Индекс журнала
по объединенному каталогу
«Пресса России» – 80811
[https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/](https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)

Тел. издательства ВолгГТУ:

8-(8442) 24-84-05

8-(8442) 24-84-08

zavrio@vstu.ru

Научный журнал
Издается с января 2004 г.
Выходит двенадцать раз в год

№ 12 (307)
Декабрь
2025

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ высшего образования

«Волгоградский государственный технический университет»

Адрес редакции:

Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.

Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00

E-mail: ianovakov@vstu.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

**Авторское право на журнал в целом принадлежит Учредителю,
на отдельные статьи – сохраняется за автором**

Перепечатка из журнала «Известия Волгоградского государственного технического
университета» категорически запрещена без оформления договора
в соответствии с действующим законодательством РФ

При перепечатке материалов ссылка на журнал «Известия Волгоградского
государственного технического университета» обязательна

Editor-in-Chief of the scientific journal "Izvestiya VSTU":

Novakov I. A. – Academician of RAS, Prof., Dr. Sci. (Chemistry), VSTU

Editorial board:

Briskin E. S. – Dr. Sci. (Phys.-Math), Prof., VSTU, Volgograd

Burinin A. A. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Phys.-Math), Institute of Machine Science and Metallurgy, Far Eastern Branch of the RAS, Komsomolsk-on-Amur

Vityaz P. A. – Academician of the NAS of Belarus, State Scientific Institution "Powder Metallurgy Institute", Minsk, Republic of Belarus

Golovanchikov A. B. – Dr. Sci. (Engineering), Prof., VSTU, Volgograd

Gurevich L. M. – Dr. Sci. (Engineering), Ass. Prof., VSTU, Volgograd

Zayakin O. V. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Engineering), Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg

Zlotin S. G. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chemistry), N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow

Ivanov V. K. – Academician of the RAS, Dr. Sci. (Chemistry), N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow

Ingemansson A. R. – Dr. Sci. (Engineering), JSC "FSC "Titan-Barrikady", Volgograd

Kalita V. I. – Dr. Sci. (Engineering), Prof., A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Moscow

Kobernik N. V. – Dr. Sci. (Engineering), Bauman Moscow State Technical University, Moscow

Kolmakov A. G. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Engineering), A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Moscow

Korolev A. V. – Dr. Sci. (Engineering), Prof., Saratov State Technical University Ju. A. Gagarin, Saratov

Krasikov A. V. – Dr. Sci. (Engineering), Volzhsky Pipe Plant JSC, Volzhsky, Volgograd Region

Kudryakov O. V. – Dr. Sci. (Engineering), Prof., Don State Technical University, Rostov-on-Don

Kuzmin S. V. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Engineering), Prof., VSTU, Volgograd

Kuraev A. A. – Dr. Sci. (Phys.-Math), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Levashov E. A. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Engineering), Prof., NUST MISiS, Moscow

Lysak V. I. – Academician of the RAS, Dr. Sci. (Engineering), Prof., VSTU, Volgograd

Makarov A. V. – Academician of the RAS, M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg

Maksimov A. L. – Academician of the RAS, A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the RAS, Moscow

Maloletov A. V. – Dr. Sci. (Phys.-Math), Prof., Innopolis University, Innopolis, Republic of Tatarstan

Navrotsky A. V. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chemistry), Prof., VSTU, Volgograd

Pai V. V. – Dr. Sci. (Phys.-Math), Prof., Lavrentiev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk

Pervukhin L. B. – Dr. Sci. (Engineering), Prof., "Bitrub International" LLC, Krasnoarmeysk, Moscow Region

Pustovoit V. N. – Dr. Sci. (Engineering), Prof., Don State Technical University, Rostov-on-Don

Pyshmintsev I. Yu. – Dr. Sci. (Engineering), Ass. Prof., Russian Scientific Research Institute of the Tube and Pipe Industries, Chelyabinsk

Rusinov V. L. – Corresponding Member of the RAS, Ph. Dr. Sci. (Chemistry), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg

Trifonov A. A. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chemistry), Prof., A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow

Sholokhov M. A. – Dr. Sci. (Engineering), Prof. M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg

Shurygin V. A. – Academician of the RAS, Dr. Sci. (Engineering), JSC "FSC "Titan-Barrikady", Volgograd

SERIES "CHEMISTRY
AND TECHNOLOGY
OF HETERO-ORGANIC
MONOMERS AND
POLYMER MATERIALS"

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

The Journal is included to the list of peer-reviewed scientific journals and publications of the Higher Attestation Commission (HAC) of the RF for publishing of results of candidates for scientific degrees

Editorial board:

Chairman

Novakov I. A., Academician of RAS

Bakhtina G. D., Dr. of Chemistry, Prof.

Brel A. K., Dr. of Chemistry, Prof.

(VMA, Volgograd)

Bryuzgin E. V., Dr. of Chemistry, Ass. Prof.

Burmistrov V. V., Dr. of Chemistry,
Ass. Prof.

Butov G. M., Dr. of Chemistry, Prof.

Vaniev M. A., Dr. of Engineering,
Ass. Prof.

Zheltoobryukhov V. F., Dr. of Engineering, Prof.

Zlotin S. G., corresponding member

RAS, Doctor of Chemical Sciences,

Professor (IOC named after

N. D. Zelinsky RAS, Moscow)

Zotov Yu. L., Dr. of Chemistry, Prof.

Ivanov V. K., Academician RAS, Insti-

tute of Inorganic Chemistry named after

N. S. Kurnakova (Moscow)

Kablov V. F., Dr. of Engineering, Prof.

Keibal N. A., Dr. of Engineering, Ass. Prof.

Maksimov A. L., Academician RAS,

Institute of Petrochemical Synthesis

named after A.V. Topchiev RAS (Moscow)

Navrotsky A. V., corresponding member

RAS, Doctor of Chemical Sciences,

Professor (deputy editor-in-chief)

Navrotsky V. A., Dr. of Chemistry, Prof.

Novopolitseva O. M., Dr. of Engineering,

Ass. Prof.

Popov Yu. V., Dr. of Chemistry, Prof.

Rusinov V. L., Corr. Member of RAS,

(CTI UFU Ekaterinburg, Russia)

Shishkin E. V., Dr. of Chemistry, Ass. Prof.

Stoyanov O. V., Dr. of Engineering,

Prof. (KNRTU, Kazan)

Trifonov A. A., corresponding member

RAS, Institute of Organoelement

Compounds named after

A. N. Nesmeyanov RAS (Moscow)

Tuzhikov O. I., Dr. of Chemistry, Prof.

Tuzhikov O. O., Dr. of Engineering, Ass. Prof.

Chapurkin V. V., Dr. of Chemistry, Prof.

Shulevich Yu. V., Doctor of Chemical

Sciences, Associate Professor

Executive secretary

Zauer E. A., Dr. of Engineering, Ass. Prof.

Tel.: 8 (8442) 24-81-28

International index of the journal

ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by subscription.

Index of the magazine according to the

united catalog «Press of Russia» – 80811.

https://www.pressa-rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/

Tel. Of VSTU editorial office:

8-(8442) 24-84-05

8-(8442) 24-84-08

zavrio@vstu.ru

© Volgograd State Technical University, "Izvestia VSTU", 2025

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 12 (307)
December
2025

FOUNDER:

FSBEI of Higher Education

"Volgograd State Technical University"

Editorial office address:

Volgograd, Lenin avenue, 28.

Tel.: Head Editor – (+7 8442) 24-80-00

E-mail: ianovakov@vstu.ru

The journal is registered at the Federal Service on Control in the Sphere of Communication, IT and Mass Communications (Roscomnadzor)

Registration certificate ПИ № ФС77–61113 of March 19, 2015

Is printed according to the decision of editorial-review board of
Volgograd State Technical University

*The copyright for the journal in general belongs to the Founder,
for separate articles – to authors*

*Reprint from the journal "Izvestia VSTU" is strongly forbidden without conclusion of an
agreement in accordance with the legislation of the RF*

When reprinting the materials, the citation to the journal "Izvestia VSTU" is obligatory

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алыкова Е. А. 84, 123
Ананьева А. А. 7
Барышева Ю. А. 51
Борисов С. В. 90, 98
Бочкарев Е. С. 69, 76, 106
Брель А. К. 34
Брунилин Р. В. 18, 84
Брюзгин Е. В. 76, 106
Брюзгина Е. Б. 106
Буравов Б. А. 57
Бурко А. А. 84, 123
Бутов Г. М. 25
Быков Д. С. 144
Ваниев М. А. 7, 90, 98
Власенко Н. С. 106
Гайдадин А. Н. 69, 76, 116, 129
Горбатенко Т. М. 90
Дроботов А. В. 69
Дынин А. Н. 69
Дьяченко В. С. 25
Дьячков С. И. 34
Иванкина О. М. 25
Иванов И. Д. 116, 129
Иванова В. Д. 84
Каблов В. Ф. 137
Кажберов А. В. 129
Каменев Ю. Н. 98
Кейбал Н. А. 137
Климов В. В. 76
Кондратьев Е. В. 116, 129
Кончарова С. А. 69
Корнеев Н. А. 123
Коробейников Г. В. 69
Кочетков В. Г. 137
Кочнов А. Б. 98
Кротова О. А. 64
Крюкова Д. А. 137
Курунина Г. М. 25
Лагутина А. В. 44
Лапшина С. В. 25
Лисина С. В. 34
Лобасенко В. С. 51
Любибогов А. А. 90
Мохов В. М. 44
Навроцкий А. В. 76, 106
Налесная А. В. 57
Небыков Д. Н. 64
Нилидин Д. А. 7, 129
Новаков И. А. 18, 84, 90, 98, 106, 123, 144
Новопольцева О. М. 137
Орлова С. А. 57
Панов А. О. 44
Перевалова Е. А. 25
Пичугин А. М. 123
Плякин Т. В. 129
Проселков В. Ю. 90
Ревенков А. Р. 76
Рогожкина М. А. 84
Савельев Е. Н. 84, 123
Сидоренко Н. В. 7
Сидоренко П. В. 34
Слободкин И. А. 116, 129
Степанов А. А. 64
Струкова М. Л. 18, 123
Сухарева Е. М. 123
Тремасова С. В. 34
Тужиков О. И. 57
Тужиков О. О. 57
Хамзина Д. А. 90
Харитонов К. С. 76
Хохлова Т. В. 57
Чентемиров Т. Б. 116
Шейх Осман А. А. 116
Шемет В. В. 44
Шестернин-Гаевой М. И. 137
Шулевич Ю. В. 144
Шурак А. А. 44

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

<i>Ваниев М. А., Ананьева А. А., Сидоренко Н. В., Нилидин Д. А.</i> Получение, свойства и перспективы применения алифатических поликетонов в технологии 3D-печати.....	7
--	---

Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

<i>Новаков И. А., Брунилин Р. В., Струкова М. Л.</i> Изучение фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара.....	18
<i>Курунина Г. М., Иванкина О. М., Перевалова Е. А., Лапина С. В., Дьяченко В. С., Бутов Г. М.</i> Изучение кинетики каталитического гидрирования 1,3,5-тринитробензола на 1%Pt/La ₂ O ₃	25
<i>Брель А. К., Дьячков С. И., Лисина С. В., Сидоренко П. В., Тремасова С. В.</i> Синтез амидов замещенных гидроксibenзойных кислот с фрагментом бензотиазола как потенциальных лекарственных препаратов.....	34
<i>Мохов В. М., Шемет В. В., Панов А. О., Шурак А. А., Лагутина А. В.</i> Исследование процессов селективного гидрирования ароматических простых эфиров в присутствии нанесенных никелевых катализаторов.....	45
<i>Лобасенко В. С., Барышева Ю. А.</i> Синтез имидазолинов, содержащих 3-феноксифенильный фрагмент.....	51
<i>Тужиков О. И., Орлова С. А., Хохлова Т. В., Налесная А. В., Буравов Б. А., Тужиков О. О.</i> Изучение особенностей некаталитического взаимодействия анилина с акролеином.....	57
<i>Степанов А. А., Кротилова О. А., Небыков Д. Н.</i> Исследование фазовых превращений карбоната кальция в составе сверхщелочного сульфата кальция К-314 в присутствии преобразующих агентов методом ИК-спектроскопии.....	64

Часть III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Бочкарев Е. С., Дроботов А. В., Дынин А. Н., Кончарова С. А., Коробейников Г. В., Гайдадин А. Н.</i> Влияние степени заполнения образцов на физико-механические свойства композитов с углеволокном, изготовленным по технологии послойного наплавления.....	69
<i>Ревенков А. Р., Харитонова К. С., Климов В. В., Бочкарёв Е. С., Брюзгин Е. В., Гайдадин А. Н., Навроцкий А. В.</i> Твердые полимерные электролиты на основе полиглицидилметакрилата, полученные УФ-полимеризацией.....	76
<i>Новаков И. А., Алыкова Е. А., Савельев Е. Н., Рогожкина М. А., Брунилин Р. В., Бурко А. А., Иванова В. Д.</i> Особенности получения полиэфиримида на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина в сульфолане и исследование его свойств.....	84

<i>Борисов С. В., Любимогов А. А., Хамзина Д. А., Горбатенко Т. М., Проселков В. Ю., Ваниев М. А., Новаков И. А.</i>	
Разработка полимеров пониженной горючести на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных растворами фосфатов алюминия в фосфорной кислоте.....	90
<i>Борисов С. В., Каменев Ю. Н., Кочнов А. Б., Ваниев М. А., Новаков И. А.</i>	
Термоокислительная деструкция полимеров на основе фосфорсодержащего диметакрилата, модифицированного поливинилбутиралем.....	98
<i>Власенко Н. С., Бочкарев Е. С., Брюзгина Е. Б., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i>	
Получение прочных скаффолдов для костной инженерии методом 3D-печати с использованием сшитого хитозана.....	106
<i>Шейх Осман А. А., Кондратьев Е. В., Слободкин И. А., Гайдадин А. Н., Иванов И. Д., Чентемиров Т. Б.</i>	
Исследование влияния полимерной серы на вулканизационные характеристики и механические свойства эластомеров на основе полярного и неполярного каучуков.....	116
<i>Новаков И. А., Алыкова Е. А., Савельев Е. Н., Пичугин А. М., Сухарева Е. М., Бурко А. А., Корнеев Н. А., Струкова М. Л.</i>	
Термостойкие оптически прозрачные полиимиды на основе диангида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана.....	123
<i>Кондратьев Е. В., Слободкин И. А., Гайдадин А. Н., Кажберов А. В., Иванов И. Д., Плякин Т. В., Нилидин Д. А.</i>	
Исследование влияния функциональных азотсодержащих производных монотерпеноидных кетонов на термоокислительное старение эластомеров.....	129
<i>Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кейбал Н. А., Крюкова Д. А., Кочетков В. Г., Шестернин-Гаевой М. И.</i>	
Влияние модификации минеральных микроволокон фосфорорганическими соединениями в условиях низкотемпературной плазмы на свойства эластомерных материалов.....	137
<i>Быков Д. С., Шулевич Ю. В., Новаков И. А.</i>	
Влияние формы мицелл додецилсульфата натрия на полимеризацию триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата.....	144
К сведению авторов.....	156

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 620.22:678.7:004.942(048)
DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-7-17

Обзорная статья
Review article

М. А. Ваниев, А. А. Ананьева, Н. В. Сидоренко, Д. А. Нилидин

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ В ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Анастасия Александровна Ананьева, anastasiya.ananeva.02@mail.ru

Аннотация. Обзор посвящен ключевым преимуществам алифатических поликетоноров, включая их высокую механическую прочность, термостойкость, химическую устойчивость и экологичность, что предопределяет перспективность их применения, в том числе в технологии 3D-печати.

Проанализирована информация, касающаяся взаимосвязи структуры поликетоноров со свойствами, а также напыленных материалов на их основе. Обсуждены примеры практического применения поликетоноров в промышленности (легкие конструкции, износостойкие детали) и медицине (биосовместимые имплантаты). Приведена информация, полезная для специалистов в области аддитивного производства о технологических подходах к оптимизации условий печати в части стабильности экструзии, прецизионности и воспроизводимости изделий.

Ключевые слова: алифатический поликетон, 3D-печать, аддитивные технологии, термопласт

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007) на основании Соглашения номер 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями.

Для цитирования: Ваниев М. А., Ананьева А. А., Сидоренко Н. В., Нилидин Д. А. Получение, свойства и перспективы применения алифатических поликетоноров в технологии 3D-печати. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 7–17. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-7-17.

Информация об авторах:

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ.
e-mail: vaniev@vstu.ru

Анастасия Александровна Ананьева – студент-магистрант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ.
e-mail: anastasiya.ananeva.02@mail.ru

Нина Владимировна Сидоренко – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ.
e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Дмитрий Андреевич Нилидин – канд. техн. наук, ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ.
e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Вклад авторов:

М. А. Ваниев – определение цели работы, редакция текста статьи.

А. А. Ананьева – подбор литературы, написание текста статьи.

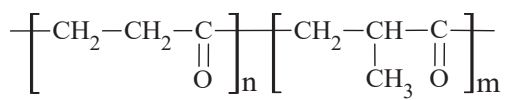
Н. В. Сидоренко – подбор литературы, редакция текста статьи.

Д. А. Нилидин – подбор литературы, написание текста статьи.

Общая характеристика поликетона

Чередующиеся сополимеры монооксида углерода (СО) с олефинами, диенами и стиролом, активно изучаемые с 1980-х годов [1], сочетают низкую стоимость сырья, управляемую структуру и свойства [2]. Поликетоны (РОК) – частично кристаллические термопласты с температурой плавления 197–235 °С, обладают высокой химической стойкостью и барьерными свойствами [3]. Их синтез методом каталитиче-

ской сополимеризации СО с алкенами позволяет создавать материалы, конкурирующие с полиамидами и полиацетатами [4]. Первые патенты на катализаторы и составы поликетоноров зарегистрированы в начале 1970-х [5], но ранние образцы имели ограничения из-за остаточного катализатора. В основном поликетоны представляют собой этиленовые звенья, частично замененные пропиленовыми, которые распределены случайным образом вдоль цепи, что представлено ниже:



Помимо пропилена в терполимере (тройном сополимере) поликетона возможно использование и других мономеров, таких как бутен-1 [6], стирол [7].

Ключевая особенность – чередование карбонильных групп ($>\text{C}=\text{O}$) в цепи, обеспечивающее высокую термическую устойчивость и прочность [8; 9]. Поликетоны представляют собой класс полимеров, который рассматривается как потенциальное решение проблемы пластикового загрязнения. В отличие от инертных полиолефинов (полиэтилен, полипропилен), они содержат в основной цепи карбонильные группы ($\text{C}=\text{O}$), что детерминирует возможность их деструкции под действием солнечного света [10].

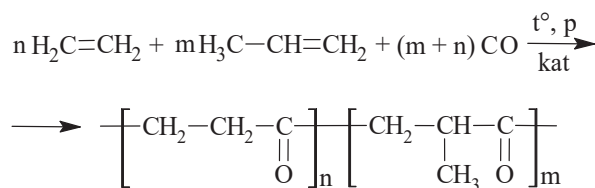
Поликетон – экологичный термопласт, разработанный в 1940-х, но ставший коммерчески доступным лишь в 1996 г. благодаря компании Shell, внедрившей каталитические системы на основе палладия для сополимеризации этилена и монооксида углерода (CO) с получением термопластичного поликетона CARILON [11; 12]. Однако их высокая кристалличность ограничивала переработку, что решено введением пропилена в цепь [13; 14]. Но ранние версии материала страдали от нестабильности из-за реакционноспособных карбонильных групп, что провоцировало сшивание полимерных цепей и ограничивало его применение [15]. После прекращения производства Shell в 2000 г. [16] в 2003 г. южнокорейская фирма Hyosung приобрела патентный портфель Shell и к 2015 г. модернизировала технологию, запустив производство стабильного поликетона под торговой маркой POKETONE, пригодного для экструзии и литья под давлением [17]. POKETONE представляет собой терполимер этилена, CO и пропилена с улучшенной влагостойкостью, износостойкостью и соответствующий требованиям FDA (Food and Drug Administration, американский стандарт сертификации пищевых продуктов и лекарственных препаратов, который устанавливает требования к безопасности и качеству этих товаров) [18; 19].

Официальным дистрибьютером POKETONE в РФ и СНГ является компания Rusplast [20].

Трубы из РОК обладают превосходными физическими свойствами, такими как предел текучести, прочность и жесткость, которые превосходят аналогичные показатели полиэти-

леновых труб, что обеспечивает более высокую устойчивость РОК к деформации под нагрузкой [21].

Ключевые инновации Hyosung включают использование смешанных растворителей (муравьиная или уксусная кислота с водой) и катализаторов на основе палладия с бидентатными лигандами, что позволило оптимизировать процесс полимеризации [22–31] по представленной ниже схеме



Для увеличения молекулярной массы полимера компания применила триоксид молибдена, который нейтрализует обратную зависимость между температурой реакции и вязкостью продукта, упрощая производство высокомолекулярных марок. РОК сочетает низкую себестоимость сырья с выдающейся термостойкостью, химической устойчивостью и превосходит традиционные полиамиды по барьерным свойствам, включая топливонепроницаемость [32].

Промышленный комплекс Hyosung в Йонгене (производительность 50 тыс. тонн/год) стал результатом десятилетней оптимизации патентованных методов синтеза и очистки [33]. Параллельно российские исследователи разработали альтернативный метод получения поликетона через оксигенирование изопреновых сополимеров закисью азота (N_2O), что обеспечивает контроль молекулярной массы и содержания карбонильных групп [34]. Для удаления остаточных катализаторов предложена методика с введением избытка фосфиновых лигандов на финальной стадии синтеза [35].

В последнее время поликетон стал рассматриваться как материал, который хорошо подходит для изготовления мембран, устойчивых к органическим растворителям, или мембран для разделения нефти и воды. Особый интерес представляет сочетание микро-/нановолокон и поликетона. Впервые были успешно изготовлены различные типы поликетонных мембран из микро- и нановолокон с помощью электроформования и последующей обработки [36].

Перспективным направлением является создание поликетонных нановолокнистых мембран, функционализированных аминами, с относительно большой площадью поверхно-

сти и открытой пористой структурой как недорогостоящих адсорбентов с быстрой кинетикой адсорбции и высокой селективностью для удаления микрозагрязнителей низкой концентрации с очистных сооружений сточных вод [37].

Согласно информации [38], алифатический поликетон был выбран в качестве идеальной полимерной основы для создания функциональных покрытий с гермицидной активностью.

Поликетон используется как основа для композитов, армированных стекловолокном [39; 40], углеродными нанотрубками [41], графитом [42; 43] или гибридными наполнителями, что повышает механическую прочность, термостойкость и снижает водопоглощение [39; 44; 45]. Теплопроводящие составы с графитом и углеродными нанотрубками [42; 43], электропроводящие смеси с техническим углеродом [41], а также огнестойкие композиции с фосфинатными антипиренами (класс UL94 V0) [46; 47] расширяют области применения материала.

Повышение ударопрочности РОК достигается его смешением с АБС-пластиком, сополимером акрилонитрила со стиролом и акрилатом, или с полиэтилентерефталатом [48; 49]. Лучшая УФ-стабильность достигается за счет введения смолы на основе стирола и малеинового ангидрида в сочетании со стабилизаторами [49].

Модификация РОК параарамидными волокнами, бензофеноном и наполнителями обеспечивает баланс влагостойкости, цветостойкости и других свойств, что важно для изделий электроники, теплообменников и тонкостенных изделий [40; 50; 52–55].

Помимо сказанного выше, следует отметить, что РОК представляет собой инженерный термопласт на основе углерода, обладающий уникальным сочетанием гибкости цепей и высокой кристалличности. Эти особенности обеспечивают ему превосходную химическую стойкость, ударопрочность (до 22 кДж/м² для электропроводящих марок), исключительную износостойкость и барьерные свойства [56; 57]. Температура плавления материала составляет 222 °С, что связано с сильными межмолекулярными взаимодействиями карбонильных групп [58]. Механические свойства варьируются в зависимости от состава: предел прочности при растяжении достигает 170 МПа, а модуль упругости 11,8 МПа. В зависимости от марки РОК деформационная теплостойкость изменяется в пределах 75–215 °С. В свою очередь, показате

тель текучести расплава находится в диапазоне от 3 до 46 г/10 мин [5].

Отдельно необходимо отметить специализированные марки РОК. Огнестойкие, соответствующие классу UL94 V0, характеризующиеся плотностью 1,25–1,48 г/см³ и пределом прочности при изгибе до 192 МПа, а также электропроводящие модификации [49].

Важным обстоятельством является то, что РОК и композиционные материалы на его основе характеризуются низким водопоглощением и соответствуют экологическим стандартам FDA, а также требованиям немецкого стандарта KTW к изделиям, используемым в системах питьевого водоснабжения [55]. Это определяет безопасность применения данного термопласта для пищевой и медицинской отраслей. Благодаря сочетанию износостойкости, топливостойкости и барьерных свойств, РОК превосходит традиционные термопластичные полимеры, такие как POM (полиоксиметилен, полиформальдегид), PA66 (полиамид) и PBT (полибутилентерефталат), находя применение в автомобилестроении, электронике и упаковочной промышленности [56].

В последнее время поликетоны, в частности алифатические, находят все большее применение для изготовления филаментов, используемых в технологии аддитивного производства.

Применение поликетона в технологии 3D-печати

Аддитивное производство (3D-печать) – процесс послойного создания объектов по цифровой модели, минимизирующий отходы и энергопотребление в отличие от субтрактивных методов [57–59]. Его ключевые особенности включают высокую точность, отсутствие необходимости в специализированных инструментах, возможность управления свойствами материала в процессе печати, гибкость ориентации деталей и использование универсальных форматов данных, таких как STL и AMF [60]. К основным технологиям аддитивного производства полимерных изделий относятся FDM (наплавление пластиковой нити, филамента), DLP (отверждение фотополимеров с помощью DPL-проектора), CJP (цветная печать порошковыми материалами), MJM (многоструйное нанесение с УФ-отверждением), SLA (лазерная стереолитография), SLS (лазерное спекание порошков), LOM (ламинирование слоев с последующей резкой) и др. [61].

Филамент для 3D-печати – это полимерная нить с точным диаметром (1,75–3 мм, допусти-

мое отклонение $\pm 0,03$ мм), гладкой поверхностью без дефектов, равномерной намоткой и однородным цветом. Изготавливается из термопластов (ABS, PLA, поликарбонат, полиамид) и композитов (стекло-, углеродонаполненные), соответствующих нормативным стандартам с сертификатами качества [62]. Вместе с тем термопластичные полимеры в технологии 3D-печати могут быть использованы и в виде порошка, гранул. Так или иначе, но алифатический поликетон, способный плавиться без существенной потери механических характеристик, перспективен для создания филаментов и использования в технологии 3D-печати методом FDM [4; 63].

В дополнение к вышесказанному важно отметить, что поликетон характеризуется высокой химической стойкостью и механической прочностью, что делает его перспективным для аддитивного производства изделий, эксплуатирующихся в условиях высоких нагрузок и контакта с агрессивными средами.

Модификация поликетона углеродными волокнами или нанопорошками улучшает его термостойкость и упруго-прочностные свойства, расширяя применение в авиации, медицине и автомобилестроении [64; 65].

Экологичность поликетона, включая возможность вторичной переработки и снижения отходов, соответствует требованиям, актуальным для современных аддитивных технологий [66–69].

Учитывая тот факт, что алифатический поликетон, пригодный для переработки, был разработан сравнительно недавно (2015 г.) первые работы в наукометрических базах, посвященные 3D-печати материалами на основе алифатического поликетона (PK5000) были опубликованы в 2023 г. Процесс печати данным материалом требует специальных условий из-за термочувствительности материала [12]. Экспериментальная установка для печати поликетонном представлена на рис. 1.

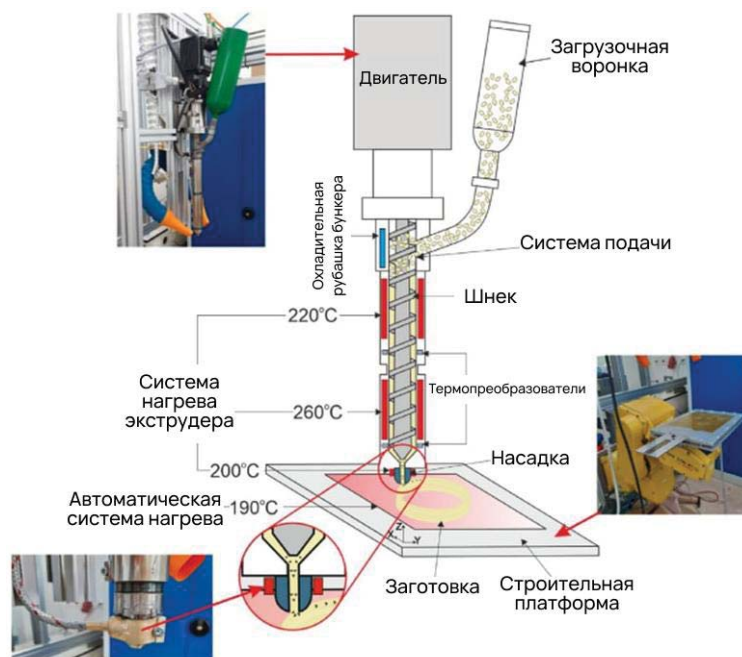


Рис. 1. Установка для печати поликетонном

Установка состоит из бункера с системой подачи гранул, шнека, расположенного в цилиндре с двумя температурными зонами (нагрев до 220 °С и 260 °С) и охлаждающей рубашкой в зоне подачи материала. Диаметр сопла с дополнительным нагревом до 200 °С для предотвращения затвердевания сравнительно большой и составляет 4 мм. Скорость вращения шнека варьировалась до 175 об/мин, что обеспечивало стабильную печать модели. Печатный стол нагревался до 190 °С и снабжен

полиимидным покрытием для увеличения адгезии. В работе была произведена подробная оценка влияния параметров печати на физико-механические характеристики и прецизионность печати. Было выявлено, что самой высокой прочностью сцепления между слоями (62 % от прочности исходного материала) характеризовались образцы, напечатанные со скоростью 20 мм/с при высоте слоя 2,4–6,0 мм и температуре между слоями печати $189 \pm 3,3$ °С (рис. 2).

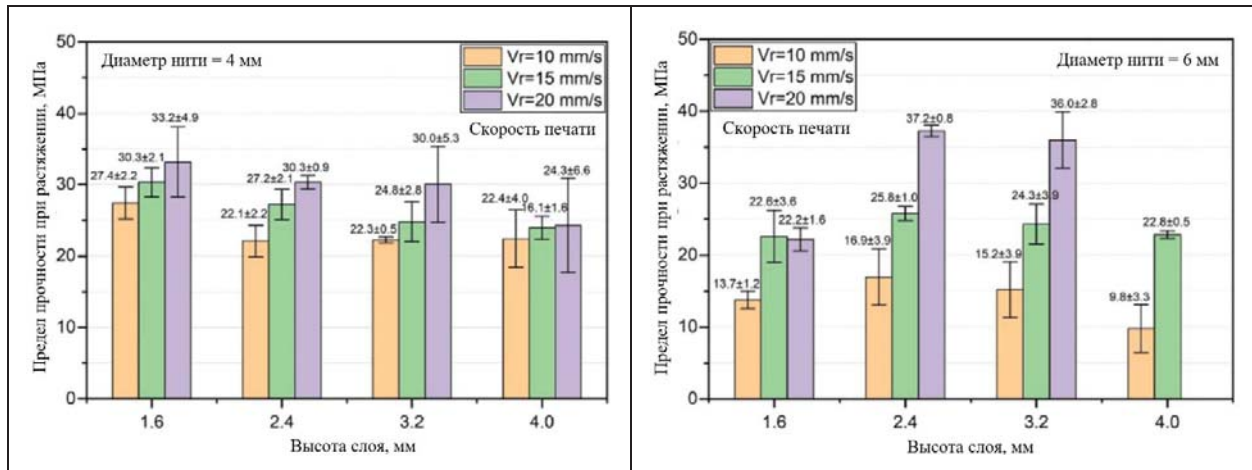


Рис. 2. Влияние параметров печати на упруго-прочностные свойства [12]

Низкое значение этого параметра приводит к уменьшению прочности между слоями и высокой усадке, приводящей к изменению гео-

метрических размеров и ухудшению упруго-прочностных свойств (рис. 3).

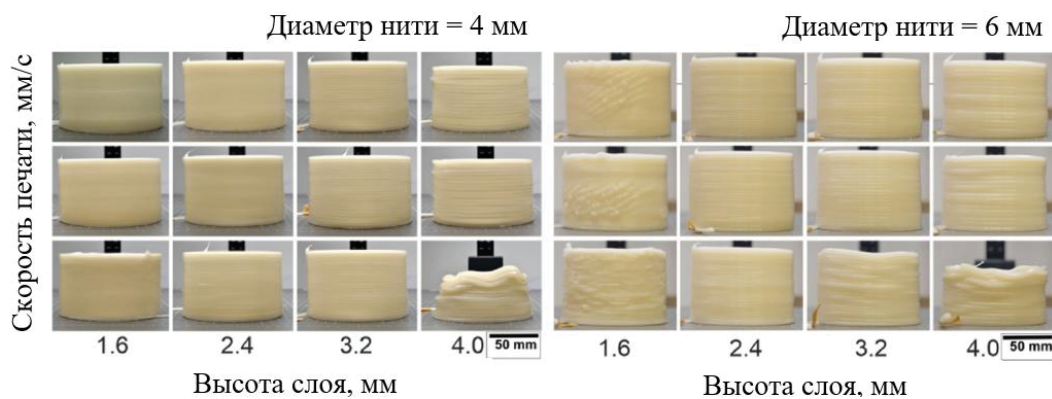


Рис. 3. Изменение геометрических размеров из-за усадки [12]

Образцы, изготовленные с диаметром нити 4 мм, обеспечивают более стабильную геометрию, чем образцы с диаметром нити 6 мм. Однако они теряют геометрическую стабильность при увеличении относительной скорости между подачей расплава из экструдера и движением платформы, а также с увеличением объема нити. Это приводит к усадке заготовки (образца с высотой нити 4,0 мм) из-за низкого температурного градиента, вызванного накоплением высокой температуры в нити большего объема.

Большинство работ по оценке влияния параметров печати на упруго-прочностные свойства изделий из поликетонов представлены в виде статей и на тематических ресурсах, посвященных 3D-печати [69; 70].

Также рекомендуемые параметры печати поликетонном представлены на сайте производителя филамента ПК «НИТ» [71]. Кроме того,

информация о свойствах поликетона представлена в техническом документе [72] на сайте изготовителя расходных материалов для селективного лазерного спекания. В данном источнике поликетон сравнивается по свойствам с полиамидами.

В работе [73] выявлены оптимальные параметры 3D-печати из чистого поликетона и наполненного стекловолокном, а также произведен анализ полученных свойств напечатанных образцов.

Проведенный анализ литературы показал, что информации по применению поликетона в аддитивном производстве в литературе недостаточно. Необходимы дополнительные исследования в данном направлении. Тем не менее, можно сделать вывод, что поликетон является перспективным материалом для применения в 3D-печати. Растущий интерес к РОК

в виде гранул и филамента из него определяются сравнительно высокими эксплуатационными характеристиками: ударная вязкость, химическая стойкость, прочностные свойства и др. В этой связи, можно предположить, что дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию режимов печати из поликетона для производства функциональных изделий и сложных инженерных конструкций аддитивным методом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Белов, Г. П. Поликетоны – чередующиеся сополимеры монооксида углерода / Г. П. Белов, Е. В. Новикова // *Успехи химии*. – Черноголовка, 2004. – Т. 73, № 3. – С. 292–319.
2. Азаров, Д. С. Алифатические поликетоны – новый тип функциональных полимеров / Д. С. Азаров // *Вестник науки*. – 2020. – Т. 2, № 8. – С. 77–80.
3. Азаров, Д. С. Полимерные поликетонные композиции / Д. С. Азаров // *Вестник науки*. – 2020. – Т. 2, № 8. – С. 92–94.
4. Comprehensive Inorganic Chemistry II : From Elements to Applications : encyclopedia : in 10 vol. Vol. 6. Homogeneous Catalytic Applications / ed. by J. Reedijk, K. Poeppelmeier. – 2nd ed. – Leiden: Elsevier, 2013. – 803 p.
5. Melton, G. H. Engineering Thermoplastics: Applied Plastics Engineering Handbook / G. H. Melton, E. N. Peters, R. K. Arisman. – New York: Elsevier, 2011. – 17 p.
6. Dependence of the Thermodynamic Characteristics of a Carbon Monoxide–Ethylene–Butene-1 Copolymer on the Concentration of Butane Fragments in the Macromolecules / P. D. Afonin, N. N. Smirnova, A. V. Markina [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2018. – Vol. 92, № 9. – P. 1369–1378.
7. Mechanical and thermal properties of ternary alternating copolymers of carbon monoxide with olefins / K. A. Alferov, O. M. Chukanova, M. L. Bubnova [et al.] // *Polymer Science Series A*. – 2013. – Vol. 55, № 12. – P. 706–711.
8. Хасбулатова, З. С. Алифатические поликетоны (обзор) / З. С. Хасбулатова, А. К. Микитаев // *Известия ЧГПИ*. – 2009. – № 1. – С. 272–278.
9. Impacts of polyketone-grafted carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electromagnetic shielding performance of polyketone composites / F. Tang, S.-J. Kim, T.-G. Eom [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2023. – Vol. 201. – P. 415–420.
10. Camdzic, L. An old polymer class revisited: Versatile, degradable, non-alternating polyketones / L. Camdzic, C. A. Haynes, E. E. Stache // *Chem*. – 2024. – Vol. 10, № 5. – P. 1357–1370.
11. Encyclopedia of Materials : Science and Technology / ed. by K. H. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer [et al.]. – Amsterdam: Pergamon, 2001. – 10388 p.
12. Zlatanovic, D. L. The study of screw extrusion-based additive manufacturing of eco-friendly aliphatic polyketone / D. L. Zlatanovic, J. Hildebrand, J. P. Bergmann // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – № 25. – P. 4125–4138.
13. Influence of hygrothermal conditioning on the chemical structure and thermal mechanical properties of aliphatic polyketone / H. Lin, A. Pearson, Y. Kazemi [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – Vol. 179. – P. 209–213.
14. Comparative Studies on Crystallinity, Thermal and Mechanical Properties of Polyketone Grown on Plasma Treated CVD Graphene / S. Cho, J. S. Lee, H. Jang [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 6. – P. 1–15.
15. Aliphatic polyketones via cross-metathesis polymerization: Synthesis and post-polymerization modification / F.-R. Zeng, J. Xu, Q. Xiong [et al.] // *Polymer*. – 2019. – Vol. 185. – P. 45–49.
16. Wakker, A. Value in use of carilon polymers / A. Wakker; ed. by J. A. Verhave. – Louvain-la-Neuve: Shell Research, 1994. – 24 p.
17. Pat. 20080061152 A South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / S.-K. Yoon, J.-H. Kim; appl. Hyosung Corporation. – 2013.
18. Polyketone Is Back // Polysource: offic. web. – 2023. – Режим доступа: URL: <https://polysource.net/polyketone-is-back/> (date of access: 12.12.2024 г.).
19. Hyosung polyketone: poketone // HYOSUNG : offic. web. – 2014. – Режим доступа: URL: <https://www.poketone.com/en/polyketone/carilon.do> (date of access: 12.12.2024 г.).
20. Встреча представителей компании Руспласт и Hyosung // Руспласт : офиц. сайт. – 2023. – Режим доступа: URL: <https://www.rusplast.by/company/news/19850/> (дата обращения: 20.12.2024 г.).
21. A study on the optimization of residual stress distribution in the polyethylene and polyketone double layer pipes / A. G. Ramu, S. Kim, H. Jeon [et al.] // *Journal of King Saud University – Science*. – 2021. – Vol. 33, № 6. – P. 101547.
22. Pat. 4835250 A United States, IPC C08G 67/02. Catalytic preparation of polyketone from carbon monoxide and olefin / E. Drent; appl. Shell Oil Company. – 1989.
23. Pat. 101307932 B1 South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / S.-K. Yoon, J.-H. Kim; appl. Hyosung Corporation. – 2013.
24. Pat. 100652073 B1 South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / H.-S. Cho, J.-H. Kim, I.-H. Kwon, T. Ruiji, A. Babasori; appl. Hyosung Corporation. – 2006.
25. Pat. 20080161531 A1 United States, IPC C08F 4/26 (2006.01). Process for producing polyketone / J.-Y. Jang, J.-I. Choi, H.-S. Cho, J.-Y. Shim, S.-K. Yoon, H.-S. Kim, T. Luigi, A. Vavasori; appl. Hyosung Corporation. – 2010.
26. Pat. 100595562 B1 South Korea, IPC C08G 67/02 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01) C08G 2/26 (2006.01). Process for producing polyketone / H.-S. Cho, J.-H. Kim, I.-H. Kwon; appl. Hyosung Corporation. – 2006.
27. Pat. 20090069381 A South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / J.-S. Lim, H.-S. Kim; appl. Hyosung Corporation. – 2009.
28. Pat. 101675275 B1 South Korea, IPC C08G 67/02 (2006.01), C08G 2/06 (2006.01), C08G 2/26 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01). Process for producing Polyketone / B.-Y. Lee, L. Choi, H.-S. Kim; appl. Hyosung Corporation. – 2016.
29. Pat. 102302970 B1 South Korea, IPC C08G 67/02 (2006.01). High molecular weight polyketone and manufacturing method of the same / K. H. Lee, Y. S. Jae; appl. Hyosung Corporation. – 2021.
30. Hyosung polyketone : poketone // HYOSUNG : offic. web. – 2014. – Режим доступа: URL: https://www.poketone.com/en/pressrelease/news_view.do (date of access: 20.12.2024 г.).
31. Пат. 2350626 Российская федерация, МПК C08F 8/06, C08C 19/04, C08G 67/02. Способ получения ненасыщенных поликетонов : № 2007131909/04 : заявл.

22.06.2007 : опублик. 27.06.2007 / Г. И. Панов, К. А. Дубков, С. В. Семиколонов, Д. П. Иванов ; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Режим доступа: URL: <https://patents.google.com/patent/RU2350626C1/ru?oq=2350626> (дата обращения: 19.12.2024 г.).

32. Pat. 20110017505 A South Korea, IPC C08G 2/28 (2006.01), C08G 2/16 (2006.01), C08G 2/06 (2006.01), C08G 2/00 (2006.01). Method for removing catalyst contained in polyketone / H.-S. Kim, B.-G. Kang; appl. Hyosung Corporation. – 2011.

33. Facile fabrication and characterization of aliphatic polyketone (PK) micro/nano fiber membranes via electrospinning and a post treatment process / J. Hou, C. Park, W. Jang, H. Byun // RSC Advances. – 2020. – Vol. 11, № 2. – P. 678–683.

34. Lin, W. Amine-functionalized polyketone membrane : a low-cost adsorbent for highly selective adsorption of diclofenac sodium / W. Lin, P. Francesco // European Polymer Journal. – 2025. – Vol. 235. – P. 114086.

35. Functionalized aliphatic polyketones with germicide activity / E. Araya-Hermosilla, P. Parlanti, M. Gemmi [et al.] // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12, № 54. – P. 35358–35366.

36. Pat. 20140090463 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01), C08K 9/04 (2006.01), C08J 5/08 (2006.01). Polyketone resin composition and method for preparing the same / S.-K. Yoon, M.-H. Kwon, G.-Y. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2014.

37. Pat. 101664216 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), B29C 45/00 (2006.01), B60R 1/06 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08J 5/04 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01). Polyketone molding compound and polyketone outside mirror frame with low moisture absorption and its manufacturing method / G.-Y. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.

38. Pat. 20140099997 A South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Polyketone resin composition with improved electric conductivity / S.-K. Yoon, J.-H. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2013.

39. Pat. 101539680 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01), C08K 3/32 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01). Heat Resistant Composition using Polyketone Resin and Molded Articles thereof / E.-T. Kim, J.-H. Kim, D.-W. Kim ; appl. DESCO Corporation. – 2015.

40. Pat. 20140090369 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01), C08K 7/24 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01). Composition of polyketone with high heat conductivity / S.-W. Kim, C.-S. Lee, Y.-M. Shin, S.-K. Yoon ; appl. Hyundai Motor, Hyosung Corporation. – 2014.

41. Pat. 20170050186 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), C08K 5/521 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01), C08L 77/10 (2006.01). Polyketone resin composition and method for preparing the same / S.-W. Kim, J.-H. Kim, D.-W. Kim, D.-W. Kim ; appl. Hyundai Motor. – 2017.

42. Pat. 101675828 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08G 69/26 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), C08L 77/06 (2006.01). Polyketone composition with excellent mechanical properties / S.-J. Baek, S.-K. Yoon, G.-A. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.

43. Pat. 10882975 B2 United States, IPC C08K 7/14 (2006.01), C08G 67/00 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08K 5/524 (2006.01), C08K 5/5313 (2006.01), C08K 5/5317 (2006.01), C08K 5/5393 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01), C08K 5/13 (2006.01). Flameproof, aliphatic polyketone materials, moulded articles produced therefrom and also method

for the production thereof / G. Stoeppelmann ; appl. EMS Patent AG. – 2021.

44. Pat. 102021793 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), B29B 7/88 (2006.01), C08K 5/5313 (2006.01). Composition of polyketone resin having flame retardant, and preparation method thereof / Y.-I. Oh; appl. Hyosung Corporation. – 2019.

45. Pat. 20170083006 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01), H01B 1/24 (2006.01). Blend Comprising Polyketone and ABS and Method for Preparing the Same / S.-K. Yoon, Y.-M. Shin ; appl. Hyosung Corporation. – 2014.

46. Pat. 102060096 B1 South Korea, IPC C08L 67/02 (2006.01), C08G 63/91 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01). Polymer blend composition / D.-W. Kim ; appl. D.-W. Kim. – 2019.

47. Pat. 102042496 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 5/00 (2006.01), C08K 5/12 (2006.01), C08K 5/3475 (2006.01), C08K 5/3492 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01), C08L 25/12 (2006.01). Polyketone blend having improved mechanical property and light resistance against UV / G. Neural, S.-K. Yoon ; appl. Hyosung Corporation. – 2019.

48. Pat. 2016010406 A2 WIPO (PCT), IPC C08L 73/00 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), F16B 35/00 (2006.01), H01R 3/00 (2006.01), G08J 5/00 (2006.01). Polyketone resin composition having outstanding water resistance / P. Final, K.-T. Jo, S.-K. Yoon, S.-H. Kim, J.-K. Lee, G.-Y. Kim, S.-J. Baek ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.

49. Hyosung Chemical // HYOSUNG CHEMICAL : offic. web. – 2023. – Режим доступа: URL: <https://www.hyosungchemical.com/en/business/pok?type1=food> (date of access: 19.12.2024 г.).

50. Facile fabrication and characterization of aliphatic polyketone (PK) micro/nano fiber membranes via electrospinning and a post treatment process / J. Hou, C. Park, W. Jangb, H. Byun // RSC Advances. – 2021. – № 11. – P. 678–683.

51. Effect of shear condition on the thermal stabilization of ethylene-propylene-carbon monoxide terpolymer / W.-S. Bae, S. Lee, B. C. Kim // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – № 105. – P. 160–165.

52. Радайкина, Е. А. Исследование физико-механических свойств модифицированного поликетона / Е. А. Радайкина, А. М. Кузьмин // ВТУ. – 2020. – Т. 23, № 8. – С. 59–62.

53. Hyosung polyketone : poketone // HYOSUNG : offic. web. – 2014. – Режим доступа: URL: <https://www.poketone.com/en/polyketone/properties.do> (date of access: 22.12.2024 г.).

54. ГОСТ Р 57558-2017. Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен впервые : дата введения 1.12.2017 / разработан ФГУП «ВИАМ». – Москва : Стандартиформ, 2018. – Режим доступа: URL : https://allgosts.ru/01/020/gost_r_57558-2017.pdf (дата обращения: 20.12.2024 г.).

55. Jafferson, J. M. A review on polymeric materials in additive manufacturing / J. M. Jafferson, D. Chatterjee // Materialstoday Proceedings. – 2021. – Vol. 46, № 2. – P. 1349–1365.

56. Sardon, H. Sustainable Additive Manufacturing of Plastics / H. Sardon, T. Long, H. L. Ferrand // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2021. – Vol. 10, № 6. – P. 1983–1985.

57. Gebhardt, A. 3D Printing. Understanding Additive Manufacturing / A. Gebhardt, J. Kessler, L. Thurn. – 2nd ed. – Munich : Hanser, 2019. – 204 p.

58. Zhang, J. Additive Manufacturing. Materials, Processes, Quantifications and Applications / J. Zhang, Y.-G. Jung. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2018. – 352 p.

59. ГОСТ Р 59100-2020. Пластмассы. Филаменты для аддитивных технологий: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен впервые : дата введения 1.07.2021 / разработан АО «Институт пластмасс». – М. : Стандартинформ, 2020. – Режим доступа: URL: https://allgosts.ru/83/080/gost_r_59100-2020.pdf (дата обращения: 23.12.2024 г.).

60. Рэдвуд, Б. 3D-печать. Практическое руководство : руководство / Б. Рэдвуд, Ф. Шофер, Б. Гаррэт ; перевод с английского М. А. Райтмана. – М. : ДМК Пресс, 2020. – 220 с.

61. Progress in polyketone materials: blends and composites / Y. Yang, S.-Y. Li, R.-Y. Bao [et al.] // *Polymer International*. – 2018. – Vol. 67, № 11. – P. 1478–1487.

62. Holt, G. A. Melting and crystallization behavior of aliphatic polyketones / G. A. Holt, J. E. Spruiell // *Applied Polymer*. – 2001. – Vol. 83, № 10. – P. 2124–2142.

63. Гейко, М. А. Основы аддитивных технологий и производств : учеб. пособие / М. А. Гейко, И. О. Лешин, А. В. Нищенко [и др.]. – Вологда : Инфра-Инженерия, 2024. – 228 с.

64. Towards Sustainable Additive Manufacturing: Exploring Ecofriendly Materials for Green 3D Printing / V. Kumar, U. Reddy, A. Nagpal [et al.] // *E3S Web of Conferences*. – 2024. – Vol. 505. – P. 1–12.

65. Patti, A. Challenges to Improve Extrusion-Based Additive Manufacturing Process of Thermoplastics toward Sustainable Development / A. Patti // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2024. – Vol. 45, № 17. – P. 139–142.

66. Dimethylketene-based aliphatic polyketones : Copolymers and star-shaped polymers potentially useful in food packaging / H. Wang, N. Desilles, N. Follain [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2016. – № 85. – P. 411–420.

67. Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives / S. C. Altuparmak, V. A. Yardley, Z. Shi, J. Lin // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2022. – Vol. 83. – P. 607–636.

68. Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets / L. Li, A. Tirado, I. C. Nlebedim // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 36–42.

69. Поликетон жевать можно // 3dtoday. – 2025. – Режим доступа: URL: <https://3dtoday.ru/blogs/eta4ever/poliketon-zevat-mozno> (дата обращения: 10.10.2025 г.).

70. Активная камера и поликетон: что общего // Индустрия3Д. – 2025. – Режим доступа: URL : <https://industry3d.ru/vliyanie-aktivnoy-kamery-3d-printera-na-fiziko-mekhanicheskie-pokazateli-pechataemyh-zagotovok-iz-poliketona/> (дата обращения: 10.10.2025 г.).

71. Пластик ING НИТ для 3D принтера // Plastik-NIT. : офиц. сайт. – 2025. – Режим доступа: URL : https://plastik-nit.ru/catalog/nit_ing/6468/ (дата обращения: 21.09.2025 г.).

72. White Paper: A Polymer Powerhouse: Unveiling the Stellar Advantages of Polyketone for Additive Manufacturing of ESD-Safe Components // *Mechnano*. : offic.web.. – 2025. – Режим доступа: URL: <https://mechnano.com/white-paper-a-polymer-powerhouse-unveiling-the-stellar-advantages-of-polyketone-for-additive-manufacturing-of-esd-safe-components/> (date of access: 29.09.2025 г.).

73. Jimenez, P. J. F. Optimization of screw extrusion-based additive manufacturing process for direct extrusion of polyketone: дис. – Pontificia Universidad Catolica del Peru (Peru), 2024.

REFERENCES

1. Belov, G. P. Polyketones – Alternating Copolymers of Carbon Monoxide / G. P. Belov, E. V. Novikova // *Russian Chemical Reviews*. – Chernogolovka, 2004. – Vol. 73, No. 3. – P. 292–319.

2. Azarov, D. S. Aliphatic Polyketones – A New Class of Functional Polymers / D. S. Azarov // *Science Bulletin*. – 2020. – Vol. 2, No. 8. – P. 77–80.

3. Azarov, D. S. Polyketone Polymer Compositions / D. S. Azarov // *Science Bulletin*. – 2020. – Vol. 2, No. 8. – P. 92–94.

4. Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications: Encyclopedia: In 10 Vol. Vol. 6. Homogeneous Catalytic Applications / Ed. by J. Reedijk, K. PoePelmeier. – 2nd ed. – Leiden: Elsevier, 2013. – 803 p.

5. Melton, G. H. Engineering Thermoplastics : Applied Plastics Engineering Handbook / G. H. Melton, E. N. Peters, R. K. Arisman. – New York : Elsevier, 2011. – 17 p.

6. Dependence of the Thermodynamic Characteristics of a Carbon Monoxide–Ethylene–Butene-1 Copolymer on the Concentration of Butane Fragments in the Macromolecules / P. D. Afonin, N. N. Smirnova, A. V. Markina [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2018. – Vol. 92, № 9. – P. 1369–1378.

7. Mechanical and thermal properties of ternary alternating copolymers of carbon monoxide with olefins / K. A. Alferov, O. M. Chukanova, M. L. Bubnova [et al.] // *Polymer Science Series A*. – 2013. – Vol. 55, № 12. – P. 706–711.

8. Khasbulatova, Z. S. Aliphatic Polyketones (Review) / Z. S. Khasbulatova, A. K. Mikitaev // *Proceedings of ChSPU*. – 2009. – No. 1. – P. 272–278.

9. Tang, F. Impacts of Polyketone-Grafted Carbon Nanotube on the Thermal, Mechanical, and Electromagnetic Shielding Performance of Polyketone Composites / F. Tang, S.-J. Kim, T.-G. Eom [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2023. – Vol. 201. – P. 415–420.

10. Camdzic, L. An old polymer class revisited : Versatile, degradable, non-alternating polyketones / L. Camdzic, C. A. Haynes, E. E. Stache // *Chem*. – 2024. – Vol. 10, № 5. – P. 1357–1370.

11. Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Ed. by K. H. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer [et al.]. – Amsterdam: Pergamon, 2001. – 10388 p.

12. Zlatanovic, D. L. The study of screw extrusion-based additive manufacturing of eco-friendly aliphatic polyketone / D. L. Zlatanovic, J. Hildebrand, J. P. Bergmann // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – № 25. – P. 4125–4138.

13. Lin, H. Influence of Hygrothermal Conditioning on the Chemical Structure and Thermal Mechanical Properties of Aliphatic Polyketone / H. Lin, A. Pearson, Y. Kazemi [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – Vol. 179. – P. 209–213.

14. Cho, S. Comparative Studies on Crystallinity, Thermal and Mechanical Properties of Polyketone Grown on Plasma-Treated CVD Graphene / S. Cho, J. S. Lee, H. Jang [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 6. – P. 1–15.

15. Aliphatic polyketones via cross-metathesis polymerization: Synthesis and post-polymerization modification / F.-R. Zeng, J. Xu, Q. Xiong [et al.] // *Polymer*. – 2019. – Vol. 185. – P. 45–49.

16. Wakker, A. Value in Use of Carilon Polymers / A. Wakker; Ed. by J. A. Verhave. – Louvain-la-Neuve: Shell Research, 1994. – 24 p.

17. Pat. 20080061152 A South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing

polyketone / S.-K. Yoon, J.-H. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2013.

18. Polyketone Is Back // Polysource. – 2023. – URL: <https://polysource.net/polyketone-is-back/>.

19. Hyosung Polyketone: Poketone // HYOSUNG. – 2014. – Режим доступа: URL: <https://www.poketone.com/en/polyketone/carilon.do>.

20. Meeting of Representatives of Rusplast and Hyosung // Rusplast. – 2023. – Режим доступа: URL: <https://www.rusplast.by/company/news/19850/>.

21. A study on the optimization of residual stress distribution in the polyethylene and polyketone double layer pipes / A. G. Ramu, S. Kim, H. Jeon [et al.] // Journal of King Saud University – Science. – 2021. – Vol. 33, № 6. – P. 101547.

22. Pat. 4835250 A United States, IPC C08G 67/02. Catalytic preparation of polyketone from carbon monoxide and olefin / E. Drent ; appl. Shell Oil Company. – 1989.

23. Pat. 101307932 B1 South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / S.-K. Yoon, J.-H. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2013.

24. Pat. 100652073 B1 South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / H.-S. Cho, J.-H. Kim, I.-H. Kwon, T. Ruiji, A. Babasori ; appl. Hyosung Corporation. – 2006.

25. Pat. 20080161531 A1 United States, IPC C08F 4/26 (2006.01). Process for producing polyketone / J.-Y. Jang, J.-I. Choi, H.-S. Cho, J.-Y. Shim, S.-K. Yoon, H.-S. Kim, T. Luigi, A. Vavasori ; appl. Hyosung Corporation. – 2010.

26. Pat. 100595562 B1 South Korea, IPC C08G 67/02 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01) C08G 2/26 (2006.01). Process for producing polyketone / H.-S. Cho, J.-H. Kim, I.-H. Kwon ; appl. Hyosung Corporation. – 2006.

27. Pat. 20090069381 A South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Process for producing polyketone / J.-S. Lim, H.-S. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2009.

28. Pat. 101675275 B1 South Korea, IPC C08G 67/02 (2006.01), C08G 2/06 (2006.01), C08G 2/26 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01). Process for producing Polyketone / B.-Y. Lee, L. Choi, H.-S. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.

29. Pat. 102302970 B1 South Korea, IPC C08G 67/02 (2006.01). High molecular weight polyketone and manufacturing method of the same / K. H. Lee, Y. S. Jae ; appl. Hyosung Corporation. – 2021.

30. Hyosung polyketone : poketone // HYOSUNG : offic. web. – 2014. – Режим доступа: URL : https://www.poketone.com/en/pressrelease/news_view.do (date of access: 20.12.2024 г.).

31. Pat. 2350626 Russian Federation, IPC C08F 8/06, C08C 19/04, C08G 67/02. Method for Producing Unsaturated Polyketones: No. 2007131909/04: Filed 22.06.2007: Published 27.06.2007 / G. I. Panov, K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. P. Ivanov; appl. G. K. Borekov Institute of Catalysis SB RAS. – Режим доступа: URL: <https://patents.google.com/patent/RU2350626C1/ru?oq=2350626>.

32. Pat. 20110017505 A South Korea, IPC C08G 2/28 (2006.01), C08G 2/16 (2006.01), C08G 2/06 (2006.01), C08G 2/00 (2006.01). Method for removing catalyst contained in polyketone / H.-S. Kim, B.-G. Kang ; appl. Hyosung Corporation. – 2011.

33. Facile fabrication and characterization of aliphatic polyketone (PK) micro/nano fiber membranes via electrospinning and a post treatment process / J. Hou, C. Park, W. Jang, H. Byun // RSC Advances. – 2020. – Vol. 11, № 2. – P. 678–683.

34. Lin, W. Amine-functionalized polyketone membrane : a low-cost adsorbent for highly selective adsorption of

diclofenac sodium / W. Lin, P. Francesco // European Polymer Journal. – 2025. – Vol. 235. – P. 114086.

35. Functionalized aliphatic polyketones with germicide activity / E. Araya-Hermosilla, P. Parlanti, M. Gemmi [et al.] // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12, № 54. – P. 35358–35366.

36. Pat. 20140090463 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01), C08K 9/04 (2006.01), C08J 5/08 (2006.01). Polyketone resin composition and method for preparing the same / S.-K. Yoon, M.-H. Kwon, G.-Y. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2014.

37. Pat. 101664216 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), B29C 45/00 (2006.01), B60R 1/06 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08J 5/04 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01). Polyketone molding compound and polyketone outside mirror frame with low moisture absorption and its manufacturing method / G.-Y. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.

38. Pat. 20140099997 A South Korea, IPC C08G 6/02 (2006.01), C08G 8/02 (2006.01). Polyketone resin composition with improved electric conductivity / S.-K. Yoon, J.-H. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2013.

39. Pat. 101539680 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01), C08K 3/32 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01). Heat Resistant Composition using Polyketone Resin and Molded Articles thereof / E.-T. Kim, J.-H. Kim, D.-W. Kim ; appl. DESCO Corporation. – 2015.

40. Pat. 20140090369 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01), C08K 7/24 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01). Composition of polyketone with high heat conductivity / S.-W. Kim, C.-S. Lee, Y.-M. Shin, S.-K. Yoon ; appl. Hyundai Motor, Hyosung Corporation. – 2014.

41. Pat. 20170050186 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), C08K 5/521 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01), C08L 77/10 (2006.01). Polyketone resin composition and method for preparing the same / S.-W. Kim, J.-H. Kim, D.-W. Kim, D.-W. Kim ; appl. Hyundai Motor. – 2017.

42. Pat. 101675828 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08G 69/26 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), C08L 77/06 (2006.01). Polyketone composition with excellent mechanical properties / S.-J. Baek, S.-K. Yoon, G.-A. Kim ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.

43. Pat. 10882975 B2 United States, IPC C08K 7/14 (2006.01), C08G 67/00 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08K 5/524 (2006.01), C08K 5/5313 (2006.01), C08K 5/5317 (2006.01), C08K 5/5393 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01), C08K 5/13 (2006.01). Flameproof, aliphatic polyketone materials, moulded articles produced therefrom and also method for the production thereof / G. Stoeppelmann ; appl. EMS Patent AG. – 2021.

44. Pat. 102021793 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), B29B 7/88 (2006.01), C08K 5/5313 (2006.01). Composition of polyketone resin having flame retardant, and preparation method thereof / Y.-I. Oh ; appl. Hyosung Corporation. – 2019.

45. Pat. 20170083006 A South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01), H01B 1/24 (2006.01). Blend Comprising Polyketone and ABS and Method for Preparing the Same / S.-K. Yoon, Y.-M. Shin ; appl. Hyosung Corporation. – 2014.

46. Pat. 102060096 B1 South Korea, IPC C08L 67/02 (2006.01), C08G 63/91 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01). Polymer blend composition / D.-W. Kim ; appl. D.-W. Kim. – 2019.

47. Pat. 102042496 B1 South Korea, IPC C08L 73/00 (2006.01), C08K 5/00 (2006.01), C08K 5/12 (2006.01), C08K

- 5/3475 (2006.01), C08K 5/3492 (2006.01), C08K 7/14 (2006.01), C08L 25/12 (2006.01). Polyketone blend having improved mechanical property and light resistance against UV / G. Neural, S.-K. Yoon ; appl. Hyosung Corporation. – 2019.
48. Pat. 2016010406 A2 WIPO (PCT), IPC C08L 73/00 (2006.01), C08G 67/02 (2006.01), F16B 35/00 (2006.01), H01R 3/00 (2006.01), G08J 5/00 (2006.01). Polyketone resin composition having outstanding water resistance / P. Final, K.-T. Jo, S.-K. Yoon, S.-H. Kim, J.-K. Lee, G.-Y. Kim, S.-J. Baek ; appl. Hyosung Corporation. – 2016.
49. Hyosung Chemical // HYOSUNG CHEMICAL : offic. web. – 2023. – Режим доступа: URL : <https://www.hyosungchemical.com/en/business/pok?type1=food> (date of access: 19.12.2024 г.).
50. Facile fabrication and characterization of aliphatic polyketone (PK) micro/nano fiber membranes via electrospinning and a post treatment process / J. Hou, C. Park, W. Jangb, H. Byun // RSC Advances. – 2021. – № 11. – P. 678–683.
51. Effect of shear condition on the thermal stabilization of ethylene–propylene–carbon monoxide terpolymer / W.-S. Bae, S. Lee, B. C. Kim // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – № 105. – P. 160–165.
52. Radaykina, E. A. Study of Physico-Mechanical Properties of Modified Polyketone / E. A. Radaykina, A. M. Kuzmin // VTU. – 2020. – Vol. 23, No. 8. – P. 59–62.
53. Hyosung Polyketone: Poketone // HYOSUNG. – 2014. – Режим доступа: URL: <https://www.poketone.com/en/polyketone/properties.do> (Accessed: 22.12.2024 г.).
54. GOST R 57558-2017. Additive Technological Processes. Basic Principles. Part 1. Terms and Definitions: National Standard of the Russian Federation: Official Publication: Introduced for the First Time: Date of Introduction 1.12.2017 / Developed by FSUE "VIAM". – Moscow: Standartinform, 2018. – Режим доступа: URL: https://allgosts.ru/01/020/gost_r_57558-2017.pdf.
55. Jafferson, J. M. A Review on Polymeric Materials in Additive Manufacturing / J. M. Jafferson, D. Chatterjee // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 46, No. 2. – P. 1349–1365.
56. Sardon, H. Sustainable Additive Manufacturing of Plastics / H. Sardon, T. Long, H. L. Ferrand // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 10, No. 6. – P. 1983–1985.
57. Gebhardt, A. 3D Printing. Understanding Additive Manufacturing / A. Gebhardt, J. Kessler, L. Thurn. – 2nd ed. – Munich: Hanser, 2019. – 204 p.
58. Zhang, J. Additive Manufacturing. Materials, Processes, Quantifications and Applications / J. Zhang, Y.-G. Jung. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018. – 352 p.
59. GOST R 59100-2020. Plastics. Filaments for Additive Technologies: National Standard of the Russian Federation: Official Publication: Introduced for the First Time: Date of Introduction 1.07.2021 / Developed by JSC "Institute of Plastics". – Moscow: Standartinform, 2020. – Режим доступа: URL: https://allgosts.ru/83/080/gost_r_59100-2020.pdf.
60. Redwood, B. 3D Printing: A Practical Guide / B. Redwood, F. Schöffner, B. Garrett; Trans. by M. A. Raitman. – Moscow: DMK Press, 2020. – 220 p.
61. Yang, Y. Progress in Polyketone Materials: Blends and Composites / Y. Yang, S.-Y. Li, R.-Y. Bao [et al.] // Polymer International. – 2018. – Vol. 67, No. 11. – P. 1478–1487.
62. Holt, G. A. Melting and Crystallization Behavior of Aliphatic Polyketones / G. A. Holt, J. E. Spruiell // Applied Polymer. – 2001. – Vol. 83, No. 10. – P. 2124–2142.
63. Geiko, M. A. Fundamentals of Additive Technologies and Manufacturing: Textbook / M. A. Geiko, I. O. Leushin, A. V. Nischenkov [et al.]. – Vologda: Infra-Engineering, 2024. – 228 p.
64. Kumar, V. Towards Sustainable Additive Manufacturing: Exploring Ecofriendly Materials for Green 3D Printing / V. Kumar, U. Reddy, A. Nagpal [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2024. – Vol. 505. – P. 1–12.
65. Patti, A. Challenges to Improve Extrusion-Based Additive Manufacturing Process of Thermoplastics Toward Sustainable Development / A. Patti // Macromolecular Rapid Communications. – 2024. – Vol. 45, No. 17. – P. 139–142.
66. Wang, H. Dimethylketene-Based Aliphatic Polyketones: Copolymers and Star-Shaped Polymers Potentially Useful in Food Packaging / H. Wang, N. Desilles, N. Follain [et al.] // European Polymer Journal. – 2016. – No. 85. – P. 411–420.
67. Altıparmak, S. C. Extrusion-Based Additive Manufacturing Technologies: State of the Art and Future Perspectives / S. C. Altıparmak, V. A. Yardley, Z. Shi, J. Lin // Journal of Manufacturing Processes. – 2022. – Vol. 83. – P. 607–636.
68. Li, L. Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets / L. Li, A. Tirado, I. C. Nlebedim // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 36–42.
69. Polyketone can be chewed // 3dtoday. – 2025. – Режим доступа: URL: <https://3dtoday.ru/blogs/eta4ever/polyketon-zevat-mozno> (date of access: 10.10.2025 г.).
70. Active camera and polyketone: what is common // Industria3D. – 2025. – Режим доступа: URL: <https://industria3d.ru/vliyanie-aktivnoy-kamery-3d-printera-na-fiziko-mekhanicheskoe-pokazately-pechataemyh-zagotovok-iz-poliketona/>.
71. Plastic ING NIT for 3D printer // Plastik-NIT. : offic.web. – 2025. – Режим доступа: URL: https://plastik-nit.ru/catalog/nit_ing/6468/ (data of access: 21.09.2025 г.).
72. White Paper: A Polymer Powerhouse: Unveiling the Stellar Advantages of Polyketone for Additive Manufacturing of ESD-Safe Components // Mechnano. : offic.web. – 2025. – Режим доступа: URL: <https://mechnano.com/white-paper-a-polymer-power-house-unveiling-the-stellar-advantages-of-polyketone-for-additive-manufacturing-of-esd-safe-components/> (data of access: 29.09.2025 г.).
73. Jimenez, P. J. F. Optimization of screw extrusion-based additive manufacturing process for direct extrusion of polyketone : dis. – Pontificia Universidad Catolica del Peru (Peru), 2024.

M. A. Vaniev, A. A. Ananeva, N. V. Sidorenko, D. A. Nilidin

PREPARATION, PROPERTIES AND PROSPECTS OF APPLICATION OF ALIPHATIC POLYKETONES IN 3D PRINTING

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Anastasia A. Ananeva, anastasiya.ananeva.02@mail.ru

Abstract. The review is devoted to the key advantages of aliphatic polyketones, including their high mechanical strength, heat resistance, chemical resistance and environmental friendliness, which determines the prospects of their application, including in 3D printing technology.

The information concerning the relationship of the polyketone structure with properties, as well as filled materials based on them, is analyzed. Examples of practical applications of polyketones in industry (lightweight structures,

wear-resistant parts) and medicine (biocompatible implants) are discussed. The information is useful for specialists in the field of additive manufacturing on technological approaches to optimizing printing conditions in terms of extrusion stability, precision and reproducibility of products.

Keywords: aliphatic polyketone, 3D printing, additive manufacturing technologies, thermoplastic

Funding: The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007) based on Agreement No. 075-03-2024-126 dated 17.01.2024, as amended.

For citation: Vaniev M. A., Ananeva A. A., Sidorenko N. V., Nilidin D. A. Preparation, properties and prospects of application of aliphatic polyketones in 3d printing. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 7–17. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-7-17.

Information about the authors:

Marat A. Vaniev – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of CTEP of VSTU.

e-mail: vaniev@vstu.ru

Anastasiya A. Ananeva – Master's student of the Department of CTEP of VSTU.

e-mail: anastasiya.ananeva.02@mail.ru

Nina V. Sidorenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of CTEP of VSTU.

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Dmitry A. Nilidin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant of the Department of CTEP of VSTU.

e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Contribution of the authors:

Marat A. Vaniev – defining the purpose of the work, editing the text of the article.

Anastasiya A. Ananeva – selection of literature, writing the text of the article.

Nina V. Sidorenko – selection of literature, editing the text of the article.

Dmitry A. Nilidin – selection of literature, writing the text of the article.

Статья поступила в редакцию – 17.10.2025, доработана – 07.11.2025, подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 17.10.2025, revised – 07.11.2025, accepted for publication – 03.12.2025

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 543.51

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-18-25

Научная статья

Original article

И. А. Новаков, Р. В. Брунилин, М. Л. Струкова

ИЗУЧЕНИЕ ФРАГМЕНТАЦИИ [(3-АМИНО-) И (3-АМИНОАЛКИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ИЛ]АНИЛИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Роман Владимирович Брунилин, brunilin@vstu.ru

Аннотация. Впервые изучены особенности фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара в условиях масс-спектрального анализа и показано, что характеристическими сигналами для достоверной идентификации исследованных бициклических диаминов, помимо молекулярного иона, являются ионы с $m/z = 199$, 158 и 106.

Ключевые слова: бициклические диамины, масс-спектральный анализ, ионизация электронным ударом

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003).

Для цитирования: Новаков И. А., Брунилин Р. В., Струкова М. Л. Изучение фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 18–25. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-18-25.

Информация об авторах:

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Роман Владимирович Брунилин – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

e-mail: brunilin@vstu.ru

Мария Леонидовна Струкова – студентка группы ХТ-243 ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0004-0916-2927>

e-mail: strukovamr@gmail.com

Вклад авторов:

И. А. Новаков – разработка общей концепции и цели исследования, участие в обсуждении результатов.

Р. В. Брунилин – анализ результатов исследований, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

М. Л. Струкова – подготовка образцов для исследования, участие в обсуждении результатов.

Ранее нами были разработаны способы синтеза [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов, позволяющие получать гомологический ряд бициклических диаминов и проводить синтез в мягких условиях с хорошим выходом и высокой степенью чистоты целевых соединений [1–5].

Наиболее распространенным методом подтверждения строения органических соединений в настоящее время является метод ЯМР-спектроскопии. Однако в случае полученных нами [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов в ЯМР-спектрах наблюдается множество сигналов, точное отнесение ко-

торых к конкретным атомным группам не всегда возможно. Это связано с большим числом неэквивалентных протонов в бициклическом фрагменте исследованных соединений, а также с тем, что полученные нами бициклические диамины представляют собой смеси четырех стереоизомеров.

На наш взгляд, наиболее информативным для подтверждения структуры полученных бициклических диаминов является метод хромато-масс-спектрологии.

В связи с этим нами были изучены особенности фрагментации [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов под действием электронного удара в условиях масс-спектрального анализа.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ.

[(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилины получали и очищали в соответствии с методиками [1–5].

3-[3-(амино)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (1a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 203 (24 %) $[M+1]^+$; 202 (100 %) $[M]^+$; 185 (42 %) $[M-17]^+$; 173 (37 %); 158 (10 %); 157 (21 %); 144 (26 %); 106 (28 %); 56 (31 %).

4-[3-(амино)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (1b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 203 (9 %) $[M+1]^+$; 202 (54 %) $[M]^+$; 185 (76 %) $[M-17]^+$; 173 (9 %); 158 (7 %); 157 (18 %); 144 (13 %); 106 (100 %); 56 (14 %).

3-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (2a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 217 (44 %) $[M+1]^+$; 216 (13 %) $[M]^+$; 199 (100 %) $[M-17]^+$; 158 (68 %); 106 (21 %).

4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (2b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 217 (100 %) $[M+1]^+$; 216 (29 %) $[M]^+$; 199 (61 %) $[M-17]^+$; 158 (31 %); 106 (13 %).

3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (3a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 (8 %) $[M+2]^+$; 231 (51 %) $[M+1]^+$; 230 (20 %) $[M]^+$; 217 (100 %); 199 (5 %) $[M-31]^+$; 186 (24 %); 158 (10 %); 106 (26 %); 44 (8 %).

4-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (3b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 (4 %) $[M+2]^+$; 231 (25 %) $[M+1]^+$; 230 (15 %) $[M]^+$; 217 (76 %) 199 (21 %) $[M-31]^+$; 186 (6 %); 158 (21 %); 106 (100 %); 44 (13 %).

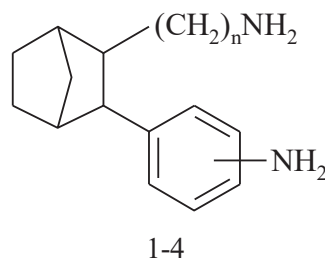
3-[3-(3-аминопропил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (4a). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 (100 %) $[M+1]^+$; 244 (59 %) $[M]^+$; 243 (30 %) $[M-1]^+$; 227 (32 %) $[M-17]^+$; 213 (23 %) $[M-31]^+$; 199 (10 %); 198 (17 %); 184 (13 %); 158 (10 %); 106 (26 %); 70 (31 %).

4-[3-(3-аминопропил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин (4b). Масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 245 (100 %) $[M+1]^+$; 244 (65 %) $[M]^+$; 243 (67 %) $[M-1]^+$; 227 (33 %) $[M-17]^+$; 213 (25 %) $[M-31]^+$; 199 (15 %); 198 (25 %); 184 (27 %); 170 (15 %); 158 (12 %); 106 (32 %); 70 (34 %).

Масс-спектры регистрировали на приборе Varian «Saturn 2100» при ионизирующем напряжении 70 эВ и токе эмиссии катода 240 мкА.

Обсуждение результатов

Строение исследованных бициклических диаминов можно представить следующей общей формулой



где:

1 a: $n = 0$; 3-NH₂; b: $n = 0$; 4-NH₂;

2 a: $n = 1$; 3-NH₂; b: $n = 1$; 4-NH₂;

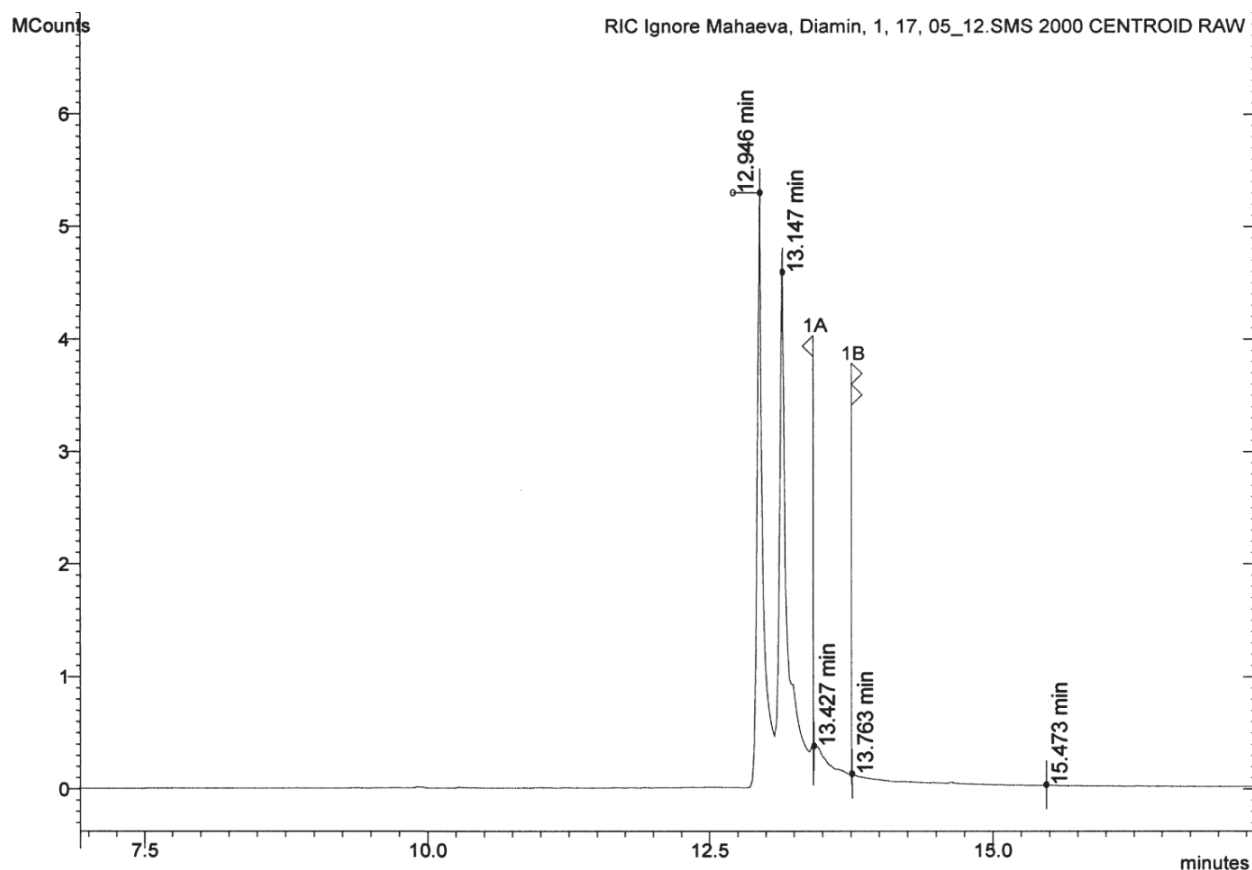
3 a: $n = 2$; 3-NH₂; b: $n = 2$; 4-NH₂;

4 a: $n = 3$; 3-NH₂; b: $n = 3$; 4-NH₂.

На хроматограммах всех исследованных бициклических диаминов, в зависимости от условий хроматографирования, присутствует от двух до четырех основных пиков с общим содержанием целевого вещества 98–99,5 %. Причем масс-спектры фракций на каждой хроматограмме близки друг к другу.

Это свидетельствует о том, что пики на хроматограмме соответствуют различным стереоизомерам полученных бициклических диаминов. Примеры хроматограмм для 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (2b) и 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3a) приведены на рис. 1 и 2.

Примеры масс-спектров некоторых полученных диаминов представлены на рис. 3–5.



Unidentified Peaks

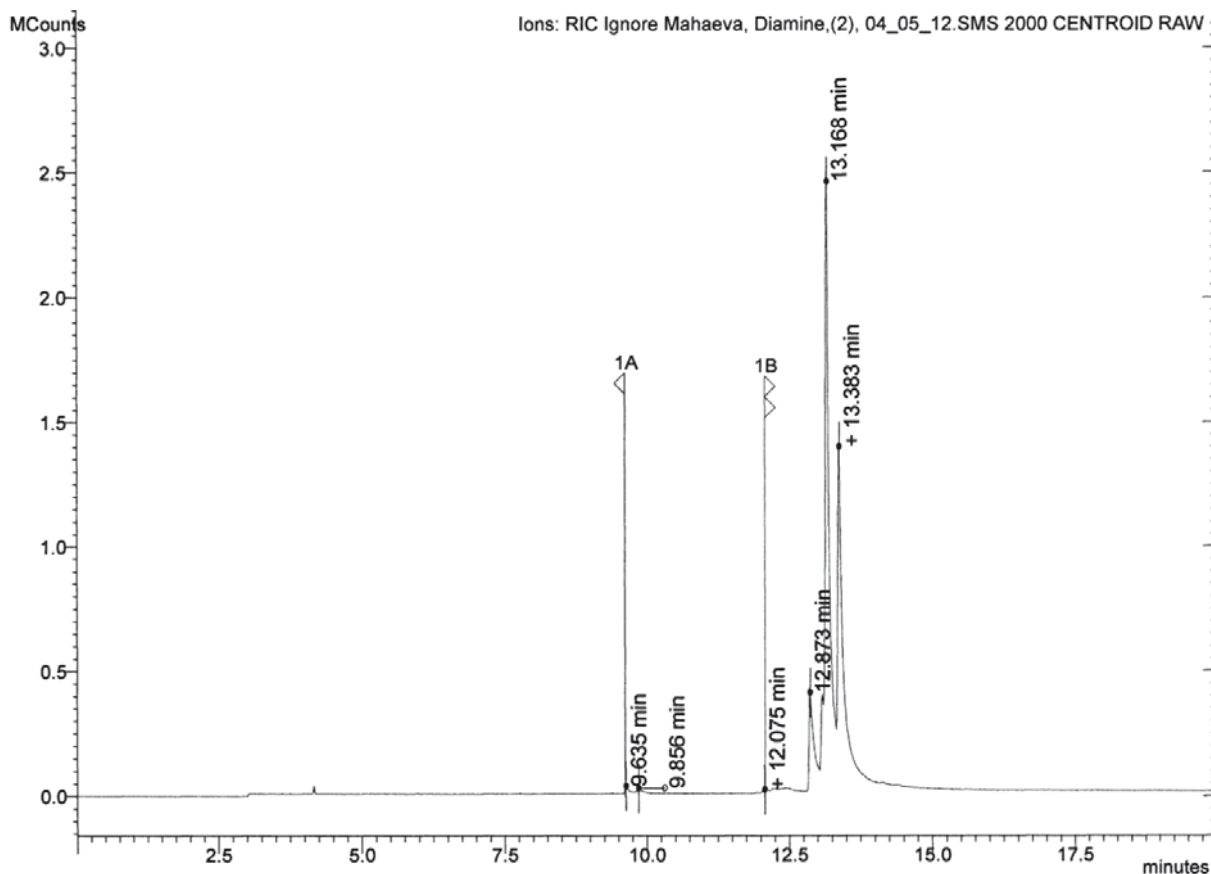
Quan Ions:		RIC	Spectrum Match Type:		N/A	
RF Used:		None	Match Thresh:		N/A	
#	RT	Compound Name	Res Type	Area	Amount	R.Match
1	12,946	No Search	Unk.	1,846e+7	44,647	N/A
2	13,147	No Search	Unk.	2,234e+7	54,053	N/A
3	13,427	No Search	Unk.	507280	1,227	N/A
4	13,763	No Search	Unk.	21620	0,052	N/A
5	15,473	No Search	Unk.	8428	0,020	N/A

Рис. 1. Хроматограмма 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (2b)

В масс-спектрах всех аминов присутствуют сигналы, отвечающие молекулярному иону и (или) иону $[M+1]$, $[M-1]$. Причем характерной особенностью диаминов, содержащих алкильные фрагменты между бициклическим каркасом и алифатической аминогруппой, является высокая интенсивность пика $[M+1]$, заметно превышающая вклад изотопов элементов в молекулярную массу.

Это говорит о высокой стабильности образующихся ионов. Появление ионов $[M+1]$

и $[M-1]$ довольно характерно для соединений, содержащих гетероатомы. Образование ионов $[M+1]$ объясняется двойными соударениями молекулярных ион-радикалов, в результате чего происходит переход протона от нейтральной молекулы к молекулярному иону. Ион $[M-1]$ образуется за счет отрыва протона от α -углеродного атома аминогруппы и является достаточно устойчивым из-за резонансной стабилизации фрагментарного иона электроотрицательным атомом азота [6].



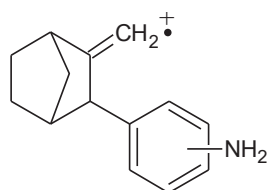
Unidentified Peaks

Quan Ions:	RIC	Spectrum Match Type:	N/A			
RF Used:	None	Match Thresh:	N/A			
#	RT	Compound Name	Res Type	Area	Amount	R.Match
1	9,635	No Search	Unk.	106963	0,427	N/A
2	9,856	No Search	Unk.	92377	0,369	N/A
3	12,075	No Search	Unk.	51268	0,205	N/A
4	12,242	No Search	Unk.	18303	0,073	N/A
5	12,873	No Search	Unk.	2,314e+6	9,248	N/A
6	13,089	No Search	Unk.	1,055e+6	4,215	N/A
7	13,168	No Search	Unk.	1,214e+7	48,496	N/A
8	13,383	No Search	Unk.	9,250e+6	36,966	N/A

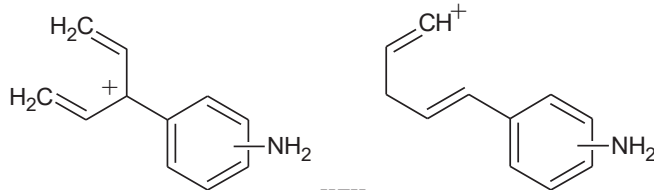
Рис. 2. Хроматограмма 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3a)

Дальнейшая фрагментация приводит к появлению характерных для всех полученных диаминов сигналов с $m/z = 158$ и 106 , а для бициклических диаминов, содержащих алкильные

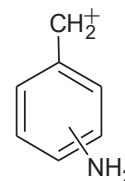
фрагменты между бициклическим фрагментом и алифатической аминогруппой, также сигнала с $m/z = 199$, для которых можно предположить следующие структуры:



$m/z = 199$



или
 $m/z = 158$



$m/z = 106$

Несмотря на схожесть масс-спектров полученных бициклических диаминов, для каждого члена гомологического ряда имеются свои специфические особенности.

Так для диаминов 1-2 основным направлением распада молекулярного иона является отщепление молекулы аммиака, с появлением очень интенсивного сигнала $[M-17]$ (рис. 3).

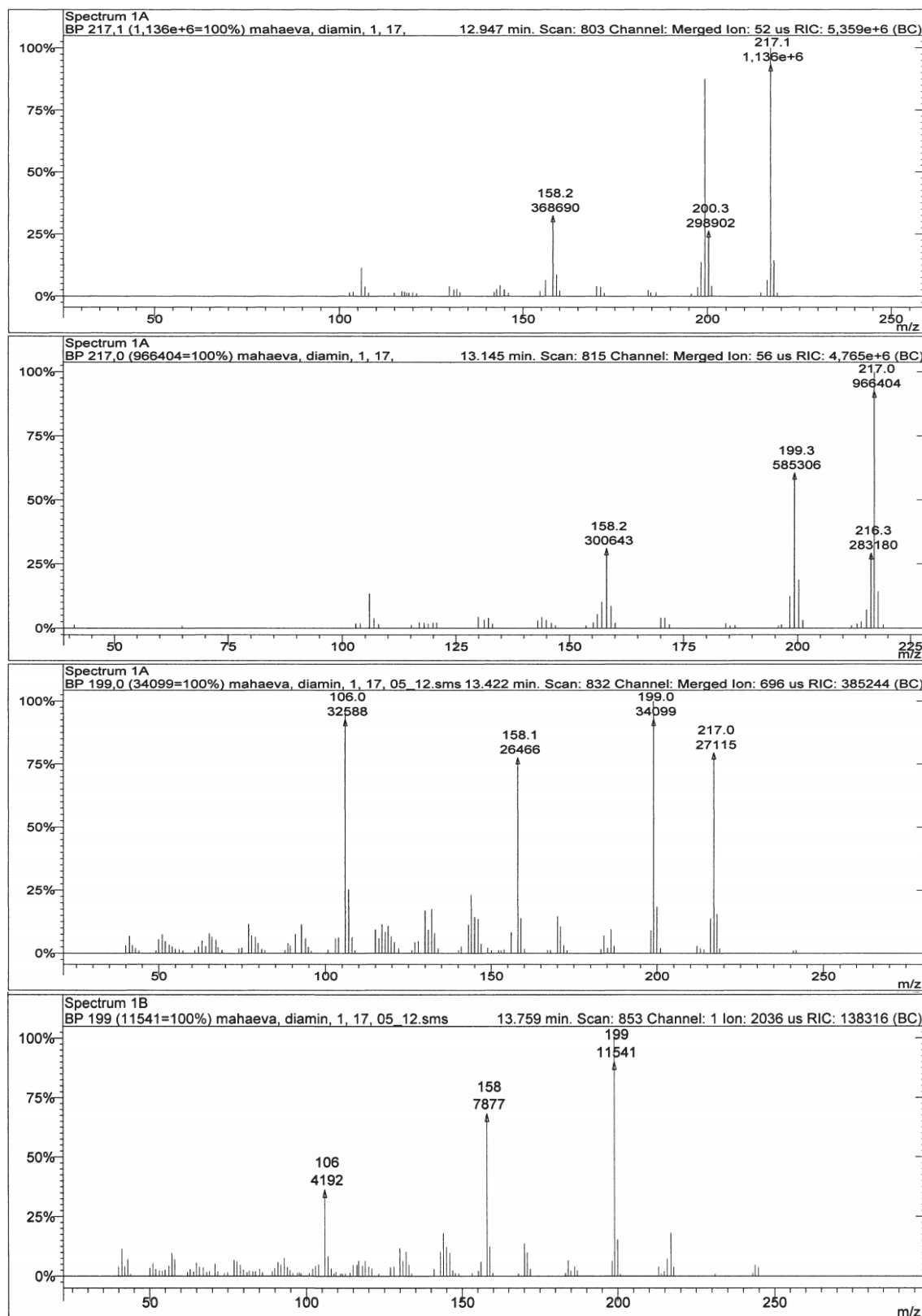


Рис. 3. Масс-спектры различных изомеров 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (2b)

Введение этиленовых мостиков между аминогруппой и бициклическим фрагментом приводит к появлению сигналов $[M-31]$, образующихся после отрыва, а также пиков иона с

$m/z = 44$ ($CH_2CH_2NH_2^+$) (рис. 4). Такое расщепление является характерным для алифатических аминов с неразветвленной цепью [7].

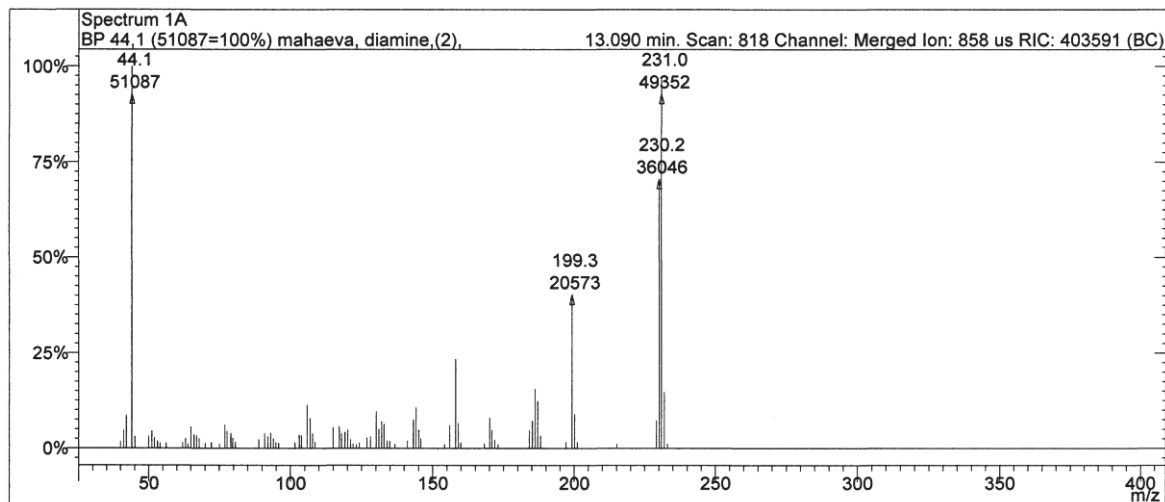


Рис. 4. Масс-спектр 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3а) для изомера с содержанием 4,22 %

Особенностью полученных бициклических диаминов также является существенное влияние на масс-спектры условий проведения анализа.

В частности, для изомера 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина с содержанием 4,22 % (рис. 4) самым интенсивным является пик иона с $m/z = 44$ ($CH_2CH_2NH_2^+$). В то

же время, для фракции с содержанием 48,50 % этого же вещества (рис. 5) интенсивность этого сигнала составляет всего 8 %, а самым интенсивным является пик иона с $m/z = 217$, образование которого, вероятно, можно объяснить выбросом эндоэтиленового мостика бициклического фрагмента.

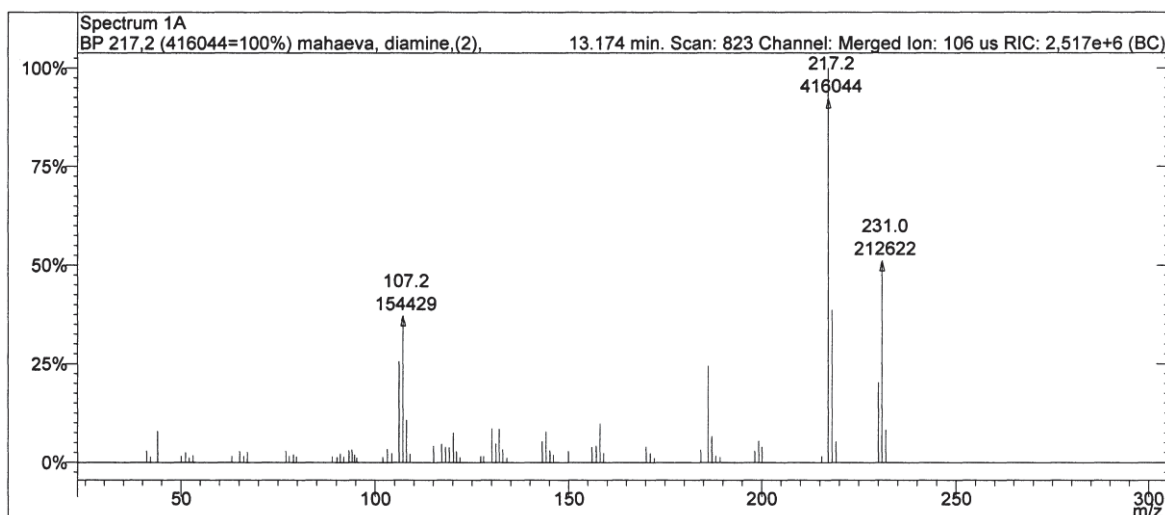


Рис. 5. Масс-спектр 3-[3-(2-аминоэтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина (3а) для изомера с содержанием 48,5 %

То есть повышение концентрации пробы в ионизационной камере приводит к изменению схемы распада анализируемого вещества. Косвенным подтверждением верности нашего

предположения является изменение соотношения интенсивности сигналов $[M+1]$ и $[M^+]$ с 1,28 до 2,55 соответственно. Известно, что увеличение количества или времени нахождения

ния вводимой пробы в ионизационной камере увеличивает возможность двойных соударений. Обычно в результате двойных соударений молекулярных ион-радикалов, содержащих гетероатом, происходит возрастание пика $[M+1]$ за счет перехода атома водорода от нейтральной молекулы к молекулярному иону [1].

В случае диаминов 4a и 4b в масс-спектрах одновременно присутствуют сигналы, связанные с отщеплением алифатической аминогруппы – $[M-17]$, CH_3NH_2 – $[M-31]$ и $CH_3CH_2NH_2$ – $[M-45]$.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что наличие в масс-спектре, помимо молекулярного иона, ионов с $m/z = 199$, 158 и 106 позволяет достоверно идентифицировать вицинально замещенные [(3-амино-) и (3-аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилины.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Синтез бициклических диаминов – перспективных мономеров для полиимидов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, М. Б. Навроцкий, Е. А. Потаенкова, С. А. Гуцол // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 43–46.
2. Пат. 2405766 РФ, МПК С 07 С 209/36, С 07 С 209/48, С 07 С 211/49. Способ получения производных 2-(аминометил)-3-фенил-бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, Е. Н. Савельев, М. Б. Навроцкий, С. А. Гуцол; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2010. опубл. 10.12.2010. Бюл. №34.
3. Новаков, И. А. Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино-) и (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2010. – Вып. 52. – С. 1861–1865.
4. Пат. 2493145 РФ, МПК C07C209/36, C07C211/44. Способ получения 2-(аминоалкил)-3-(аминофенил)бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон,

Р. В. Брунилин, Т. А. Махаева, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина; ВолгГТУ. – 2013.

5. Новаков, И. А. Синтез 2-(аминоалкил)-3-(аминофенил)бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 511–513.

6. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.

7. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с., ил.

REFERENCES

1. Sintez biciklicheskih diaminov - perspektivny'x monomerov dlya poliimidov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, M.B. Navroczkij, E.A. Potaenkova, S.A. Guzol // Izvestia VSTU. Seriya Ximiya i texnologiya e'lementoorganicheskix monomerov i polimerny'x materialov. Vy'p. 6: mezhvuz. sb. nauch. st. / VSTU. – Volgograd, 2009. – № 2. – С. 43–46.
2. Pat. 2405766 RF, MPK C 07 C 209/36, C 07 C 209/48, C 07 C 211/49. Sposob polucheniya proizvodny'x 2-(aminometil)-3-fenilbiciklo[2.2.1]heptanov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potaenkova, E.N. Savel'ev, M.B. Navroczkij, S.A. Guzol; GOU VPO VolgGTU. – 2010. opubl. 10.12.2010 Byul. №34.
3. Novakov, I. A. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino)- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potaenkova // Polymer Science Series B. – 2010. – Vol. 52, № 9-10. – P. 609-613. doi 10.1134/S1560090410090137
4. Pat. 2493145 RF, MPK C07C209/36, C07C211/44. Sposob polucheniya 2-(aminoalkil)-3-(aminofenil)biciklo[2.2.1]heptanov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, T.A. Makhayeva, A.A. Bakshaeva, E.V. Sorokina; VSTU. – 2013.
5. Novakov, I. A. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicyclo[2.2.1]heptanes / Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Bakshaeva A.A., Sorokina E.V. // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, №3. – P. 761-763. doi 10.1134/S1070363215030378.
6. Sil'verstejn, R. Spektrometricheskaya identifikaciya organicheskix soedinenij / R. Sil'verstejn, F. Webster, D. Kiml. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2014. – 557 s.
7. Lebedev, A. T. Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii / A. T. Lebedev. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2003. – 493 s., il.

I. A. Novakov, R. V. Brunilin, M. L. Strukova

STUDY OF FRAGMENTATION OF [(3-AMINO-) AND (3-AMINOALKYL)BICYCLO[2.2.1]HEPT-2-YL]ANILINES UNDER THE ACTION OF ELECTRON IMPACT

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Roman V. Brunilin, brunilin@vstu.ru

Abstract. The features fragmentation of [(3-amino-) and (3-aminoalkyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines under electron action under mass spectral analysis conditions were studied for the first time. It was shown that, in addition to the molecular ion, characteristic signals for the reliable identification of the studied bicyclic diamines include ions with $m/z = 199$, 158, and 106.

Keywords: bicyclic diamines, mass spectral analysis, electron ionization

Funding: The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0003).

For citation: Novakov I. A., Brunilin R. V., Strukova M. L. Study of fragmentation of [(3-amino-) and (3-aminoalkyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines under the action of electron impact. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307). 18–25. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-18-25.

Information about the authors:

Ivan A. Novakov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Professor, Doktor of Chemical Sciences, Head of the Department of Analytical, Physical Chemistry and Physico-Chemistry of Polymers VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Roman V. Brunilin – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Analytical, Physical Chemistry and Physico-Chemistry of Polymers VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

e-mail: brunilin@vstu.ru

Maria L. Strukova – student of the HT-243 group VSTU

<https://orcid.org/0009-0004-0916-2927>

e-mail: strukovamr@gmail.com

Contribution of the authors:

Ivan A. Novakov – development of the general concept and objectives of the study, participation in the discussion of the results.

Roman V. Brunilin – analysis of the research results, participation in the discussion of the results, writing the text of the article.

Maria L. Strukova – preparation of samples for research, participation in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию – 17.10.2025, доработана – 07.11.2025, подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 17.10.2025, revised – 07.11.2025, accepted for publication – 03.12.2025

УДК 544.47

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-25-33

Научная статья

Original article

Г. М. Курунина, О. М. Иванкина, Е. А. Перевалова

С. В. Лапшина, В. С. Дьяченко, Г. М. Бутов

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

1,3,5 – ТРИНИТРОБЕНЗОЛА НА 1%Pt/La₂O₃

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия

✉ *Галина Михайловна Курунина, gmkurunina@yandex.ru*

Аннотация. В работе изучена кинетика реакции каталитического гидрирования водородом 1,3,5 – тринитробензола (ТНБ), в реакторе периодического действия типа «утка» потенциометрическим методом при давлении водорода 1 атм и температуре $22 \pm 0,5$ °С. В качестве катализатора был использован оксид лантана La₂O₃ с нанесенной платиной, а катализатором сравнения – 1%Pt/Al₂O₃. Установлено, что при гидрировании ТНБ на катализаторе 1%Pt/La₂O₃ начальная скорость реакции увеличивается в 2,4 раза относительно катализатора сравнения, при этом степень превращения ТНБ составила 80. При введении в реакционную массу эквимолярного количества соляной кислоты на три аминогруппы начальная скорость реакции увеличилась в 3 раза, а степень превращения ТНБ составила 98,1. Обнаружен факт увеличения времени гидрирования каждой нитрогруппы по мере образования аминогрупп.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гидрирование, оксиды редкоземельных элементов, платина, 1,3,5-тринитробензол, 1,3,5-триаминобензол

Для цитирования: Курунина Г. М., Иванкина О. М., Перевалова Е. А., Лапшина С. В., Дьяченко В. С., Бутов Г. М. Изучение кинетики каталитического гидрирования 1,3,5 – тринитробензола на 1%Pt/La₂O₃. *Известия ВолгГТУ*. 2025; 12(307): 25–33. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-25-33.

Информация об авторах:

Галина Михайловна Курунина – канд. хим. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0006-1634-0941>.

e-mail: gmkurunina@yandex.ru

Ольга Михайловна Иванкина – канд. хим. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0001-4655-9964>.

e-mail: ivankin63@mail.ru

Елена Анатольевна Перевалова – канд. техн. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0001-6232-6215>.

e-mail: vlz18@yandex.ru

Светлана Владимировна Лапшина – канд. техн. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0006-9314-3079>.

e-mail: tt134t@gmail.com

Владимир Сергеевич Дьяченко – канд. хим. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-6209-7106>.

e-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

Геннадий Михайлович Бутов – д-р. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой ВХТО, зам. директора по НИР, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-0839-4513>.

e-mail: butov@post.volpi.ru

Вклад авторов:

Г. М. Курунина – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

О. М. Иванкина – разработка концепции исследования, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

Е. А. Перевалова – научное редактирование работы подготовка полученных данных к публикации.

С. В. Лапшина – научное редактирование работы подготовка полученных данных к публикации.

В. С. Дьяченко – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Г. М. Бутов – разработка концепции исследования, обсуждение и анализ результатов.

Введение

Реакции гидрирования водородом широко применяются в процессах органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки. Эффективность этих процессов в значительной мере обусловлена природой применяемых катализаторов [1–6].

Ароматические аминосоединения – это ценные химические продукты, находящие применение в качестве промежуточных веществ для синтеза полимеров, пигментов, пестицидов, красителей, лекарственных препаратов. 1,3,5-Триаминобензол, являющийся продуктом полного восстановления всех нитрогрупп, используется в составе фотоэмульсий как вулканизирующий реагент для каучуков, в синтезе лекарственных препаратов [7].

Особенностью гидрирования ароматических полинитросоединений является то, что реакция протекает через последовательное восстановление нитрогрупп, при этом скорость гидрирования каждой последующей нитрогруппы снижается [4]. Этим обусловлена сложность достижения высокой степени превращения всех нитрогрупп.

Анализ опубликованных работ, посвященных гидрированию различных нитросоединений, показывает, что поиск ведется в направле-

нии каталитических систем, обеспечивающих гидрирование полинитросоединений в мягких условиях, при этом обеспечивающих высокую степень превращения исходных веществ.

В работе [8] описан способ получения 1,3,5-триаминобензола восстановлением гидразин-гидратом в присутствии треххлорного железа и активированного угля в среде растворителя. Метод является препаративным.

Авторы патента [9] предлагают восстановление соответствующих ароматических ди- или тринитросоединений в присутствии оксида алюминия, с использованием изопропилового спирта как растворителя. Процесс проводят при температуре 180–360 °С и давлении 150–220 атм.

В статье [10] нитрогруппы селективно восстанавливали на катализаторе 9%Cu/SiO₂, при температуре 170 °С и давлении водорода 13 атм.

Работа авторов [11] содержит исследование катализатора Pd/C в жидкофазном гидрировании ТНБ и других полинитросоединений водородом. Показано, что полное гидрирование обеспечивается при температуре 50–70 °С и давлении водорода 5 атм.

Ранее нами были исследованы катализаторы, содержащие платину, палладий и оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ) в реакциях гидрирования мононитробензолов: нитробен-

зола, *o*-нитроанизола, *n*-нитротолуола, *n*-нитрофенола [12; 13]. Было установлено, что использование ОРЗЭ в составе катализаторов позволяет увеличить скорость реакции в 2,5–5,5 раза относительно 1%Pt/Al₂O₃ или 1%Pd/Al₂O₃, при этом гидрирование протекает при температуре $22 \pm 0,5$ °С и давлении водорода 1 атм.

Цель настоящей работы – изучение кинетики процесса гидрирования водородом ТНБ на каталитической системе, содержащей платину и оксид лантана в реакторе периодического действия.

Экспериментальная часть

Для гидрирования использовали ТНБ (ф. MERCK, номер CAS 99-35-4). Каталитические системы готовили методом осаждения платины на оксиды лантана. Анализ РФА показал, что степень окисления лантана в оксиде +3. Катализатор сравнения 1%Pt/Al₂O₃ получали аналогичным образом.

Для гидрирования использовали лабораторную установку с реактором типа «утка», в котором перемешивание реакционной массы осуществлялось за счет возвратно-поступательных движений. Предварительно было определено число качаний, при котором процесс гидрирования идет в кинетической области ~ 500–550 кач/мин [13].

Водород подавали в реактор из генератора водорода Спектр-6 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Контроль за процессом осуществляли потенциометрическим методом, о скорости реакции судили по количеству поглощенного водорода в единицу времени. Включали перемешивание с установленной скоростью и в бюретке фиксировали объем поглощенного водорода в единицу времени. О завершении процесса восстановления судили по прекращению поглощения водорода.

Теоретический объем поглощенного водорода на загруженное количество ТНБ составляет 189 мл.

Загрузки реагентов осуществляли согласно способам 1 и 2.

Способ 1.

В реактор к предварительно восстановленному катализатору по методике [14] загружали раствор ТНБ (0,2 г, 0,9 ммоль) в 25 мл безводного этанола.

Способ 2.

В реактор к предварительно восстановленному катализатору по методике [14] загружали раствор ТНБ (0,2 г, 0,9 ммоль) в 25 мл безводного этанола и 0,3 г 36 %-ного раствора соля-

ной кислоты (2,9 ммоль HCl). Далее реакционную массу отделяли от катализатора декантацией, растворитель частично удаляли перегонкой. Суспензию соли отфильтровывали и высушивали под вакуумом. Температура плавления соли соответствовала литературным данным [8].

Начальную скорость гидрирования ($W_{нач}$) по способам 1 и 2 определяли как отношение разницы начального и последующего объемов водорода в бюретке к промежутку времени между измерениями объема.

$$W_{нач} = \frac{V_0 - V_\tau}{\Delta\tau}$$

где V_0 – начальный объем водорода в бюретке, приведенный к н. у., мл, V_τ – объем водорода в бюретке приведенный к н. у., мл, через промежуток времени $\Delta\tau$.

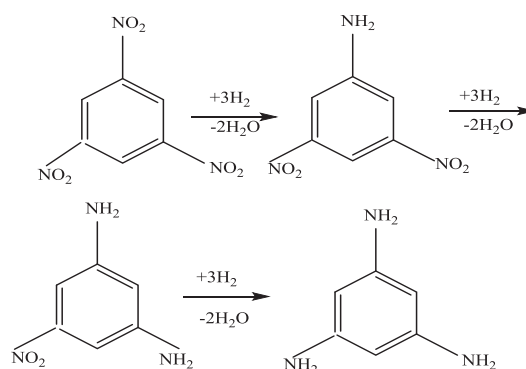
Результаты и их обсуждение

Работа является продолжением изучения закономерностей гидрирования нитросоединений на каталитических системах, содержащих в своем составе платину и оксиды редкоземельных элементов. Ранее проведенные исследования показали, что каталитические системы, содержащие оксиды РЗЭ, проявляют большую активность относительно катализатора сравнения (1%Pt/Al₂O₃) в реакциях в восстановлении нитрогруппы.

Гидрирование ТНБ проводили в реакторе периодического действия, в мягких условиях (давление водорода – 1 атм, температура $22 \pm 0,5$ °С) при скорости перемешивания, обеспечивающей протекание реакции в кинетической области.

Реакция представляет собой последовательное восстановление нитрогрупп (схема 1):

Схема 1



На рис. 1 представлена зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции

гидрирования на 1%Pt/La₂O₃ (1) и 1%Pt/Al₂O₃ (2) катализаторах по *способу 1*.

На кривых 1 и 2 (рис. 1) наблюдается два явных перегиба, соответствующих восстановлению первой и второй нитрогрупп, гидрирование третьей нитрогруппы затруднено.

Начальная скорость гидрирования на катализаторе 1 (рис. 3), составляет 17 мл H₂/мин.

Максимумы на кривых соответствуют началу гидрирования каждой следующей нитрогруппы. На катализаторе 1 первая нитрогруппа гидрируется полностью за 9 мин, вторая – за 52 мин. На 84 мин процесса гидрирования поглощение водорода прекратилось, степень превращения третьей нитрогруппы составила 48 %, а общая конверсия ТНБ – 80 %.

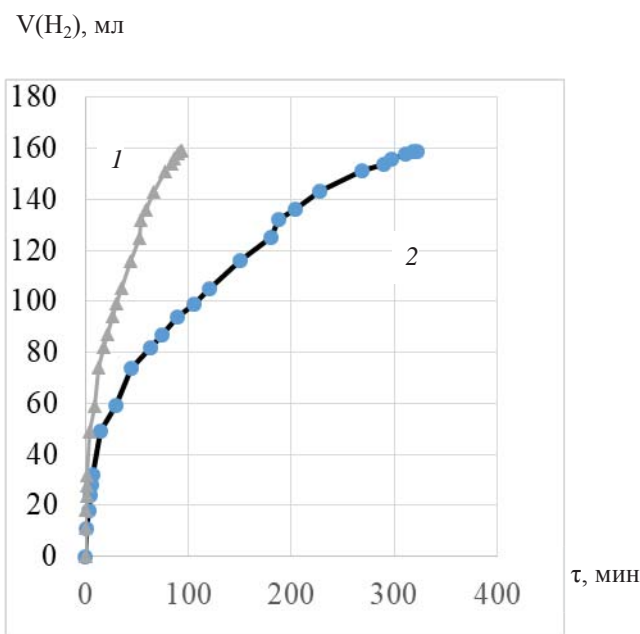


Рис. 1. Зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторах 1%Pt/La₂O₃ (1), 1%Pt/Al₂O₃ (2)

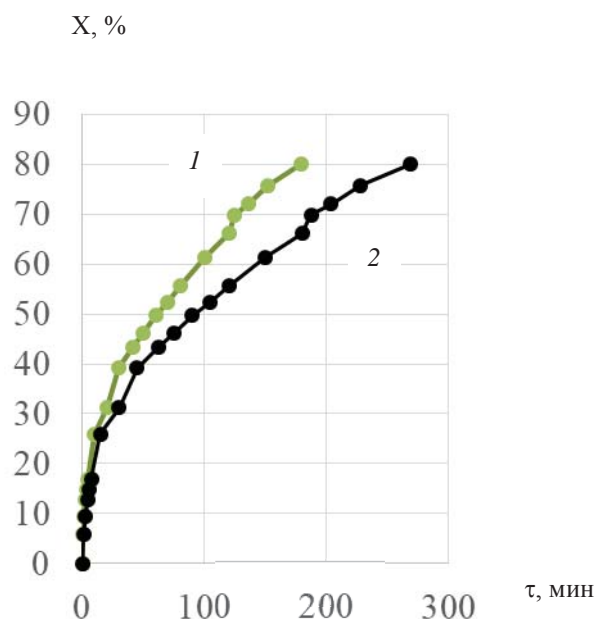


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторах 1%Pt/La₂O₃ (1), 1%Pt/Al₂O₃ (2)

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторах 1%Pt/La₂O₃ (1), 1%Pt/Al₂O₃ (2) по *способу 1*.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости скорости поглощения водорода от времени реакции на катализаторах 1 и 2.

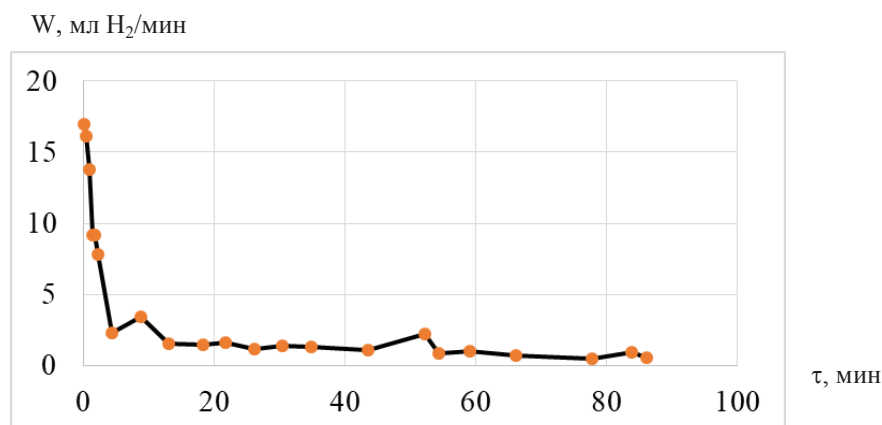


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе 1

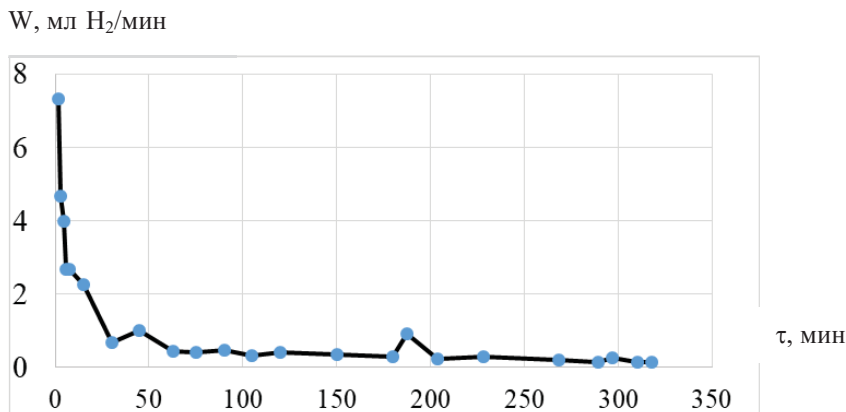


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе 2

На графике (рис. 4) приведена зависимость скорости поглощения водорода от времени на катализаторе сравнения 2. Начальная скорость – 7 мл H₂/мин. Первая нитрогруппа гидрируется полностью за 45 мин, вторая – за 188 мин. На 297 мин реакции поглощение водорода также прекратилось, степень превращения третьей нитрогруппы составила 48 %, а общая конверсия ТНБ – 80 %.

Таким образом, скорость гидрирования первой нитрогруппы на катализаторе 1 увеличилась в 5 раз, а второй нитрогруппы – в 3,6 раза, по сравнению с катализатором сравнения 2. Гидрирование третьей нитрогруппы значительно затруднено на обоих катализаторах, однако на катализаторе 1 при степени превращения ТНБ 80 % она выше в 3,5 раза. Полученные результаты представлены в табл. 1

Таблица 1

Кинетические характеристики реакции гидрирования ТНБ

№	Катализатор	Начальная скорость гидрирования, мл H ₂ /мин	Степень превращения ТНБ, χ , %	Время гидрирования нитрогрупп, мин		
				1-я	2-я	3-я*
1	1%Pt/La ₂ O ₃	17	80	9	52	84
2	1% Pt/Al ₂ O ₃	7	80	45	188	297

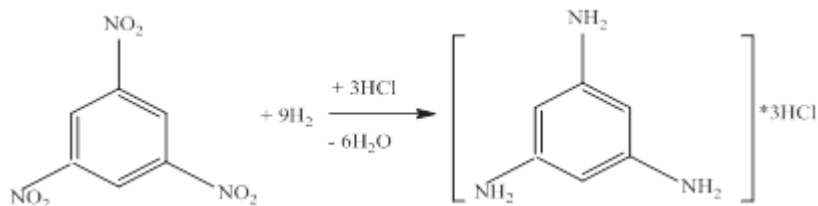
* конверсия группы 48 %

Известно [15], что введение в каталитическую систему ионов водорода активирует нитрогруппу и облегчает ее гидрирование. Для увеличения скорости гидрирования ТНБ, нами было предложено провести реакцию при введении эквимольного количества соляной кислоты в реакционную массу (*способ 2*). Кроме то-

го, 1,3,5-триаминобензол является нестабильным на воздухе соединением, а в присутствии соляной кислоты образуется в виде более устойчивого тригидрохлорида [8].

Реакция представляет собой последовательное восстановление нитрогрупп с последующим образованием гидрохлорида (схема 2):

Схема 2



На рис. 5 представлена зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции

на катализаторе 1 в присутствии соляной кислоты (*способ 2*).

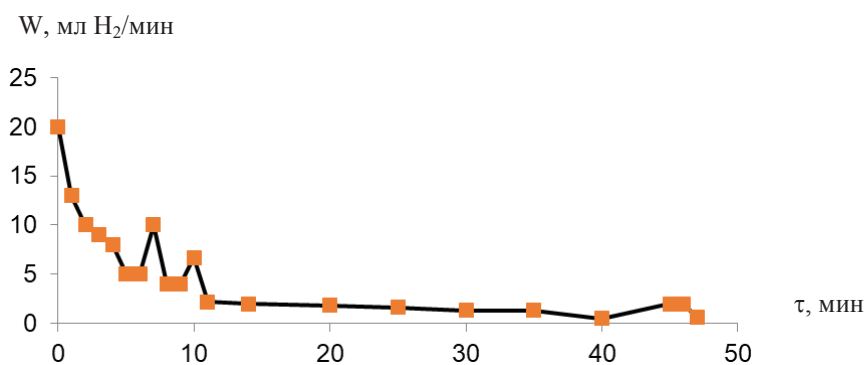


Рис. 5. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе (I) в присутствии HCl

Начальная скорость гидрирования на катализаторе I в присутствии HCl составляет 20 мл H₂/мин. Максимумы на кривых соответствуют началу гидрирования каждой нитрогруппы. Первая нитрогруппа гидрируется полностью за

7 мин, вторая за 10 мин и третья нитрогруппа за 45 мин. Степень превращения третьей нитрогруппы на момент прекращения поглощения водорода составила 98,1 %. Выход тригидрохлорида 1,3,5-триаминобензола составил 95 %.

Таблица 2

Кинетические характеристики реакции гидрирования 1,3,5-тринитробензола в присутствии HCl

	Катализатор	Начальная скорость гидрирования, мл H ₂ /мин	Степень превращения ТНБ, χ , %	Время гидрирования нитрогрупп, мин		
				1-я	2-я	3-я
1	1%Pt/La ₂ O ₃ + HCl	20	98,1	7	10	45
2	1%Pt/La ₂ O ₃	17	80,0	9	52	84*

* конверсия группы 48 %

Начальная скорость гидрирования и скорость гидрирования первой нитрогруппы сопоставима по двум способам, хотя и немного выше в присутствии HCl. Наибольший эффект от введения HCl достигается при гидрировании второй и третьей нитрогрупп. Скорость реакции по второй нитрогруппе увеличилась

в ~5 раз. Третью группу, как видно из полученных данных, без введения HCl в этих условиях восстановить невозможно.

На рис. 6 дана зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе (I) для двух способов: гидрирование без введения HCl (2) и с введением HCl вместе с навеской гидрируемого ТНБ (1).

Из рисунка видно, что при введении соляной кислоты объем поглощенного водорода соответствует теоретическому количеству. Благодаря введению HCl достигнуто гидрирование третьей нитрогруппы со степенью превращения 96,4 %.

Выводы

Исследована реакция гидрирования водородом ТНБ на катализаторе 1%Pt/La₂O₃ в мягких условиях ($22 \pm 0,5$ °C и давлении водорода 1 атм). Установлено, что данная каталитическая система позволяет проводить полное гидрирование первой и второй нитрогруппы. Гидрирование третьей нитрогруппы неполное, степень

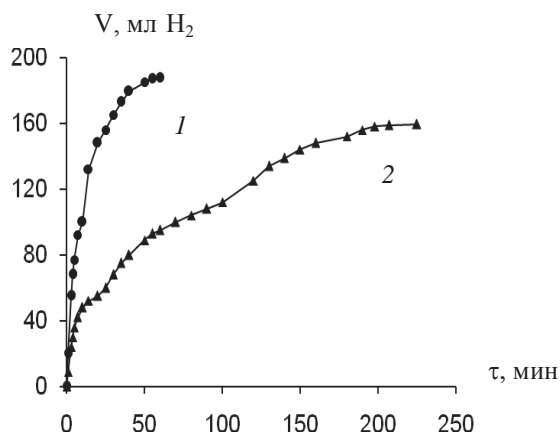


Рис. 6. Зависимость объема поглощенного водорода реакции гидрирования ТНБ от времени на катализаторе I: 1 – с введением HCl; 2 – без HCl

превращения 48 % с общей конверсией 80,0 %. Скорость гидрирования первой нитрогруппы относительно катализатора сравнения (1%Pt/Al₂O₃) возрастает в 5 раз, второй нитрогруппы – в 3,6 раза.

Получено, что полное гидрирование водородом третьей нитрогруппы в ТНБ возможно при введении эквимольного количества HCl в реакционную массу. При этом степень превращения третьей нитрогруппы составила 96,4 %, с общей конверсией ТНБ – 98,1 %. Также установлено увеличение скорости гидрирования первой и второй нитрогрупп. Данный способ может быть использован, как для частичного, так и полного гидрирования нитрогрупп.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Савченко, В. И. Каталитическое гидрирование полифункциональных органических соединений Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тезисов / В. И. Савченко, В. Г. Дорохов. – Новосибирск. – 2011. – Т. 1. – С. 38.
2. Патент 2293079 РФ Способ каталитического жидкофазного гидрирования 2',4',4-тринитробензанилида в изопропанол на высокопористом ячеистом палладийсодержащем катализаторе (ВПЯПК) / А. И. Козлов и др. – № 2005136798/04; заявл. 28.11.05; опубл. 10.02.07. – Бюл. № 4.
3. Писаренко, Е. В. Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетиленпропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах. / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Н. Писаренко // Теоретические основы химической технологии – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 309–318. doi: 10.31857/S0040357121030179.
4. Савченко, В. И. Жидкофазное каталитическое гидрирование полифункциональных органических соединений / В. И. Савченко, В. Г. Дорохов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 12. – Т. 116. – С. 77–85.
5. Разваляева, А. В. Применение нанесенных металлических катализаторов в процессах гидрирования / А. В. Разваляева, А. О. Панов, Д. С. Косьяненко, В. В. Шемет, М. А. Лагутин, А. А. Шурак, Д. Н. Небыков, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 271 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; т. 12). – С. 9–22. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-12-271-7-22>.
6. Афинеевский, А. В. Влияние адсорбционно-каталитической деформации и частичной дезактивации на определение абсолютной активности катализатора жидкофазного гидрирования / А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Т. Ю. Осадчая, Н. Е. Гордина // Тонкие химические технологии, 2023. – Т. 18. – № 4. – С. 341–354. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-351>.
7. Нуждин, А. Л. Сравнительное исследование гидрирования 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитротолуола на медно-алюминиевом оксидном катализаторе в проточном реакторе / А. Л. Нуждин, И. А. Щурова, М. В. Бухтиярова, П. Е. Плюсин, Н. А. Алексеева, С. В. Сысолятин, Г. А. Бухтиярова // Кинетика и катализ 2023. – Т. 64. – № 3. – С. 31–38.
8. Шахнес, А. Х. Селективное восстановление одной, двух или трех нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле гидразингидратом / А. Х. Шахнес, С. С. Воробьев, С. А. Шевелев // Изв. АН. Сер. хим, 2006. – Т. 5. – С. 904.
9. Патент 2549618 РФ Способ получения ароматических диаминов, триаминов из ароматических нитросоединений / В. П. Сивцев и др. – № 2013156419/04; заявл. 18.12.2013; опубл. 27.04.2015. – Бюл. № 12.
10. Shuvalova, E. V. Hydrogenation of nitroarenes on silica-supported copper catalyst / E. V. Shuvalova, O. A. Kirichenko // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 875–877. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.036>.
11. Belskaya, O. B. A study of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrobenzoic acid. Selection of hydrogenation conditions for selective production of 1,3,5-triaminobenzene/ O. B. Belskaya, R. M. Mironenko, V. P. Talsi, V. A. Rodionov, S. V. Sysolyatin, V. A. Likhonobov // Procedia Engineering. – 2016. – V. 152. – P. 110–115. – DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.640.
12. Курунина, Г. М. Особенности гидрирования 4-нитрофенола на катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов / Г. М. Курунина, О. М. Иванкина, Е. А. Перевалова, Г. М. Бутов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – С. 1929–1932.
13. Бутов, Г. М. Изучение влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования *n*-нитротолуола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курунина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 87–90.
14. Курунина, Г. М. Novel Catalytic Systems Based on Platinum Catalysts / Г. М. Курунина, О. М. Иванкина, Г. М. Бутов // Solid State Phenomena. Vol. 299: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing V / ed. by A. A. Radionov. – Switzerland: Trans Tech Publications Ltd (Scientific.Net), 2020. – P. 1033–1037. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1033.
15. Toshio Satoh, Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Sodium Borohydride-Stannous Chloride / Toshio Satoh, Naoki Mitsuo, Mayumi Nishiki, Yasuyuki Inoue, Yasuhiro Ooi // Chem. Pharm. Bull, 1981. – Т. 29. – № 5. – P. 1443–1445. doi:10.1016/s0040-4039(01)80041-1.

REFERENCES

1. Savchenko, V. I., Dorohov V. G. Kataliticheskoe gidrirovanie polifunkcional'nyh organicheskikh soedinenij Rossijskij kongress po katalizu «Roskataliz»: Sbornik tezisov. – Novosibirsk. – 2011. – T. 1. – S. 38.
2. Patent 2293079 RF Sposob kataliticheskogo zhidkofaznogo gidrirovaniya 2',4',4-trinitrobenzaniida v izopropanole na vysokoporiistom yacheistom paladijsoderzhashchem katalizatore (VPYaPK). / A. I. Kozlov i dr. – № 2005136798/04; zayavl. 28.11.05; opubl. 10.02.07. – Byul. № 4.
3. Studying the selective methylacetylene hydrogenation reaction in methylacetylene-propylene mixtures on palladium oxide nanocatalysts E. V. Pisarenko, A. B. Ponomarev, V. N. Pisarenko Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021. – Vol. 55. – № 3. – C. 380–389. doi: 10.31857/S0040357121030179
4. Savchenko, V. I. Zhidkofaznoe kataliticheskoe gidrirovanie polifunkcional'nyh organicheskikh soedinenij / V. I. Savchenko, V. G. Dorohov // Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal Al'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2012. – № 12. – T. 116. – S. 77–85.
5. Razvalyaeva, A. V. Liquid-phase catalytic hydrogenation of polyfunctional organic compounds A. V. Razvalyaeva, A. O. Panov, D. S. Kosyanko, V. V. Shemet, M. A. Lagutin, A. A. Shurak, D. N. Nebykov, V. M. Mokhov // Bulletin of VolGTU Series "Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymer Materials", 2022. – Vol. 12. – No. 271. – P. 9–22. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-12-271-7-22>.
6. Afineevsky, A. V. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid-phase hydrogenation catalyst / A. V. Afineevsky, D. A. Prozorov, T. Yu. Osadchaya, N. E. Gordina // Fine chemical technologies, 2023. – Vol. 18. – No. 4. – P. 341–354. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-351>.
7. Nuzhdin, A. L. Comparative study of hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrotoluene on a copper-aluminum oxide catalyst in a flow reactor / A. L. Nuzhdin, I. A. Shchurova, M. V. Bukhtiyarova, P. E. Plyusnin, N. A. Alekseeva, S. V. Sysolyatin, G. A. Bukhtiyarova // Kinetics and Catalysis 2023. – V. 64. – No. 3. – P. 31–38.
8. Shakhnes, A. Kh. Selective reduction of one, two, or three nitro groups in 1,3,5-trinitrobenzene with hydrazine hydrate / A. Kh. Shakhnes, S. S. Vorobyov, S. A. Shevelev // Izvestiya AN. Ser. chem., 2006. – Vol. 5. – P. 904.
9. Patent 2549618 RF Sposob polucheniya aromaticeskikh diaminov, triaminov iz aromaticeskikh nitrosoedinenij / V. P. Sivcev i dr. – № 2013156419/04; zayavl. 18.12.2013; opubl. 27.04.2015. – Byul. № 12.
10. Shuvalova, E. V. Hydrogenation of nitroarenes on silica-supported copper catalyst / E. V. Shuvalova, O. A. Kirichenko // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 875–877. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.036>.
11. Belskaya, O. B. A study of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrobenzoic acid. Selection of hydrogenation conditions for selective production of 1,3,5-triaminobenzene / O. B. Belskaya, R. M. Mironenko, V. P. Talsi, V. A. Rodionov, S. V. Sysolyatin, V. A. Likholobov // Procedia Engineering. – 2016. – V. 152. – P. 110–115. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.640
12. Kurunina, G. M. Hydrogenation of 4-nitrophenol on the catalysts containing oxides of rare-earth elements / G. M. Kurunina, O. M. Ivankina, E. A. Perevalova, G. M. Butov / Russian Chemical Bulletin. – 2023. – T. 72. – P. 1929–1932. DOI: 10.1007/s11172-023-3978-8.
13. Butov, G. M. Izuchenie vliyaniya koncentracii etilovogo spirta na skorost' gidrirovaniya n-nitrotoluola na platinovykh katalizatorah, nanesyonnykh na oksid gadoliniya / G. M. Butov, G. I. Zorina, G. M. Kurunina // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomero i polimernykh materialov): Mezhdvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – Vyp. 6. – № 2 (50). – S. 87–90.
14. Kurunina, G. M. Novel Catalytic Systems Based on Platinum Catalysts / G. M. Kurunina, O. M. Ivankina, G. M. Butov // Solid State Phenomena. Vol. 299: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing V/ed. by A. A. Radionov. – Switzerland: Trans Tech Publications Ltd (Scientific.Net), 2020. – P. 1033–1037. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1033
15. Toshio Satoh, Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Sodium Borohydride-Stannous Chloride / Toshio Satoh, Naoki Mitsuo, Mayumi Nishiki, Yasuyuki Inoue, Yasuhiro Ooi // Chem. Pharm. Bull. 1981. – T. 29. – No. 5. – P. 1443–1445. doi:10.1016/s0040-4039(01)80041-1.

G. M. Kurunina, O. M. Ivankina, E. A. Perevalova
S. V. Lapshina, V. S. Dyachenko, G. M. Butov

STUDY OF THE KINETICS OF CATALYTIC HYDROGENATION OF 1,3,5-TRINITROBENZENE ON 1%Pt/La₂O₃

Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
of Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia

✉ Galina M. Kurunina, gmkurunina@yandex.ru

Abstract. The kinetics of the catalytic hydrogenation reaction of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) with hydrogen was studied in a duck-type batch reactor using the potentiometric method at a hydrogen pressure of 1 atm and a temperature of $22 \pm 0,5$ °C. Lanthanum oxide La₂O₃ with deposited platinum was used as a catalyst, and 1%Pt/Al₂O₃ was used as a reference catalyst. It was found that during the hydrogenation of TNB on a 1%Pt/La₂O₃ catalyst, the reaction rate increased by 2.4 times relative to the comparison catalyst, while the degree of TNB conversion was 80 %. When an equimolar amount of hydrochloric acid per three amino groups was added to the reaction mixture, the reaction rate increased by 3 times, and the conversion of TNB was 98,1 %. An increase in the hydrogenation time of each nitro group was observed as the amino groups formed.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrogenation, oxides of rare earth elements, platinum, 1,3,5-trinitrobenzene, 1,3,5-triaminobenzene

For citation: Kurunina G. M., Ivankina O. M., Perevalova E. A., Lapshina S. V., Dyachenko V. S., Butov G. M. Study of the kinetics of catalytic hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene on 1%Pt/La₂O₃. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 25–33. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-25-33.

Information about the authors:

Galina M. Kurunina – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0009-0006-1634-0941>.

e-mail: gmkurunina@yandex.ru

Olga M. Ivankina – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0009-0001-4655-9964>.

e-mail: ivankin63@mail.ru

Elena A. Perevalova – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0000-0001-6232-6215>.

e-mail: vlz18@yandex.ru

Svetlana V. Lapshina – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0009-0006-9314-3079>.

e-mail: tt134t@gmail.com

Vladimir S. Dyachenko – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0000-0002-6209-7106>.

e-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

Gennady M. Butov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Higher School of Economics, Deputy. Director of Research, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0000-0002-0839-4513>.

e-mail: butov@post.volpi.ru

Contribution of the authors:

Galina M. Kurunina – development of the research concept, setting up the experiment, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

Olga M. Ivankina – development of the research concept, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

Elena A. Perevalova – scientific editing of the work, preparation of the obtained data for publication.

Svetlana V. Lapshina – scientific editing of the work, preparation of the obtained data for publication.

Vladimir S. Dyachenko – consultation during the individual stages of the research, scientific editing of the work.

Gennady M. Butov – development of the research concept, discussion and analysis of the results.

Статья поступила в редакцию – 27.10.2025, доработана – 12.11.2025,

подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 27.10.2025, revised – 12.11.2025,

accepted for publication – 03.12.2025

*А. К. Брель, С. И. Дьячков, С. В. Лисина
П. В. Сидоренко, С. В. Тремасова*

**СИНТЕЗ АМИДОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ
С ФРАГМЕНТОМ БЕНЗОТИАЗОЛА
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**Волгоградский государственный медицинский университет,
Волгоград, Россия**

✉ Светлана Викторовна Лисина, svlisina@gmail.com

Аннотация. Осуществлен синтез N-гидрокси-, N-метокси и N-этоксibenзоил бензоил производных бензотиазол-2-амин, 6-метилбензотиазол-2-амин и 6-метоксибензотиазол-2-амин по реакции Шоттена – Баумана в две стадии без выделения промежуточного ацилхлорида (однореакторный многокомпонентный синтез) в оптимальных условиях.

Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Оценен спектр биологической активности соединений с использованием программы PASS (Predictor of Activity Spectra for Substance).

Результаты исследований с использованием PASS Online свидетельствуют о том, что синтезированные новые N-(бензотиазол-2-ил)бензамиды сочетают в себе различные виды активностей и могут оказаться интересными перспективными структурами для проведения экспериментального скрининга рассматриваемых видов биологической активности.

Ключевые слова: гидроксibenзойные кислоты, бензотиазол-2-амин, гидроксibenзамиды, ацилирование, реакция Шоттена – Баумана, биологическая активность

Финансирование: исследование выполнено в рамках соглашения от 12.12.2024 № 9 (о предоставлении государственного научного гранта Волгоградской области).

Для цитирования: Брель А. К., Дьячков С. И., Лисина С. В., Сидоренко П. В., Тремасова С. В. Синтез амидов замещенных гидроксibenзойных кислот с фрагментом бензотиазола как потенциальных лекарственных препаратов. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 34–44. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-34-44.

Информация об авторах:

Анатолий Кузьмич Брель, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии ВолгГМУ.

<https://orcid.org/0000-0003-3980-2847>.

E-mail: brelak@yandex.ru

Семен Игоревич Дьячков, аспирант кафедры химии ВолгГМУ.

<https://orcid.org/0009-0001-3945-8831>.

E-mail: semen99dyachkov@mail.ru

Светлана Викторовна Лисина, канд. хим. наук, доцент кафедры химии ВолгГМУ.

<https://orcid.org/0000-0002-5080-4854>.

E-mail: svlisina@gmail.com

Полина Васильевна Сидоренко, старший преподаватель кафедры химии ВолгГМУ.

<https://orcid.org/0009-0009-8545-0716>.

E-mail: polina.sidorenko96@gmail.com

Светлана Викторовна Тремасова, старший преподаватель кафедры химии ВолгГМУ.

E-mail: tremsvetlana@yandex.ru

Вклад авторов:

А. К. Брель – определение цели работы, анализ экспериментов.

С. И. Дьячков – синтез соединений, анализ экспериментов, написание текста статьи.

С. В. Лисина – анализ экспериментов,

расчет значений PASS, участие в обсуждении результатов.

П. В. Сидоренко – проведение тонкостойной хроматографии, анализ экспериментов.

С. В. Тремасова – измерение температур плавления, анализ экспериментов.

Введение

Расширение рядов органических веществ открывает широкие возможности для поиска новых биологически активных субстанций. Химия гетероциклических соединений включает множество соединений, на основе которых могут быть получены полезные вещества. Многие современные лекарственные средства содержат гетероциклический фрагмент: в антибиотиках встречаются циклы тиазола, пиридина, анальгетики и антипиретики имеют в молекуле ядро пиразола, индола.

Амиды широко распространены в живых организмах. Эти соединения способны легко гидролизоваться, попав во внутреннюю среду. Исходя из этого, комбинации фрагментов посредством амидной связи имеют большой потенциал создания лекарственных средств с заданными свойствами.

Комбинаторная органическая химия занимается разработкой методов расширения библиотек соединений с большим разнообразием заместителей, обладающих заданной биологической активностью. Химическая модификация и объединение молекулярных фрагментов биологически активных соединений приводят к созданию молекул с новыми ценными свойствами, а также позволяют комбинировать свойства исходных веществ.

Среди широкого спектра гетероциклов, которые исследуются для создания фармакологически важных молекул, бензотиазолы занимают важное место в синтезе потенциальных лекарственных препаратов. Замещенные бензотиазол-2-амины имеют аминогруппу, способную к ацилированию и бензольное кольцо, конденсированное с ядром тиазола.

Цикл тиазола содержится в природных молекулах, таких как витамин В1 (тиамин). Производные тиазола зарекомендовали себя в качестве лекарственных средств, среди них широко известны противомикробные препараты: сульфатиазол, карумонам, азтреонам, цефтриаксон.

Молекулы с бензотиазольным фрагментом обладают выраженным спектром биологической активности, проявляя противовирусный эффект в отношении гриппа А [1], вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) [2], возбудителя лихорадки денге [3], а также антигельминтную и противогрибковую активность [4]. Дитиокарбаматные производные проявляют антимикробную активность [5]. Обнаружена высокая противовоспалительная активность наряду

с низким ulcerогенным эффектом у триазольных производных бензо[d]тиазол-2-аминов [6]. Оксадиазоловые производные с циклом бензотиазола наряду с противовоспалительным эффектом имеют анальгезирующее действие [7]. Производные 2-аминобензотиазола, содержащие сульфаниламидный фрагмент в положении 6, успешно протестированы в качестве ингибиторов изоферментов, связанных с опухолевыми заболеваниями [8].

Целенаправленный синтез новых производных является актуальным и в настоящее время. Однако в органическом синтезе образование побочных продуктов и токсичных отходов является распространенной проблемой в процессах синтеза и выделения. Таким образом, в последнее время вызывает интерес разработка и внедрение более «чистых» технологий. Литературные исследования показывают, что одnoreакторные («в одной колбе», «one pot synthesis») и многокомпонентные реакции (MCR) являются одними из лучших доступных экологических практик для преодоления препятствий, возникающих при химическом синтезе [9].

Амиды получают замещением гидроксигруппы карбоновой кислоты на аминогруппу. Методы их синтеза связаны с процессом активации карбоксильной группы. Получение амидов возможно осуществить из функциональных производных с легко уходящей группой: сложных эфиров и хлорангидридов. Непосредственная реакция карбоновой кислоты и амина возможна с применением карбодиимидного катализатора (рис. 1).

Активация карбоксильной группы карбодиимидом позволяет получить амиды с выходом до 90 % [10]. Недостатки метода – использование катализатора в эквивалентных количествах, длительность протекания реакции и образование значительного количества побочного продукта – дициклогексилмочевины.

Аминирование сложных эфиров карбоновых кислот возможно с применением железного катализатора в присутствии пивалиновой кислоты при обработке реакционной массы кислородом [11]. Авторами сравнивались различные железосодержащие катализаторы. При использовании ацетилацетоната железа выход продукта был близок к количественному. Недостатки метода – использование специфичных реагентов, повышенные требования к аппаратурному исполнению и сложности в выделении амида из реакционной массы (рис. 2).

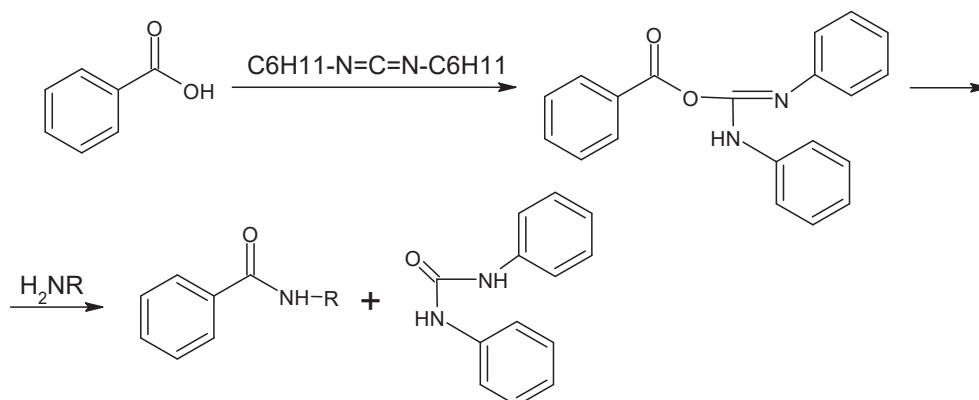


Рис. 1. Схема карбодиимидного синтеза

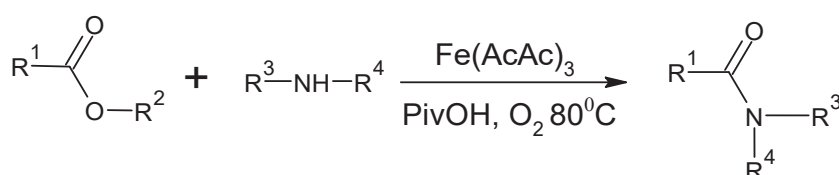


Рис. 2. Схема синтеза из сложных эфиров

Получение амидов с применением хлорангидридов соответствующих кислот выполняется в нескольких модификациях в зависимости от реагента, связывающего выделяющийся хлороводород. При прямом взаимодействии

хлорангидрида с амином таким реагентом выступает сам амин, взятый в двойном количестве. В качестве акцептора также применяются раствор гидроксида натрия, гидрокарбонат натрия, триэтиламин [11] (рис. 3).

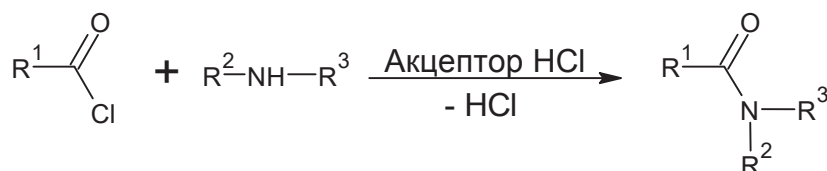


Рис. 3. Общая схема синтеза амидов из хлорангидридов

Авторами [12] применена методика синтеза с применением триэтиламина. После перемешивания реакционной массы в дихлорметане при комнатной температуре получены амиды щавелевой кислоты с адамантановым фрагментом.

В представленной работе, с целью снижения расхода аминного компонента, применен метод Шоттена – Баумана, в котором акцептором является гидроксид щелочного металла. Более мягкие условия реакции обеспечивает модификация этого метода, заключающаяся в поглощении хлороводорода гидрокарбонатом натрия – метод Айнхорна. Целевые продукты – гидрокси-, метокси- и этоксибензоиламиды производных 2-аминобензотиазола были синтезированы проведением последовательных реакций без выделения промежуточных продуктов. Получали высокореакционноспособный хлорангидрид ис-

ходной кислоты путем обработки избытком оксалилхлорида. Затем полученный хлорангидрид растворяли в метилхлориде и смешивали при комнатной температуре с 2-бензотиазоламином «в одной колбе» («one pot synthesis») по методу Шоттена – Баумана.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовались реагенты и растворители импортного и отечественного (АО «Вектон», АО «ЭКОС-1», Россия, «BLDpharm» Китай, Sigma-Aldrich Co., Германия) производства, с чистотой не менее 98.5 масс. %.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-600» (Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 600.13 и 150.90 МГц, со-

ответственно; растворитель – ДМСО-d₆. Химические сдвиги приведены по шкале δ (м. д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинках Sorbfil (ИМИД, Россия). Элюент – толуол-ацетон 13:7. Температуры плавления определяли капиллярным методом на приборе Stuart SMP-30 со скоростью нагрева 3.5 °С в мин. Показатели кислотности определяли алкаиметрическим методом на титраторе АТП-02 с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности. Расчетный скрининг спектра биологической активности полученных веществ выполнен с использованием программы PASS (Predictor of Activity Spectra for Substance) [13].

2-гидрокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ1)

К 2.00 г 2-гидроксибензойной кислоты (14.48 ммоль) добавляли 5 мл хлористого метилена, 0.1 мл диметилформамида и 1.5 мл оксалилхлорида (21.72 ммоль), реакционную смесь выдерживали при перемешивании и нагревании с обратным холодильником в течение 1 часа, затем избыток оксалилхлорида отгоняли под вакуумом. Полученный хлорангидрид (14.48 ммоль) растворяли в 5 мл хлористого метилена и прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении к смеси 2.6 г 6-метоксибензотиазол-2-амин (14.48 ммоль) в 20 мл метиленхлорида и 1.45 г гидроксида натрия (36.2 ммоль) в виде 30 %-ного водного раствора. Реакционную массу перемешивали в течение 1 часа, метиленхлорид удаляли отгонкой под вакуумом и щелочную реакционную массу подкисляли соляной кислотой до pH=4. Осадок отфильтровывали, промывали раствором гидрокарбоната натрия и перекристаллизовывали из этанола. Выход 62 %. $T_{пл}$ 130 °С. R_f 0.64 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР ¹H: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 3.78 (3H, s), 6.81-7.05 (2H, 6.90 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz), 7.03 (ddd, J = 8.3, 1.3, 0.4 Hz)), 7.31 (1H, ddd, J = 8.1, 7.4, 1.3 Hz), 7.47 (1H, ddd, J = 8.3, 7.4, 1.4 Hz), 7.56-7.70 (2H, 7.61 (dd, J = 2.0, 0.4 Hz), 7.64 (dd, J = 8.8, 0.4 Hz)), 7.78 (1H, ddd, J = 8.1, 1.4, 0.4 Hz), 7.83 (1H, NH(s)), 9.03 (1H, OH, (s)).

Спектр ЯМР ¹³C: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 56, 01 (1C, s), 106.25 (1C, s), 113.58 (1C, s), 113.56 (s), 113.8 6 (s), 118.06 (1C, s), 119.45 (1C, s), 126.94 (1C, s), 130.71 (1G, s), 133.6 (1C, s), 135.6 (1C, s), 147.27 (1C, s), 155.05 (1C, s), 159.61 (1C, s), 161.85 (1C, s), 165.95 (1C, s).

3-гидрокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ2)

Получен аналогично соединению BZ1 из 2.00 г 3-гидроксибензойной кислоты и 2.6 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 65 %. $T_{пл}$ 72 °С. R_f 0.67 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР ¹H: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 3.82 (3H, (s), 6.81 (1H, dd, J = 8.8, 2.0 Hz), 7.03 (1H, ddd, J = 8.2, 1.9, 1.4 Hz), 7.23 (1H, ddd, J = 8.3, 8.2, 0.4 Hz), 7.28 (1H, dd, J = 2.0, 0.4 Hz), 7.40 (1H, dd, J = 8.8, 0.4 Hz), 7.46 (1H, ddd, J = 8.3, 1.6, 1.4 Hz), 7.54 (1H, dd, J = 2.0, 0.4 Hz), 7.89 (1H, NH(s)), 8.38 (1H, OH, (s)).

Спектр ЯМР ¹³C: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 55, 98 (1C, s), 106.04 (1C, s), 113.38 (1C, s), 116.37 (1C, s), 118.48 (1C, s), 120.45 (1C, s), 120.80 (1C, s), 129.98 (1C, s), 132.56 (1C, s), 146.83 (1C, s), 154.83 (1C, s), 157.82 (1C, s), 165.05 (1C, s), 167.89 (1C, s).

4-гидрокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ3)

Получен аналогично соединению BZ1 из 2.00 г 4-гидроксибензойной кислоты и 2.6 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 63 %. $T_{пл}$ 150–152 °С. R_f 0.65 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР ¹H: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 3.82 (3H, (s), 6.80 (2H, dd, J = 8.8, 2.0 Hz), 6.87 (1H, ddd, J = 8.2, 1.9, 1.4 Hz), 7.25 (2H, (ddd, J = 8.3, 8.2, 0.4 Hz), 7.30 (1H, (ddd, J = 1.9, 1.6, 0.4 Hz), 7.85 (1H, NH(s)), 8.82 (1H, OH, (s)).

Спектр ЯМР ¹³C: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 55, 97 (1C, s), 106.00 (1C, s), 113.35 (1C, s), 115.39 (1C, s), 118.57 (1C, s), 124.45 (1C, s), 130.34 (1C, s), 131.98 (1C, s), 132.56 (1C, s), 147.24 (1C, s), 154.81 (1C, s), 161.62 (1C, s), 165.42 (1C, s), 168.95 (1C, s).

2,4-дигидрокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ4)

Получен аналогично соединению BZ1 из 2.00 г 2,4-дигидроксибензойной кислоты и 2.34 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 65 %. $T_{пл}$ 154–156 °С. R_f 0.69 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР ¹H: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 3.84 (3H, (s), 6.42 (1H, dd, J = 1.8, 0.5 Hz), 6.82 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz), 6.89 (1H, dd, J = 8.8, 2.0 Hz), 7.24 (1H, (dd, J = 2.0, 0.4 Hz), 7.39 (1H, dd, J = 8.8, 0.4 Hz), 7.62 (1H, dd, J = 7.8, 0.5 Hz), 7.85 (1H, NH(s)), 7.89 (1H, p-OH, (s)), 10.33 (1H, o-OH, (s)).

Спектр ЯМР ¹³C: (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 56, 01 (1C, s), 106.28 (1C, s), 109.84 (1C, s), 113.67 (1C, s), 118.57 (1C, s), 129.14 (1C, s), 131.92 (1C, s),

132.34 (1C, s), 155.70(1C,s), 163.62(1C, s), 164.56(1C,s), 165.81 (1C, s), 166.96 (1C. s), 167.58 (1C, s).

3,4-дигидрокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ5)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3,4-дигидроксибензойной кислоты и 2.34 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 69 %. $T_{пл}$ 114 °C. R_f 0.71 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 3.82 (3H,s), 6.79 (1H, dd, $J = 1.8$ 0.5 Hz), 6.95 (1H, dd, $J = 7.8$,1.8 Hz), 7.02(1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 7.26(1H,(dd, $J = 2.0$, 0.4 Hz), 7.32 (1H,dd, $J = 8.8$, 0.4Hz), 7.62 (1H, dd, $J = 7.8$, 0.5 Hz). 7.92(1H, NH(s), 8.36(1H,m-OH,(s), 9.32(1H, p-OH, s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 55.99(1C,s), 106.05(1C,s), 113.37(1C, (s), 118.54 (1C, s), 122.33 (1C, s), 132.34 (1C, s), 133.38(1C, s), 147.24 (1C, s), 150.50 (1C, s), 154.77(1C,s), 156.72(1C, s), 161.78 (1C, s), 165.49 (1C. s), 168.04 (1C, s).

2-метокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ6)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 2-метоксибензойной кислоты и 2.37 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 75 %. $T_{пл}$ 163–166 °C. R_f 0.61 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 3.81 (3H, 3.82 (s), 3.94(3H, (s), 7.07 (1H, ddd, $J = 8.3$, 1.3, 0.5 Hz), 7.29 (1H, ddd, $J = 8.1$,7.4 ,1.3 Hz), 7.48 (1H, ddd, $J = 8.3$,7.4 ,1.4Hz), 7.58-7.67 (3H, 7.57 (dd, $J = 2.0$,0.4 Hz), 7.65 (dd, $J = 8.8$,0.4 Hz), 7.68 (ddd, $J = 8.1$,1.4 ,0.5 Hz)), 7.72(1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 7.82(1H, NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 56.06(1C,s), 56.61(1C,s), 105.14(1C,s), 112.74(1C,s), 115.48(1C, (s), 121.23 (1C, s), 121.64(1C,s), 130.94 (1C, s). 133.48(1C, s), 134.48 (1C, s), 156.06 (1C, s), 157.73(1C,s), 164.49 (1C, s), 163.33 (1C. s), 164.77 (1C, s).

3-метокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ7)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3-метоксибензойной кислоты и 2.37 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 77 %. $T_{пл}$ 134–138 °C. R_f 0.65 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: (3H, 3.78 (s), 3.80(3H, (s), 7.07 (1H, ddd, $J = 8.3$,1.3, 0.5 Hz), 7.18 (1H, ddd, $J = 8.1$,7.4 ,1.3 Hz), 7.48 (1H, ddd, $J = 8.3$,7.4 ,1.4Hz), 7.58-7.67 (3H, 7.57 (dd, $J = 2.0$,0.4 Hz), 7.65 (dd, $J = 8.8$,0.4 Hz),

7.68 (ddd, $J = 8.1$,1.4 ,0.5 Hz)), 7.72(1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 7.72(1H, NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 55.83 (1C, s), 56.06 (1C, s), 105.11 (1C, s), 113.28 (1C, s), 115.46 (1C, s), 119.54(1C, s), 121.06 (1C, s), 122.06 (1C, s), 130.17 (1C, s), 133.74 (1C, s), 142.97 (1C, s), 156.5 (1C,s), 159.76 (1C, s), 160.11 (1C, s), 165.84 (1C, s).

2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.75(N-H).

4-метокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ8)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 4-метоксибензойной кислоты и 2.37 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 78 %. $T_{пл}$ 162–165 °C. R_f 0.6 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: (3H, 3.75 (s), 3.83(3H,s), 6.81 (3H, m), 6.91(1H,s), 7.20–7.40 (2H, 7.24 (dd, $J = 2.0$, 0.4 Hz), 7.27 (dd, $J = ,8.8$ 0.4 Hz)), 7.45 (2H, ddd, $J = 8.3$,1.8, 0.4 Hz), 7.62(1H,NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 54.33 (1C, s), 56.7 (1C, s), 106.01 (1C, s), 113.33, (1C, s), 118.65 (1C, s), 125.64(1C, s), 132.40 (1C, s), 134.42 (1C, s), 138.56 (1C, s), 141.35 (1C, s), 147.35 (1C, s), 151.96(1C, s), 154.77 (1C, s), 163.41 (1C, s), 165.26 (1C, s).

2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.65(N-H).

2-этокси-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ9)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 2-этоксибензойной кислоты и 2.16 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 78 %. $T_{пл}$ 149–151 °C. R_f 0.81 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 1.31 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 3.82 (3H, (s), 4.27 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.80 (1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 6.98 (1H, ddd, $J = 8.3$,1.3, 0.5 Hz), 7.29 (1H, ddd, $J = 8.1$,7.4, 1.3 Hz), 7.30-7.70 (4H, 7.22 (ddd, $J = 8.3$,7.4, 1.4 Hz), 7.55 (ddd, $J = 8.1$,1.4, 0.5 Hz), 7.68 (dd, $J = 2.0$,0.4 Hz), 7.70 (dd. $J = 8.8$, 0.4 Hz)), 7.81(1H,NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.:14.81 (1C, s), 56.22 (1C, s), 64.30 (1C, s), 106.01 (1C, s), 113.33 (1C, s), 114.61 (1C,s), 120.91 (1C, s), 121.82 (1C, s), 122.44 (1C, s), 132.01 (1C, s), 132.3 5(1C, s), 134.86 (1C, s), 147.36(1C, s), 156.45(1C, (s), 157.35(1C, s), 165.52 (1C, s).

2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.82(N-H).

4-этоксид-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ10)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 4-этоксидбензойной кислоты и 2.16 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 80 %. $T_{пл}$ 118–122 °C. R_f 0.83 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 1.30 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 3.82 (3H, s), 4.15 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.90 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz), 7.05 (2H, ddd, $J = 8.3, 1.2, 0.4$ Hz), 7.58–7.70 (2H, 7.81 (dd, $J = 2.0, 0.4$ Hz), 7.84 (1H, dd, $J = 8.8, 0.4$ Hz)), 8.03 (1H, ddd, $J = 8.3, 1.8, 0.4$ Hz), 7.72 (1H, NH(s)).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 14.91 (1C, s), 56.08 (1C, s), 63.87 (1C, s), 106.09 (1C, s), 114.61 (1C, s), 118.37 (1C, s), 121.34 (1C, s), 124.29 (1C, s), 129.44 (1C, s), 130.81 (1C, s), 131.79 (1C, s), 133.86 (1C, s), 146.61 (1C, s), 156.87 (1C, s), 165.42 (1C, s), 167.48 (1C, s).

2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.82 (N-H).

3,4-диметоксид-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ12)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3,4-диметоксидбензойной кислоты и 1.98 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 79 %. $T_{пл}$ 190–194 °C. R_f 0.66 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 3.82 (6H, s), 3.88 (3H, s), 6.98 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz), 7.05 (2H, ddd, $J = 8.3, 1.2, 0.4$ Hz), 7.46 (1H, dd, $J = 2.0, 0.4$ Hz), 7.62 (1H, dd, $J = 8.8, 0.4$ Hz), 7.8 (1H, ddd, $J = 8.3, 1.8, 0.4$ Hz), 7.81 (1H, NH(s)).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 55.84 (1C, s), 56.04 (1C, s), 56.10 (1C, s), 105.07 (1C, s), 111.59 (1C, s), 112.52 (1C, s), 115.33 (1C, s), 121.77 (1C, s), 122.70 (1C, s), 133.36 (1C, s), 143.01 (1C, s), 148.86 (1C, s), 153.04 (1C, s), 156.65 (1C, s), 157.52 (1C, s), 165.32 (1C, s).

3,4,5-триметоксид-N-(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (BZ20)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3,4,5-триметоксидбензойной кислоты и 1.70 г 6-метокси-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 74 %. $T_{пл}$ 159–162 °C. R_f 0.68 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 3.29 (6H, s), 3.78 (6H, s), 7.01–7.21 (2H, 7.08 (dd, $J = 9.5, 2.0$ Hz), 7.16 (d, $J = 1.8$)), 7.33–7.71 (3H, 7.32 (dd, $J = 2.0, 0.4$ Hz), 7.25 (dd, $J = 2.0, 0.6$), 7.64 (dd, $J = 9.5, 0.4$ Hz)), 7.81 (1H, NH(s)).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 56.00 (4C, s), 106.01 (1C, s), 113.33 (1C, s), 110.9

(1C, s), 118.56 (1C, s), 116.1 (1C, s), 128.64 (1C, s), 132.41 (1C, s), 138.13 (1C, s), 145.20 (1C, s), 147.32 (1C, s), 148.71.5 (1C, s), 154.76 (1C, s), 165.23 (1C, s).

2D HSQC- ^{15}N NMR (60.8 MHz): ppm 236.24 (тиазольный), 77.91 (amide).

2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.72 (N-H).

N-(1,3-бензотиазол-2-ил)-3-гидроксидбензамид (DZ2)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3-гидроксидбензойной кислоты и 2.17 г 1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 62 %. $T_{пл}$ 103–106 °C. R_f 0.72 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 7.02 (2H, ddd, m), 7.21 (1H, ddd, $J = 8.3, 8.2, 0.4$ Hz), 7.28 (1H, dd, $J = 2.0, 0.4$ Hz), 7.38 (2H, m), 7.66 (1H, ddd, $J = 8.3, 1.6, 1.4$ Hz), 7.87 (1H, m), 7.84 (1H, NH(s)), 8.61 (1H, OH, s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 116.34 (1C, s), 117.68 (1C, s), 120.43 (1C, s), 121.61 (1C, s), 124.35 (1C, s), 126.15 (1C, s), 129.98 (1C, s), 130.51 (1C, s), 132.56 (1C, s), 151.11 (1C, s), 157.92 (1C, s), 163.35 (1C, s), 167.89 (1C, s).

N-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-гидроксидбензамид (DZ3)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 4-гидроксидбензойной кислоты и 2.17 г 1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 61 %. $T_{пл}$ 155–156 °C. R_f 0.66 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 6.97 (2H, m), 7.23 (1H, ddd, $J = 8.3, 8.2, 0.4$ Hz), 7.31 (1H, dd, $J = 2.0, 0.4$ Hz), 7.47 (2H, m), 7.57 (1H, ddd, $J = 8.3, 1.6, 1.4$ Hz), 7.61 (1H, ddd, $J = 7.5, 1.3, 0.5$ Hz), 7.87 (1H, NH(s)), 8.24 (1H, OH, s). 2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.89 (N-H).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 115.62 (1C, s), 113.35 (1C, s), 118.62 (1C, s), 121.83 (1C, s), 125.84 (1C, s), 131.44 (1C, s), 131.98 (1C, s), 132.56 (1C, s), 141.55 (1C, s), 153.21 (1C, s), 162.22 (1C, s), 166.35 (1C, s), 167.95 (1C, s).

N-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-метоксидбензамид (DZ8)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 4-метоксидбензойной кислоты и 1.97 г 1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 73 %. $T_{пл}$ 156–160 °C. R_f 0.87 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 3.85 (3H, s), 6.98 (1H, ddd, $J = 8.3, 1.3, 0.5$ Hz), 7.09 (2H, ddd, $J = 8.1, 7.4, 1.3$ Hz), 7.31 (1H, ddd, $J = 8.3, 7.4, 1.4$), 7.57 (1H, dd, $J = 2.0, 0.4$ Hz), 7.65 (1H, dd, $J = 8.8, 0.4$ Hz), 7.77 (1H, ddd, $J = 8.1, 1.4, 0.5$ Hz), 7.96 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz), 7.89 (1H, NH(s)).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м.д.: 56.86 (1C, s), 113.41, (1C, s), 115.39(1C,s), 117.90(1C, s), 121.48 (1C, s), 124.57(1C, s), 126.03(1C), 130.91 (1C, s), 131.79 (1C, s), 133.96 (1C, s), 159.77 (1C, s), 163.84 (1C, s), 165.86(1C,s), 166.93 (1C, s).

N-(1,3-бензотиазол-2-ил)-2-этоксibenзамид (DZ9)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 2-этоксibenзойной кислоты и 1.8 г 1,3-бензотиазол-2-аминa. Выход 72 %. $T_{\text{пл}}$ 84–86 °C. R_f 0.65 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР ^1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 1.31 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 4.04 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.99 (1H, ddd, $J = 8.3$, 1.3, 0.5 Hz), 7.34 (1H, ddd, $J = 8.1$, 7.4, 1.3 Hz), 7.42(3H, (m), 7.62 (1H,ddd, $J = 8.1$, 1.4, 0.5 Hz), 7.62 (1H,dd, $J = 2.0$, 0.4 Hz). 7.70 (1H,dd, $J = 8.8$, 0.4 Hz)), 7.79(1H,NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 21.45 (1C, s), 64.49(1C,s),113.58 (1C, s), 116.36 (1C, s), 117.84 (1C,s), 118.20(1C,s), 120.34 (1C, s), 121.25 (1C, s), 125.85(1C, s), 130.06(1C,s), 131.85 (1C, s), 133.23(1C, s), 153.50(1C, (s), 157.98(1C, s), 166.88 (1C, s).

3-гидрокси-N-(6-метил-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (MZ2)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3-гидроксибензойной кислоты и 2.37 г 6-метил-1,3-бензотиазол-2-аминa. Выход 61 %. $T_{\text{пл}}$ 265 °C. R_f 0.83, (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР ^1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 2.49 (3H, s), 7.04 (1H, ddd, $J=8.2,8.1,0.4$), 7.20-7.45(4H, 7.26(1H, ddd, $J = 8.2$, 8.2, 0.4 Hz), 7.36 (1H,ddd, $J = 1.9$, 1.6, 0.4 Hz, 7.41 (1H,dd, $J=8.3,1.6$ Hz), 7.45 (1H,dd, $J=8.8$ 0.4 Hz)), 7.48 (1H, ddd, $J = 8.3$, 1.6, 1.4 Hz), 7.54(1H, dd, $J=2.0$, 0.4 Hz), 7.79(1H,NH(s), 8.41(1H,OH,(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 21.18 (1C, s), 106.04 (1C, s), 113.38(1C,s),116.37(1C, (s), 118.48 (1C, s),120.45 (1C, s)120.80(1C,s), 121.83 (1C, s). 129.98(1C, s), 132.56 (1C, s). 138.86 (1C, s), 157.82 (1C, s), 165.05 (1C. s), 167.89 (1C, s).

4-гидрокси-N-(6-метил-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (MZ3)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 4-гидроксибензойной кислоты и 2.37 г 6-метил-1,3-бензотиазол-2-аминa. Выход 58 %. $T_{\text{пл}}$ 187–192 °C. R_f 0.77 (элюент: бутанол-этанол 5:3).

Спектр ЯМР ^1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 2.34 (3H, s), 6.84 (1H, ddd, $J=8.6,1.2,0.4$), 6.89(1H,s), 7.20-7.60 (4H, 7.21(1H, dd, $J = 1.6$, 0.5 Hz), 7.35

(1H,dd, $J = 8.1$, 1.6, Hz, 7.39(1H, dd, $J= 8.1,0.6$ Hz), 7.62 (1H, dd, $J=8.1,0.5$ Hz)), 7.88.05 (1H, ddd, $J = 8.6$, 1.7, 0.4 Hz), 7.81(1H, NH(s), 8.24(1H,OH,(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 21.16 (1C, s), 115.60 (1C, s), 117.83(1C,s),120.37(1C, (s), 121.28 (1C, s), 126.91(1C,s), 127.83 (1C, s), 132.01 (1C, s),146.26(1C,s), 150.81 (1C, s),157.53(1C,s), 162.10(1C,s), 165.25 (1C. s), 167.85 (1C, s).

2-метокси-N-(6-метил-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (MZ6)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 2-метоксибензойной кислоты и 2.15 г 6-метил-1,3-бензотиазол-2-аминa. Выход 77 %. $T_{\text{пл}}$ 105–108 °C. R_f 0.84 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР ^1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: 2.39(3H, s), 3.83(3H, s), 6.98 (1H, ddd, $J = 8.3$, 1.3, 0.5 Hz), 7.01 (1H, ddd, $J = 8.1$, 7.4, 1.3 Hz), 7.21 (1H, ddd, $J = 8.3$, 7.4, 1.4Hz), 7.30-7.67 (3H, 7.35 (dd, $J = 2.0$, 0.4 Hz), 7.45 (dd, $J = 8.8$, 0.4 Hz), 7.56 (ddd, $J = 8.1,1.4$, 0.5 Hz)), 7.81(1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 7.74(1H,NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 21.42(1C,s), 56.59(1C,s), 112.73(1C,s), 121.44(1C,s), 117.88(1C, (s), 121.72 (1C, s), 12.97(1C,s), 130.94 (1C,s), 133.48(1C, s), 147.01 (1C, s), 157.29 (1C, s), 158.53(1C,s), 164.93 (1C, s), 166.22 (1C. s), 167.82 (1C, s).

3-метокси-N-(6-метил-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (MZ7)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3-метоксибензойной кислоты и 2.15 г 6-метил-1,3-бензотиазол-2-аминa. Выход 78 %. $T_{\text{пл}}$ 120–122 °C. R_f 0.82 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР ^1H : (DMCO-d6), δ , м. д.: (3H, 2.39 (s), 3.86(3H, (s), 6.99 (1H, ddd, $J = 8.3$, 1.3, 0.5 Hz), 7.20 (1H, ddd, $J = 8.1$, 7.4, 1.3 Hz), 7.32 (1H, ddd, $J = 8.3$, 7.4, 1.4Hz), 7.40-7.67 (3H, 7.44 (dd, $J = 2.0$, 0.4 Hz), 7.54 (dd, $J = 8.8$, 0.4 Hz), 7.63 (ddd, $J = 8.1,1.4$, 0.5 Hz)), 7.72(1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 7.74(1H,NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d6), δ , м. д.: 55.66 (1C, s), 56.84 (1C, s), 113.31 (1C, s), 119.58 (1C, s), 121.72 (1C, s), 127.93(1C, s), 130.16 (1C, s), 133.77 (1C, s), 146.71 (1C, s), 151.13 (1C, s), 158.57 (1C, s), 159.77 (1C,s), 159.26 (1C, s), 166.11 (1C, s), 167.94 (1C, s).

2D HMBC- ^1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.85(N-H).

4-метокси-N-(6-метил-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (MZ8)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 4-метоксибензойной кислоты и 2.15 г 6-метил-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 76 %. $T_{пл}$ 109–110 °C. R_f 0.77 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: (3H, 2.39 (s), 3.80(3H, (s),), 6.96 (1H, ddd, $J = 8.3$,1.3, 0.5 Hz), 6.98 (1H, ddd, $J = 8.1$,7.4 ,1.3 Hz), 7.01 (1H, ddd, $J = 8.3$,7.4 ,1.4Hz), 7.86 (3H, m), 7.90(1H, dd, $J = 8.8$, 2.0 Hz), 7.87(1H, NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 21.19 (1C, s), 55.99 (1C, s), 114.23 (1C, s), 117.78 (1C, s), 120.38 (1C, s), 121.31(1C, s), 126.93(1C, s), 127.87 (1C, s), 130.47 (1C, s), 131.82 (1C, s), 132.11 (1C, s), 150.69 (1C, s), 163.29 (1C, s), 166.36 (1C, s), 167.58 (1C, s).

3,4,5-триметокси-N-(6-метил-1,3-бензотиазол-2-ил)бензамид (MZ20)

Получен аналогично соединению **BZ1** из 2.00 г 3,4,5-триметоксибензойной кислоты и 1.55 г 6-метил-1,3-бензотиазол-2-амин. Выход 75 %. $T_{пл}$ 106–108 °C. R_f 0.66 (элюент: толуол-ацетон 13:7).

Спектр ЯМР 1H : (DMCO-d₆), δ , м. д.: (3H, 2.29 (s), 3.35(3H, (s),), 3.81(6H, (s), 7.08 (1H, ddd, $J = 8.3$,1.3, 0.5 Hz), 7.20 (1H, ddd, $J = 8.1$,7.4 ,1.3 Hz), 7.23 (1H, ddd, $J = 8.3$,7.4 ,1.4Hz), 7.30-7.50 (2H, 7.31 (dd, $J = 2.0$,0.4 Hz), 7.41 (dd, $J = 8.8$,0.4 Hz)), 7.58(1H,NH(s).

Спектр ЯМР ^{13}C : (DMCO-d₆), δ , м. д.: 20.18 (1C, s), 66.82 (3C, s), 112.85 (1C, s), 117.83 (1C, s), 121.62 (1C, s), 126.87(1C,s), 130.33(1C, s), 131.51 (1C, s), 138.01 (1C, s), 144.20 (1C, s), 151.14 (1C, s), 156.78 (1C, s), 138.74 (1C,s), 162.16 (1C, s), 166.15 (1C, s).

2D HSQC- ^{15}N NMR (60.8 MHz): ppm 239.24 (тиазольный), 79.45 (amide).

2D HMBC- 1H - ^{15}N NMR (600 MHz): ppm 7.52(N-H).

Результаты и обсуждение

Хлорангидриды исходных гидрокси-, метокси- и этоксибензойных кислот получены по реакции карбоновой кислоты с избытком оксалилхлорида, в присутствии диметилформамида без выделения ацилхлорида. Следующий этап синтеза – взаимодействие полученного хлорангидрида с 2-амино-бензотиазолом по реакции Шоттена – Баумана (рис. 4).

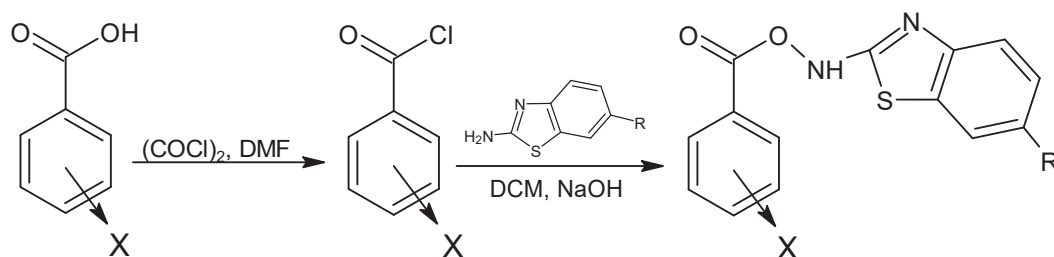


Рис. 4. Общая схема получения N-(бензотиазол-2-ил)бензамидов: где X=OH, O-CH₃, O-C₂H₅, R=H, CH₃, O-CH₃

Выделение бензамидов из щелочной реакционной смеси в случае гидроксибензойных кислот осуществлялось подкислением до pH=4, так как в щелочной среде гидроксибензамид существует в виде фенолята, а в случае метокси- и этоксипроизводных – установлением нейтральной pH.

Твердую субстанцию, полученную после отфильтровывания из водного раствора, промывали сначала раствором гидрокарбоната натрия для удаления следов кислоты, а затем массу очищали слабым раствором соляной кислоты, чтобы избавиться от возможной примеси непрореагировавшего амина.

Моделирование вероятности обнаружения в эксперименте фармакологической активности

новых производных бензотиазолов реализовано с привлечением сервиса PASS online. Теоретические фармакологические показатели спрогнозированы для 22 потенциально активных молекул. Бензотиазоловое кольцо является дескриптором ингибирования фермента ацетилхолинэстеразы, моноаминоксидазы-Б, а также процессов агрегации амилоидного белка и накопления специфического тау-белка в тканях головного мозга [14–16]. Все вышеперечисленные факторы являются мишенями при поиске новых лекарственных средств против болезни Альцгеймера и болезни Паркинсона.

Поскольку все образцы содержат бензотиазоловый фрагмент, реализован скрининг соединений проявляющих активность в отношении

социально значимых нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Паркинсона и болезнь Альцгеймера.

Производили оценку уровней непосредственного влияния на патогенетические механизмы развития заболеваний, а также на сопутствующие им симптомы [15].

Согласно результатам моделирования фармакологической активности, все исследуемые молекулы имеют потенциал в лечении нейродегенеративных заболеваний. В частности, веро-

ятность обнаружения противопаркинсонических эффектов для соединений достигает $P_a = 0,632$. Для всех синтезированных амидов характерно наличие антихолинэстеразного, моноаминоксидазного ингибирования, а также блокирования накопления патологических белков. Помимо этого некоторые образцы: BZ2, BZ3, BZ5, BZ7, BZ9, BZ11, BZ12 и DZ8 потенциально могут защищать клетки головного мозга от гипоксии, возникающей на фоне дисциркуляторной энцефалопатии: $P_a = 0,448-0,543$ (см. таблицу).

Скрининг биологической активности полученных амидов

Серия веществ	BZ	DZ	MZ
Лечение нейродегенеративных заболеваний, P_a	0,448–0,589	0,482–0,611	0,482–0,520
Противопаркинсонический эффект, P_a	0,441–0,576	0,480–0,632	0,484–0,516
Антихолинэстеразное, моноаминоксидазное ингибирование, блокирование накопления патологических белков, P_a	0,366–0,467	0,381–0,468	0,394–0,441

Таким образом, при поиске активности в эксперименте, каждая из структур может показать вышеперечисленные виды активности, поэтому исследуемые производные бензотиазола могут быть рассмотрены как родоначальные структуры для нового класса лекарственных средств против нейродегенеративных заболеваний.

Для получения сведений о показателях констант кислотности реализован титриметрический анализ образцов DZ2, DZ3, MZ2, MZ3. Определение проводили на титраторе АТП-02 алкалометрическим методом с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности. Сведения о показателях кислотности необходимы для того, чтобы сделать вывод о степени ионизации новых образцов. Чем значение показателя меньше, тем большие кислотные свойства проявляет соединение. Помимо этого, показатель является фармакокинетической характеристикой, поскольку показывает растворимость и распределение потенциальных лекарственных веществ в биологических средах организма. А также влияет на механизм транспорта соединений через биологические мембраны. Для исследуемых бензотиазолов pK_a 9,45 – 10,78 – очень слабые кислотные свойства, пассивная диффузия усиливается в направлении более высокого значения pH из-за ионизационного равновесия.

Заключение

Осуществлен одnoreакторный синтез N-гидрокси, N-метокси и N-этоксibenzoил производных бензотиазол-2-амин по реакции Шотте-

на – Баумана в среде метилхлорида. Выход целевых продуктов достигал 80 %. Согласно расчетам, синтезированные соединения сочетают в себе различные виды активностей и могут оказаться перспективными структурами для проведения экспериментального скрининга рассматриваемых видов биологической активности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Galochkina, A.V., Bollikanda RK, Zarubaev VV, et al. / Synthesis of novel derivatives of 7,8-dihydro-6H-imidazo[2,1-b][1,3]benzothiazol-5-one and their virus-inhibiting activity against influenza A virus. // *Arch Pharm Chem Life Sci*. 2019; 352:e1800225. – <https://doi.org/10.1002/ardp.201800225>.
2. Takamatsu, Y., Aoki MBulut H, Das D, et al. / Novel Protease Inhibitors Containing C-5-Modified bis-Tetrahydrofuranylethane and Aminobenzothiazole as P2 and P2' Ligands That Exert Potent Antiviral Activity against Highly Multidrug-Resistant HIV-1 with a High Genetic Barrier against the Emergence of Drug Resistance. *Antimicrob Agents Chemother* 2019. 63:10.1128/aac.00372-19. – <https://doi.org/10.1128/aac.00372-19>.
3. Wu, H., Bock S, Snitko M, Berger T, et al. / Novel Dengue Virus NS2B/NS3 Protease Inhibitors. // *Antimicrob Agents Chemother* 2015. 59. – <https://doi.org/10.1128/aac.03543-14>.
4. Amnerkar, N. D., Bhongade, B. A., Bhusari, K. P. / Synthesis and biological evaluation of some 4-(6-substituted-1,3-benzothiazol-2-yl)amino-1,3-thiazole-2-amines and their Schiff bases // *Arabian J. Chem*. 2015, 8, 545. – <https://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.034>.
5. Yurttaş, L., Özkay, Y., Duran, M., et al. / Synthesis and antimicrobial activity evaluation of new dithiocarbamate derivatives bearing thiazole/benzothiazole rings. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2016. 191(8). – P. 1166–1173. – <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1150277>.
6. Tariq, S, Alam O, Amir M. / Synthesis, p38 α MAP kinase inhibition, anti-inflammatory activity, and molecular docking studies of 1,2,4-triazole-based benzothiazole-2-

amines. // *Arch Pharm Chem Life Sci.* 2018; 351:e1700304. – <https://doi.org/10.1002/ardp.201700304>.

7. Kumar, V., Sharma, S., & Husain, A. / Synthesis and in vivo Anti-inflammatory and Analgesic activities of Oxadiazoles clubbed with Benzothiazole nucleus. // *International Current Pharmaceutical Journal*, 4(12), 2015. – P. 457–461. – <https://doi.org/10.3329/icpj.v4i12.25597>.

8. Diaa, A. Ibrahim, Deena S. Lasheen, Maysoun Y. et al. / Design and synthesis of benzothiazole-6-sulfonamides acting as highly potent inhibitors of carbonic anhydrase isoforms I, II, IX and XII // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Volume 23, Issue 15, 2015, Pages 4989-4999, ISSN 0968-0896. – <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.05.019>.

9. Thakur, A., Verma, M., Bharti, R., Sharma, R. / Oxazole and isoxazole: From one-pot synthesis to medical applications // *Tetrahedron*. 2022, V. 119, 132813. – <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132813>.

10. Левданский, В. А. Продукты конденсации бетулиновой кислоты с некоторыми алифатическими аминами и аминокислотами / В. А. Левданский // Журнал СФУ. Химия. 2008. 1 (1), 88–96.

11. Obieta, Maria & Urgoitia, Garazi & Herrero, Maria & SanMartin, Raul.. / Efficient iron-catalyzed direct acylation of amines with carboxylic acids and esters under oxygenated conditions. // *Catalysis Science & Technology*. (2024) 14. 10.1039/D3CY01429K.

12. Дьяченко, В. С. Синтез адамантилсодержащих амидов щавелевой кислоты / В. С. Дьяченко, В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов [и др.] // V Международная конференция-школа по химической технологии : сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 16–20 мая 2016 года. Том 1. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2016. – С. 387–388.

13. Режим доступа: <http://www.way2drug.com/PASSOnline/downloads.php>.

14. Sumit, Kumar A, Mishra A. K. Advancement in Pharmacological Activities of Benzothiazole and its Derivatives: An Up to Date Review. *Mini Rev Med Chem*. 2021;21(3):314–335.

15. Makhaeva, G. F., Kovaleva, N. V., Boltneva, N. P., Lushchekina, S. V., Rudakova, E. V., Stupina, T. S., Terentiev, A. A., Serkov, I. V., Proshin, A. N., Radchenko, E. V., Palyulin, V. V., Bachurin, S. O., & Richardson, R. J. (2020). Conjugates of tacrine and 1,2,4-thiadiazole derivatives as new potential multifunctional agents for Alzheimer's disease treatment: Synthesis, quantum-chemical characterization, molecular docking, and biological evaluation. *Bioorganic Chemistry*, 94, Article 103387.

16. Karaca, Şevval, Derya Osmaniye, Begüm Nurpelin Sağlık, Serkan Levent, Sinem Ilgin, Yusuf Özkay, Ahmet Çağrı Karaburun, Zafer Asım Kaplancıklı, и Nalan Gündoğdu-Karaburun. Synthesis of Novel Benzothiazole Derivatives and Investigation of Their Enzyme Inhibitory Effects Against Alzheimer's Disease. 2022.

17. Цублова, Е. Г. Исследование противогипоксической активности производных бензотиазола / Е. Г. Цублова, Т. Н. Носко, М. В. Арбаева // *Фундаментальные исследования*, 2008. – № 8. – С. 48–48.

18. Студенцов, Е. П. 2-Арилбензотиазолы: перспективы создания противораковых и диагностических препаратов / Е. П. Студенцов, А. А. Головина, Р. Н. Красикова [и др.] // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, № 1. – С. 3–37.

imidazo[2,1-b][1,3]benzothiazol-5-one and their virus-inhibiting activity against influenza A virus. // *Arch Pharm Chem Life Sci.* 2019; 352:e1800225. – <https://doi.org/10.1002/ardp.201800225>.

2. Takamatsu, Y., Aoki MBulut H, Das D, et al. / Novel Protease Inhibitors Containing C-5-Modified bis-Tetrahydrofuranylethane and Aminobenzothiazole as P2 and P2' Ligands That Exert Potent Antiviral Activity against Highly Multidrug-Resistant HIV-1 with a High Genetic Barrier against the Emergence of Drug Resistance. *Antimicrob Agents Chemother* 2019. 63:10.1128/aac.00372-19. – <https://doi.org/10.1128/aac.00372-19>.

3. Wu, H., Bock S, Snitko M, Berger T, et al. / Novel Dengue Virus NS2B/NS3 Protease Inhibitors. // *Antimicrob Agents Chemother* 2015. 59. – <https://doi.org/10.1128/aac.03543-14>.

4. Amnerkar, N. D., Bhongade, B. A., Bhusari, K. P. / Synthesis and biological evaluation of some 4-(6-substituted-1,3-benzothiazol-2-yl)amino-1,3-thiazole-2-amines and their Schiff bases // *Arabian J. Chem.* 2015, 8, 545. – <https://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.034>.

5. Yurttaş, L., Özkay, Y., Duran, M., et al. / Synthesis and antimicrobial activity evaluation of new dithiocarbamate derivatives bearing thiazole/benzothiazole rings. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2016. 191(8), 1166–1173. – <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1150277>.

6. Tariq, S., Alam O, Amir M. / Synthesis, p38α MAP kinase inhibition, anti-inflammatory activity, and molecular docking studies of 1,2,4-triazole-based benzothiazole-2-amines. // *Arch Pharm Chem Life Sci.* 2018; 351:e1700304. – <https://doi.org/10.1002/ardp.201700304>.

7. Kumar, V., Sharma, S., & Husain, A. / Synthesis and in vivo Anti-inflammatory and Analgesic activities of Oxadiazoles clubbed with Benzothiazole nucleus. // *International Current Pharmaceutical Journal*, 4(12), 2015. 457–461. – <https://doi.org/10.3329/icpj.v4i12.25597>.

8. Diaa, A. Ibrahim, Deena S. Lasheen, Maysoun Y. et al. / Design and synthesis of benzothiazole-6-sulfonamides acting as highly potent inhibitors of carbonic anhydrase isoforms I, II, IX and XII // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Volume 23, Issue 15, 2015, Pages 4989-4999, ISSN 0968-0896. – <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.05.019>.

9. Thakur, A., Verma, M., Bharti, R., Sharma, R. / Oxazole and isoxazole: From one-pot synthesis to medical applications // *Tetrahedron*. 2022, V. 119, 132813. – <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.132813>.

10. Levdansky, V. A. / Condensation Products of Betulinic Acid with Some Aliphatic Amines and Amino Acids // *Journal of SFU. Chemistry*. 2008. 1 (1), 88–96 p.

11. Obieta, Maria & Urgoitia, Garazi & Herrero, Maria & SanMartin, Raul.. / Efficient iron-catalyzed direct acylation of amines with carboxylic acids and esters under oxygenated conditions. // *Catalysis Science & Technology*. (2024) 14. 10.1039/D3CY01429K.

12. Synthesis of Adamantyl-Containing Oxalic Acid Amides / V. S. Dyachenko, V. V. Burmistrov, G. M. Butov [et al.] // V International Conference-School on Chemical Technology: Collection of Abstracts of the Satellite Conference of the 20th Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, May 16–20, 2016. Volume 1. – Volgograd: Volgograd State Technical University, 2016. – Pp. 387–388.

13. Accessmade: <http://www.way2drug.com/PASSOnline/downloads.php>.

14. Sumit, Kumar A, Mishra AK. Advancement in Pharmacological Activities of Benzothiazole and its Derivatives: An Up to Date Review. *Mini Rev Med Chem*. 2021;21(3):314–335.

15. Makhaeva, G. F., Kovaleva, N. V., Boltneva, N. P., Lushchekina, S. V., Rudakova, E. V., Stupina, T. S., Terentiev, A. A., Serkov, I. V., Proshin, A. N., Radchenko, E. V., Palyulin, V.

REFERENCES

1. Galochkina, A. V., Bollikanda R. K., Zarubaev V. V., et al. / Synthesis of novel derivatives of 7,8-dihydro-6H-

V., Bachurin, S. O., & Richardson, R. J. (2020). Conjugates of tacrine and 1,2,4-thiadiazole derivatives as new potential multifunctional agents for Alzheimer's disease treatment: Synthesis, quantum-chemical characterization, molecular docking, and biological evaluation. *Bioorganic Chemistry*, 94, Article 103387.

16. Karaca, Şevval, Derya Osmaniye, Begüm Nurlpelin Sağlık, Serkan Levent, Sinem Ilgın, Yusuf Özkay, Ahmet Çağrı Karaburun, Zafer Asım Kaplancıklı, и Nalan Gündoğdu-Karaburun. Synthesis of Novel Benzothiazole Derivatives

and Investigation of Their Enzyme Inhibitory Effects Against Alzheimer's Disease. 2022.

17. Tsublova, E. G., Nosko T.N., Arbaeva M.V. Study of the Antihypoxic Activity of Benzothiazole Derivatives // *Fundamental Research*. 2008. No. 8. Pp. 48–48.

18. 2-Arylbenthiazoles: Prospects for the Development of Anti-Cancer and Diagnostic Drugs / E. P. Studentsov, A. A. Golovina, R. N. Krasikova [et al.] // *Journal of General Chemistry*. – 2021. – Vol. 91, No. 1. – Pp. 3–37.

A. K. Brel, S. I. Dyachkov, S. V. Lisina, P. V. Sidorenko, S. V. Tremasova

SYNTHESIS OF AMIDES OF SUBSTITUTED HYDROXYBENZOIC ACIDS WITH A FRAGMENT OF BENZOTHAIAZOLE AS POTENTIAL DRUGS

Volgograd State Medical University, Volgograd, Russia

✉ Svetlana V. Lisina, svlisina@gmail.com

Annotation: N-hydroxy-, N-methoxy and N-ethoxybenzoyl benzoyl derivatives of benzothiazole-2-amine, 6-methyl-benzothiazole-2-amine and 6-methoxy-benzothiazole-2-amine were synthesized by the Schotten-Bauman reaction in two stages without isolation of intermediate acyl chloride (single-reactor multicomponent synthesis) under optimal conditions. The structure of the obtained compounds is confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy data. The spectrum of biological activity of the compounds was evaluated using the PASS (Predictor of Activity Spectra for Substance) program. The results of studies using PASS Online indicate that the synthesized new N-benzothiazole-2-yl-benzamides combine various types of activities and may turn out to be interesting promising structures for conducting experimental screening of the biological activities under consideration.

Keywords: hydroxybenzoic acids, benzothiazole-2-amine, hydroxybenzamides, acylation, Schotten-Bauman reaction, biological activity

Funding: The study was carried out under agreement No. 9 dated 12.12.2024 (on the provision of a state scientific grant from the Volgograd Region).

For citation: Brel A. K., Dyachkov S. I., Lisina S. V., Sidorenko P. V., Tremasova S. V. Synthesis of amides of substituted hydroxybenzoic acids with a fragment of benzothiazole as potential drugs. *Izvestiya VolgГТУ*. 2025; 12(307): 34–44. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-34-44.

Information about the authors:

Anatoly K. Brel, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department for Chemistry, Volgograd State Medical University.

<https://orcid.org/0000-0003-3980-2847>

E-mail: brelak@yandex.ru

Semen I. Dyachkov, post-graduate student, Department for Chemistry, Volgograd State Medical University.

<https://orcid.org/0009-0001-3945-8831>

E-mail: semen99dyachkov@mail.ru

Svetlana V. Lisina, Cand. Sci. (Chem), Associate Professor, Department for Chemistry, Volgograd State Medical University.

<https://orcid.org/0000-0002-5080-4854>

E-mail: svlisina@gmail.com

Polina V. Sidorenko, Senior Lecturer at the Department of Chemistry, Volgograd State Medical University.

E-mail: polina.sidorenko96@gmail.com

Svetlana V. Tremasova, Senior Lecturer at the Department of Chemistry, Volgograd State Medical University.

<https://orcid.org/0009-0003-5198-5540>

E-mail: tremsvetlana@yandex.ru

Contribution of the authors:

Anatoly K. Brel – defining the purpose of the work, analysis of experiments.

Semen I. Dyachkov – synthesis of compounds, analysis of experiments, writing of the article.

Svetlana V. Lisina – analysis of experiments, calculation of PASS values, participated in the discussion of the results.

Polina V. Sidorenko – conducting thin-wall chromatography, analysis of experiments.

Svetlana V. Tremasova – melting point measurement, analysis of experiments.

Статья поступила в редакцию – 30.09.2025, доработана – 17.11.2025, подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 30.09.2025, revised – 17.11.2025, accepted for publication – 03.12.2025

УДК 547.562.4+547-326+544.47
DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-45-51

Научная статья
Original article

В. М. Мохов, В. В. Шемет, А. О. Панов, А. А. Шурак, А. В. Лагутина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ
НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Анастасия Владимировна Лагутина, anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Аннотация. Исследован процесс гидрирования эфиров фенола на нанесенных никелевых катализаторах при атмосферном давлении водорода. Показано, что процесс протекает преимущественно без гидрогенолиза связи углерод – кислород. Изучено влияние на конверсию и селективность температуры и избытка водорода.

Ключевые слова: гетерогенные катализаторы, никель, гидрирование эфиров

Благодарности: хромато-масс-спектрометрический анализ, сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ катализаторов методом РФЭ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технологического университета.

Финансирование: исследование выполнено за счет средств программы «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 30/646-24.

Для цитирования: Мохов В. М., Шемет В. В., Панов А. О., Шурак А. А., Лагутина А. В. Исследование процессов селективного гидрирования ароматических простых эфиров в присутствии нанесенных никелевых катализаторов. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 45–51. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-45-51.

Информация об авторах:

Владимир Михайлович Мохов – д-р хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: tons@vstu.ru

Владислав Владиславович Шемет – инженер кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: vladislav.shemet@yandex.ru

Александр Олегович Панов – старший преподаватель кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: alexandropanov@gmail.com

Антон Анатольевич Шурак – старший преподаватель кафедры ПАХП ВолгГТУ.

e-mail: a-shurak2@mail.ru

Анастасия Владимировна Лагутина – ассистент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Вклад авторов:

В. М. Мохов – Определение цели работы, получение образцов катализаторов проведение экспериментов по установлению зависимостей активности катализаторов от условий проведения процессов.

В. В. Шемет – Получение образцов катализаторов, проведение экспериментов по определению первичной активности катализаторов.

А. О. Панов – Проведение обзора научно-технической литературы по тематике работы, написание литературного обзора.

А. А. Шурак – Форматирование текста статьи в соответствии с нормативными требованиями журнала.

А. В. Лагутина – Анализ результатов, написание литературного обзора, редактирование основного текста статьи.

Эфиры циклогексана – важные продукты органического синтеза, служащие сырьем для производства ароматизаторов, присадок к топливам, полупродуктов в синтезе фармацевтических препаратов [1; 2]. В качестве модельных соединений в исследованиях процессов получения биотоплива из растительного сырья, в частности – лигнина, используются анизол, гваякол и другие эфиры фенолов, причем ак-

цент делается как на гидрогенолиз их связи С-О с получением ароматических углеводов [3], так и циклогексана и его производных – циклогексанола или циклогексанона [4]. Так, авторами [5] было исследовано гидрирование анизол в присутствии нанесенных на различные носители никелевых катализаторов. Процесс проводился при 200 °С и давлении водорода 6 МПа в течение 2 ч. Наибольшая конвер-

сия анизол (100 %) была достигнута за 120 мин на катализаторе hie-Ni/ZSM-5 с селективностью по циклогексану 88,1 %.

Эксперименты по адсорбции показали, что анизол адсорбируется на кислотных центрах Al_2O_3 и при 200–300 °С приводит к его деметилированию. При 5 атм и 300 °С конверсия анизол составила 78 %. Процесс начинается с гидрирования кольца, за этим при 180 °С следует деметоксилирование эфира в циклогексан. При 5–12 атм циклогексан дегидрируется до бензола.

В работе [6] было оценено влияние добавки лантана на активность серии катализаторов $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидрирования анизол. Эксперименты проводились при температуре 220 °С, начальном давлении водорода 3,5 МПа в течение 45 мин. Выход метоксициклогексана в этих условиях достигал 75 % при конверсии сырья до 100 %.

Селективное превращение ароматических эфиров в соответствующие алициклические соединения с сохранением фенильных и бензильных связей С-О было исследовано преимущественно в присутствии катализаторов на основе благородных металлов. Так, авторами [7] был разработан новый тип рутениевого наноконкомпозита, иммобилизованного на углеродном носителе Ru@NDC . Процесс проводился в периодическом реакторе в среде изопропанола. При 1 МПа H_2 , 60 °С за 24 часа выход метоксициклогексана составил 94 %. Авторами [8] для селективного гидрирования анизол в метоксициклогексан были применены нанокластеры $\text{Rh}(0)$, стабилизированные полиоксоанионами тетрабутиламмония, путем восстановления прекатализатора $[\text{Bu}_4\text{N}]_5\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ водородом в пропиленкарбонате. Растворы нанокластеров $\text{Rh}(0)$ в пропиленкарбонате катализируют гидрирование анизол в мягких условиях (22–78 °С, 0,2–0,4 МПа H_2) в течение 22 часов с 91 %-ным выходом.

Авторы [9] исследовали каталитическую активность и селективность Ni-Cu катализато-

ров в процессе гидрирования с переносом водорода, в котором изопропанол использовался в качестве растворителя и донора водорода. Каталитические превращения анизол изучались в суб- и сверхкритическом спирте при 150 и 250 °С. Выходы метоксициклогексана достигали 48 % и 22 % при 250 и 150 °С соответственно.

Как видно, исследования гидрирования эфиров фенола проводились преимущественно в периодических условиях при повышенных давлениях. Таким образом, актуальной задачей является разработка доступных катализаторов, позволяющих получать продукты гидрирования ароматического кольца в эфирах фенолов в относительно мягких условиях. Ранее было установлено, что применение никелевых катализаторов, полученных методом химического восстановления, позволяет осуществлять процессы гидрирования функционализированных ароматических соединений, таких как фенол [10] и анилин [11] в непрерывном режиме при атмосферном давлении водорода.

Целью нашей работы являлось изучение работы разработанных нами никелевых катализаторов в реакциях гидрирования эфиров фенолов: их активности, селективности и стабильности.

В качестве катализаторов использованы никелевые катализаторы, полученные модифицированным методом нанесения-осаждения, в качестве осадителя – карбамид (табл. 1). В качестве модификаторов осаждения были использованы борная кислота и сульфат магния. Восстановление активной металлической фазы осуществлялось смесью гидразин гидрат боргидрид натрия в воде при 50–80 °С, осушка осуществлялась в реакторе при продувке водородом. В качестве субстратов использованы анизол (метоксибензол) и вератрол (1,2-диметоксибензол).

Реакция проводилась в реакторе вытеснения на неподвижном слое катализатора в интервале температур 100–160 °С при атмосферном давлении водорода.

Таблица 1

Загрузки $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и модификаторов на 5 г носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Образец	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, г	$\text{B}(\text{OH})_3$, г	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25 % $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, мл
I	5	2,5	1,25	–	–
II	5	2,5	1,25	5	–
III	10	12	3	–	100

Состав катализатора анализировался методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), строение продуктов реакции определялось хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Исследование процесса гидрирования анизола проводили в проточной каталитической установке на неподвижном слое катализатора в интервале температур 100–160 °С при атмосферном давлении при объемных расходах анизола и во-

дорода $GV(\text{анизол}) = 1,8 \text{ мл/ч}$ и $GV(\text{водород}) = 1\text{--}5 \text{ л/ч}$ соответственно на 5 г катализатора.

В ходе исследования реакции гидрирования анизола установлено на всех образцах катализаторов, что основным продуктом является метоксициклогексан (около 80 %, схема 1). Побочно протекает гидрогенолиз, преимущественно с разрывом связи O-CH_3 и образованием циклогексанола.

СХЕМА 1

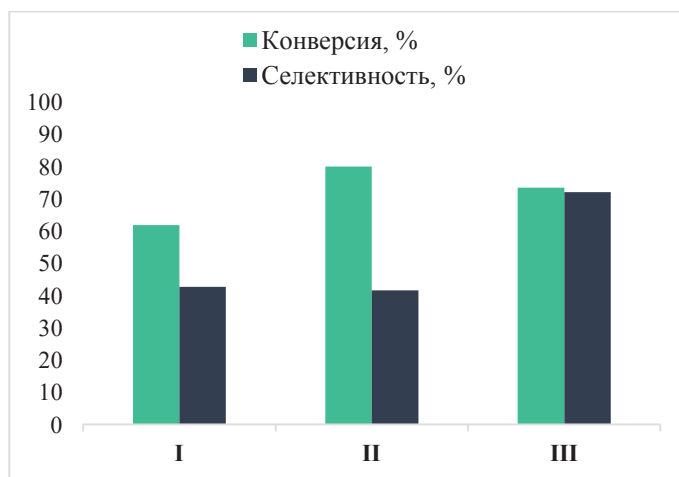
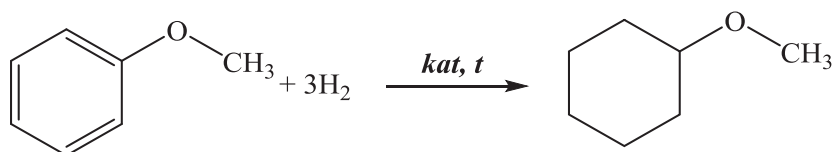


Рис. 1. Сравнение показателей работы образцов I–III в процессе гидрирования анизола. Условия проведения процесса: $t = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $GV(\text{водород}) = 4 \text{ л/ч}$, $GV(\text{анизол}) = 1,8 \text{ мл/ч}$, показания сняты после 3 ч от начала процесса

Сравнение показателей работы исследуемых катализаторов позволило выбрать образец III, показавший оптимальное соотношение селективности и конверсии сырья. В его присутствии проведены исследования зависимости конверсии анизола и селективности по реакции гидрирования от температуры и соотношению анизол: водород. Найдено, что конверсия анизола повышается с ростом температуры, в то время как селективность по метоксициклогексану снижается (рис. 2 и 3). Таким образом, для получения продуктов гидрогенолиза следует проводить процесс при температурах около 200 °С и выше.

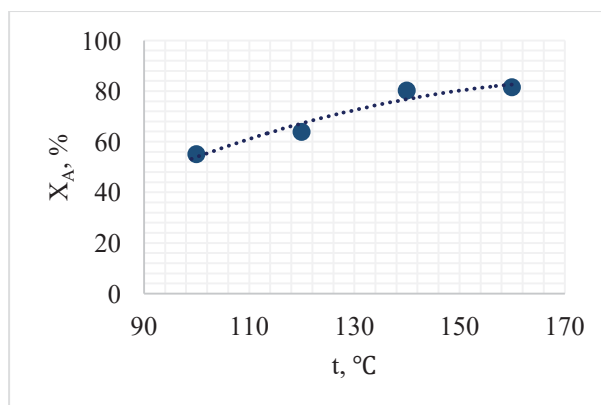


Рис. 2. Зависимость конверсии от температуры ($GV(\text{анизол}) = 1,8 \text{ мл/ч}$, $GV(\text{водород}) = 4 \text{ л/ч}$)

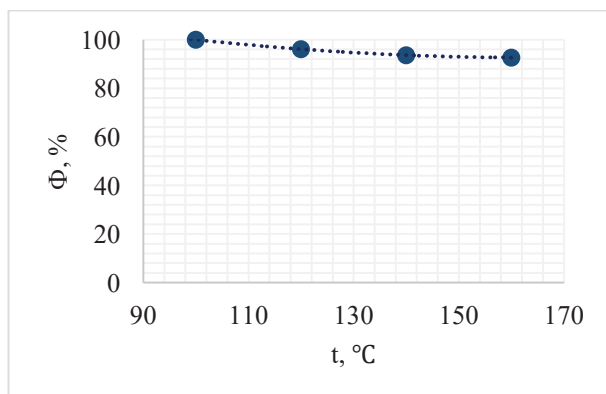


Рис. 3. Зависимость селективности от температуры ($G_{V(\text{анизол})} = 1,8$ мл/ч, $G_{V(\text{водород})} = 4$ л/ч)

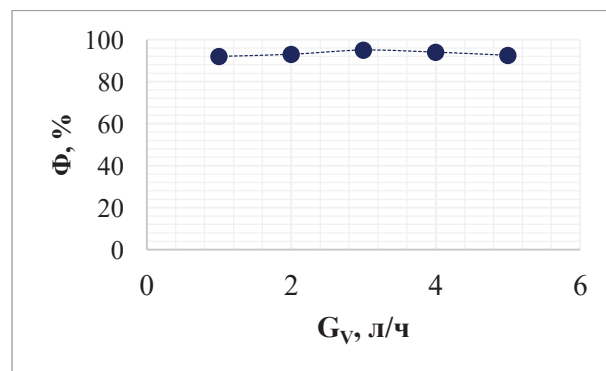


Рис. 5. Зависимость селективности от объемного расхода водорода (140 °C, $G_{V(\text{анизол})} = 1,8$ мл/ч)

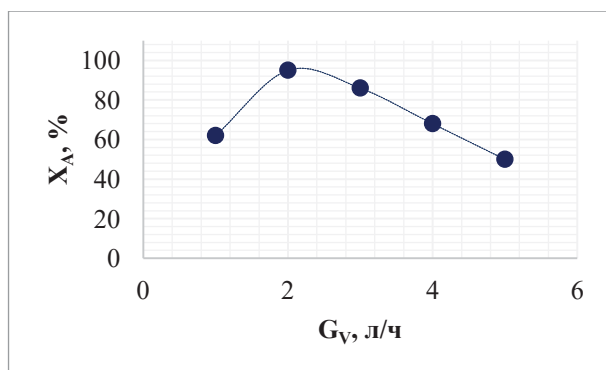


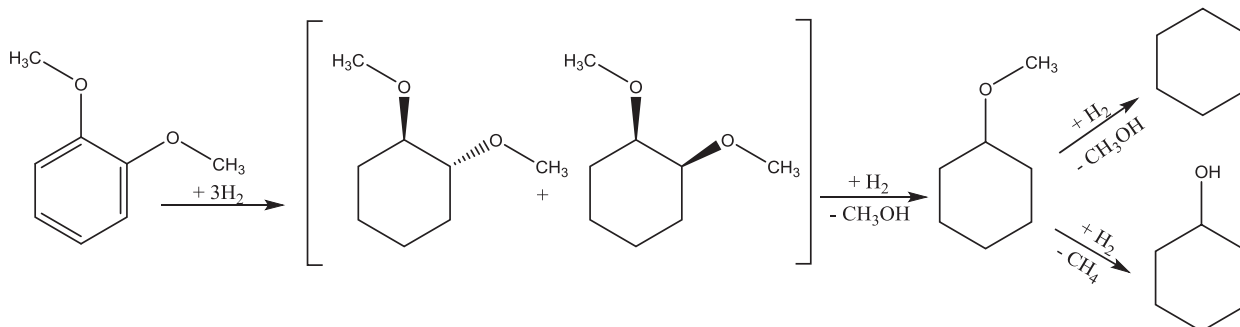
Рис. 4. Зависимость конверсии от объемного расхода водорода (140 °C, $G_{V(\text{анизол})} = 1,8$ мл/ч)

Исследование влияния расхода водорода при постоянной скорости подачи анизолу позволило найти оптимальное соотношение анизол:водород, позволяющее получать практически полную конверсию субстрата (рис. 4). Найденно, что селективность процесса в данных условиях практически не зависит от соотношения анизол:водород (рис. 5).

Далее, в присутствии образца катализатора III нами были проведены исследования процесса гидрирования вератрола в интервале температур 140–160 °C при атмосферном давлении.

При гидрировании вератрола была обнаружена его большая по сравнению с анизолом склонность к гидрогенолизу с образованием метанола (схема 2), причем первая метоксигруппа отщеплялась легче последующей (табл. 2).

СХЕМА 2



При этом основными продуктами реакции являются *цис*- и *транс*- изомеры 1,2-диметоксициклогексана с преобладанием первого.

Найдено, что влияние температуры в интервале 140–160 °C на селективность по продуктам и конверсию вератрола невелико.

Таблица 2

Результаты исследования гидрирования вератрола при $G_V(\text{вератрол}) = 1 \text{ мл/ч}$,
 $G_V(\text{водород}) = 5 \text{ л/ч}$

t, °C	X _A , %	Φ, %			
		цис-1,2-диметокси-циклогексан	транс-1,2-диметокси-циклогексан	метил-циклогексильный эфир	циклогексан
140	100	55	35	10	0
150	100	55	33	11	1
160	98	52	33	13	2

Таким образом, разработанные катализаторы на основе никеля позволяют достаточно селективно гидрировать ароматическое кольцо в эфирах моно- и двухатомных фенолов до эфиров циклогексанола, что позволяет их использование для получения данных и аналогичных соединений, применяемых в качестве компонентов топлива, отдушек и как растворителей в органическом синтезе.

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в реакторе проточного типа в токе водорода при атмосферном давлении. Восстановленные катализаторы, загружали в реактор во влажном виде и прокачивали в токе водорода при 400 °C в течение 30 мин. Лабораторный реактор представляет из собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 30 см. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Гидрирование анизол. На неподвижный слой никель-алюминиевого катализатора (5 г, фракция 1,0–1,5 мм), полученного по методике [12] при 140 °C непрерывно подают анизол с расходом 1,8 мл/ч и водород с расходом 2 л/ч. Выход продукта 86 %. Масс-спектр, ЭУ, 70 эВ, m/z : 114 [M]⁺ (14), 85 (15), 82 (18), 71 (100), 58 (17), 55 (11), 41 (33).

Гидрирование вератрола. Аналогично, при 140 °C на катализатор непрерывно подают вератрол с расходом 1,8 мл/ч и водород с расходом 5 л/ч. Выход продукта 90 % (смесь *цис*- и *транс*- изомеров). Масс-спектр, ЭУ, 70 эВ, m/z : 145 (5), 144 [M]⁺ (40), 112 (31), 97 (17), 94 (100), 82 (19), 71 (99), 58 (33), 45(39), 41 (50), 39 (17).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Patent WO2013167220A1, ИРК А61К 8/34, А61К 8/35, А61К 8/37, А61К 8/39, А61К 31/045, А61К 31/121, А61К 31/22, А61К 31/075, А01N 31/06, А01N 35/02, А01N 37/36. Use of cyclohexanol ethers having antimicrobial properties : № 2013001011 : Application 05.04.2013 : Publication 14.11.2013 / : T. Rudolph, S. Eisenberg. – 86 p.

2. Cyclohexyl ethers as fragrance compounds. 2001. Patent WO2002014253A1. Simon Ellwood, Jan Thomas Haines, Christopher Paul Newman C11B9/0034.

3. A Comprehensive Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin Derived Phenolics to Aromatics / S. Dong, G. Feng // Molecules. – 2025. – V. 30, № 10. 2225. DOI : 10.3390/molecules30102225.

4. A review on recent trends in selective hydrodeoxygenation of lignin derived molecules / G. Jake [et al.] // RSC Sustainability. – 2023. – V. 7, № 1. – P. 1608–1633. DOI: 10.1039/d3su00232b.

5. Anisole Hydrodeoxygenation over Nickel-Based Catalysts: Influences of Solvent and Support Properties / M. Yusuf, G. Leeke, J. Wood // Energy & Fuels. – 2023. – V. 37, № 2. – P. 1225–1237. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03734.

6. Effect of Ni Reducibility on Anisole Hydrodeoxygenation Activity in the La-Ni/γ-Al₂O₃ Catalytic System / B. Pomeroy, T. Doxtator, J.E. Herrera, D. Pjontek // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2020. – V. 18, № 2. 20190066 DOI: 10.1515/ijcre-2019-0066.

7. Cui, X., Surkus A. E., Junge K., Topf C., Radnik J., Krenschulte C., Beller M. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon-nitrogen matrix / X. Cui, [et al.] // Nat Commun. – 2016. – V. 26, № 7. 11326 DOI: 10.1038/ncomms11326.

8. Anisole Hydrogenation with Well-Characterized Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Rh(0) Nanoclusters: Effects of Added Water and Acid, Plus Enhanced Catalytic Rate, Lifetime, and Partial Hydrogenation Selectivity / J. A. Widegren, R. G. Finke // Inorganic Chemistry. – 2002. – V. 41, № 6. – P. 1558–1572. – DOI: 10.1021/ic0109750.

9. Philippov, A., Nesterov, N., Pakharukova, V., Kozhevnikov, I., Martyanov, O. Advanced High-Loaded Ni–Cu Catalysts in Transfer Hydrogenation of Anisole: Unexpected Effect of Cu Addition / A. Philippov, [et al.] // Catalysts. – 2022. – V. 12, № 11. 1307. DOI: 10.3390/catal12111307.

10. Новые никелевые катализаторы для непрерывного процесса гидрирования фенола / В. М. Мохов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 48–52. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-5-288-48-52

11. Изучение гидрирования анилина в присутствии наноструктурированных нанесенных никелевых катализаторов / Т. А. Корбачева [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (295). – Волгоград, 2024. – С. 27–32. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-12-295-27-32

12. Патент RU 2830160, МПК В01J 37/18, C07C 5/10, В01J 37/02, В01J 23/755, В01J 21/04, В82Y 30/00, В01J 37/08. Катализатор для гидрирования бензола и его гомологов : № 2024115509 : заявл. 06.06.2024 : опубл. 14.11.2024 / В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, П. Е. Антонова, М. А. Лагутин, А. В. Развальяева. – 7 с.

REFERENCES

1. Use of cyclohexanol ethers having antimicrobial properties. 2013. Patent WO2013167220A1 Thomas Rudolph, Sylvia EISENBERG C07C43/196.
2. Cyclohexyl ethers as fragrance compounds. 2001. Patent WO2002014253A1. Simon Ellwood, Jan Thomas Haines, Christopher Paul Newman C11B9/0034.
3. A Comprehensive Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin De-rived Phenolics to Aromatics / S. Dong, G. Feng // *Molecules*. – 2025. – V. 30, № 10. 2225. DOI : 10.3390/molecules30102225.
4. A review on recent trends in selective hydrodeoxygenation of lignin derived molecules / G. Jake [et al.] // *RSC Sustainability*. – 2023. – V. 7, № 1. – P. 1608-1633. DOI: 10.1039/d3su00232b
5. Anisole Hydrodeoxygenation over Nickel-Based Catalysts: Influences of Solvent and Support Properties / M. Yusuf, G. Leeke, J. Wood // *Energy & Fuels*. – 2023. – V. 37, № 2. – P. 1225-1237. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03734.
6. Effect of Ni Reducibility on Anisole Hydrodeoxygenation Activity in the La-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalytic System / B. Pomeroy, T. Doxtator, J.E. Herrera, D. Pjontek // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2020. – V. 18, № 2. 20190066 DOI: 10.1515/ijcre-2019-0066.
7. Cui, X., Surkus A. E., Junge K., Topf C., Radnik J., Kreyenschulte C., Beller M. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon-nitrogen matrix / X. Cui, [et al.] // *Nat Commun*. – 2016. – V. 26, № 7. 11326 DOI: 10.1038/ncomms11326.
8. Anisole Hydrogenation with Well-Characterized Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Rh(0) Nanoclusters: Effects of Added Water and Acid, Plus Enhanced Catalytic Rate, Lifetime, and Partial Hydrogenation Selectivity / J.A. Widegren, R.G. Finke // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – V. 41, № 6. – P. 1558-1572. DOI: 10.1021/ic0109750
9. Philippov, A., Nesterov, N., Pakharukova, V., Kozhevnikov, I., Martyanov, O. Advanced High-Loaded Ni–Cu Catalysts in Transfer Hydrogenation of Anisole: Unexpected Effect of Cu Addition / A. Philippov, [et al.] // *Catalysts*. – 2022. – V. 12, № 11. 1307. DOI: 10.3390/catal12111307.
10. Novye nikelevye katalizatory dlya nepreryvnogo processa gidrirovaniya fenola / V. M. Mohov [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU*. – 2024. – № 5 (288). – S. 48-52. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-5-288-48-52.
11. Izuchenie gidrirovaniya anilina v prisutstvii nanostруктуриrovannyyh nanesennykh nikelevykh katalizatorov / T. A. Korbacheva [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU*. – 2024. – № 12 (295). – S. 27-32. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-12-295-27-32.
12. Patent RU 2830160, MPK B01J 37/18, C07C 5/10, B01J 37/02, B01J 23/755, B01J 21/04, B82Y 30/00, B01J 37/08. Katalizator dlya gidriro-vaniya benzola i ego gomologov : № 2024115509 : zayavl. 06.06.2024 : opubl. 14.11.2024 / V. M. Mohov, D.N. Nebykov, P.E. Antonova, M.A. Lagutin, A.V. Razvalaeva. – 7 s.

V. M. Mokhov, V. V. Shemet, A. O. Panov, A. A. Shurak, A. V. Lagutina

STUDY OF SELECTIVE HYDROGENATION OF AROMATIC ETHERS IN THE PRESENCE OF SUPPORTED NICKEL CATALYSTS

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Anastasia V. Lagutina, anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Abstract. The hydrogenation of phenol ethers on supported nickel catalysts under atmospheric hydrogen pressure was studied. It was shown that the process occurs predominantly without hydrogenolysis of the carbon-oxygen bond. The effects of temperature and excess hydrogen on conversion and selectivity were studied.

Keywords: heterogeneous catalysts, nickel, ether hydrogenation

Acknowledgments: Chromatographic mass spectrometry, scanning electron microscopy, and elemental analysis of the catalysts using X-ray diffraction were performed using the equipment of the Shared Use Center "Physicochemical Research Methods" of Volgograd State Technological University.

Funding: The study was supported by the Priority 2030 program, within the framework of research project No. 30/646-24.

For citation: Mokhov V. M., Shemet V. V., Panov A. O., Shurak A. A., Lagutina A. V. Study of selective hydrogenation processes of aromatic ethers in the presence of supported nickel catalysts. *Известия ВолгГТУ*. 2025; 12(307): 45–51. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-45-51.

Information about the authors:

Vladimir M. Mokhov – Dr. Sci. (Chem.), associate professor of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: tons@vstu.ru

Vladislav V. Shemet – Engineer, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: vladislav.shemet@yandex.ru

Alexander O. Panov – Senior Lecturer, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: alexandropanov@gmail.com

Anton A. Shurak – Senior Lecturer, Department of Processes and Equipment for Chemical and Food Production, VSTU.

e-mail: a-shurak2@mail.ru

Anastasia V. Lagutina – assistant of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Contributions of the authors:

Vladimir M. Mokhov – Defining the objective of the study, obtaining catalyst samples, and conducting experiments to determine the dependence of catalyst activity on process conditions.

Vladislav V. Shemet – Obtaining catalyst samples and conducting experiments to determine the primary activity of the catalysts.

Alexander O. Panov – Reviewing the scientific and technical literature on the topic of the study and writing the literature review.

Anton A. Shurak – Formatting the article in accordance with the journal's regulatory requirements.

Anastasia V. Lagutina – Analysis of results, writing the literature review, editing the main text of the article.

Статья поступила в редакцию – 10.11.2025, доработана – 14.11.2025, подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 10.11.2025, revised – 14.11.2025, accepted for publication – 03.12.2025

УДК 547.781.3, 547.562.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-51-56

Научная статья

Original article

В. С. Лобасенко, Ю. А. Барышева

**СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
3-ФЕНОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Юлия Александровна Барышева, responsible2003@gmail.com

Аннотация. Предложен способ получения 2-(3-феноксифенил)замещенных имидазолинов, обладающих высоким уровнем потенциальной противовоспалительной активности.

Ключевые слова: имидазолин, 3-феноксibenзойная кислота, этилендиамин

Для цитирования: Лобасенко В. С., Барышева Ю. А. Синтез имидазолинов, содержащих 3-феноксифенильный фрагмент. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 51–56. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-51-56.

Информация об авторах:

Виктория Сафиулловна Лобасенко – канд. хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: viktori_2008@bk.ru

Юлия Александровна Барышева – магистрант кафедры ТОНС, ВолгГТУ.

e-mail: responsible2003@gmail.com

Вклад авторов:

В. С. Лобасенко – определение цели и плана экспериментов, анализ экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов.

Ю. А. Барышева – проведение синтеза, участие в обсуждении результатов.

Введение

Многие производные дифенилоксида являются важными объектами органического синтеза, для которых характерен целый спектр биологических активностей [1]. Представители этого ряда проявляют различные виды фармакологической активности: кардиологическую, иммуномодулирующую, антимикробную и ан-

тиаллергическую. Ценность использования соединений, содержащих феноксифенильный фрагмент, также заключается в лучшей транспортной доступности для организма, что обусловлено подвижной структурой [2].

Производные имидазолинов, в свою очередь, входят в состав широко применяемых лекарственных препаратов – нафазолин, толазо-

лин и т. д., так как обладают сосудорасширяющим, артериальным, антимикробным действием [3–4].

Разработка и синтез гетероциклических структур с дифенилоксидным фрагментом является одной из актуальных задач химикотехнолога, так как за счет строения они могут обладать более высоким уровнем фармакологической активности, ведь в настоящее время в фармацевтике все чаще используют средства с комплексным действием [5].

Экспериментальная часть

Использованы коммерчески доступные: серная кислота, 94 %, диэтиловый эфир, 96 % (все – фирмы «Лабтон»), хлорид кальция, 96,5 % (фирмы ООО «ХимСервис-Плюс»), этанол, 96 % (фирмы «Koehler Chemie»), диметилформамид, 98 % (фирмы «Волгоград-реахим»), 3-феноксибензойная кислота, 99%, этилендиамин, 99,5 %, дигидрохлорид этилендиамина, 98 % (все – фирмы «Химмед»).

Все использованные растворители предварительно осушали по известным методикам. ИК-спектры регистрировали на приборе ИК-Фурье спектрометр ФТ-801 (разрешение 4 см^{-1} 32 скана), спектральный диапазон $470\text{--}5700\text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле для твердых веществ.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе (Varian) «Saturn 2100 T/G C3900».

Скрининг спектров потенциальной биологической активности целевых продуктов выполнен с использованием программы PASS (Predictor of Activity Spectra for Substance).

Этиловый эфир 3-феноксибензойной кислоты

В реактор загружено 10 г (0,045 моль) 3-феноксибензойной кислоты, 35 мл абсолютного этилового спирта и 1 мл серной кислоты. Реакция велась 4 часа при температуре кипения этанола ($78\text{ }^{\circ}\text{C}$). После окончания к реакционной массе добавлены сода с водой и диэтиловый эфир, и промывается эфир водой до нейтральной pH. Эфирный слой помещают над CaCl_2 и оставляют в холодильнике на ночь. Получено 10,78 г (0,044 моля) в виде прозрачной жидкости, выход 99 %, $T_{\text{кип}} 154\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : Ar-COO-R (1730), отсутствует пик OH (3400) и Ar-COOH (1695).

Гидрохлорид 2-(3-феноксифенил)-этилендиамина

В реактор загружают 2,8 г (0,023 моль) гидрохлорида этилендиамина, 1,36 г (0,023 моль)

этилендиамина и 50 мл диметилформамида. Реакцию ведут при постоянном перемешивании при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Затем к реакционной массе по каплям добавляют 7,42 г (0,031 моль) этилового эфира 3-феноксибензойной кислоты. Температуру смеси повышают до $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивают в течение полутора часов. По окончании реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отгоняют диметилформамид и этиловый эфир. Получено 7,62 г (0,022 моль) соединения в виде прозрачного масла, выход 96 %, $T_{\text{кип}} 170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : Ar-O-Ar (1292), CH_2 (1480), NH_2 (3240).

Гидрохлорид 2-(3-феноксифенил)-имидазолина

В реактор загружают 2,8 г (0,023 моль) гидрохлорида этилендиамина, 1,36 г (0,023 моль) этилендиамина и 50 мл диметилформамида. Реакцию ведут при постоянном перемешивании при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Затем к реакционной массе по каплям добавляют 7,42 г (0,031 моль) этилового эфира 3-феноксибензойной кислоты. Температуру смеси повышают до $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивают в течение трех часов. По окончании реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отгоняют диметилформамид, этиловый эфир и воду. Перекристаллизовывают из этанола. Получено 7,16 г (0,022 моль) соединения в виде белого кристаллического порошка, выход 97 %, $T_{\text{пл}} 182\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : C=N (1659), Ar-O-Ar (1310).

2-(3-феноксифенил)-этилендиамин

В реактор загружают 2,8 г (0,023 моль) гидрохлорида этилендиамина, 1,36 г (0,023 моль) этилендиамина и 50 мл диметилформамида. Реакцию ведут при постоянном перемешивании при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Затем к реакционной массе по каплям добавляют 7,42 г (0,031 моль) этилового эфира 3-феноксибензойной кислоты. Температуру смеси повышают до $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивают в течение 1,5 часов. По окончании реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отгоняют диметилформамид и этиловый эфир. Затем к продукту добавляют 4,32 мл (0,031 моль) триэтиламина и нагревают, после охлаждения до комнатной температуры и отфильтровывают осадок, продукт перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 7,46 г (0,023 моль) соединения в виде белых игольчатых кристаллов, выход 94 %, $T_{\text{пл}} 192\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : Ar-O- Ar (1058), CH_2 (1476), NH_2 (3050).

2-(3-феноксифенил)имидазолин

В реактор, оборудованный механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 2,8 г (0,023 моль) гидрохлорида этилендиамина, 1,36 г (0,023 моль) этилендиамина и 50 мл диметилформамида. Колбу помещали в баню и грели при температуре 90 °C в течение 30 мин до растворения твердых веществ. Затем при помощи капельной воронки к реакционной массе по каплям, при перемешивании, приливали 7,42 г (0,031 моль) этилового эфира 3-феноксибензойной кислоты. Температуру смеси повышали до 153 °C и перемешивали в течение трех часов. По окончании реакции реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, отгоняли диметилформамид, этиловый эфир и воду. Продукт перекристаллизовывали из этилового спирта. Получено 7,01 г (0,021 моль) соединения в виде белых игольчатых кристаллов, выход 94 %, $T_{\text{пл}}$ 241 °C.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : Ar-O-Ar (1224) и $\text{C}=\text{N}$ (1490), отсутствует пик $\text{C}=\text{O}$ (1640-1730). Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 238 (100) $[\text{M}]^+$, чистота 100 %.

Обсуждение результатов

Ранее на кафедре имидазолины были получены при взаимодействии гидрохлорида имидазата 3-феноксибензойной кислоты с этилендиаминами.

Минусами этого метода получения является многостадийность процесса, из-за чего значительно увеличивается время синтеза (циклизация заканчивается через пять часов). Выход имидазолинов данным методом составляет 68–75 % [6].

В ходе исследования было принято использовать в качестве исходного соединения этиловый эфир 3-феноксибензойной кислоты, вместо гидрохлорида имидазата 3-феноксибензойной кислоты, что способствовало уменьшению стадий процесса и упрощению в получении исходного соединения для получения 3-феноксифенилзамещенного имидазолина.

При использовании в качестве второго реагента этилендиамина, несмотря на его двукратный избыток, наряду с циклизацией протекает побочная реакция образования диамидов (рис. 1).

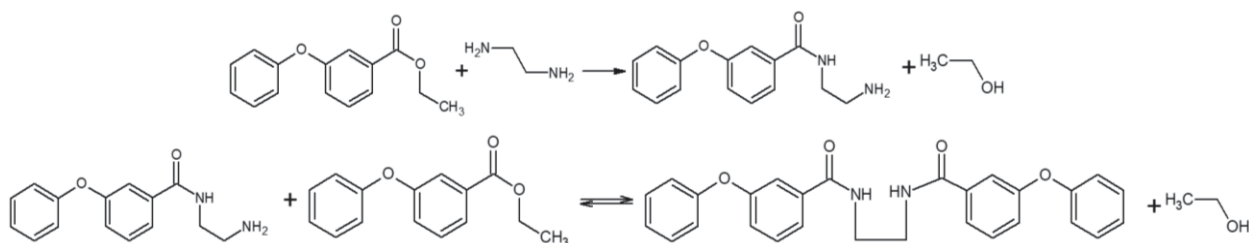


Рис. 1. Схема побочных реакций

Для подавления реакции образования диамидов в качестве амидирующего агента мы предложили использовать смесь этилендиамина и его гидрохлорида.

Реакцию проводим в три стадии: на первой стадии получаем моногидрохлорид этилендиамина, на второй стадии происходит образование 2-(3-феноксифенил)-этилендиамина; на третьей стадии получаем целевой продукт – 2-(3-феноксифенил)-имидазолин. Синтез ведут в одном реакторе без выделения промежуточных продуктов (рис. 2).

В качестве растворителя был выбран ДМФА. Изначально было предложено для ускорения циклизации вести ее при температуре

210 °C в течение двух часов, но при такой высокой температуре происходило осмоление и разложение целевого продукта.

Поэтому нами было предложено проводить циклизацию при температуре кипения растворителя – 153 °C. Циклизация заканчивается через 1,5–2 часа.

У полученного соединения в ИК-спектрах присутствуют пики Ar-O-Ar (1240-1024) и $\text{C}=\text{N}$ (1660–1490), а также отсутствует пик $\text{C}=\text{O}$ (1740–1630).

После перекристаллизации имидазолина в этаноле получили вещество с чистотой 100 %, в анализе полностью отсутствовали побочные продукты (рис. 3).

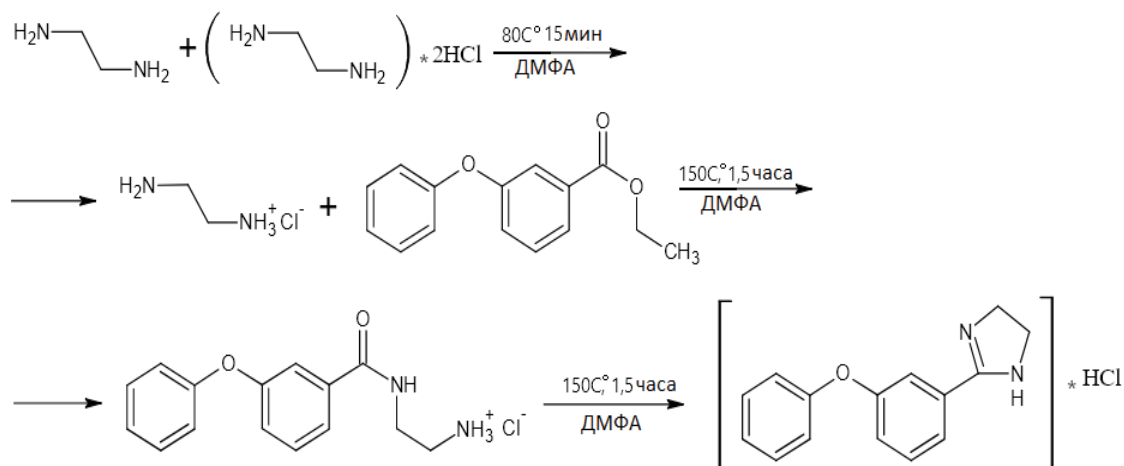


Рис. 2. Схема получения 2-(3-феноксифенил)имидазолина

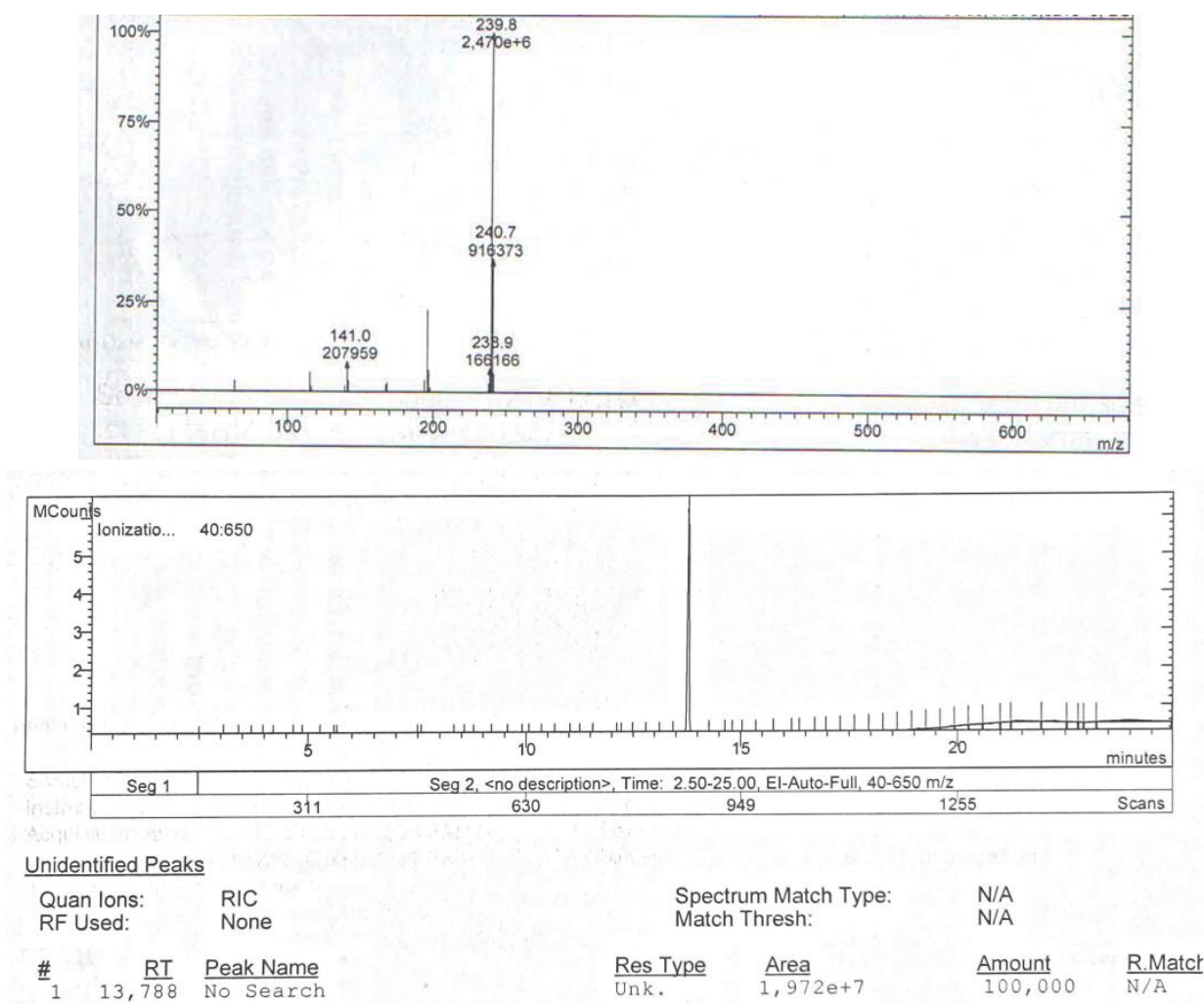


Рис. 3. Хромато-масс-спектр 2-(3-феноксифенил)имидазолина

Нам удалось доказать, что реакция образования 2-(3-феноксифенил)-имидазолина протекает через образование промежуточного соединения 2-(3-феноксифенил)-этилендиамина, ко-

торое удалось выделить из реакционной массы через полтора часа после начала синтеза. Наличие промежуточного соединения доказано масс-спектрометрией (рис. 4).

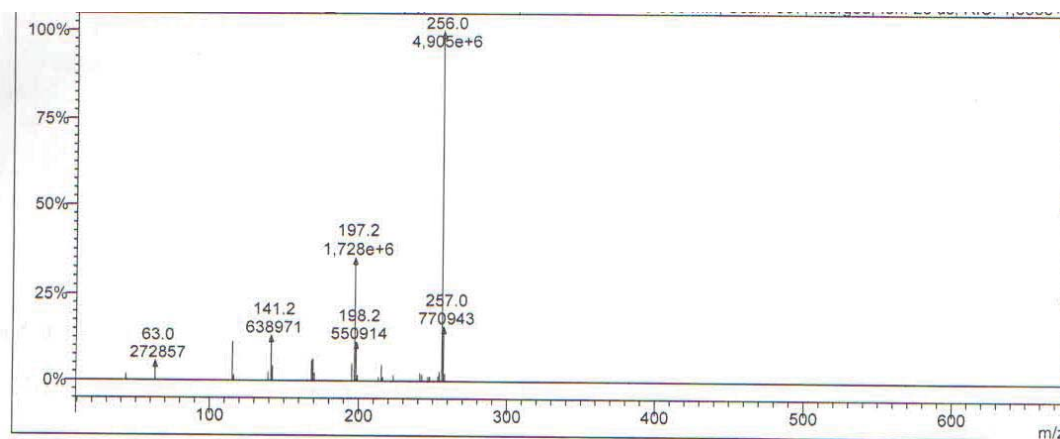
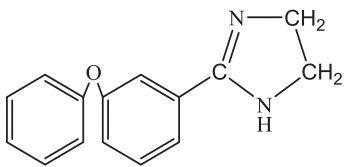


Рис. 4. Масс-спектр 2-(3-феноксифенил) этилендиамина

Синтезированные соединения обладают высокой потенциальной биологической активностью и могут быть использованы в фармаколо-

гии, о чем говорят данные компьютерной программы Pass.

Исследование потенциальной биологической активности 2-(3-феноксифенил)имидазолина

Соединение	Pa	Pi	Активность
	0,908	0,001	Агонист имидазолинового рецептора II
	0,788	0,013	Агонист никотинового рецептора alpha6beta3beta4alpha5
	0,762	0,001	Антипротозойный
	0,738	0,005	Инсулиновый промотор
	0,698	0,010	Стимулятор функции почек
	0,705	0,018	Агонист целостности мембран

Известно, что замещенные имидазолины и соединения, сходные с ними, обладают высоким селективным сродством к имидазолиновым рецепторам первого типа II, ингибируя центральное симпатическое влияние на периферический кровоток в области продолговатого мозга, стимулируют секрецию тропных гормонов гипофиза, участвуют в регуляции уровня гликемии крови. Данные факторы являются перспективными при поиске новых лекарственных препаратов для лечения артериальной гипертензии, диабета 2 типа и связанного с ним метаболического синдрома.

При моделировании биологической активности проводили анализ способности к подавлению гиперактивности симпатической нервной системы, а также возможности влиять на секрецию инсулина.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что целевой продукт с вероятностью $P_a = 0,908$ является селективным агонистом имидазолинового рецептора II, способным к активации нейроцитокининовых рецепторов,

способен селективно снижать плазменные уровни катехоламинов и активность ренина, не воздействуя на кортикальные альфа-1-адренорецепторы, стимулирование которых способно вызывать побочные эффекты в виде седативного действия, угнетения желудочно-кишечного тракта и почек. Преимуществами агонистов имидазолиновых рецепторов являются их хорошая переносимость, удобный режим дозирования и отсутствие негативного влияния на биохимические показатели крови. Также может **связываться с никотиновыми ацетилхолиновыми рецепторами и активировать их, улучшая** клеточную выживаемость и пролиферацию, поддержание окислительно-восстановительного баланса, а также осуществлять контроль воспалительных процессов в организме с вероятностью $P_a = 0,788$. Оказывает влияние на экспрессию гена инсулина, обладая регуляторным действием на метаболические процессы с участием глюкозы с вероятностью $P_a = 0,738$. Таким образом, исследуемое соединение может оказаться перспективным полупродуктом для

синтеза лекарственных препаратов для лечения нарушений артериального давления, углеводного обмена в организме.

Закключение

В ходе исследований был разработан технологичный способ получения новых производных имидазолина с дифенилоксидным фрагментом, у данного ряда соединений спрогнозирован высокий уровень противовоспалительной активности. Для данного способа получения нами опубликован патент [6].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Спасов, А. А. Синтез и фармакологическая активность производных 3-феноксибензойной кислоты / А. А. Спасов, В. С. Лобасенко, В. А. Косолапов [и др.] // Химико-фармацевтический журнал : Ежемесячный научно-технический и производственный журнал. – М. 2020. – № 3. – С. 20–26. DOI:10.30906/0023-1134-2020-54-3-19-26.
2. Гетероциклические соединения : сборник научных трудов / под ред. Р. Эльдерфилд, Ю. К. Юрьева ; пер. с англ. И. Ф. Луценко, Н. К. Кочеткова [и др.]. – М. : Издательство иностранной литературы, 1953. – Том 1. – 556 с.
3. Riebsomer, J. L. The Synthesis of Imidazolines from 1,2-Diamines and Carboxylic Acids // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – Vol. 70, N 4. – P. 1629–1632. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01184a095>.
4. Hiromichi, F., Kenichi M., Kubo O. One-pot synthesis of imidazolines from aldehydes: detailed study about solvents and substrates // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63, N 3. – P. 638–643. DOI:10.1002/chin.200719129.
5. Shafaat, M., Mehedi A., Tepe J. Recent Advances in the Synthesis of Imidazolines (2009–2020) // Advanced Syn-

thesis and Catalysis. – 2020. – Vol. 362, N 20. – P. 4189–4225. DOI:10.1002/adsc.202000709.

6. Пат. 2813694 Российская Федерация, МПК C07D 233/06, A61K 31/4164, A61P 29/00 2-(3-Феноксифенил)-имидазолин, обладающий ингибирующей активностью в отношении циклооксигеназы / Ю. В. Попов, А. А. Спасов, В. С. Лобасенко, Д. С. Яковлев, А. К. Новикова; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.

REFERENCES

1. Synthesis and pharmacological activity of 3-phenoxybenzoic acid derivatives / A. A. Spasov, V. S. Lobasenko, V. A. Kosolapov [et al.] // Pharmaceutical chemistry journal. – 2020. – No. 3. P. 229–235. DOI:10.30906/0023-1134-2020-54-3-19-26.
2. Geterociklicheskie soedineniya : sbornik nauchnykh trudov / pod red. R. El'derfild, Yu. K. Yur'eva ; per. s angl. I. F. Lucenko, N. K. Kochetkova [i dr.]. – Moskva : Izdatel'stvo inostrannoj literatury, 1953. – Tom 1. – 556 s.
3. Riebsomer, J. L. The Synthesis of Imidazolines from 1,2-Diamines and Carboxylic Acids // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, N 4. P. 1629–1632. – DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01184a095>.
4. Hiromichi, F., Kenichi M., Kubo O. One-pot synthesis of imidazolines from aldehydes: detailed study about solvents and substrates // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63, N 3. – P. 638–643. – DOI:10.1002/chin.200719129.
5. Shafaat, M., Mehedi A., Tepe J. Recent Advances in the Synthesis of Imidazolines (2009–2020) // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2020. – Vol. 362, N 20. – P. 4189–4225. – DOI:10.1002/adsc.202000709.
6. Пат. 2813694 Rossijskaja Federacija, MPK C07D 233/06, A61K 31/4164, A61P 29/00 2-(3-Fenoksifenil)-imidazolin, obladajushhij ingibirujushhej aktivnost'ju v otnoshenii ciklooksigenazy / Ju.V. Popov, A. A. Spasov, V. S. Lobasenko, D. S. Jakovlev, A. K. Novikova; FGBOU VO VSTU. – 2024.

V. S. Lobasenko, Yu. A. Barysheva

SYNTHESIS OF IMIDAZOLINES CONTAINING A 3-PHENOXYBENZYL FRAGMENT

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Yulia A. Barysheva, responsible2003@gmail.com

Abstract: A method for the preparation of 2-(3-phenoxybenzyl)substituted imidazolines with a high level of potential anti-inflammatory activity is proposed.

Keywords: imidazoline, 3-phenoxybenzoic acid, ethylenediamine

For citation: Lobasenko V.S., Barysheva Yu.A. Synthesis of imidazolines containing a 3-phenoxyphenyl fragment. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 51–56. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-51-56.

Information about the authors:

Victoria S. Lobasenko – PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, VSTU.

e-mail: viktori_2008@bk.ru

Yulia A. Barysheva – Master's student of the Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, VSTU.

e-mail: responsible2003@gmail.com

Contribution of the authors:

Victoria S. Lobasenko - determination of the purpose and plan of experiments, analysis of experimental data, participation in the discussion of the results.

Yulia A. Barysheva - synthesis, participation in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 21.10.2025, доработана 13.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 21.10.2025, revised 13.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК547.551.1+547.381
DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-57-63

Научная статья
Original article

*О. И. Тужигов, С. А. Орлова, Т. В. Хохлова
А. В. Налесная, Б. А. Буравов, О. О. Тужигов*

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИЛИНА С АКРОЛЕИНОМ

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Светлана Аवासхановна Орлова, osa5538@yandex.ru

Аннотация. Исследованы особенности некаталитического взаимодействия анилина с акролеином с целью получения продуктов – олигомеров азометиновых производных. Методами ПМР ^1H , ИК и хромато-масс-спектрологии исследовано строение таких соединений и направление протекания химического процесса их получения.

Ключевые слова: анилин, ненасыщенные альдегиды, межмолекулярная дегидратация, олигомеры, диаллиден-дифениламин

Благодарности: работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «ФХМИ» ВолгГТУ.

Для цитирования: Тужигов О. И., Орлова С. А., Хохлова Т. В., Налесная А. В., Буравов Б. А., Тужигов О. О. Изучение особенностей некаталитического взаимодействия анилина с акролеином. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 57–63. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-57-63.

Информация об авторах:

Олег Иванович Тужигов – д-р хим. наук, профессор кафедры ТВВМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-1893-2861>

e-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru

Светлана Аवासхановна Орлова – канд. техн. наук, доцент кафедры «ОиНХ» ВолгГТУ

<https://orcid.org/0009-0008-3078-1115>

e-mail: osa5538@yandex.ru

Татьяна Васильевна Хохлова – канд. техн. наук, доцент кафедры ПЭБЖ ВолгГТУ

e-mail: chochlova47@gmail.com

Анна Владимировна Налесная – канд. техн. наук, доцент кафедры «ОиНХ» ВолгГТУ

e-mail: nalesnaya@mail.ru

Борис Андреевич Буравов – канд. техн. наук, доцент кафедры «ОиНХ» ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

e-mail: byravov@vstu.ru

Олег Олегович Тужигов – д-р техн. наук профессор кафедры «ОиНХ» ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Вклад авторов:

О. И. Тужигов – выдвинул основные идеи, сформулировал постановку цели работы, участвовал в обсуждении результатов.

С. А. Орлова – проведение синтеза исследуемых соединений, написание текста статьи.

Т. В. Хохлова – анализ и интерпретация спектральных данных.

А. В. Налесная – проведение синтеза исследуемых соединений, подготовка образцов к выполнению элементного и других видов анализа.

Б. А. Буравов – контроль синтеза исследуемых соединений методом тонкослойной хроматографии.

О. О. Тужигов – контроль этапов проведения работы, анализ результатов спектральных исследований, участие в обсуждении результатов.

Соединения азометинового ряда и их производные являются эффективными ускорителями вулканизации каучуков общего и специального назначения [1; 2]. К получению пер-

спективных соединений этого класса приводит, в том числе, взаимодействие между анилином и ненасыщенными альдегидами, например, акролеином.

Надо отметить, что сама реакция между анилином и акролеином непосредственно или как промежуточная стадия получения хинолина в каталитическом синтезе по Скраупу в присутствии окислителя и катализатора, где в качестве промежуточного устойчивого продукта образуется соединение типа основания Шиффа [3], изучена в ряде работ [4; 5]. Однако данных о таковом взаимодействии в отсутствии каталитических систем крайне мало и они носят противоречивый характер [6; 7]. Кроме того, в стандартных условиях возможна полимеризация акролеина [8; 9], а его химическая структура делает крайне сложным проведение контролируемого процесса и получение олигомеров заданного строения.

Целью настоящей работы является изучение параметров некаталитического взаимодействия анилина с акролеином в стандартных условиях, анализ механизма реакции и идентификация продуктов – перспективных ускорителей вулканизации каучуков общего и специального назначения.

Экспериментальная часть

Синтез азометиновых производных проводили по общей методике, согласно которой в четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, предварительно продутый в течение 10 мин сухим аргоном (продувка аргоном в дальнейшем осуществлялась на протяжении всего процесса) загружали 9,3 г (0,1 моль) анилина. К нему при постоянном перемешивании через капельную воронку подавали пропионовый альдегид или акролеин с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 24 ± 2 °C, реактор охлаждали смесью соли и воды. По окончании добавления второго компонента реакционную массу выдерживали 2 ч при этой температуре. Затем ее вакуумировали в течение 30 мин при остаточном давлении 5 мм.рт.ст., осадок отфильтровывали, сушили при температуре 30–35 °C в течение 2–4 часов. Конечным продуктом является твердое стеклообразное вещество, хорошо растворимое в ацетоне, толуоле, хлороформе.

Реакцию анилина с пропионовым альдегидом проводили по вышеизложенной методике; анилин предварительно охлаждали до 0 °C и дозировали 5,8 г (0,1 моль) пропанала. Время реакции 1,2 часа. Выход продукта 12,1 г (89,9 %). ИК спектр, ν см⁻¹: 744 (CH₂), 1460, 1476 (CH₃), 1496 (C-C), 1524, 1600 (C-C(аром.)), 2852, 2924

(CH), 3320 (NH). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ м.д.: 0,87; 0,93; 0,99 (CH₂CH₃); 1,40–1,85 (CH₂), 2,97 (OH); 3,61(CH=CH), 4,19; 4,29 (NCH₂); 6,40 – 7,15 (C₆H₅-N). Масс – спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268, 196, 175, 159, 144, 130, 119, 93, 77, 65, 50. Найдено в %: C 78,41; H 8,84; N 9,68. C₁₈H₂₄ON₂. Вычислено (%): C 76,06; H 8,45; N 9,86.

Реакцию анилина с акролеином проводили по вышеизложенной методике при загрузке 5,6 г (0,1 моль) акролеина. Время реакции 1 час. Выход продукта 12,5 г (95,3 %). ИК спектр, ν см⁻¹: 752 (CH₂), 1032 (C-O), 1212 (OH), 1320 (C-O-C), 1376 (CH₃), 1500, 1600 (C-C(аром.)), 1652 (C=C), 1720 (C=O), 2844–2924 (CH), 3400 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ м.д.: 1,91 (CH₂CH), 3,49(CH=CH), 5.19, 6,23 (CH₂=CH), 6,59 – 7,03 (C₆H₅-N). Масс – спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 261, 187, 170, 159, 131, 119, 105, 93, 77, 65, 50. Найдено (%): C 82,21; H 6,43; N 10,58. C₁₈H₁₈N₂. Вычислено (%): C 82,44; H 6,87; N 10,68.

Реакцию анилина с акролеином в водной среде проводили по вышеизложенной методике; предварительно загружали 20 мл воды, охлаждали до 5 °C и загружали 5,6 г (0,1 моль) акролеина. Время реакции 1,5 часа. Выход продукта 11,6 г (87,5 %). ИК спектр, ν см⁻¹: 750 (CH₂), 1040 (C-O), 1215 (OH), 1300 (C-O-C), 1376 (CH₃), 1500, 1600 (C-C(аром.)), 1650 (C=C), 2852–2928 (CH), 3400 (NH₂). Найдено в %: C 80,53; H 6,12; N 9,36. C₁₈H₁₈N₂. Вычислено (%): C 82,44; H 6,87; N 10,68.

Реакцию анилина с акролеином в среде толуола проводили по вышеизложенной методике; предварительно загружали 20 мл толуола, охлаждали до 10 °C и загружали 5,6 г (0,1 моль) акролеина. Время реакции 1,25 часа. Наблюдали помутнение раствора и отделение 1 мл воды. Выход продукта 11,85 г (90,4 %). ИК спектр, ν см⁻¹: 750 (CH₂), 1040 (C-O), 1215 (OH), 1320 (C-O-C), 1384 (CH₃), 1500, 1600 (C-C(аром.)), 1652 (C=C), 2849–2914 (CH), 3400 (NH₂). Найдено в %: C 80,94; H 6,48; N 9,52. C₁₈H₁₈N₂. Вычислено (%): C 82,44; H 6,87; N 10,68.

Реакцию анилина с акролеином в среде гексана проводили по вышеизложенной методике; предварительно загружали 20 мл гексана, охлаждали до 5 °C и загружали 5,6 г (0,1 моль) акролеина. Время реакции 0,5 часа. Первоначальный осадок – вязкая масса. Гексан декантировали. Выход продукта 11,3 г (86,2 %). ИК спектр, ν см⁻¹: 747 (CH₂), 1035 (C-O), 1211 (OH),

1300 (C-O-C), 1376 (CH₃), 1500, 1600 (C-C(аром.)), 1650 (C=C), 2852-2926 (CH), 3400 (NH₂). Найдено в %: C 80,32; H 6,38; N 9,37. C₁₈H₁₈N₂. Вычислено (%): C 82,44; H 6,87; N 10,68.

Контроль за протеканием реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), где в качестве элюента использовали смесь гексан:изопропиловый спирт 10:1,5. Величину R_f продукта определяли как отношение расстояния от центра пятна до старта к расстоянию от фронта подвижной фазы до старта. Гексан (ч. д. а. ТУ2631-003-05807999-98), изопропиловый спирт (х. ч. ТУ6-09-402-87).

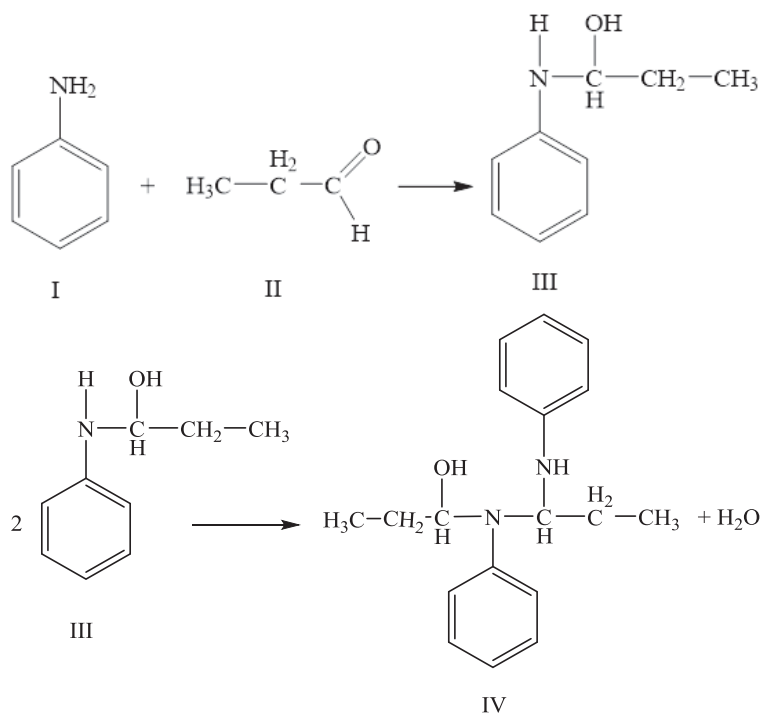
Состав и структура синтезированных продуктов подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H, хромато-масс-спектрологии.

ИК-спектры записаны на спектрометре «Spekord-M82». Хромато-масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Mass Spectrometer Perkin-Elmer (Precisely) Clarus 500. Детектор – MSD. Условия съемки: температура испарителя – 260 °С, начальная температура колонки 100 °С. Через 50 с температуру колонки повышали до 220 °С со скоростью 15 °С/мин. Далее температуру колонки со скоростью 8 °С/мин повышали до 305 °С. Длина колонки 25 м, диаметр 0,2 мм. Стационарная фаза: Elite – 17 MS. Газ носитель – гелий. Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Mercury 300 plus (Varian, США) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – CDCl₃. Элементный анализ проводили по

стандартной методике для твердых проб к универсальному элементному анализатору Valio EL cube (Германия).

Обсуждение результатов

Чтобы оценить роль двойной связи акролеина в реакции с анилином, было изучено взаимодействие анилина (I) с пропионовым альдегидом (II) при температуре 0–5 °С без растворителя. На хроматограмме зафиксированы продукты с R_f = 0,87 и R_f = 0,95. Причем, вещество с R_f = 0,95 является основным и может быть выделено в виде белых кристаллов. В ИК-спектре этого соединения отсутствует полоса поглощения в области 1650 см⁻¹, характерная для валентных колебаний двойных >C=C и >C=N связей и отмечается полоса поглощения в области 3320 см⁻¹, которую можно отнести к >NH и -ОН связям. Таким образом, ИК-спектр соединения не соответствует основанию Шиффа [5]. Этот вывод подтверждает и анализ масс- и ЯМР ¹H-спектров выделенного кристаллического продукта. Так, в масс-спектре присутствуют структурные фрагменты синтезированного соединения с массами, превышающими массу 133, которая соответствует основанию Шиффа, а именно 144, 175, 268. Этот результат позволяет предположить, что стабилизация продукта присоединения пропаналя к амину происходит за счет межмолекулярной дегидратации, ведущей к образованию димера (IV) через промежуточное соединение (III) в соответствии со схемой:

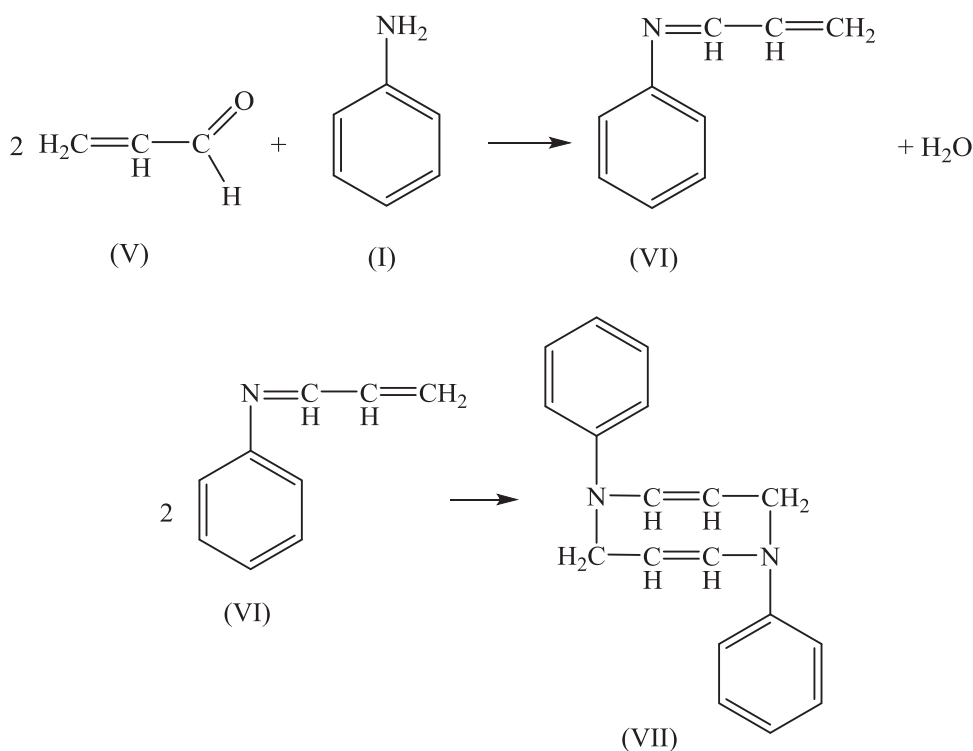


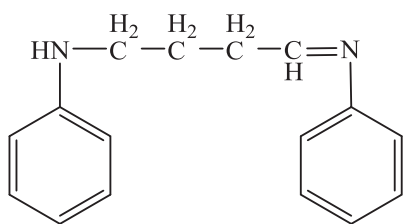
Предлагаемый маршрут реакции хорошо согласуется с результатами ПМР ^1H -спектрального анализа соединения IV, где присутствует триплетный сигнал протонов метальных групп в области 0,87–0,99 м. д. Сложный уширенный мультиплет метиленовых фрагментов при 1,40–1,85 м. д. объясняется различием в окружении этих групп, и вследствие этого, неэквивалентностью их протонов. Метинные протоны проявляются в спектре 3,6 м. д., и по интегральной кривой таких протонов два. Протон вторичного амина дает дуплетный сигнал 4,19 и 4,29 м. д., а протон гидроксильной группы – уширенный сигнал в области 3,0 м. д.

Реакцию анилина с акролеином проводили в аналогичных условиях, в результате были получены соединения с R_f : 0,63; 0,67; 0,72; 0,95, а по интенсивности выделены два продукта с $R_f = 0,67$ и $R_f = 0,72$. Одновременно в ИК-спектре продукта наблюдали уменьшение полос поглощения 1720 и 3400 см^{-1} , характерных для карбонильной и аминогрупп. Поглощение в области 1652 см^{-1} , связанное с наличием двойной связи, в спектре сохраняется. Полученные результаты свидетельствуют о неоднозначности протекания реакции с участием карбонила и двойной связи акролеина с аминогруппой анилина и объясняют противоречивость мнений авторов [6; 10], ранее изучавших этот процесс.

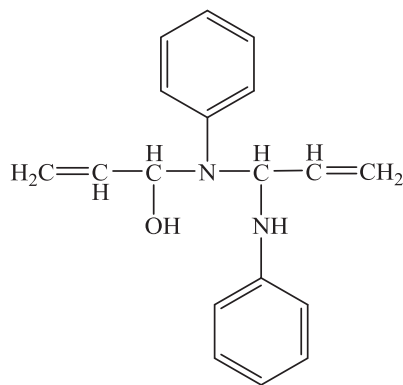
Попытка выделить индивидуальный продукт переосаждением раствора реакционной массы в толуоле гексаном, а также перекристаллизацией из изопропилового спирта не дала положительных результатов ввиду близости физико-химических свойств компонентов реакционной массы.

Сравнение данных ЯМР ^1H и масс-спектров реакционных систем анилин:пропаналь и анилин:акролеин, показывает, что взаимодействие ароматического амина с акролеином (V) более сложно, и подтверждает участие в реакции двойной связи альдегида. Так, в ЯМР ^1H спектре этого продукта хотя и присутствуют два сигнала в области 5,19 и 6,23 м. д., но в соответствии с интегральной кривой их интенсивности, незначительны, то есть маршрут реакции включает взаимодействие по двойной связи акролеина. Вместе с тем, по данным масс-спектра очевидно, что основным продуктом реакции является диаллилиден-дифениламин (VII): в спектре присутствуют интенсивные сигналы молекулярного иона этого соединения с массой 262, а также небольшое количество его олигомеров (VIII) с массой 238 и (IX) с массой 264. При этом их содержание, определенное хроматографическим методом, составляет 7,5 и 10,4 масс. % соответственно. Реакция, вероятно, протекает через промежуточную стадию по схеме:





(VIII)



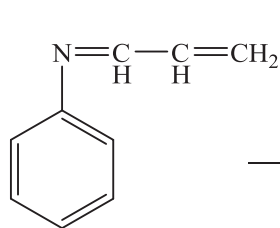
(IX)

и

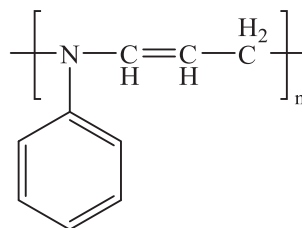
Наличие воды было количественно зафиксировано при проведении реакции в толуоле.

Наряду с диаллилен-дифениламином (VII) в реакции элюировалось вещество с более вы-

сокой молекулярной массой (X с $R_f=0,11$), являющееся, вероятно, результатом олигомеризации диена (VI) и присутствующее в конечном продукте в количестве 4,4 масс. %:



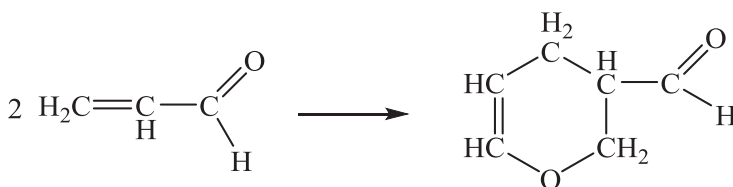
(VI)



(X)

Кроме того, акролеин может выступать как в роли диена, так и диенофила, и для него ха-

рактерно образование 3-формил-2-4-дигидропирана (XI) по реакции Дильса – Альдера:

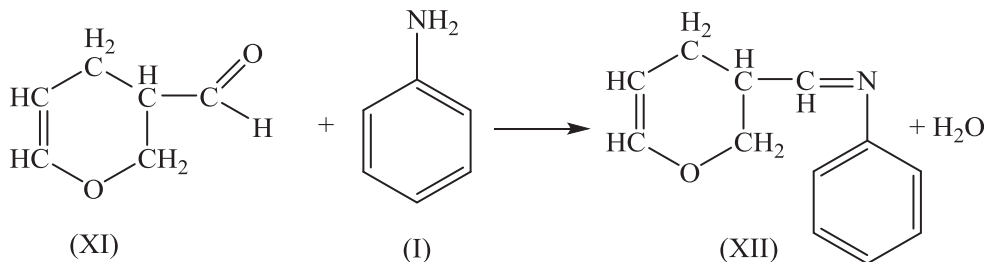


(V)

(XI)

Соединение (XI) легко вступает в реакции с аминами. Поэтому в присутствии анилина

идет образование 4-фенилазаметин-1,2-дигидропирана (XII) в соответствии со схемой:



(XI)

(I)

(XII)

Молекулярный ион соединения (XII), которому соответствует масса 187, присутствует в масс-спектре продукта реакции анилина и ак-

ролеина в количестве 5,6 масс. %, что было определено хроматографическим методом.

Заключение

В работе исследованы процессы некатали- тического взаимодействия анилина с акролеи- ном в стандартных условиях, проведен анализ механизма реакции, методами ИК-, ПМР ^1H - и масс-спектропии, а также данными эле- ментного анализа идентифицированы продукты реакции. Установлено, что основным веществ- ом является диаллиден-дифениламин (VII), его содержание составляет 72,1 масс. %; в зна- чительно меньшем количестве образуются N-фенил-(4-фениламино)бутанимин (VIII) (7,5 масс. %) и 1-(N-(1'-N-фениламино)-2-пропе- нил)-(n-фенил)амино-пропен-2-ол-1 (IX) (10,4 масс. %). Обнаружены небольшие количества продукта олигомеризации диена (X) (4,4 масс. %) и 4-фенилазаметин-1,2-дигидропиран (XII) (5,6 масс. %). Данные справедливы для смесей анилина и акролеина в отсутствии других реак- ционноспособных соединений или примесей. Синтезированные соединения могут быть ис- пользованы в качестве смесевой композиции, так как характеризуются достаточной совме- тимостью с вулканизатами каучуков и, являясь азометиновыми производными, представляют интерес в качестве перспективных ускорителей вулканизации и модифицирующих агентов для каучуков общего и специального назначения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Novakov, I. A. Synthesis of Azomethines in the Poly- mer Matrix / I. A. Novakov, O. M. Novopoltseva, R. A. Ruba- nova, and others // International Polymer Science and Tech- nology. – 2009. – Vol. 36. № 6. – P. 9–10.
2. Кочетков, В. Г. Синтез и исследование каркасных азометиновых соединений в качестве ингредиентов рези- новых смесей / В. Г. Кочетков, В. В. Бурмистров [и др.] // ЖПХ. – 2020. – Т. 93, вып. 6. – С. 802–808.
3. Yalgin, H. First Examples of Doebner–Miller Reaction in Flow: Efficient Production of 2-Methylquinoline Deriva- tives in Water / H. Yalgin, D. Luat, C. Len // Journal of Flow Chemistry. – 2016. – V. 6(2). – P. 80–85.
4. Григорьева, Н. Г. Цеолиты в синтезе хинолинов ре- акцией Скраупа / Н. Г. Григорьева, А. В. Байбуртли, Р. З. Ку- ватова [и др.] // Изв.АН, Серия химическая. – 2020. – № 3. – С. 525–528.
5. Пат. 2786740 РФ, МПК С 07 D 215/04. Способ по- лучения хинолинов / А. С. Артемьева, Р. З. Куватова, Н. Г. Григорьева [и др.] – Заявл. 25.01.2022; опубл. 26.12.2022, Бюл. № 35.
6. Ардашев, Б. И. Исследование в области хинолина и его производных: автореф. дис.... д-ра хим. наук / Б. И. Ардашев. – Ростов н/Д, 1956. – 17 с.
7. Горбунов, И. А. Изучение процесса получения ани- лина как промежуточного продукта в синтезе мономети- ланилина / И. А. Горбунов, С. Е. Латышова, Е. А. Чаплык // Молодой ученый. – 2018. – № 17 (203). – С. 15–17.
8. Smolkowski, S. Polyacrolein containing microspheres: Synthesis, properties and possible medical applications / S. Smolkowski // Progress in Polymmer Science. – 1998. – Vol. 23, № 5. – P. 815–874.
9. Шульц, Р. Полимеризация акролеина / Р. Шульц. – М.: Мир, 1973. – 421 с.
10. Слезкин, М. С. Разработка альтернативного метода синтеза 4-нитроизатина и получение на его основе конеч- ных пирроло[4,3,2-]хинолин-2-(Ш)-онов // М. С. Слезкин, Т. Г. Кузнецова, С. Н. Мантров // Успехи в химии и хими- ческой технологии: Сб. науч. тр. М.:РХТУ им. Д. И. Мен- делеева. – 2009. – Т. XXIII. – № 6. – С. 67–71.

REFERENCES

1. Novakov, I. A. Synthesis of Azomethines in the Poly- mer Matrix / I. A. Novakov, O. M. Novopoltseva, R. A. Ru- banova, and others // International Polymer Science and Tech- nology. – 2009. – Vol. 36. – No. 6. – P. 9–10.
2. Kochetkov, V. G. Synthesis and research of skeleton azomethine compounds as ingredients of rubber compounds / V. G. Kochetkov, V. V. Burmistrov [et al.] // Housing and communal services. – 2020. – Vol. 93, issue.6. – P. 802–808.
3. Yalgin, H. First Examples of Doebner–Miller Reaction in Flow: Efficient Production of 2-Methylquinoline Deriva- tives in Water / H. Yalgin, D. Luat, C. Len // Journal of Flow Chemistry. – 2016. – V. 6(2). – P. 80–85.
4. Grigorieva, N. G. Zeolites in the synthesis of quino- lines by the Skraup reaction / N. G. Grigorieva, A. V. Bay- burtli, R. Z. Kuvatova [et al.] // Izv.AN, Chemical series. – 2020. – No. 3. – P. 525–528.
5. Pat. 2786740 of the Russian Federation, IPC C 07 D 215/04. Method of obtaining quinolines / A. S. Artemyeva, R. Z. Kuvatova, N. G. Grigorieva [et al.] – Application. 25.01.2022; publ. 26.12.2022, Bul. No. 35.
6. Ardashev, B. I. Research in the field of quinoline and its derivatives: abstract. dis.... Doctor of Chemical Sciences / B. I. Ardashev. – Rostov n/A, 1956. – 17 p.
7. Gorbunov, I. A. Study of the process of obtaining ani- line as an intermediate in the synthesis of monomethylaniline / I. A. Gorbunov, S. E. Latyshova, E. A. Chaplyuk // Young Scientist. – 2018. – № 17 (203). – P. 15–17.
8. Smolkowski, S. Polyacrolein containing microspheres: Synthesis, properties and possible medical applications / S. Smolkowski // Progress in Polymmer Science. – 1998. – Vol. 23, No.5. – P. 815–874.
9. Schultz, R. Polymerization of acrolein/R.Schultz. – M.: Mir, 1973. – 421 p.
10. Slezkin, M. S. Development of an alternative method for the synthesis of 4-nitroisatin and the production of final pyrrolo[4,3,2-]quinoline-2-(Sh)-ones based on it. // M. S. Slez- kin, T. G. Kuznetsova, S. N. Mantrov // Successes in chemis- try and chemical technology: Collection of scientific papers. Moscow:D.I. Mendeleev Russian Technical Technical Univer- sity. – 2009. – Vol. XXIII. – No. 6. – P. 67–71.

*O. I. Tuzhikov, S. A. Orlova, T. V. Khokhlova
A. V. Nalesnaya, B. A. Buravov, O. O. Tuzhikov*

**STUDY OF THE FEATURES OF NON-CATALYTIC
INTERACTION OF ANILINE WITH ACROLEIN**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Svetlana A. Orlova, osa5538@yandex.ru

Abstract. The features of non-catalytic interaction of aniline with acrolein have been studied in order to obtain products - oligomers of azomethine derivatives. The structure of such compounds and the direction of the chemical process of their production have been studied using NMR ¹H, IR, and chromatographic-mass spectroscopy.

Keywords: aniline, unsaturated aldehydes, intermolecular dehydration, oligomers, diallylidene-diphenylamine

Acknowledgments: The work was performed using the equipment of the Collective Use Center «Physico-chemical methods of analysis of» Volgograd State Technical University.

For citation: Tuzhikov O. I., Orlova S. A., Khokhlova T. V., Nalesnaya A. V., Buravov B. A., Tuzhikov O. O. Study of the features of the non-catalytic interaction of aniline with acrolein. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 57–63. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-57-63.

Information about the authors:

Oleg I. Tuzhikov – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Technology of High-Molecular and Fibrous Materials, VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-1893-2861>

e-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru

Svetlana A. Orlova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, VSTU

<https://orcid.org/0009-0008-3078-1115>

e-mail: osa5538@yandex.ru

Tatiana V. Khokhlova – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Life Safety at VSTU

e-mail: chochlova47@gmail.com

Anna V. Nalesnaya – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry at VSTU

e-mail: nalesnaya@mail.ru

Boris A. Buravov – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, VSTU

<https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

e-mail: buravov@vstu.ru

Oleg O. Tuzhikov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, VSTU

<https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Contribution of the authors:

Oleg I. Tuzhikov – put forward the main ideas, formulated the purpose of the work, participated in the discussion of the results.

Svetlana A. Orlova – synthesizing the studied compounds, writing the text of the article.

Tatiana V. Khokhlova – analyzing and interpreting spectral data.

Anna V. Nalesnaya – synthesizing the studied compounds, preparing samples for elemental and other types of analysis.

Boris A. Buravov – controlled the synthesis of the studied compounds by thin-layer chromatography.

Oleg O. Tuzhikov – control of the stages of the work, analysis of the results of spectral studies, participation in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 06.10.2025, доработана 17.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 06.10.2025, revised 17.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 665.765; 54-168
DOI 10.35211/1990-5297-2025-12-307-64-68

Научная статья
Original article

А. А. Степанов^{1,2}, О. А. Кротикина², Д. Н. Небыков¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ
В СОСТАВЕ СВЕРХЩЕЛОЧНОГО СУЛЬФОНАТА КАЛЬЦИЯ К-314
В ПРИСУТСТВИИ ПРЕОБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

² ООО «ИНТЕСМО», Волгоград, Россия

✉ Денис Николаевич Небыков, nervwho@gmail.com

Аннотация. С помощью ИК-Фурье спектроскопии изучены термические фазовые превращения аморфного карбоната кальция, находящегося в составе сверхщелочной сульфонатной присадки, в присутствии воды и ацетата кальция. Описан механизм протекания процесса и установлено, что наиболее полное превращение аморфного карбоната кальция в кальцит наблюдается при увеличении температуры в процессе до 140 °С.

Ключевые слова: сульфонат кальция, сульфонатно-кальциевые смазки, карбонат кальция, ИК-спектроскопия

Благодарности: ИК-спектроскопия (Симекс ФТ-801) выполнена на оборудовании кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» Волгоградского государственного технического университета.

Для цитирования: Степанов А. А., Кротикина О. А., Небыков Д. Н. Исследование фазовых превращений карбоната кальция в составе сверхщелочного сульфоната кальция К-314 в присутствии преобразующих агентов методом ИК-спектроскопии. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 64–68. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-64-68.

Информация об авторах:

Александр Александрович Степанов – студент группы СХТМ-2.4п магистратуры ВолгГТУ.

e-mail: shura.stepanov.2002@bk.ru

Ольга Алексеевна Кротикина – канд. хим. наук, ведущий инженер-технолог исследовательской лаборатории ООО «ИНТЕСМО».

e-mail: olga.krotikova@lukoil.com

Денис Николаевич Небыков – канд. хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: nervwho@gmail.com

Вклад авторов:

А. А. Степанов – проведение экспериментов, написание текста статьи.

О. А. Кротикина – участие в обсуждении результатов экспериментов.

Д. Н. Небыков – участие в обсуждении результатов экспериментов.

Введение

В природе существуют различные кристаллические формы карбоната кальция: кальцит (гранецентрическая ромбоэдрическая ячейка), арагонит (орторомбическая ячейка), фатерит (гексагональная структура), а также кристаллогидраты (моногоидрокальцит и икаит) [1].

Благодаря особенностям структуры кристаллической решетки кальцита, данный материал нашел свое применение в производстве высокотемпературных водостойких многоцелевых пластичных смазок, используемых в металлургической, горнодобывающей и сельскохозяйственной промышленности. Ядро кальцита в структуре дисперсной фазы пластичной смазки состоит из ультратонких слоев (пластинок) кальцита, образующих на поверхности трения адсорбционные слои, которые способны

снижать трение взаимодействующих поверхностей при высоких нагрузках.

Структура кальций-карбонатного ядра сульфонатных смазок существенно влияет на физико-химические и эксплуатационные свойства смазок. Опубликован ряд работ, посвященных исследованию структуры и свойств готовых консистентных смазок, загущенных комплексным сульфонатно-кальциевым загустителем [2–4], при этом недостаточно много внимания уделяется механизму образования нанокальцитного ядра сульфонатных смазок. Известны работы [5–8], в которых изучались полиморфные превращения карбоната кальция в различных условиях. Однако представленные в данных исследованиях результаты не совсем подходят для описания механизма протекания фазового превращения аморфного карбоната

кальция в составе сверхщелочного сульфоната кальция из-за более сложной коллоидной системы.

Исследование фазового превращения аморфного карбоната кальция в составе сульфонатных присадок позволит оптимизировать основную стадию производства сульфонатно-кальциевых пластичных смазок.

Целью данного исследования является изучение фазового превращения аморфного карбоната кальция, входящего в состав сверхщелочной сульфонатно-кальциевой присадки К-314, в присутствии воды и ацетата кальция в роли преобразующих агентов.

Результаты и их обсуждение

Анализ кристаллической структуры карбоната кальция в процессе перекристаллизации аморфного карбоната кальция, стабилизированного кальциевыми солями алкилбензолсульфоновых кислот (в составе присадки К-314), в присутствии воды и ацетата кальция проводился с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Несмотря на то, что данный метод анализа не позволяет оценить количественное содержание отдельных полиморфов карбоната кальция в синтезируемой системе, он является достаточно удобным и быстрым способом идентифицировать форму кристаллического карбоната кальция.

В обзорной статье [1] рассмотрены основные характеристические частоты поглощения, соответствующие колебаниям CO_3 групп различных кристаллических модификаций карбоната кальция: **кальцит** – $710\text{--}714\text{ см}^{-1}$ (плоскостные деформ. колебания CO_3 группы), $874\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (внеплоскостные деформ. колебания

CO_3 группы); **арагонит** – $700, 713\text{ см}^{-1}$ (плоскостные деформ. колебания CO_3 группы), $854\text{--}856\text{ см}^{-1}$ (внеплоскостные деформ. колебания CO_3 группы); **фатерит** – 745 см^{-1} (плоскостные деформ. колебания CO_3 группы).

Для аморфного карбоната кальция (АСС), находящегося в составе исходной непреобразованной сверхщелочной сульфонатно-кальциевой присадки, характеристическими полосами поглощения являются полосы при $719\text{--}721\text{ см}^{-1}$ (колебания связей O-C-O) и при $858\text{--}859\text{ см}^{-1}$ (внеплоскостные деформационные колебания CO_3 группы).

Процесс преобразования сверхщелочной сульфонатно-кальциевой присадки проводился согласно следующему методу:

1) Загрузка в реактор с перемешивающим устройством 76 г сверхщелочного сульфоната кальция марки К-314;

2) Нагревание до температуры $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при постоянном перемешивании, совместное добавление 10 г воды и 3 г ацетата кальция;

3) Нагревание реакционной массы до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживание при данной температуре в течение 2 часов. На протяжении данной стадии с интервалом в 40 мин. были сняты 3 пробы для анализа на ИК-спектрометре.

4) Нагревание до температуры $130\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, выпаривание воды и термомеханическая обработка длительностью 30 мин. После данной стадии была отобрана проба № 4 для анализа на ИК-спектрометре.

Для сравнения с полученными образцами был снят ИК-спектр исходной сверхщелочной сульфонатной присадки К-314, представленный на рис. 1.

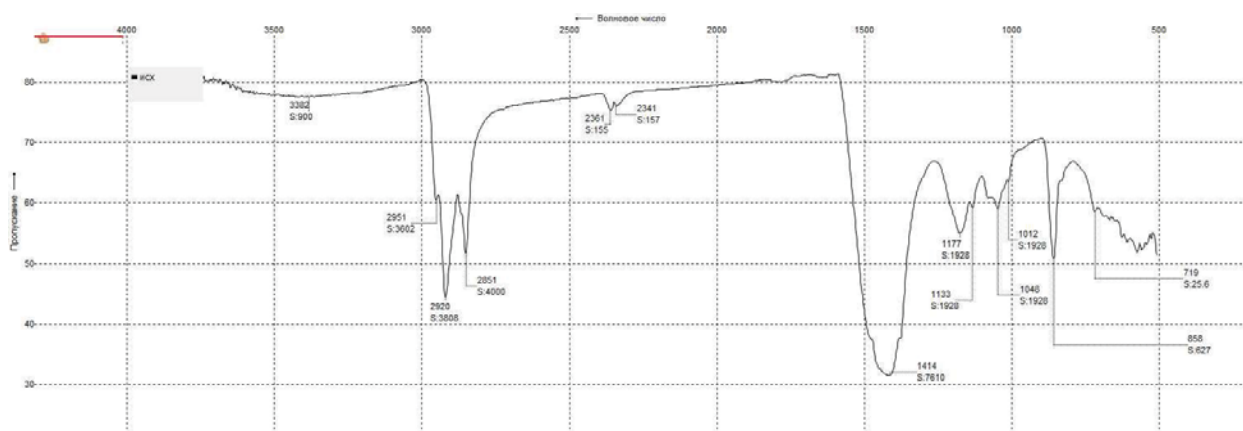


Рис. 1. ИК-спектр исходного непреобразованного сверхщелочного сульфоната кальция К-314

На ИК-спектре исходного сверхщелочного сульфоната кальция К-314 можно выделить сле-

дующие основные полосы поглощения, см^{-1} : 719 (колебания связей O-C-O аморфного CaCO_3),

858 (внеплоскостные деформационные колебания CO_3 группы аморфного CaCO_3), 1177 (валентные колеб. $\text{S}=\text{O}$ связей в молекулах алкилбензолсульфонатов кальция), 1414 (ассиметричные валентные колебания CO_3 группы аморфного CaCO_3), 3382 (валентные колебания связанной $\text{O}-\text{H}$ группы).

ИК-спектры проб 1–4, полученных экспериментальным путем согласно методике, описанной ранее в данной работе, представлены на рис. 2.

В результате анализа полученных спектров было установлено, что в течение изотермической обработки аморфного карбоната кальция,

стабилизированного алкилбензолсульфонатом кальция, в присутствии воды и ацетата кальция (промотор перекристаллизации) при температуре 90°C не происходит полного перехода карбоната кальция из аморфной формы в кристаллическую (карбонат кальция находится в системе в форме АСС).

Это доказывается наличием на ИК-спектрах проб 1–3 полос поглощения при 719 и 860 см^{-1} , характерных для аморфного карбоната кальция. При этом отсутствуют полоса поглощения при 700 см^{-1} , характерная для арагонита, и полоса при 745 см^{-1} , свойственная для фатерита.

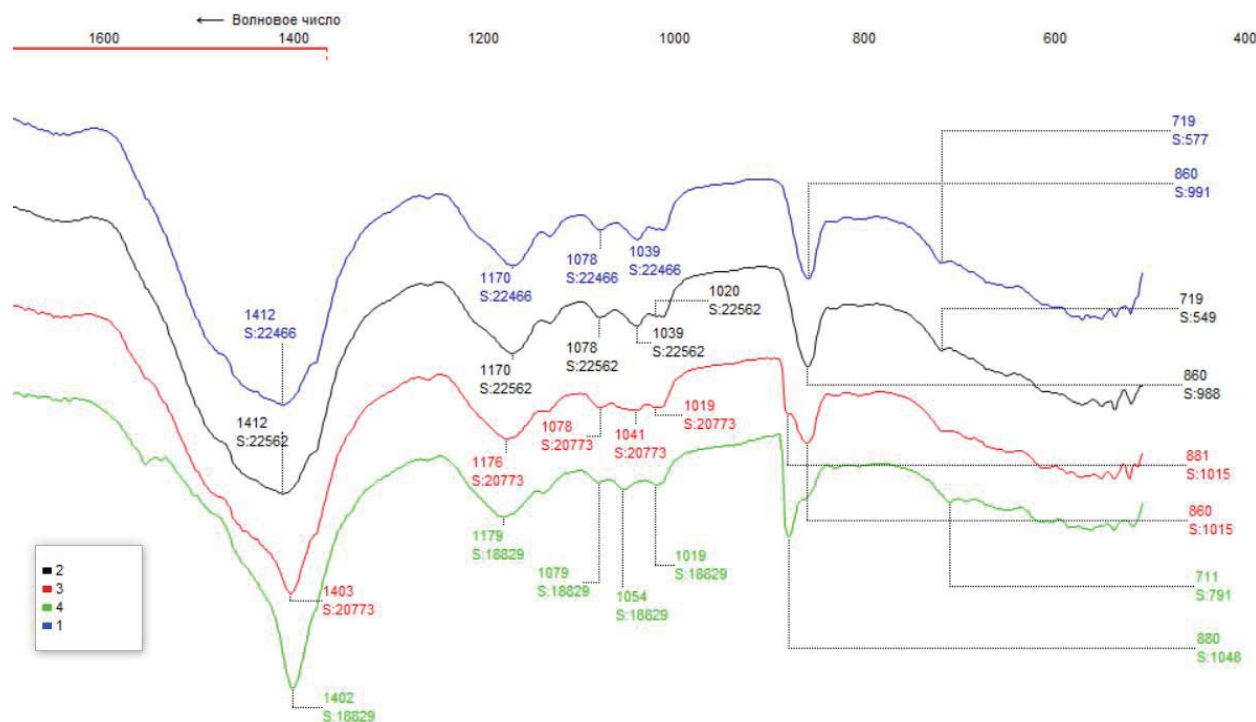


Рис. 2. ИК-спектры проб № 1–4, полученные в процессе преобразования сверхщелочного сульфоната кальция К-314

Однако следует обратить внимание, что на ИК-спектре пробы 3, полученной спустя 100 мин обработки при температуре 90°C , наблюдается появление полос поглощения с небольшой интенсивностью при 881 см^{-1} и при 710 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям карбонатной группы кальцита.

После удаления воды и термической обработки реакционной массы при температуре 140°C наблюдается смещение полосы поглощения CO_3 групп с 860 см^{-1} до 880 см^{-1} . Это описывает наиболее полное превращение аморфного карбоната кальция в кальцит. Из полученных результатов следует, что формирование ядер кальцита начинается при температуре

90°C , однако для полного превращения аморфного карбоната кальция в кальцит требуется повысить температуру выше 120°C . Это можно объяснить тем, что в процессе кристаллизации аморфного карбоната кальция в вязкой среде лимитирующим фактором является диффузия и подвижность ионов в частицах аморфного карбоната кальция. В связи с этим, увеличение температуры в течении процесса приведет к увеличению скорости образования кристаллов кальцита.

На основании известных теорий и полученных в данном исследовании результатов был сформулирован механизм превращения аморфного карбоната в кальцит в составе сверхще-

лочной сульфатно-кальциевой присадки в присутствии преобразующих агентов (вода, ацетат кальция): при добавлении воды к исходному сверхщелочному сульфонату кальция, происходит образование кристаллогидратов кальциевых солей сульфоновых кислот, которые выступают в качестве центров направленной кристаллизации карбоната кальция, молекулы ацетата кальция растворяются в воде и диссоциируют с образованием ионов CH_3COO^- , которые выступают в роли ингибиторов кристаллизации, процесс образования кристаллов кальцита на поверхности центров зародышеобразования начинается при температуре 90°C и ускоряется при увеличении температуры до $130\text{--}140^\circ\text{C}$ за счет увеличения подвижности ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} , рост кристаллов карбоната кальция и их морфология контролируется за счет адсорбции ацетат анионов на карбонатных группах кальцита.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов были использованы: **сверхщелочной сульфонат кальция марки К-314** (ТУ 0257-063-40065452-2005); **ацетат кальция** (ГОСТ 54537-2011); **вода дистиллированная** (ГОСТ 6709-72).

Методы анализа

Для анализа структурных модификаций карбоната кальция в исследуемом процессе использовался метод инфракрасной спектроскопии (ИК). ИК-спектры образцов получены на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле ZnSe в диапазоне волн $\lambda = 500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Заключение

В результате изучения процесса фазового превращения карбоната кальция в составе сверхщелочной сульфатно-кальциевой присадки в присутствии преобразующих агентов (вода, ацетат кальция) с помощью ИК-Фурье-спектроскопии было установлено, что наиболее полное превращение аморфного карбоната кальция в кальцит происходит непосредственно после стадии термической обработки при температуре $130\text{--}140^\circ\text{C}$, необходимой для увеличения подвижности ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} и снижения диффузионных затруднений. На основании известных теорий и полученных результатов был описан механизм исследуемого процесса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Бакунин, В. Н. Полиморфы карбоната кальция в высокощелочных присадках к маслам и в смазках (обзор) / В. Н. Бакунин, Д. Р. Алексанян, Ю. Н. Бакунина // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 4. – С. 410–421.
2. Жорник, В. И. Структура и свойства комплексной сульфонат кальциевой смазки / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник, А. В. Запольский // Механика машин, механизмов и материалов. – 2018. – № 1. – С. 44–50.
3. Самусенко, В. Д. Защитные и трибологические свойства сульфонатных смазок / В. Д. Самусенко, И. Р. Татур, О. А. Кальянова [и др.] // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2023. – № 6. – С. 32–39.
4. Жорник, В. И. Химический принцип модифицирования пластичных смазочных материалов наноразмерными добавками / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник [и др.] // Актуальные вопросы машиностроения. – 2014. – № 3. – С. 282–284.
5. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS / Zhaodong Nan, Xiangna Chen, Qianqian Yang, Xiuzhen Wang, Zuoyi Shi, Wanguo Hou // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – № 325. – P. 331–336.
6. Controlling the polymorph and morphology of CaCO_3 crystals using surfactant mixtures / Zhiying Chen, Zhaodong Nan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 358. – P. 416–422.
7. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures / J. Chen, L. Xiang // Powder Technology. – 2009. – Vol. 189. – P. 64–69.
8. The mechanism of crystallization and transformation of calcium carbonates / K. Sawada // Pure and Applied chemistry. – 1997. – Vol. 69. – № 5. – P. 921–928.

REFERENCES

1. Calcium Carbonate Polymorphs in Overbased Oils Additives and Greases / V. N. Bakunin, D. R. Aleksanyan, Yu. N. Bakunina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 95. – № 4. – P. 461–471.
2. Structure and properties of complex sulfonate calcium greases / V. I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, V. P. Ivakhnik, A. V. Zapolsky // Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials. – 2018. – № 1. – P. 44–50.
3. Protective and tribological properties of sulfonate lubricants / V. D. Samusenko, I. R. Tatur, O. A. Kalyanova [et al.] // Problems of mechanical engineering and machine reliability. – 2023. – No. 6. – P. 32–39.
4. Chemical principle of modification of plastic lubricants with nanoscale additives / V. I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, V. P. Ivakhnik [et al.] // Actual issues of mechanical engineering. – 2014. – No. 3. – P. 282–284.
5. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS / Zhaodong Nan, Xiangna Chen, Qianqian Yang, Xiuzhen Wang, Zuoyi Shi, Wanguo Hou // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – № 325. – P. 331–336.
6. Controlling the polymorph and morphology of CaCO_3 crystals using surfactant mixtures / Zhiying Chen, Zhaodong Nan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 358. – P. 416–422.
7. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures / J. Chen, L. Xiang // Powder Technology. – 2009. – Vol. 189. – P. 64–69.
8. The mechanism of crystallization and transformation of calcium carbonates / K. Sawada // Pure and Applied chemistry. – 1997. – Vol. 69. – № 5. – P. 921–928.

A. A. Stepanov^{1,2}, O. A. Krotikova², D. N. Nebykov¹

**INVESTIGATION OF THE PHASE TRANSFORMATIONS OF CALCIUM CARBONATE
IN THE COMPOSITION OF SUPER-ALKALINE CALCIUM SULFONATE K-314
IN THE PRESENCE OF CONVERTING AGENTS BY IR SPECTROSCOPY**

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

² LLC «INTESMO», Volgograd, Russia

✉ Denis N. Nebykov, nervwho@gmail.com

Abstract: Thermal phase transformations of amorphous calcium carbonate, which is a part of a super-alkaline sulfonate additive, in the presence of water and calcium acetate have been studied using IR-Fourier spectroscopy. The mechanism of the process is described and it is established that the most complete transformation of amorphous calcium carbonate into calcite is observed when the temperature in the process increases to 140 °C.

Keywords: calcium sulfonate, calcium sulfonate lubricants, calcium carbonate, IR spectroscopy

Acknowledgements: IR spectroscopy (Simex FT-801) completed on the equipment of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing of Volgograd State Technical University.

For citation: Stepanov A. A., Krotikova O. A., Nebykov D. N. Investigation of the phase transformations of calcium carbonate in the composition of super-alkaline calcium sulfonate K-314 in the presence of converting agents by IR spectroscopy. *Izvestiya VolgSTU*. 2025; 12(307): 64–68. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-64-68.

Information about the authors:

Alexander A. Stepanov – master student of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis VSTU.

e-mail: shura.stepanov.2002@bk.ru

Olga A. Krotikova – Cand. Sci. (Chem.), the leading engineer-technologist of the research laboratory of LLC «INTESMO».

e-mail: olga.krotikova@lukoil.com

Denis N. Nebykov – Cand. Sci. (Chem.), associate professor of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis VSTU.

e-mail: nervwho@gmail.com.

Contribution of the authors:

Alexander A. Stepanov – conducting experiments, writing the text of the article.

Olga A. Krotikova – participating in the discussion of experimental results.

Denis N. Nebykov – participating in the discussion of experimental results.

Статья поступила в редакцию 22.10.2025, доработана 18.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 22.10.2025, revised 18.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.8

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-69-75

Научная статья

Original article

*Е. С. Бочкарев, А. В. Дроботов, А. Н. Дынин, С. А. Кончарова
Г. В. Коробейников, А. Н. Гайдадин*

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С УГЛЕВОЛОКНОМ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Евгений Сергеевич Бочкарев, bochkarev_es@vstu.ru

Аннотация. Представлены результаты оценки влияния плотности заполнения композиционных материалов с непрерывным углеволокном, полученных в условиях FDM-печати, на прочность при растяжении и ударную вязкость по Шарпи. На примере гибкоцепного стирол-бутадиен-стирольного термопласта и жесткоцепного полиэтилентерефталатгликоля установлено влияние полимерного связующего на потребительские свойства материалов при разной степени заполнения и приложенной нагрузки. Показано, что в случае армирования композитов на основе выбранных термопластов непрерывным волокном прочность при растяжении увеличивается до 46,5 и 11,8 МПа, соответственно. Ударная вязкость армированных образцов, полученных по технологии печати методом послойного наплавления, увеличивается на 35,6 и 29,5 кДж/м² по сравнению с образцами-спутниками на основе неармированных термопластов соответственно.

Ключевые слова: FDM-печать, композиционные материалы, непрерывное углеволокно, адгезионное взаимодействие, полиэтилентерефталатгликоль (PETg), стирол-бутадиен-стирольный термоэластопласт (СБС), ударная вязкость, прочность при растяжении.

Благодарности: исследование выполнено с использованием установок центра коллективного пользования (ЦКП) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет».

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (из средств программы развития «Приоритет 2030» по соглашению № 075-15-2025-063) в рамках научного проекта № 1/656-24».

Для цитирования: Бочкарев Е. С., Дроботов А. В., Дынин А. Н., Кончарова С. А., Коробейников Г. В., Гайдадин А. Н. Влияние степени заполнения образцов на физико-механические свойства композитов с углеволокном, изготовленных по технологии послойного наплавления. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 69–75. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-69-75.

Информация об авторах:

Евгений Сергеевич Бочкарев – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры ТВБМ ВолгГТУ
e-mail: bochkarev_es@vstu.ru

Scopus Author ID 57222574440,

AuthorID: 1071215,

ORCID: 0000-0002-2343-1562

Алексей Владимирович Дроботов – канд. техн. наук, доцент кафедры АПП ВолгГТУ

e-mail: Alexey.Drobotov@gmail.com

AuthorID: 623235,

ORCID: 0000-0003-1148-0495

Алексей Николаевич Дынин – магистрант ВолгГТУ

e-mail: sobakafu@gmail.com

Софья Александровна Кончарова – студент ВолгГТУ

e-mail: Koncharovas07@gmail.com

Георгий Владимирович Коробейников – аспирант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: georgii_kor@vstu.ru

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

e-mail: lit@vstu.ru

Вклад авторов:

Е. С. Бочкарев – концептуализация, исследование, обработка данных, написание оригинального текста статьи, привлечение финансирования.

А. С. Дроботов – концептуализация, исследование, обработка данных.

А. Н. Дынин – написание оригинального текста статьи, исследование, обработка данных.

С. А. Кончарова – исследование, обработка данных.

Г. В. Коробейников – определение ударной вязкости и физико-механических свойств.

А. Н. Гайдадин – рецензирование и редактирование статьи, администрирование проекта.

Введение

Стремительное расширение спектра полимерных материалов, получаемых аддитивными методами, привело к систематизации технологических приемов и правил изготовления изделий. Одновременно сформировалась тенденция получения технологией печати не только тестовых образцов, но и готовых к эксплуатации изделий. В действующей практике наибольшее распространение получили методы послойного наплавления полимеров или композитов на их основе, что обоснованно обеспечило формирование пула технологических приемов [1] изготовления изделий. Наглядным результатом указанной выше технологии являются готовые изделия, удовлетворяющие требованиям [2] машиностроения, химической индустрии и даже авиационной техники. Однако постоянный рост требований к качеству изделий с учетом условий их применения выявил недостаточные возможности полимеров и обозначил необходимость применения армированных полимерных композитов. С учетом направленности нагрузок, свойственной изделиям при эксплуатации, оптимальными усиливающими наполнителями для полимерных композиций являются непрерывные волокна органической и неорганической природы. При этом качество изделий обоснованно зависит от ориентации образца на опорном столе принтера [3], ориентации и параметров сопла [4] печатающей головы принтера, толщины дорожек при печати [5] и параметров [6] армирующих полимерную композицию волокон. Анализ технических характеристик, получаемых в ходе печати изделий, позволяет выявить оптимальные типы волокон [7] для заполнения полимерного композита. С учетом значительной зависимости характеристик филамента для печати методом послойного наплавления от природы волокна и полимерного связующего можно предположить формирование полного набора технологических признаков процесса, включающих указанные [3–7] факторы. Однако дальнейшее развитие методологии печати выявило фактор, оказывающий ключевое воздействие на характеристики готовых из-

делий, связанный с соотношением показателей прочности и плотности. На практике попытка получения изделия с меньшей массой при сохранении прочностных показателей из полимерного композита одного состава, как правило, обречена на неудачу. Однако специфика изготовления изделий методом послойного наплавления позволила решить указанное противоречие за счет варьирования степени заполнения матрицы образца. Выявленный прием позволил снизить трудоемкость разработки композиционных изделий с применением технологии армирования непрерывным углеволокном методом FDM-печати, но потребовал применения новых подходов для выбора, последующего анализа характеристик и расчета состава материалов [8–10]. В этом случае ключевым параметром при изготовлении изделий является плотность заполнения образца [11], варьирование которого позволяет изменять прочностные характеристики в широком интервале значений. Как следствие, применение метода послойного наплавления потенциально обеспечило изготовление армированных полимерных композитных материалов (АрПКМ) с необходимыми значениями плотности и прочности для создания легких и прочных изделий.

Определяющими параметрами качества готового изделия являются структура укладки волокна и тип полимерного связующего, выполняющего роль пропитки. Основным критерием качества следует принять адгезию между фазами полимерного связующего и волокном [12], а также площадь контакта между ними. В работе [13] нами было уже показано влияние «коэффициента компенсации потока материала» и укладки волокна при FDM-печати АрПКМ на упруго-прочностные свойства. Однако следует отметить недостаточность работ, посвященных оценке влияния степени заполнения АрПКМ, полученных методами 3D-печати, на их физико-механические свойства.

На основании вышеизложенного, цель данной работы заключается в исследовании влияния степени заполнения АрПКМ на основе филаментов из полиэтилентерефталатгликоля

(PETg) и стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБС), полученных в условиях FDM-печати, на физико-механические свойства изделий.

Экспериментальная часть

Печать образцов проводили на пятиосевом 3D-принтере модели Fiber 530 v. 5.2 (ООО «Стереотек», РФ). Для печати АрПКМ были выбраны филаменты на основе полиэтилентерефталатгликоля и стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта производства компании «BestFilament». Для армирования изделий применяли углеродный ровинг марки «Togaу T700SC» с пропиточным составом композицией на осно-

ве стирол-бутадиен-стирольного термопласта и нефтеполимерной смолы марки «Nikorez T-3100», полученным по технологии вакуумной пропитки [14].

Физико-механические характеристики АрПКМ определяли на разрывной машине марки ТРМ-П Tochline (ООО «Зип», РФ) с максимальной предельной нагрузкой 10 кН (ГОСТ 32656–2017, скорость нагружения образца 2 мм/мин). Ударную вязкость проводили по ГОСТ 4647-2015 (Шарпи без надреза) на приборе GOTECH GT-7045-HML.

Основные технологические параметры печати образцов представлены в таблице.

Параметры получения образцов методом послойного наплавления

Материал филамента	Температура, °С		Количество линий стенки, шт.	Количество витков УВ, шт.	Заполнение, %	Обдув, %
	сопла	стола				
Стирол-бутадиен-стирол (СБС)	240	90	2	2	40	Без обдува
					80	Без обдува
					100	Без обдува
Полиэтилентерефталат-гликоль (PETg)	225	75	2	2	40	15
					80	15
					100	15

Из таблицы видно, что основным варьируемым параметром при изготовлении образцов является их степень заполнения, в значительной степени оказывающий влияние на вес конечного изделия и его прочностные характеристики. Для оценки влияния препрега углеволокна, предварительно аппретированного композицией на основе стирол-бутадиен-стирольного термопласта и нефтеполимерной смолы, на свойства АрПКМ, были изготовлены образцы-спутники с различным заполнением полимерным филаментом без укладки препрега. Выбор в качестве связующего термопласта полиэтилентерефталатгликоля, обладающего хорошей атмосферостойкостью и близкими по значению параметрами растворимости с SBS, способен обеспечить хорошую технологическую и термодинамическую совместимость полимерных фаз. Подтверждением высказанного предположения являются термодинамические константы полимеров, рассчитанных методом Гильденбранда–Смолла. Так, для PETg и СБС значения параметров растворимости равны 17,12 и 19,91 калл^{1/2}·см^{-2/3} соответственно, а их разница позволяет предположить термодина-

мическую и, как следствие, технологическую совместимость полимерных фаз.

Значения упруго-прочностных характеристик АрПКМ и образцов-спутников, полученных в интервале варьирования степени заполнения, представлены на рис. 1.

По данным рис. 1 видно, что образцы АрПКМ на основе полимера СБС, демонстрируют увеличение прочности при растяжении в 3,2 раза по сравнению с образцом-спутником. При снижении заполнения образца происходит снижение прочности при растяжении. Особенно значительно данный параметр для СБС и АрПКМ на его основе изменяется при снижении заполнения от 100 до 80 % и в меньшей степени от 80 до 40 %, что связано со снижением поверхностного контакта напечатанной матрицы с армирующим ее углеволокном. Однако, сравнивая отношение армированных материалов с образцами спутниками, отмечена тенденция к увеличению упрочнения в 3.2...4.3 раз для заполнения 100, 80 и 40 %, соответственно. Можно предположить, что это связано со снижением вклада полимерной матрицы по отношению к углеволокну в общую прочность изделия.

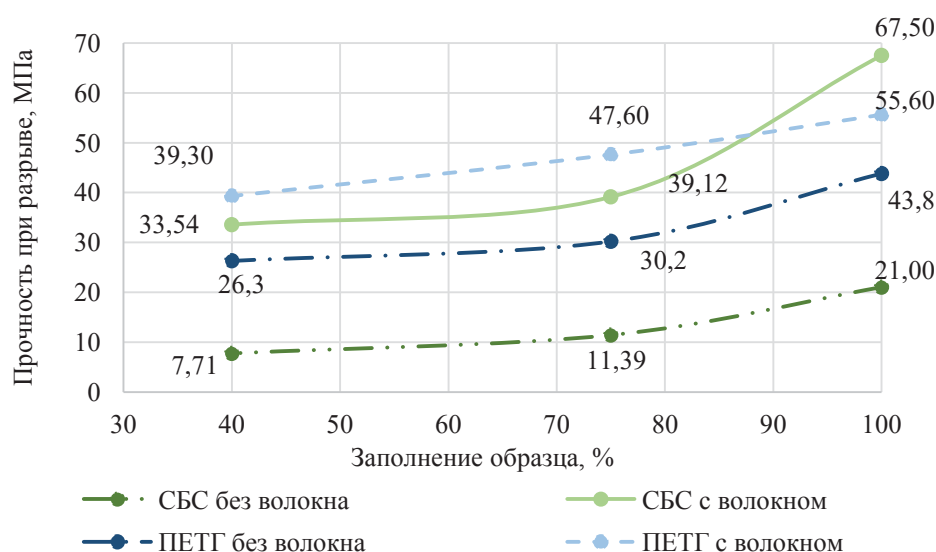


Рис. 1. Влияние заполнения образца на прочность при растяжении (а) и относительное удлинение в точке разрыва (б)

Возможность использования PETg в качестве полимерного связующего армированного композита также определяется его совместимостью с пропиточным составом на основе стирол-бутадиен-стирольного термопласта и нефтеполимерной смолы. Так, увеличение прочности при растяжении для данного композита при 100 % заполнении составило в 1,3 раза. Снижение заполнения до 80 и 40 % продемонстриро-

вало идентичное значение упрочнения, которое выше в 1,5 раза по сравнению с образцами-спутниками.

Отметим, что в случае мало заполненных образцов АрПКМ в процессе испытаний изменялся тип разрушения. Например, образцы на основе СБС в ряде случаев при статическом одноосном растяжении склонны к расслоению (рис. 2).



Рис. 2. Разрушение АрПКМ образца на основе СБС с заполнением 40 %

Из рис. 2 видно, что в случае образцов с малым заполнением наблюдается вырыв армирующего волокна из матрицы композита при его нагружении. Это, в свою очередь, может свидетельствовать о переходе процесса деформирования из режима одноосного нагружения в сложно-нагруженное состояние. Как следствие, требуется проведение математического моделирования данного состояния с учетом формы проектируемого изделия.

В ходе исследований выявлено влияние степени заполнения образца на величину ударной вязкости (рис. 3). Из данных рисунка хорошо

видно уменьшение ударной вязкости в зависимости от снижения заполнения образцов. Подобная тенденция может быть связана со снижением площади поверхности образца, формируемой армирующим углеволокном и полимерным связующим. В результате уменьшения площади, пропорциональной степени заполнения, вполне ожидаемым является отмеченная на рис. 3 тенденция снижения ударной вязкости. Как следствие, при планировании степени заполнения целесообразно проводить оптимизацию по обобщенному критерию «плотность-степень заполнения» для проектируемого типа изделия.

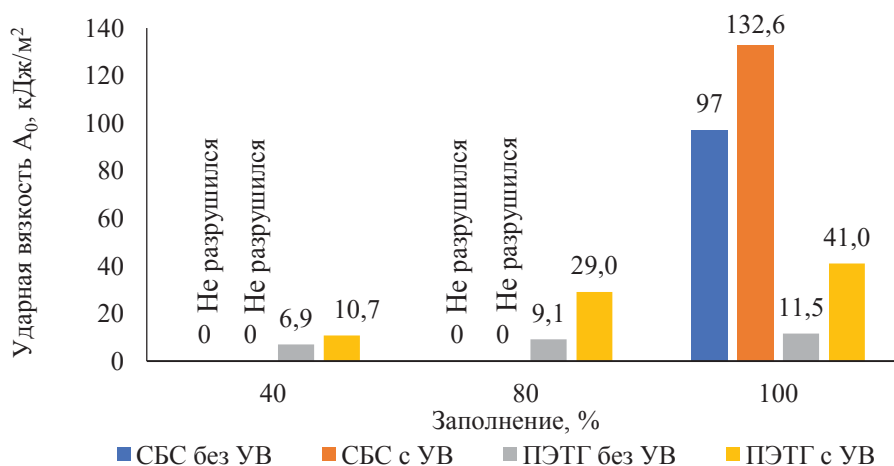


Рис. 3. Ударная вязкость АрПКМ и образцов-спутников по Шарпи без надреза

Результаты испытаний, представленные на рис. 3, позволяют оценить природу используемого в роли полимерного связующего термопласта. Так, применение эластичного сополимера СБС не приводит к разрушению образцов при определении их ударной вязкости. Частичное разрушение этих композитов может быть достигнуто только при полной степени заполнения образца (100 %). Снижение степени заполнения обеспечивает сохранность образцов под воздействием ударной нагрузки маятника установки.

Дополнительное армирование матрицы образца двумя витками углеродного волокна увеличивает ударную вязкость в 1,3 раза.

В случае применения термопласта PETg в качестве полимерного связующего матрицы образца, ударная вязкость увеличивалась в 3,6 раза. При этом армированные образцы демонстрировали частичное разрушение в отличие от образцов-спутников, которые разрушались полностью. Такое увеличение ударной вязкости, вероятно, связано с большей твердостью и конструкционной жесткостью термопласта, как армированного углеволоконным ровингом, так и без него. При снижении заполнения АрПКМ на основе термопласта PETg от 100 до 80 и 40 % упрочнение снижалось от 3,6 до 3,2 и 1,5 раз, соответственно. При этом армированные материалы даже при заполнении 40 % разрушались частично. Анализ такого поведения напечатанных АрПКМ в сравнении с поведением образцов-спутников при различных видах механических воздействий указывает на важность вклада армирующих нитей и параметра совместимости полимера пропитки с филаментом.

Выводы

Полученные данные изменения физико-механических свойств АрПКМ на основе филаментов из полиэтилентерефталатгликоля и стирол-бутадиен-стирольного термопласта в зависимости от степени их заполнения демонстрируют возможность создания облегченных конструкций с повышенной прочностью. В ходе исследований выявлено, что при действии статических растягивающих нагрузок определяющим параметром является площадь контакта, армирующего ровинга с филаментом и наличие адгезионного взаимодействия на межфазной границе. При воздействии ударных нагрузок стойкость напечатанных АрПКМ в значительной степени определяется общей жесткостью конструкции, и, как следствие, конструкционной жесткостью полимера. Отмечено, что при снижении заполнения армированных изделий на основе PETg филамента до 40 % прочность при растяжении увеличивается в 1,5 раз в сравнении с образцами при 100% заполнении. Для последних данный параметр увеличивается в 1,3 раза. Вместе с тем, для образцов со 100 % заполнением фиксируется прирост значений ударной вязкости на 30 кДж/м².

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кондрашов, С. В. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) / С. В. Кондрашов, А. А. Пыхтин, С. А. Ларионов, А. Е. Сорокин // Труды ВИАМ. – 2019. – № 10. – С. 34–49. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
2. Петрова, Г. Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации / Г. Н. Петрова, С. А. Ларионов, М. М. Платонов, Д. Н. Перфилова // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 5. – С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-420-436.

3. *Cantrell, J. T., Rohde S., Damiani D. et al.* Experimental characterization of the mechanical properties of 3D-printed ABS and polycarbonate parts // *Rapid Prototyping Journal*. – 2017. – Vol. 23. – No. 4. – P. 811–824.

4. *Ning, F., Cong W., Qiu J. et al.* Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – Vol. 80. – P. 369–378.

5. *Equbal, A., Equbal M. A., Sood A. K. et al.* A Review and Reflection on Part Quality Improvement of Fused Deposition Modelled Parts // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 455. – P. 012072.

6. *Tekinalp, H. L., Kunc V., Velez-Garcia G. M. et al.* Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol. 105. – P. 144–150.

7. *Zhong, W., Li F., Zhang Z. et al.* Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vol. 301. – No. 2. – P. 125–130.

8. *Власов, Д. Д.* Определение механических упругих характеристик полимерных композитов, изготовленных методами 3D печати / Д. Д. Власов, Н. А. Татусь, А. Э. Поляков // *Живучесть и конструкционное материаловедение: Сборник трудов конференции. Москва, 29–31 октября 2024 года*. – М.: Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, 2024. – С. 19–23.

9. *Торубаров, И. С.* Исследование адгезии между матрицей и армированием из непрерывного углеволокна в аддитивной технологии послойного наплавления материала / И. С. Торубаров, А. В. Дроботов, А. Л. Плотноков // *СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2024*. – 674 с.

10. *Власов, Д. Д.* Об эффективных упругих характеристиках полимерных композитов, изготовленных с помощью аддитивных технологий / Д. Д. Власов, А. Э. Поляков, Н. А. Татусь // XXXVI Международная инновационная конференция молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения (МИКМУС – 2024): Сборник трудов конференции. Москва, 04–06 декабря 2024 года. – М.: Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, 2024. – С. 55–61.

11. *Karad, A. S., Sonawwanay P. D., Naik M., Thakur D. G.* Experimental study of effect of infill density on tensile and flexural strength of 3D printed parts // *Journal of Engineering and Applied Science*. – 2023. – Vol. 70, No. 1. – P. 104. DOI: 10.1186/s44147-023-00273-x.

12. *Поляков, А. Э.* Эффекты при испытаниях новых композитов, изготовленных с помощью аддитивных технологий / А. Э. Поляков, Т. П. Плугатарь, Н. А. Татусь, Д. Д. Власов // XXXV Международная инновационная конференция молодых ученых и студентов (МИКМУС – 2023): Сборник трудов конференции. Москва, 13–14 ноября 2023 года. – М.: Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, 2023. – С. 177–184.

13. *Бочкарев, Е. С.* Армированные углеволокном композиционные материалы, полученные по технологии FDM / Е. С. Бочкарев, А. В. Дроботов, И. С. Торубаров // *Пластические массы*. – 2025. – № 2. – С. 16–19. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-16-19.

14. *Бочкарев, Е. С.* Влияние олигомеров на качество пропитки непрерывного углеволокна ровинга / Е. С. Бочкарев, В. В. Климов, Ю. Д. Григорьева и др. // *Известия ВолГГТУ : научный журнал № 12(295) / ВолГГТУ*. – Волгоград, 2024. – С. 125–136. DOI 10.35211/1990-5297-2024-12-295-125-136.

REFERENCES

1. *Kondrashov, S. V., Py'xtin A. A., Larionov S. A., Sorokin A. E.* Vliyanie tekhnologicheskix rezhimov FDM-pec-hati i sostava ispol'zuemy'x materialov na fiziko-mexanicheskie xarakteristiki FDM-modelej (obzor) // *Trudy VIAM*. 2019. № 10. S. 34–49. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.

2. *Petrova, G. N., Larionov S. A., Platonov M. M., Perfilova D. N.* Termoplastichny'e materialy' novogo pokoleniya dlya aviatsii // *Aviacionny'e materialy' i tekhnologii*. 2017. № S. S. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.

3. *Cantrell, J. T., Rohde S., Damiani D. et al.* Experimental characterization of the mechanical properties of 3D-printed ABS and polycarbonate parts // *Rapid Prototyping Journal*. 2017. Vol. 23. No. 4. P. 811–824.

4. *Ning, F., Cong W., Qiu J. et al.* Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling // *Composites Part B: Engineering*. 2015. Vol. 80. P. 369–378.

5. *Equbal, A., Equbal M. A., Sood A. K. et al.* A Review and Reflection on Part Quality Improvement of Fused Deposition Modelled Parts // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 455. P. 012072.

6. *Tekinalp, H. L., Kunc V., Velez-Garcia G. M. et al.* Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing // *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 105. P. 144–150.

7. *Zhong, W., Li F., Zhang Z. et al.* Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling // *Materials Science and Engineering: A*. 2001. Vol. 301. No. 2. P. 125–130.

8. *Vlasov, D. D., Tatus' N. A., Polyakov A. E'.* Opredelenie mexanicheskix uprugix xarakteristik polimerny'x kompozitov, izgotovlenny'x metodami 3D pechati // *Zhivuchest' i konstrukcionnoe materialovedenie: Sbornik trudov konferencii. Moskva, 29–31 oktyabrya 2024 goda*. – Moskva: Institut mashinovedeniya im. A. A. Blagonravova Rossijskoj akademii nauk, 2024. – S. 19–23.

9. *Torubarov, I. S., Drobotov A. V., Plotnikov A. L.* Issledovanie adgezii mezhdu matricej i armirovaniem iz nepre-ry'nogo uglevolokna v additivnoj tekhnologii poslojnogo nap-lavljeniya materiala // *SPb.: POLITEX-PRESS, 2024*. – 674 s.

10. *Vlasov, D. D., Polyakov A. E'., Tatus' N. A.* Ob e'f-fektivny'x uprugix xarakteristikax polimerny'x kompozitov, izgotovlenny'x s pomoshh'yu additivny'x tekhnologij // XXXVI Mezhdunarodnaya innovacionnaya konferenciya molody'x ucheny'x i studentov po sovremenny'm problemam mashinovedeniya (MIKMUS – 2024): Sbornik trudov konferencii. Moskva, 04–06 dekabrya 2024 goda. – Moskva: Institut mashinovedeniya im. A. A. Blagonravova RAN, 2024. – S. 55–61.

11. *Karad, A. S., Sonawwanay P. D., Naik M., Thakur D. G.* Experimental study of effect of infill density on tensile and flexural strength of 3D printed parts // *Journal of Engineering and Applied Science*. 2023. Vol. 70, No. 1. P. 104. DOI: 10.1186/s44147-023-00273-x.

12. *Polyakov, A. E'., Plugatar' T. P., Tatus' N. A., Vlasov D. D.* E'f'fekty' pri ispy'taniyax novy'x kompozitov, izgotovlenny'x s pomoshh'yu additivny'x tekhnologij // XXXV Mezhdunarodnaya innovacionnaya konferenciya molody'x ucheny'x i studentov (MIKMUS – 2023): Sbornik trudov konferencii. Moskva, 13–14 noyabrya 2023 goda. – Moskva: Institut mashinovedeniya im. A. A. Blagonravova RAN, 2023. – S. 177–184.

13. *Bochkarev, E. S., Drobotov A. V., Torubarov I. S.* Armirovanny'e uglevoloknom kompozicionny'e materialy',

poluchenny'e po texnologii FDM // Plasticheskie massy'. 2025. № 2. S. 16–19. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-16-19.

14. *Bochkarev, E. S., Klimov V. V., Grigor'eva Yu. D. i*

dr. Vliyanie oligomerov na kachestvo propitki nepreryvnogo uglevolokonnogo rovinga // Izvestiya VSTU. – 2024. – № 12(295). S. 125-136. DOI 10.35211/1990-5297-2024-12-295-125-136.

*E. S. Bochkarev, A. V. Drobotov, A. N. Dynin
S. A. Koncharova, G. V. Korobeynikov, A. N. Gaidadin*

**INFLUENCE OF FILLING DENSITY OF SAMPLES ON THE PHYSICAL
AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER COMPOSITES
MANUFACTURED USING FUSED DEPOSITION MODELING TECHNOLOGY**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Evgeny S. Bochkarev, bochkarev_es@vstu.ru

Abstract. The results of evaluating the influence of filling density on the tensile strength and Charpy impact toughness of composite materials with continuous carbon fibers (CCF) produced under FDM printing conditions are presented. Using flexible chain styrene-butadiene-styrene thermoplastic and rigid chain polyethylene terephthalate glycol, the effect of the polymer binder on the consumer properties of the materials at different fill densities and applied loads is established. It is shown that in the case of reinforcing composites based on the selected thermoplastics with continuous fibers, the tensile strength increases to 46,5 and 11,8 MPa, respectively. The impact toughness of the reinforced samples produced by the layer-by-layer deposition printing method increases by 35,6 and 29,5 kJ/m² compared to the unreinforced thermoplastic-based reference samples, respectively.

Keywords: FDM printing, composite materials, continuous carbon fiber, adhesive interaction, polyethylene terephthalate glycol (PETG), styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomer (SBS), impact toughness, tensile strength

Acknowledgments: This study was conducted using facilities at the Volgograd State Technical University's shared use center.

Funding: The study was carried out with the financial support of the Volgograd State Technical University (from the funds of the Priority 2030 development program under agreement No. 075-15-2025-063) within the framework of scientific project No. 1/656-24.

For citation: Bochkarev E. S., Drobotov A. V., Dynin A. N., Koncharova S. A., Korobeynikov G. V., Gaidadin A. N. Influence of filling density of samples on the physical and mechanical properties of carbon fiber composites manufactured using fused deposition modeling technology. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 69–75. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-69-75.

Information about the authors:

Evgeny S. Bochkarev – PhD in Technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of TVMM VSTU

e-mail: bochkarev_es@vstu.ru

Scopus Author ID: 57222574440

Author ID: 1071215

ORCID: 0000-0002-2343-1562

Alexey V. Drobotov – PhD in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of APP VSTU

e-mail: Alexey.Drobotov@gmail.com

Author ID: 623235

ORCID: 0000-0003-1148-0495

Alexey N. Dynin – Master's student VSTU

e-mail: sobakafu@gmail.com

Sofia A. Koncharova – Student VSTU

e-mail: Koncharovas07@gmail.com

Georgy V. Korobeynikov – PhD student of the Department of KHTPE VSTU

e-mail: georgii_kor@vstu.ru

Alexey N. Gaidadin – PhD in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of KHTPE VSTU

e-mail: lit@vstu.ru

Contribution of the authors:

Evgeny S. Bochkarev – Conceptualization, research, data processing, writing the original text of the article, securing funding.

Alexey S. Drobotov – Conceptualization, research, data processing.

Alexey N. Dynin – Writing the original text of the article, research, data processing.

Sofia A. Koncharova – Research, data processing.

Georgy V. Korobeynikov – investigation of impact and physical-mechanical property.

Alexey N. Gaidadin – Reviewing and editing the article, project administration.

Статья поступила в редакцию 25.10.2025, доработана 10.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 25.10.2025, revised 10.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-76-84

Научная статья

Original article

*А. Р. Ревенков, К. С. Харитонов, В. В. Климов, Е. С. Бочкарев
Е. В. Брюзгин, А. Н. Гайдадин, А. В. Навроцкий*

**ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННЫЕ УФ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Артем Романович Ревенков, Ar-rev1@mail.ru

Аннотация. Предложено использование УФ-индуцированной радикальной полимеризации для in-situ получения твердых полимерных электролитов на основе полиглицидилметакрилата (ПГМА) и его смесевых композиций с поливинилиденфторидом (ПВДФ) в присутствии литиевой соли бис(фторсульфонил)имида лития (LiFSI). Исследовано влияние концентрации фотоинициатора фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида (ВАРНО) и времени УФ-облучения на степень конверсии мономера. Методом ИК-спектроскопии подтверждено сохранение эпоксидных групп в боковых цепях полимера и формирование координационных связей кислородсодержащих групп полимерной матрицы с солью лития. Для ТПЭ на основе ПГМА с солью LiFSI установлена максимальная ионная проводимость 4×10^{-5} См/см при комнатной температуре, а для композитной системы с добавлением ПВДФ до 10^{-3} См/см.

Ключевые слова: полиглицидилметакрилат, поливинилиденфторид, твердые полимерные электролиты, ионная проводимость, литий-полимерные аккумуляторы, УФ-полимеризация

Финансирование: исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUC-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

Для цитирования: Ревенков А. Р., Харитонов К. С., Климов В. В., Бочкарев Е. С., Брюзгин Е. В., Гайдадин А. Н., Навроцкий А. В. Твердые полимерные электролиты на основе полиглицидилметакрилата, полученные УФ-полимеризацией. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 76–84. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-76-84.

Информация об авторах:

Артем Романович Ревенков – аспирант ВолгГТУ

e-mail: ar-rev1@mail.ru

Катерина Сергеевна Харитонов – магистр 2 курса ВолгГТУ

e-mail: kharitonovakaterina3274@gmail.com

Виктор Викторович Климов – канд. техн. наук, доцент кафедры ТВБМ ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0003-3468-7528>

WOS Research ID K-7485-2015

Scopus Author ID 56427609000

e-mail: vicklimov@gmail.com

Евгений Сергеевич Бочкарев – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры ТВБМ ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0002-2343-1562> Scopus Author ID 57222574440

e-mail: bochkarev_es@vstu.ru

Евгений Викторович Брюзгин – д-р техн. наук, профессор кафедры ТВБМ ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0002-2930-1910> WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 35572597900

e-mail: bryuzgin_e@mail.ru

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

<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913> Scopus Author ID 6504726753

e-mail: lit@vstu.ru

Александр Валентинович Навроцкий – член-корреспондент РАН, д-р техн. наук, профессор, и. о. ректора ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0001-9500-3607>

Scopus Author ID 57204594602

WOS Research ID N-4097-2015

e-mail: navrotskiy@vstu.ru

Вклад авторов:

А. Р. Ревенков – концептуализация, исследование, обработка данных, написание оригинального текста статьи.

К. С. Харитонов – исследование, обработка данных.

В. В. Климов – концептуализация, рецензирование и редактирование статьи.

Е. С. Бочкарев – концептуализация, рецензирование и редактирование статьи.

А. Н. Гайдадин – рецензирование и редактирование статьи.

Е. В. Брюзгин – концептуализация, привлечение финансирования, обзор и редактирование статьи.

А. В. Навроцкий – рецензирование и редактирование статьи, администрирование проекта, привлечение финансирования.

Введение

В современном мире наблюдается активное развитие отрасли производства литий-ионных аккумуляторов, а также рост популярности электротранспорта, который считается более экологически безопасным, чем традиционные автомобили с двигателем внутреннего сгорания [1–3]. Однако одной из главных проблем при использовании такого типа аккумуляторов является безопасность при их производстве, эксплуатации и утилизации, в связи с присутствием в их конструкции жидких органических растворителей [4]. Одним из возможных решений данной проблемы является замена жидких электролитов на твердые полимерные электролиты (ТПЭ) [5]. Помимо значительного снижения вероятности возгорания аккумулятора, ключевым преимуществом ТПЭ является подавление роста дендритов [24]. Кроме того, ТПЭ характеризуются высоким катионным числом переноса (более 0,4), что повышает эффективность работы аккумулятора [6]. Необходимо отметить, что главным недостатком ТПЭ является низкая ионная проводимость при комнатной температуре. Для сравнения, жидкие электролиты характеризуются ионной проводимостью порядка 10^{-2} См*см⁻¹, а самый популярный полимер для ТПЭ – полиэтиленоксид (ПЭО) около 10^{-6} – 10^{-8} См*см⁻¹, что ограничивает его широкое применение [5].

Перспектива создания аккумуляторов, использующих ТПЭ, в значительной степени зависит от разработки составов, сочетающих высокую ионную проводимость с механической стабильностью и электрохимической устойчивостью. Полимер, используемый в качестве основы для ТПЭ, должен иметь температуру стеклования, близкую к комнатной (25 °С), как можно меньшую степень кристалличности или быть полностью аморфным, обладать высокими физико-механическими характеристиками (прочность на растяжение – 5–20 МПа, модуль Юнга – 20–60 МПа [20; 21]), а также иметь в своем составе электроотрицательные функциональные группы [11]. Помимо грамотного подбора полимерной основы, существуют иные способы увеличения ионной проводимости: введение низкомолекулярного пластификатора (гель-полимерные электролиты) [12] или неорганических наполнителей [13], а также использование смесей полимеров [8].

Существует несколько путей получения ТПЭ в лабораторных условиях: метод горячего

прессования [15], метод набухания полимерной пленки в растворе литиевой соли [16], метод литья из расплава [17], а также самый популярный метод – формирование из растворов [18]. Однако все перечисленные методы содержат дополнительную стадию получения полимера, которая включает в себя процессы полимеризации, выделения и сушки. Продолжительность данных операций может занимать несколько суток, что является неэффективным в контексте реального производства.

Одним из путей решения данной проблемы является использование фотополимеризации для получения твердых и гель-полимерных электролитов, позволяющий существенно ускорить процесс их получения. Важно отметить, что применение фотополимеризации обеспечивает возможность проведения in-situ полимеризации электролита на электродах для улучшения межфазного контакта и повышения производительности аккумулятора. Для фотополимеризации необходимо несколько условий: мономер, фотоинициатор, а также источник света, обеспечивающий длину волны от 280 до 400 нм. В условиях конвейерного производства исключение промежуточных технологических этапов, таких как отдельная полимеризация мономеров, ведет к удешевлению конечного продукта и повышению его рентабельности.

Одним из перспективных кандидатов на роль полимера для матрицы ТПЭ является полиглицидилметакрилат (ПГМА), так как он содержит в себе необходимые электроотрицательные группы: карбоксильную и эпоксидную (оксирановую), а также гетероатом кислорода в эфирной связи и является аморфным полимером. Ранее мы продемонстрировали возможность получения ТПЭ на основе ПГМА [10], однако для изготовления полимера использовали растворную полимеризацию. В рамках данной работы мы предлагаем получать ТПЭ путем УФ-полимеризации ГМА в присутствии соли лития с дальнейшей сушкой пленок от растворителя. Целью данной работы является получение ТПЭ на основе ПГМА и его композиций с ПВДФ методом фотополимеризации, изучение морфологических особенностей и ионной проводимости.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовали следующие материалы и реактивы: поливинилиденфторид (Solef 5130), глицидилметакрилат

(ГМА, Sigma-Aldrich, чист. 97 %), бис(фторсульфонил)имид лития (LiFSI, BLD-pharm, чист. 99,98 %), тетрагидрофуран (ТГФ, АО «Вектон», чист. 99,98 %), фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид (ВАРНО, Sigma-Aldrich, чист. 97 %).

Фотополимеризацию ГМА производили следующим способом. В виалу с ГМА добавляли навеску фотоинициатора в количестве 1,0; 1,5 и 2 масс. % по отношению к мономеру. Отдельно готовили 18 % раствор соли в ТГФ для лучшей ее сольватации и добавляли в виалы с мономером, чтобы массовое соотношение ГМА:LiFSI составило 75:25 соответственно. После тщательного перемешивания раствор отливали на фторопластовую подложку и проводили полимеризацию под УФ-излучением на расстоянии 20 см от светодиодной УФ-лампы в течение 5, 10 и 15 минут. После этого пленки сушили в термостате при 30 °С в течение 18 часов для удаления ТГФ.

При приготовлении смесевых ТПЭ отдельно растворяли ПВДФ в ТГФ. Массовое соотношение ПВДФ:ПГМА равно 3:1 соответственно. Все остальные соотношения и условия аналогичны фотополимеризации гомо-ГМА.

Определение остаточного содержания мономера. Навески полимеров 0,1 г помещали в виалы, добавляли 1 мл диэтилового эфира и оставляли на два часа при перемешивании. Затем в течение 30 минут содержимое виалы отстаивалось и далее удаляли растворитель. Оставшийся полимер сушили при пониженном давлении до постоянной массы и определяли остаточное содержание непрореагировавшего мономера по формуле:

$$n = \left(100 - \frac{m_{\text{пол}}}{m_{\text{мон}}}\right) * 100,$$

где $m_{\text{пол}}$ – масса полимера после сушки, г; $m_{\text{мон}}$ – масса мономера до полимеризации, г.

Выход полимера рассчитывали в процентах за вычетом n .

ИК-спектры с поверхности образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы SIMEX (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения на универсальной приставке НПВО-ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Морфологические особенности полимерных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Versa 3D (FEI, США), оснащенного энергодисперсионным (ЭДС) микроанализатором EDAX Apollo X в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па, ускоряющем напряжении от 10 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Анализ ионной проводимости пленок ТПЭ проводили методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата PS-50, оснащенного модулем измерения импеданса FRA2. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, затем проводили измерения при частотах сканирования от 10 кГц до 10 Гц при температуре 25 °С.

Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{S * R}$$

где l – толщина образца, см; S – площадь поперечного сечения ячейки, см^2 ; R – сопротивление, Ом.

Обсуждение результатов

Полиглицидилметакрилат получали с применением фотоинициатора фенилбис(2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксида, относящегося к инициаторам первого типа (под действием УФ-излучения распадается на два радикала). При длине волны в диапазоне 365–420 нм происходит гомолитическое расщепление σ -связей в молекуле ВАРНО с образованием ацильных и фосфиноксильных радикалов [14] (рис. 1, а). На первой стадии иницирования активные радикалы присоединяются по двойной связи метакрилатной группы мономера ГМА, формируя активный центр растущей цепи. В ходе стадии роста цепи происходит последовательное присоединение новых молекул ГМА к растущему радикалу с образованием полиглицидилметакрилата (ПГМА). Радикальная полимеризация протекает преимущественно по винильной группе, при этом глицидильная (эпоксидная) группа остается химически неизменной и сохраняется в боковых ответвлениях макромолекулы (рис. 1, б).

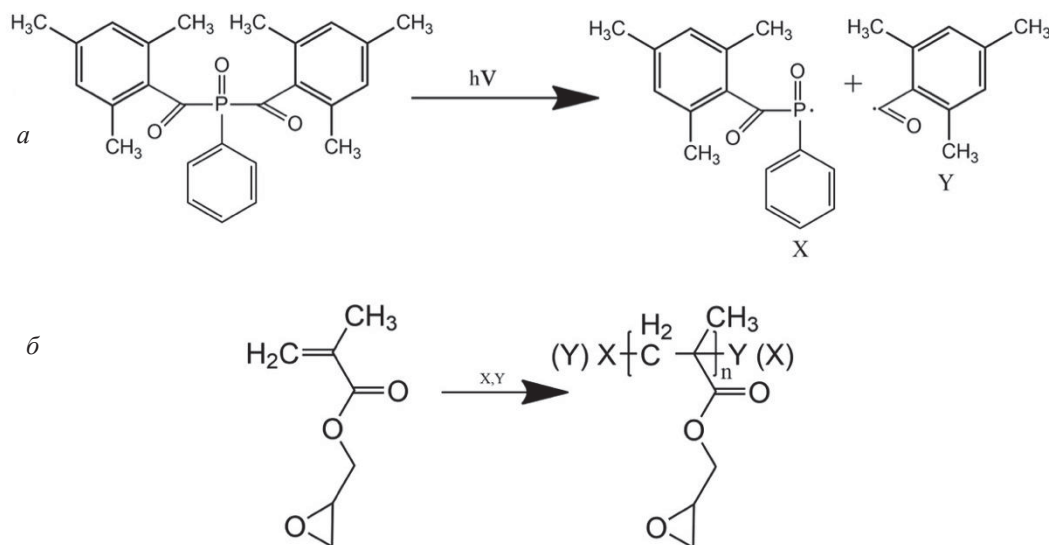


Рис. 1. Синтез ПГМА методом фотополимеризации:
а – распад инициатора; б – полимеризация ГМА

Стоит также отметить, что сохранение эпоксидных групп в боковых цепях потенциально позволяет осуществлять дополнительную стадию пост-отверждения ПГМА. В зависимости от условий и катализаторов эпоксидные кольца могут вступать в реакции раскрытия с участием нуклеофильных (например, аминных или тиольных) или электрофильных (например, протонных кислот или фотоиницируемых катионных агентов) реагентов [22], что обеспечивает образование поперечных связей и формирование трехмерной сетчатой структуры. Нераскрытые эпоксидные фрагменты могут быть задействованы на стадии постобработки, с использованием термического или катионного отверждения, что приведет к повышению степени сшивки и улучшению эксплуатационных свойств материала.

Таблица показывает зависимость выхода ПГМА от времени УФ-облучения и концентрации фотоинициатора. Концентрацию ВАРНО выбрали в интервале 1,0–2,0 масс. % для более равномерной полимеризации мономера. Время облучения 5, 10 и 15 минут выбрали для снижения вероятности избыточного перегрева образцов [23]. Из данных видно, что увеличение как времени облучения, так и концентрации инициатора приводит к росту выхода полимера. При минимальной концентрации инициатора (1 масс.%) выход полимера возрастает с 76,9 % после 5 минут облучения до 98,2 % через 15 минут. При увеличении содержания инициатора до 1,5 масс. % и 2 масс. % выход полимера составляет соответственно 98,7 и 99,4 % за тот же

промежуток времени. Таким образом, высокое содержание инициатора (2 масс. %) значительно увеличивает выход полимера даже при минимальном времени облучения в течении 5 минут, а при достижении 15 минут выход составляет почти 100 %. Стоит также отметить, что при максимальной концентрации инициатора, относительный прирост выхода полимера с увеличением времени полимеризации снижается, что может указывать на снижение подвижности макрорадикалов из-за роста вязкости реакционной среды. На основании вышеперечисленного, далее в работе для формирования полимерных пленок использовали концентрацию инициатора 2 масс. % и время облучения 15 минут.

Выход ПГМА при варьировании условий проведения процесса полимеризации

Время облучения, мин	Выход полимера при различной концентрации фотоинициатора, масс. %		
	1	1,5	2
5	76,9	81,5	88,9
10	87,3	89,2	92,3
15	98,2	98,7	99,4

На рис. 2 представлены ИК-спектры двух образцов: чистого полимера ПГМА и его смеси с бис(фторсульфонил)имидом лития (LiFSI, 25 масс. %). Анализ спектров позволяет проследить структурные изменения в полимерной матрице, происходящие при введении солей лития и последующей фотополимеризации. От-

сутствие пиков, характерных для двойных связей C=C, подтверждает отсутствие непрореагировавшего мономера в образцах. В спектре ПГМА наблюдается интенсивная полоса при 1719 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы C=O метакрилатного звена. Полоса при 2962 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям C–H в метильных и метиленовых группах боковой цепи. Также фиксируются колебания, характерные для глицидильных фрагментов: 987 см^{-1}

(деформационные колебания C–O–C цикла) и 838 см^{-1} (колебания C–H при эпоксидном кольце). Добавление соли LiFSI в состав композиции вызывает незначительное смещение колебаний карбонильных групп с 1719 см^{-1} до 1722 см^{-1} , что может свидетельствовать о координационном взаимодействии ионов Li^+ с кислородсодержащими группами. Подобные смещения отмечаются для ионных комплексов метакрилатных и акрилатных полимеров с солями лития [19].

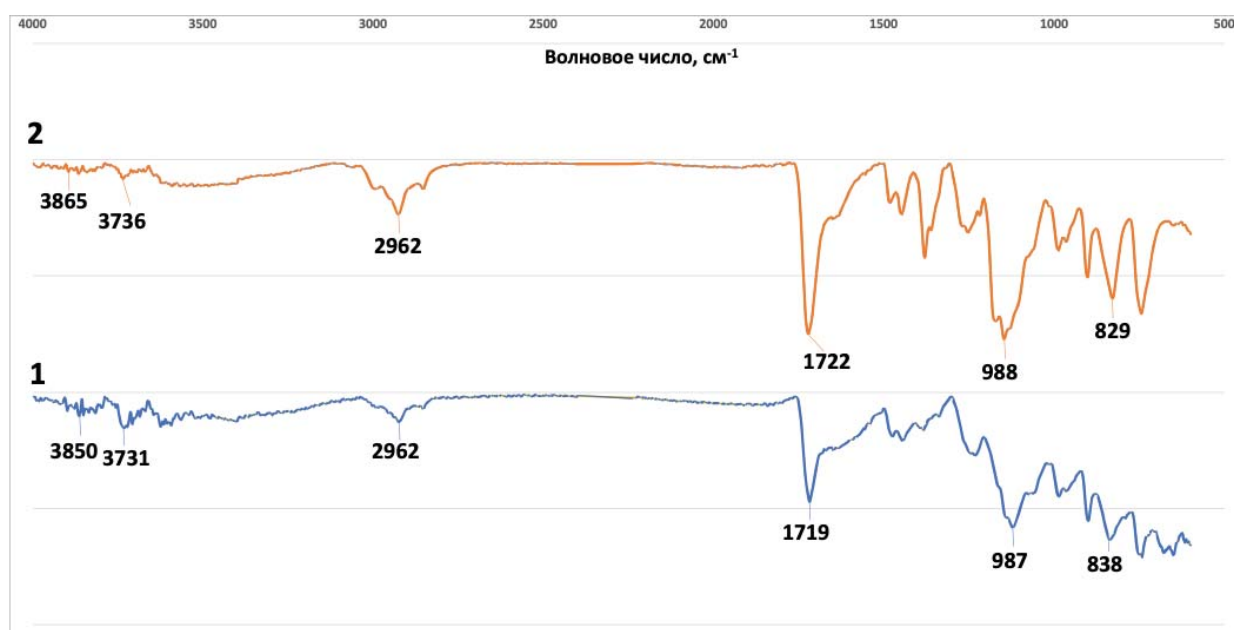


Рис. 2. ИК-спектры полученных образцов:
1 – ПГМА; 2 – ПГМА с добавлением LiFSI

Одним из способов повышения ионной проводимости ТПЭ является использование смесевых полимерных систем. Комбинирование полимеров может обеспечить уменьшение кристалличности матрицы, что приводит к увеличению ионной проводимости за счет создания проводящих каналов на границе раздела фаз двух полимеров [7; 8]. Перспективной полимерной парой является поливинилиденфторид-полиглицидилметакрилат (ПВДФ-ПГМА), так как в ней сочетается высокая диэлектрическая, химическая и механическая стабильность ПВДФ с реакционноспособной и аморфной матрицей ПГМА. В данной работе предлагается перенести процесс полимеризации ГМА непосредственно в стадию приготовления пленок полимерных электролитов и рассмотреть формирование композиционных ТПЭ.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поверхности пленок, полученных методом фотополимеризации. На поверхности видна сплошная полимерная матрица с протяженными складками, что указывает на неравномерность усадки по поверхности пленки, признаки трещин отсутствуют (рис. 3, а). При большем увеличении (рис. 3, б) более отчетливо видны складки, образовавшиеся на поверхности полимера, увеличивающие удельную поверхность. При введении 25 масс. % LiFSI поверхность пленки выглядит преимущественно гладкой и сплошной, с небольшим количеством складок (рис. 3, в). При введении в композицию ПВДФ (рис. 3, д) поверхность пленки выглядит сплошной и малодефектной, однако в макропоре видно, что пленка составлена сферическими гранулами.

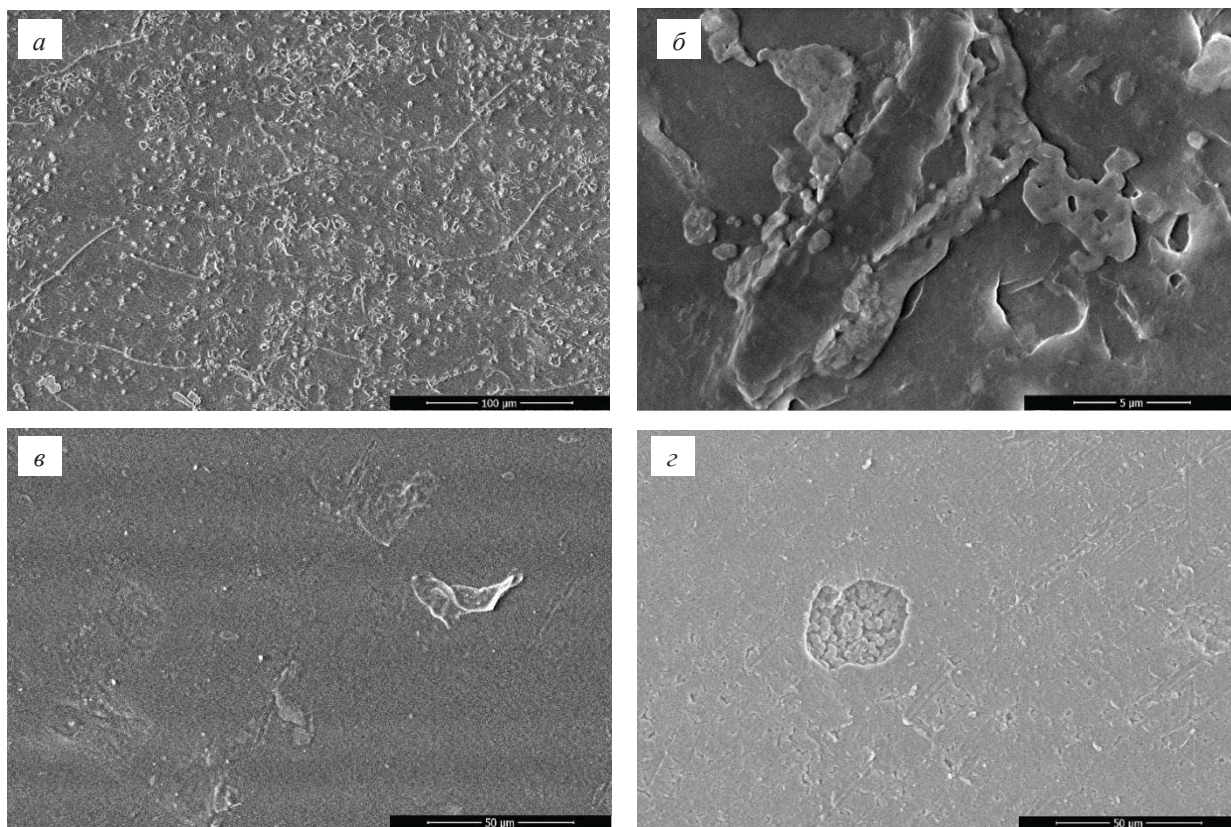


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности пленок полимерных электролитов, полученных с помощью УФ-полимеризации
 а – ПГМА $\times 1000$; б – ПГМА $\times 16000$; в – ПГМА с добавлением LiFSI 25 масс.% $\times 2000$;
 г – композиция ПФДФ с ПГМА с добавлением LiFSI 25 масс.% $\times 2000$

Измерения сопротивления полученных образцов проводили с помощью импедансной спектроскопии с дальнейшим расчетом ионной проводимости. Среднее содержание растворителя (ТГФ) в образцах составило 15 масс. %. ТПЭ на основе гомополимера ПГМА с LiFSI (25 масс. %) характеризуются невысокими значениями ионной проводимости до 2×10^{-4} См/см. Для композиционных систем на основе смесевой полимерной матрицы ПВДФ и ПГМА с солью LiFSI наблюдается увеличение ионной проводимости до 10^{-3} См/см, что указывает на реализацию синергетического эффекта при использовании смесевых полимерных матриц.

Выводы

Таким образом, на основе полиглицидилметакрилата и его смесевых композиций с поливинилиденфторидом в присутствии LiFSI получены твердые полимерные электролиты с использованием in-situ УФ-индуцированной радикальной полимеризации, характеризующиеся высокой ионной проводимостью до 10^{-3} См/см при 25 °С. Варьирование концентрации фотоинициатора и времени УФ-облучения позволя-

ет получить полимерные системы с высокой конверсией мономера. Для сформированных ТПЭ методом ИК-спектроскопии подтверждено сохранение эпоксидных групп в боковых цепях полимера, отсутствие сигналов непредельных связей мономера и формирование координационных связей кислородсодержащих групп полимерной матрицы с солью лития. Предложенный подход упрощает технологию получения ТПЭ, имеет перспективы для масштабирования и in-situ формирования электролита на электродах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2021.
2. Manthiram, A. An outlook on lithium-ion battery technology, *ACS Central Science*, 2020.
3. Tarascon, J. M., Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 2020.
4. Zheng, F., Yang, Y., Lee, Y. H., et al., A comprehensive review of solid polymer electrolytes: from fundamental to practical applications, *Progress in Polymer Science*, 2024.
5. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., et al., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, 2025.
6. Li, M., Lu, J., Chen, Z., Amine, K., 30 Years of Lithium-Ion Batteries, *Advanced Materials*, 2020.

7. Wu, F., Akaravičius, L., Kallio, T., Ion transport in polymer electrolytes for lithium-ion batteries: fundamentals and recent progress, *Journal of Materials Chemistry A*, 2024.
8. Liu, L. et al. Boosting ion conduction in polymer blends by tailoring polymer phase separation // *Journal of Power Sources*. – 2023. – Т. 569. – С. 233005.
9. Gao, Y., Liu, X. Photopolymerization for solid polymer electrolyte preparation: mechanisms and applications, *Polymer Chemistry*, 2023.
10. Ревенков, А. Р. Исследование ионной проводимости квази-твердых полимерных электролитов на основе сшитого полиглицидилметакрилата / А. Р. Ревенков, И. Д. Иванов, В. В. Климов, О. В. Коляганова, Е. В. Брюзгин, А. Н. Гайдадин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // *Известия ВолГТУ : научный журнал* № 5 (288) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 75–82.
11. Xi, G. et al. Polymer-based solid electrolytes: material selection, design, and application // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Т. 31. – № 9. – С. 2007598.
12. Zhou, X. et al. Gel polymer electrolytes for rechargeable batteries toward wide-temperature applications // *Chemical Society Reviews*. – 2024. – Т. 53. – № 10. – С. 5291–5337.
13. Li, J. et al. Insights into the effects of different inorganic fillers on the electrochemical performances of polymer solid electrolytes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Т. 671. – С. 131704.
14. Weiqing, R. et al. Application of acylphosphine oxide photoinitiator in the synthesis of super absorbent resin by UV photopolymerization // *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*. – 2023. – Т. 22. – № 4. – С. 213–218.
15. Sahu, L. et al. Hot-pressed sodium ion conducting solid polymer electrolytes: Preparation and materials characterization // *Materials Today: Proceedings*. – 2023.
16. Teo, L. P., Buraidah M. H., Arof A. K. Development on solid polymer electrolytes for electrochemical devices // *Molecules*. – 2021. – Т. 26. – № 21. – С. 6499.
17. Sasieta-Barrutia, E. et al. Solid electrolyte manufacturing methods and its effect on SSB performance // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Т. 501. – С. 157391.
18. Xu, Y., Li J., Li W. A Strategy for Preparing Solid Polymer Electrolytes Containing In Situ Synthesized ZnO Nanoparticles with Excellent Electrochemical Performance // *Nanomaterials*. – 2022. – Т. 12. – № 15. – С. 2680.
19. Xu, H. et al. Carbonyl-coordinating polymers for high-voltage solid-state lithium batteries: Solid polymer electrolytes // *MRS Energy & Sustainability*. – 2020. – Т. 7. – С. E2.
20. Chen, Y. et al. Ultrathin solid polymer electrolyte enabling mechanically-strong energy storing fiber reinforced composites // *Composites Science and Technology*. – 2023. – Т. 244. – С. 110319.
21. Wang, Z. et al. Quasi-Solid Composite Polymer Electrolyte-Based Structural Batteries with High Ionic Conductivity and Excellent Mechanical Properties // *Small Structures*. – 2024. – Т. 5. – № 8. – С. 2400050.
22. Gilev, V. G. et al. Experimental study of curing processes epoxy binder ED-20 // *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika–Bulletin of Perm University. Physics*. – 2019. – № 4. – С. 17–23.
23. Stiles, A. et al. Photoinitiator selection and concentration in photopolymer formulations towards large-format additive manufacturing // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – № 13. – С. 2708.
24. Khurana, R. et al. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly (ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Т. 136. – № 20. – С. 7395–7402.
25. Klimov, V. V. et al. Solid Polymer Electrolytes Based on Reactive Copolymers of Glycidyl Methacrylate with 2-Hydroxyethyl Methacrylate // *Polymer Science, Series A*. – 2023. – Т. 65. – № 2. – С. 128–136.

REFERENCES

1. Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2021.
2. Manthiram, A. An outlook on lithium-ion battery technology, *ACS Central Science*, 2020.
3. Tarascon, J. M., Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 2020.
4. Zheng, F., Yang, Y., Lee, Y.H., et al. A comprehensive review of solid polymer electrolytes: from fundamental to practical applications, *Progress in Polymer Science*, 2024.
5. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, 2025.
6. Li, M., Lu, J., Chen, Z., Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries, *Advanced Materials*, 2020.
7. Wu, F., Akaravičius, L., Kallio, T. Ion transport in polymer electrolytes for lithium-ion batteries: fundamentals and recent progress, *Journal of Materials Chemistry A*, 2024.
8. Liu, L. et al. Boosting ion conduction in polymer blends by tailoring polymer phase separation, *Journal of Power Sources*. – 2023. – Vol. 569. – P. 233005.
9. Gao, Y., Liu, X. Photopolymerization for solid polymer electrolyte preparation: mechanisms and applications, *Polymer Chemistry*, 2023.
10. Study of ionic conductivity of quasi-solid polymer electrolytes based on cross-linked polyglycidyl methacrylate / A. R. Revenkov, I. D. Ivanov, V. V. Klimov, O. V. Kolyaganova, E. V. Bryuzgin, A. N. Gaidadin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov // *Bulletin of VolGTU. Series: Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymer Materials*. – Volgograd, 2024. – No. 5 (288). – P. 75–82.
11. Xi, G. et al. Polymer-based solid electrolytes: material selection, design, and application // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – No. 9. – P. 2007598.
12. Zhou, X. et al. Gel polymer electrolytes for rechargeable batteries toward wide-temperature applications // *Chemical Society Reviews*. – 2024. – Vol. 53. – No. 10. – P. 5291–5337.
13. Li, J. et al. Insights into the effects of different inorganic fillers on the electrochemical performances of polymer solid electrolytes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Т. 671. – P. 131704.
14. Weiqing, R. et al. Application of acylphosphine oxide photoinitiator in the synthesis of super absorbent resin by UV photopolymerization // *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*. – 2023. – Т. 22. – No 4. – P. 213–218.
15. Sahu, L. et al. Hot-pressed sodium ion conducting solid polymer electrolytes: Preparation and materials characterization // *Materials Today: Proceedings*. – 2023.
16. Teo, L. P., Buraidah M. H., Arof A. K. Development on solid polymer electrolytes for electrochemical devices // *Molecules*. – 2021. – Т. 26. – No 21. – P. 6499.
17. Sasieta-Barrutia, E. et al. Solid electrolyte manufacturing methods and its effect on SSB performance // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Т. 501. – P. 157391.
18. Xu, Y., Li J., Li W. A Strategy for Preparing Solid Polymer Electrolytes Containing In Situ Synthesized ZnO Nanoparticles with Excellent Electrochemical Performance // *Nanomaterials*. – 2022. – Т. 12. – No 15. – P. 2680.
19. Xu, H. et al. Carbonyl-coordinating polymers for high-voltage solid-state lithium batteries: Solid polymer electrolytes // *MRS Energy & Sustainability*. – 2020. – Т. 7. – P. E2.

20. *Chen, Y.* et al. Ultrathin solid polymer electrolyte enabling mechanically-strong energy storing fiber reinforced composites // *Composites Science and Technology*. – 2023. – T. 244. – P. 110319.

21. *Wang, Z.* et al. Quasi-Solid Composite Polymer Electrolyte-Based Structural Batteries with High Ionic Conductivity and Excellent Mechanical Properties // *Small Structures*. – 2024. – T. 5. – No 8. – P. 2400050.

22. *Gilev, V. G.* et al. Experimental study of curing processes epoxy binder ED-20 // *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika–Bulletin of Perm University. Physics*. – 2019. – No 4. – P. 17–23.

23. *Stiles, A.* et al. Photoinitiator selection and concentration in photopolymer formulations towards large-format additive manufacturing // *Polymers*. – 2022. – T. 14. – No 13. – P. 2708.

24. *Khurana, R.* et al. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly (ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136. – No 20. – P. 7395–7402.

25. *Klimov, V. V.* et al. Solid Polymer Electrolytes Based on Reactive Copolymers of Glycidyl Methacrylate with 2-Hydroxyethyl Methacrylate // *Polymer Science, Series A*. – 2023. – T. 65. – No 2. – P. 128–136.

*A. R. Revenkov, K. S. Kharitonova, V. V. Klimov, E. S. Bochkarev
E. V. Bryuzgin, A. N. Gaidadin, A. V. Navrotsky*

SOLID POLYMER ELECTROLYTES BASED ON A POLY(VINYLLIDENE FLUORIDE) AND POLY(GLYCIDYL METHACRYLATE) COMPOSITION PREPARED BY UV PHOTOPOLYMERIZATION

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Artem R. Revenkov, Ar-revl@mail.ru

Abstract. The use of UV-induced radical polymerization for the in situ preparation of solid polymer electrolytes based on polyglycidyl methacrylate (PGMA) and its blend composites with polyvinylidene fluoride (PVDF) in the presence of the lithium salt lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) is proposed. The influence of the concentration of the photoinitiator phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (BAPO) and the UV irradiation time on the degree of monomer conversion is studied. IR spectroscopy confirmed the retention of epoxy groups in the polymer side chains and the formation of coordination bonds between the oxygen-containing groups of the polymer matrix and the lithium salt. For SPE based on PGMA with LiFSI salt, the maximum ionic conductivity was established at room temperature of $4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and for a composite system with the addition of PVDF up to $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords: Polyvinylidene fluoride, polyglycidyl methacrylate, solid polymer electrolytes, ionic conductivity, lithium-polymer batteries, UV polymerization

Funding: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUC-2023-0003 based on agreement No. 075-03-2023-055 dated January 13, 2023).

For citation: Revenkov A. R., Kharitonova K. S., Klimov V. V., Bochkarev E. S., Bryuzgin E. V., Gaidadin A. N., Navrotsky A. V. Solid polymer electrolytes based on a poly(vinylidene fluoride) and poly(glycidyl methacrylate) composition prepared by uv photopolymerization. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 76–84. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-76-84.

Information about the authors:

Artem R. Revenkov – graduate student VSTU

e-mail: ar-revl@mail.ru

Katerina S. Kharitonova – 2nd year master's degree VSTU

e-mail: kharitonovakaterina3274@gmail.com

Viktor V. Klimov – Ph.D., Associate Professor of the Department of TVVM VSTU

<http://orcid.org/0000-0003-3468-7528>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 56427609000

e-mail: vicklimov@gmail.com

Evgeny S. Bochkarev – Ph.D., Senior lecturer of the Department of TVVM VSTU

<http://orcid.org/0000-0002-2343-1562>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 57222574440

e-mail: bochkarev_es@vstu.ru

Evgeny V. Bryuzgin – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of TVVM VSTU

<http://orcid.org/0000-0002-2930-1910>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 35572597900

e-mail: bryuzgin_e@mail.ru

Alexey N. Gaydadin – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Department of KHTPE VSTU

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

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 6504726753

e-mail: lit@vstu.ru

Alexander V. Navrotsky – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Acting Rector of VSTU

<http://orcid.org/0000-0001-9500-3607>

Scopus Author ID 6602180318

WOS Research ID N-4097-2015

e-mail: navrotskiy@vstu.ru

Contribution of the authors:

Artem R. Revenkov — conceptualization, research, data processing, and original writing.

Katerina S. Kharitonova — research and data processing.

Viktor V. Klimov — conceptualization, review, and editing.

Evgeny S. Bochkarev — conceptualization, review, and editing.

Alexey N. Gaidadin — review and editing.

Evgeny V. Bryuzgin — conceptualization, funding acquisition, review, and editing.

Alexander V. Navrotsky — review and editing, project administration, and funding acquisition.

Статья поступила в редакцию 29.10.2025 г., доработана 10.11.2025 г., подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 29.10.2025, revised 10.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 678.67:541.64:620.17

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-84-89

Научная статья

Original article

И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Рогожкина

Р. В. Брунилин, А. А. Бурко, В. Д. Иванова

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРИМИДА НА ОСНОВЕ
2,2-БИС(4-(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНОКСИ)ФЕНИЛ)ПРОПАНА
И 4,4'-(1,3-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)ДИАНИЛИНА В СУЛЬФОЛАНЕ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Мария Александровна Рогожкина, w_marika_w@mail.ru

Аннотация. Показано, что методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе с азеотропной отгонкой воды (система сульфолан: толуол) удается синтезировать полиэфиримид (ПЭИ) на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина с высокими, в сравнении с промышленным аналогом SuperAurum, значениями приведенной вязкости и, соответственно, большей молекулярной массой. Благодаря большей молекулярной массе синтезированного в предложенных условиях образца ПЭИ, он превосходит образец сравнения по комплексу ключевых характеристик: термоокислительной стабильности (температура потери 5 % массы выше на 20 °С) и прочности на разрыв (110 МПа в сравнении с 90 МПа у SuperAurum) полиимидной пленки. Для синтезированного ПЭИ при помощи U-теста продемонстрировано наличие эффект памяти формы (ЭПФ) с температурой активации ~240 °С, что открывает перспективы для создания функциональных материалов нового поколения.

Ключевые слова: полиэфиримиды, U-shape test, предел прочности на разрыв, SuperAurum

Благодарности: Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ за проведенные исследования термоокислительной устойчивости ПЭИ (инженеру ЦКП Быкову Д. С.) и кафедру ХТПЭ за испытание механической прочности (преп. каф. ХТПЭ Нилидину Д. А.).

Финансирование: исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 25-13-00228 на основании соглашения № 25-13-00228 от 28.05.2025 г.)

Для цитирования: Новаков И. А., Алыкова Е. А., Савельев Е. Н., Рогожкина М. А., Брунилин Р. В., Бурко А. А., Иванова В. Д. Особенности получения полиэфиримидов на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина в сульфолане и исследование его свойств. Известия ВолгГТУ. 2025, 12(307): 84–89. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-84-89.

Информация об авторах:

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Елена Александровна Алыкова – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

Scopus ID: 36621111300

e-mail: potaoynkova@vstu.ru

Евгений Николаевич Савельев – ведущий инженер ЦКП ФХМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-1937-768X>

e-mail: new-chem@yandex.ru

Мария Александровна Рогожкина – канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры ТВВМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-5710-7605>

e-mail: w_marika_w@mail.ru

Роман Владимирович Брунилин – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

e-mail: brunilin@vstu.ru

Андрей Андреевич Бурко – аспирант кафедры ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0009-0000-7620-1317>

e-mail: aburko34@gmail.com

Вера Дмитриевна Иванова – студент ХТ-343 ВолгГТУ

e-mail: NaglyiMedved@gmail.com

Вклад авторов:

И. А. Новаков – разработка общей концепции исследования.

Е. А. Алыкова – разработка идеи и проектирование методологии, написание статьи, редактирование.

Е. Н. Савельев – разработка идеи и проектирование методологии.

М. А. Рогожкина – анализ данных, интерпретация результатов, написание статьи.

Р. В. Брунилин – исследование эффекта памяти формы.

А. А. Бурко – проведение эксперимента, сбор данных, написание статьи.

В. Д. Иванова – проведение экспериментов, оформление материалов.

Введение

Полиэфиримиды занимают особое место в ряду высокотемпературных полимеров благодаря сочетанию термостойкости, механической прочности и химической стойкости [1; 2; 3]. Промышленно выпускаемые марки, такие как SuperAugum [4], широко применяются в электронной промышленности. Однако существующие методы синтеза часто многостадийны и осуществляются в токсичных растворителях. Известно, что многие ПЭИ обладают ЭПФ, что делает их привлекательными с точки зрения использования в аэрокосмической и электронной промышленности, например, в качестве компонентов актураторов. В то же время, важными свойствами ПЭИ являются их физико-механические характеристики и термоокислительная устойчивость, которые определяются в том числе молекулярной массой получаемого полимера. Целью данной работы было изучить возможность синтеза ПЭИ, который является аналогом промышленного ПЭИ SuperAugum в смеси растворителей сульфолан:толуол, обладающего большей, в сравнении с аналогом, молекулярной массой.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реагенты: 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифенокси)-фенил)пропан (BPADA) (производитель J&K, Китай), 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилин (TPE-R) (Feiming Chemical, Япония), сульфолан (произ-

водитель CDH Ltd, Индия), толуол приобретали у АО ЭКОС-1, Россия.

Синтез проводили в трехгорловом стеклянном реакторе, снабженном верхнеприводной мешалкой, обратным холодильником Либиха, ртутным термометром (до 300 °С) и насадкой Дина – Старка. Сначала в реактор добавили, взвешенный на аналитических весах диамин 0,0034 моль (1,0068 г), рассчитали его молярное количество и, исходя из стехиометрического соотношения, рассчитали необходимую массу диангидрида 0,0034 моль (1,7929 г), которую также добавили в реактор, затем прилили смесь растворителей сульфолана (10,88 мл) с толуолом (2,72 мл). Включили перемешивание. После чего включили нагрев и перемешивали в течение 7 часов при температуре 160 °С. После завершения реакции реакционную смесь охлаждали и выливали при перемешивании в пятикратный избыток изопропилового спирта. Полученный осадок отфильтровывали, а маточный раствор отправляли на регенерацию растворителей. Полимер сушили до постоянной массы. Выход полиимида составил 99 %.

Измерение приведенной вязкости растворов полиимидов осуществляли в вискозиметре ВПЖ-2 при строго контролируемой температуре $25 \pm 0,1$ °С. В качестве растворителя использовали симм-тетрахлорэтан, диаметр измерительного капилляра составлял 0,56 мм. Приведенная вязкость полимера $\eta_{\text{пр}} = 1,5$ дл/г.

Пленки толщиной 40 мкм получали методом полива из 15 %-ного раствора N-метил-2-пирролидона (производитель АО ЭКОС-1, Россия) на стеклянную подложку при помощи автоматической машины для нанесения покрытий со встроенными функциями TMAX-MS-ZN320B. Термогравиметрический анализ образца ПЭИ проводили на дериватографе Q-1500 (компания MOM) со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. Механические свойства исследовали на универсальной испытательной машине Zwick/Roell (5 кН) при скорости растяжения 10 мм/мин. Эффект памяти формы изучали методом U-образного изгиба с термоциклированием (U-shape bending test).

Обсуждение результатов

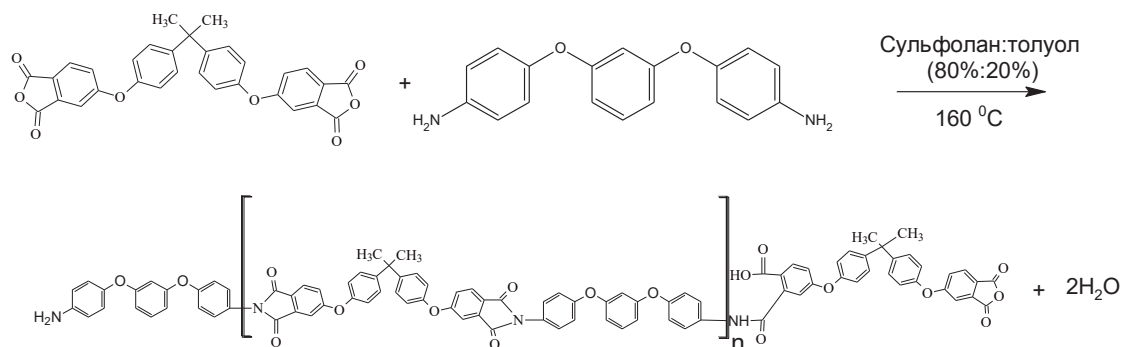
Ранее нами был разработан метод синтеза полиимидов в среде сульфолан:толуол с азео-

тропной отгонкой воды, позволяющий сократить время протекания реакции и получать полиимиды с большим значением приведенной вязкости [5; 6; 7; 8]. В то же время интересным представлялось изучить возможность синтеза ПЭИ с ЭПФ в разработанных ранее условиях.

На наш взгляд, данный метод также позволит получать ПЭИ с большим значением приведенной вязкости, что закономерным образом скажется на физико-механических и термоокислительных свойствах получаемых ПЭИ.

В качестве объекта исследования был выбран ПЭИ на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбокси-фенокси)фенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина, который является структурным аналогом промышленно получаемого ПЭИ SuperAurum.

Синтез осуществляли по следующей схеме:



Известно, что ПЭИ SuperAurum получают, используя в качестве растворителя N-метил-2-пирролидон (НМП) [9]. В то же время, сульфолан обладает не только высокой полярностью ($E_T = 44$ ккал/моль), но и более высоким значением дипольного момента ($\mu = 4,90$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 43,3$) по сравнению с НМП ($\mu = 4,08$ Д, $\epsilon = 33,3$ [10]), что способствует получению ПЭИ с большими значениями приведенной вязкости, а, следовательно, большей молекулярной массой. Разработанная методика является более экологичной и безопасной, поскольку сульфолан служит менее токсичной и неканцерогенной альтернативой хлорированным растворителям (например, 1,2-дихлорбензол). Одновременно с этим применение толуола в качестве азеотропообразователя позволило повысить эффективность процесса, снизив температуру реакционной среды до 160 °С, обеспечив эффективное удаление побочной воды и, наряду с использованием сульфолана, сократить продолжительность синтеза до 5–7 часов. В результате метод демонстриру-

ет высокую эффективность, обеспечивая выход полимера до 99 % и получение продукта с высокой приведенной вязкостью ($\eta_{пр} = 1,5$ дл/г), что свидетельствует о значительной молекулярной массе.

Сравнительный анализ свойств полученных материалов

Высокая термоокислительная устойчивость представляет собой ключевое преимущество полиимидных материалов. В связи с этим нами была изучена термоокислительная устойчивость синтезированного нами ПЭИ и промышленного аналога. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура потери 5 % и 10 % массы полиэфиримида

Полимер	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
ПЭИ-1	500	530
SuperAurum [11]	484	510

Как видно из представленных данных, термоокислительная устойчивость синтезированного полиэфиримида выше, чем у промышленной пленки SuperAurum аналогичного строения, что, вероятно, обусловлено большей молекулярной массой синтезированного нами ПЭИ.

Были также изучены физико-механические свойства полученной ПЭИ-пленки и пленки

промышленного аналога. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1. Как видно из представленных данных, полученная пленка обладает большими значениями прочности на разрыв ($\sigma = 110$ МПа) в сравнении с коммерческим аналогом ($\sigma = 90$ МПа). Данный факт также можно объяснить увеличением молекулярной массы синтезированного в предложенных нами условиях ПЭИ.

Таблица 2

Физико-механические характеристики ПЭИ-пленок

Номер полимера	Толщина пленки, мкм	σ , МПа	ϵ , %
ПЭИ-1	40±2	110	5,4
SuperAurum [11]	40±2	90	5,5

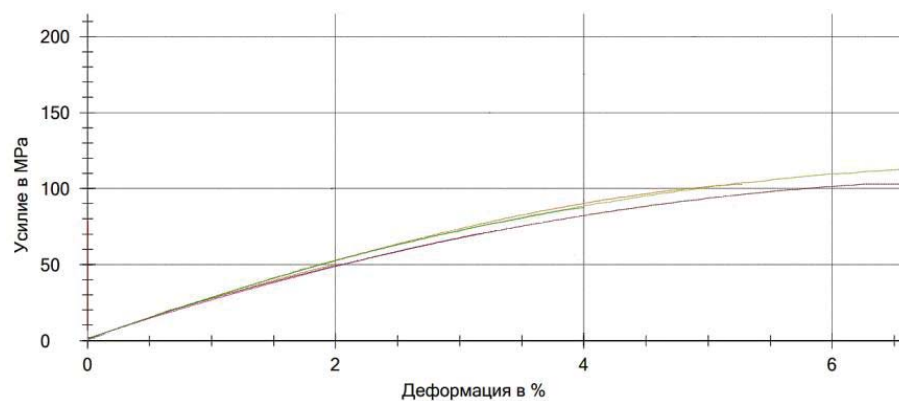


Рис. 1. График зависимости прочности на разрыв для ПЭИ-1

Как видно, полученные полиэфиримидные пленки обладают высокими физико-механическими показателями, превосходящими коммерческий полиэфиримид SuperAurum такого же строения [11].

Наиболее значимым функциональным преимуществом синтезированного полимера является наличие эффекта памяти формы, что было наглядно продемонстрировано в эксперименте с U-образным изгибом [12] на образце ПЭИ

(рис. 2). Для этого образец поместили между двух металлических скреп с последующим нагревом образца до температуры выше температуры стеклования ($T_g + 20$ °С), до 240 °С.

После термофиксации деформированного состояния при 120 °С и последующего нагрева до 240 °С ($T_g + 20$ °С) образец полностью восстановил исходную форму в течение 30 минут, что подтверждает наличие эффекта памяти формы.



Рис. 2. Наглядный опыт U-shape bending test для ПЭИ

Выводы

Проведенные исследования позволяют заключить, что разработанный метод одностадийной высокотемпературной поликонденсации в системе сульфолан:толуол, вероятно, за счет большей полярности сульфолана в сравнении с НМП и эффективным удалением воды из зоны реакции, позволяет получать материал с более высокой, в сравнении с аналогом, молекулярной массой и, соответственно, улучшенными эксплуатационными характеристиками. Синтезированный полиэфиримид превосходит коммерческий аналог SuperAurum по термоокислительной устойчивости и прочности на разрыв. Выявлено также, что синтезированный материал обладает ЭПФ, что существенно расширяет потенциальную область его применения и создает основу для разработки новых высокотемпературных интеллектуальных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Курданова, Ж. И. Методы синтеза полиэфиримидов / Ж. И. Курданова, К. Т. Шахмурзова, А. А. Жанситов, А. Э. Байказиев, К. Х. Теунова, С. Ю. Хаширова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 6. – С. 4–14.
2. Бородулин, А. С. Полиэфиримиды для создания теплостойких полимерных композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами / А. С. Бородулин, А. Н. Калинин, А. Г. Терешков, С. С. Музыка // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2019. – № 11. – С. 94–100. DOI:10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100.
3. Borodulin, A. S. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters / A. S. Borodulin, A. N. Kalinnikov, R. C. Bazheva at all. – International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2018. Vol. 9 (13). Pp. 1117–1127.
4. Обзор линейки термопластичных полиимидов AURUM: [Электронный ресурс] // Mitsui Chemicals. – Режим доступа: URL: <https://jp.mitsuichemicals.com/en/special/aurum/properties/>. (Дата обращения: 18.10.2025 г.).
5. Пат. 2826011 Российская Федерация, МПК C08G 73/10 Способ получения оптически прозрачных полиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, В. С. Шаляпина; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.
6. Пат. 2825872 Российская Федерация, МПК C08G 73/10 Способ получения оптически прозрачных полиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, В. С. Шаляпина; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.
7. Пат. 2826013 Российская Федерация, МПК C08G 73/10 Способ получения оптически прозрачных сополиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, С. В. Медников; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.
8. Пат. 2824070 Российская Федерация, МПК C08G 73/10, H01B 1/04 Способ получения оптически прозрачных сополиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова,

Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, С. В. Медников; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.

9. Feng, X. Thermoplastic Polyimide (TPI) / X. Feng, J. Liu // High Performance Polymers and Their Nanocomposites. – 2018. – P. 149–219. – DOI:10.1002/9781119363910.ch6.

10. Гайле, А. А. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя / А. А. Гайле, В. Е. Сомов. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Химиздат, 2014. – С. 390.

11. Zha, J.-W., Functional Polyimide Dielectrics: Structure, Properties, and Applications, Wiley-VCH GmbH, 2025. – 296 p. – ISBN: 978-3-527-35433-7

12. Kholkhoev, B. C. 4D-printing of high-temperature shape-memory polymers based on polyimide, N,N-dimethylacrylamide and photoactive cross-linkers / B. C. Kholkhoev, A. N. Nikishina, K. N. Bardakova, Z. A. Matveev, D. A. Sapozhnikov, Y. M. Efremo, P. S. Timashev, V. F. Burdukovskii // Polymer. – 2024. – V. 299. – P. 117–129.

REFERENCES

1. Methods for synthesis of polyetherimides / Kurdanova Zh. I., Shakhmurzaova K. T., Zhansitov A. A., Baikaziev A. E., Teunova K. Kh., Khashirova S. Yu. // Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – Vol. 62, No. 6. – P. 4–14.
2. Borodulin, A. S., Kalinnikov A.N., Tereshkov A.G., Muzika S.S. Polyesterimides for creating heat-resistant polymer composite materials with high physico-mechanical properties // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. – 2019. – № 11. – P. 94–100. – DOI:10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100.
3. Borodulin, A. S., Kalinnikov A.N., Bazheva, R. C. at all. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters. - International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – Vol. 9 (13). – Pp. 1117–1127.
4. Overview of the AURUM thermoplastic polyimide line: [Электронный ресурс] // Mitsui Chemicals. – Режим доступа: URL: <https://jp.mitsuichemicals.com/en/special/aurum/properties/>. (Дата обращения: 18.10.2025 г.).
5. Patent 2826011 Russian Federation, IPC C08G 73/10. Method for Producing Optically Transparent Polyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, V. S. Shalyapina; Volgograd State Technical University. – 2024.
6. Patent 2825872 Russian Federation, IPC C08G 73/10. Method for Producing Optically Transparent Polyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, V. S. Shalyapina; Volgograd State Technical University. – 2024.
7. Patent 2826013 Russian Federation, IPC C08G 73/10. Method for Producing Optically Transparent Copolyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, S. V. Mednikov; Volgograd State Technical University. – 2024.
8. Patent 2824070 Russian Federation, IPC C08G 73/10, H01B 1/04. Method for Producing Optically Transparent Copolyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, S. V. Mednikov; Volgograd State Technical University. – 2024.
9. Feng, X., Thermoplastic Polyimide (TPI) / X. Feng, J. Liu // High Performance Polymers and Their Nanocomposites. – 2018. – P. 149–219. DOI:10.1002/9781119363910.ch6.

10. Gaile, A. A. Sulfolane: Properties and Application as a Selective Solvent / A. A. Gaile, V. E. Somov. – 2nd ed., rev. and add. – Saint Petersburg : Khimizdat, 2014. – P. 390.

11. Zha, J.-W. Functional Polyimide Dielectrics: Structure, Properties, and Applications, Wiley-VCH GmbH, 2025. – 296 p. – ISBN: 978-3-527-35433-7

12. Kholkhoev, B.C. 4D-printing of high-temperature shape-memory polymers based on polyimide, N,N-dimethylacrylamide and photoactive cross-linkers / Kholkhoev B.C., Nikishina A.N., Bardakova K.N., Matveev Z.A., Sapozhnikov D. A., Efremo Y. M., Timashev P. S., Burdukovskii V. F. // Polymer. – 2024. – V. 299. – P. 117–129.

*I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Rogozhkina
R. V. Brunilin, A. A. Burko, V. D. Ivanova*

**FEATURES OF POLYESTERIMIDE PRODUCTION BASED
ON 2,2-BIS(4-(3,4-DICARBOXYPHENOXY)PHENYL)PROPANE
AND 4,4'-(1,3-PHENYLENEDIOXY)DIANILINE IN SULFOLANE
AND THE STUDY OF ITS PROPERTIES**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Maria A. Rogozhkina, w_marika_w@mail.ru

Abstract. It is shown that a single-stage high-temperature polycondensation method in a solution with azeotropic distillation of water (sulfolane:toluene system) makes it possible to synthesize polyetherimide (PEI) based on 2,2-bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane and 4,4'-(1,3-phenylenedioxy)dianiline with high, in comparison with the industrial analogue SuperAurum, values of reduced viscosity and, accordingly, a higher molecular weight. Due to the higher molecular weight of the PEI sample synthesized under the proposed conditions, it outperforms the comparison sample in a set of key characteristics: thermal-oxidative stability (the temperature of 5 % weight loss is 20 °C higher) and tensile strength (110 MPa compared to 90 MPa for SuperAurum) of the polyimide film. For the synthesized PEI, the presence of a shape memory effect (sme) with an activation temperature of ~240 °C was demonstrated using the U-test, which opens up prospects for the creation of new-generation functional materials.

Keywords: polyetherimides, U-shape test, tensile strength, SuperAurum

Acknowledgments: The authors thank the Volgograd State Technical University's Physical-Chemical Research Methods Shared Use Center for the study of the thermo-oxidative stability of polyethylene terephthalate (Center Engineer D.S. Bykov) and the Department of Chemically Inorganic Polyethylene (CTPE) for mechanical strength testing (Teacher D.A. Nilidin, Department of Chemically Inorganic Polyethylene).

Funding: This research was supported by the Russian Science Foundation (RSF Grant No. 25-13-00228, based on Agreement No. 25-13-00228 dated May 28, 2025).

For citation: Novakov I. A., Alykova E. A., Savelyev E. N., Rogozhkina M. A., Brunilin R. V., Burko A. A., Ivanova V. D. Features of polyesterimide production based on 2,2-bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane and 4,4'-(1,3-phenylenedioxy)dianiline in sulfolane and the study of its properties. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 84–89. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-84-89.

Information about the authors:

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

Elena A. Alykova – PhD in Chemistry, Associate Professor of the FAHP Department VSTU

Evgeny N. Savelyev – leading engineer of the CKP FKhM VSTU

Maria A. Rogozhkina – PhD in Chemistry, is a senior lecturer at the Department of TVVM VSTU

Roman V. Brunilin – PhD in Chemistry, Associate Professor of the FAHP Department VSTU

Andrey A. Burko – postgraduate student of the FAHP Department VSTU

Vera D. Ivanova – is a student of HT-343 VSTU

Contribution of the authors:

Ivan A. Novakov – final approval of the version for publication.

Elena A. Alykova – idea development and methodology design, writing the article.

Evgeny N. Savelyev – idea development and methodology design.

Maria A. Rogozhkina – data analysis, result interpretation, writing the article.

Roman V. Brunilin – investigation of the shape memory effect.

Andrey A. Burko – conducting experiments, data collection, writing the article.

Vera D. Ivanova – conducting experiments, material preparation.

Статья поступила в редакцию 24.10.2025, доработана 17.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 24.10.2025, revised 17.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК: 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-90-98

Научная статья

Original article

*С. В. Борисов, А. А. Любимогов, Д. А. Хамзина, Т. М. Горбатенко
В. Ю. Проселков, М. А. Ваниев, И. А. Новаков*

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
РАСТВОРАМИ ФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Сергей Владимирович Борисов, borisov.volgograd@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние растворов фосфатов алюминия в фосфорной кислоте на эпоксидную композицию на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, моноглицидилового эфира н-бутанола и отвердителя триэтилентетрамина. Установлено, что введение в композицию 1,10–3,85 масс. ч. указанного раствора позволяет получать высокомолекулярные (2,91–3,04 ГПа) полимерные материалы, характеризующиеся значениями кислородного индекса $22,0 \div 24,5$ % об.

Ключевые слова: эпоксидная смола, фосфаты алюминия, фосфорная кислота, моноглицидиловый эфир н-бутанола, пониженная горючесть

Благодарности: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ (из средств программы развития «Приоритет 2030» по соглашению № 075-15-2025-063) в рамках научного проекта № 17/634-24.

Для цитирования: Борисов С. В., Любимогов А. А., Хамзина Д. А., Горбатенко Т. М., Проселков В. Ю., Ваниев М. А., Новаков И. А. Разработка полимеров пониженной горючести на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных растворами фосфатов алюминия в фосфорной кислоте. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 90–98. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-90-98.

Информация об авторах:

Сергей Владимирович Борисов – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Андрей Андреевич Любимогов – аспирант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: andrei.lyubibogov@yandex.ru

Дарья Александровна Хамзина – ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: dariakham@yandex.ru

Татьяна Максимовна Горбатенко – студент-магистрант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: gorbatenko.tanya.03@bk.ru

Василий Юрьевич Проселков – студент-магистрант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: proselkov2003@gmail.com

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: vaniev@vstu.ru

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Вклад авторов:

С. В. Борисов – анализ полученных данных, проведение расчетов, написание текста статьи.

А. А. Любимогов – огневые испытания образцов полимеров, редакция текста статьи.

Д. А. Хамзина – физико-механические испытания образцов полимеров, редакция текста статьи.

Т. М. Горбатенко – наработка и пробоподготовка образцов полимеров, редакция текста статьи.

В. Ю. Проселков – наработка и пробоподготовка образцов полимеров, редакция текста статьи.

М. А. Ваниев – разработка рецептур, постановка задач, редакция текста статьи.

И. А. Новаков – разработка рецептур, постановка задач, редакция текста статьи.

Введение

Создание трудногорючих эпоксидных полимеров возможно с использованием таких смол, как, например, ЭХД или УП-631 [1–4]. Однако эти олигомеры содержат в своей структуре атомы галогенов, что находится в противоречии с экологическими требованиями Стокгольмской конвенции, изданными Агентством ООН по вопросам окружающей среды, согласно которым применение галогенсодержащих антипиренов должно быть ограничено [5]. В связи с этим возникает необходимость разработки новых материалов с пониженной горючестью, не содержащих галогенов, например, путем модификации эпоксидиановой смолы различными соединениями фосфора [6–9]. В частности, этого можно добиться путем совмещения эпоксидных олигомеров с кислыми фосфатами металлов. Фосфорная кислота активно взаимодействует с эпоксидными группами, и использовать ее в качестве модифицирующей добавки очень проблематично. Вместе с тем, фосфорная кислота и ее производные довольно перспективны, как отверждающий и антипиреирующий агент эпоксидных смол [10; 11]. Однако для этого необходимо использовать не чистую фосфорную кислоту, а в сочетании с добавками, которые будут ингибировать взаимодействие фосфорной кислоты с эпоксидными группами. Ранее в этом направлении нами были разработаны эпоксидные композиции, содержащие 1,10–3,85 масс. ч. модификатора в виде алюминия, растворенного в ортофосфорной кислоте [12; 13]. Их отверждение позволяет получать высокомодульные (2,3–3,1 ГПа) самозатухающие полимерные композиты (КИ = 25). Вместе с тем, обозначенные олигомерные композиции характеризуются высокой начальной вязкостью (до 4500 мПа·с) и малым временем жизнеспособности (до 30 минут). Это обстоятельство является существенным ограничением при изготовлении армированных полимерных композиционных материалов на основе разработанных ранее композиций. Улучшения технологичности можно добиться путем введения в рецептуру активного разбавителя, в частности, моноглицидилового эфира н-бутанола. Выбор в пользу соединений группы лапроксидов обусловлен их способностью хорошо совмещаться с эпоксидными смолами с получением материалов, отличающихся оптической однородностью, повышенными трещиностойкостью, ударной вязкостью и прочностью на растяжение и сжатие [14]. Среди ряда

лапроксидов марка 201Б обладает наименьшей вязкостью – не более 2,5 мПа·с [15].

Целью данной работы является модификация эпоксидных олигомеров растворами фосфатов алюминия в фосфорной кислоте для получения полимерных материалов с пониженной горючестью.

Экспериментальная часть

Для исследований использовалась эпоксидиановая смола ЭД-20 (ООО «Полико Ритейл»). Отверждающим агентом выбран триэтилентетрамин (ТЭТА) (95 % масс., ООО «Полико Ритейл»). В качестве модифицирующих добавок применяли алюминиевый порошок марки ПА-1 (98 % масс., ООО «Русхим»). Раствор фосфатов алюминия получали взаимодействием алюминия с избытком ортофосфорной кислоты (85 % масс., ООО «Русхим.ру») в течение 48 часов при температуре 22–25 °С. При этом протекали взаимодействия, приводящие к формированию в растворе одновременно полностью замещенных и кислых фосфатов [16]. В качестве активного разбавителя использовался моноглицидиловый эфир н-бутанола (Лапроксид-201Б) (содержание эпоксидных групп не менее 25 % масс., АО «ХИМЭКС Лимитед»).

Композиции отверждали в прямоугольных силиконовых формах в течение 24 часов при температуре 22–25 °С с последующим термостатированием при температуре 70 °С в течение четырех часов.

Реокинетические исследования проведены при помощи программируемого ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-II + Pro в соответствии с ГОСТ 25271-93.

Физико-механические испытания на статический изгиб в соответствии с ГОСТ 4648-2014 проводили с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG) при скорости движения верхней опоры 2 мм/мин.

Температуру размягчения полимеров определяли по методу Вика в соответствии с ГОСТ 15088-2014 на приборе GT-HV2000-3.

Кислородный индекс полимерных композитов определялся в соответствии с ГОСТ 21793-76 на приборе Oxigen Index Module (Concept Equipment Limited).

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ 15139-69 в дистиллированной воде.

Содержание гель-фракции оценивали путем экстрагирования в аппарате Сокслета в течение

24 часов кипящим толуолом (хч, 99,8 % масс., АО «Экос-1») согласно ГОСТ 5789-78.

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали согласно ГОСТ 29127-91. Испытание проводили с помощью дериватографа системы «Паулик Паулик. Эрдеи» «Q-1500D» (МОН) в среде воздуха в динамическом режиме нагрева (10 °С/мин) в соответствии с ГОСТ 29127-91. Масса навески составляла 100±5 мг.

Обсуждение результатов

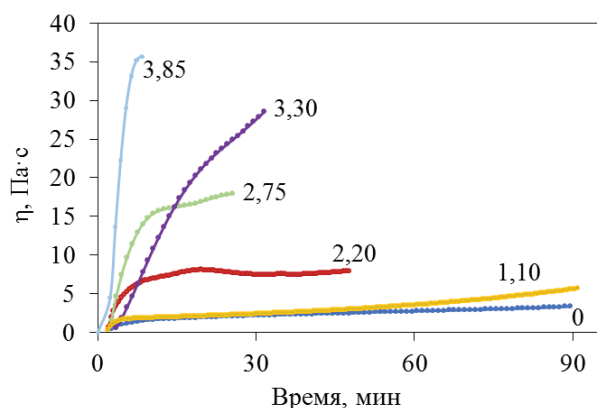
Содержание активного разбавителя на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20 составляло 10 масс. ч., что соответствует рекомендациям производителя [16] (табл. 1). Содержание раствора фосфата алюминия в фосфорной кислоте варьировалось исходя из того, чтобы его доля составляла от 1,0 до 3,5 % масс. в пересчете на всю композицию.

Таблица 1

Содержание компонентов в рецептурах, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Шифр рецептуры	ЭД – 20, масс.ч.	ТЭТА, масс.ч.	Лапроксид – 201Б, масс.ч.	Раствор фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, масс. ч.
1	100	10	10	1,10
2				2,20
3				2,75
4				3,30
5				3,85
0				–

Для выявления характера отверждения разработанных связующих нами были проведены реокинетические исследования, результаты которых представлены на рис. 1.



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.) в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте.

Соотношение ЭД-20:ТЭТА:
Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.

Рис. 1. Зависимости изменения динамической вязкости от времени отверждения для связующих, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что независимо от соотношения компонентов значения динамической

вязкости начинают расти сразу после их совмещения. При этом начальный уровень вязкости связующих находится в интервале от 0,8 до 4,5 Па·с. Для большинства рецептур время достижения вязкости 2 Па·с составляет около трех минут. Связующие с такой скоростью изменения вязкости могут быть использованы при изготовлении полимерных композиционных материалов методом инъекции [17].

На рис. 2 представлены графические зависимости, полученные в результате физико-механических испытаний на статический изгиб в зависимости от содержания модифицирующего компонента.

Анализируя данные рис. 2, можно отметить, что в условиях эксперимента практически все разработанные образцы характеризуются более высокими значениями модуля упругости и относительной деформации при статическом изгибе. Согласно полученным данным, наиболее высокие результаты характерны для образцов, содержащих 2,75 масс. ч. раствора фосфатов алюминия, для которых значение модуля упругости составляет 3,04 ГПа, относительная деформация при статическом изгибе 2,0 %. Это превышает аналогичные значения для немодифицированных образцов на 9,6 и 25 % соответственно. Относительная деформация при этом достигла значения 1,8 %.

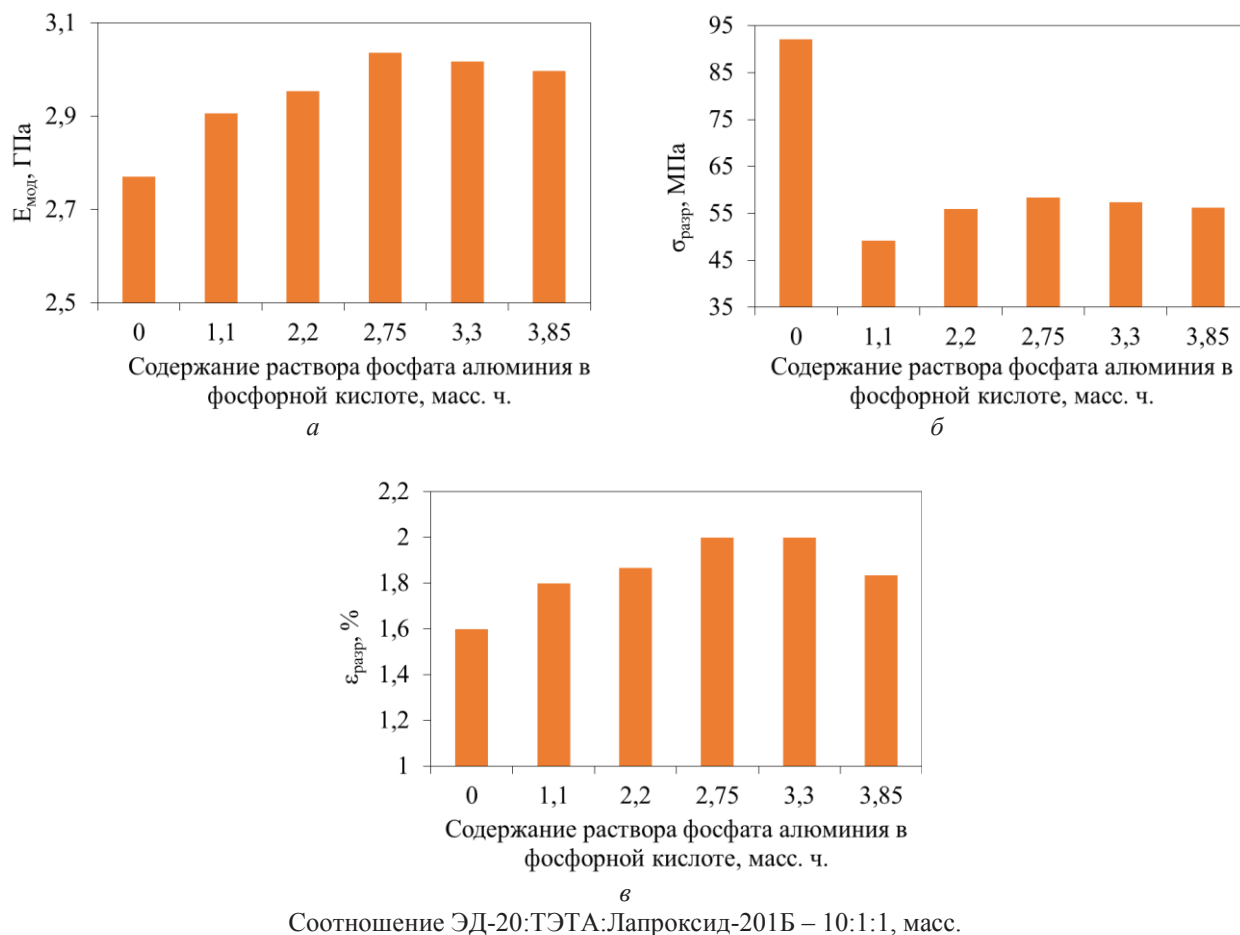


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (а), разрушающего напряжения (б) и относительной деформации (в) при статическом изгибе образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

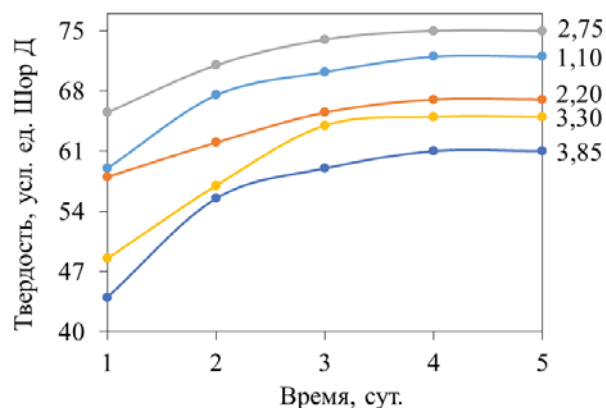


Рис. 3. Изменение твердости нетермостатированных образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, в зависимости от времени отверждения

На рис. 3 представлено изменение твердости нетермостатированных образцов в зависимости от времени отверждения при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Характер графических зависимостей рис. 3 свидетельствует о том, что во всех случаях имеет место пост эффект, заключающийся в повышении твердости. Практически для всех рецептур плато достигается на 4 сутки отверждения в зависимости от рецептурного состава. Следует отметить, что достигаемые при этих условиях отверждения значения твердости образцов близки к твердости термостатированных при 70°C в течение 4 часов полимерных материалов.

В ходе оценки температуры размягчения по Вика выявлено небольшое увеличение показателя пропорционально росту концентрации модификатора (рис. 3).

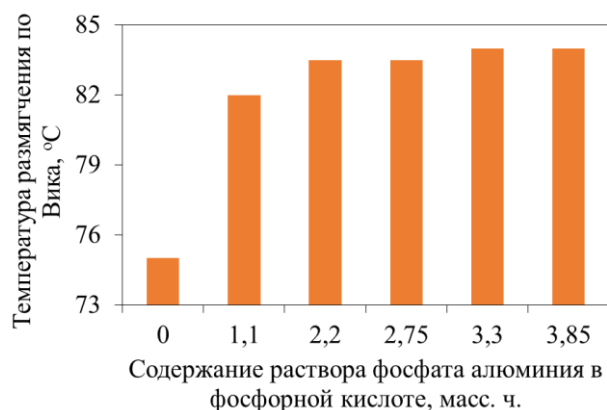
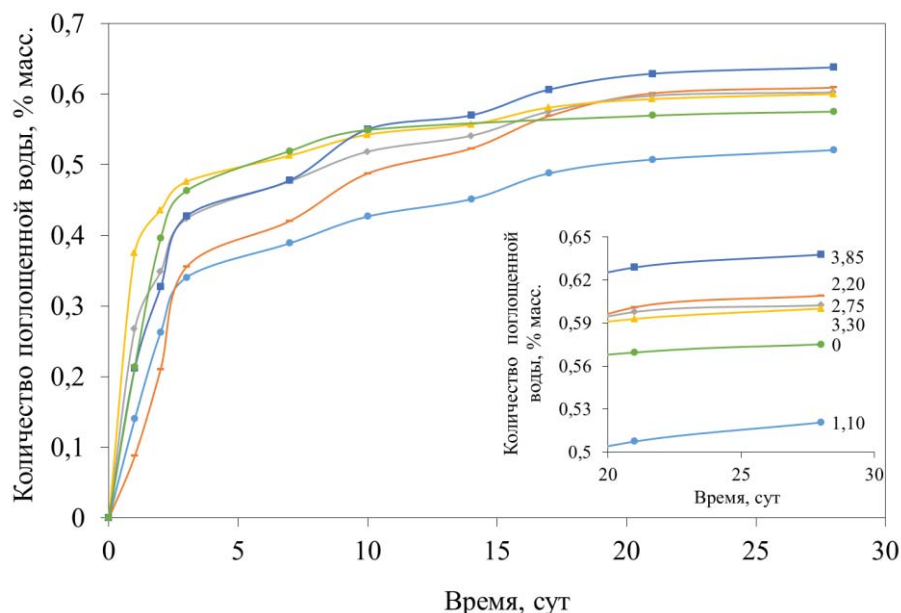


Рис. 4. Значения температуры размягчения по Вика образцов в зависимости от содержания раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Согласно данным рис. 4, для образца без модификатора температура размягчения по Вика составила 76 °C. Для образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, данный показатель составляет 82–84 °C.

Можно предположить, что зафиксированное увеличение значений данной характеристики связано с ростом степени сшивки образцов благодаря участию фосфорной кислоты в формировании трехмерно-сшитой структуры.

Вместе с тем, эти данные находятся в некотором противоречии с результатами водопоглощения, представленными на рис. 5.



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.) в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте. Соотношение ЭД-20:ТЭТА:Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.

Рис. 5. Зависимости количества поглощенной воды от времени экспозиции образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Согласно полученным данным, максимальный уровень водопоглощения на 28 сутки у всех образцов достаточно близок. Вероятно, в данном случае влияние оказывает не только степень сшивки материалов, но и доля фосфатных компонентов в них [18]. Максимальное количество поглощенной воды при этом не превышает 0,65 % масс.

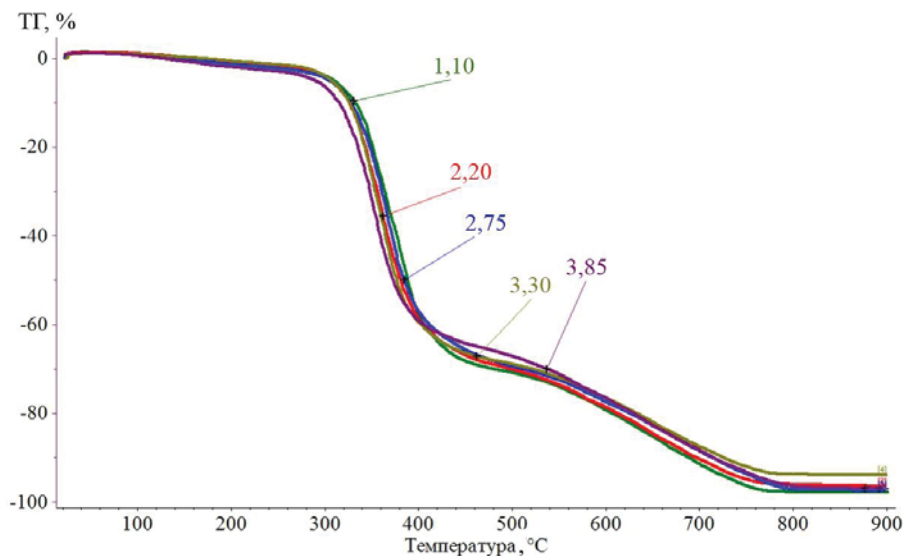
Количество гель-фракции во всех исследуемых материалах составляет около 97 %.

Это свидетельствует о том, что отвержде-

ние композиций, содержащих раствор фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, протекает также полно, как и не модифицированных образцов.

На рис. 6 представлены результаты термогравиметрического анализа.

Характер всех кривых рис. 6 практически идентичен. В интервале температур 310–400 °C для всех образцов отмечено резкое повышение скорости термоокисления, выражающееся в активной потере массы.



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.)
в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте.
Соотношение ЭД-20:ТЭТА:Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.
Испытания проводили в среде воздуха в динамическом режиме нагрева (10 °С/мин)

Рис. 6. Данные термогравиметрического анализа образцов,
модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

В табл. 2 представлены результаты определения кислородного индекса. Можно видеть, что данный показатель достигает 24,5 % об. Важным обстоятельством является то, что содержание фосфора в образцах при этом не пре-

вышает 1 % масс. Вместе с тем, для снижения горючести, как правило, необходимо, чтобы в составе материала было не менее 2,0–4,5 % фосфора от массы полимера [20; 21].

Таблица 2

Результаты определения кислородного индекса образцов
и теоретическое содержание в них фосфора и алюминия

Шифр рецептуры	ЭД-20, масс. ч.	ТЭТА, масс. ч.	Лапроксид – 201Б, масс. ч.	Раствор фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, масс. ч.	Содержание (теор.) Р, % масс	Содержание (теор.) Al, $\cdot 10^3$ % масс	КИ, % об.
1	100	10	10	1,10	0,24	9,1	22,0
2				2,20	0,48	18,0	22,5
3				2,75	0,60	22,4	23,5
4				3,30	0,72	26,8	25,0
5				3,85	0,84	31,1	24,5
0				0	0	0	19,0

Выводы

В результате проведенных исследований разработаны полимеры с пониженной горючестью на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, моноглицидилового эфира н-бутанола, отвердителя триэтилентетрамина и модифицирующей добавки в виде раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте. Максимальные значения разрушающего напряжения и модуля упругости при статическом изгибе составляют

58,4 МПа и 3,04 ГПа соответственно, а значения кислородного индекса достигают 24,5 % об. В целом это может быть обусловлено специфическим влиянием катионов алюминия и фосфат-анионов на структуру полимерной матрицы. Комплекс достигаемых показателей предопределяет перспективу применения эпоксидных смол, модифицированных фосфатами алюминия, для изготовления полимерных композиционных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Батизат, Д. В. Негорючие клеевые композиции на основе бромированных эпоксидных смол для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения / Д. В. Батизат, Л. И. Аниховская, С. Л. Барботько, А. М. Сахаров, А. А. Ярош // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 2. – С. 9–14.
2. Выгодский, Я. С. Новые полимерные системы на основе эпоксидных олигомеров и кардовых полиимидов / Я. С. Выгодский, Л. И. Комарова, Ю. В. Антипов // ВМС. Серия А. 1995. № 2.
3. Barontini, F., Cozzani V., Petarca L. Calorimetric and Kinetic Analysis of the Diglycidyl Ether of the Bisphenol A / Tetrabromobisphenol A Reaction for the Production of Linear Brominated Epoxy Resins // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. Vol. 39. P. 855–863.
4. Павловский, К. А. Разработка связующего, не поддерживающего горение углепластика, для изготовления толстостенных изделий из ПКМ методом прессового формования / К. А. Павловский, Г. А. Ямщикова, А. Г. Гуняева, М. Ю. Ульянов // Труды ВИАМ. – 2016. – № 4(40). – С. 8. – DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-4-8-8.
5. Лаллас, Питер Л. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях / Американский журнал международного права. // 2001. 95 (3) : 692–708. – doi : 10.2307/2668517.
6. Барботько, С. Л. Армированные композитные материалы на основе фосфорсодержащих связующих с перспективными физико-механическими и пожаробезопасными свойствами / С. Л. Барботько, О. С. Вольный, М. М. Боченков [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 69–84. – DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
7. Зиновьева, Е. Г. Фосфорсодержащие триолы и огнестойкие эпоксидные композиции на их основе / Е. Г. Зиновьева, О. А. Коляшин, В. А. Ефимов, Н. И. Кольцов // Вестник ЧГУ. – 2005. – № 2.
8. Сахабиева, Э. В. Модификаторы эпоксидных полимеров полифункционального действия / Э. В. Сахабиева // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9.
9. Szolyga, M. Phosphorus-Containing Silsesquioxane Derivatives as Additive or Reactive Components of Epoxy Resins / M. Szolyga, M. Dutkiewicz, M. Nowicki, K. Sławińska, M. Celiński, B. Marciniak // Materials 2020, 13, 5373. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/ma13235373>.
10. Cuminet, F. Phosphorus acid: an asset for flame-retardant sustainable vitrimers / F. Cuminet, N. Vanachte, C. Farina, M. Denis [a. o.] // Polymer Chemistry. – 2024. 15. – DOI: 10.1039/D3PY01328F.
11. Zou, Y. Phosphoric acid-based hydrogen-bonded organic framework offer both photoluminescence-functionalized and excellent flame retardancy for epoxy composite / Y. Zou, Z. Xiong, Y. Li, W. Cui // Chemical Engineering Journal. – 2023. 476. – doi: 46651. 10.1016/j.cej.2023.146651.
12. Патент № 2784430 C1 Российская Федерация, МПК C08L 63/00, C08K 3/32, C08K 3/08. Способ получения композитов пониженной горючести на основе эпоксидиановой смолы : № 2021137875 : заявл. 21.12.2021 : опубл. 24.11.2022 / Е. В. Павленко, М. А. Ваниев, С. В. Борисов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет".
13. Патент № 2784431 C1 Российская Федерация, МПК C08L 63/02, C08K 3/016, C08K 3/32. Способ получения композитов пониженной горючести на основе эпоксидиановой смолы : № 2022101628 : заявл. 25.01.2022 : опубл. 24.11.2022 / Е. В. Павленко, М. А. Ваниев, С. В. Бо-

рисов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет".

14. Лапроксид 301Г: активный разбавитель 301 с доставкой по всей России – «Меркурий» [Электронный ресурс] // Меркурий. Химическая продукция – 2025. – Режим доступа : <https://www.mercoil.ru/catalog/khimicheskaya-produktsiya/aktivnyy-razbavitel-laproxid-301g/> (дата обращения 23. 09. 2025 г.).
15. Лапроксид 201Б [Электронный ресурс] // КОН-КОРД. – Красногорск. – 2020. – Режим доступа : <https://konkordpro.ru/prochee/laproxid-201b.html> (дата обращения : 23. 09. 2025 г.).
16. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химия» и специальности «Неорганическая химия» / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. проф. Р. А. Лидина. – 3-е изд., испр.. – М. : Химия, 2000. – 479 с.
17. Чурсова, Л. В. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе : практическое руководство / Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т. А. Гребенева, И. Ю. Кутергина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2020. – 576 с.
18. Каталог оборудования АСД-ТЕХНИКА [Электронный ресурс] // АСД-техника – 2022 – Режим доступа : <https://asdteh.com/oborudovanie/> (дата обращения : 25. 09. 2025 г.).
19. Шаулов, А. Термопластичные поликомплексы аллюмофосфатов с анилином / А. Шаулов, Е. Нечволодова, Р. Сакович, А. Грачев [и др.] Химическая физика. – 2019. – 38. 76-82. doi : 10.1134/S0207401X19020122.
20. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. II. Initial flame retardance and mechanistic studies / A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol. // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 82, № 2. – P. 347–355.
21. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III. Cone calorimeter experiments and investigation of residues / A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol // Polymer Degradation and Stability – 2005. – Vol. 88, № 1. – P. 92–97.

REFERENCES

1. Batizat, D. V., Anikhovskaya L.I., Barbotko S.L., Sakharov A.M., Yarosh A.A. Non-flammable adhesive compositions based on brominated epoxy resins for the production of film adhesives and structural adhesive prepregs // Klei. Germetiki. Tekhnologii. – 2016. – N 2. – Pp. 9–14.
2. Vygodskii, Ya. S., Komarova L. I., Antipov Yu. V. New polymer systems based on epoxy oligomers and cardo polyimides // VMS. Seriya A. – 1995. – N 2.
3. Barontini, F., Cozzani V., Petarca L. Calorimetric and Kinetic Analysis of the Diglycidyl Ether of the Bisphenol A / Tetrabromobisphenol A Reaction for the Production of Linear Brominated Epoxy Resins // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. – P. 855–863.
4. Development of a binder that does not support combustion of carbon plastic for the manufacture of thick-walled products from PCM by press molding / K. A. Pavlovskii, G. A. Yamshchikova, A. G. Gunyaeva, M. Yu. Ul'kin // Trudy VIAM. – 2016. – № 4(40). – P. 8. – DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-4-8-8.

5. Lallas, Peter L. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants // American Journal of International Law. – 2001. 95 (3) : 692–708. doi :10.2307/2668517
6. Reinforced composite materials based on phosphorus-containing binders with promising physical, mechanical and fire-safe properties / S. L. Barbot'ko, O. S. Vol'nyi, M. M. Bochenkov [et al.] // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. – 2024. – Vol. 26, № 1. – Pp. 69–84. – DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
7. Zinov'eva, E. G., Kolyamshin O. A., Efimov V. A., Kol'tsov N. I. Phosphorus-containing triols and fire-resistant epoxy compositions based on them // Vestnik ChGU. – 2005. – № 2.
8. Sakhabieva, E. V. Modifiers of epoxy polymers of polyfunctional action // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2010. – № 9.
9. Szohyga, M., Dutkiewicz M., Nowicki M., Sałasińska K., Celiński M., Marciniec B. Phosphorus-Containing Silsesquioxane Derivatives as Additive or Reactive Components of Epoxy Resins // Materials 2020, 13, 5373. [https : // doi.org / 10.3390/ma13235373](https://doi.org/10.3390/ma13235373)
10. Cuminet, F., Vanachte N., Farina C., Denis M. Phosphorus acid: an asset for flame-retardant sustainable vitrimers // Polymer Chemistry. 2024. 15. DOI: 10.1039/D3PY01328F.
11. Zou, Y., Xiong Z., Li Y., Cui W. Phosphoric acid-based hydrogen-bonded organic framework offer both photoluminescence-functionalized and excellent flame retardancy for epoxy composite // Chemical Engineering Journal. 2023. 476. doi: 46651. 10.1016/j.cej.2023.146651.
12. Patent № 2784430 C1 Russian Federation, IPC C08L 63/00, C08K 3/32, C08K 3/08. Method for producing reduced-flammability composites based on epoxy-diane resin: № 2021137875 : filed 21.12.2021 : publ. 24.11.2022 / E. V. Pavlenko, M. A. Vaniev, S. V. Borisov [et al.] ; applicant Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University".
13. Patent № 2784431 C1 Russian Federation, IPC C08L 63/02, C08K 3/016, C08K 3/32. Method for producing reduced-flammability composites based on epoxy-diane resin: № 2022101628 : filed 25.01.2022 : publ. 24.11.2022 / E. V. Pavlenko, M. A. Vaniev, S. V. Borisov [et al.] ; applicant Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University".
14. Laproksid 301G: active diluent 301 with delivery across Russia – «Merkuriy» [Electronic resource] // Mercuriy. Khimicheskaya produktsiya – 2025. – Access mode : <https://www.mercoil.ru/catalog/khimicheskaya-produktsiya/aktivnyy-razbavitel-laproksid-301g/> (accessed 23. 09. 2025).
15. Laproksid 201B [Electronic resource] // KONKORD. – Krasnogorska. – 2020. – Access mode : <https://konkordpro.ru/prochee/laproksid-201b.html> (accessed : 23. 09. 2025).
16. Lidin, R. A. Chemical properties of inorganic substances: Textbook for university students studying in the field of "Chemistry" and the specialty "Inorganic chemistry" / R.A. Lidin, V.A. Molochko, L.L. Andreeva; Ed. by prof. R.A. Lidin. – 3rd ed., rev. – M. : Khimiya, 2000. – 479 p.
17. Epoxy resins, hardeners, modifiers and binders based on them: a practical guide / L. V. Chursova, N. N. Panina, T. A. Grebeneva, I. Yu. Kuterbina. - Saint-Petersburg : TsOP "Professiya", 2020. – 576 p.
18. ASD-TEKHNIKA equipment catalog [Electronic resource] // ASD-tekhnika – 2022 – Access mode : <https://asdteh.com/oborudovanie/> (accessed : 25. 09. 2025).
19. Shaulov, A. Thermoplastic polycomplexes of aluminoborophosphates with aniline / A. Shaulov, E. Nechvolodova, R. Sakovich, A. Grachev [et al.] // Chemical Physics. – 2019. – 38. Pp. 76–82. doi : 10.1134/S0207401X19020122.
20. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. II. Initial flame retardance and mechanistic studies // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 82, № 2. – P. 347–355.
21. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III. Cone calorimeter experiments and investigation of residues // Polymer Degradation and Stability – 2005. – Vol. 88, № 1. – P. 92–97.

**S. V. Borisov, A. A. Lyubibogov, D. A. Khamzina, T. M. Gorbatenko
V. Yu. Proselkov, M. A. Vaniev, I. A. Novakov**

DEVELOPMENT OF REDUCED-FLAMMABILITY POLYMERS BASED ON EPOXY OLIGOMERS MODIFIED WITH ALUMINUM PHOSPHATE SOLUTIONS IN PHOSPHORIC ACID

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Sergey V. Borisov, borisov.volgograd@yandex.ru

Abstract: The effect of aluminum phosphate solutions in phosphoric acid on an epoxy composition based on ED-20 epoxy-diane resin, n-butyl glycidyl ether, and triethylenetetramine hardener has been investigated. It was found that the introduction of 1,10–3,85 parts by weight of the specified solution into the composition allows for the production of high-modulus (2,91–3,04 GPa) polymer materials characterized by oxygen index values of 22,0–24,5 vol %.

Keywords: epoxy resin, aluminum phosphates, phosphoric acid, n-butyl glycidyl ether, reduced flammability

Acknowledgments: Equipment from the Physicochemical Research Methods Center of Common Use at Volgograd State Technical University was used in this study.

Funding: This study was supported by Volgograd State Technical University (from the Priority 2030 development program under agreement No. 075-15-2025-063) as part of research project No. 17/634-24.

For citation: Borisov S. V., Lyubibogov A. A., Khamzina D. A., Gorbatenko T. M., Proselkov V. Yu., Vaniev M. A., Novakov I. A. Development of reduced-flammability polymers based on epoxy oligomers modified with aluminum phosphate solutions in phosphoric acid. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 90–98. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-90-98.

Information about the Authors:

Sergey V. Borisov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of CTPE, VSTU

email: borisov.volgograd@yandex.ru

Andrey A. Lyubibogov – Postgraduate Student, Department of CTPE, VSTU

e-mail: andrei.lyubibogov@yandex.ru

Darya A. Khamzina – Assistant, Department of CTPE, VSTU

e-mail: dariakham@yandex.ru

Tatyana M. Gorbatenko – Master's Student, Department of CTPE, VSTU

e-mail: gorbatenko.tanya.03@bk.ru

Vasily Y. Proselkov – Master's Student, Department of CTPE, VSTU

e-mail: proselkov2003@gmail.com

Marat A. Vaniev – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of CTPE, VSTU

e-mail: vaniev@vstu.ru

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Contribution of the authors:

Sergey V. Borisov – analysis of the obtained data, performing calculations, writing the text of the article.

Andrey A. Lyubibogov – fire testing of polymer samples, editing the text of the article.

Darya A. Khamzina – physical-mechanical testing of polymer samples, editing the text of the article.

Tatyana M. Gorbatenko – development and sample preparation of polymer samples, editing the text of the article.

Vasily Y. Proselkov – development and sample preparation of polymer samples, editing the text of the article.

Marat A. Vaniev – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Ivan A. Novakov – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Статья поступила в редакцию 31.10.2025, доработана 13.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 31.10.2025, revised 13.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 678.764.43:678.012:541.64:536.495

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-98-106

Научная статья

Original article

С. В. Борисов, Ю. Н. Каменев, А. Б. Кочнов, М. А. Ваниев, И. А. Новаков

**ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИМЕТАКРИЛАТА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕМ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Сергей Владимирович Борисов, borisov.volgograd@yandex.ru

Аннотация. На основании изоконверсионных моделей Озавы–Флинна–Уолла и Фридмана рассчитаны значения эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса для процесса термоокислительной деструкции сополимеров, полученных на основе ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната, 2-гидроксипропилметакрилата и растворенного в них поливинилбутирала. Установлено, что увеличение доли фосфорсодержащего диметакрилата в рецептуре сополимеров способствует росту выхода более высокотермостойких продуктов деструкции на более поздних стадиях термоокисления, направляя процессы в диффузионную область. Полученные результаты расчетов можно использовать при прогнозировании срока службы изделий на основе исследуемых объектов.

Ключевые слова: фосфорсодержащий диметакрилат, термоокислительная деструкция, эффективная энергия активации, предэкспоненциальный множитель

Благодарности: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ (из средств программы развития «Приоритет 2030» по соглашению № 075-15-2025-063) в рамках научного проекта № 17/658-24.

Для цитирования: Борисов С. В., Каменев Ю. Н., Кочнов А. Б., Ваниев М. А., Новаков И. А. Термоокислительная деструкция полимеров на основе фосфорсодержащего диметакрилата, модифицированного поливинилбутиралем. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 98–106. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-98-106.

Информация об авторах:**Сергей Владимирович Борисов** – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Юрий Николаевич Каменев – аспирант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: kamenev45@mail.ru

Александр Борисович Кочнов – инженер-исследователь ВолгГТУ

e-mail: koch@vstu.ru

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: vaniev@vstu.ru

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Вклад авторов:**С. В. Борисов** – наработка и пробоподготовка образцов полимеров, проведение расчетов, написание текста статьи.**Ю. Н. Каменев** – проведение расчетов, подбор литературы, редакция текста статьи.**А. Б. Кочнов** – синтез ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната, редакция текста статьи.**М. А. Ваниев** – разработка рецептур, постановка задач, редакция текста статьи.**И. А. Новаков** – разработка рецептур, постановка задач, редакция текста статьи.

В результате проведенных ранее исследований были разработаны полимер-мономерные композиции (ПМК) на основе растворов поливинилбутирала (ПВБ) в смеси ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-) метилфосфоната (ФОМ-II) и 2-гидроксипропилметакрилата (2-ГПМА). Продукты их полимеризации представляют собой оптически прозрачные (коэффициент светопропускания при длине волны 670 нм достигает 89 %) высокосшитые (содержание гелефракции 92–95 % масс.) полимерные материалы с повышенной адгезией к силикатному стеклу (до 30,5 МПа при сдвиге) и пониженной горючестью (величина кислородного индекса 24,0–32,5 % об.). В развитии исследования для оценки срока службы и прогнозирования поведения полимерного материала в процессе эксплуатации целесообразным является определение эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя в кинетическом уравнении термоокислительной деструкции. Для этого в настоящее время используют множество методов, позволяющих провести расчет по ТГ-кривым, полученным при различных скоростях нагрева, в частности, методики, приведенные в российских и международных стандартах [0; 0], а также изоконверсионные модели [3].

Целью данной работы является определение эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя термоокислительной деструкции полимерных материалов на основе растворов поливинилбутирала (ПВБ) в смеси ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната (ФОМ-II) и 2-гидроксипропилметакрилата (2-ГПМА).

Экспериментальная часть

Для исследований использовали ПВБ марки В-60Н Movital (Kuraray Specialities Europe GmbH, Германия) с молекулярной массой 95000, содержащий 18–21 % винилспиртовых, 75–80 % винилбутиральных и не более 4 % винилацетатных звеньев. Диметакрилат ФОМ-II был синтезирован по способу [4], позволяющему получать бесцветный прозрачный продукт. 2-ГПМА (ООО «Лаборатория метакриловых мономеров», г. Дзержинск) содержал > 97 % основного вещества и *n*-метоксифенол в качестве стабилизатора.

Образцы сополимеров получали радикальной полимеризацией в массе в присутствии 1 % пероксида бензоила (ПБ) при температуре 60 °С. В дальнейшем образцы выдерживали при температуре 70 °С в течение одного часа и 80 °С в течение одного часа.

Рецептуры исследуемых композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых композиций

Наименование компонента	Шифр рецептуры				
	1	2	3	4	5
	Массовое соотношение, %				
ФОМ-II	100	60	50	40	30
2-ГПМА	0	30	40	50	60
ПВБ	0	10	10	10	10

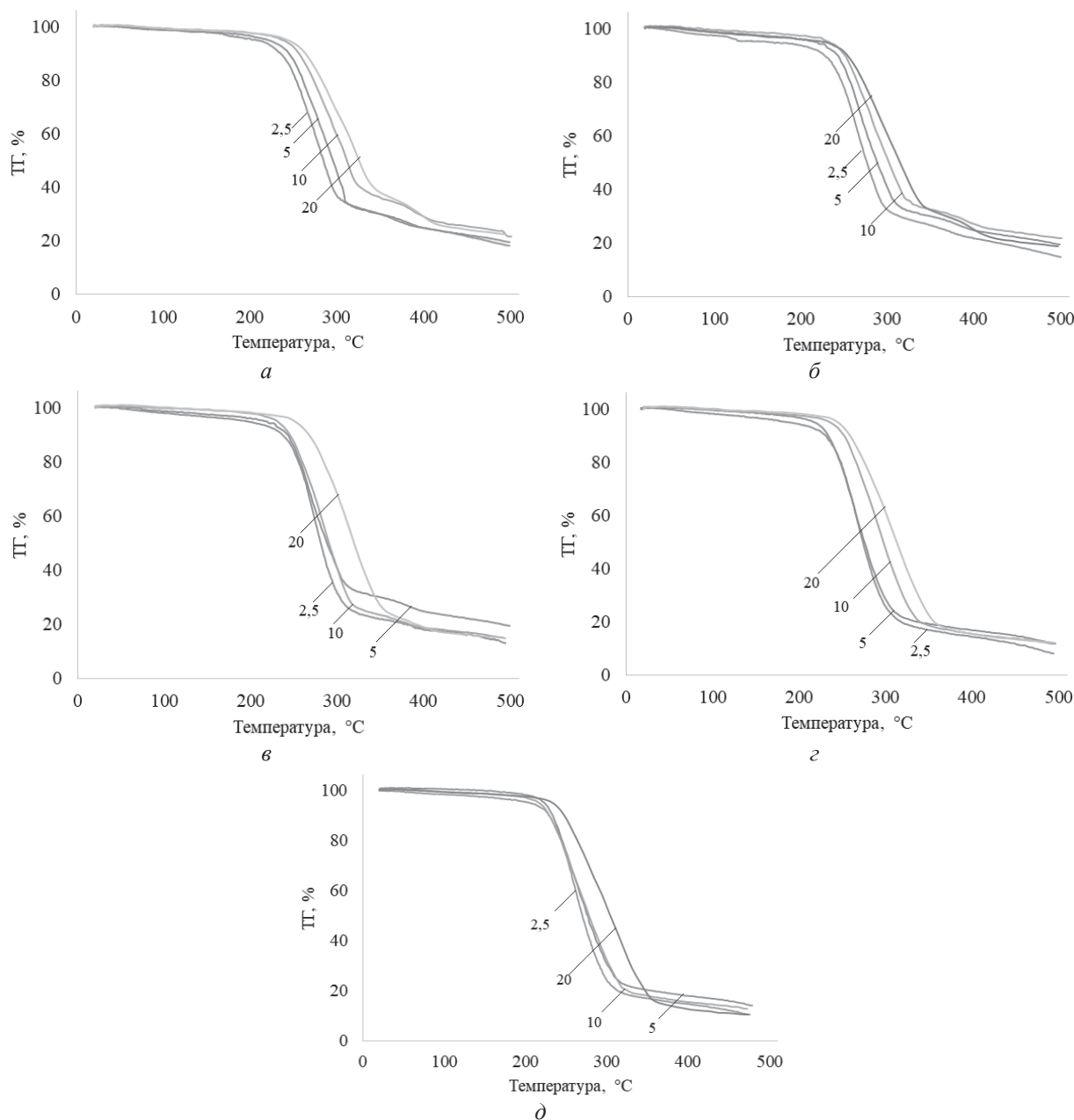
Для изучения кинетики термоокислительной деструкции использовали метод термогравиметрического анализа. Исследования проводили в среде воздуха на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдей» в динамическом режиме нагрева (2,5, 5, 10 и 20 °С/мин). Масса навески 104 ± 5 мг.

Определение кинетических параметров термоокислительной деструкции разработанных материалов производилось в соответствии

с методиками ГОСТ 9.715-86 и ASTM 698, а также изоконверсионными методами, в частности с использованием моделей Озавы–Флинна–Уолла [5] и Фридмана [6].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые, полученные при различных скоростях нагрева исследуемых материалов.



1 – 2,5 °С; 2 – 5 °С; 3 – 10 °С; 4 – 20 °С

Образцы получены в условиях термохимически инициированной полимеризации при 60 °С, [ПБ] = 1 % масс.

Рис. 1. Термогравиметрические кривые, полученные при различных скоростях нагрева гомополимера ФОМ-II (а) и сополимеров, на основе 10 % масс. растворов ПБВ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА, % масс.:

$\delta - 60:30$, $\epsilon - 50:40$, $\zeta - 40:50$, $\theta - 30:60$

Представленные на рис. 1 данные отражают поведение анализируемых образцов в процессе термоокислительной деструкции. Резкое увеличение скорости потери массы материала наблюдается в области температур, примерно, 220–340 °С. Увеличение скорости нагревания приводит к росту температуры начала термоокислительной деструкции.

Более подробно результаты термогравиметрического анализа данных полимеров представлены в работе [7].

В табл. 2 представлены результаты расчетов эффективной энергии активации термоокислительной деструкции и предэкспоненциального множителя, полученные согласно методикам ГОСТ 9.715-86 и ASTM E 698.

Таблица 2

Результаты расчетов энергии активации термоокислительной деструкции и предэкспоненциального множителя

Шифр рецептуры	Значение предэкспоненциального множителя, K_0 , с^{-1}		Значение энергии активации, E_a , кДж/моль	
	Согласно методике ГОСТ 9.715-86	Согласно методике ASTM E698	Согласно методике ГОСТ 9.715-86	Согласно методике ASTM E698
1	$1,77 \cdot 10^6$	$1,10 \cdot 10^{10}$	64,52	134,81
2	$2,39 \cdot 10^6$	3,16	50,57	36,58
3	$3,57 \cdot 10^7$	$7,41 \cdot 10^6$	65,74	100,61
4	$1,11 \cdot 10^8$	$3,94 \cdot 10^4$	77,43	76,59
5	$2,28 \cdot 10^{10}$	$9,33 \cdot 10^6$	76,16	98,86

Следует отметить, что результаты расчетов, представленные в табл. 2, полученные с использованием различных методов существенно отличаются, и не позволяют сделать однозначного вывода о протекании термоокисления исследуемых материалов. Кроме того, отсутствует зависимость между рассчитанными значениями и содержанием диметакрилата ФОМ-II в полимерном материале. Это, по всей видимости, вызвано отличием используемых методик. В частности, для расчетов по методике ASTM E698 используется зависимость логарифма скорости нагревания от обратной температуры, при которой достигнут максимум на кривых ДТГ (1):

$$W_n \frac{d\alpha}{dT} = K_0 e^{\frac{E_a}{RT}} (1-\alpha) \quad (1)$$

Для расчетов согласно методике ГОСТ 9.715-86 используется следующая зависимость (2):

$$\ln \frac{W_n \cdot \Delta m_i}{R \cdot T_i^2} = \ln \frac{K_0}{E_a} - \frac{E_a}{R \cdot T_i} \quad (2)$$

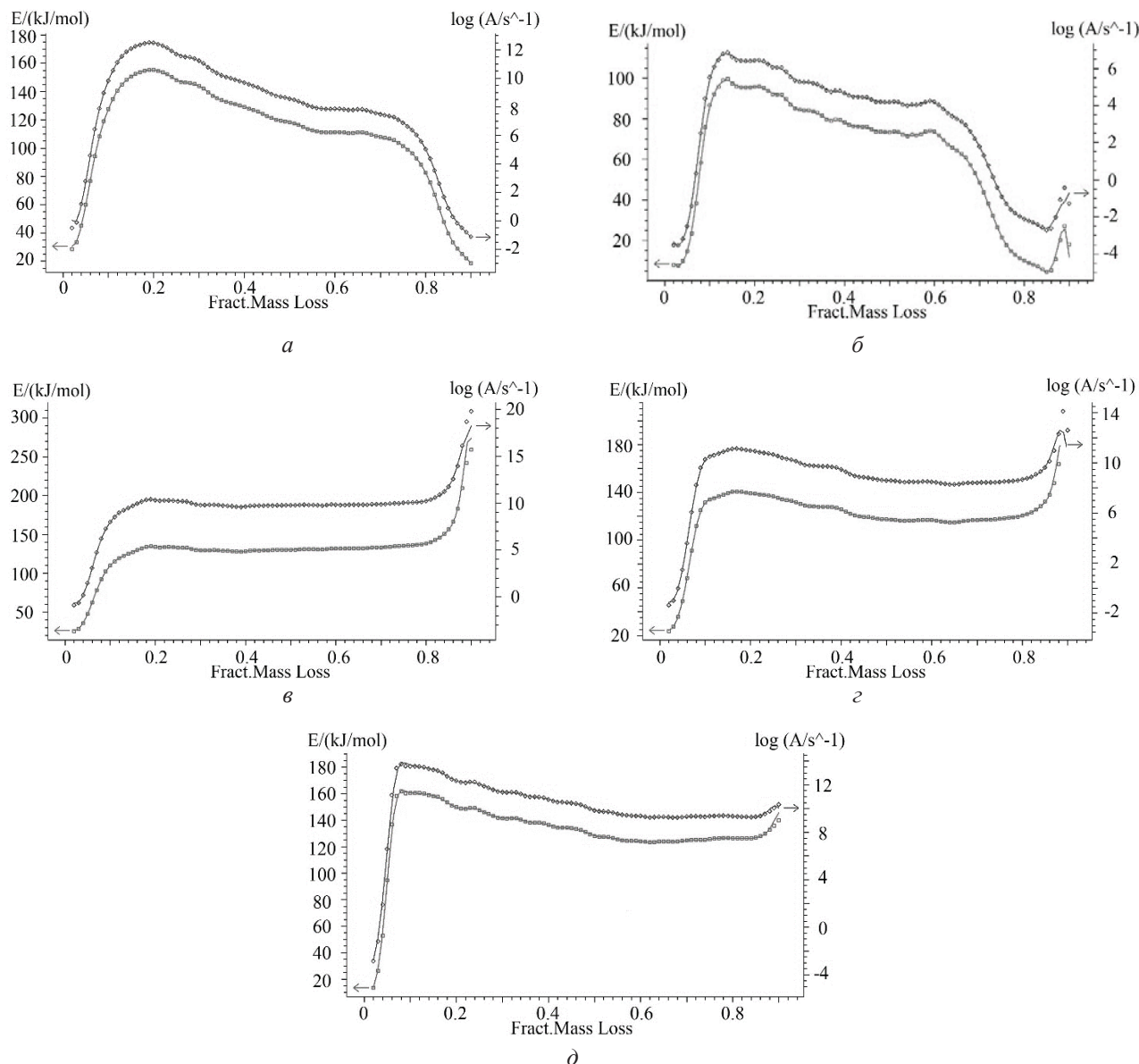
В уравнениях (1) и (2) W_n – скорость нагрева; К/мин ; $\frac{d\alpha}{dT}$ – скорость реакции; α – степень

превращения; Δm_i – относительное изменение массы пробы для каждой из градаций; T_i – температура, соответствующая каждому изменению массы, К ; K_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, мин^{-1} ; E_a – коэффициент, характеризующий зависимость скорости изменения массы от температуры каждого процесса, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$

С использованием данных рис. 1, были произведены расчеты согласно изоконверсионным моделям Озавы–Флинна–Уолла (рис. 2) и Фридмана (рис. 3). Эти методы применимы и широко используются при анализе подобных объектов [8–11].

Следует отметить, что согласно алгоритмам используемых изоконверсионных моделей, полученные на рис. 2 и 3 зависимости отражают не конверсию термоокислительной деструкции в целом, а степень завершенности процессов, характеризуемых данными рис. 1.

То есть в исследуемом при термогравиметрии диапазоне температур полученная потеря массы принимается за 100 % завершенности процесса.



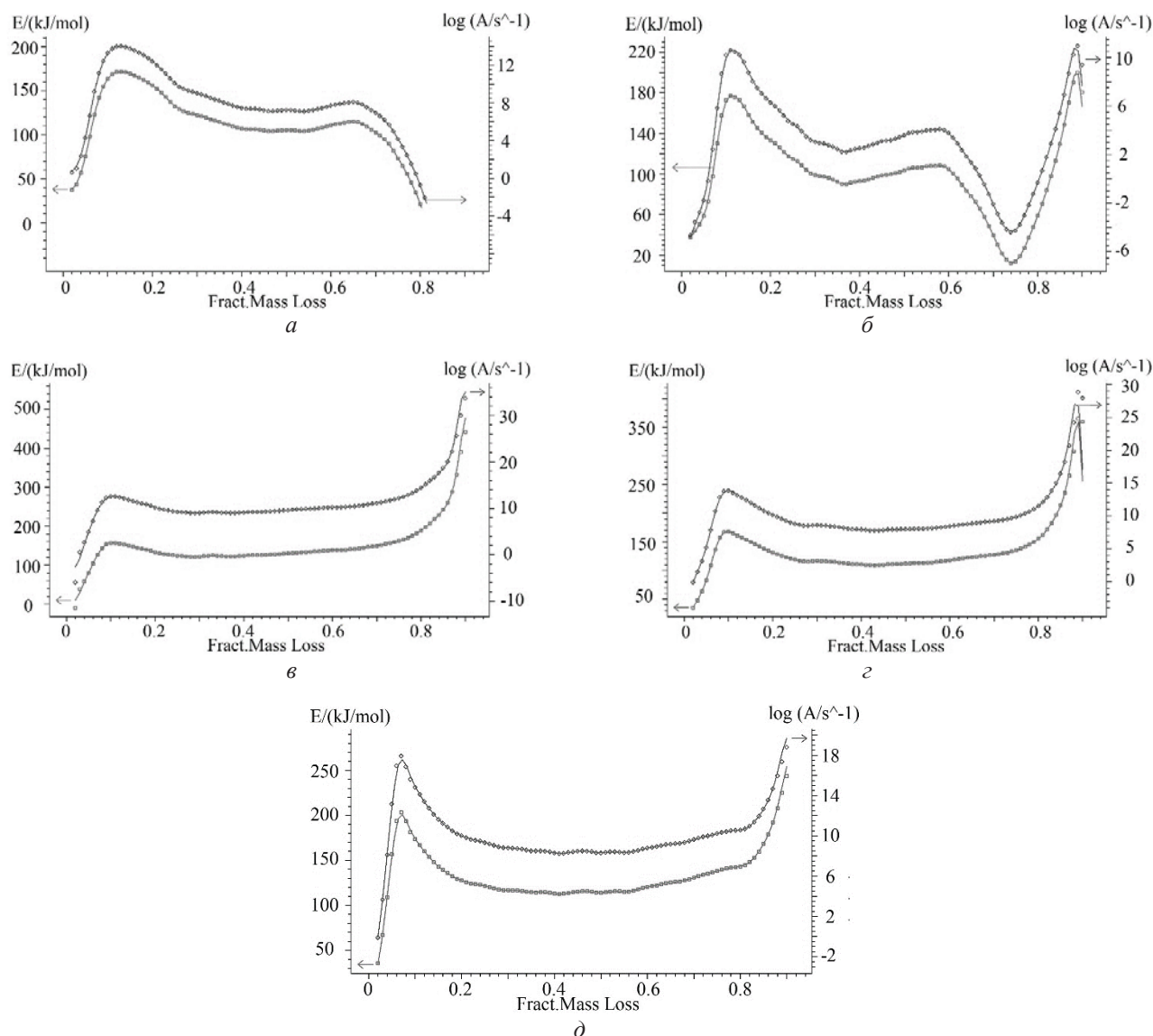
Образцы получены в условиях термохимически инициированной полимеризации при 60 °С, [ПБ] = 1 % масс.

Рис. 2. Результаты расчета согласно методу Озавы–Флинна–Уолла кинетических параметров E_a и $\log A$ в зависимости от степени превращения термоокислительной деструкции гомополимера ФОМ-II (а) и сополимеров, на основе 10 % масс. растворов ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА, % масс.: б – 60:30, в – 50:40, г – 40:50, д – 30:60

При сопоставлении зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, можно сказать, что результаты расчетов эффективной энергии активации по моделям Озавы–Флинна–Уолла и Фридмана являются достаточно близкими. В то же время при сравнении численных результатов расчета предэкспоненциальных множителей, полученных различными методами, можно видеть существенные отличия. Анализ зависимостей E_a свидетельствует о том, что с увеличением конверсии значения эффектив-

ной энергии активации возрастают с 10–40 до 100–440 кДж/моль. Это обстоятельство подтверждает сложный характер термоокислительной деструкции исследуемых полимеров, описанный ранее [7].

При степенях превращения около 0,08–0,18 фиксируется максимум значений E_a (табл. 3). При этом наибольшим значением эффективной энергии активации характеризуется композиция под шифром 5, соответствующая соотношению ФОМ-II:ГПМА, равному 30:60 (% масс.).



Образцы получены в условиях термохимически инициированной полимеризации
при 60 °С, [ПБ] = 1 % масс

Рис. 3. Результаты расчета согласно методу Фридмана кинетических параметров E_a и $\log A$ в зависимости от степени превращения термоокислительной деструкции гомополимера ФОМ-II (а) и сополимеров, на основе 10 % масс. растворов ПБВ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА, % масс:
 $\bar{б}$ – 60:30, $\bar{в}$ – 50:40, $\bar{г}$ – 40:50, $\bar{д}$ – 30:60

Таблица 3

**Результаты расчетов энергии активации термоокислительной деструкции
и предэкспоненциального множителя**

Шифр рецептуры	Степень превращения, соответствующая первому максимуму		Энергия активации, соответствующая первому максимуму, кДж/моль	
	Согласно модели Озавы-Флинна-Уолла	Согласно модели Фридмана	Озавы-Флинна- Уолла	Согласно модели Фридмана
1	0,19	0,1	145	145
2	0,14	0,11	140	138
3	0,18	0,10	138	130
4	0,17	0,10	141	170
5	0,08	0,07	161	200

После достижения первого максимума на кривых рис. 2 и 3 можно видеть некоторое снижение значений E_a . Это может быть обусловлено исчерпанием твердой фазы в результате термоокисления и, как следствие, снижением диффузионных ограничений. При обозначенных степенях превращения продукты термоокислительной деструкции, как правило, представляют собой смесь термостойких высококипящих олигомерных соединений и низкомолекулярных, в том числе газообразных, веществ [12; 13]. Дальнейшее повышение температуры, примерно до 300–350 °С, приводит к дегазации и испарению низкокипящих компонентов этой смеси вплоть до степеней превращения примерно 0,6–0,8. В свою очередь, на поверхности образца скапливаются продукты деструкции, препятствующие проникновению кислорода вглубь материала, что отражается в нисходящем наклоне кривой E_a от x . Кроме того, этим эффектом можно объяснить увеличение антипирецирующих свойств исследуемых полимеров с ростом содержания диметакрилата ФОМ-II [0].

Следует отметить, что характер конверсионных зависимостей материалов, содержащих ФОМ-II в количестве 60 % масс. и выше, независимо от модели расчета, существенно отличается. После степени превращения около 0,7 эффективная энергия активации начинает снижаться более интенсивно, пока не достигнет значений около 5–20 кДж/моль. Отсутствие этого эффекта в остальных случаях, вероятнее всего, связано с меньшим количеством сформировавшихся термостойких продуктов в виду более низкого количества фосфора в структуре образцов. Это подтверждают результаты термогравиметрии, представленные на рис. 1. Дальнейшее повышение эффективной энергии активации связано с термоокислительной деструкцией этих продуктов.

Вывод

Таким образом, на основании проведенных термогравиметрических исследований были рассчитаны значения эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя термоокислительной деструкции сополимеров, полученных на основе ди(1-метакрил-окси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната, 2-гидроксипропилметакрилата и растворенного в них поливинилбутирала. Увеличение доли фосфорсодержащего диметакрилата в рецептуре полимеров способствует росту выхода бо-

лее термостойких продуктов деструкции на более поздних стадиях термоокисления. Полученные результаты расчетов можно использовать при прогнозировании срока службы изделий на основе исследуемых объектов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Яцукович, А. Г. Срок сохранения огнезащитной эффективности как критерий качества термовспенивающихся огнезащитных красок / А. Г. Яцукович // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2013. – № 1(33). – С. 15–22.
2. Орджоникидзе, О. С. Термокинетическое моделирование процессов разложения октогена и CI-20 на основе данных термического анализа / О. С. Орджоникидзе, Н. В. Муравьев, К. А. Моногаров [и др.] // Горение и взрыв. – 2010. – № 3. – С. 240–245.
3. Марьяндышев, П. А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина / П. А. Марьяндышев, А. А. Чернов, В. К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 12. – С. 20–27.
4. Пат. 2 284 330 Российская Федерация, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов; патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – № 2005121804/04; заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27
5. Koga, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves: history and theoretical fundamentals / N. Koga // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2013. – Vol. 113, № 3. – P. 1527–1541. – DOI 10.1007/s10973-012-2882-5.
6. Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry / H. L. Friedman // Journal of polymer science part C: polymer symposia. – 1964. – Vol. 6, № 1. – P. 183–195. – DOI: 10.1002/polc.5070060121.
7. Борисов, С. В. Термоокислительная деструкция и горение сополимеров на основе растворов поливинилбутирала в смеси метакриловых мономеров / С. В. Борисов, Д. Р. Кувшинова, Д. А. Кудрявцева [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(283) / ВолгГТУ. – 2023. – С. 78–85. – DOI 10.35211/1990-5297-2023-12-283-78-85.
8. Kinetic analysis of the thermooxidative degradation of poly(vinyl-chloride) in poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene blends 2. Nonisothermal degradation / N. S. Vradecic, B. Andricic, I. Klaric, T. Kovavic // Polymer degradation and stability. – 2004. – Vol. 90. – 455–460. – DOI:10.1016/j.polyimdegstab.2005.04.017.
9. Lifetime prediction of thermo-oxidative degradation of a modified epoxy resin and its glass fiber composite in air atmosphere and correlation with long-term aging behavior / M. Demleirner, L. Endner, H. Ruckdaschel // Polymer degradation and stability. – 2025/ – vol. 242. – DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2025.111686.
10. Using the Friedman method to study the thermal degradation kinetics of photonicly cured electrically conductive adhesives / H. W. Cui, J. Jiu, T. Sugahara, S. Nagao // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2015. – Vol. 119. – P. 425–433. – DOI:10.1007/s10973-014-4195-3.
11. Long-term thermo-oxidative degradation modeling of a carbon fiber reinforced polyimide composite: multistep degradation behaviors and kinetics / Y. Liu, X. Z. Mo, B. W. Lan

[et al.] // Chinese journal of polymer science. – 2020. – Vol. 38. – P. 1202–1213. – DOI: 10.1007/S10118-020-2425-7.

12. Салимгареева, В. Н. Термическая деструкция и стабилизация полиметилметакрилата / В. Н. Салимгареева, С. В. Колесов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 7. – С. 3–11.

13. Молодова, А. А. Термоокислительная деструкция композиций целлюлозная ткань-акриловые сополимеры / А. А. Молодова, Н. В. Волкова, Д. Н. Емельянов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 11. – С. 1879–1884.

REFERENCES

1. Yatsukovich, A. G. The duration of preservation of flame-retardant effectiveness as a quality criterion for heat-foaming flame-retardant paints / A. G. Yatsukovich // Emergency situations: prevention and elimination. – 2013. – No. 1(33). – P. 15–22.

2. Thermokinetic modeling of octogen and CI-20 decomposition processes based on thermal analysis data / O. S. Ordzhonikidze, N. V. Muravyov, K. A. Monogarov [et al.] // Gorenje i vzv. – 2010. – No. 3. – P. 240–245.

3. Maryandyshev, P. A. Thermogravimetric and kinetic investigation of peat and hydrolyzed lignin / P. A. Maryandyshev, A. A. Chernov, V. K. Lyubov // International Journal of Experimental Education. – 2014. – No. 12. – P. 20–27.

4. Pat. 2 284 330 Russian Federation, IPC C 07 F 9/09, 9/40. Method of obtaining phosphor-chlorinated methacrylates / I. A. Novakov, G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov; appl. Volgograd State Technical University. – Режим доступа: URL: <https://patents.google.com/patent/RU2284330C1/ru>.

5. Koga, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves: history and theoretical fundamentals / N. Koga // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2013. – Vol.

113, № 3. – P. 1527–1541. – DOI 10.1007/s10973-012-2882-5.

6. Friedman, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry / H. L. Friedman // Journal of polymer science part C: polymer symposia. – 1964. – Vol. 6, № 1. – P. 183–195. – DOI: 10.1002/polc.5070060121.

7. Thermooxidative degradation and gorenje of copolymers based on polyvinylbutyral solutions in a mixture of methacrylic monomers / S. V. Borisov, D. R. Kuvshinova, D. A. Kudryavtseva [et al.] // Izvestiya VSTU. – 2023. – No. 12(283). – P. 78–85. – DOI 10.35211/1990-5297-2023-12-283-78-85.

8. Brown, M. Reactions of solids / M. Brown, D. Dollimore, A. Galway. – Moscow: Mir, 1983. – 360 p.

9. Investigation of solid-phase processes in mixtures of metakaolin and sodium hydroxide using isoconversion analysis / N. E. Gordina, V. Y. Prokofiev, A. P. Khramtsova [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 2018. – Vol. 92, No. 5. – P. 796–803. – DOI 10.7868/S0044453718050205.

10. Maryandyshev, P. A. Analysis of thermogravimetric data of various types of wood / P. A. Maryandyshev, A. A. Chernov, V. K. Lyubov // Chemistry of solid fuels. – 2015. – No. 2. – P. 59. – DOI 10.7868/S0023117715020085.

11. Speight, J. G. Lange's handbook of chemistry / J. G. Speight. – New York City: McGraw Hill Professional. – 2005. – 1623 p.

12. Salimgareeva, V. N. Thermal degradation and stabilization of polymethylmethacrylate / V. N. Salimgareeva, S. V. Kolesov // News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology. – 2007. – Vol. 50, No. 7. – P. 3–11.

13. Thermo-oxidative degradation of cellulose fabric-acrylic copolymers compositions / A. A. Molodova, N. V. Volkova, D. N. Yemelyanov [et al.] // Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83, No. 11. – P. 1879–1884.

S. V. Borisov, Yu. N. Kamenev, A. B. Kochnov, M. A. Vaniev, I. A. Novakov

THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERS BASED ON A PHOSPHORUS-CONTAINING DIMETHACRYLATE MODIFIED WITH POLYVINYL BUTYRAL

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Sergey V. Borisov, borisov.volgograd@yandex.ru

Annotation. Based on the Ozawa-Flynn-Wall and Friedman isoconversion models, the values of the activation energy and the preexponential multiplier of the Arrhenius equation for the process of thermo-oxidative degradation of copolymers were calculated, which were obtained on the basis of di(1-methacryloxy-3-chloropropoxy-2-methylphosphonate, 2-hydroxypropylmethacrylate and polyvinyl butyral dissolved in them. It was established that an increase in the proportion of the phosphorus-containing dimethacrylate in the copolymer composition promotes the formation of more highly thermostable destruction products at the later stages of thermo-oxidation, shifting the processes into the diffusion-controlled region. The obtained calculation results can be used to predict the service life of products based on the studied materials.

Keywords: phosphorus-containing dimethacrylate, thermo-oxidative destruction, activation energy, the preexponential multiplier

Acknowledgments: Equipment from the Physicochemical Research Methods Center of Common Use at Volgograd State Technical University was used in this study.

Funding: This study was supported by Volgograd State Technical University (from funds under the Priority 2030 development program under agreement No. 075-15-2025-063) as part of research project No. 17/658-24.

For citation: Borisov S. V., Kamenev Yu. N., Kochnov A. B., Vaniev M. A., Novakov I. A. Thermo-oxidative degradation of polymers based on a phosphorus-containing dimethacrylate modified with polyvinyl butyral. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 98–106. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-98-106.

Information about the authors:

Sergey V. Borisov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of CTEP of VSTU

e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Yuri N. Kamenev – Postgraduate student of the Department of CTEP of VSTU

e-mail: kamenev45@mail.ru

Alexander B. Kochnov – engineer-researcher of VSTU

e-mail: koch@vstu.ru

Marat A. Vaniev – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of CTEP of VSTU

e-mail: vaniev@vstu.ru

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Contribution of the authors:

Sergey V. Borisov – development and sample preparation of polymer samples, performing calculations, writing the text of the article.

Yuri N. Kamenev – performing calculations, literature review, editing the text of the article.

Alexander B. Kochnov – synthesis of di-(1-methacryloxy-3-chloro-2-propyl)methylphosphonate, editing the text of the article.

Marat A. Vaniev – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Ivan A. Novakov – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Статья поступила в редакцию 31.10.2025, доработана 13.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 31.10.2025, revised 13.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 678.742.2:615.46

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-106-115

Научная статья

Original article

Н. С. Власенко, Е. С. Бочкарев, Е. Б. Брюзгина

Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЧНЫХ СКАФФОЛДОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ
МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СШИТОГО ХИТОЗАНА**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Никита Сергеевич Власенко, nik.vlasenko.2000@mail.ru

Аннотация. В данной работе предложен подход создания композитных скаффолдов, сочетающих прочную 3D-печатную матрицу из полиглицидилметакрилата (ПГМА) и содержащий биологически активный компонент – хитозан, сшитый глутаровым альдегидом (СХТЗ-ГА). Ключевой особенностью является формирование ковалентных связей между эпоксидными группами ПГМА и аминогруппами СХТЗ-ГА. Методами ИК-спектроскопии, СЭМ и физико-механических испытаний установлено, что ковалентное связывание в системе ПГМА/СХТЗ-ГА обеспечивает значительное увеличение прочности на сжатие до $4,8 \pm 0,3$ МПа в сухом состоянии и $3,5 \pm 0,2$ МПа в гидратированном состоянии при сохранении пористости $>78\%$ и размера пор >200 мкм. Это превосходит показатели композита на основе поли(L-лактида) (ПЛА)/СХТЗ-ГА, где связывание происходит за счет физической адсорбции. Данная стратегия позволяет преодолеть ключевое ограничение хитозановых скаффолдов, создавая материал с механическими свойствами, соответствующими требованиям к имплантатам для губчатой костной ткани.

Ключевые слова: костная инженерия, скаффолд, 3D-печать, полиглицидилметакрилат (ПГМА), поли(L-лактид), хитозан, глутаровый альдегид, механическая прочность

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 по соглашению № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

Для цитирования: Власенко Н. С., Бочкарев Е. С., Брюзгина Е. Б., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А. Получение прочных скаффолдов для костной инженерии методом 3d-печати с использованием сшитого хитозана. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 106–115. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-106-115.

Информация об авторах:

Никита Сергеевич Власенко – аспирант ВолгГТУ

<http://orcid.org/0009-0004-2690-7070>

e-mail: nik.vlasenko.2000@mail.ru

Евгений Сергеевич Бочкарев – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры ТВБМ ВолгГТУ

e-mail: w_tovn@mail.ru

Екатерина Борисовна Брюзгина – канд. хим. наук, доцент кафедры ТВБМ ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0002-9627-334X>

Scopus Author ID 57216921752

WOS Research ID A-8229-2018

e-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Евгений Викторович Брюзгин – канд. хим. наук, профессор кафедры ТВБМ ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0002-2930-1910>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 35572597900

Scopus Author ID 57022048200

e-mail: bryuzgin_e@mail.ru

Александр Валентинович Навроцкий – член-корреспондент РАН, д-р хим. наук, профессор, и. о ректора ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0001-9500-3607>

Scopus Author ID 6602180318

WOS Research ID N-4097-2015

e-mail: navrotskiy@vstu.ru

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Scopus Author ID 7003436556

WOS Research ID I-4668-2015

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Вклад авторов:

Н. С. Власенко – концептуализация, исследование, обработка данных, написание оригинального текста статьи.

Е. С. Бочкарев – концептуализация, исследование, обработка данных.

Е. Б. Брюзгина – рецензирование и редактирование статьи.

Е. В. Брюзгин – концептуализация, привлечение финансирования, обзор и редактирование статьи.

А. В. Навроцкий – рецензирование и редактирование статьи, администрирование проекта, привлечение финансирования.

И. А. Новаков – рецензирование и редактирование статьи, контроль, привлечение финансирования.

Введение

Регенерация критических костных дефектов остается сложной задачей в медицине и биоматериаловедении. Трехмерные биодеградируемые скаффолды служат временным каркасом для адгезии, пролиферации и дифференцировки клеток, а также поддержки формирующейся ткани. Идеальный скаффолд должен обладать биосовместимостью, контролируемой биоразлагаемостью, osteoconducitivностью и специфической микроархитектурой, включая высокую пористость ($> 70\%$) и взаимосвязанные поры размером > 100 мкм, а также необходимыми механическими свойствами, в частности модулем упругости и пределом прочности при сжатии, сопоставимыми с показателями губчатой костной ткани (предел прочности при сжатии $\geq 4,0$ МПа). Такие характеристики обеспечивают достаточную механическую стабильность конструкции при сохранении пористости

и биосовместимости [1–3]. Хитозан (ХТЗ) является перспективным материалом для скаффолдов благодаря биосовместимости, биоразлагаемости и osteoconducitivным свойствам [4–6]. Однако скаффолды на основе ХТЗ обладают недостаточной механической прочностью, особенно во влажном состоянии, что ограничивает их применение [7]. Для преодоления этого ограничения перспективной стратегией является создание композитных материалов [8; 9].

Следует отметить, что схожие подходы к созданию композитных скаффолдов с использованием комбинации синтетических и природных полимеров активно исследуются отечественными научными коллективами, например, в Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН совместно с Приволжским исследовательским медицинским университетом (Нижний Новгород) [10]. В одном из таких исследований продемонстрировано, что гибридные

ный пористый полимерный материал с ~ 80 %-ной пористостью обеспечивает регенерацию костной ткани, сопоставимую с ксеногенным остеопластическим материалом [10]. Также перспективным является подход к упрочнению биополимерных матриц посредством прививки синтетических полимерных цепей; в частности, ковалентное сшивание природного коллагена метакрилатными фрагментами позволяет значительно повысить прочностные характеристики получаемых материалов [11].

В данном исследовании в качестве структурной матрицы, обеспечивающей механическую прочность, использованы 3D-печатные каркасы из поли(L-лактида) (ПЛА) или полиглицидилметакрилата (ПГМА). В поры матрицы инфильтрировался раствор хитозана с добавлением сшивающего агента – глутарового альдегида, что обеспечивало образование сшитого хитозана (СХТЗ-ГА), выполняющего роль биологически активного компонента. Ключевым аспектом для ПГМА-матрицы является возможность формирования ковалентных связей между эпоксидными группами полимера и аминоклассами хитозана, что потенциально может усилить адгезию на границе раздела фаз и улучшить механические характеристики композита.

Целью настоящего исследования является разработка и комплексная характеристика композитных скаффолдов, полученных методом 3D-печати с использованием сшитого хитозана.

Экспериментальная часть

Материалы. Хитозан (средняя молекулярная масса 200 кДа, степень деацетилирования 83 %, ООО «БиоПрогресс»); поли(L-лактid) (ПЛА), молекулярная масса 200 кДа; глицидилметакрилат (> 97 % стабилизированный гидрохиноном Sigma-Aldrich); глутаровый альдегид (25 %-ный водный раствор, Acros Organics).

Синтез сшитого хитозанового геля проводили следующим образом [12]: в 1 %-ный раствор хитозана, приготовленный в 1 %-ной водной уксусной кислоте, добавляли 25 %-ный водный раствор глутарового альдегида в мольном соотношении $[C=O] : [NH_2] = 0,375 : 1$. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при скорости 1200 об/мин в течение 10 мин, после чего полученный гель подвергали дегазации в ультразвуковой ванне в течение 5 мин.

3D-печать матриц осуществляли по следующей методике. В CAD-системе SolidWorks проектировали 3D-модель цилиндрических об-

разцов диаметром 20 мм и высотой 25 мм с кубической решеткой (размер ячейки 4 мм). Далее печатали матрицы двумя методами:

– *печать матриц из ПЛА* выполняли методом FDM на 3D-принтере Ultimaker S5 с использованием филамента торговой марки Ingeo™ 4043D, Ø1,75 мм. Параметры печати: температура экструдера – 200 °C, температура стола – 60 °C (поверхность PEI), скорость печати – 70 мм/с, толщина слоя – 0,2 мм. Охлаждение осуществляли вентилятором с интенсивностью 60 % после первого слоя. Полученные образцы выдерживали 24 ч при 23 °C и относительной влажности 30 % перед проведением испытаний (ASTM D638) [13];

– *печать матриц из глицидилметакрилата* проводили методом стереолитографии (SLA) на принтере Anycubic Photon Mono с использованием фотополимерной композиции на основе глицидилметакрилата (ГМА). В качестве фотоинициатора использовали бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (BAPO). Параметры печати: светодиодный источник (длина волны 405 нм), интенсивность облучения 10–15 мВт/см², время экспозиции слоя 1,8 с, толщина слоя 50 мкм. После печати образцы промывали дистиллированной водой (3 раза по 10 мин) для удаления непрореагировавших растворимых фрагментов и мономеров. Отвержденный ПГМА представляет собой нерастворимый в воде полимер, поэтому такая промывка не вызывает разрушения структуры. Использование органических растворителей исключалось из-за риска набухания или частичного растворения полимера и изменения морфологии образцов.

Инфильтрация хитозана. Инфильтрацию осуществляли полным погружением напечатанных матриц ПГМА и ПЛА в полученный раствор сшитого хитозана с применением вакуума для обеспечения проникновения раствора в глубинные поры структуры 3D-матрицы. Фиксацию СХТЗ на матрице ПГМА проводили термообработкой при 80 °C в течение 2 ч для активации реакции между эпоксидными группами ПГМА и аминоклассами хитозана. В случае матриц из ПЛА закрепление СХТЗ происходило за счет физических взаимодействий (адсорбции и капиллярных сил); такие образцы выдерживали при 70 °C в течение 2 ч. После завершения инфильтрации образцы трижды промывали дистиллированной водой (по 10 мин) для удаления остатков уксусной кислоты. Перед лиофилизацией образцы замораживали при минус 80 °C в течение 2 ч для формирования

стабильной кристаллической структуры льда, после чего проводили лиофильную сушку до полного удаления влаги.

Морфология материалов. Морфология материалов исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FEI Versa 3D (низкий вакуум 10–80 Па, ускоряющее напряжение 15–20 кВ) без напыления проводящего покрытия. Для получения сколов образцы подвергали хрупкому разрушению после выдержки в жидком азоте (~5 мин).

ИК-Фурье спектральные исследования скаффолдов проводили на аппарате «Simex FT-801» (Россия).

Механические испытания на прочность проводили на универсальной испытательной машине ТРМ-С 10 А1. Цилиндрические образцы испытывали в сухом состоянии и после набухания в буферном растворе (рН 7,4, 37 °С, 24 ч) при скорости деформации 1 мм/мин. Определяли модуль упругости (начальный наклон кривой напряжение-деформация), предел прочности при сжатии и деформацию при разрушении. Рассчитывали среднее значение и стандартное отклонение для $n = 3$ образцов каждой группы.

Исследование набухания проводилось следующим образом. Сухие образцы ($n = 3$) взвешивали, затем погружали в буферный раствор при 37 °С. Образцы извлекали из раствора и взвешивали через 30 мин, 1 ч, 1,5 ч, 2,5 ч, 3 ч, 3,5 ч, 4 ч, 5 ч, 6 ч. Для каждой точки времени рассчитывали коэффициент набухания как отношение массы образца после выдержки к исходной массе в сухом состоянии ($n = 3$). Степень набухания (W , %) рассчитывали по формуле (1):

$$W = \frac{m_i - m_0}{m_0} * 100 \% \quad (1)$$

где m_i – масса образца после погружения, г; m_0 – начальная масса образца, г.

Оценка вымываемости проводилась следующим образом: образцы скаффолдов ($n = 3$) инкубировали в буферном растворе при соотношении площади поверхности к объему среды 1,25 см²/мл (в соответствии с ISO 10993-12) и температуре $37 \pm 0,5$ °С. Через заданные интервалы времени образцы извлекали, высушивали до постоянной массы и взвешивали на аналитических весах. Потерю массы (W , %) рассчитывали по формуле (2):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_i}{m_0} * 100 \% \quad (2)$$

где m_i – масса образца после погружения, г; m_0 – начальная масса образца, г.

Результаты и обсуждение

Ключевым отличием разработанных композитных материалов является природа взаимодействия между синтетической полимерной матрицей и природным компонентом скаффолда. В исследованных системах 3D-печатная структура из ПГМА и ПЛА выполняет функцию жесткой структурной матрицы, а инфильтрованный сшитый хитозан (СХТЗ-ГА) – функцию биологически активного наполнителя. Такая композитная организация позволяет сочетать механическую прочность каркаса с биосовместимостью и гидрофильностью внутреннего наполнителя. При этом на границе раздела фаз возможны как физические, так и химические взаимодействия, повышающие адгезию компонентов.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 1) подтверждают образование ковалентных связей

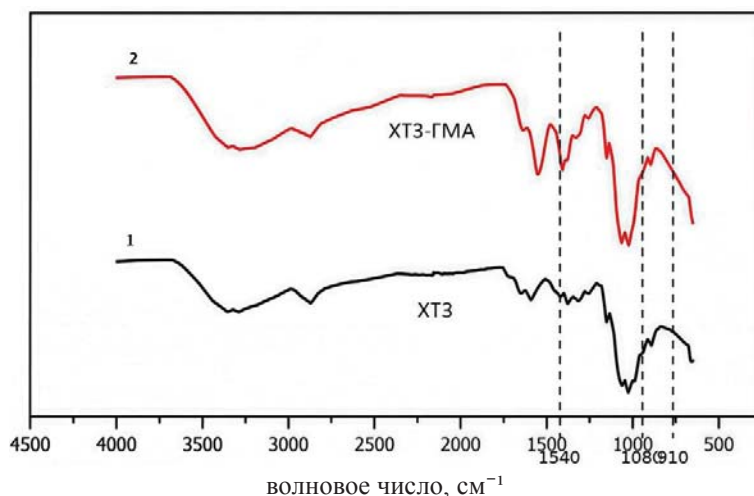


Рис. 1. ИК-спектры хитозановой губки (1) и (2) ПГМА/СХТЗ-ГА

в системе ПГМА/СХТЗ-ГА. На спектре композита наблюдается снижение интенсивности характеристического пика эпоксидных групп ПГМА при 910 см^{-1} , а также появление новых полос поглощения при 1080 см^{-1} (валентные колебания связи C-N) и 1540 см^{-1} (деформационные колебания N-H), что соответствует образованию β -гидроксиаминных связей (Chitosan-NH-CH₂-CH(OH)-ПГМА) в результате реакции нуклеофильного присоединения аминогрупп хитозана к эпоксидным группам ПГМА [12]. В отличие от этого, в спектре системы ПЛА/СХТЗ-ГА отсутствуют признаки химического взаимодействия, что указывает на преобладание физической адсорбции.

Важным доказательством принципиально разной природы межфазного взаимодействия служат результаты исследования вымываемости хитозана (рис. 2). После 14 суток инкубации в буферном растворе (pH 7,4, 37 °C) система ПГМА/СХТЗ-ГА показала сравнительно низкую потерю массы биокомпонента ($6,9 \pm 0,8\%$), что свидетельствует о его эффективном удержании в порах матрицы. Низкая вымываемость

согласуется с данными ИК-спектроскопии и свидетельствует в пользу образования прочных ковалентных связей между фазами, создающих трехуровневую стабилизирующую архитектуру: 1) первичные ковалентные β -гидроксиаминные связи (ХТЗ-NH-CH₂-CH(OH)-ПГМА); 2) возможные поперечные сшивки через реакцию остаточных альдегидных групп глутарового альдегида с гидроксилами ПГМА; 3) стерические ограничения диффузии в плотной полимерной сетке. Напротив, композит ПЛА/СХТЗ-ГА, где связывание происходит за счет физической адсорбции и водородных связей, продемонстрировал значительную вымываемость ($22,0 \pm 1,5\%$), причем 68 % высвобождения произошло в первые 72 часа. Этот характерный кинетический профиль, включающий быстрое начальное высвобождение за счет диффузии несшитых макромолекул из открытых пор и последующее медленное вымывание, связанное с релаксацией полимерной матрицы, однозначно подтверждает отсутствие прочного химического связывания на границе раздела фаз в системе ПЛА/СХТЗ-ГА.

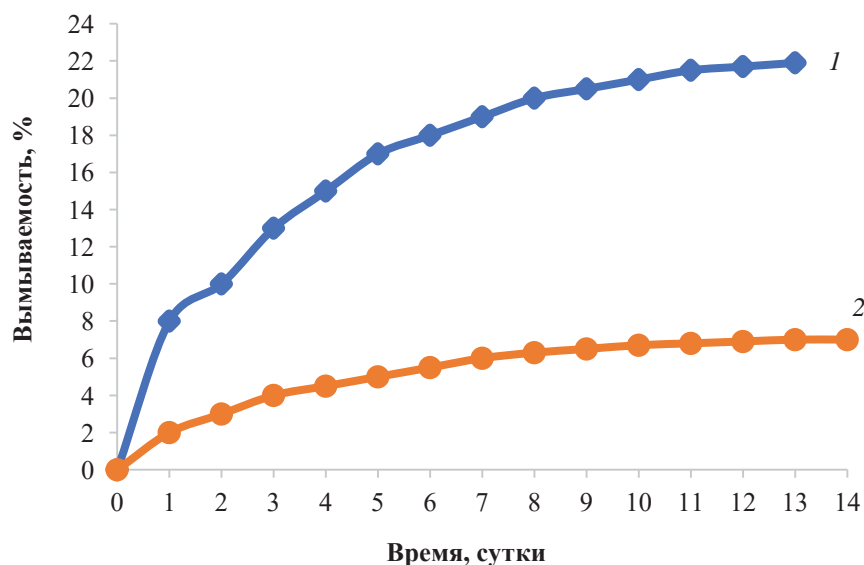


Рис. 2. Кинетика вымываемости (Δm , %):
1 – ПЛА/СХТЗ-ГА; 2 – ПГМА/СХТЗ-ГА

Взаимодействие между ПГМА и сшитым хитозаном напрямую отразилось на механических свойствах композитов. Система ПГМА/СХТЗ-ГА продемонстрировала предел прочности при сжатии $4,8 \pm 0,3\text{ МПа}$ в сухом состоянии, что значительно превышает показатель системы ПЛА/СХТЗ-ГА ($2,8 \pm 0,2\text{ МПа}$) и соответствует уровню механических свойств губчатой костной ткани [14; 15; 16]. Данный

качественный скачок обусловлен несколькими особенностями строения разрабатываемого материала. Во-первых, 3D-печатные матрицы формируют жесткий каркас с регулярной архитектурой (размер ячейки $500 \pm 25\text{ мкм}$, толщина нити $300 \pm 15\text{ мкм}$), обеспечивающий сопротивление макроскопической деформации. Во-вторых, микропористый наполнитель СХТЗ-ГА (размер пор 10–50 мкм), равномерно

распределенный по объему макропор, выполняет функцию дисперсного армирующего элемента, эффективно перераспределяющего локальные напряжения.

После гидратации все композиты показали снижение прочности, обусловленное пластифицирующим действием воды. Однако система ПГМА/СХТЗ-ГА сохранила 73 % исходной прочности ($3,5 \pm 0,2$ МПа), в то время как прочность системы ПЛА/СХТЗ-ГА снизилась на 46 % (до $1,5 \pm 0,1$ МПа). Такое различие прямо связано с природой межфазного взаимодействия: ковалентные связи в системе ПГМА/СХТЗ-ГА устойчивы к гидратации и формируют поперечно-сшитую сетку, ограничивающую подвижность макромолекул хитозана, тогда как в системе ПЛА/СХТЗ-ГА нарушение межфазной адгезии между гидрофобной матрицей и гидрофильным

наполнителем приводит к разупрочнению. Водопоглощение ($W = 320 \pm 15$ % для ПЛА/СХТЗ-ГА) инициирует два деструктивных процесса: 1) разупрочнение микропористой структуры СХТЗ-ГА за счет разрыва водородных связей; 2) формирование капиллярных напряжений на границе раздела фаз.

Анализ кривых деформации (рис. 3) выявил качественные различия в поведении материалов. Композит ПЛА/СХТЗ-ГА разрушался хрупко при деформации ~ 20 % с образованием ступенчатого сброса напряжения. Напротив, система ПГМА/СХТЗ-ГА демонстрировала плато текучести в диапазоне 15–22 % деформации, что характерно для вязкоупругих материалов и свидетельствует о более эффективном перераспределении нагрузки и поглощении энергии, обусловленном ковалентным сшиванием фаз.

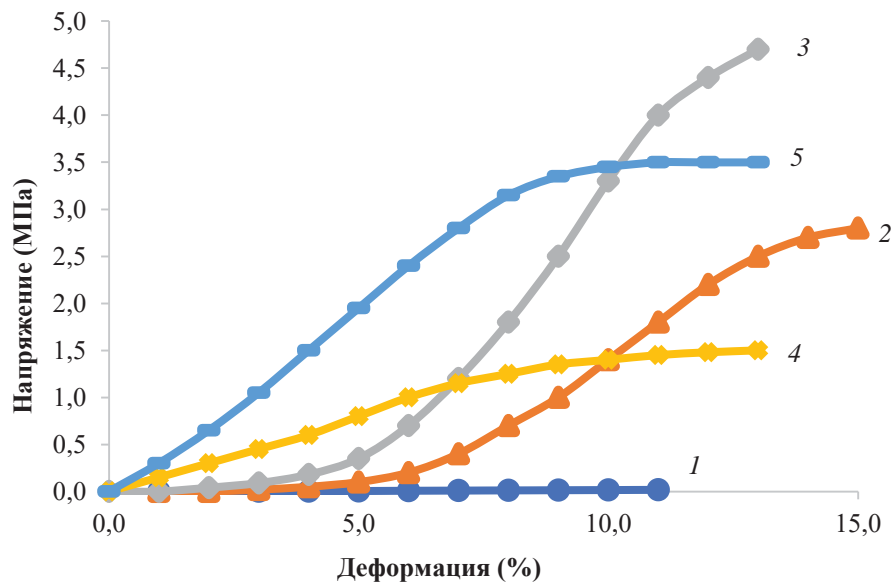


Рис. 3. Кривые сжатия:
1 – ХТЗ-губка, 2 – ПЛА/СХТЗ-ГА (сухой), 3 – ПГМА/СХТЗ-ГА (сухой),
4 – ПЛА/СХТЗ-ГА (гидратированный), 5 – ПГМА/СХТЗ-ГА (гидратированный)

Морфологическое исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных хитозановых губок подтвердило формирование высокопористой структуры с размерами пор от 100 до 300 мкм (рис. 6). Полученные 3D-печатные каркасы характеризуются открытой взаимосвязанной пористой ар-

хитектурой (рис. 4), что является критически важным параметром для потенциального применения в качестве скаффолдов в костной инженерии. Инфильтрованный сшитый хитозан образует микропористую фазу (размер пор 150–250 мкм), равномерно распределенную внутри макропор каркаса (рис. 5).



Рис. 4. Внешний вид скаффолда

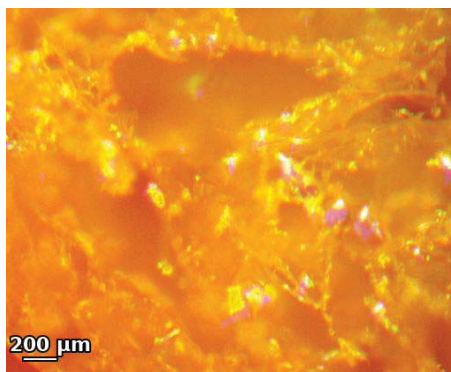


Рис. 5. Изображения пор в стереомикроскопе хитозанового компонента в скаффолде

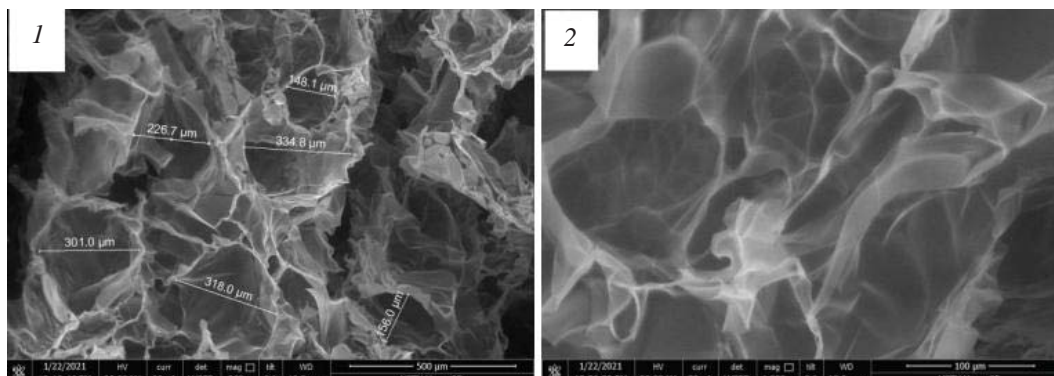


Рис. 6. СЭМ-изображения сколов хитозановых губок с увеличением X250 (1), X 1000 (2)

Анализ СЭМ-изображений показывает, что хитозановые губки обладают губчатой структурой с преобладанием пор размером 150–250 мкм, что оптимально для адгезии и пролиферации клеток костной ткани. Поверхность поровых перегородок имеет шероховатую микроструктуру, что может способствовать улучшенной клеточной адгезии. Отмечается высокая степень взаимосвязанности пор, обеспечивающая потенциальную возможность для васкуляризации и транспорта питательных веществ.

Исследование кинетики набухания (рис. 7) дополнительно подтвердило роль межфазного взаимодействия. Система ПЛА/СХТЗ-ГА

достигала максимальной степени набухания ($W = 320 \pm 15 \%$) за 6 часов, что значительно превышает показатель ПГМА/СХТЗ-ГА ($W = 250 \pm 10 \%$). Такой контраст объясняется двумя факторами: 1) гидрофобностью ПЛА-матрицы, создающей осмотический градиент на границе с гидрофильным СХТЗ-ГА; 2) отсутствием химической связи между компонентами, способствующим проникновению воды в микропоры наполнителя. В системе ПГМА/СХТЗ-ГА ковалентные связи формируют дополнительную сетку сшивки, ограничивающую подвижность полимерных цепей и, как следствие, препятствующие набуханию [17; 18; 19].

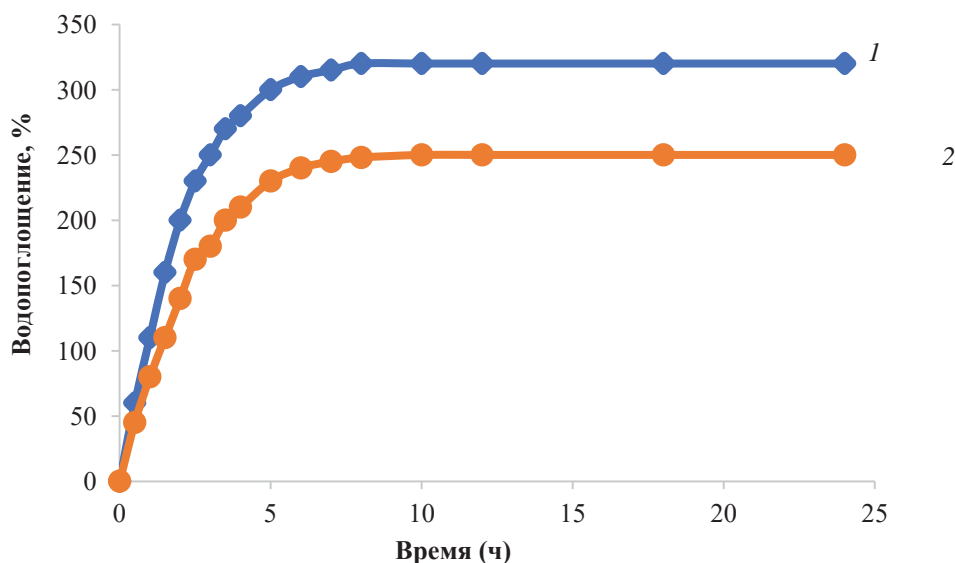


Рис. 7. Кинетика набухания (W, %):
1 – ПЛА/СХТЗ-ГА; 2 – ПГМА/СХТЗ-ГА

Таким образом, взаимодействие между эпоксидными группами 3D-печатной матрицы на основе ПГМА и аминогруппами сшитого хитозана подтверждается результатами ИК-спектроскопии и анализом вымываемости компонентов. Формирование ковалентных β -гидроксиминовых связей позволяет достичь значительного увеличения механической прочности композитных скаффолдов до $4,8 \pm 0,3$ МПа в сухом состоянии и $3,5 \pm 0,2$ МПа в гидратированном состоянии, снизить водопоглощение системы до 250 ± 10 % по сравнению с образцом ПЛА/СХТЗ-ГА (320 ± 15 %) при сохранении высокой пористости (> 78 %) и взаимосвязанной поровой структуры с размером макропор 150–250 мкм. Полученный комплекс структурно-механических характеристик является предпосылкой для дальнейшего изучения биомедицинских свойств разработанных материалов с позиции их потенциального применения в качестве остеокондуктивных скаффолдов для регенерации костной ткани [20; 21], а также в качестве носителей для контролируемой доставки биоактивных веществ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Hutmacher, D. W.* Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage / D. W. Hutmacher // *Biomaterials*. – 2000. – Vol. 21, № 24. – P. 2529–2543. – DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00121-6.
2. *Mallick, K. K.* Biomaterial scaffolds for tissue engineering / K. K. Mallick, S. C. Cox // *Frontiers in Bioscience (Elite Edition)*. – 2013. – Vol. 5, № 1. – P. 341–360. – DOI: 10.2741/e620.
3. *Никольский, В. И.* Скаффолд-технологии в восстановительной медицине: история проблемы, современное

состояние и перспективы применения / В. И. Никольский, К. И. Сергацкий, Д. П. Шеремет, А. В. Шабров // *Хирургия. Журнал им. Н. И. Пирогова*. – 2022. – № 11. – С. 36–41. – DOI 10.17116/hirurgia202211136.

4. *Di Martino, A.* Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering / A. Di Martino, M. Sittiger, M. V. Risbud // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26, № 30. – P. 5983–5990. – DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.03.016.
5. *Rinaudo, M.* Chitin and chitosan: Properties and applications / M. Rinaudo // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – Vol. 31, № 7. – P. 603–632. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
6. *Karageorgiou, V.* Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis / V. Karageorgiou, D. Kaplan // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26, № 27. – P. 5474–5491. – DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.002.
7. *Rho, J. Y.* Mechanical properties and the hierarchical structure of bone / J. Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, P. Zioupos // *Medical Engineering & Physics*. – 1998. – Vol. 20, № 2. – P. 92–102. – DOI: 10.1016/S1350-4533(98)00007-1.
8. *Sheikh, Z.* Natural graft tissues and synthetic biomaterials for periodontal and alveolar bone reconstructive applications: a review / Z. Sheikh, N. Hamdan, Y. Ikeda [et al.] // *Biomaterials Research*. – 2017. – Vol. 21. – Art. № 9. – DOI: 10.1186/s40824-017-0095-5.
9. *Turnbull, G.* 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering / G. Turnbull, J. Clarke, F. Picard [et al.] // *Bioactive Materials*. – 2018. – Vol. 3, № 3. – P. 278–314. – DOI: 10.1016/j.bioactmat.2017.10.001.
10. *Aleynik, D. Ya.* Specifics of porous polymer and xenogeneic matrices and of bone tissue regeneration related to their implantation into an experimental rabbit defect / D. Ya. Aleynik, O. P. Zhivtsov, V. V. Yudin [et al.] // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, № 8. – Art. № 1165. – DOI: 10.3390/polym16081165.
11. *Kuznetsova, Yu. L.* Scaffold chemical model based on collagen-methyl methacrylate graft copolymers / Yu. L. Kuznetsova, K. S. Gushchina, K. S. Lobanova [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 12. – Art. № 2618. – DOI: 10.3390/polym15122618.
12. *Ярцева, В. М.* Получение и лиофильные свойства хитозановых аэрогелей, модифицированных сополимера-

- ми глицидилметакрилата / В. М. Ярцева, Е. Б. Брюзгина, В. В. Климов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(247) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 82–89. – DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-82-89.
13. ASTM D638-14. Standard Test Method for Tensile Properties of plastics. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2014. – 17 p.
 14. *Rahman, M. S.* Epoxy-amine crosslinking for fabrication of chitosan-based scaffolds / M. S. Rahman, T. H. Khan, M. A. Hussain [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Vol. 135, № 15. – Art. № 46123. – DOI: 10.1002/app.46123.
 15. *Croisier, F.* Chitosan-based biomaterials for tissue engineering / F. Croisier, C. Jérôme // European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49, № 4. – P. 780–792. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009.
 16. *O'Brien, F. J.* The effect of pore size on cell adhesion in collagen-GAG scaffolds / F. J. O'Brien, B. A. Harley, I. V. Yannas, L. J. Gibson // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26, № 4. – P. 433–441. – DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.052.
 17. *Fedorovich, N. E.* Hydrogels as extracellular matrices for skeletal tissue engineering: state-of-the-art and novel application in organ printing / N. E. Fedorovich, J. Alblas, J. R. de Wijn [et al.] // Tissue Engineering. – 2007. – Vol. 13, № 8. – P. 1905–1925. – DOI: 10.1089/ten.2006.0175.
 18. *Murphy, S. V.* 3D bioprinting of tissues and organs / S. V. Murphy, A. Atala // Nature Biotechnology. – 2014. – Vol. 32, № 8. – P. 773–785. – DOI: 10.1038/nbt.2958.
 19. *Gleadall, A.* Review of additive manufactured tissue engineering scaffolds: relationship between geometry and performance / A. Gleadall, J. Segal // Burns & Trauma. – 2022. – Vol. 10. – P. 1–19. – DOI: 10.1093/burnst/tkac013.
 20. *Zhang, J.* 3D printing of graphene oxide/poly(glycidyl methacrylate) composites with hierarchical structures / J. Zhang, X. Yang, H. Deng [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12, № 15. – P. 17627–17638. – DOI: 10.1021/acsami.0c01804.
 21. *Thomson, R. C.* Fabrication of controlled release biodegradable foams by phase separation / R. C. Thomson, M. J. Yaszemski, J. M. Powers, A. G. Mikos // Tissue Engineering. – 1995. – Vol. 1, № 1. – P. 53–69. – DOI: 10.1089/ten.1995.1.53.
 - 26(27), 5474–5491. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>.
 7. *Rho, J. Y.; Kuhn-Spearing, L.; Zioupos, P.* Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. Medical Engineering & Physics, 1998, 20(2), 92–102. [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(98\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(98)00007-1).
 8. *Sheikh, Z.; Hamdan, N.; Ikeda, Y.; et al.* Natural graft tissues and synthetic biomaterials for periodontal and alveolar bone reconstructive applications: A review. Biomaterials Research, 2017, 21, 9. <https://doi.org/10.1186/s40824-017-0095-5>.
 9. *Turnbull, G.; Clarke, J.; Picard, F.; et al.* 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering. Bioactive Materials, 2018, 3(3), 278–314. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.10.001>.
 10. *Aleynik, D. Ya.; Zhivtsov, O. P.; Yudin, V. V.; et al.* Specifics of porous polymer and xenogeneic matrices and of bone tissue regeneration related to their implantation into an experimental rabbit defect. Polymers, 2024, 16(8), 1165. <https://doi.org/10.3390/polym16081165>.
 11. *Kuznetsova, Yu. L.; Gushchina, K. S.; Lobanova, K. S.; et al.* Scaffold chemical model based on collagen–methyl methacrylate graft copolymers. Polymers, 2023, 15(12), 2618. <https://doi.org/10.3390/polym15122618>.
 12. *Yartseva, V. M.; Bryuzgina, E. B.; Klimov, V. V.; et al.* Preparation and lyophilic properties of chitosan aerogels modified with glycidyl methacrylate copolymers. Izvestiya Volgograd State Technical University, 2020, (12[247]), 82–89. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2020-12-247-82-89>.
 13. ASTM D638–14. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2014. 17 p.
 14. *Rahman, M. S.; Khan, T. H.; Hussain, M. A.; et al.* Epoxy–amine crosslinking for fabrication of chitosan-based scaffolds. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(15), 46123. <https://doi.org/10.1002/app.46123>.
 15. *Croisier, F.; Jérôme, C.* Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. European Polymer Journal, 2013, 49(4), 780–792. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009>.
 16. *O'Brien, F. J.; Harley, B. A.; Yannas, I. V.; Gibson, L. J.* The effect of pore size on cell adhesion in collagen–GAG scaffolds. Biomaterials, 2005, 26(4), 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.052>.
 17. *Fedorovich, N. E.; Alblas, J.; de Wijn, J. R.; et al.* Hydrogels as extracellular matrices for skeletal tissue engineering: State-of-the-art and novel application in organ printing. Tissue Engineering, 2007, 13(8), 1905–1925. <https://doi.org/10.1089/ten.2006.0175>.
 18. *Murphy, S. V.; Atala, A.* 3D bioprinting of tissues and organs. Nature Biotechnology, 2014, 32(8), 773–785. <https://doi.org/10.1038/nbt.2958>.
 19. *Gleadall, A.; Segal, J.* Review of additive manufactured tissue engineering scaffolds: Relationship between geometry and performance. Burns & Trauma, 2022, 10, 1–19. <https://doi.org/10.1093/burnst/tkac013>.
 20. *Zhang, J.; Yang, X.; Deng, H.; et al.* 3D printing of graphene oxide/poly(glycidyl methacrylate) composites with hierarchical structures. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(15), 17627–17638. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01804>.
 21. *Thomson, R. C.; Yaszemski, M. J.; Powers, J. M.; Mikos, A. G.* Fabrication of controlled release biodegradable foams by phase separation. Tissue Engineering, 1995, 1(1), 53–69. <https://doi.org/10.1089/ten.1995.1.53>.

REFERENCES

N. S. Vlasenko, E. S. Bochkarev, E. B. Bryuzgina, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

**CREATION OF DURABLE SCAFFOLDS FOR BONE ENGINEERING
USING 3D PRINTING AND CROSS-LINKED CHITOSAN**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Nikita S. Vlasenko, nik.vlasenko.2000@mail.ru

Abstract. This study proposes an approach for creating composite scaffolds combining a robust 3D-printed matrix of poly (glycidyl methacrylate) (PGMA) with a bioactive filler – chitosan cross-linked with glutaraldehyde (CS-GA). A key feature is the formation of covalent bonds between the epoxy groups of PGMA and the amino groups of CS-GA. Using methods of IR spectroscopy, SEM, and physico-mechanical testing, it was shown that covalent bonding in the PGMA/CS-GA system provides a significant increase in compressive strength up to $4,8 \pm 0,3$ MPa in the dry state and $3,5 \pm 0,2$ MPa in the hydrated state, while maintaining a porosity of $> 78\%$ and a pore size of $> 200\ \mu\text{m}$. These results surpass the indicators of a composite based on poly(L-lactide) PLA/CS-GA, where binding occurs via physical adsorption. This strategy overcomes a key limitation of chitosan scaffolds, creating a material with mechanical properties that meet the requirements for implants intended for cancellous bone tissue.

Keywords: bone tissue engineering, scaffold, 3D-printing, poly (glycidyl methacrylate) (PGMA), poly(L-lactide), chitosan, glutaraldehyde, mechanical strength

Funding: The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS 2023 0003 under agreement No. 075 03 2023 055 dated 13.01.2023).

For citation: Vlasenko N. S., Bochkarev E. S., Bryuzgina E. B., Bryuzgin E. V., Navrotsky A. V., Novakov I. A. Creation of durable scaffolds for bone engineering using 3D printing and cross-linked chitosan. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 106–115. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-106-115.

Information about the authors:

Nikita S. Vlasenko – postgraduate student VSTU

<http://orcid.org/0009-0004-2690-7070>

e-mail: nik.vlasenko.2000@mail.ru

Evgeny S. Bochkarev – Ph.D., Senior lecturer TVVM VSTU

e-mail: w_tovn@mail.ru

Ekaterina B. Bryuzgina – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor TVVM VSTU

<http://orcid.org/0000-0002-9627-334X>

Scopus Author ID 57216921752

WOS Research ID A-8229-2018

e-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Evgeny V. Bryuzgin – Doctor of Chemical Sciences, Professor TVVM VSTU

<http://orcid.org/0000-0002-2930-1910>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 35572597900

Scopus Author ID 57022048200

e-mail: bryuzgin_e@mail.ru

Alexander V. Navrotsky – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Acting Rector of VSTU

<http://orcid.org/0000-0001-9500-3607>

Scopus Author ID 6602180318

WOS Research ID N-4097-2015

e-mail: navrotsky@vstu.ru

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

<http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Scopus Author ID 7003436556

WOS Research ID I-4668-2015

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Contribution of the authors:

Nikita S. Vlasenko – conceptualization, research, data processing, writing the original text of the article.

Evgeny S. Bochkarev – conceptualization, research, data processing.

Ekaterina B. Bryuzgina – review and editing of the article.

Evgeny V. Bryuzgin – conceptualization, fundraising, review and editing of the article.

Alexander V. Navrotsky – reviewing and editing the article, project administration, attracting financing.

Ivan A. Novakov – review and editing of the article, control, attraction of financing.

Статья поступила в редакцию 09.11.2025, доработана 14.11.2025, подписана в печать 03.12.25

The article was submitted 09.11.2025, revised 14.11.2025, accepted for publication 03.12.25

УДК 678.046.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-116-123

Научная статья

Original article

*А. А. Шейх Осман, Е. В. Кондратьев, И. А. Слободкин
А. Н. Гайдадин, И. Д. Иванов, Т. Б. Чентемиров*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ
НА ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНОГО И НЕПОЛЯРНОГО КАУЧУКОВ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Амани Аль-Хадеровна Шейх Осман, scheihosman2018@yandex.ru

Аннотация. В работе исследовано влияние полимерной серы с различными значениями pH и температур плавления на свойства вулканизатов на основе каучуков СКИ-3 и БНКС-40. При проведении исследований варьировалось содержание компонентов вулканизирующей системы, включающей молотую и полимерную серу, что позволило определить оптимальные параметры процесса вулканизации. Анализ полученных образцов вулканизатов проводился с использованием современных методов физико-механических испытаний. В ходе исследования были определены прочность на разрыв, относительное удлинение, твердость по Шору А вулканизатов. Также оценено влияние показателей полимерной серы на параметры сетки поперечных связей эластомеров.

Ключевые слова: эластомеры, полимерная сера, вулканизаты, вулканизационные характеристики, упруго-прочностные свойства, плотность сшивания, энергия активации вулканизации

Для цитирования: Шейх Осман А. А., Кондратьев Е. В., Слободкин И. А., Гайдадин А. Н., Иванов И. Д., Чентемиров Т. Б. Исследование влияния полимерной серы на вулканизационные характеристики и механические свойства эластомеров на основе полярного и неполярного каучуков. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 116–123. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-116-123.

Информация об авторах:

Амани Аль-Хадеровна Шейх Осман – магистрант 1 курса, группы ХТПЭК-1 ВолгГТУ
e-mail: scheihosman2018@yandex.ru

Егор Витальевич Кондратьев – магистрант 2 курса, группы ХТПЭК-2 ВолгГТУ
e-mail: kew12.02@mail.ru

Илья Андреевич Слободкин – магистрант 2 курса, группы ВМС-2 ВолгГТУ
e-mail: slobodckin.ilja@mail.ru

Алексей Николаевич Гайдадин – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ
<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>
e-mail: lit@vstu.ru

Илья Дмитриевич Иванов – аспирант кафедры ТВВМ ВолгГТУ
e-mail: iliu2000@inbox.ru

Тимофей Борисович Чентемиров – студент 4 курса бакалавриата, группы ХТ-444 ВолгГТУ
e-mail: 67398chent.ru@mail.ru

Вклад авторов:

А. А. Шейх Осман – разработка идеи и проведение экспериментальной части исследования, написание статьи.

Е. В. Кондратьев – проектирование методологии, проведение экспериментальной части исследования, написание статьи.

И. А. Слободкин – проектирование методологии, поиск литературных данных, работа с документацией, написание статьи.

А. Н. Гайдадин – разработка идеи исследования, координирование всех процессов работы, редактирование.

И. Д. Иванов – сбор и систематизация данных, редактирование.

Т. Б. Чентемиров – анализ полученных данных и интерпретация результатов, редактирование.

Введение

Сера является ключевым компонентом вулканизационной группы, обеспечивающим формирование необходимой структуры попереч-

ных связей между полимерными макромолекулами и тем самым придающими резиновым изделиям необходимые эксплуатационные свойства. Однако сера молотая, традиционно исполь-

зуемая при вулканизации, склонна к диффузии («выцветанию») на поверхность образцов, что ухудшает характеристики конечной продукции [1; 2].

Для преодоления этих недостатков перспективной альтернативой служит полимерная сера, являющейся метастабильной высокомолекулярной модификацией элементарной серы. Высокая молекулярная масса предотвращает ее миграцию в многослойных композитах, обеспечивая равномерное распределение и исключая дефекты изделий [1; 3].

Можно предположить, что температура плавления, молекулярная масса, рН полимерной серы напрямую влияют на кинетику вулканизации и финальные физико-механические свойства вулканизатов [4; 5]. Поэтому актуальной задачей является выявление корреляции между указанными выше свойствами полимерной серы и характеристиками эластомеров, включая кинетические параметры вулканиза-

ции и морфологию сетки поперечных связей [6; 7]. Решение этой задачи позволит целенаправленно модифицировать рецептуры и проводить оптимизацию технологических процессов изготовления изделий.

Целью данной работы является исследование влияния частичной замены молотой серы на ее полимерные аналоги, имеющие различные значения температуры плавления и показателя рН, в резиновых смесях на основе неполярного (СКИ-3) и полярного (БНКС-40) каучуков.

Экспериментальная часть

Использованные для исследований образцы молотой и полимерной серы отличались значениями показателя рН и температурой плавления. Образцы полимерной серы были получены специалистами университета КНИТУ (г. Казань) и представлены для экспериментов.

Характеристики образцов молотой и полимерной серы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов полимерной серы и молотой серы

Марка серы	Показатель рН	Точка плавления
Сера молотая	7,00	114
Образец полимерной серы № 3	5,20	119
Образец полимерной серы № 5	6,55	117
Образец полимерной серы № 7	7,02	118,5
Образец полимерной серы № 9	7,19	118,5

Исследовались рецептуры резиновых смесей с разным содержанием молотой и полимерной серы. За базовую рецептуру принималась резиновая смесь, включающая молотую серу

в составе вулканизирующей группы. В остальных исследуемых смесях часть молотой серы заменялась на ее полимерный аналог. Рецептуры исследуемых смесей приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Рецептуры исследуемых резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

Ингредиент	Шифры исследуемых смесей								
	СКИ-0	СКИ-3.1	СКИ-3.2	СКИ-5.1	СКИ-5.2	СКИ-7.1	СКИ-7.2	СКИ-9.1	СКИ-9.2
Каучук СКИ-3	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Оксид цинка	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Техуглерод П-324	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Сульфенамид Ц	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Сера молотая	2,25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Сера полимерная образец № 3	0,00	1,75	2,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Окончание табл. 2

Ингредиент	Шифры исследуемых смесей								
	СКИ-0	СКИ-3.1	СКИ-3.2	СКИ-5.1	СКИ-5.2	СКИ-7.1	СКИ-7.2	СКИ-9.1	СКИ-9.2
Сера полимерная образец № 5	0,00	0,00	0,00	1,75	2,25	0,00	0,00	0,00	0,00
Сера полимерная образец № 7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75	2,25	0,00	0,00
Сера полимерная образец № 9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75	2,25

Таблица 3

Рецептуры исследуемых резиновых смесей на основе БНКС-40

Ингредиент	Шифры исследуемых смесей								
	БНКС-40	БНКС-1	БНКС-2	БНКС-3	БНКС-4	БНКС-5	БНКС-6	БНКС-7	БНКС-8
Каучук БНКС-40	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Оксид цинка	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Стеариновая кислота	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Техуглерод П-324	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
Каптакс	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Сера молотая	1,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Сера полимерная образец № 3	0,00	1,00	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сера полимерная образец № 5	0,00	0,00	0,00	1,00	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00
Сера полимерная образец № 7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,50	0,00	0,00
Сера полимерная образец № 9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,50
ИТОГО	154,00	154,00	154,50	154,00	154,50	154,00	154,50	154,00	154,50

Для эластомеров готовилось по две резиновых смеси, наполненных полимерной серой: на основе каучука СКИ-3 с содержанием в первом случае 1,75, а во втором – 2,25 масс. ч.; на основе каучука БНКС-40 – 1,00 и 1,50 масс. ч. соответственно. Параметры процесса вулканизации композиций определялись с использованием установки MDR 3000.

Оптимальное время вулканизации определялось по значениям изменения модуля от времени, полученным с использованием установки MDR 3000 [7; 8].

Так как резиновые смеси на основе каучуков СКИ и БНКС-40 вулканизируются, как правило, в интервале от 140 °С до 160 °С, то для определения изменения времени вулканизации были выбраны эти температуры (рис. 1 и 2).

Оценка параметров вулканизации проводилась для базовых смесей, в составе вулканизирующей группы которых присутствовала только молотая сера.

По результатам испытаний (рис. 1 и 2), оптимальными условиями вулканизации композиций на основе каучука СКИ-3 выбраны температура 140 °С и время 30 минут, оптимальными условиями вулканизации композиций на основе каучука БНКС-40 выбраны температура 160 °С и время в течение 30 минут. Эти режимы вулканизации были использованы для исследуемых композиций, включающих полимерную серу.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, содержащих полимерную серу, приведены в табл. 4 и 5.

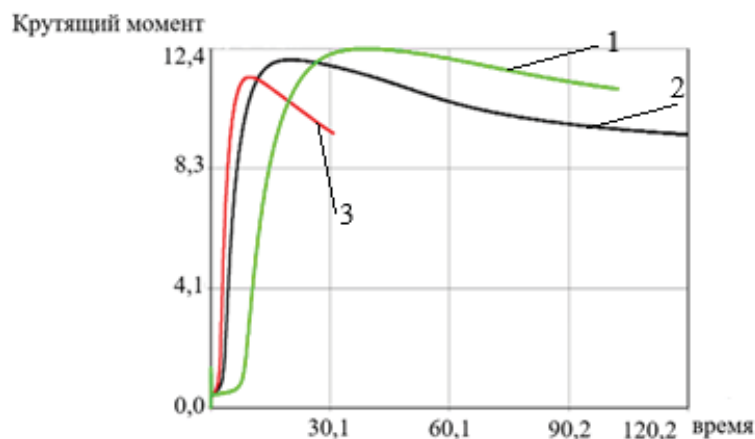


Рис. 1. Реометрические кривые вулканизации композиций на основе каучука СКИ-3 в зависимости от температуры:
1 – температура 140 °C; 2 – температура 150 °C; 3 – температура 160 °C

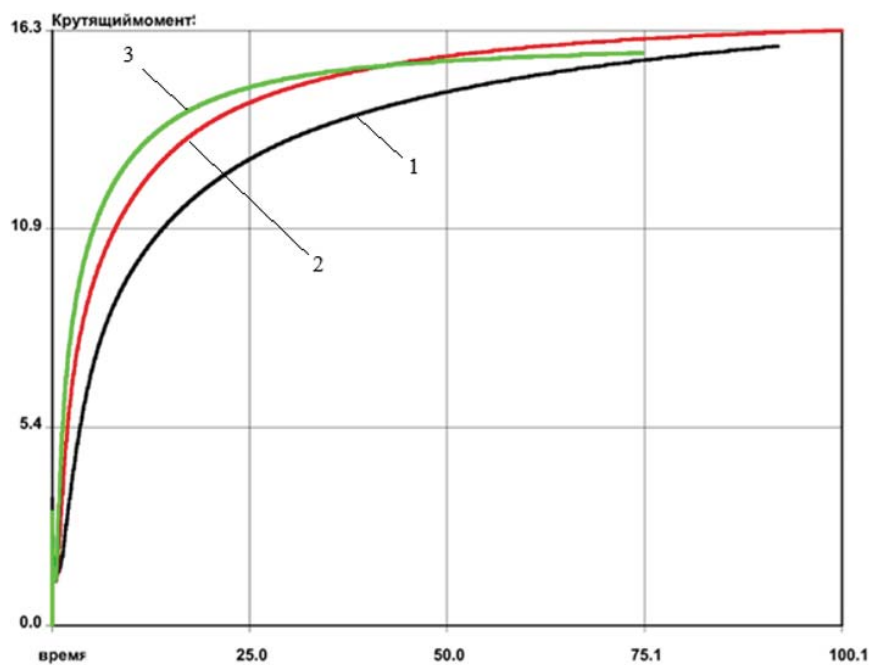


Рис. 2. Реометрические кривые вулканизации композиций на основе каучука БНКС-40 в зависимости от температуры:
1 – температура 140 °C; 2 – температура 150 °C; 3 – температура 160 °C

Таблица 4

Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

Обозначение показателей	Шифры исследуемых смесей								
	СКИ-0	СКИ-3.1	СКИ-3.2	СКИ-5.1	СКИ-5.2	СКИ-7.1	СКИ-7.2	СКИ-9.1	СКИ-9.2
M_L , дН·м	0,45	0,37	0,36	0,40	0,38	0,38	0,39	0,37	0,38
M_H , дН·м	12,41	11,67	12,28	10,82	12,61	10,81	11,80	10,06	10,95
ΔM , дН·м	11,96	11,30	11,92	10,42	12,23	10,43	11,41	9,69	10,57
t_{s1} , мин	8,58	8,21	6,65	7,65	6,77	7,72	7,86	8,53	7,54
t'_{90} , мин	21,97	21,80	22,43	21,70	21,01	21,24	23,48	22,58	22,58
R_v , мин ⁻¹	7,47	7,36	6,34	6,34	7,02	7,40	6,40	7,12	6,73
E , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	98607	87111	99177	88524	87029	90377	79788	88939	90531

Таблица 5

Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе каучука БНКС-40

Обозначение показателей	Шифры исследуемых смесей								
	БНКС-40	БНКС-1	БНКС-2	БНКС-3	БНКС-4	БНКС-5	БНКС -6	БНКС -7	БНКС-8
M_L , дН*м	1,2	1,42	1,29	1,37	1,31	1,4	1,31	1,33	1,19
M_H , дН*м	16,3	16,28	20,77	16,08	20,8	16,46	20,45	14,54	18,58
ΔM , дН*м	15,1	14,86	19,48	14,71	19,49	15,06	19,14	13,21	17,39
t_{s1} , мин	0,94	2,54	1,45	1,51	1,17	1,38	1,53	1,52	1,28
t'_{90} , мин	31,21	34,96	30,31	29,19	20,55	23,65	26,52	26,66	29,43
R_v , мин ⁻¹	3,30	3,08	3,47	3,61	5,16	4,49	4,00	3,98	3,55
E , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	69798	81435	103786	92887	93305	77002	76474	54827	70476

M_L – значение минимального крутящего момента; M_H – значение максимального крутящего момента; t_{s1} – время до начала подвулканизации; t'_{90} – время достижения 90 % от полной вулканизации. Время, за которое крутящий момент увеличивается на определенное значение S' , выраженное в процентах от разности между максимальным и минимальным значениями; R_v – скорость вулканизации; E – энергия активации.

Таблица 6

Упруго-прочностные свойства эластомеров на основе СКИ-3

Показатель	Шифры исследуемых смесей								
	СКИ-0	СКИ-3.1	СКИ-3.2	СКИ-5.1	СКИ-5.2	СКИ-7.1	СКИ-7.2	СКИ-9.1	СКИ-9.2
σ , МПа	24,2	23	24,5	23,8	23,7	23,7	22,1	21	22,6
ϵ , %	592,7	608	610,9	619,2	553	581	578,4	624	634,9
$E_{100\%}$, МПа	1,47	1,42	1,47	1,37	1,69	1,57	1,38	1,11	1,23
$E_{300\%}$, МПа	4,58	4,04	4,21	4,08	4,8	4,41	4,18	3,46	3,51

Таблица 7

Упруго-прочностные свойства эластомеров на основе БНКС-40

Показатель	Шифры исследуемых смесей								
	БНКС -40	БНКС -1	БНКС -2	БНКС -3	БНКС -4	БНКС -5	БНКС -6	БНКС -7	БНКС -8
σ , МПа	20,7	17,9	16,2	18,5	17,7	16,4	17	17,3	17,1
ϵ , %	505	490,5	342,3	477,4	337,9	428,4	332,2	462,9	393,9
$E_{50\%}$, МПа	0,83	0,82	1,06	0,76	1,00	0,78	0,93	0,74	0,9
$E_{100\%}$, МПа	1,59	1,46	2,34	1,52	2,49	1,65	2,31	1,37	1,82
$E_{300\%}$, МПа	5,71	4,92	7,09	5,49	7,52	5,66	7,67	5,39	6,45

σ – прочность при растяжении. Максимальное напряжение при растяжении, зарегистрированное при растяжении образца в момент разрыва; ϵ – относительное удлинение; $E_{100\%}$ – значение напряжения при 100 % удлинении; $E_{300\%}$ – значение напряжения при 300 % удлинении.

Как видно из табл. 6 и 7, значение напряжения уменьшается как при 100 % удлинении, так и при 300 %. Исходя из полученных упруго-прочностных свойств заметно, что введение полимерной серы уменьшает прочность при растяжении.

Набухание образцов проводили согласно требованиям ГОСТ ISO 1817-2005 в течение 144 часов при 30 °С в среде толуола. Далее образцы сушили в течение 72 часов при 60 °С до дости-

жения постоянной массы. Молекулярная масса участка цепи вулканизационной сетки определялась по уравнению Флори – Ренера (1):

$$\frac{1}{M_{п\text{ физ}}} = - \frac{[\ln(1-V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2]}{\left[\rho_r \cdot V_0 \cdot \left(\frac{1}{V_r^3} - 0,5 \cdot V_r \right) \right]}, \quad (1)$$

где ρ_r – плотность невулканизованного полимера; χ – константа взаимодействия полимер-растворитель (константа Хаггинса). V_0 – моль-

ный объем растворителя (107,0 – для толуола); V_1 – объемная доля каучука в набухших вулканизатах.

Степень поперечного сшивания определялась по формуле (2) (табл. 8 и 9):

$$V = \frac{\rho}{M_c} = \frac{N_c}{N_A}, \quad (2)$$

где ρ – плотность полимера; M_c – молекулярная масса участка цепи вулканизационной сетки; N_c – число цепей сетки в единице объема; N_A – число Авогадро.

Таблица 8

Параметры сетки поперечных связей эластомеров на основе каучука СКИ-3

Показатель	Шифры исследуемых смесей								
	СКИ-0	СКИ-3.1	СКИ-3.2	СКИ-5.1	СКИ-5.2	СКИ-7.1	СКИ-7.2	СКИ-9.1	СКИ-9.2
M_c	5195	4251	4776	5181	4703	5149	5331	5414	5214
Плотность поперечного сшивания $\cdot 10^{-4}$ (моль/см ³)	1,77	2,17	1,93	1,78	1,96	1,79	1,73	1,70	1,76

Таблица 9

Параметры сетки поперечных связей эластомеров на основе БНКС-40

Показатель	Шифры исследуемых смесей								
	БНКС -40	БНКС -1	БНКС -2	БНКС -3	БНКС -4	БНКС -5	БНКС -6	БНКС -7	БНКС -8
M_c	1134,54	1224,06	1002,24	1152,01	974,12	1154,34	982,97	1189,64	1055,21
Плотность поперечного сшивания $\cdot 10^{-4}$ (моль/см ³)	8,68	8,05	9,83	8,57	10,11	8,54	10,03	8,28	9,34

Обсуждение результатов

По итогам исследования было выяснено, что в зависимости от типа каучука и полимерной серы меняются кинетические параметры вулканизации резиновых смесей.

Для эластомеров на основе БНКС-40 при большем содержании полимерной серы увеличивается максимальный крутящий момент M_H , а минимальный крутящий момент M_L сокращается. Введение полимерной серы увеличивает индукционный период и время вулканизации. Введение полимерного аналога в большинстве случаев приводит к повышению модуля при удлинении 50 %, 100 % и 300 % и уменьшению прочности эластомерных композиций.

Для эластомеров из каучука СКИ-3 при введении полимерной серы наблюдается уменьшение как максимального крутящего момента M_H , так и минимального M_L . Было выяснено, что при 100 %-ном удлинении E_{100} и при разрыве R_b зависят от типа серы. Исследование показало, что подбор типа и варьирование содержания полимерной серы позволяет контролировать процесс вулканизации и изменять уп-

руго-прочностные характеристики вулканизатов. Установлено увеличение плотности сшивки и уменьшение молекулярной массы поперечных связей вулканизатов при увеличении кислотности полимерной серы.

Выводы

Полученные результаты подтвердили целесообразность использования полимерной серы в производственных процессах. Изучено влияние на свойства вулканизатов каучуков СКИ-3 и БНКС-40 частичной заменой молотой серы на полимерную. Было определено, что использование полимерной серы позволяет регулировать физико-механические характеристики вулканизатов. Показано влияние полимерной серы на процесс вулканизации и параметры сетки поперечных связей композиций. Результаты исследования подтверждают перспективность применения полимерной серы как вулканизирующего агента, способного повысить качество резиновых изделий и обеспечить оптимизацию производственных процессов изготовления.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Большой справочник резинщика [Текст] : [в 2 ч.] / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: Техинформ, 2012. – 735 с.
2. Alireza, M. Определение формы серы для использования в качестве вулканизирующего агента натурального каучука путем сравнения физических и термических свойств полученной резины / M. Alireza, Sh. Hedieh // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58, № 1. – С. 95–99.
3. Маннанова, Ф. Г. Исследование влияния полимерной серы в качестве модифицирующей добавки на физико-механические показатели бреккерных резин / Ф. Г. Маннанова // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2011. – № 12. – С. 238–240.
4. Steudel, R. Элементарная сера и соединения с высоким содержанием серы I / R. Steudel // Вопросы современной химии. – 2004. – № 4. – С. 200–204.
5. Маннанова, Ф. Г. Исследование влияния полимерной серы в качестве модифицирующей добавки на физико-механические показатели бреккерных резин / Ф. Г. Маннанова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 238–240.
6. Титова, Л. М. Технологические приемы получения полимерной серы высокого качества: обзор патентов / Л. М. Титова, Ю. А. Максименко, Д. В. Ерес // Южно-Сибирский научный вестник. – 2021. – № 5(39). – С. 72–90. – DOI 10.25699/SSSB.2021.39.5.017.
7. Титова, Л. М. Промышленные способы получения полимерной серы / Л. М. Титова, Ю. А. Максименко, Д. В. Ерес, Э. Р. Теличкина // Южно-Сибирский научный вестник. – 2021. – № 4(38). – С. 81–91. – DOI 10.25699/SSSB.2021.38.4.007.
8. Юловская, В. Д. Сетчатые эластомеры: учеб. пособие / В. Д. Юловская, А. А. Канаузова, С. В. Емельянов. – 2-е изд. доп. – М.: РТУ МИРЭА, 2022. – 59 с.
9. Фам, К. Д. Влияние поли-*n,n*-диаллил-*n,n*-диметиламмонийхлорида на вулканизацию натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом / К. Д. Фам, Д. А. Горковенко, А. Н. Гайдадин, В. А. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4(214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 69–76.

REFERENCES

1. The big rubber band handbook [Text] : [in 2 parts] / edited by S. V. Reznichenko, Yu. L. Morozov. – M.: Techninform, 2012. – 735 p.
2. Alireza, M. Determination of the sulfur form for use as a vulcanizing agent of natural rubber by comparing the physical and thermal properties of the obtained rubber / M. Alireza, Sh. Hedieh // Petrochemistry. – 2018. – Vol. 58, No. 1. – Pp. 95–99.
3. Mannanova, F. G. Investigation of the effect of polymer sulfur as a modifying additive on the physico-mechanical properties of core rubbers / F. G. Mannanova // Bulletin of Kazan Technological University. – 2011. – No. 12. – Pp. 238–240.
4. Steudel, R. Elemental sulfur and compounds with high sulfur content I / R. Steudel // Issues of modern chemistry. – 2004. – № 4. – С. 200–204.
5. Mannanova, F. G. Investigation of the effect of polymer sulfur as a modifying additive on the physico-mechanical properties of core rubbers / F. G. Mannanova // Bulletin of Kazan Technological University. – 2011. – No. 12. – Pp. 238–240.
6. Titova, L. M. Technological methods for obtaining high-quality polymer sulfur: a review of patents / L. M. Titova, Yu. A. Maksimenko, D. V. Eres // South Siberian Scientific Bulletin. – 2021. – № 5(39). – Pp. 72–90. – DOI 10.25699/SSSB.2021.39.5.017.
7. Industrial methods for obtaining polymer sulfur / L. M. Titova, Yu. A. Maksimenko, D. V. Eres, E. R. Telichkina // South Siberian Scientific Bulletin. – 2021. – № 4(38). – Pp. 81–91. – DOI 10.25699/SSSB.2021.38.4.007.
8. Yulovskaya, V. D. Mesh elastomers : textbook. manual / V. D. Yulovskaya, A. A. Kanauzova, S. V. Yemelyanov. – 2nd ed. supplement – Moscow : RTU MIREA, 2022. – 59 p.
9. The influence of poly-*n,n*-diallyl-*n,n*-dimethylammonium chloride on the vulcanization of natural rubber and its mixture with polyvinyl chloride / K. D. Pham, D. A. Gorkovenko, A. N. Gaidadin, V. A. Navrotsky // Proceedings of the Volgograd State Technical University. – 2018. – № 4(214). – Pp. 69–76.

A. A. Sheikh Osman, E. V. Kondratyev, I. A. Slobodkin
A. N. Gaidadin, I. D. Ivanov, T. B. Chentemirov

STUDY OF THE EFFECT OF POLYMERIC SULFUR
ON THE VULCANIZATION CHARACTERISTICS AND MECHANICAL
PROPERTIES OF ELASTOMERS BASED ON POLAR AND NON-POLAR RUBBER

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Amani A. Sheikh Osman, scheihosman2018@yandex.ru

Abstract: This study investigates the effect of partially replacing traditional ground sulfur with polymeric sulfur-varying in pH and melting point-on the properties of vulcanizates based on SKI-0 (isoprene rubber) and SKN-40 (nitrile rubber). Numerous experiments were conducted with different component ratios to determine the optimal vulcanization process parameters. The analysis of the obtained vulcanizate samples was performed using modern physico-mechanical testing methods. The study identified key mechanical and physical properties of the vulcanizates, including tensile strength, elongation at break, Shore hardness, abrasion resistance, impact strength, and others.

Keywords: elastomers, polymeric sulfur, vulcanizates, vulcanization characteristics, elastic-strength properties, crosslinking density, activation energy.

For citation: Sheikh Osman A. A., Kondratyev E. V., Slobodkin I. A., Gaidadin A. N., Ivanov I. D., Chentemirov T. B. Study of the effect of polymeric sulfur on the vulcanization characteristics and mechanical properties of elastomers based on polar and non-polar rubber. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 116–123. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-116-123.

Information about the authors:

Amani A. Sheikh Osman – 1nd-year master's degree student, group HTPEC-1 VSTU

e-mail: scheihosman2018@yandex.ru

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

e-mail: kew12.02@mail.ru

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

e-mail: slobodckin.ilja@mail.ru

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

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

e-mail: lit@vstu.ru

Ilya D. Ivanov – Postgraduate at the TVVM Department of VSTU

e-mail: iliu2000@inbox.ru

Timofey B. Chentemirov – 4th-year undergraduate student, group HT-444 of VSTU

Contribution of the authors:

Amani A. Sheikh Osman – developing the idea and conducting the experimental part of the study, writing the article.

Egor V. Kondratiev – designing the methodology, conducting the experimental part of the study, writing the article.

Ilya A. Slobodkin – designing the methodology, searching for data in scientific literature, working with documentation, writing the article.

Alexey N. Gaidadin – developing the research idea, coordination of all work processes, editing.

Ilya D. Ivanov – data collection and systematization, editing.

Timofey B. Chentemirov – data analysis and interpretation of results, editing.

Статья поступила в редакцию 20.10.2025, доработана 16.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 20.10.2025, revised 16.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 541.64, 547.64

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-123-129

Научная статья

Original article

И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, А. М. Пичугин

Е. М. Сухарева, А. А. Бурко, Н. А. Корнеев, М. Л. Струкова

**ТЕРМОСТОЙКИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ
ДИАНГИДРИДА 1,3-БИС-(1-КЕТО-(3',4'-ДИКАРБОКСИФЕНИЛ))АДАМАНТАНА**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Александр Михайлович Пичугин, alexandr.5420@yandex.ru

Аннотация: Впервые получен диангидрид 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана с чистотой 99,9 %, при применении которого синтезирован ряд полиимидов, обладающих высокой термоокислительной устойчивостью ($T_{5\%} = 510\text{--}540$ °C) и оптической прозрачностью ($C_{400} = 64\text{--}73$ %), что сравнимо с промышленными полиимидными пленками от компаний «I.S.T Corporation» и «Kolon Industries» ($T_{5\%} = 470$ и 410 °C; $C_{400} = 40$ и 70 %, соответственно).

Ключевые слова: полиимиды, микроэлектроника, адамантан, диангидрид, перманганат калия, термостойкость

Финансирование: исследование выполнено за счет средств программы развития волггту «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 17/633-24.

Для цитирования: Новаков И. А., Алыкова Е. А., Савельев Е. Н., Пичугин А. М., Сухарева Е. М., Бурко А. А., Корнеев Н. А., Струкова М. Л. Термостойкие оптически прозрачные полиимиды на основе диангидрида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 123–129. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-123-129.

Информация об авторах:

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Елена Александровна Алыкова – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

Scopus ID: 36621111300

e-mail: potaoynkova@vstu.ru

Евгений Николаевич Савельев – ведущий инженер ЦКП ФХМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-1937-768X>

e-mail: new-chem@yandex.ru

Александр Михайлович Пичугин – канд. хим. наук, кафедра ФАХП ВолгГТУ

e-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Екатерина Михайловна Сухарева – аспирант кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: esuhareva@vstu.ru

Андрей Андреевич Бурко – аспирант кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: aburko34@gmail.com

Никита Александрович Корнеев – студент кафедры ТОНС ВолгГТУ

e-mail: nik.korneev.2016@mail.ru

Мария Леонидовна Струкова – студент ВолгГТУ

e-mail: strukovamr@gmail.com

Вклад авторов

И. А. Новаков – научное руководство, разработка концепции.

Е. А. Алыкова – формулировка и развитие ключевых целей и задач.

Е. Н. Савельев – разработка методики синтеза диангида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана, участие в обсуждении результатов.

А. М. Пичугин – синтез полиимидов, участие в обсуждении результатов, подготовка и редактирование текста статьи.

Е. М. Сухарева – интерпретация экспериментальных данных (ИК-, ЯМР-спектров, кривых ТГА), участие в обсуждении результатов.

А. А. Бурко – получение ПИ-пленок с использованием лабораторной установки TMAX-MS-ZN320B и измерение их оптических свойств, участие в обсуждении результатов.

Н. А. Корнеев – измерение приведенной вязкости полиамидокислот.

М. Л. Струкова – подготовка образцов для испытаний.

Полиимиды (ПИ) относятся к классу термостойких полимерных материалов, широко применяемых в электронике, космической технике и оптоэлектронных устройствах. Введение жестких и объемных фрагментов, таких как адамантан, в структуру мономеров позволяет повысить термическую и химическую стабильность, а также прозрачность полиимидов [1]. Ранее нами были синтезированы оптически прозрачные ПИ на основе адамантансодержащих диаминов. Важным направлением в развитии синтеза данных материалов является разработка методов получения не только адамантансодержащих диаминов, но и диангидридов, поскольку именно комбинация пространственно объемных фрагментов в обоих мономерных компонентах позволяет целенаправленно регулировать надмолекулярную организацию и энергию донорно-акцепторных взаимодействий в полиимидной цепи.

Варьирование типа и положения адамантансодержащих фрагментов в мономерных полиимидов открывает возможности для создания полиимидных материалов нового поколения с улучшенным балансом между термической стабильностью, прозрачностью и диэлектрическими характеристиками [2].

Таким образом, синтез и исследование свойств полиимидов, полученных на основе ди-

ангида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие реагенты: 4,4'-диаминодифениловый эфир (DADFE), предварительно очищенный сублимацией при пониженном давлении (4 мм. рт. ст.), 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилин (TRE-P) и 2,2-бис[4-(4-аминофеноксифенил)пропан (BAPP), перекристаллизованные согласно методике [3], N,N-диметилацетамид (х. ч., «ЭКОС-1») и N-метилпирролидон (хч, «ЭКОС-1») предварительно перегонялись в вакууме водоструйного насоса.

ЯМР ^1H -спектры снимали для тетракарбоновой кислоты 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил))адамантана на ЯМР-спектрометре (Varian) «Mercury-300 BB» (США), внутренний стандарт – ГМДС, растворитель $\text{DMSO-}d_6$.

Вязкость разбавленных растворов полиимидов измеряли в вискозиметре ВПЖ-2 при $25 \pm 0,1$ °С в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле. Диаметр капилляра 0,56 мм.

ИК-Фурье-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Specord 88» (Германия).

Динамический термогравиметрический анализ образцов полимеров проводили на дериватографе Q-1000 («МОМ»), скорость подъема температуры составляла 10 град·мин $^{-1}$, навеска образца – 70–100 мг.

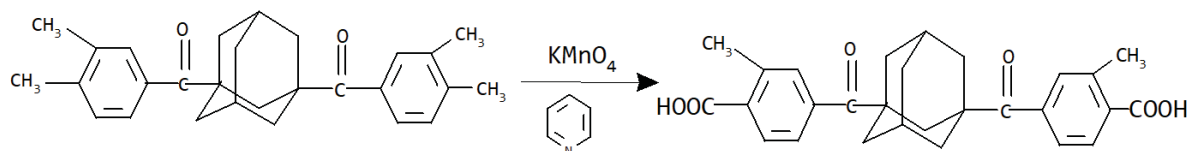
Оптические свойства ПИ-пленок исследовали на спектрофотометре СФ-56 («ЛМО», Россия) путем измерения оптической прозрачности пленки в зависимости от длины волны в диапазоне от 180 до 1100 нм.

Синтез ПИ осуществляли двухстадийно в среде N,N-диметилацетамида, по методике, опубликованной ранее [4].

Пленки ПИ получали методом полива на стеклянную подложку с использованием лабораторной установки TMAX-MS-ZN320B (Китай) для нанесения пленочного покрытия с микрометрическими винтами и вакуумным столом.

**5-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]^{3,7}декан-1,3-дикарбонил)-
бис(2-бензофуран-1,3-дион)**

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2920, 2850 (CH), 1850, 1770, 1730, 1690 (C=O карбонильной группы), 1460, 1340 (C=C аром.), 1258, 1220, (C=O ангидридного цикла) 1140, 1130, 1110, 1030, 960, 930 (C=C аром.).



Окисление diketона проводили в среде пиридин-вода в соотношении 50:50. Применение пиридина обусловлено его основными свойствами и стабильностью в ходе проведения синтеза, кроме того, использование данной системы позволяет избежать процес-

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1,35–2,05 (м., 12H CH₂ Ad), 2,26–2,57 (м., 2H CH Ad), 7,10 (д., 2H CH Ar), 7,56 (д., 4H CH Ar), 10,34 (с., 4H COOH).

Обсуждение результатов

Ранее нами был синтезирован ряд адамантансодержащих диаминов [5], позволяющих получать полиимиды с высокими для оптоэлектроники оптическими и диэлектрическими свойствами [6]. Однако, на наш взгляд, введение в структуру ПИ не только диаминного, но и диангидридного мономерного компонента на основе адамантанана, позволит в перспективе получать ПИ материалы с улучшенными свойствами.

Исходный 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил))адамантан синтезировали по методике [7].

Окисление 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил)) адамантана перманганатом калия проводили в две стадии, схема первой стадии представлена ниже:

сов окисления адамантанового ядра [8].

Нами изучено влияние температуры и времени проведения синтеза на выход и функциональность продукта, которую определяли методом потенциометрического титрования, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Некоторые параметры процесса получения
дикарбоновой кислоты**

Температура, °С	Время, ч	Выход, %	Функциональность
70	6.0	90	1.60
80	6.0	92	1.74
90	6.5	99	1.90
95	4.5	99	1.95
100	3.5	95	1.96
100	4.0	95	1.97

Как видно из представленных данных, повышение температуры реакции от 90 до 100 °С сопровождается уменьшением выхода целевого продукта вследствие побочного окисления промежуточных соединений. Лучшие показатели достигнуты при 95 °С и 4,5 ч – при этих ус-

ловиях обеспечивается практически количественный выход (99 %) при сохранении высокой функциональности (1,95), что указывает на формирование преимущественно дикарбоновой кислоты без значительных примесей продуктов глубокого окисления.

На второй стадии полученная дикарбоновая кислота окислялась до тетракарбоновой, (см.

схему). Параметры процесса получения тетракарбоновой кислоты приведены в табл. 2.

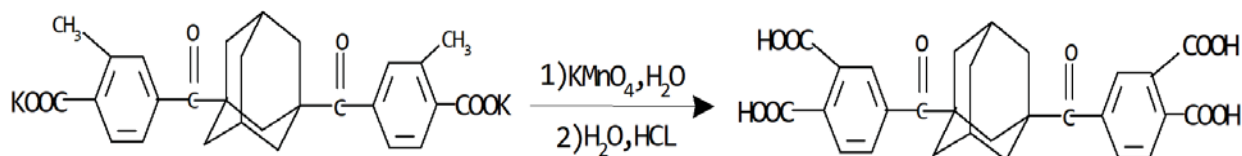


Таблица 2

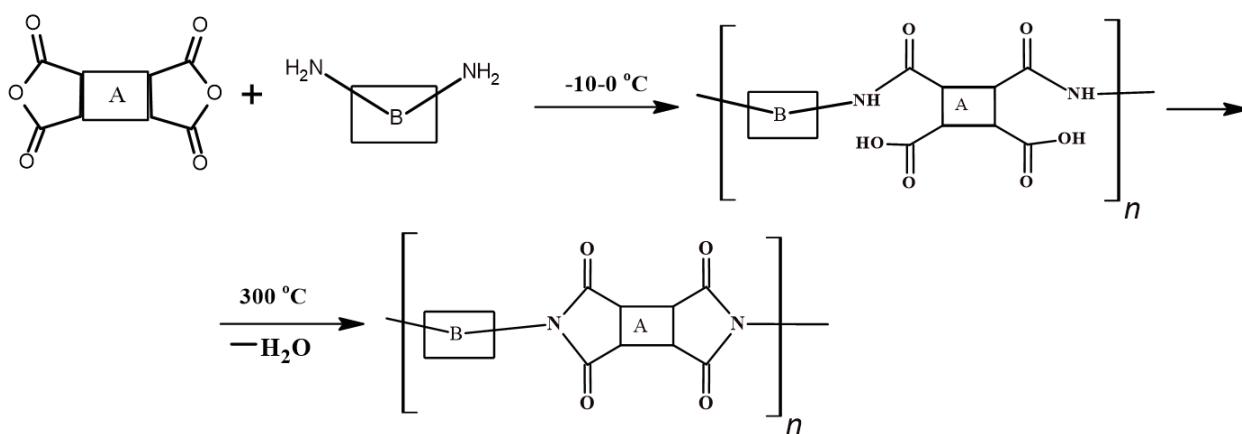
Некоторые параметры процесса получения тетракарбоновой кислоты

Температура, °C	Время, ч.	Выход, %	Функциональность
70	8.0	92	3.21
80	8.0	94	3.35
85	10	95	3.41
90	8	90	3.52
100	7.5	70	3.75
100	8.5	80	3.96

Наибольшей функциональности тетракарбоновой кислоты удастся достичь при температуре синтеза 100 °C. Это позволяет получать диангидрид с чистотой 99,9 %, на основе которого можно синтезировать высокомолекулярные полиимиды, в то же время, наибольший выход достигается при температуре 85 °C, однако при данной температуре из-за процессов переокисления продукта функциональность получаемой кислоты не дос-

тигает приемлемых значений для использования в качестве мономера.

Путем кипячения 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикар-боксифенил)) адамантана в уксусном ангидриде был получен соответствующий диангидрид, на основе которого двухстадийным способом были синтезированы полиимиды. Их синтез проводили в среде N,N-диметилацетамида по следующей схеме:

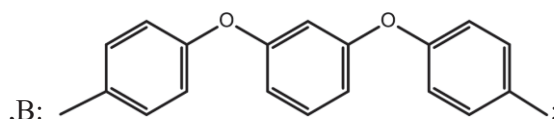


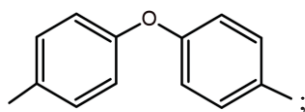
где A:

BKDPADA

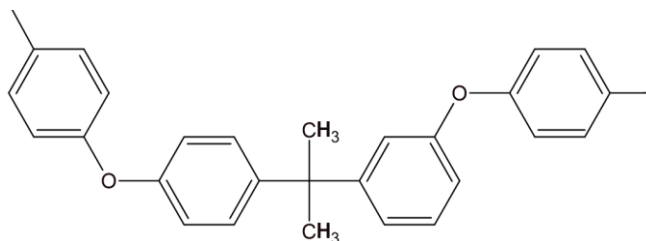
(TPE-R)

,B:





(DADFE)



(BAPP)

ПИ-1 (BKDPADA/DADFE);

ПИ-2 (BKDPADA/TRE-R);

ПИ-3: (BKDPADA/BAPP).

Значения приведенной вязкости ($\eta_{пр}$, дл/г) для полиамидокислот (ПАК) варьировались от 1,1 до 1,2 дл/г.

Строение всех ПИ подтверждали методом ИК-Фурье-спектроскопии. Все синтезированные полиимиды имели в своих спектрах характеристические для имидного цикла полосы поглощения 750 см^{-1} и 1380 см^{-1} , а также 1780 см^{-1} и 1740 см^{-1} , отвечающие соответственно колебаниям связей C—N и C=O в цикле. Степень имидизации (СИ) определяли по методике [9], сравнивая оптические плотности пиков при соответствующих длинах волн в ИК-Фурье-спектре исследуемого образца и образца, про-

гретого при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 4 мм. рт. ст. по следующей формуле:

$$СИ (\%) = \frac{\left(\frac{A_{1365}}{A_{1480}}\right)_{\text{образца}}}{\left(\frac{A_{1365}}{A_{1480}}\right)_{\text{прогретого образца}}} * 100$$

где СИ – степень имидизации, A_{1365} и A_{1480} – оптические плотности при соответствующих длинах волн в ИК-Фурье-спектре. Для полученных полиимидов СИ составила 99 %.

Был проведен термогравиметрический анализ полученных полиимидных пленок и изучена их оптическая прозрачность, результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые свойства полученных полиимидных пленок

Обозначение ПИ	d^a , ± 2 (мкм)	$T_{5\%}$, $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}$, $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Пропускание C_{400} , $\pm 0,5\text{ }\%$
ПИ-1	22	540	575	64
ПИ-2	22	510	530	68
ПИ-3	22	520	540	73
TORMED ^b	25	470	490	40
KOLON ^c	20	410	460	70
CPI ^d	25	500	534	78

^a – средняя толщина пленки; ^b – прозрачная промышленная полиимидная пленка TORMED компании «I.S.T Corporation» (Япония); ^c – прозрачная промышленная полиимидная пленка компании «Kolon Industries» (Корея) ^d – прозрачная промышленная полиимидная пленка CPI на основе диангидрида 6FDA и диамина TFMB

Как видно из данных таблицы, синтезированные полиимиды имеют высокие термоокислительные свойства, сравнимые с промышленными образцами. Значения светопропускания также находятся на уровне с промышленными аналогами, но уступают пленке CPI. Данная пленка получена одностадийным способом и имеет более слабую окраску из-за меньшей температуры синтеза и использования растворителей, менее

склонных к образованию стабильных окрашенных донорно-акцепторных комплексов с полиимидами. Таким образом, полученные полиимиды на основе диангидрида 1,3-бис-(1-кето-(3'4'-дикарбоксифенил)) адамантана обладают высокой термоокислительной устойчивостью и прозрачностью, что, в дальнейшем может быть улучшено при подборе растворителей и температурного режима получения полимера.

Заключение

Впервые был получен диангидрид 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана окислением в две стадии перманганатом калия 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил))адамантана. На основе полученного с чистотой 99,9 % диангидрида синтезирован ряд полиимидов, обладающих достаточно высокой термоокислительной устойчивостью ($T_5\% = 510\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$) и хорошей оптической прозрачностью ($C_{400} = 64\text{--}73\%$), что сравнимо с промышленными пленками от компаний «I.S.T Corporation» и «Kolon Industries».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Hu, K.* Preparation and characterization of organic soluble polyimides with low dielectric constant containing trifluoromethyl for optoelectronic application / K. Hu [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 157. – Art. 110566. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110566>.
2. *Zhang, W.* Soluble polyimides incorporating adamantane dianhydride: achieving low dielectric constant, low dissipation factor, and high transparency / W. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2025. – Vol. 289. – Art. 124111. – DOI 10.1016/j.polymer.2025.124111.
3. *Стилл, Дж.* Мономеры для поликонденсации / Дж. Стилл, Т. Кемпбелл; под ред. чл.-корр. АН СССР В. В. Коршака. – М.: Мир, 1976. – 632 с.
4. *Новаков, И. А.* Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования: монография / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон; ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 95 с.
5. *Новаков, И. А.* Адамантирование ароматических и жирноароматических ацетамидов в трифторуксусной кислоте / И. А. Новаков [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – № 6. – С. 1096–1101. – DOI: 10.1007/s11172-020-2873-9.
6. *Новаков, И. А.* Оптически прозрачные (co)полиимиды на основе алициклических диаминов с улучшенными диэлектрическими свойствами / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Д. В. Завьялов, С. В. Медников, Л. М. Гуревич, А. И. Богданов, Е. Н. Савельев, Е. А. Алыкова, М. А. Наход, А. М. Пичугин, М. Н. Ковалева, Д. А. Нилидин // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2023. – Т. 72, № 6. – С. 1366–1376. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3911-1>.
7. *Новаков, И. А.* Синтез и исследование свойств новых дикетоариладамантанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлин-

сон, Е. Н. Савельев // *Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*: сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1995. – С. 3–9.

8. *Хейнс, А.* Методы окисления органических соединений: алканы, алкены, алкины и арены / А. Хейнс; под ред. чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой. (1988). – М.: Мир, 1988. – 400 с.

9. *Huang, X.* Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature. X. Huang [et al.] // *Smart Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 28. – Art. 055031. – DOI 10.1088/1361-665X/ab115f.

REFERENCES

1. Preparation and characterization of organic soluble polyimides with low dielectric constant containing trifluoromethyl for optoelectronic application / K. Hu [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 157. – Art. 110566. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110566>.
2. Soluble polyimides incorporating adamantane dianhydride: achieving low dielectric constant, low dissipation factor, and high transparency / W. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2025. – Vol. 289. – Art. 124111. – DOI 10.1016/j.polymer.2025.124111.
3. *Still, J.* Monomers for polycondensation / J. Still, T. Campbell; edited by V. V. Korshak, USSR Academy of Sciences, Moscow: Mir, 1976 – 632 p.
4. *Novakov, I. A.* Polymers based on adamantane derivatives: synthesis, properties, and application: monograph / I. A. Novakov, B. S. Orlinson; VSTU. – Volgograd, 2005. – 95 p.
5. Adamantylation of N-aryl and N-arylalkylacetamides in trifluoroacetic acid / I. A. Novakov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2020. – Vol. 69, № 6. – P. 1096–1101. – DOI: 10.1007/s11172-020-2873-9.
6. *Novakov, I. A.* Optically transparent (co)polyimides based on alicyclic diamines with improved dielectric properties / I. A. Novakov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – Vol. 72, № 6. – P. 1366–1376. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3911-1>.
7. *Novakov, I. A.* Synthesis and investigation of the properties of new diketoaryladamantanes / I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev // *Chemistry and technology of organoelement monomers and polymer materials* / VSTU. Volgograd, 1995. – Pp. 3–9.
8. *Heins, A.* Methods of oxidation of organic compounds: alkanes, alkenes, alkynes and arenes / A. Heins; edited by I. P. Beletskoy. 1988. Moscow: Mir, 1988. – 400 p.
9. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature X. Huang [et al.] // *Smart Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 28. – Art. 055031. – DOI 10.1088/1361-665X/ab115f.

*I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, A. M. Pichugin
E. M. Sukhareva, A. A. Burko, N. A. Korneev, M. L. Strukova*

HEAT-RESISTANT OPTICALLY TRANSPARENT POLYIMIDES BASED ON 1,3-BIS-(1-KETO-(3',4'-DICARBOXYPHENYL))ADAMANTANE DIANHYDRIDE

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Alexander M. Pichugin, alexandr.5420@yandex.ru

Abstract. The first preparation of 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxylphenyl)) dihydride Adamantane with a purity of 99,9 % was used to produce a series of polyimides with high thermo-oxidative stability ($T_5\% = 510\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$) and optical transparency ($C_{400} = 64\text{--}73\%$), which is comparable to industrial polyimide films from I.S.T Corporation and Kolon Industries ($T_5\% = 470$ and $410\text{ }^\circ\text{C}$; $C_{400} = 40$ and 70% , respectively).

Keywords: polyimides, microelectronics, adamantane, dianhydride, potassium permanganate, heat resistance

Funding: This research was supported by funds from the Volgograd State Technical University development program "Priority 2030," as part of research project No. 17/633-24.

For citation: Novakov I. A., Alykova E. A., Savelyev E. N., Pichugin A. M., Sukhareva E. M., Burko A. A., Korneev N. A., Strukova M. L. Heat-resistant optically transparent polyimides based on 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxyphenyl))adamantane dianhydride. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 123–129. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-123-129.

Information about the authors:

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

Elena A. Alykova – PhD in Chemistry, Associate Professor of the FAHP Department VSTU

Evgeny N. Savelyev – leading engineer of the CKP FKHM VSTU

Alexander M. Pichugin – PhD, Department of FAHP VSTU

e-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Ekaterina M. Sukhareva – student department of FAHP VSTU

e-mail: esuhareva@vstu.ru

Andrey A. Burko – student department of FAHP VSTU

e-mail: aburko34@gmail.com

Nikita A. Korneev – student department of FAHP VSTU

e-mail: nik.korneev.2016@mail.ru

Maria L. Strukova – student VSTU

e-mail: strukovamr@gmail.com

Contribution of the authors:

Ivan A. Novakov – scientific supervision, concept development.

Elena A. Alykova – formulation and development of key goals and objectives.

Evgeny N. Savelyev – development of the synthesis method for 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxyphenyl))adamantane dianhydride, participation in the discussion of the results.

Alexander M. Pichugin – polyimides synthesis, participation in the discussion of the results, preparation and editing of the manuscript.

Ekaterina M. Sukhareva – interpretation of experimental data (IR, NMR spectra, TGA curves), participation in the discussion of the results.

Andrey A. Burko – production of PI films using a TMAX-MS-ZN320B laboratory setup and measurement of their optical properties, participation in the discussion of the results.

Nikita A. Korneev – measurement of the reduced viscosity of polyamic acids.

Maria L. Strukova – preparation of samples for testing.

Статья поступила в редакцию 06.11.2025, доработана 16.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 06.11.2025, revised 16.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 678.046.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-129-137

Научная статья

Original article

Е. В. Кондратьев, И. А. Слободкин, А. Н. Гайдадин, А. В. Кажберов

И. Д. Иванов, Т. В. Плякин, Д. А. Нилидин

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

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

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

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

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

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

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

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

Информация об авторах:

Егор Витальевич Кондратьев – магистрант 2 курса, группы ХТПЭК-2 ВолгГТУ
e-mail: kew12.02@mail.ru

Илья Андреевич Слободкин – магистрант 2 курса, группы ВМС-2 ВолгГТУ
e-mail: slobodckin.ilja@mail.ru

Алексей Николаевич Гайдадин – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ
<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>
Scopus Author ID 6504726753
e-mail: lit@vstu.ru

Андрей Викторович Кажберов – студент 4 курса бакалавриата, группы ХТ-441 ВолгГТУ
e-mail: andikazberov37042@gmail.com

Илья Дмитриевич Иванов – аспирант кафедры ТВВМ ВолгГТУ
e-mail: iliu2000@inbox.ru

Тимофей Владимирович Плякин – студент 4 курса бакалавриата, группы ХТ-444 ВолгГТУ
e-mail: timophei18@gmail.com

Дмитрий Андреевич Нилидин – канд. техн. наук, ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ
e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Вклад авторов:

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

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

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

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

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

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

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

Введение

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

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

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

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

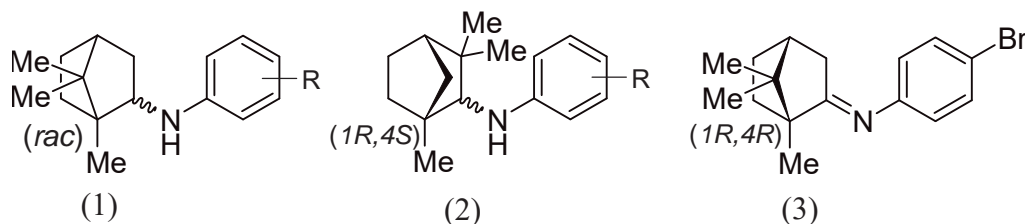
Под воздействием температуры инициируются процессы деградации эластомера, в результате которых образуются макрорадикалы, что приводит к деструкции материала [4]. Наиболее распространенным методом увеличения термоокислительной стойкости и, как следствие, срока службы резинотехнического изделия является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

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

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

Экспериментальная часть

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



Формулы стабилизаторов

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

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

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

Рецептуры исследуемых смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых резиновых смесей на основе СКИ-3

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

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

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

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

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

Обсуждение результатов

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

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

Таблица 2

Вулканизационные характеристики базовой резиновой смеси

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

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

Таблица 3

Значения физико-механических характеристик композиций

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 4

Изменение характеристик композиций после старения в течение 72 ч

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

о недостаточной эффективности используемых стабилизаторов при высоких температурах старения.

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

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

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

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

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

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

Выводы

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

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

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

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

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

REFERENCES

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

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

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

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

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

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

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

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

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

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

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

Information about the authors:

Egor V. Kondratiev – 2nd-year master's degree student, KHTPEC-2 group of VSTU
e-mail: kew12.02@mail.ru

Ilya A. Slobodkin – 2nd-year master's degree student, VMS-2 group of VSTU
e-mail: slobodkin.ilja@mail.ru

Alexey N. Gaidadin – Associate Professor of the HTPЕ Department of VSTU, PhD in Engineering sciences
<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>
Scopus Author ID 6504726753
e-mail: lit@vstu.ru

Andrey V. Kazhberov – 4th-year undergraduate student, group HT-441 of VSTU
e-mail: andikazberov37042@gmail.com

Ilya D. Ivanov – postgraduate student at the TVVM Department of VSTU
e-mail: iliu2000@inbox.ru

Timofey V. Plyakhin – 4th-year undergraduate student, group HT-444 of VSTU
e-mail: timophei18@gmail.com

Dmitry A. Nilidin – Ph.D. Assistant of the Department of KHTPE of VSTU
e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Contribution of the authors:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

УДК 678.01

DOI 10.35211/1990-5297-2025-12-307-137-144

Научная статья

Original article

*В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, Д. А. Крюкова
В. Г. Кочетков, М. И. Шестернин-Гаевой*

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МИКРОВОЛОКОН
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета, Волгоский, Россия

✉ Дарья Алексеевна Крюкова, dasha.antarius@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние обработки кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой в присутствии элементоорганических соединений на свойства огнестеплозащитных материалов. Установлено, что обработка микроволокон плазмой в среде модификатора приводит к повышению огнестеплозащитных свойств эластомерных материалов за счет усиления взаимодействия в системе «волокно – каучук» и более равномерного распределения микроволокон в эластомерной матрице.

Ключевые слова: эластомеры, резины, кварцевые микроволокна, межфазное поверхностное натяжение, низкотемпературная плазма, огнестеплозащитный материал

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ (из средств программы развития «Приоритет 2030» по соглашению № 075-15-2025-063) в рамках научного проекта № 45/655-24.

Для цитирования: Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кейбал Н. А., Крюкова Д. А., Кочетков В. Г., Шестернин-Гаевой М. И. Влияние модификации минеральных микроволокон фосфорорганическими соединениями в условиях низкотемпературной плазмы на свойства эластомерных материалов. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 137–144. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-137-144.

Информация об авторах:

Виктор Федорович Каблов – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>

e-mail: vkablov5@gmail.com

Оксана Михайловна Новопольцева – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>

e-mail: novopoltsceva@yandex.ru

Наталья Александровна Кейбал – д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>

e-mail: keibal@mail.ru

Дарья Алексеевна Крюкова – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. управления науки и инноваций ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>

e-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Владимир Григорьевич Кочетков – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. управления науки и инноваций ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

e-mail: geminy-i@mail.ru

Михаил Иванович Шестернин-Гаевой – студент-магистрант кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

e-mail: shesternin.misha@mail.ru

Вклад авторов:

В. Ф. Каблов – разработка рецептов, постановка задач, редакция текста статьи.

О. М. Новопольцева – разработка рецептов, постановка задач, редакция текста статьи.

Н. А. Кейбал – анализ полученных данных, проведение расчетов, редакция текста статьи.

Д. А. Крюкова – огневые испытания образцов полимеров, написание текста статьи.

В. Г. Кочетков – физико-механические испытания образцов полимеров, редакция текста статьи.

М. И. Шестернин-Гаевой – наработка и пробоподготовка образцов полимеров, редакция текста статьи.

Эластомерные материалы широко применяются в нефтегазовой, ракетной, авиационной и морской отраслях, включая специализированные конструкции, функционирующие в экстремальных температурных условиях. В авиационном строительстве разрабатываются композиционные полимерные материалы с пониженной теплопроводностью и плотностью, что позволяет снизить вес конструкций, расход топлива и вредные выбросы [1].

Одним из наиболее перспективных и научно-обоснованных методов поверхностной модификации микродисперсных наполнителей и полимерных матриц является обработка низкотемпературной плазмой, что открывает новые возможности для дифференцированного изменения их характеристик и расширения потенциала применения. Плазменная обработка улучшает адгезию за счет очистки и функционализации поверхности, образуя карбонильные, спиртовые, перекисные, аминные и другие

группы. Кроме того, плазмохимические методы имеют преимущество перед химической модификацией, которая требует использования агрессивных реагентов, таких как кислоты, гидроксиды и щелочи [2–3].

Применение минеральных микродисперсных наполнителей, в том числе волокнистых, является одним из наиболее действенных способов повышения эффективности огнетеплозащитных материалов за счет формирования более прочного мелкопористого пенококса после высокотемпературного воздействия. Однако введение микроволокон сопряжено с рядом сложностей, таких как ухудшение физико-механических характеристик за счет их склонности к агломерации и плохому распределению в эластомерной матрице. Введение коротких волокнистых наполнителей в состав эластомерных материалов, в контексте разработки новых высокоэффективных огнетеплозащитных покрытий, является оправданной стратегией, по-

сколькx позволяет увеличить прочность защитного коксового слоя в условиях воздействия высокотемпературных скоростных газовых потоков благодаря эффекту микроармирования. При этом микроволокна предотвращают уносу кокса с поверхности эластомерного материала газовым потоком, исключая беспрепятственное разрушение все новых слоев материала, что обеспечивает более длительное время эксплуатации огнетеплозащитного покрытия.

Для улучшения совместимости и равномерного распределения наполнителей предлагается модифицировать их поверхность неравновесной низкотемпературной плазмой газовых разрядов в среде фильтрованного воздуха. Для обеспечения стабильности режима плазменного разряда и предотвращения загрязнения обрабатываемого материала важно обеспечить чистоту рабочей среды, поэтому воздух предварительно фильтруют, например, от механических примесей (пыли) или органических загрязнений, которые могут вступать в нежелательные реакции при воздействии плазмы. Однако для повышения огнетеплозащитной эффективности возможно введение элементарного органического модификатора в разряд плазмы, что приводит к увеличению образования функционально-активных групп на поверхности микроволокон, влияющих на комплекс свойств материала.

В рамках исследования использовались кварцевые микроволокна ТКВ (ТУ 6-48-5786902-78-91), измельченные в настольной мельнице тонкого помола с водяным охлаждением RT-UF26W и просеянные в ситовом анализаторе с виброприводом ВП-300Т. Модифицировались микроволокна низкотемпературной плазмой с помощью настольной вакуумной системы MD-20ST. Система позволяет генерировать плазму с контролируемым химическим составом в среде фильтрованного воздуха и паров модификатора. Параметры обработки: частота импульсов составляла 40 кГц, мощность разряда изменялась от 100 до 600 Вт, а время обработки – от 1 до 10 минут.

Целью работы являлось изучение влияния обработки кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой в присутствии элементарно-органических соединений на свойства огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40, содержащего 30 масс. ч. наполнителя (БС-120) и серную вулканизирующую группу.

В качестве элементарно-органических соединений использовались синтезированные на ка-

федре ВТПЭ Волжского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» диметилкарбамил(диаминометил)фосфорамид (ДДФ) и азотфосфорборорганическое соединение (АФБ). ДДФ получают путем взаимодействия дициандиамида с диметилфосфитом в растворе фосфорной кислоты [4], а АФБ – это продукт взаимодействия нитрилотриметилфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты [5].

Изготовление резиновой смеси выполнялось на микросмесителе РС-0,2 согласно ГОСТ 30263-96. Вулканизационные характеристики определяли по ГОСТ Р 54547-2011 на реометре MDR 3000 Professional, а вулканизацию осуществляли в прессе Carver при 165 °С в течение 40 минут. Упруго-прочностные свойства вулканизатов оценивали по ГОСТ ISO 37-2020 с помощью настольной разрывной машины SHIMADZU AG-Xplus (1 кН).

Степень взаимодействия каучук – наполнитель оценивали по эффекту Пейна (ΔG), представляющему разность динамических модулей упругости при деформациях 0,1–40 %, на реометре MDR 3000 Professional. Эффект Пейна зависит от типа и структуры наполнителя, включая доступность его поверхности для взаимодействия. Меньший эффект Пейна указывает на лучшее распределение наполнителя и снижение взаимодействия между его частицами. Однородность распределения ингредиентов определяли на анализаторе распределения углеродной сажи GT-505-CBD (диспергестере) по ISO 11345-1997. Принцип работы анализатора основан на оптическом методе определения дисперсности частиц в каучуке, что делает его применимым не только для углеродной сажи, но и для других наполнителей, включая белую сажу (диоксид кремния).

Параметры теплостойкости оценивали по зависимости температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия пламени плазмотрона «Мультиплаз 3500», при этом температура на поверхности образца достигала 2000 °С. Температуру на обогреваемой и необогреваемой поверхности образца определяли с помощью пирометра марки С-300.3 «Фотон» (ГОСТ 28243-96). Скорость линейного горения оценивали по ГОСТ 12.1.044-2018, влияние целевых добавок на увеличение коксового остатка – по ОСТ 92-0903-78 с помощью камерной атмосферной печи с возможностью подачи газа STQ-8-12 (в среде воздуха).

Эрозионную стойкость образцов оценивали по прочностным характеристикам кокса, в условиях высокотемпературного центробежного воздействия, а также по времени возгорания и времени начала отслаивания кокса. Испытания проводили согласно методике № МТИ-13, разработанной на кафедре ВТПЭ ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ВолгГТУ» в рамках выполнения договора по теме «Барьер» с АО «ЦНИИСМ». Для вращения образца использовалось устройство ЭР 0118 с электродвигателем, позволяющим получать число оборотов до 3000 об/мин. Под действием центробежной силы, имитирующей эрозионное действие высокоскоростного газового потока, частицы кокса отрываются и задерживаются защитным кожухом. За время испытания фиксировалось время начала возгорания образца и время начала отслаивания кокса. Затем определялся диаметр образца после испытания. Продеструктурировавший слой удаляли и определяли толщину недеструктурировавшего слоя. Прочностные характеристики кокса определяются с учетом усилий на отрыв, реализуемых на границе слоя кокса и неразложившегося материала в момент отрыва слоя кокса под действием центробежных сил при вращении цилиндрического образца с постоянной скоростью по мере его высокотемпературного нагрева в пламени плазматрона. Прочность прококсированного слоя на отрыв определялась на единицу поверхности по формуле:

$$\sigma = \frac{2 \cdot (\pi \cdot \omega)^2 \cdot (R_0^2 - R^2) \cdot \rho_k}{(R_0 - R)^2},$$

где ω – угловая скорость, об/с; R_0 – начальный радиус, мм; R – радиус до границы пиролизного слоя по которому происходит отрыв, мм; ρ_k – плотность кокса кг/м³.

Ранее были проведены исследования влияния режимов модификации поверхности кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой на характер взаимодействия их поверхности с полимерной матрицей на основе этиленпропилендиенового каучука [6]. Установлено, что оптимальным является обработка в течение 7 минут при мощности воздействия 300 Вт. Данный режим модификации позволяет максимизировать величину коксового остатка материала при высокотемпературном воздействии и увеличить прочность кокса, что позволит повысить эффективность работы огнетеплозащитного материала.

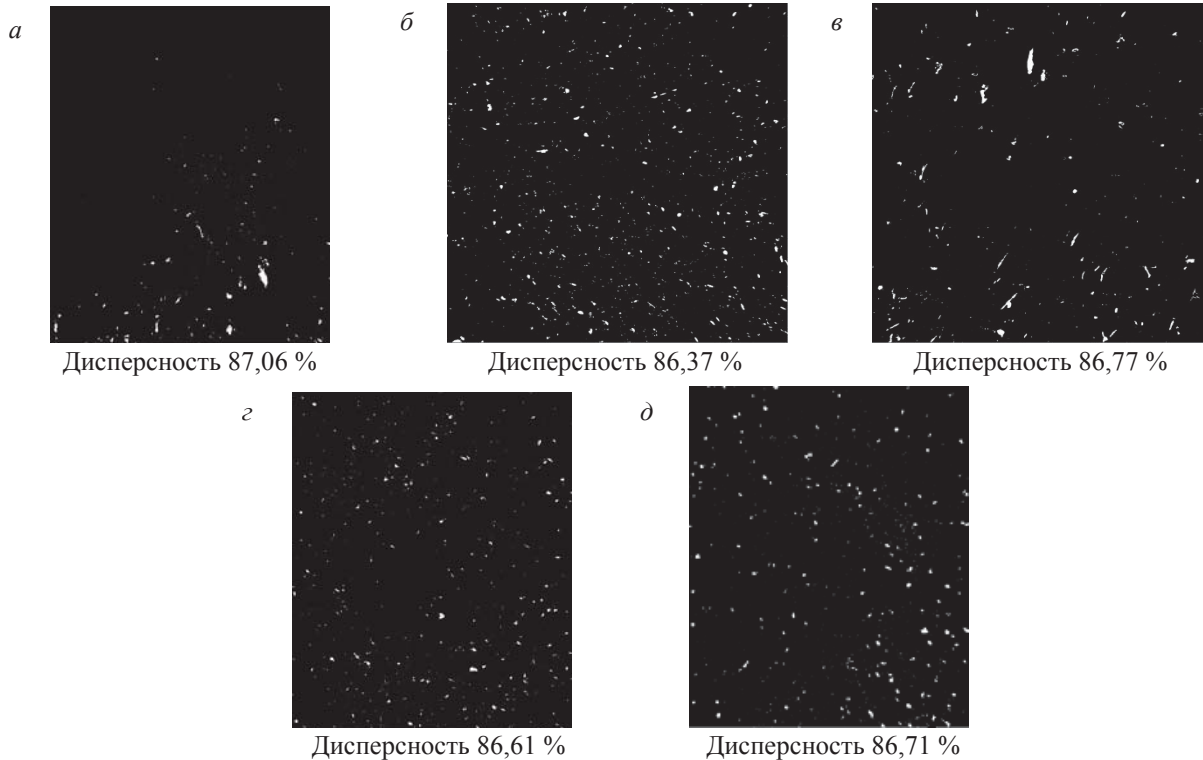
Поэтому в качестве образцов сравнения были выбраны: материал, не содержащий микроволокон и модификаторов (контрольный образец); материал, содержащий 10 масс. ч. необработанного кварцевого микро волокна (МКВ-10); материал, содержащий 10 масс. ч. кварцевого микро волокна, предварительно обработанного плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут (МКВ-10-7'). Обработка образцов модификатором АФБ происходила непосредственно в камере плазменной установки путем испарения его 5 %-ного водного раствора и впрыска образовавшегося пара в разряд плазмы (МКВ-10-7'-АФБ). Аналогично проводилась обработка модификатором ДДФ (МКВ-10-7'-ДДФ).

Исследования воздействия низкотемпературной плазмы на кварцевые микро волокна ТКВ и введение в разряд плазмы модификаторов АФБ и ДДФ (таблица) показали, что вулканизационные характеристики всех резиновых смесей изменяются незначительно. Наблюдается снижение оптимального времени вулканизации у образца МКВ-10-7' на 13 % по сравнению с контрольным образцом. При этом введение в состав резиновых смесей кварцевых микроволокон, предварительно обработанных плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут, повышает значение эффекта Пейна на 15 %, что свидетельствует об ухудшении однородности распределения наполнителя в эластомерной матрице. Однако модификация микроволокон низкотемпературной плазмой в присутствии элементарных соединений снижает этот показатель до уровня контрольного образца, что на 12 % ниже для образца МКВ-10-7'-ДДФ по сравнению с немодифицированным образцом МКВ-10-7' и на 15 % ниже для образца МКВ-10-7'-АФБ.

Исследования степени диспергирования ингредиентов на анализаторе распределения углеродной сажи GT-505-CBD показали, что величина дисперсности для всех образцов остается на одном уровне (см. рисунок). Однако, по изображениям диспертестера, видно, что при близком суммарном содержании областей неоднородного распределения ингредиентов при смешении (то есть участков белого поля) на фотографии образца МКВ-10-7' частицы наполнителя собраны в более крупные агломераты. При этом изображение диспертестера для образца МКВ-10-7'-АФБ характеризуется более мелкими областями белого поля, чем для образца МКВ-10-7'-ДДФ.

Влияние совместной модификации кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой и элементоорганическими соединениями на свойства резиновых смесей и вулканизатов

Показатели	Контрольный образец	МКВ-10	МКВ-10-7'	МКВ-10-7'-АФБ	МКВ-10-7'-ДДФ
Дозировка кварцевых микроволокон ТКВ, масс. ч.	-	10	10	10	10
Дозировка модификатора АФБ, масс. ч.	-	-	-	3	-
Дозировка модификатора ДДФ, масс. ч.	-	-	-	-	3
Вулканизационные характеристики резиновых смесей					
Оптимальное время вулканизации, мин	28,52	27,10	24,76	27,54	27,65
Максимальная скорость вулканизации, Н·м/мин	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Эффект Пейна $\Delta G'$, кПа	85,87	87,80	98,43	85,24	87,82
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (165 °С, 40 мин)					
Условная прочность при растяжении, МПа	10,3	10,8	14,1	14,3	14,1
Относительное удлинение при разрыве, %	643	640	610	610	620
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	20	18	16	14	16
Огнестеплозащитные свойства вулканизатов					
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С, $t_{T \rightarrow 100^\circ \text{C}}, \text{с}$	200	300	460	480	470
Скорость линейного горения, мм/с	0,688	0,423	0,310	0,324	0,339
Коксовый остаток, %	19,68	26,48	26,82	29,97	28,74
Время начала отслаивания кокса, с	22	32	46	50	47
Прочность кокса на отрыв, МПа/м ²	37,3	40,5	67,92	71,3	70,4



Влияние режима обработки кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой на степень их диспергирования в резиновой смеси:

а – контрольный образец; б) образец, содержащий 10 масс. ч. волокна; в – образец, содержащий 10 масс. ч. волокна, обработанного плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут; г – образец, содержащий 10 масс. ч. волокна, обработанного плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут совместно с модификатором АФБ; д – образец, содержащий 10 масс. ч. волокна, обработанного плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут совместно с модификатором ДДФ

Теплозащитные свойства вулканизатов оценивали по времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 °С (см. таблицу). Установлено, что все исследуемые образцы характеризуются увеличением времени прогрева. Однако с введением в состав резиновых смесей кварцевого микроволокна, предварительно обработанного плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут в среде модификатора АФБ, время прогрева увеличивается в большей степени (в 2,4 раза по сравнению с контрольным образцом и на 5 % по сравнению с немодифицированным образцом). Наблюдается снижение скорости линейного горения для образцов, обработанных плазмой как в среде фильтрованного воздуха, так и в среде модификаторов, в среднем в 2,1 раз.

Аналогично модификация микроволокон влияет на показатель коксового остатка и прочность кокса на отрыв при эрозионном воздействии: происходит увеличение КО на 35–52 % и упрочнение коксовой структуры на 82–91 % по сравнению с контрольным образцом и на 68–76 % по сравнению с МКВ-10.

Наполнение резиновых смесей кварцевым микроволокном ТКВ повышает стойкость защитного кокса, образовавшегося при высокотемпературном воздействии, к эрозионному уносу (время начала отслаивания кокса увеличивается с 22 секунд для контрольного образца до 32 секунд для образца МКВ-10). Плазменная обработка волокон в среде воздуха повышает этот показатель до 46 секунд благодаря увеличению степени взаимодействия микроволокон с эластомерной матрицей, что связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с ее функционализацией – образованием на поверхности карбонильных, спиртовых, перекисных, аминных и прочих групп. Это происходит за счет разрушения под воздействием плазмы поверхностных связей и перестройки поверхностной структуры, а также за счет образования радикалов и их вступления в реакции с компонентами плазменной среды. Модификация микроволокон АФБ позволяет еще увеличить время начала отслаивания кокса до 50 секунд не только за счет повышения взаимодействия в системе «волокно – каучук», но и за счет более равномерного распределения микроволокон в объеме материала.

Таким образом, в ходе исследования изучено влияние обработки кварцевых микроволокон низкотемпературной плазмой в присутствии элементоорганических соединений на свойства

резиновых смесей и вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40. Установлено, что обработка кварцевых микроволокон ТКВ плазмой мощностью 300 Вт в течение 7 минут в среде 5 %-ного водного раствора азотфосфорборорганического соединения АФБ увеличивает их теплозащитную эффективность при высокотемпературном воздействии в 2,4 раза за счет более однородного распределения в эластомерной матрице. Кроме того, при воздействии высокотемпературных газовых потоков стойкость образца МКВ-10-7'-АФБ к эрозионному уносу больше в 2,3 раза за счет повышения взаимодействия между волокном и эластомерной матрицей, что упрочняет защитный коксовый слой.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Zaikov, G. E., Kalugina E. V., Gumargalieva K. Z.* Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers – Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers – Utrecht, Boston, 2004. – 280 p.
2. *Gilman, A. B., Kuznetsov A. A., Ozerin A. N.* Modification of ultra-high-molecular-weight polyethylene fibers and powders using low-temperature plasma / Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. № 4. – P. 577–586. DOI 10.1007/s11172-017-1776-x.
3. *Провоторова, Д. А.* Модификация непредельных каучуков в низкотемпературной плазме как способ улучшения их адгезионных свойств / Д. А. Провоторова, В. Ф. Каблов, А. Н. Озерин [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 9. – С. 06–08. – EDN RCDOHV.
4. *Каблов, В. Ф.* Модификатор на основе дициандиамида и диметилфосфита для огнетеплоустойких эластомерных материалов / В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Н. А. Кейбал [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 5. – С. 596–603. – DOI 10.31857/S004446182205005X. – EDN DIQVUZ.
5. Патент № 2837040 С1 Российская Федерация, МПК C08L 23/16, C08K 3/06, C08K 3/04. Теплозащитный материал : заявл. 22.07.2024 : опубл. 25.03.2025 / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет". – EDN UTMWJ.
6. Исследование влияния режимов обработки микродисперсных компонентов низкотемпературной плазмой на свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов / В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Н. А. Кейбал [и др.] // Вестник машиностроения. – 2025. – Т. 104, № 9. – С. 738–742. – DOI 10.36652/0042-4633-2025-104-9-738-742. – EDN LAPOMS.

REFERENCES

1. *Zaikov, G. E., Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z.* Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers – Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers – Utrecht, Boston, 2004 – 280 p.
2. *Gilman, A. B., Kuznetsov A.A., Ozerin A.N.* Modification of ultra-high-molecular-weight polyethylene fibers and powders using low-temperature plasma / Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. №4. pp. 577–586. DOI 10.1007/s11172-017-1776-x.

3. Modifikatsiya nepredelnikh kauchukov v nizkotemperaturnoi plazme kak sposob uluchsheniya ikh adgezionnykh svoistv / D. A. Provotorova, V. F. Kablov, A. N. Ozerin [i dr.] // Klei. Germetiki. Tekhnologii. – 2013. – № 9. – S. 06-08. – EDN RCDOHV.

4. Modifikator na osnove ditsiandamida i dimetilfosfita dlya ogneplostoikikh elastomernikh materialov / V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, N. A. Keibal [i dr.] // Zhurnal prikladnoi khimii. – 2022. – T. 95, № 5. – S. 596–603. – DOI 10.31857/S004446182205005X. – EDN DIQVUZ.

5. Patent № 2837040 C1 Rossiiskaya Federatsiya, MPK C08L 23/16, C08K 3/06, C08K 3/04. Teplozashchitnyy materi-

al : zayavl. 22.07.2024 : opubl. 25.03.2025 / V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, N. A. Keibal [i dr.] ; zayavitel Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatelnoe uchrezhdenie visshego obrazovaniya "Volgogradskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet". – EDN UTMWJ.

6. Issledovanie vliyaniya rezhimov obrabotki mikrodispersnykh komponentov nizkotemperaturnoi plazmoi na svoistva elastomernikh ogneplozashchitnykh materialov / V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, N. A. Keibal [i dr.] // Vestnik mashinostroeniya. – 2025. – T. 104, № 9. – S. 738-742. – DOI 10.36652/0042-4633-2025-104-9-738-742. – EDN LAPOMS.

*V. F. Kablov, O. M. Novopoltseva, N. A. Keibal, D. A. Kryukova
V. G. Kochetkov, M. I. Shesternin-Gaevoy*

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE INTRODUCTION OF ORGANOELEMENT MODIFIERS DURING THE TREATMENT OF MINERAL MICROFIBERS WITH LOW-TEMPERATURE PLASMA ON THE PROPERTIES OF THE MATERIAL

**Volzhsky polytechnic institute (branch)
Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia**

✉ Daria A. Kryukova, dasha.antarius@yandex.ru

Abstract. The effect of the joint modification of quartz microfibers by low-temperature plasma and organoelement compounds on the properties of fire-protective materials has been studied. It has been established that the treatment of microfibers with plasma in a modifier medium leads to an increase in the fire and heat protection properties of materials due to increased interaction in the fiber–rubber system and a more uniform distribution of microfibers in the elastomeric matrix.

Keywords: elastomers, rubbers, quartz microfibers, interfacial surface tension, low-temperature plasma, fire-proof material

Funding: The study was carried out with the financial support of Volgograd State Technical University (from the funds of the Priority 2030 development program under agreement No. 075-15-2025-063) within the framework of scientific project No. 45/655-24.

For citation: Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Keibal N. A., Kryukova D. A., Kochetkov V. G., Shesternin-Gaevoy M. I. Investigation of the effect of the introduction of organoelement modifiers during the treatment of mineral microfibers with low-temperature plasma on the properties of the material. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 137–144. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-137-144.

Information about the Authors:

Viktor F. Kablov – Dr. Sci. (Tech), Professor, Professor of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>

e-mail: vkablov5@gmail.com

Oksana M. Novopoltseva – Dr. Sci. (Tech), Associate Professor, Professor of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>

e-mail: novopoltseva@yandex.ru

Natalia A. Keibal – Dr. Sci. (Tech), Associate Professor, Head of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>

e-mail: keibal@mail.ru

Daria A. Kryukova – Cand. Sci. (Tech), Senior Researcher of the Department of Science and Innovations of VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>

e-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Vladimir G. Kochetkov – Cand. Sci. (Tech), Associate Professor, Senior Researcher of the Department of Science and Innovations of VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

e-mail: geminy-i@mail.ru

Mikhail I. Shesternin-Gaevoy – master's degree student of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

e-mail: shesternin.misha@mail.ru

Contribution of the authors:

Viktor F. Kablov – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Oksana M. Novopoltseva – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Natalia A. Keibal – analysis of the obtained data, performing calculations, editing the text of the article.
Daria A. Kryukova – fire testing of polymer samples, editing the text of the article. writing the text of the article.
Vladimir G. Kochetkov – physical-mechanical testing of polymer samples, editing the text of the article.
Mikhail I. Shesternin-Gaevoy – development and sample preparation of polymer samples, editing the text of the article.

Статья поступила в редакцию 27.10.2025 г., доработана 18.11.2025 г., подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 27.10.2025, revised 18.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

УДК 678.02:66.095.26

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-144-152

Научная статья

Original article

Д. С. Быков, Ю. В. Шулевич, И. А. Новаков

**ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ТРИМЕТИЛ[МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ]АММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Денис Сергеевич Быков, BikovDenis96@yandex.ru

Аннотация. Проведена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия, содержащих додециловый спирт, в широком интервале концентраций ПАВ. Методом вискозиметрии определены характеристические вязкости синтезированных полиэлектролитов. Молекулярные массы определены с помощью уравнения Марка – Куна – Хаувинка. Синтезированные полиэлектролиты на мицеллах характеризуются более высокими значениями молекулярной массы, чем полиэлектролиты, полученные в водном растворе в отсутствие ПАВ. Различие в значениях молекулярной массы полиэлектролитов, полученных на мицеллах ПАВ, связано с влиянием формы и размера мицелл додецилсульфата натрия.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, катионный мономер, полиэлектролит, вискозиметрия, критическая концентрация мицеллообразования

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта №17/642-24.

Для цитирования: Быков Д. С., Шулевич Ю. В., Новаков И. А. Влияние формы мицелл додецилсульфата натрия на полимеризацию триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 144–152. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-144-152.

Информация об авторах:

Денис Сергеевич Быков – инженер-исследователь центра коллективного пользования (ЦКП) «Физико-химические методы исследования», ВолгГТУ

e-mail: BikovDenis96@yandex.ru

Юлия Владимировна Шулевич – д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: shulevich@vstu.ru

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Вклад авторов:

Д. С. Быков – выполнение эксперимента, анализ экспериментов, написание текста статьи.

Ю. В. Шулевич – определение цели работы, участие в обсуждении.

И. А. Новаков – участие в обсуждении результатов.

Введение

Свободнорадикальная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимеров, в том числе и полиэлектролитов. Ее существенным недостатком явля-

ется неконтролируемость молекулярно-массовых характеристик, к тому же продукты синтеза отличаются высокой полидисперсностью. Как и для других полимеров, эксплуатационные свойства полиэлектролитов (ПЭ) во мно-

гом зависят от их полидисперсности, улучшаясь по мере сужения распределения по молекулярным массам. Поэтому в современной химии высокомолекулярных соединений все более актуальным становится разработка способов регулирования молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров.

Перспективным способом, позволяющим контролировать *одновременно* и молекулярную массу, и полидисперсность полимеров, является матричная полимеризация, поскольку в матричном синтезе молекулярная масса и полидисперсность дочернего полимера определяются используемой матрицей [1; 2]. При этом, как было показано в работе [3], замена традиционно используемой макромолекулярной матрицы на мицеллы ПАВ решает проблему выделения дочернего полимера.

В ряде ранее выполненных работ было показано [4; 5], что мономер электростатически связывается с поверхностью как сферических, так и цилиндрических мицелл, вызывая рост плотности упаковки ионов ПАВ. Более того, формирование конденсированного слоя мономера продолжается, по крайней мере, вплоть до пятикратного мольного избытка мономера. Однако наиболее оптимальными условиями для проведения полимеризации по матричному механизму являются мольные соотношения $0,5 < [\text{Мономер}]/[\text{ПАВ}] < 2$ и концентрации ПАВ $70 \text{ мМ} < [\text{ПАВ}] < 250 \text{ мМ}$. Было также изучено влияние гидрофобности компонентов на закономерности полимеризации, в результате выявлено, что минимальная длина алкильного фрагмента ПАВ (число атомов углерода в алкильной цепи) составляет 12. ПАВ с меньшей длиной алкильного фрагмента, вследствие своей нестабильности, не позволяют реализовать матричный механизм полимеризации [6; 7]. В зависимости от гидрофильно-липофильного баланса компонентов реакционной среды, непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы ПЭ–ПАВ, которые могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в воде [8]. ПЭ, синтезированные в условиях способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют среднемассовую ММ 10^6 и характеризуются более низким коэффициентом полидисперсности, по сравнению с ПЭ, получаемыми свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах [9]. Несмотря на то, что среднемассовая ММ ПЭ остается достаточно высокой, она все же меньше, чем среднемассовая ММ ПЭ, получен-

ных свободнорадикальной полимеризацией. Уменьшение молекулярной массы является нежелательным с точки зрения потенциального применения ПЭ, например, в качестве флокулянтов. Для решения этой проблемы было сделано предположение, что молекулярная масса ПЭ может определяться не только концентрацией ПАВ, но и формой мицеллы.

Остановимся несколько подробнее на закономерностях формирования мицелл ПАВ. Из литературы [10] известно, что при достижении некоторой концентрации ПАВ в растворе формируются мицеллы. Эту концентрацию ПАВ принято называть первой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ₁). Мицеллы, формирующиеся в области ККМ₁, имеют сферическую форму. При увеличении концентрации и/или под действием других сопутствующих факторов (температура, наличие электролитов и других) мицеллы начинают расти, меняя свою форму из сферической в сфероидную (ККМ₂), и далее переходят в цилиндрическую форму (ККМ₃) [11; 12]. Цилиндрические мицеллы могут расти в длину, и при достижении некоторой концентрации образуют сетку зацепления, подобно полимерным растворам [13]. Однако этот переход происходит в достаточно широком интервале концентраций, и форма мицелл меняется постепенно.

Рост мицелл сопровождается увеличением числа агрегации ионов ПАВ в мицеллах. Так, если для сферических мицелл додецилсульфата натрия число агрегации составляет 62 [14], то для цилиндрических они могут иметь значения порядка 10^3 . Очевидно, что на сферических мицеллах получение высокомолекулярных полиэлектролитов из-за малых чисел агрегации может быть затруднено.

Поэтому для получения полиэлектролитов с высокой молекулярной массой представляется перспективным изучить закономерности матричной полимеризации в растворах додецилсульфата натрия, в которых мицеллы ПАВ имеют асферическую форму (эллипсоидную и цилиндрическую). Однако оказалось совершенно неожиданным, что при уменьшении концентрации ПАВ до концентраций, отвечающих существованию эллипсоидальных мицелл, используемый инициатор высаливает ПАВ из раствора. Из литературы известно [10], что мицеллы ПАВ являются динамическими образованиями, они постоянно образуются и распадаются, а время жизни мицеллы характеризует время релаксации, которое зависит от

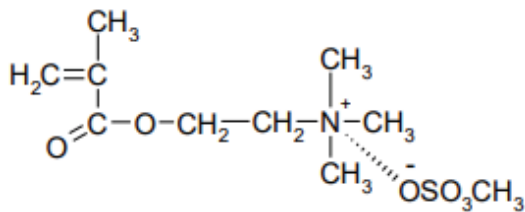
целого ряда факторов. Мы полагаем, что основной причиной наблюдаемого явления является то, что уменьшение концентрации ПАВ критически уменьшает время релаксации мицелл, а ионы ПАВ, взаимодействуя электростатически с ионами инициатора, образуют нерастворимое в воде соединение. В настоящей работе был предложен подход, который может решить эту проблему. Для исследований был выбран ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН), содержащий со-ПАВ – додециловый спирт, так как из литературы известно [15; 16], что додециловый спирт, встраиваясь в мицеллы ДДСН, существенно повышает их стабильность.

Таким образом, целью работы является изучение закономерностей матричной полимеризации триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в растворах додецилсульфата натрия, содержащих со-ПАВ, при концентрациях, соответствующих формированию мицелл ПАВ асферической формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, «БЕКТОН»), содержащий со-ПАВ – додециловый спирт.

Катионный мономер триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат получали алкилированием диметиламиноэтилметакрилата (Aldrich) диметилсульфатом (Aldrich) в ацетоне. Синтезированный мономер перекристаллизовывали из ацетона и высушивали под вакуумом 1,5–2,0 мм. рт. ст. и температуре $20 \pm 0,5$ °C до постоянной массы. Чистоту мономера, структурная формула которого приведена ниже, подтверждали элементным анализом: С 41,30, Н 6,20, N 5,20, S 11,92 масс. %. Полученные значения близки к расчетным значениям (С 40,29, Н 6,75, N 5,22, S 11,94 масс. %).



Полимеризацию в воде в отсутствие ПАВ проводили при температуре $60 \pm 0,5$ °C ампульным методом в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали водный раствор 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (V-50). Для синтеза полиэлектролитов использовали концентрацию инициатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для выделения полиэлектролитов не-

большое количество продукта полимеризации растворяли в дистиллированной воде, диализовали и лиофильно сушили.

Полимеризацию на мицеллах ДДСН проводили аналогично, но в качестве растворителя использовали раствор ПАВ заданной концентрации. В синтезе использовали эквимольное соотношение мономера и ПАВ ($[M]/[ДДСН]$). Концентрация ПАВ была выше критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_1$) и варьировалось от 15 ммоль/л до 200 ммоль/л. Непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы полиэлектролит – ПАВ, нерастворимые в воде. Возможность выделения индивидуального полимера из комплекса основана на подавлении электростатических взаимодействий в комплексе полиэлектролит – ПАВ при увеличении ионной силы раствора. Для выделения полиэлектролита из нерастворимого продукта полимеризации, небольшое количество сухого осадка растворяли в 3,5 моль/л растворе NaCl. Под действием высокой ионной силы комплекс разрушается, при этом раствор представляет собой суспензию – смесь взвешенного мелкодисперсного ДДСН, стабилизированного раствором полимера. Для полного выделения ДДСН в раствор добавляли $BaCl_2$, который связывает ДДСН в нерастворимую соль – додецилсульфат бария. Выделившийся (высалившийся) ДДСН отфильтровывали, а раствор полиэлектролита в NaCl диализовали для удаления соли. Очищенный полиэлектролит лиофильно сушили. Высушенные полимеры хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Методы исследования

Для изучения гидродинамических свойств выделенных ПЭ использовали метод капиллярной вискозиметрии и уравнение Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_X[\eta]^2 C$$

Для определения характеристической вязкости растворов полимеров готовили 0,3 %-ный раствор ПЭ в 1 моль/л растворе $NaNO_3$. Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелодде ($d = 0,54$ мм) при термостатировании (20 °C). Разбавление раствора полиэлектролита осуществляли непосредственно в вискозиметре, добавляя по 1 мл растворителя. После каждого разбавления раствор тщательно перемешивали и термостатировали. Приведенную вязкость растворов рассчитывали по формуле:

$$\eta_{пр} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 \cdot C}$$

где $\eta_{пр}$ – приведенная вязкость раствора полиэлектролита, дЛ/г; τ_0 – среднее время истечения чистого растворителя, с; τ – среднее время истечения раствора полимера определенной концентрации, с; C – концентрация раствора полиэлектролита, %.

Характеристическую вязкость раствора полиэлектролита ($[\eta]$) находили экстраполяцией концентрационной зависимости приведенной вязкости на нулевую концентрацию (рис. 1). Константу Хаггинса (K_H) рассчитывали, как отношение тангенса угла наклона concentra-

ционной зависимости приведенной вязкости к квадрату характеристической вязкости.

Для проверки определяемой характеристической вязкости строили зависимость по уравнению Крамера:

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{C} = [\eta] - k[\eta]^2 C$$

Эксперимент по определению характеристической вязкости повторяли 2–3 раза и определяли характеристическую вязкость как среднее из всех измерений.

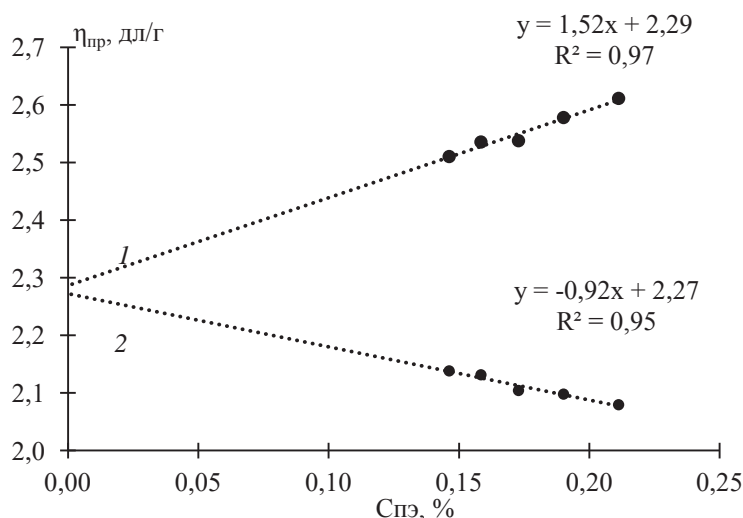


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости раствора полиэлектролита, полученного матричной полимеризацией в условиях эквимольного соотношения мономер-ПАВ: 1 – $\eta_{пр}$, рассчитанная по уравнению Хаггинса; 2 – $\eta_{пр}$, рассчитанная по уравнению Крамера $[M]_0 = 85$ ммоль/л, $[NaNO_3] = 1$ моль/л, $t = 20$ °C

Средневязкостную молекулярную массу (M_{η}) определяли по уравнению Марка – Куна-Хаувинка [17]:

$$[\eta] = 5.24 \cdot 10^{-3} \cdot M_{\eta}^{0.71}$$

Результаты и их обсуждение

Критический параметр упаковки является важным фактором, определяющим числа агрегации ионов ПАВ в мицеллах и оказывающим влияние на форму мицелл [10]. Для сферических мицелл критический параметр упаковки составляет $1/3$, для цилиндрических – $1/2$, а промежу-

точные значения этого параметра соответствуют изменению размеров и формы мицелл в интервале концентраций от ККМ₁ до ККМ₃:

$$\frac{1}{3} \leq v/(l_{max} \cdot a) \leq \frac{1}{2}$$

где v – объем углеводородной цепи, l_{max} – длина углеводородной цепи, a – площадь поперечного сечения одной молекулы ПАВ.

Влияние критического параметра упаковки легко проиллюстрировать следующей схемой (рис. 2), на которой представлены сферические и сфероидные мицеллы:

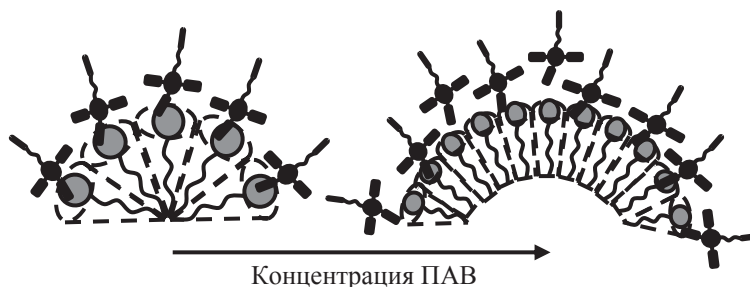


Рис. 2. Схема взаимодействия мономера с мицеллами ПАВ сферической и асферической форм

Анализируя представленную схему, становится понятным, что критический параметр упаковки $1/3$ соответствует конусу и формированию сферических мицелл. Площадь поперечного сечения, приходящаяся на один ион ПАВ, максимальна.

Увеличение критического параметра упаковки сопровождается уменьшением площади поперечного сечения.

Переходя к рассуждению о взаимодействии мономера с мицеллами (адсорбции мономера на мицеллах) и принимая во внимание представленную выше схему, логично предположить, что количество адсорбированного мономера может зависеть от формы мицеллы. На сферических мицеллах, когда площадь поперечного сечения максимальна, создаются наиболее благоприятные условия для взаимодействия мономера с мицеллами. В этих условиях количество адсорбированного мономера может быть максимальным от теоретически возможного, так как пространственные ограничения выражены в наименьшей степени или отсутствуют вовсе. Количество адсорбированного мономера на мицеллах асферической формы может оказаться меньше, так как большой объем иона мономера может помешать процессу взаимодействия мономер–ПАВ. Исходя из вышеизло-

женного, можно ожидать, что полимеризация на сферических мицеллах должна приводить к получению полиэлектролитов с наиболее высокой молекулярной массой. Однако небольшие числа агрегации ионов ПАВ в сферических мицеллах и, как следствие, невысокая концентрация мономера (в условиях эквимольного соотношения мономер–ПАВ) могут оказаться препятствующими факторами для получения высокомолекулярных полиэлектролитов. Поэтому наиболее целесообразно проводить матричную полимеризацию на мицеллах ПАВ при концентрациях ПАВ выше ККМ₂.

Ранее были определены мицеллярные переходы в системе мономер–ПАВ – со–ПАВ при 60 °С: эллипсоидные (сфероидные) мицеллы (ККМ₂) образуются при концентрации 14,4 ммоль/л, а цилиндрические (ККМ₃) при концентрации 93 ммоль/л [18]. Исходя из этого, была проведена матричная полимеризация на мицеллах ПАВ при эквимольном соотношении мономер/ПАВ в диапазоне концентраций от 15 до 200 ммоль/л.

В таблице представлены значения характеристической вязкости и константы Хаггинса для образцов полимеров, полученных полимеризацией как на мицеллах ДДСН, так и в отсутствие ПАВ.

Влияние условий проведения полимеризации на значения характеристической вязкости и константы Хаггинса синтезированных полиэлектролитов

[М]/[ДДСН]	[ДДСН], ммоль/л	[М] ₀ , ммоль/л	[η], дл/г	K _х
-	0	50	0,66	0,5
		100	0,91	0,5
		200	1,23	0,4
		300	1,57	0,4
		500	1,95	0,3
1	15	15	1,97	0,5
	30	30	2,09	0,4
	50	50	2,17	0,4
	70	70	2,23	0,4
	85	85	2,17	0,2
	100	100	2,00	0,3
	150	150	2,25	0,4
	200	200	2,53	0,2

Данные, представленные в таблице, показывают, что образцы полимеров, полученные полимеризацией на мицеллах ДДСН, имеют заметно более высокие значения характеристической вязкости, по сравнению с полимерами,

полученными без ПАВ. Поскольку характеристическая вязкость связана с молекулярной массой прямо пропорционально, то это также свидетельствует и о более высокой молекулярной массе ПЭ, полученных на мицеллах ПАВ.

Константа Хаггинса, являющаяся мерой термодинамического качества растворителя, для полиэлектролитов, полученных в отсутствие ПАВ, составляет 0,3–0,5, причем значения константы Хаггинса уменьшаются с увеличением значений характеристической вязкости. Если для ПЭ, полученного при начальной концентрации мономера 50 мМ, константа Хаггинса составляет 0,5, то для ПЭ, полученного при начальной концентрации мономера 500 мМ, она уменьшается до 0,3. Увеличение характеристической вязкости практически в три раза (с 0,66 дл/г до 1,95 дл/г) вызывает изменение термодинамического качества растворителя с θ -растворителя до термодинамически хорошего.

Анализируя значения константы Хаггинса для полиэлектролитов, полученных на мицеллах ДДСН, обращает на себя внимание сложный характер зависимости значений константы Хаггинса от условий синтеза полиэлектролита. Так, для образцов полиэлектролитов, полученных при концентрациях ПАВ 15–70 ммоль/л, несмотря на увеличение характеристической вязкости с 1,97 дл/г до 2,23 дл/г, константа Хаггинса практически не изменяется и составляет 0,4–0,5, что фактически соответствует θ -растворителю. Увеличение концентрации ПАВ

и, соответственно, начальной концентрации мономера, до 85–100 ммоль/л приводит к уменьшению значений характеристической вязкости полученных ПЭ и уменьшению значений константы Хаггинса до 0,2–0,3. С дальнейшим увеличением концентрации ПАВ и, соответственно, начальной концентрации мономера, до 150–200 ммоль/л значения характеристической вязкости закономерно возрастают, а значения константы Хаггинса меняются случайным образом. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что проведение полимеризации на мицеллах ПАВ оказывает значительное влияние на свойства получаемых полиэлектролитов.

Действительно, как показывают данные рис. 3, средневязкостная молекулярная масса полиэлектролитов, полученных в присутствии ПАВ, зависит экстремально от концентрации ПАВ. При концентрации ДДСН 15 ммоль/л ММ равна $2,83 \cdot 10^6$, увеличение концентрации ДДСН до 70 ммоль/л приводит к резкому увеличению ММ до $3,31 \cdot 10^6$. С увеличением концентрации ПАВ до 100 ммоль/л ММ вновь уменьшается до значения $2,83 \cdot 10^6$. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к линейному росту ММ.

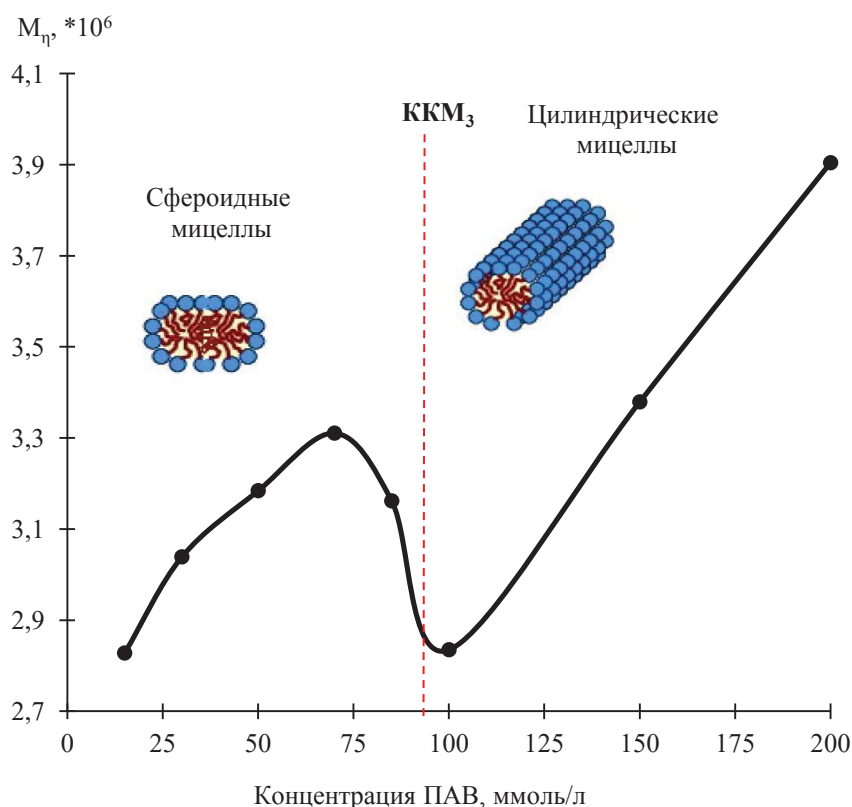


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы ПЭ от концентрации ПАВ

Как уже было отмечено выше, в исследуемой системе мономер–ДДСН–со–ПАВ ККМ₃ составляет 93 ммоль/л. Поэтому полимеризация при концентрациях ДДСН с 15 до 85 ммоль/л протекает на несферических мицеллах (сфероидных). Рост ММ ПЭ, полученных в этой области концентраций ПАВ, может быть объяснен тем, что после ККМ₂ мицеллы не сильно увеличиваются в размерах (малый рост чисел агрегации), а в основном увеличивается количество мицелл в объеме. В результате повышается вероятность материальной передачи цепи за счет более частых столкновений ассоциатов мономер–ПАВ, что и способствует увеличению ММ. Поскольку любая критическая концентрация мицеллообразования является некоторым концентрационным интервалом, то уменьшение ММ ПЭ при концентрации ПАВ 85 ммоль/л может быть связано с тем, что при этой концентрации ПАВ форма мицелл уже близка к цилиндрической. Полученные результаты подтверждают наше предположение о том, что форма мицелл может влиять на количество адсорбированного мономера на мицеллах ПАВ. Дальнейший линейный рост ММ может быть связан как с увеличением количества мицелл из-за увеличения брутто-концентрации ПАВ в растворе, так и с увеличением размеров единичных мицелл (цилиндрические мицеллы могут бесконечно расти в длину).

Резкое уменьшение ММ ПЭ на 14 % при увеличении концентрации ПАВ с 70 до 100 ммоль/л требует пояснения. Учитывая склонность исследуемого мономера к агрегации [19], можно предположить, что когда форма мицеллы не позволяет мономеру эффективно сорбироваться на ее поверхности, то «избыточный» мономер образует второй адсорбционный слой мономера, придавая тем самым ассоциату мономер–ПАВ частично положительный заряд, который приводит к электростатическому отталкиванию таких ассоциатов и, соответственно, осложняет передачу материальной цепи через соударения мицелл (рис. 4).

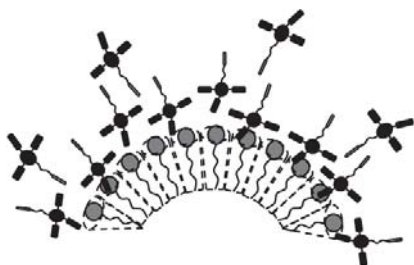


Рис. 4. Образование второго слоя мономера на цилиндрической мицелле при эквимольном соотношении мономер–ПАВ

Таким образом, в работе изучена полимеризация триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата на мицеллах додецилсульфата натрия, содержащих додециловый спирт в качестве со-ПАВ в области концентраций, отвечающих существованию эллипсоидальных и цилиндрических мицелл и показано, что включение в состав мицелл додецилового спирта позволяет провести матричную полимеризацию мономера на сфероидных мицеллах, вследствие повышения стабильности мицелл. Изменение формы мицеллы из эллипсоидальной в цилиндрическую сопровождается уменьшением молекулярной массы получаемого полиэлектролита, и в области третьей критической концентрации мицеллообразования молекулярная масса полиэлектролита минимальна. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к линейному росту молекулярной массы полиэлектролита. Независимо от выявленного характера зависимости молекулярной массы полиэлектролита от формы мицелл, синтезированные полиэлектролиты характеризуются значениями молекулярной массы в 2–2,5 раза выше, чем полиэлектролиты, полученные в отсутствие ПАВ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Паписов, И. М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1997. – Т. 39, № 3. – С. 562–574.
2. Polowinski, S. Template polymerisation and co-polymerisation / S. Polowinski // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 537–577.
3. Шулевич, Ю. В. Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Шулевич Юлия Владимировна. – Волгоград, 2016. – 229 с.
4. Мотякин, М. В. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР / М. В. Мотякин, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 5. – С. 657–661.
5. Шулевич, Ю. В. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в концентрированных водных растворах: ЭПР-спектроскопия и ротационная вискозиметрия / Ю. В. Шулевич, М. В. Мотякин, Ю. А. Захарова, Е. Г. Духанина, А. М. Вассерман, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, № 1. – С. 108–114.
6. Шулевич, Ю. В. Мицеллы ПАВ как возможная матрица для радикальной полимеризации: оценка методом спектроскопии ЭПР / Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, М. В. Мотякин, Е. Г. Духанина, И. С. Ионова, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 8. – С. 1593–1603.
7. Шулевич, Ю. В. О возможности использования мицелл октилсульфата натрия для матричной полимеризации

катионного мономера / Ю. В. Шулевич, М. В. Мотякин, А. М. Вассерман, Ю. А. Захарова, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78, № 6. – С. 807–815.

8. Новаков, И. А. Свойства полиэлектролитов, полученных полимеризацией ионогенных мономеров в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия / И. А. Новаков, Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, Ле Тхи Доан Чанг, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 3. – С. 597–604.

9. Shulevich, Yu. V. Polymerization of trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in surfactant micellar solution of sodium alkyl sulfates and properties of the resultant polyelectrolytes / Yu. V. Shulevich, E. G. Dukhanina, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296, Issue 5. – S. P. 871–881.

10. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

11. Giant micelles: properties and application / ed. by Raul Zana and Eric W. Kaler. – Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 555 p. – (Surfactant science series; 140).

12. Сердюк, А. И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Сердюк, Р. В. Кучер. – Киев: Наук. думка, 1987. – 204 с.

13. Квятковский, А. Л. Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенах поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства / А. Л. Квятковский, В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова // Высокомолекулярные соединения. Серия А – Физика полимеров. – 2019. – Т. 61, № 2. – С. 180–192.

14. Turro, N. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles / N. Turro, A. Yekta // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – T. 100, № 18 – 5951–52. doi:10.1021/ja00486a062.

15. Patist, A. Importance of Micellar Relaxation Time on Detergent Properties / A. Patist, B.K. Jha, S.-G. Oh, and D.O. Shah // Journal of Surfactants and Detergents. – 1999. – T. 2, № 3 – 317–324. DOI:10.1007/s11743-999-0083-6.

16. Patist, A. Importance of micellar kinetics in relation to technological processes / A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, and D. O. Shah // J. Colloid Interface Sci. – 2002. T. 245, № 1 – 1–15. doi: 10.1006/jcis.2001.7955.

17. Кунтер, А. И. Определение параметров уравнения Марка-Куна-Хаувинка для поли-N-метакрилоилоксиэтил-N,N,N-триметиламмоний метилсульфата / А. И. Киппер, С. В. Валуева, Н. А. Матвеева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 8, № 11. – 1930–1931.

18. Быков, Д. С. Взаимодействие триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата с додецилсульфатом натрия и свойства полученных полиэлектролитов / Д. С. Быков, Ю. В. Шулевич, Е. Г. Духанина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Изв. вузов. химия и хим. технология. – 2025. – Т. 68, № 8. – С. 114–124.

19. Ширишин, К. В. Влияние ассоциации азотосодержащих (мет)акриловых мономеров на их радикальную полимеризацию в водных растворах / К. В. Ширишин, О. А. Казанцев, А. П. Сивохин // Пластические массы, 2009, № 11. – С. 14–25.

REFERENCES

1. Papisov, I. M. Matrix polymerization and other matrix and pseudomatrix processes as a method to obtain composite materials / I. M. Papisov // Polymer Science, Ser. B. – 1997. – T. 39, № 3–4. – P. 122–133.

2. Polowinski, S. Template polymerisation and copolymerisation / S. Polowinski // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 537–577.

3. Shulevich, Yu. V. Matrichnaya polimerizaciya ionnykh monomerov na micellah protivopolozhno zaryazhennykh PAV: sintez, struktura i svojstva produktov: dis. ...d-ra him. nauk: 02.00.06 / Shulevich Yuliya Vladimirovna. – Volgograd, 2016. – 229 s.

4. Shulevich, Y. V. Interaction of cationic monomer with sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous solutions: ESR study / Motyakin M.V., Vasserman A.M., Shulevich Yu.V., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Zakharova Yu.A. // Colloid Journal. – 2009. – T. 71, № 5. – С. 672–676.

5. Shulevich, Y. V. Interaction between cationic monomer and sodium dodecyl sulfate in concentrated aqueous solutions: ESR spectroscopy and rotational viscometry // Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Zakharova Y.A. // Colloid Journal. – 2015. – T. 77, № 1. – С. 108–114.

6. Shulevich, Yu. V. Surfactant micelles as a possible template for radical polymerization: evaluation using ESR spectroscopy / Shulevich Yu.V., Zakharova J.A., Motyakin M.V., Dukhanina E.G., Ionova I.S., Navrotskii A.V., Novakov I.A. // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – T. 71, № 8. – С. 1593–1603.

7. Shulevich, Y. V. On the feasibility of using sodium octyl sulfate micelles for template polymerization of a cationic monomer / Shulevich Y.V., Dukhanina E.G., Navrotskii A.V., Novakov I.A., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Zakharova Y.A. // Colloid Journal. – 2016. – T. 78, № 6. – С. 808–815.

8. Novakov, I. A. Properties of polyelectrolytes prepared by polymerization of ionogenic monomers in micellar solutions of sodium dodecyl sulfate / Novakov I.A., Shulevich Y.V., Le Thi Doan Chang, Dukhanina E.G., Navrotskii A.V., Zakharova Y.A. // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – T. 64, № 3. – С. 597–604.

9. Shulevich, Yu. V. Polymerization of trimethylmethacryloyloxyethylammonium methyl sulfate in surfactant micellar solution of sodium alkyl sulfates and properties of the resultant polyelectrolytes / Yu.V. Shulevich, E.G. Dukhanina, A.V. Navrotskii, I.A. Novakov // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296, Issue 5. – S. P. 871–881.

10. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

11. Giant micelles: properties and application / ed. by Raul Zana and Eric W. Kaler. – Boca Raton – London – New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 555 p. – (Surfactant science series; 140).

12. Serdyuk, A. I., Kucher R. V. Micellar transitions in solutions of surface-active substances. Kiev: Nauk. dumka, 1987. – 204 с.

13. Kvyatkovsky, A. L. Polymer-like worm-like micelles of ionogens of surfactants: structure and rheological properties / A.L. Kvyatkovsky, V.S. Molchanov, O.E. Filippova // High molecular weight compounds. Series A – Physics of Polymers, 2019, vol. 61, No. 2, pp. 180–192.

14. Turro, N. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles / N. Turro, A. Yekta // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – T. 100, № 18 – 5951–52. doi:10.1021/ja00486a062.

15. Patist, A. Importance of Micellar Relaxation Time on Detergent Properties / A. Patist, B.K. Jha, S.-G. Oh, and D.O. Shah // Journal of Surfactants and Detergents. – 1999. – T. 2, № 3. – 317–324. DOI:10.1007/s11743-999-0083-6

16. Patist, A. Importance of micellar kinetics in relation to technological processes / A. Patist, J. R. Kanicky, P. K.

Shukla, and D. O. Shah // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – T. 245, № 1. – 1-15. doi: 10.1006/jcis.2001.7955.

17. Kipper, A. I. Determination of the parameters of the Mark-Kuhn-Hauvink equation for poly-N-methacryloyloxyethyl-N,N,N-trimethylammonium methylsulfate / A.I. Kipper, S.V. Valueva, N.A. Matveeva // Journal of Applied Chemistry. – 2008. – T. 81, № 11. – 1930–1931.

18. Bykov, D. S. The interaction of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate with sodium dodecyl

sulfate and the properties of the obtained polyelectrolytes / D.S. Bykov, Yu.V. Shulevich, E.G. Dukhanina, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov // Izv. vuzov. chemistry and chemical technology. - 2025. – Vol. 68, No. 8. – P. 114–124.

19. Shirshin, K. V. The influence of the Association of Nitrogen-containing (met)acrylic monomers for their radical polymerization in aqueous solutions / K. V. Shirshin, O. A. Kazantsev, A. P. Sivokhin // Plastic Masses, 2009 No. 11, pp. 14–25.

D. S. Bykov, Yu. V. Shulevich, I. A. Novakov

THE EFFECT OF MICELLE SHAPE SODIUM DODECYL SULFATE FOR POLYMERIZATION OF TRIMETHYL[METHACRYLOYLOXYETHYL]AMMONIUM METHYL SULFATE

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Denis S. Bykov, BikovDenis96@yandex.ru

Abstract. Polymerization of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate on sodium dodecyl sulfate micelles containing dodecyl alcohol in a wide range of surfactant concentrations was performed. The characteristic viscosities of synthesized polyelectrolytes were determined by the method of viscometry. The molecular weights are determined using the Mark-Kuhn-Hauvink equation. Synthesized polyelectrolytes on micelles are characterized by higher molecular weight values than polyelectrolytes obtained in an aqueous solution in the absence of surfactants. The difference in the molecular weight of polyelectrolytes obtained on surfactant micelles is due to the influence of the shape and size of sodium dodecyl sulfate micelles.

Keywords: sodium dodecyl sulfate, cationic monomer, polyelectrolyte, viscometry, critical concentration of micelle formation

Funding: The work was carried out with the financial support of the Volgograd State Technical University development program “Priority 2030”, within the framework of scientific project No. 17/642-24.

For citation: Bykov D. S., Shulevich Yu. V, Novakov I. A. The effect of micelle shape sodium dodecyl sulfate for polymerization of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 144–152. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-144-152.

Information about the authors

Denis S. Bykov – is a research engineer at the Center for Collective Use (CCG) "Physico-Chemical Research Methods", VSTU

e-mail: BikovDenis96@yandex.ru

Yulia V. Shulevich – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of FAHP VSTU

e-mail: shulevich@vstu.ru

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Contribution of the authors:

Denis S. Bykov – performing the experiment, analyzing the experiments, writing the text of the article.

Yulia V. Shulevich – defining the purpose of the work, participating in the discussion.

Ivan A. Novakov – participating in the discussion of the results.

Статья поступила в реакцию 05.11.2025, доработана 12.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 05.11.2025, revised 12.11.2025, accepted for publication 03.12.2025

CONTENTS

Part I. REVIEW

<i>Vaniev M. A., Ananeva A. A., Sidorenko N. V., Nilidin D. A.</i> Preparation, properties and prospects of application of aliphatic polyketones in 3D printing.....	7
--	---

Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

<i>Novakov I. A., Brunilin R. V., Strukova M. L.</i> Study of fragmentation of [(3-amino-) and (3-aminoalkyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines under the action of electron impact.....	18
<i>Kurunina G. M., Ivankina O. M., Perevalova E. A., Lapshina S. V., Dyachenko V. S., Butov G. M.</i> Study of the kinetics of catalytic hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene on 1% Pt/La ₂ O ₃	25
<i>Brel A. K., Dyachkov S. I., Lisina S. V., Sidorenko P. V., Tremasova S. V.</i> Synthesis of amides of substituted hydroxybenzoic acids with a fragment of benzothiazole as potential drugs.....	34
<i>Mokhov V. M., Shemet V. V., Panov A. O., Shurak A. A., Lagutina A. V.</i> Study of selective hydrogenation of aromatic ethers in the presence of supported nickel catalysts.....	45
<i>Lobasenko V. S., Barysheva Yu. A.</i> Synthesis of imidazolines containing a 3-phenoxybenzyl fragment.....	51
<i>Tuzhikov O. I., Orlova S. A., Khokhlova T. V., Nalesnaya A. V., Buravov B. A., Tuzhikov O. O.</i> Study of the features of non-catalytic interaction of aniline with acrolein.....	57
<i>Stepanov A. A., Krotikova O. A., Nebykov D. N.</i> Investigation of the phase transformations of calcium carbonate in the composition of super-alkaline calcium sulfonate K-314 in the presence of converting agents by ir spectroscopy.....	64

Part III. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

<i>Bochkarev E. S., Drobotov A. V., Dynin A. N., Koncharova S. A., Korobeynikov G. V., Gaidadin A. N.</i> Influence of filling density of samples on the physical and mechanical properties of carbon fiber composites manufactured using fused deposition modeling technology.....	69
<i>Revenkov A. R., Kharitonova K. S., Klimov V. V., Bochkarev E. S., Bryuzgin E. V., Gaidadin A. N., Navrotsky A. V.</i> Solid polymer electrolytes based on a poly(vinylidene fluoride) and poly(glycidyl methacrylate) composition prepared by uv photopolymerization.....	76
<i>Novakov I. A., Alykova E. A., Savelyev E. N., Rogozhkina M. A., Brunilin R. V., Burko A. A., Ivanova V. D.</i> Features of polyesterimide production based on 2,2-bis(4-(3,4- dicarboxyphenoxy)phenyl)propane and 4,4'-(1,3-phenylenedioxy)dianiline in sulfolane and the study of its properties.....	84
<i>Borisov S. V., Lyubibogov A. A., Khamzina D. A., Gorbatenko T. M., Proselkov V. Yu., Vaniev M. A., Novakov I. A.</i> Development of reduced-flammability polymers based on epoxy oligomers modified with aluminum phosphate solutions in phosphoric acid.....	90
<i>Borisov S. V., Kamenev Yu. N., Kochnov A. B., Vaniev M. A., Novakov I. A.</i> Thermo-oxidative degradation of polymers based on a phosphorus-containing dimethacrylate modified with polyvinyl butyral.....	98

<i>Vlasenko N. S., Bochkarev E. S., Bryuzgina E. B., Bryuzgin E. V., Navrotsky A. V., Novakov I. A.</i>	
Creation of durable scaffolds for bone engineering using 3D printing and cross-linked chitosan.....	106
<i>Sheikh Osman A. A., Kondratyev E. V., Slobodkin I. A., Gaidadin A. N., Ivanov I. D., Chentemirov T. B.</i>	
Study of the effect of polymeric sulfur on the vulcanization characteristics and mechanical properties of elastomers based on polar and non-polar rubber.....	116
<i>Novakov I. A., Alykova E. A., Savelyev E. N., Pichugin A. M., Sukhareva E. M., Burko A. A., Korneev N. A., Strukova M. L.</i>	
Heat-resistant optically transparent polyimides based on 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxyphenyl))adamantane dianhydride.....	123
<i>Kondratyev E. V., Slobodkin I. A., Gaidadin A. N., Kazhberov A. V., Ivanov I. D., Plyakin T. V., Nilidin D. A.</i>	
Study of the influence of functional nitrogen-containing derivatives of monoterpene ketones on thermal-oxidative aging of elastomers.....	129
<i>Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Keibal N. A., Kryukova D. A., Kochetkov V. G., Shesternin-Gaevoy M. I.</i>	
Investigation of the effect of the introduction of organoelement modifiers during the treatment of mineral microfibers with low-temperature plasma on the properties of the material.....	137
<i>Bykov D. S., Shulevich Yu. V., Novakov I. A.</i>	
The effect of micelle shape sodium dodecyl sulfate for polymerization of trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate.....	144

Ответственный за выпуск Елена Александровна ЗАУЭР

Оригинал-макет и электронная версия издания
подготовлены редакционно-издательским отделом
Издательства ВолгГТУ

Корректурa А. Н. Сергеевой
Компьютерная верстка: Е. В. Макарова

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Учредитель:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: ianovakov@vstu.ru

Темплан 2025 г. Поз. № 11ж. Дата выхода в свет 12.12.2025 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,36. Уч.-изд. л. 18,02.
Тираж 100 экз. Свободная цена. Заказ № 460.

Отпечатано в типографии Издательства ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В научном журнале «ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА», серии «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1,5. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи:
индекс УДК (в левом верхнем углу);
идентификатор DOI: 10.35211/1990-5297-20XX-XX-XX;
инициалы и фамилии авторов; при наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора;
название статьи (прописными буквами);
наименование организации (или организаций).

E-mail;
краткая аннотация и ключевые слова на русском языке;
текст статьи (желательно придерживаться следующего порядка изложения материала: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы);

библиографический список;
references;
фамилии авторов, название статьи, название организации, краткая аннотация и ключевые слова – на английском языке.

При наборе использовать только автоматический перенос слов.

4. Таблицы располагаются в тексте статьи по месту и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки располагаются в тексте статьи по месту и выполняются с использованием графических редакторов Excel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. Под каждым рисунком должен быть указан его номер (если рисунков более одного) и название рисунка.

6. Библиографический список оформляется в соответствии со следующими правилами:

Однотомное издание

одного–трех авторов

Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

четырёх авторов

Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький : ГГУ, 1986. – 71 с.

более четырёх авторов

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев [и др.]. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

или:

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Григит, О. А. Никитина, А. И. Иванов. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

Книга, вышедшая повторным изданием

Онищенко, В. И. Технология металлов и конструкционных материалов / В. И. Онищенко, С. У. Мурашкин, С. А. Коваленко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Агропромиздат, 1991. – 479 с.

Александрова, З. Е. Словарь синонимов русского языка : практический справочник / З. Е. Александрова. – 7-е изд., стер. – М. : Рус. яз., 1993. – 495 с.

Межвузовский сборник

Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – № 1. – 136 с. – (Сер.: «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9).

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков : учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; ВПИ. – Волгоград, 1982. – 86 с.

Методические указания

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• Многотомное издание

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• Описание диссертаций и авторефератов

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.05.04 : защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• Статьи из журнала

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1022-1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170-174.

более 4-х авторов

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

или:

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Ключев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

или:

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Ключев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

Roux M.V., Temprado M., Jimnez P., Foces-Foces C., Notario R., Verevkin S.P., Liebman J.F.. Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid // The Journal of Physical Chemistry A, V. 110, № 45, 2006, p. 12477-12483.

- *Статьи из сборников тезисов докладов конференций, семинаров и т. д.*

Глазунов, А. И. Методические основы курсового и дипломного проектирования / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин. // Планирование содержательной части базового высшего образования : тез. докл. всерос. науч.-метод. конф. – Казань, 1984. – С. 149.

- *Статьи из межвузовских сборников научных трудов*

Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – С. 59-61. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9).

или:

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 9 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – С. 59-61. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9).

- *Статья из коллективного сборника*

Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIV века / В. Н. Лазарев // Живопись, скульптура, графика, архитектура: сб. ст. – М., 1969. – С. 62-67.

- *Глава из сборника*

Ремизов, К. С. Нормирование труда / К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков // Справочник экономиста по труду. – 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5-58.

- *Нормативно-технические и технические документы:*

стандарты

ГОСТ 7.1-84. Библиографическое описание документа: общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы

А. с. 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК С 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

- *Депонированные научные работы*

Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. «Известия вузов. Физика». – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

- *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств : отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники ; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Кроме основного библиографического списка к статье, необходимо приложить библиографический список на латинице. Для этого все русскоязычные переводные статьи надо представить так, как они изданы в английской версии журнала, а для перевода в латиницу непереводаемых русскоязычных изданий использовать программу <http://www.translator.net/>

7. Статья должна быть подписана всеми авторами.

8. К статье должны быть приложены:

сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, E-mail);
экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы направлять ответственному секретарю сборника по адресу:
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитической, физической химии и физико-химии полимеров»
и по e-mail: zauer@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.