

ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского
государственного
технического
университета

ISSN 1990-5297



Серия

Химия и технология элементоорганических
мономеров и полимерных материалов

16+

№ 5 (300)
2025

Главный редактор научного журнала
«Известия Волгоградского государственного технического университета»
академик РАН, профессор, доктор химических наук,
советник при ректорате Волгоградского государственного технического университета (ВолгГТУ)
И. А. НОВАКОВ

Редакционная коллегия:

Байбурин В. Б., д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН, засл. деятель науки РФ, Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Безъязычный В. Ф., д-р техн. наук, проф., Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П. А. Соловьева (г. Рыбинск, Россия)
Бодров В. Н., д-р, проф., Университет прикладных наук (г. Берлин, Германия)
Бребельс А., PhD, доцент факультета инженерных наук университета г. Левена (г. Левен, Бельгия)
Буренин А. А., чл.-корр. РАН, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН (г. Комсомольск-на-Амуре, Россия)
Голованчиков А. Б., д-р. техн. наук, проф. ВолгГТУ
Гринберг Б. А., д-р физ.-мат. наук, Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия)
Гуревич Л. М., д-р техн. наук, доц. ВолгГТУ
Добрушин Л. Д., д-р техн. наук, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины (г. Киев, Украина)
Злотин С. Г., чл.-корр. РАН, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (г. Москва, Россия)
Иванов А. М., д-р техн. наук, проф., Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ, г. Москва, Россия)
Иващенко Н. А., д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, МГТУ им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)
Королев А. В., д-р техн. наук, проф., Саратовский государственный технический университет (г. Саратов, Россия)
Кузьмин С. В., чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Кураев А. А., д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь)
Лысак В. И., академик РАН, засл. деятель науки РФ, д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Марков В. А., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н. Э. Баумана (г. Москва, Россия)
Мертен Клеменс, д-р техн. наук, проф. Universität Stuttgart Institut für Chemische Verfahrenstechnik (г. Штутгарт, Германия)
Навроцкий А. В., д-р хим. наук, проф. ВолгГТУ
Нижегородцев Р. М., д-р экон. наук, Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН (г. Москва, Россия)
Пай В. В., д-р физ.-мат. наук, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск, Россия)
Пустовойт В. Н., д-р техн. наук, проф., засл. деятель науки РФ, Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону, Россия)
Русинов В. Л., чл.-корр. РАН, Химико-технологический институт Уральского федерального университета (ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)
Рыбин В. В., чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., Санкт-Петербургский политехнический университет (г. Санкт-Петербург, Россия)
Трюэль Жан-Луи, д-р экон. наук, проф., Университет «Париж-12», Сорбонна, Франция, вице-президент Международного клуба экономистов «Круг Кондратьева»
Тхай Куанг Винь, д-р философии, Институт информационных технологий (г. Ханой, Вьетнам)
Федянов Е. А., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ
Фролов В. А., д-р техн. наук, проф., МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского (г. Москва, Россия)
Шарипов В. М., д-р техн. наук, проф., Московский государственный технический университет (МАМИ, г. Москва, Россия)
Шаховская Л. С., д-р экон. наук, проф. ВолгГТУ
Щербаков М. В., д-р техн. наук, проф. ВолгГТУ

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., проф.

Брель А. К., д.х.н., проф.

(ВМА, г. Волгоград)

Брюзгин Е. В., д.х.н., проф.

Бурмистров В. В., д.х.н., доц.

Бутов Г. М., д.х.н., проф.

Ваниев М. А., д.т.н., доц.

Дербишер В. В., д.х.н., проф.

Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., проф.

Злотин С. Г., чл.-корр. РАН

(ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,
г. Москва).

Зотов Ю. Л., д.х.н., проф.

Каблов В. Ф., д.т.н., проф.

Кейбал Н. А., д.т.н., доцент

Навроцкий А. В., д.х.н., проф.

(зам. председателя);

Навроцкий В. А., д.х.н., проф.

Навроцкий М. Б., д.х.н., проф.

Новопольцева О. М., д.т.н., доц.

Попов Ю. В., д.х.н., проф.

Рахимов А. И., д.х.н., проф.

Русинов В. Л., чл.-корр. РАН

(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Стойнов О. В., д.т.н.,

проф. (КНИТУ, г. Казань)

Тужиков О. И., д.х.н., проф.

Тужиков О. О., д.т.н., доц.

Чапуркин В. В., д.х.н., проф.

Шишкин Е. В., д.х.н., доц.

Ответственный секретарь

Зауэр Е. А., к.т.н., доц.

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 ВолГТУ:

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

№ 5 (300)
Май
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*

Head Editor of the scientific journal "Izvestiya VSTU":

Novakov I. A. – Academician of RAS, Prof., Doctor of Chemistry, Advisor in the Rector's Office of VSTU

Editorial board:

Baiburin V. B., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

Bezyazychny V. F., D. Sc. (Engineering), Prof., Rybinsk State Aviation Technical University named after P.A. Solovyov (Rybinsk, Russia)

Bodrov V. N., D. Sc., Prof., University of Applied Sciences (Berlin, Germany)

Brebels A., PhD, Associate Prof., Faculty of Engineering Science of University of Leuven (Leuven, Belgium)

Burenin A. A., Corresponding Member of RAS, Institute of Machinery and Metallurgy of the FEB RAS (Komsomolsk-on-Amur, Russia)

Golovanchikov A. B., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Grinberg B. A., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Institute of Metal Physics, Ural Division of RAS (Ekaterinburg, Russia)

Gurevich L. M., D. Sc. (Engineering), Associate Prof. of VSTU

Dobrushin L. D., D. Sc. (Engineering), E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kiev, Ukraine)

Zlotin S. G., Correspondent Member of PAS, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Ivanov A. M., D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow Automobile and Road Construction University (MADI) (Moscow, Russia)

Ivashchenko N. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

Korolev A. V., D. Sc., Prof., State Technical University of Saratov (Saratov, Russia)

Kuzmin S.V., Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Kurayev A. A., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR) (Minsk, Republic of Belarus)

Lysak V. I., Academician of RAS, Honored Scientist of the Russian Federation, D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Markov V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., Bauman Moscow State Technical University (Moscow, Russia)

Merten K., D. Sc. (Engineering), Prof., Institute of Chemical Process Engineering (Stuttgart, Germany)

Navrotsky A. V., D. Sc. (Chemistry), Prof. of VSTU

Nizhegorodtsev R. M., D. Sc. (Economy), Chief research worker, Institute of Control Sciences V. A. Trapeznikov Academy of Sciences (Moscow, Russia)

Pai V. V., D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Pustovoyt V. N., D. Sc. (Engineering), Prof., Honored Scientist of the Russian Federation, Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russia)

Rusinov V. L., Corresponding Member of RAS, Institute of Chemical Technology of Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia)

Rybin V. V., Corresponding Member of RAS, D. Sc. (Physical and Mathematical Sciences), Prof., St. Petersburg Polytechnic University (St. Petersburg, Russia)

Thai Quang Vinh, D. Sc. (Philosophy), Institute of Information Technology (Hanoi, Vietnam)

Truel J.-L., D. Sc. (Economy), Prof., University Paris Est Créteil, Sorbonne, France, Vice-president of International economists club "Kondratiev Circle"

Fedyanov E. A., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

Frolov V. A., D. Sc. (Engineering), Prof., "MATI Russian State Technological University named after K. E. Tsiolkovsky" (Moscow, Russia)

Sharipov V. M., D. Sc. (Engineering), Prof., Moscow State Technical University "MAMI" (Moscow, Russia)

Shakhovskaya L. S., D. Sc. (Economy), Prof. of VSTU

Shcherbakov M. V., D. Sc. (Engineering), Prof. VSTU

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, Prof.

Burmistrov V. V., Dr. of Chemistry,

Ass.Prof.

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

Vaniev M. A., Dr. of Engineering,

Ass.Prof.

Derbisher V. V., Dr. of Chemistry, Prof.

Zheltochukhov V. F., Dr. of Engineering,

Prof.

Zlotin S. G., Correspondent Member

of PAS

(IOC named after N. D. Zelinskiy

RAS, Moscow).

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

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

Keibal N. A., Dr. of Engineering,

Ass. Prof.

Navrotskiy A. V., Dr. of Chemistry,

Prof. (Vice-chairman)

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

Navrotskiy M. B., Dr. of Chemistry,

Prof.

Novopol'tseva O. M., Dr. of Engineering,

Ass. Prof.

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

Rakhimov A. I., 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)

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

Tuzhikov O. O., Dr. of Engineering,

Ass. Prof.

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

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 subscrip-

tion.

Index of the magazine according to

the united catalog

«Press of Russia» – 80811.

<https://www.pressa->

[rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/](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

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 5 (300)
May
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*

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

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алганова А. Д. 57
Анищенко О. В. 32
Богданова Т. П. 43
Бочкарев Е. С. 61, 70
Ваниев М. А. 52, 57, 70
Бу Мань Хунг 105
Гайдадин А. Н. 61, 74, 81, 105
Дебердеев Р. Я. 61
Дроздев В. А. 105, 113
Дрябина С. С. 43
Ежов Д. В. 81
Заброда Д. А. 7
Иванов И. Д. 61, 74
Каблов В. Ф. 87, 92, 105, 113
Кейбал Н. А. 87, 92, 113
Климов В. В. 74, 81
Кондратьев Е. В. 61
Кондруцкий А. О. 105
Корбачева Т. А. 27
Коробейников Г. В. 70
Косьяненко Д. С. 7
Кочетков В. Г. 92
Крекалева Т. В. 87
Криулина П. П. 57
Кротова О. А. 36
Крюкова Д. А. 92, 98
Кувшинова О. В. 52
Лагутин М. А. 27
Лосев Е. В. 57
Медников С. В. 52
Мкртчян Ю. М. 57
Мохов В. М. 7, 27
Навроцкий А. В. 74
Небыков Д. Н. 27, 36
Нилидин Д. А. 52, 61
Новаков И. А. 43, 70
Новиков В. В. 98
Новопольцева О. М. 98
Носуля Д. В. 7
Орлянский В. М. 98
Петрюк И. П. 105
Питушкин Д. А. 98
Савин К. В. 57
Седова Е. И. 87
Сергеев А. О. 7, 32
Сидоренко Н. В. 57
Смирнова С. С. 70
Соломахин С. М. 105
Степанов А. А. 36
Сучильникова О. В. 57
Федотов К. Д. 113
Хлобжева И. Н. 87
Чериков А. В. 7, 32
Шевченко М. А. 32
Шейх Осман Амани 61
Шемят В. В. 27
Широкова Е. С. 74
Шишкин Е. В. 32
Шулевич Ю. В. 43
Щербатых И. В. 57
Якименко К. Е. 92

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

- Сергеев А. О., Носуля Д. В., Чериков А. В., Заброда Д. А., Косьяненко Д. С.,
Мохов В. М.*
Каталитическое гидрирование производных пиридина и хинолина..... 7

Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Мохов В. М., Небыков Д. Н., Шемет В. В., Лагутин М. А., Корбачёва Т. А.*
Изучение влияния модификаторов на эффективность
и стабильность катализаторов гидрирования фенола..... 27
- Шишкин Е. В., Анищенко О. В., Шевченко М. А., Чериков А. В., Сергеев А. О.*
Синтез фосфорилированных ацетамидинов
и их конденсация с ацетальдегидом..... 32

Часть III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Степанов А. А., Кротилова О. А., Небыков Д. Н.*
Исследование влияния промоторов на процесс структурообразования
при изготовлении пластичной смазки на основе сульфоната кальция..... 36
- Дрябина С. С., Богданова Т. П., Шулевич Ю. В., Новаков И. А.*
Изучение дестабилизации каолиновой дисперсии флокулянтами
на основе хитозана..... 43
- Кувшинова О. В., Нилидин Д. А., Медников С. В., Ваниев М. А.*
Влияние частиц меди и углеродных нанотрубок
на тепло- и электропроводность клеевых композиций
на основе эпоксидной смолы..... 52
- Мкртчян Ю. М., Алганова А. Д., Сучильникова О. В., Криулина П. П., Савин К. В.,
Лосев Е. В., Щербатых И. В., Сидоренко Н. В., Ваниев М. А.*
Влияние времени УФ-облучения и температуры при пост-обработке
на свойства образцов, получаемых методом 3D-DLP печати..... 57
- Бочкарёв Е. С., Гайдадин А. Н., Дебердеев Р. Я., Нилидин Д. А.,
Шейх Осман Аmani, Кондратьев Е. В., Иванов И. Д.*
Влияние полимерной серы на реологические
и механические свойства резины..... 61
- Коробейников Г. В., Бочкарев Е. С., Смирнова С. С., Ваниев М. А., Новаков И. А.*
Зависимость прочностных свойств набухающих резин
от типа вулканизирующей группы при термоокислительном старении..... 70
- Иванов. И. Д., Гайдадин А. Н., Климов В. В., Навроцкий А. В., Широкова Е. С.*
Влияние состава системы растворителей
на ионную проводимость квази-ППЭ на основе ПВДФ и ГБНК..... 74
- Ежов Д. В., Гайдадин А. Н., Климов В. В.*
Исследование зависимости проводимости смесевых
полимерных электролитов от совместимости полимеров в композиции..... 81
- Каблов В. Ф., Хлобжева И. Н., Кейбал Н. А., Крекалева Т. В., Седова Е. И.*
Исследование огнезащитной эффективности
водорастворимых полимерных составов для древесины..... 87
- Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Якименко К. Е.*
Применение шунгита в составе клеевых композиций
на основе полихлоропрена для повышения термостойкости..... 92

<i>Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Орлянский В. М., Питушкин Д. А., Новиков В. В.</i>	
Синтез и исследование ксантогенатов алкильного строения в качестве ускорителей эластомерных композиций.....	98
<i>Ву Мань Хунг, Гайдадин А. Н., Каблов В. Ф., Дроздев В. А., Кондруцкий А. О., Соломахин С. М., Петрюк И. П.</i>	
Модификация этиленпропилендиеновых эластомеров фосфорсодержащими метил(мет)акрилатными производными для повышения эффективности огнетеплозащитных покрытий.....	105
<i>Федотов К. Д., Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Дроздев В. А.</i>	
Огнетеплозащитные эластомерные материалы с микро- и нановолокнистыми углеродными наполнителями.....	113

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.47

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-7-26

*А. О. Сергеев, Д. В. Носуля, А. В. Чериков
Д. А. Заброда, Д. С. Косьяненко, В. М. Мохов*

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: segeew@yandex.ru

Представлен обзор каталитического гидрирования, как одного из ведущих способов получения азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой, являющихся ценными продуктами во многих отраслях промышленности. Описаны различные подходы к синтезу данных соединений с использованием гомо- и гетерогенных каталитических систем и применением различных восстановителей, обозначены основные сферы применения насыщенных N-гетероциклов.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гидрирование, пиридин, хинолин

Введение

Химия гетероциклических соединений является важным разделом органической химии, на долю которой приходится почти половина известных органических веществ. Соединения данного типа имеют широкое применение в синтезе фармацевтических препаратов, красителей, агрохимикатов. Некоторые гетероциклы обладают биохемилюминесцентными и фотохромными свойствами, что делает их пригодными компонентами для применения в материаловедении, в качестве аналитических реагентов и т. д. Кроме того, они используются в полимерной химии и могут обладать полупроводниковыми свойствами, входить в состав светоизлучающих диодов, фотоэлектрических элементов, систем сбора света и жидкокристаллических систем. Гетероциклы демонстрируют свои уникальные свойства в качестве катализаторов и лигандов металлов в неорганическом синтезе [1; 2].

Подсчитано, что 59 % низкомолекулярных лекарственных препаратов содержат в своей структуре азотсодержащие гетероциклы, что подчеркивает их высокую важность и для фармацевтической промышленности [3].

Одним из направлений получения таких соединений, содержащих насыщенные связи углерод-углерод и углерод-азот, является восстановление кольцевой системы, содержащей

N-гетероатом. В данном обзоре будут выделены основные способы получения наиболее распространенных восстановленных N-гетероаренов, таких как 1,2,3,4-тетрагидрохинолин (1,2,3,4-ТГХ), пиперидин, индолин и пирролин, а также рассмотрены гомо- и гетерогенные катализаторы, применяемые в процессах получения этих веществ.

1. Применение азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой

Пиперидин, как один из самых распространенных и многотоннажных продуктов данного класса, нашел свое применение в качестве исходного вещества для синтеза важных промышленных фунгицидов, таких, например, как фенпропидин, применяющийся для борьбы с мучнистой росой зерновых культур [4]. Синтезируемые на основе пиперидина производные также нашли свое применение в сфере получения ионных жидкостей, активно используемых в области приготовления суперконденсаторов или литий-ионных батарей с высокой удельной емкостью [5]. Пиперидин также может быть использован для синтеза пиперина. Биологическая активность пиперина проявляется в его воздействии на многие ферментные системы, Р-гликопротеин, детоксикации организма и усиление всасывания и биодоступности других лекарственных молекул [6].

Многие производные продуктов гидрирования хинолина и изохинолина обладают способностью отпугивать кровососущих насекомых. Простейшими соединениями этого ряда являются формил- и ацетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, которые широко испытаны под названием кюзол и кюзол А [7].

1,2,3,4-ТГХ и его производные активно используют для синтеза пуриновых оснований, которые играют ключевую роль в важнейших процессах, происходящих в живых системах. Модификация структуры пуриновых оснований, а также синтез нуклеозидов и нуклеотидов на их основе, привели к открытию большого числа биологически активных соединений, в том числе и используемых в медицинской практике для лечения онкологических и вирусных заболеваний. Среди производных 6-аминопурина выявлены соединения, обладающие противоопухолевой активностью. Синтез (пурин-6-ил)-производных ароматических, алифатических и гетероциклических аминов, как правило, осуществляют из соответствующих 6-галогенпуринов реакцией ароматического нуклеофильного замещения в условиях кислотного или основного катализа или же без дополнительных активаторов/катализаторов, а также реакцией Бухвальда–Хартвига [8].

Некоторые хиральные лиганды, полученные из тетрагидрохинолина, нашли применение в асимметрическом синтезе. Так, производные фосфина/фосфорамидита, содержащие в структуре фрагмент 1,2,3,4-ТГХ, были идентифицированы как подходящие хиральные лиганды для Rh-катализируемого гидрирования акрилатов и аминокрилатов. Было обнаружено, что подобные комплексы полезны в асимметричных реакциях Фриделя–Крафтса [9].

Пирролидин применяется в химической промышленности при производстве биологически активных соединений, пестицидов, индикаторов, красителей и других веществ, он также служит исходным веществом для синтеза лекарственных средств ноотропного типа (улучшающих память и обучение), например, пир-ацетама, 4-аминомасляной кислоты, а также антибиотиков линкомицина и клиндомицина. Производное пирролидина – N-винилпирролидон-2 – используют для производства водорас-

творимого поливинилпирролидона, широко применяемого в медицине (как средство для дезинтоксикации организма и для пролонгации действия других лекарств), а также в косметической и текстильной промышленности [10].

Учитывая огромную область применения, на сегодняшний момент остается актуальным поиск способов получения восстановленной кольцевой системы азотсодержащих гетероциклических соединений. Далее будут рассмотрены способы получения N-гетероциклов с восстановленной кольцевой системой.

2. Способы получения азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой

В настоящее время существует несколько подходов для синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений с восстановленной кольцевой системой, это связано с тем, что для большинства отраслей, особенно для фармакологической, необходимы сложные структуры, содержащие несколько циклов с различными заместителями, для синтеза которых применяют большое количество стадий, включающие такие как N-алкилирование и N-ацилирование, стадии восстановительного аминирования, перегруппировка Аза-Кляйзена, реакции конденсации, циклизации и т. д. [11–14]. Для синтеза относительно простых структур, например для получения 1,2,3,4-ТГХ, в основном, используют реакцию циклизации, перегруппировку Бекмана, а также гидрирование (рис. 1).

Особое внимание привлекает процесс гидрирования азотсодержащих гетероциклов, таких как пиррол, пиридин, хинолин, имидазол, пиримидин и т. д, поскольку продукты восстановления являются базовой основой для синтеза уже более сложных структур, имеющих широкое применение. Данную реакцию возможно проводить с высокой селективностью, и таким образом, получая из относительно дешевого сырья необходимые для дальнейшего синтеза или применения вещества. В сравнении с первыми двумя способами, каталитическое гидрирование представляет собой наиболее перспективный метод получения 1,2,3,4-ТГХ, поскольку он является одностадийным, и используется доступное сырье.

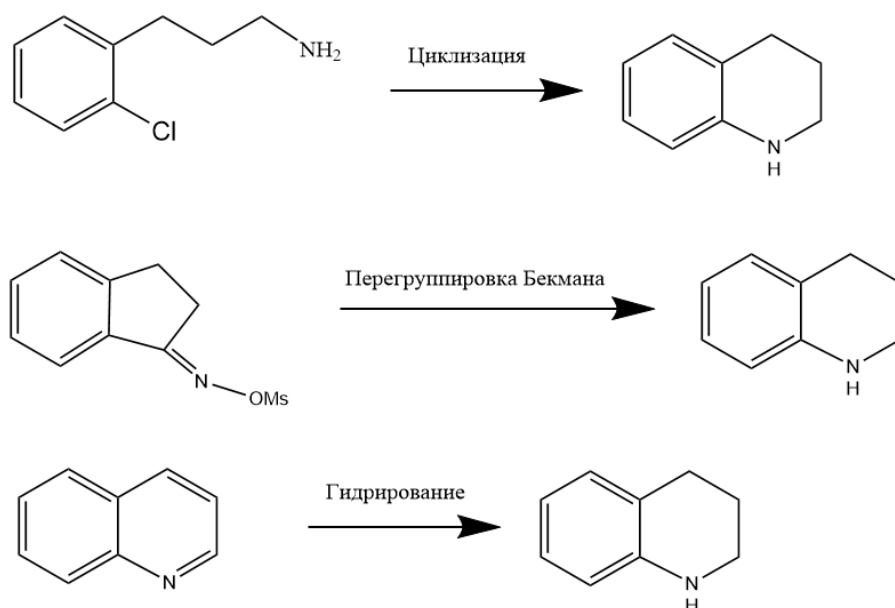


Рис. 1. Схемы получения ТГХ различными способами

Среди каталитических способов гидрирования существуют две разновидности каталитического восстановления – гомогенное и гетерогенное. При гетерогенном гидрировании субстрат находится в жидкой или газовой фазе, а реакция протекает на поверхности твердого катализатора. При гомогенном гидрировании активация молекулярного водорода и реакция проходят в растворе субстрата и катализатора.

2.1. Некаталитическое восстановление азотсодержащих гетероциклов комплексными гидридами металлов

Использование в качестве источника водорода гидридов различных металлов является достаточно популярным способом, широко используемым для восстановления ненасыщенных углерод-углеродных связей, карбонильных соединений и т. д. [15; 16], приводящий к высоким выходам основных продуктов. Однако в случае восстановления пиридина с помощью NaBH_4 реакция идет только в том случае, если субстрат содержит электроакцепторные заместители. На большинство пиридинов, содержащих единственный электроакцепторный заместитель во 2-м или 4-м положении, боргидрид натрия не оказывает никакого влияния. Ввиду этого, гидрированию с помощью тетрагидробората натрия подвергают производные пиридина с заместителями в 3-м и 5-м положениях. Восстановление проводят в среде различных растворителей (вода, этанол и диглим), и обычно данная реакция сопровождается образованием дигидропиридинов или же

производных пиперидина с низкими выходами, что ограничивает сферу применения данной восстановительной системы.

При использовании гидридов других металлов растворение их в пиридине сопровождается образованием комплексов металлов. При этом, по большей части, данные гидриды металлов также не полностью восстанавливают гетероциклическое кольцо. В случае хинолина, изохинолина, индола и их производных, реакция с гидридами металлов протекает намного легче, чем в случае с производными пиридина. При определенных условиях удается в течение нескольких часов получать полностью восстановленное гетероциклическое кольцо с выходами от 6 до 85 %. [17; 18]. Ввиду столь значительных ограничений, как возможность проведения реакции только с некоторыми субстратами и достаточно низкий выход целевых продуктов в этих реакциях, восстановление азотсодержащих гетероциклов при помощи гидридов металлов не нашло широкого применения.

Большинство исследований, направленных на изучение закономерностей протекания вышеупомянутых реакций, по большей части, были проведены в прошлом столетии. На сегодняшний же день активно изучается процесс восстановления гидридами металлов и боранами в присутствии различных каталитических систем (рис. 2) [19–21], использование которых позволяет достигать выходов основных продуктов до 99 %, а также проводить реакцию в воде, при меньших температуре и времени реакции.

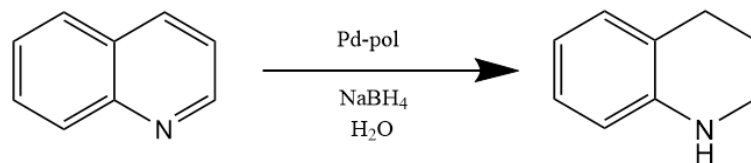


Рис. 2. Схема процесса каталитического гидрирования хинолина с использованием боргидрида натрия

По современным тенденциям «зеленой химии», изучение процесса гидрирования различных соединений сводится к применению в качестве восстанавливающего реагента молекулярного водорода, поскольку в сравнении с гидридами металлов данный способ менее вредный, более безопасный и дешевый.

2.2. Восстановление азотсодержащих гетероциклов с использованием гомогенных катализаторов

Применение гомогенных катализаторов в реакциях гидрирования получило широкое распространение в качестве одного из методов органической химии благодаря работам Уилкинсона, Крэбтри, Ноулза и Нойори, которые создали различные высокоэффективные катализаторы для гидрирования C=C и C=O связей [22].

Одним из направлений применения гомогенных катализаторов является асимметричное гидрирование, направленное на получение оп-

ределенных оптических изомеров. Данному способу гидрирования гетероаренов посвящены множество работ, которые подробно описаны в обзорах [23; 24]. Среди катализаторов в основном используют комплексы на основе родия, рутения, иридия, железа, палладия, в качестве лигандов – соединения боранов и фосфорных кислот. Например, для гидрирования хинолинов были разработаны две различные каталитические системы. Одной из них является высокоактивный иридиевый катализатор Ir/дифосфин/I₂, в котором йод является важнейшей добавкой, обеспечивающей активность и энантиоселективность. Стерически «защищенные» индолы можно эффективно гидрировать, используя комплексы Rh или Ru с трансхелатирующими бисфосфиновыми лигандами (рис. 3). Производные пиридина с хиральными и ахиральными вспомогательными веществами могут быть эффективно гидрированы с использованием Ir/N-P катализаторов в присутствии йода.

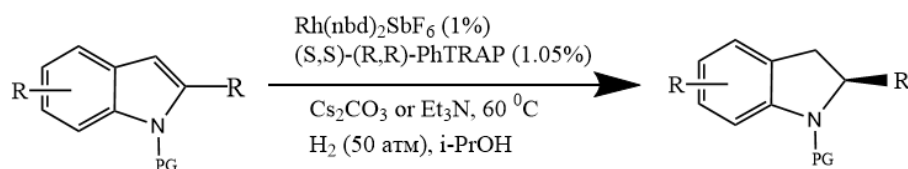


Рис. 3. Схема процесса гидрирования производных индола с использованием гомогенного катализатора на основе родия

Следует подчеркнуть, что до сих пор не была создана каталитическая система для гидрирования широкого спектра субстратов, включающего более четырех различных гетероаренов. Кроме того, многие системы асимметричного гидрирования основаны на кислотной активации субстратов, что может быть ограничением для получения более простых продуктов. Также в данных реакциях при использовании молекулярного водорода в качестве восстановителя зачастую прибегают к высоким давлениям порядка 50–70 атм с использованием автоклавной установки.

Другими же задачами, при выполнении которых возможно использование гомогенных катализаторов, является селективное гидрирование. В случае пиридина, к сожалению, имеется достаточно мало литературы, посвященной использованию гомогенных катализаторов в процессе гидрирования. Имеются примеры гидрирования хинолина с помощью газообразного H₂ с гомогенными металлическими катализаторами, которые были впервые описаны Фишем и его коллегами в 1982 году (рис. 4) с выходом 1,2,3,4-ТГХ 100 % при времени реакции 2 часа [25].

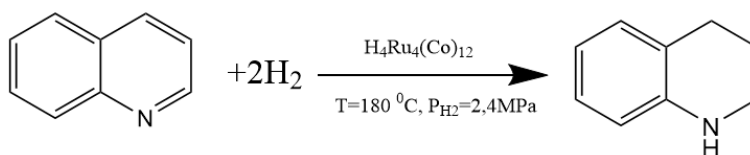


Рис. 4. Схема процесса гидрирования хинолина с использованием гомогенного катализатора на основе рутения

Гомогенное гидрирование N-гетероциклов, включая хинолин, оказалось возможным с использованием разных предшественников катализаторов: Rh, Ru, Ir и Os [26]. К сожалению, в большинстве случаев гомогенные катализаторы показывали низкую активность в мягких условиях. Почти во всех случаях требовалось применение высоких давлений, температур или длительного времени реакции. Например, при использовании гомогенных катализаторов на основе Ir для гидрирования хинолинов при ком-

натной температуре обычно требуются давление 15 атм H_2 для высокой конверсии, в то время как катализаторы, работающие при более низких давлениях водорода, требуют повышенных температур ($\sim 100^\circ C$ или выше) [27]. Крэбтри и его коллеги сообщили о новом гомогенном катализаторе на основе Ir, который катализировал гидрирование хинолинов в мягких условиях – давление водорода составляло 1 атм и температура реакции $25^\circ C$, однако время синтеза составляло 18 часов (рис. 5) [28].

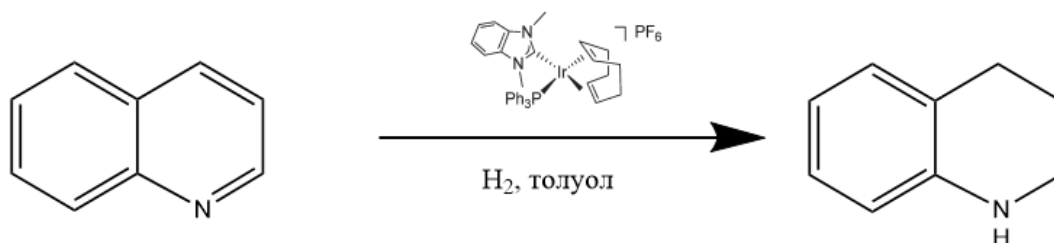


Рис. 5. Схема процесса гидрирования хинолина в присутствии гомогенного катализатора на основе иридия

Хотя большинство гомогенных катализаторов на основе переходных металлов проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с гетерогенными катализаторами, многие гомогенные системы требуют присутствия добавок, таких как I_2 , кислота или PPh_3 , для хорошей конверсии или селективности. Кроме того, использование гомогенных металлических катализаторов в промышленных масштабах ограничено практическими проблемами из-за трудностей в их извлечении из реакционной смеси, дороговизны и сложной активацией [29].

Многие проблемы, присущие гомогенным каталитическим системам, можно решить, используя гетерогенные системы. Использование таких катализаторов представляет собой наиболее перспективный и удобный, с точки зрения промышленной реализации, способ получения восстановленной гетероциклической кольцевой системы.

2.3. Гидрирование азотсодержащих гетероциклов с использованием гетерогенных катализаторов

Гетерогенные катализаторы играют важную роль в химической промышленности, из-за их низкой стоимости и простоты разделения и переработки они нашли применение в промышленных методах синтеза многих веществ. Среди наиболее промышленно важных процессов гетерогенные катализаторы используются в 80 % реакций, что значительно больше доли некаталитических или реакций с применением гомогенных катализаторов [30; 31]. В процессах гидрирования азотсодержащих гетероциклических соединений используют катализаторы на основе благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ag, Ru, Ir) и неблагородных металлов переменной валентности.

В данном разделе акцент будет смещен в сторону использования молекулярного водорода, поскольку, по сравнению с другими вос-

становителями, он представляет собой «зеленый» источник H_2 для каталитического гидрирования азотсодержащих гетероциклов, из-за 100 % атомной эффективности, в то время как использование других доноров водорода не только снижает атомную эффективность, но и приводит к образованию побочных продуктов. Например, использование муравьиной кислоты в качестве донора водорода иногда приводит к образованию N-формамидов [32], а спиртов – к N-алкилированным производным 1,2,3,4-ТГХ [33].

Катализаторы на основе золота

Золото обладает богатыми координационными свойствами, но долгое время считалось каталитически неактивным. С 1973 года катализ золотом стал актуальной темой в гомогенном и гетерогенном катализе из-за обнаружения катализаторов на его основе, демонстрирующих значительно более высокую активность и селективность в определенных реакциях по отношению к другим металлическим катализаторам, включая металлы платиновой группы, [34; 35]. Процессы гидрирования, ка-

тализируемые Au, обычно осуществляются в сложных условиях из-за ограниченной способности золота к активации и диссоциации водорода.

В настоящее время имеется сравнительно мало информации о катализаторах на основе золота, использующихся в процессах гидрирования именно азотсодержащих гетероциклов. Однако некоторые исследования были проделаны в этом направлении, используя в качестве субстрата хинолин. Так, группа ученых [36] использовала частицы золота (со средним размером частиц 2 нм), диспергированные на большой площади поверхности, в качестве носителя использовался оксид титана ($Au/HSA-TiO_2$). Данный образец катализатора оказался эффективным для селективного гидрирования широкого спектра замещенных хинолинов, даже при температурах ниже 25 °C (рис. 6).

В табл. 1 видно, что $Au/HSA-TiO_2$ обеспечивает заметно лучшую каталитическую активность и селективность, чем катализаторы на основе Pd, Pt и Ru.

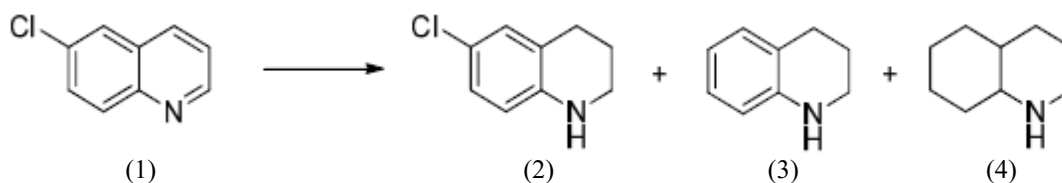


Рис. 6. Схема процесса гидрирования 6-хлорхинолина с использованием катализатора на основе золота

Таблица 1

Конверсия и селективность, полученные при гидрировании 6-хлорхинолина при различных условиях реакции. Давление водорода 20 атм, растворитель толуол [36]

Катализатор	Т, °C	Время реакции, ч	Конверсия, %	Селективность, %		
				2	3	4
Au/TiO ₂ -WGC	80	4	43	100	0	0
Au/TiO ₂ -M	80	4	100	100	0	0
Pd/C	80	4	74	61	28	11
Pt/C	80	4	81	53	31	16
Ru/Al ₂ O ₃	80	4	37	46	30	24
Au/HSA-TiO ₂	80	1,5	100	100	0	0
Au/HSA-TiO ₂	60	3	100	100	0	0
Au/HSA-TiO ₂	25	16	92	100	0	0
Pd/HSA-TiO ₂	60	3	92	86	12	2
Pt/HSA-TiO ₂	60	3	97	92	7	1
Ru/HSA-TiO ₂	60	3	93	88	11	1
Au/HSA-TiO ₂	60	3	98	100	0	0

Обычно считается, что хинолин и продукты его гидрирования отравляют катализаторы на основе Pd, Pt, Ru и др. из-за сильного координационного взаимодействия, наблюдаемого между ними, однако приведенные выше катализаторы на основе Au проявили способность сохранять свою активность. Еще одним преимуществом является то, что Au/HSA-TiO₂ демонстрирует впечатляющую хемоселективность при гидрировании более сложных субстратов, содержащих в своем строении легко восстанавливаемые группы, такие как галогены, кетоны и олефины.

Группа исследователей [37] изучала наночастицы золота, заключенные в мезопоры модифицированного кремнийсодержащего материала SBA-15, полученного адсорбционно-восстановительным методом и впервые примененного в качестве хемоселективного катализатора для гидрирования хинолина. Было изучено влияние содержания металла, температуры прокаливания, а также структуры носителя на каталитические свойства Au-катализаторов. В результате наилучшим образцом оказался катализатор, содержащий 1,2 % масс. золота, полученный при прокаливании прекатализатора в потоке воздуха при 500 °C в течение 3 ч. На данном катализаторе автором удалось получить высокие показатели выхода для 1,2,3,4-ТГХ (порядка 96 %) и его производных (поряд-

ка 79–96 %) при температуре 100 °C, давлении водорода 20 атм и времени реакции 4 ч с использованием воды в качестве растворителя.

Для увеличения каталитической активности вышеупомянутого состава катализатора, авторы [38] синтезировали биметаллический катализатор следующего состава Au₅Pt₁@SBA-15 с соотношением золота к платине, равным 5:1. Применение такого катализатора позволило сохранить высокие показатели выхода 1,2,3,4-ТГХ при проведении реакции в существенно более мягких условиях.

Катализаторы на основе платины

Катализаторы на основе Pt интенсивно используются при очистке нефти, гидрогенизации ненасыщенных соединений, а также в ликвидации CO и NO_x из газов [39–40].

Ряд интересных работ, основанных на применении платиновых катализаторов, был посвящен удовлетворению требований высокой производительности в каталитическом гидрировании хинолина в мягких условиях [41–44]. Для достижения поставленных целей использовалось два пути – применение эффекта размера частиц и взаимодействия металла с носителем (EMSI). Эксперименты показали, что предлагаемые катализаторы, полученные с использованием вышеуказанных стратегий, достигают впечатляющей каталитической активности и селективности (табл. 2).

Таблица 2

Данные по селективному восстановлению хинолина с использованием гетерогенных катализаторов на основе платины

Катализатор	Растворитель	Восстановитель	T, °C	P _{H₂} , атм	Конверсия, %	Селективность, %	TOF, ч ⁻¹
Pt _{нано}	H ₂ O	H ₂	130	30	>99	>99	-
Pt/TiO ₂ -ED	толуол	H ₂	30	10	>99	>99	5,8
Pt/NR-CeO ₂	толуол	H ₂	25	20	>99	>99	667
Pt/SiO ₂ @RF	толуол	H ₂	25	1	>99	>99	15,2

Кроме того, имеется исследование [45] частиц платины, нанесенных на модифицированный углеродом оксид алюминия (PtAD/C-Al₂O₃), в процессе гидрирования хинолина. Катализатор готовили методом нанесения на поверхность носителя, а восстановление активной металлической фазы проводили путем нагрева полученного порошка до 300 °C.

Гидрирование проводили в автоклаве. В результате авторам удалось достигнуть конверсии и селективности 99,6 % и 99,3 % соответственно (TOF = 1081 ч⁻¹). Температура процесса со-

ставляла 120 °C, давление водорода 20 атм и время синтеза 2,5 часа с использованием в качестве растворителя толуола. Как заявляют исследователи, катализатор стабильно работает на протяжении минимум 4 циклов без потери своей активности.

Как утверждают авторы [46], для осуществления процесса гидрирования хинолина и его производных в мягких условиях, зачастую стоит прибегать к использованию триметаллических катализаторов, обладающих синергетическим эффектом, так как они обладают рядом

преимуществ в сравнении с монометаллическими. Группа ученых создала катализатор, состоящий из платины, рутения и никеля (1 % масс. Pt), нанесенных на углерод. Авторы проводили сравнение полученных результатов гидрирования хинолина на триметаллическом катализаторе (рис. 7) с результатами, полученными при использовании монометаллических

катализаторов этих же металлов, нанесенных на углерод, в результате данная стратегия позволяет получать 1,2,3,4-ТГХ с 64 % выходом (100 % конверсия, $\text{TOF} = 329,3 \text{ ч}^{-1}$) при температуре процесса 80°C , давлении водорода 50 атм и времени синтеза 1 ч, что намного превосходит результаты, полученные на монометаллических катализаторах.

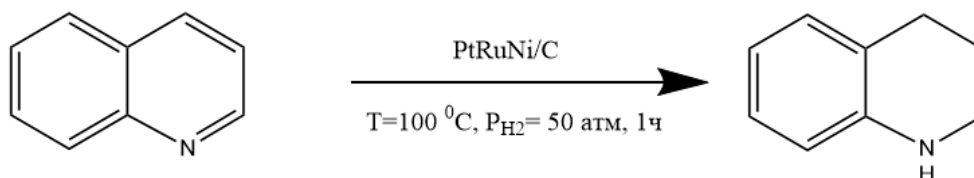


Рис. 7. Схема процесса гидрирования хинолина на триметаллическом катализаторе

Имеются исследования, посвященные изучению процесса гидрирования индола и производных пиридина на платиновых катализаторах [47–50]. Представленные результаты свидетельствуют об отсутствии эффективности катализаторов, поскольку при использовании почти всех субстратов наблюдалась низкая конверсия (зачастую меньше 10 %), а также применялось высокое давление водорода (30–50 атм) и большая длительность синтеза, варьирующаяся, в зависимости от субстрата, в диапазоне 8–65 часов.

Катализаторы на основе палладия

Среди катализаторов на основе благородных металлов, описанных в литературе, катализаторы на основе Pd являются одними из наиболее изученных. Данный металл обладает сильной способностью поглощать и диссоциировать водород на поверхности катализатора [51; 52]. Благодаря своим особым свойствам, катализаторы на основе Pd демонстрируют большой потенциал в реакциях гидрирования и дегидрирования [53; 54]. Палладиевые катализаторы хорошо себя зарекомендовали и в процессах гидрирования пиридина и его производных [48–50; 55–61], индола [47] и пиррола [62].

Что касается хинолина, то с точки зрения селективного гидрирования данного соединения, был разработан ряд катализаторов на основе Pd. Обобщая опубликованную литературу, можно сказать, что носители в основном включают оксиды металлов [63–66], органические полимеры [67; 68], полимерный графитовый нитрид углерода (g-C₃N₄) [26] и нанопористые углеродные материалы [69; 70].

Использование нанопористых углеродных материалов, легированных азотом, в качестве

носителей объясняется тем, что они имеют высокую удельную площадь поверхности, хорошо развитую пористую структуру, высокую устойчивость к кислотным и щелочным средам, а также сильное координационное взаимодействие с металлическими наночастицами [71]. Так, авторы [70] сообщили о получении пористых углеродных материалов, легированных азотом, с использованием хитозана, ионных жидкостей и расплавленной соли. Благодаря большой площади поверхности, богатой пористой структуре и высокой дисперсности Pd_{Nr} данные катализаторы демонстрируют превосходную каталитическую активность и селективность в чрезвычайно мягких условиях (0,6 % мольн. Pd, 0,1 МПа H₂ и 80°C) в отношении гидрирования хинолиновых соединений. Выходы полученных продуктов составляют 90 % и более ($\text{TOF} = 25\text{--}180 \text{ ч}^{-1}$ в зависимости от субстрата). Используя другие исходные вещества для создания углеродного материала, такие как меламина и глюкоза, авторам [69] удалось провести похожее исследование процесса гидрирования хинолина и его производных уже при меньшей температуре (50°C) и меньшем содержании металла (0,38 % мольн. Pd по отношению к хинолину), имея при этом выход самого 1,2,3,4-ТГХ в районе 90 %. Для достижения большего выхода (97–99 %) авторы прибегали к увеличению давления водорода до 20 атм и времени синтеза порядка 10 ч.

С недавнего времени графитовый нитрид углерода привлек огромное внимание в катализе в качестве носителя металла ввиду своих интересных физических и химических свойств [30]. В одном исследовании [26] частицы пал-

ладия, нанесенные на упорядоченный мезопористый нитрид углерода ($\text{Pd@ompg-C}_3\text{N}_4$) и приготовленные с использованием SBA-15, были протестированы в процессе гидрирования хинолина. В результате удается достичь 99 % выхода 1,2,3,4-ТГХ при давлении водорода 1 атм, температуре 40 °С и времени синтеза 2 ч.

Вода считается экологически чистой альтернативой органическим растворителям из-за таких преимуществ, как ее нетоксичные и негорючие свойства, низкая стоимость, устойчивость и высокая теплоемкость. Некоторые работы показали, что катализаторы работают лучше в воде, чем в обычных органических растворителях в определенных каталитических реакциях [72]. Все вышеупомянутые катализаторы хорошо работают в органических растворителях, таких как циклогексан, толуол, ТГФ, спирты и т. д., однако они демонстрируют плохую каталитическую активность или неактивность в воде. Это объясняется образованием водородных связей между гидроксильными группами воды и атомом азота в гетероциклической кольцевой системе, который подавляет адсорбцию хинолина на поверхности катализатора и приводит к низкой активности. Однако найдено, что наночастицы Pd, нанесенные на органические полимеры, могут обеспечить эффективное гидрирование хинолина в воде [67; 68]. Катализатор Pd на полимерной подложке (приготовленный путем сополимеризации $\text{Pd}(\text{AAEMA})_2$, этилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата) дал 99 % выход 1,2,3,4-ТГХ при 80 °С и 10 атм H_2 в водной среде [73].

По сравнению с уже рассмотренными металлами, катализаторы на основе рутения, родия и иридия менее изучены, однако проявляют схожие свойства, поэтому является целесообразным их совместное рассмотрение.

Катализаторы на основе рутения, родия и иридия (Ru, Rh, Ir)

По сравнению с катализаторами на основе Pd и Pt, каталитическая активность катализаторов на основе Ru относительно низкая. Для проведения реакции всегда требуются высокие температуры реакции и высокое давление H_2 . Для оптимизации каталитической активности и селективности используют следующие методы: 1) изменение поверхностных свойств носителя (кислота, основание и т. д.) для усиления взаимодействий между металлом и носителем; 2) регулирование среды, окружающей металлические центры, для изменения электронной структуры или управления морфологией металлов и 3) уменьшение размеров частиц металла для изоляции катализаторов с одним атомным центром, получая максимальную эффективность атома металла. Катализаторы на основе родия, напротив, имеет большую активность в реакциях гидрирования, однако, как и в случае с иридием, имеется малое количество работ, посвященных тематике гидрирования азотсодержащих гетероциклических соединений [71].

Последние успехи в области каталитического гидрирования N-гетероаренов с использованием рутениевых, родиевых и иридиевых катализаторов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по недавним реакциям селективного гидрирования хинолина с использованием гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов

№	Катализатор	Растворитель	T, °C	P_{H_2} , атм	Конверсия, %	Выход, %	TOF, ч ⁻¹	Источник
1	$\text{Ir}_{1+\text{NPs}}/\text{CMK}$	EtOH	100	20	>99	>99 (0,7 ч)*	7800	[74]
2	7 % Ir/ α -MoC	MeOH	120	30	95	94 (1 ч)*	65	[75]
3	IrO_2	MeOH	25	1	98	98	—	[76]
4	** Rh_2O_3	TFE	40	5	>99	>99 (16 ч)*	—	[77]
5	Rh-PVP	-	100	5	99	94 (2 ч)*	—	[78]
6	Rh/rGO	[BMIM]BF ₄	80	10	>99	>99 (24 ч)*	—	[79]
7	Rh/MgO	-	100	10	100	100	2100	[80]
8	Rh/PEG	Toluene	100	30	97	97	320	[81]
9	Rh-PLC	i-Propanol	200	20	100	49,6 (2,5 ч)*	—	[82]
10	Rh-C60	i-Propanol	100	20	99	97 (4 ч)*	123,4	[83]
11	**Rh/ Al_2O_3	HFIP	20	1	84	33 (22 ч)*	—	[47]

Окончание табл. 3

№	Катализатор	Растворитель	T, °C	P _{H₂} , атм	Конверсия, %	Выход, %	TOF, ч ⁻¹	Источник
12	**RhCl•[CH ₂ -CH(COOH)] _n	H ⁺	35	1	100	100 (1 ч)*	–	[84]
13	RuSiO ₂ @mSiO ₂	H ₂ O	90	20	100	100	29,9	[85]
14	Ru/CTABMMT	MeOH	100	30	94	92	156,5	[86]
15	Ru/MgO	THF	150	50	100	92	3400	[87]
16	Ru/SiO ₂	n-Octane	100	30	-	-	185	[88]
17	**Ru/CN-SBA-15	H ₂ O	90	20	>99	>99 (6 ч)*	2689	[89]
18	Ru@NC-500	EtOH	30	20	99,6	99,6 (4 ч)*	–	[90]

* – время синтеза

** – в качестве субстрата используют пиридин (4; 12; 17) и индол (11), остальное – хинолин

Катализаторы на основе никеля

История использования никелевых катализаторов берет свое начало в 1897 г., когда П. Сабатье впервые применил его в процессах гидрирования. С тех пор различные разновидности составов никелевых катализаторов, отличающаяся своей высокой эффективностью, простотой и дешевизной, нашли широкое применение в промышленных процессах [91]. Одними из первых, кто начал исследовать закономерности протекания процесса гидрирования азотсодержащих гетероциклов, были Падоа, Сабатье и Майлэ, которые проводили восстановление пиридина в паровой фазе при 140 °C на мелкодисперсном никелевом катализаторе. Ушаков и соавторы гидрировали пиридин в проточной системе в присутствии никеля на силикагеле с добавлением палладия (0,4 %) при 150 °C и обнаружили, что полученный катализат содержит 75 % пиперидина и 25 % непрореагировавшего пиридина. Шуткин и Тулупов гидрировали пиридин на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при 150 °C и получили сложную смесь продуктов, содержащую пиррол, пиколины и амиламин в дополнение к пиперидину [92].

Открытие восстановительной способности мелкодисперсного никеля П. Сабатье, хотя и не увенчалось успехом в восстановлении пиридина до пиперидина, однако это привело к исследованию других никелевых катализаторов (полученных из солей или оксидов никеля) для той же цели. Разработка никелевого катализатора Ренея дала химикам более активную форму этого металла.

Авторами [93] исследовался процесс гидрирования пиридина в присутствии этилового спирта на никелевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия (содержание никеля около 20 % масс.). В результате удалось получить 100 %

выход основного продукта (N-этилпиперидин) при температуре 200 °C, давлении водорода 65 атм и времени реакции 2 ч. Однако для достижения таких результатов требовались высокие загрузки катализатора. Известны и другие работы, в которых авторы использовали никелевый катализатор, нанесенный на оксид алюминия с применением непрерывной схемы получения целевого продукта [94–97]. Для достижения высоких выходов пиперидина, авторы в интервале температур 110–200 °C прибегали к использованию высокого давления, варьирующегося от 50 до 200 атм, а также применению большого избытка водорода. При таких условиях удается получить 100–300 г пиперидина/литр катализатора в час. Немаловажным фактором в каталитических реакциях играет размер частиц металла на поверхности носителя и методика приготовления катализатора. Так, авторам [98] удалось достичь 98–99 % выхода пиперидина при 150 °C, давлении 40 атм, четырехкратном избытке водорода и скорости подачи пиридина 10 ч⁻¹.

Процесс гидрирования ряда производных пиридина и хинолина был исследован авторами работы [99] с использованием катализатора следующего состава: Ni/Phen@SiO₂-800 (Phen – 1,10-фенантролин моногидрат; 800 – температура прокаливания образца катализатора). В результате при температуре реакции 140 °C, давлении водорода 40 атм и времени синтеза 24 ч удается восстанавливать пиридин и его производные с высокими выходами целевого продукта. В случае гидрирования хинолина при меньшей температуре и меньшем давлении (130 °C, 30 атм) выход 1,2,3,4-ТГХ составляет 90 %.

Также приводятся сведения [100] о применении катализатора типа никеля Ренея, полученного путем обработки ультразвуком сплава

никеля и алюминия, для гидрирования индола и хинолина, в результате чего авторам удалось получить соответствующие индолины с выходами 78–84 % и тетрагидрохинолины с выходами 92–99 %.

В последние годы широкое распространение в качестве носителей получили различные модификации углерода. Так, авторами [101] был разработан высокоэффективный мезопористый катализатор (Ni-CeO_x/CN-550), полученный пропиточным методом с последующим высокотемпературным восстановлением. При 120 °С и давлении водорода 20–30 атм были получены различные виды восстановленных N-гетероциклов с выходами 86 ~ >99 %.

Использование композита, содержащего наночастицы никеля и углеродистые многослойные графеноподобные частицы на аэросиле, полученного пиролизом нанесенного комплекса никеля с меламинам, позволяет достигать 25 % выхода 1,2,3,4-ТГХ при температуре 100 °С и давлении водорода 100 атм [102].

Другим примером является использование композитов, содержащих наночастицы NiO

(от 1 до 10 % (масс.) Ni), нанесенных на уголь NORIT. Каталитическая активность композитов была связана с образованием *in situ* активных центров за счет восстановления NiO, поэтому композиты могли храниться на воздухе без потери своих каталитических характеристик. Наиболее активным оказался образец, имеющий следующий состав Ni/C-3 (3 – массовое содержание (%) Ni в образце), поскольку с его помощью в метаноле при температуре 100 °С и давлении водорода 100 атм удается достичь высоких выходов продуктов гидрирования хинолина, однако, в случае восстановления пиридина, максимальный достигнутый выход не превышал 38 % [103].

Известно также применение никеля для создания би- и триметаллических катализаторов (рис. 8) [104–106]. Подобный подход в некоторых случаях позволяет значительно увеличить активность металла, проводя процесс гидрирования в более мягких условиях, или же, применяя все те же условия реакции, добиться внушительного снижения загрузки металла, при этом не уменьшая выход основного продукта.

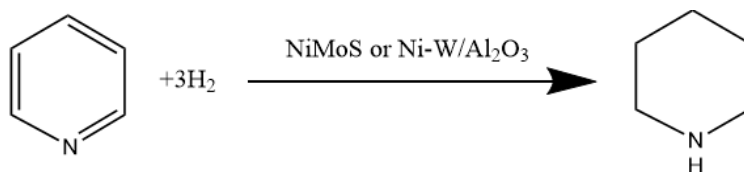


Рис. 8. Схема процесса гидрирования пиридина на биметаллических катализаторах

Катализаторы на основе других металлов переменной валентности не нашли столь широкого распространения, поэтому рассмотрим их совместно.

Катализаторы на основе других металлов переменной валентности (Fe, Cu, Co, Ag)

Одной из главных задач современного каталитического процесса является поиск дешевого и доступного металла для создания катализатора, выполняющего те или иные необходимые функции. С этой целью группа Ванга изготовила пористые N-легированные графеновые слои, покрытые кобальтовыми наночастицами (CoO_x@CN) с использованием простого и эффективного пиролиза гидрохлорида D-глюкозамина, меламина и Co(OAc)₂·4H₂O [107]. Примечательно, что почти 100 %-ный выход целевого продукта был достигнут за 3 часа при 120 °С и 30 атм H₂ с относительно высоким TOF 4,1 ч⁻¹. Авторы обнаружили, что CoO_x@CN был относительно стабилен во время испытани-

ний на повторное использование и мог быть переработан 12 раз, но тенденция в каталитической эффективности была переменчивой с конечным выходом 57 %. Очевидно, что более высокая возможность повторного использования CoO_x@CN была обусловлена его специфической инкапсулированной структурой, которая не только ингибирует агрегацию и выщелачивание наночастиц кобальта, но и значительно ослабляет сильную координацию между атомами азота в гетероциклах и активными наночастицами металла.

Другой эффективный состав катализатора для процесса гидрирования хинолина и его производных разработала группа ученых [108]. Исследователи разработали нанослоистые гибриды сульфида кобальта-молибдена с помощью гидротермального процесса с использованием предшественников металлов. Составы сульфида кобальта-молибдена можно было настраивать, просто изменяя молярное соотношение

предшественников металлов. Оптимальным являлся катализатор состава – Co-Mo-S-0,83 (где 0,83 – мольное отношение кобальта к молибдену). В результате удалось эффективно гидрировать хинолин в течении 6 часов при температуре 150 °C и давлении водорода 12 атм. Попытки его повторного использования оказывались неудовлетворительными, однако данный катализатор можно считать довольно активным, поскольку его применение позволяет селективно гидрировать более 20 функционализированных N-гетероаренов.

Также имеются другие отчеты об применении кобальтовых катализаторов в процессе гидрирования хинолина [109; 110]. Одна группа вышеупомянутых ученых использует катализатор на основе кобальта в виде частиц, приготовленного *in situ* путем взаимодействия $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с обильным количеством цинкового порошка. Данный катализатор показал высокую активность в случае хинолина и его производных, но низкую в случае индола. Другая группа исследователей использовала биметаллический катализатор ($\text{Co}_3\text{Cu}_1\text{O}_x$). Ученые выяснили, что медь в определенных соотношениях с кобальтом способна менять кардинально его свойства. Продemonстрировав низкую способность к гидрированию хинолина монометаллическими катализаторами на основе меди и кобальта, исследователям удалось успешно получить 1,2,3,4-ТГХ и другие продукты производных хинолина с выходами больше 99 % при давлении водорода 40 атм и временем синтеза 15 часов.

Что касается пиридина и его производных, Беллер и его коллеги [111] успешно синтезировали кобальтовый катализатор, нанесенный на оксид титана, приготовленный путем пропитки оксида титана раствором ацетата кобальта/меламина и последующим пиролизом. Данная каталитическая система демонстрирует хорошую активность и селективность для гидрирования пиридина в бескислотных условиях. Несколько замещенных пиридинов были успешно гидрированы в соответствующие функционализированные пиперидины в воде в качестве растворителя. Также была продемонстрирована возможность повторного использования катализатора и его применение для синтеза биоактивных соединений.

К сожалению, гетерогенные катализаторы на основе Fe не были достаточно хорошо исследованы применительно к рассматриваемым субстратам. Разработка высокоэффективных катализаторов на основе железа для селектив-

ного гидрирования N-гетероаренов весьма желательна, они могли бы иметь большой потенциал применения в промышленности из-за низкой стоимости и высокой доступности соединений данного металла. В данной области катализаторов большой прорыв был совершен группой Беллера с пиролизом $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ и N-арилиминопиридина, использованных для получения смешанной фазы видов Fe (Fe_3C , металлического Fe и FeN_x) и N-легированного углерода [112]. Разнообразные хинолины с различными функциональными группами могут быть успешно гидрированы в их соответствующие 1,2,3,4-тетрагидропроизводные с умеренным или хорошим выходом при 140 °C и давлении водорода 50 атм. Однако разработка более эффективных катализаторов на основе Fe все еще остается сложной задачей.

Что касается таких металлов как медь и серебро, то они не используются как монометаллические катализаторы, поскольку реакция гидрирования N-гетероаренов на этих металлах либо не протекает, либо же идет с малыми выходами основных продуктов. Однако они нашли свое применение в синтезе биметаллических катализаторов для данных процессов [57; 60; 109].

Заключение

В обзоре были рассмотрены основные способы получения N-гетероциклов с восстановленной кольцевой системой. Обозначены основные сферы применения данных соединений, описаны гомо- и гетерогенные каталитические системы, применяемые в процессе гидрирования N-гетероциклов. Выделены основные источники водорода, применяемые в качестве восстановителя. Выполненный анализ научнотехнической и патентной литературы показывает, что основной упор направлен на применение гетерогенных каталитических систем, содержащие благородные и неблагородные металлы переменной валентности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Amin, A.* A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles / A. Amin, T. Qadir, P. K. Sharma, I. Jeelani, H. Abe // The Open Medicinal Chemistry Journal, 2022. – V. 16, № 1.
2. *Marcos, C. F.* One-pot synthesis and chemistry of bis[1,2]dithiopyrroles / C. F. Marcos, C. Polo, O. A. Rakitin, C. W. Rees, T. Torroba // Chemical Communications, 1997. – № 9. – P. 879–880.
3. *Vitaku, E.* Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals: Miniperspective /

- E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2014. – V. 57, № 24. – P. 10257–10274.
4. Пат. 103265504 Китай, МПК С 07 D 295/023. Synthesis method of Fenpropidin / P. Chen [et al.]. – заявл. 04.06.2013 г.; опублик. 28.08.2013 г. – 5 с.
5. Пат. 103833675 Китай, МПК С 07 С 303/40. Piperidine ionic liquid, and preparation method and application thereof. / M. Zhou [et al.]. – заявл. 26.11.2012; опублик. 04.06.2014. – 11 с.
6. Singh, I. Piperine and Derivatives: Trends in Structure-Activity Relationships / I. Singh, A. Choudhary // *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2015. – V. 15, № 17. – P. 1722–1734.
7. Мельников, Н. Н. Химия и технология пестицидов / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1974. – 768 с.
8. Груздев, Д. А. Синтез конъюгатов пурина и 2-аминопурина, содержащих в положении 6 фрагменты гетероциклических аминов: 8 / Д. А. Груздев [и др.] // *Химия гетероциклических соединений* – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 738–744.
9. Sridharan, V. Advances in the Chemistry of Tetrahydroquinolines / V. Sridharan, P. A. Suryavanshi, J. C. Menéndez // *Chemical Reviews*, 2011. – V. 111, № 11. – P. 7157–7259.
10. Li, Petri G. Pyrrolidine in Drug Discovery: A Versatile Scaffold for Novel Biologically Active Compounds / Petri G. Li, M. V. Raimondi, V. Spanò, R. Holl, P. Barraja, A. Montalbano // *Topics in Current Chemistry*, 2021. – V. 379, № 5. – P. 34.
11. Benedetti, E. Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles via Ring-Closing Ene-Ene and Ene-Yne Metathesis Reactions: An Easy Access to 1- and 2-Benzazepine Scaffolds and Five- and Six-Membered Lactams / E. Benedetti, M. Lomazzi, F. Tibiletti, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, M. Malacria, G. Palmisano, A. Penoni // *Synthesis*, 2012. – V. 44, № 22. – P. 3523–3533.
12. Ghosh, D. Sequential Aza-Claisen Rearrangement and Ring-Closing Metathesis as a Route to 1-Benzazepine Derivatives / D. Ghosh, L. Thander, S. Ghosh, S. Chattopadhyay // *Synlett*, 2008. – V. 2008, № 19. – P. 3011–3015.
13. Fujiwara, J. A new synthesis of nitrogen-containing heterocycles by means of organoaluminum reagents / J. Fujiwara, H. Sano, K. Maruoka, H. Yamamoto // *Tetrahedron Letters*, 1984. – V. 25, № 22. – P. 2367–2370.
14. Deiters, A. Synthesis of Oxygen- and Nitrogen-Containing Heterocycles by Ring-Closing Metathesis / A. Deiters, S. F. Martin // *Chemical Reviews*, 2004. – V. 104, № 5. – P. 2199–2238.
15. Zhang, X. Magnesium oxide-supported potassium hydride as a transition-metal-free catalyst for the selective hydrogenation of alkynes / X. Zhang, H. Liang, F. Chang // *Journal of Catalysis*, 2024. – V. 440. – P. 115851.
16. Yakabe, S. Hydrogenation of alkenes with sodium borohydride and moist alumina catalyzed by nickel chloride / S. Yakabe, M. Hirano, T. Morimoto // *Tetrahedron Letters*, 2000. – V. 41, № 35. – P. 6795–6798.
17. Keay, J. G. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides / J. G. Keay // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1986. – V. 39. – P. 1–77.
18. Lyle, R. E. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides / R. E. Lyle, P. S. Anderson // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1966. – V. 6. – P. 45–93.
19. Sun, B. Selective N-cycle hydrogenation of quinolines with sodium borohydride in aqueous media catalyzed by hectorite-supported ruthenium nanoparticles / B. Sun, D. Carnevale, G. Süss-Fink // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016. – V. 821. – P. 197–205.
20. Dell'Anna, M. M. A polymer supported palladium(II) β -ketoesterate complex as active and recyclable pre-catalyst for selective reduction of quinolines in water with sodium borohydride / M. M. Dell'Anna, G. Romanazzi, S. Intini, A. Rizzuti, C. Leonelli, A. F. Piccinni, P. Mastroianni // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. – V. 402. – P. 83–91.
21. Choi, J. Bimetallic PdRh-Fe₃O₄ nanoparticle-catalyzed highly selective quinoline hydrogenation using ammonia borane / J. Choi, A. Cho, J. H. Cho, B. M. Kim // *Applied Catalysis A: General*, 2022. – V. 642. – P. 118709.
22. de Vries, J. G. Handbook of homogeneous hydrogenation / J. G. de Vries, C. J. Elsevier. – Weinheim : Wiley-VCH, 2007. – 1568 p.
23. Kim, A. N. Recent Advances in Homogeneous Catalysts for the Asymmetric Hydrogenation of Heteroarenes / A. N. Kim, B. M. Stoltz // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 23. – P. 13834–13851.
24. Zhou, Y.-G. Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatic Compounds / Y.-G. Zhou // *Accounts of Chemical Research*, 2007. – V. 40, № 12. – P. 1357–1366.
25. Fish, R. H. Homogeneous catalytic hydrogenation. 1. Regiospecific reductions of polynuclear aromatic and polynuclear heteroaromatic nitrogen compounds catalyzed by transition metal carbonyl hydrides / R. H. Fish, A. D. Thorndsen, G. A. Cremer // *Journal of the American Chemical Society*, 1982. – V. 104, № 19. – P. 5234–5237.
26. Gong, Y. A novel catalyst Pd@ompg-C 3 N 4 for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions / Y. Gong, P. Zhang, X. Xu, Y. Li, H. Li, Y. Wang // *Journal of Catalysis*, 2013. – V. 297. – P. 272–280.
27. Yamaguchi, R. Homogeneous Catalytic System for Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species / R. Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi, K. Fujita // *Journal of the American Chemical Society*, 2009. – V. 131, № 24. – P. 8410–8412.
28. Dobereiner, G. E. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds under Mild Conditions by an Outer-Sphere Pathway / G. E. Dobereiner, A. Nova, N. D. Schley, N. Hazari, S. J. Miller, O. Eisenstein, R. H. Crabtree // *Journal of the American Chemical Society*, 2011. – V. 133, № 19. – P. 7547–7562.
29. Song, Q. Ru clusters confined in Hydrogen-bonded organic frameworks for homogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocyclic compounds with heterogeneous recyclability / Q. Song, D. Xu, W. David Wang, J. Fang, X. Sun, F. Li, B. Li, J. Kou, H. Zhu, Z. Dong // *Journal of Catalysis*, 2022. – V. 406. – P. 19–27.
30. Gong, Y. Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation / Y. Gong, M. Li, H. Li, Y. Wang // *Green Chemistry*, 2015. – V. 17, № 2. – P. 715–736.
31. Bravo-Suárez, J. J. Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview / J. J. Bravo-Suárez, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam // *ACS Symposium Series* / ed. Bravo-Suárez J.J., Kidder M.K., Schwartz V. Washington, DC: American Chemical Society, 2013. – V. 1132. – P. 3–68.
32. Han, Y. Ordered Porous Nitrogen-Doped Carbon Matrix with Atomically Dispersed Cobalt Sites as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation of N-Heterocycles / Y. Han, Z. Wang, R. Xu, W. Zhang, W. Chen, L. Zheng, J. Zhang, J. Luo, K. Wu, Y. Zhu, C. Chen, Q. Peng, Q. Liu, P. Hu, D. Wang, Y. Li // *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. – V. 57, № 35. – P. 11262–11266.

33. Abarca, B. An efficient one pot transfer hydrogenation and N-alkylation of quinolines with alcohols mediated by Pd/C/Zn / B. Abarca, R. Adam, R. Ballesteros // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 9. – P. 1826–1833.
34. Hashmi, A. S. K. Gold Catalysis / A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings // *Angewandte Chemie International Edition*, 2006. – V. 45, № 47. – P. 7896–7936.
35. Ciriminna, R. Industrial Applications of Gold Catalysis / R. Ciriminna, E. Falletta, C. Della Pina, J. H. Teles, M. Pagliaro // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 46. – P. 14210–14217.
36. Ren, D. An unusual chemoselective hydrogenation of quinoline compounds using supported gold catalysts / D. Ren, L. He, L. Yu, R.-S. Ding, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 42. – P. 17592–17598.
37. Zhao, J. Au Nanoparticles Confined in SBA-15 as a Highly Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline to 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline / J. Zhao, H. Yuan, X. Qin, K. Tian, Y. Liu, C. Wei, Z. Zhang, L. Zhou, S. Fang // *Catalysis Letters*, 2020. – V. 150, № 10. – P. 2841–2849.
38. Zhao, J. AuPt bimetallic nanoalloys supported on SBA-15: A superior catalyst for quinoline selective hydrogenation in water / J. Zhao, H. Yuan, G. Yang, Y. Liu, X. Qin, Z. Chen, C. Weng-Chon, L. Zhou, S. Fang // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 3. – P. 1796–1802.
39. Chen, J. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications / J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia // *Nano Today*, 2009. – V. 4, № 1. – P. 81–95.
40. Yu, W. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts / W. Yu, M. D. Porosoff, J. G. Chen // *Chemical Reviews*, 2012. – V. 112, № 11. – P. 5780–5817.
41. Bai, L. Explaining the Size Dependence in Platinum-Nanoparticle-Catalyzed Hydrogenation Reactions / L. Bai, X. Wang, Q. Chen, Y. Ye, H. Zheng, J. Guo, Y. Yin, C. Gao // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 50. – P. 15656–15661.
42. Li, S. A route to support Pt sub-nanoparticles on TiO₂ and catalytic hydrogenation of quinoline to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline at room temperature / S. Li, Y. Yang, Y. Wang, H. Liu, J. Tai, J. Zhang, B. Han // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 17. – P. 4314–4317.
43. Zhang, S. Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature / S. Zhang, Z. Xia, T. Ni, Z. Zhang, Y. Ma, Y. Qu // *Journal of Catalysis*, 2018. – V. 359. – P. 101–111.
44. Xue, X. Highly active and recyclable Pt nanocatalyst for hydrogenation of quinolines and isoquinolines / X. Xue, M. Zeng, Y. Wang // *Applied Catalysis A: General*, 2018. – V. 560. – P. 37–41.
45. Wu, J. Constructing fully exposed Pt atomically dispersed catalysts for enhanced multifunctional selective hydrogenation reactions / J. Wu, X. Li, K. Fu, D. Cao, D. Cheng // *Chemical Engineering Journal*, 2024. – V. 481. – P. 148706.
46. Zhang, H. PtRuNi/C novel nanostructures of platinum-ruthenium island-on-Ni/Ni(OH)₂ nanoparticles for the selective hydrogenation of quinoline / H. Zhang, A. Pei, J. Liao, L. Ruan, K. Yang, J. Wang, L. Zhu, B. H. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. – V. 834. – P. 155203.
47. Clarisse, D. Hexafluoroisopropanol: a powerful solvent for the hydrogenation of indole derivatives. Selective access to tetrahydroindoles or cis-fused octahydroindoles / D. Clarisse, B. Fenet, F. Fache // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 32. – P. 6587–6594.
48. Wagener, T. Accessing (Multi)Fluorinated Piperidines Using Heterogeneous Hydrogenation / T. Wagener, A. Heusler, Z. Nairoukh, K. Bergander, C. G. Daniliuc, F. Glorius // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 20. – P. 12052–12057.
49. Barwinski, B. Continuous-Flow Hydrogenation of 4-Phenylpyridine to 4-Phenylpiperidine with Integrated Product Isolation Using a CO₂ Switchable System / B. Barwinski, P. Migowski, F. Gallou, G. Franciò, W. Leitner // *Journal of Flow Chemistry*, 2017. – V. 7, № 2. – P. 41–45.
50. Irfan, M. Continuous Flow Hydrogenation of Functionalized Pyridines / M. Irfan, E. Petricci, T. N. Glasnov, M. Taddei, C. O. Kappe // *European Journal of Organic Chemistry*, 2009. – V. 2009, № 9. – P. 1327–1334.
51. Zhang, S. Tuning chemical compositions of bimetallic AuPd catalysts for selective catalytic hydrogenation of halogenated quinolines / S. Zhang, Z. Xia, T. Ni, H. Zhang, C. Wu, Y. Qu // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. – V. 5, № 7. – P. 3260–3266.
52. Mitsui, T. Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies / T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, M. Salmeron // *Nature*, 2003. – V. 422, № 6933. – P. 705–707.
53. Xu, X. Synthesis of Palladium Nanoparticles Supported on Mesoporous N-Doped Carbon and Their Catalytic Ability for Biofuel Upgrade / X. Xu, Y. Li, Y. Gong, P. Zhang, H. Li, Y. Wang // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 41. – P. 16987–16990.
54. Zhang, P. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose / P. Zhang, Y. Gong, H. Li, Z. Chen, Y. Wang // *Nature Communications*, 2013. – V. 4, № 1. – P. 1593.
55. Hegedűs, L. Diastereoselective heterogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocycles. Part I. Hydrogenation of pyridines / L. Hegedűs, V. Hada, A. Tungler, T. Máthé, L. Szepeszy // *Applied Catalysis A: General*, 2000. – V. 201, № 1. – P. 107–114.
56. Пат. 2783129 Российская Федерация, МПК С 07 С 5/08. Катализатор для селективного гидрирования пиридина и его производных и процесс гидрирования пиридина и его производных с использованием катализатора. / Л. М. Кустов [и др.]. – № 2021139793; заявл. 29.12.2021; опубл. 09.11.2022. – Бюл. № 31. – 7 с.
57. Пат. 2783193 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/44. Катализатор, модифицированный хитозаном, для селективного гидрирования пиридина и его производных и процесс гидрирования пиридина и его производных с использованием катализатора, модифицированного хитозаном. / Л. М. Кустов [и др.]. – № 2021139794; заявл. 29.12.2021; опубл. 09.11.2022. – Бюл. № 31. – 7 с.
58. Cheng, C. A highly efficient Pd–C catalytic hydrogenation of pyridine nucleus under mild conditions / C. Cheng, J. Xu, R. Zhu, L. Xing, X. Wang, Y. Hu // *Tetrahedron*, 2009. – V. 65, № 41. – P. 8538–8541.
59. Wollenburg, M. trans -Selective and Switchable Arene Hydrogenation of Phenol Derivatives / M. Wollenburg, A. Heusler, K. Bergander, F. Glorius // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 19. – P. 11365–11370.
60. Кустов, А. Л. Селективное гидрирование пиридина и его производных на биметаллических катализаторах / А. Л. Кустов, С. Ф. Дунаев, Т. Салми // *Журнал физической химии*. – 2022. – Т. 96, № 10. – С. 1444–1447.
61. Wagener, T. Interrupted Pyridine Hydrogenation: Asymmetric Synthesis of δ -Lactams / T. Wagener, L. Lückemeier, C. G. Daniliuc, F. Glorius // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. – V. 60, № 12. – P. 6425–6429.
62. Hegedűs, L. Hydrogenation of pyrrole derivatives - Part VI. An exception: catalytically unhydrogenable pyrroles /

- L. Hegedus, T. Mathe, G. Keglevich // *Applied Catalysis a: General*, 2003. – V. 245, № 1. – P. 179–183.
63. *Campanati, M.* Mild hydrogenation of quinoline: 1. Role of reaction parameters / M. Campanati, A. Vaccari, O. Piccolo // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 179, № 1. – P. 287–292.
64. *Guo, M.* Accelerated catalytic activity of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation / M. Guo, C. Li, Q. Yang // *Catalysis Science & Technology*, 2017. – V. 7, № 11. – P. 2221–2227.
65. *Hashimoto, N.* Fine Tuning of Pd0 Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regio-selective Quinoline Hydrogenation / N. Hashimoto, Y. Takahashi, T. Hara, S. Shimazu, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda // *Chemistry Letters*, 2010. – V. 39, № 8. – P. 832–834.
66. *Kokane, R.* Palladium supported on magnesium hydroxyl fluoride: an effective acid catalyst for the hydrogenation of imines and N-heterocycles / R. Kokane, Y. Corre, E. Kemnitz, M. K. Dongare, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, S. B. Umbarkar // *New Journal of Chemistry*, 2021. – V. 45, № 41. – P. 19572–19583.
67. *Zhang, Y.* Modular metal–carbon stabilized palladium nanoparticles for the catalytic hydrogenation of N-heterocycles / Y. Zhang, M. Mao, Y.-G. Ji, J. Zhu, L. Wu // *Tetrahedron Letters*, 2016. – V. 57, № 3. – P. 329–332.
68. *Zhang, Y.* Efficient Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles Catalyzed by Carbon-Metal Covalent Bonds-Stabilized Palladium Nanoparticles: Synergistic Effects of Particle Size and Water / Y. Zhang, J. Zhu, Y. Xia, X. Sun, L. Wu // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016. – V. 358, № 19. – P. 3039–3045.
69. *Ren, Y.* Selective hydrogenation of quinolines into 1,2,3,4-tetrahydroquinolines over a nitrogen-doped carbon-supported Pd catalyst / Y. Ren, Y. Wang, X. Li, Z. Zhang, Q. Chi // *New Journal of Chemistry*, 2018. – V. 42, № 20. – P. 16694–16702.
70. *Zhang, F.* N-doped hierarchical porous carbon anchored tiny Pd NPs: A mild and efficient quinolines selective hydrogenation catalyst / F. Zhang, C. Ma, S. Chen, J. Zhang, Z. Li, X.-M. Zhang // *Molecular Catalysis*, 2018. – V. 452. – P. 145–153.
71. *Wei, Z.* Recent advances in heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-heterocycles / Z. Wei, F. Shao, J. Wang // *Chinese Journal of Catalysis*, 2019. – V. 40, № 7. – P. 980–1002.
72. *Michel, C.* Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone / C. Michel, J. Zaffran, A. M. Ruppert, J. Matras-Michalska, M. Jędrzejczyk, J. Grams, P. Sautet // *Chem. Commun.*, 2014. – V. 50, № 83. – P. 12450–12453.
73. *Dell'Anna, M. M.* Highly selective hydrogenation of quinolines promoted by recyclable polymer supported palladium nanoparticles under mild conditions in aqueous medium / M. M. Dell'Anna, V. F. Capodiferro, M. Mali, D. Manno, P. Cotugno, A. Monopoli, P. Mastroilli // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 481. – P. 89–95.
74. *Shen, Q.* Breaking the activity limitation of iridium single-atom catalyst in hydrogenation of quinoline with synergistic nanoparticles catalysis / Q. Shen, H. Jin, P. Li, X. Yu, L. Zheng, W. Song, C. Cao // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 6. – P. 5024–5031.
75. *Li, S.* Atomically dispersed Ir/ α -MoC catalyst with high metal loading and thermal stability for water-promoted hydrogenation reaction / S. Li, R. Cao, M. Xu, Y. Deng, L. Lin, S. Yao, X. Liang, M. Peng, Z. Gao, Y. Ge, J.-X. Liu, W.-X. Li, W. Zhou, D. Ma // *National Science Review*, 2022. – V. 9, № 1. – P. nwab026.
76. *Ji, Y.* “Naked” Iridium(IV) Oxide Nanoparticles as Expedient and Robust Catalysts for Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles: Remarkable Vicinal Substitution Effect and Recyclability / Y. Ji, K. Wei, T. Liu, L. Wu, W. Zhang // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2017. – V. 359, № 6. – P. 933–940.
77. *Williams, S.* Hydrogenation of functionalised pyridines with a rhodium oxide catalyst under mild conditions / S. Williams, L. Qi, J. Cox R., P. Kumar, J. Xiao // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2024. – V. 22, № 5. – P. 1010–1017.
78. *Chaudhari, C.* Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions / C. Chaudhari, H. Imatome, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka // *Catalysis Communications*, 2019. – V. 126. – P. 55–60.
79. *Karakulina, A.* Chemoselective reduction of heteroarenes with a reduced graphene oxide supported rhodium nanoparticle catalyst / A. Karakulina, A. Gopakumar, Z. Fei, J. Dyson P. // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 19. – P. 5091–5097.
80. *Sánchez, A.* Hydrogenation of arenes, N-heteroaromatic compounds, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on magnesium oxide / A. Sánchez, M. Fang, A. Ahmed, R. A. Sánchez-Delgado // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 477. – P. 117–124.
81. *Niu, M.* Highly efficient and recyclable rhodium nanoparticle catalysts for hydrogenation of quinoline and its derivatives / M. Niu, Y. Wang, P. Chen, D. Du, J. Jiang, Z. Jin // *Catalysis Science & Technology*, 2015. – V. 5, № 10. – P. 4746–4749.
82. *Campanati, M.* Mild hydrogenation of quinoline: 2. A novel Rh-containing pillared layered clay catalyst / M. Campanati, M. Casagrande, I. Fagiolino, M. Lenarda, L. Storaro, M. Battagliarin, A. Vaccari // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 184, № 1. – P. 267–272.
83. *Luo, Z.* Chemoselective reduction of quinoline over Rh-C₆₀ nanocatalysts / Z. Luo, Y. Min, D. Nechiyil, W. Bacsá, Y. Tison, H. Martinez, P. Lecante, I. C. Gerber, P. Serp, M. R. Axet // *Catalysis Science & Technology*, 2019. – V. 9, № 24. – P. 6884–6898.
84. А. с. 1327493 СССР, МПК С 07 D 211/02. Способ получения пиперидина или его производных / Э. А. Караханов [и др.]. – № 3975578; заявл. 05.10.1985; опубл. 30.01.1990, Бюл. № 4. – 3 с.
85. *Zhang, L.* Cooperation between the surface hydroxyl groups of Ru–SiO₂ @mSiO₂ and water for good catalytic performance for hydrogenation of quinoline / L. Zhang, X. Wang, Y. Xue, X. Zeng, H. Chen, R. Li, S. Wang // *Catal. Sci. Technol.*, 2014. – V. 4, № 7. – P. 1939–1948.
86. *Zhou, L.* Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports / L. Zhou, X. Qi, X. Jiang, Y. Zhou, H. Fu, H. Chen // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. – V. 392. – P. 201–205.
87. *Fang, M.* Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and poly-cyclic arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroaromatics / M. Fang, R. A. Sánchez-Delgado // *Journal of Catalysis*, 2014. – V. 311. – P. 357–368.
88. *Bianchini, C.* A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials / C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, M. Moreno,

- W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza // *Journal of Catalysis*, 2003. – V. 213, № 1. – P. 47–62.
89. Qian, W. Ru subnanoparticles on N-doped carbon layer coated SBA-15 as efficient Catalysts for arene hydrogenation / W. Qian, L. Lin, Y. Qiao, X. Zhao, Z. Xu, H. Gong, D. Li, M. Chen, R. Huang, Z. Hou // *Applied Catalysis A: General*, 2019. – V. 585. – P. 117183.
90. Nie, J. Highly efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature over Ru@NC-500 catalyst / J. Nie, Z. Zhu, Y. Liao, X. Xiao, F. Mauriello, Z. Zhang // *Molecular Catalysis*, 2022. – V. 526. – P. 112381.
91. Никелевые катализаторы в реакциях гидрирования органических соединений / С. С. Алиев [и др.] // *Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы*. – 2023. – Т. 72, № 4. – С. 31–41.
92. Шуйкин, Н. И. Гидрирование пиридина и 2-пиכולина на скелетном никель-алюминиевом катализаторе / Н. И. Шуйкин, В. М. Брусникина // *Известия АН СССР. Серия Химическая*. – 1959. – Т. 8, № 7. – С. 1240–1245.
93. Orito, Y. Hydrogenation of Pyridine by Supported Nickel Catalyst in Ethanol / Y. Orito, S. Niwa, S. Imai // *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 1973. – V. 31, № 3. – P. 237–240.
94. Černý, M. Hydrogenolysis of nitrogen-containing compounds on a cobalt-molybdenum catalyst / M. Černý // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR*, 1979. – V. 44, № 1. – P. 85–98.
95. Пат. 1062900 Великобритания, МПК C 07 D 295/02. A process for the production of piperidine or its alkyl homologues by the catalytic hydrogenation of pyridine or its alkyl homologues. / K. Smeykal [et al.]. – заявл. 06.12.1965; опубл. 22.03.1967. – 4 с.
96. А. с. 116913 СССР, МПК C 07 D 213/133. Способ гидрирования пиридина / В. Горст [и др.]. – № 596684; заявл. 07.04.1958; опубл. 01.01.1958. – 2 с.
97. А. с. 857132 СССР, МПК C 07 D 295/02. Способ получения пиперидина / В. А. Славинская [и др.]. – № 2709724; заявл. 08.01.1979; опубл. 23.08.1981, Бюл. № 31. – 3 с.
98. Zhao, J. Effect of Surface Acidic and Basic Properties of the Supported Nickel Catalysts on the Hydrogenation of Pyridine to Piperidine / J. Zhao, H. Chen, J. Xu, J. Shen // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. – V. 117, № 20. – P. 10573–10580.
99. Kusy, R. Recent advances in the application of nanoparticles in the selective reduction of carbon-carbon double bonds / R. Kusy, K. Grela // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022. – Т. 38. – P. 100678.
100. Cho, H. Selective reduction of condensed N-heterocycles using water as a solvent and a hydrogen source / H. Cho, F. Török, B. Török // *Org. Biomol. Chem*, 2013. – Т. 11, № 7. – P. 1209.
101. Yuan, Z. Efficient hydrogenation of N-heteroarenes into N-heterocycles over MOF-derived CeO₂ supported nickel nanoparticles / Z. Yuan и др. // *Molecular Catalysis*, 2023. – Т. 540. – P. 113052.
102. Asaula, V. M. Composites Based on Nanodispersed Nickel, Graphene-Like Carbon, and Aerosil for Catalytic Hydrogenation of Furfural and Quinoline / V. M. Asaula и др. // *Theor Exp Chem*, 2020. – Т. 56, № 4. – P. 261–267.
103. Subotin, V. V. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds / V. V. Subotin и др. // *Catalysts*, 2023. – Т. 13, № 4. – P. 706.
104. Anabtawi, J. Hydrogenation of pyridine over Ni-W/Al₂O₃ catalyst / J. Anabtawi, R. S. Mann, Khulbe K. C. // *Journal of Catalysis*, 1980. – V. 63, № 2. – P. 456–462.
105. Sun, M. Adsorption and hydrogenation of pyridine and pyrrole on NiMoS: an ab initio density-functional theory study / M. Sun, A. Nelson, J. Adjaye // *Journal of Catalysis*, 2005. – V. 231, № 1. – P. 223–231.
106. Пат. 102091638 Китай, МПК C 07 D 211/02. Catalyst for use in preparation of piperidine and piperidine derivatives. / D. Yunjie [et al.]. – заявл. 10.12.2009; опубл. 26.09.2012. – 6 с.
107. Wei, Z. Cobalt Encapsulated in N-Doped Graphene Layers: An Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline Compounds / Z. Wei, Y. Chen, J. Wang, D. Su, M. Tang, S. Mao, Y. Wang // *ACS Catalysis*, 2016. – V. 6, № 9. – P. 5816–5822.
108. Sorribes, I. Nanolayered Cobalt-Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives / I. Sorribes, L. Liu, A. Doménech-Carbó, A. Corma // *ACS Catalysis*, 2018. – V. 8, № 5. – P. 4545–4557.
109. He, Z.-H. Selective hydrogenation of quinolines over a CoCu bimetallic catalyst at low temperature / Z.-H. He, N. Li, K. Wang, W.-T. Wang, Z.-T. Liu // *Molecular Catalysis*, 2019. – V. 470. – P. 120–126.
110. Timelthaler, D. Heterogeneous Hydrogenation of Quinoline Derivatives Effected by a Granular Cobalt Catalyst / D. Timelthaler, C. Topf // *Synthesis*, 2022. – V. 54, № 03. – P. 629–642.
111. Chen, F. Hydrogenation of Pyridines Using a Nitrogen-Modified Titania-Supported Cobalt Catalyst / F. Chen, W. Li, B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, K. Junge, M. Beller // *Angewandte Chemie*, 2018. – V. 130, № 44. – P. 14696–14700.
112. Sahoo, B. A robust iron catalyst for the selective hydrogenation of substituted (iso)quinolones / B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Beller // *Chemical Science*, 2018. – V. 9, № 42. – P. 8134–8141.

REFERENCES

- Amin A., Qadir T., Sharma P.K., Jeelani I., Abe H. A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles // *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 2022. – V. 16, № 1.
- Marcos C.F., Polo C., Rakitin O.A., Rees C.W., Torroba T. One-pot synthesis and chemistry of bis[1,2]dithiolopyrroles // *Chemical Communications*, 1997. – № 9. – P. 879–880.
- Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals: Miniperspective // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2014. – V. 57, № 24. – P. 10257–10274.
- Pat. 103265504 Kitaj, МПК C 07 D 295/023. Synthesis method of Fenpropidin / P. Chen [et al.]. – заявл. 04.06.2013; опубл. 28.08.2013. – 5 с.
- Pat. 103833675 Kitaj, МПК C 07 S 303/40. Piperidine ionic liquid, and preparation method and application thereof. / M. Zhou [et al.]. – заявл. 26.11.2012; опубл. 04.06.2014. – 11 с.
- Singh I., Choudhary A. Piperine and Derivatives: Trends in Structure-Activity Relationships // *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2015. – V. 15, № 17. – P. 1722–1734.

7. Mel'nikov, N. N. *Himiya i tekhnologiya pesticidov* / N. N. Mel'nikov. – M.: Himiya, 1974. – 768 s.
8. Sintez kon'yugatov purina i 2-aminopurina, soderzhashchih v polozenii 6 fragmenty geterociklicheskih aminov: 8 / D. A. Gruzdev [i dr.] // *Himiya geterociklicheskih soedinenij* – 2015. – T. 51, № 8. – S. 738–744.
9. Sridharan V., Suryavanshi P.A., Menéndez J.C. Advances in the Chemistry of Tetrahydroquinolines // *Chemical Reviews*, 2011. – V. 111, № 11. – P. 7157–7259.
10. Li Petri G., Raimondi M.V., Spanò V., Holl R., Barraja P., Montalbano A. Pyrrolidine in Drug Discovery: A Versatile Scaffold for Novel Biologically Active Compounds // *Topics in Current Chemistry*, 2021. – V. 379, № 5. – P. 34.
11. Benedetti E., Lomazzi M., Tibiletti F., Goddard J.-P., Fensterbank L., Malacria M., Palmisano G., Penoni A. Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles via Ring-Closing Ene-Ene and Ene-Yne Metathesis Reactions: An Easy Access to 1- and 2-Benzazepine Scaffolds and Five- and Six-Membered Lactams // *Synthesis*, 2012. – V. 44, № 22. – P. 3523–3533.
12. Ghosh D., Thander L., Ghosh S., Chattopadhyay S. Sequential Aza-Claisen Re-arrangement and Ring-Closing Metathesis as a Route to 1-Benzazepine Derivatives // *Synlett*, 2008. – V. 2008, № 19. – P. 3011–3015.
13. Fujiwara J., Sano H., Maruoka K., Yamamoto H. A new synthesis of nitrogen-containing heterocycles by means of organoaluminum reagents // *Tetrahedron Letters*, 1984. – V. 25, № 22. – P. 2367–2370.
14. Deiters A., Martin S.F. Synthesis of Oxygen- and Nitrogen-Containing Heterocycles by Ring-Closing Metathesis // *Chemical Reviews*, 2004. – V. 104, № 5. – P. 2199–2238.
15. Zhang X., Liang H., Chang F. Magnesium oxide-supported potassium hydride as a transition-metal-free catalyst for the selective hydrogenation of alkynes // *Journal of Catalysis*, 2024. – V. 440. – P. 115851.
16. Yakabe S., Hirano M., Morimoto T. Hydrogenation of alkenes with sodium borohydride and moist alumina catalyzed by nickel chloride // *Tetrahedron Letters*, 2000. – V. 41, № 35. – P. 6795–6798.
17. Keay J.G. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1986. – V. 39. – P. 1–77.
18. Lyle R.E., Anderson P.S. The Reduction of Nitrogen Heterocycles with Complex Metal Hydrides // *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1966. – V. 6. – P. 45–93.
19. Sun B., Carnevale D., Süß-Fink G. Selective N-cycle hydrogenation of quinolines with sodium borohydride in aqueous media catalyzed by hectorite-supported ruthenium nanoparticles // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016. – V. 821. – P. 197–205.
20. Dell'Anna M.M., Romanazzi G., Intini S., Rizzuti A., Leonelli C., Piccinni A.F., Mastroianni P. A polymer supported palladium(II) β -ketoesterate complex as active and recyclable pre-catalyst for selective reduction of quinolines in water with sodium borohydride // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. – V. 402. – P. 83–91.
21. Choi J., Cho A., Cho J.H., Kim B.M. Bimetallic PdRh-Fe₃O₄ nanoparticle-catalyzed highly selective quinoline hydrogenation using ammonia borane // *Applied Catalysis A: General*, 2022. – V. 642. – P. 118709.
22. *de Vries, J. G. Handbook of homogeneous hydrogenation* / J. G. de Vries, C. J. Elsevier. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 1568 p.
23. Kim A.N., Stoltz B.M. Recent Advances in Homogeneous Catalysts for the Asymmetric Hydrogenation of Heteroarenes // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 23. – P. 13834–13851.
24. Zhou Y.-G. Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatic Compounds // *Accounts of Chemical Research*, 2007. – V. 40, № 12. – P. 1357–1366.
25. Fish R.H., Thormodsen A.D., Cremer G.A. Homogeneous catalytic hydrogenation. 1. Regiospecific reductions of polynuclear aromatic and polynuclear heteroaromatic nitrogen compounds catalyzed by transition metal carbonyl hydrides // *Journal of the American Chemical Society*, 1982. – V. 104, № 19. – P. 5234–5237.
26. Gong Y., Zhang P., Xu X., Li Y., Li H., Wang Y. A novel catalyst Pd@omp-g-C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions // *Journal of Catalysis*, 2013. – V. 297. – P. 272–280.
27. Yamaguchi R., Ikeda C., Takahashi Y., Fujita K. Homogeneous Catalytic System for Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species // *Journal of the American Chemical Society*, 2009. – V. 131, № 24. – P. 8410–8412.
28. Dobereiner G.E., Nova A., Schley N.D., Hazari N., Miller S.J., Eisenstein O., Crabtree R.H. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds under Mild Conditions by an Outer-Sphere Pathway // *Journal of the American Chemical Society*, 2011. – V. 133, № 19. – P. 7547–7562.
29. Song Q., Xu D., David Wang W., Fang J., Sun X., Li F., Li B., Kou J., Zhu H., Dong Z. Ru clusters confined in Hydrogen-bonded organic frameworks for homogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocyclic compounds with heterogeneous recyclability // *Journal of Catalysis*, 2022. – V. 406. – P. 19–27.
30. Gong Y., Li M., Li H., Wang Y. Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation // *Green Chemistry*, 2015. – V. 17, № 2. – P. 715–736.
31. Bravo-Suárez J.J., Chaudhari R.V., Subramaniam B. Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview // *ACS Symposium Series* / ed. Bravo-Suárez J.J., Kidder M.K., Schwartz V., Washington, DC: American Chemical Society, 2013. – V. 1132. – P. 3–68.
32. Han Y., Wang Z., Xu R., Zhang W., Chen W., Zheng L., Zhang J., Luo J., Wu K., Zhu Y., Chen C., Peng Q., Liu Q., Hu P., Wang D., Li Y. Ordered Porous Nitrogen-Doped Carbon Matrix with Atomically Dispersed Cobalt Sites as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation of N-Heterocycles // *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. – V. 57, № 35. – P. 11262–11266.
33. Abarca B., Adam R., Ballesteros R. An efficient one pot transfer hydrogenation and N-alkylation of quinolines with alcohols mediated by Pd/C/Zn // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 9. – P. 1826–1833.
34. Hashmi A.S.K., Hutchings G.J. *Gold Catalysis* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2006. – V. 45, № 47. – P. 7896–7936.
35. Ciriminna R., Falletta E., Della Pina C., Teles J.H., Pagliaro M. *Industrial Applications of Gold Catalysis* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 46. – P. 14210–14217.
36. Ren D., He L., Yu L., Ding R.-S., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. An unusual chemoselective hydrogenation of quinoline compounds using supported gold catalysts // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 42. – P. 17592–17598.
37. Zhao J., Yuan H., Qin X., Tian K., Liu Y., Wei C., Zhang Z., Zhou L., Fang S. Au Nanoparticles Confined in SBA-15 as a Highly Efficient and Stable Catalyst for Hydro-

- genation of Quinoline to 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline // *Catalysis Letters*, 2020. – V. 150, № 10. – P. 2841–2849.
38. Zhao J., Yuan H., Yang G., Liu Y., Qin X., Chen Z., Weng-Chon C., Zhou L., Fang S. AuPt bimetallic nanoalloys supported on SBA-15: A superior catalyst for quinoline selective hydrogenation in water // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 3. – P. 1796–1802.
39. Chen J., Lim B., Lee E.P., Xia Y. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications // *Nano Today*, 2009. – V. 4, № 1. – P. 81–95.
40. Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts // *Chemical Reviews*, 2012. – V. 112, № 11. – P. 5780–5817.
41. Bai L., Wang X., Chen Q., Ye Y., Zheng H., Guo J., Yin Y., Gao C. Explaining the Size Dependence in Platinum-Nanoparticle-Catalyzed Hydrogenation Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. – V. 55, № 50. – P. 15656–15661.
42. Li S., Yang Y., Wang Y., Liu H., Tai J., Zhang J., Han B. A route to support Pt sub-nanoparticles on TiO₂ and catalytic hydrogenation of quinoline to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline at room temperature // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 17. – P. 4314–4317.
43. Zhang S., Xia Z., Ni T., Zhang Z., Ma Y., Qu Y. Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature // *Journal of Catalysis*, 2018. – V. 359. – P. 101–111.
44. Xue X., Zeng M., Wang Y. Highly active and recyclable Pt nanocatalyst for hydrogenation of quinolines and isoquinolines // *Applied Catalysis A: General*, 2018. – V. 560. – P. 37–41.
45. Wu J., Li X., Fu K., Cao D., Cheng D. Constructing fully exposed Pt atomically dispersed catalysts for enhanced multifunctional selective hydrogenation reactions // *Chemical Engineering Journal*, 2024. – V. 481. – P. 148706.
46. Zhang H., Pei A., Liao J., Ruan L., Yang K., Wang J., Zhu L., Chen B.H. PtRuNi/C novel nanostructures of platinum-ruthenium island-on-Ni(OH)₂ nanoparticles for the selective hydrogenation of quinoline // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. – V. 834. – P. 155203.
47. Clarisse D., Fenet B., Fache F. Hexafluoroisopropanol: a powerful solvent for the hydrogenation of indole derivatives. Selective access to tetrahydroindoles or cis-fused octahydroindoles // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012. – V. 10, № 32. – P. 6587–6594.
48. Wagener T., Heusler A., Nairoukh Z., Bergander K., Daniliuc C.G., Glorius F. Accessing (Multi)Fluorinated Piperidines Using Heterogeneous Hydrogenation // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 20. – P. 12052–12057.
49. Barwinski B., Migowski P., Gallou F., Franciò G., Leitner W. Continuous-Flow Hydrogenation of 4-Phenylpyridine to 4-Phenylpiperidine with Integrated Product Isolation Using a CO₂ Switchable System // *Journal of Flow Chemistry*, 2017. – V. 7, № 2. – P. 41–45.
50. Irfan M., Petricci E., Glasnov T.N., Taddei M., Kappe C.O. Continuous Flow Hydrogenation of Functionalized Pyridines // *European Journal of Organic Chemistry*, 2009. – V. 2009, № 9. – P. 1327–1334.
51. Zhang S., Xia Z., Ni T., Zhang H., Wu C., Qu Y. Tuning chemical compositions of bimetallic AuPd catalysts for selective catalytic hydrogenation of halogenated quinolines // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. – V. 5, № 7. – P. 3260–3266.
52. Mitsui T., Rose M.K., Fomin E., Ogletree D.F., Salmeron M. Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies // *Nature*, 2003. – V. 422, № 6933. – P. 705–707.
53. Xu X., Li Y., Gong Y., Zhang P., Li H., Wang Y. Synthesis of Palladium Nanoparticles Supported on Mesoporous N-Doped Carbon and Their Catalytic Ability for Biofuel Upgrade // *Journal of the American Chemical Society*, 2012. – V. 134, № 41. – P. 16987–16990.
54. Zhang P., Gong Y., Li H., Chen Z., Wang Y. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose // *Nature Communications*, 2013. – V. 4, № 1. – P. 1593.
55. Hegedüs L., Háda V., Tungler A., Máthé T., Szepeszy L. Diastereoselective heterogeneous catalytic hydrogenation of N-heterocycles. Part I. Hydrogenation of pyridines // *Applied Catalysis A: General*, 2000. – V. 201, № 1. – P. 107–114.
56. Pat. 2783129 Rossijskaya Federaciya, MPK C 07 C 5/08. Katalizator dlya selektivnogo gidrirovaniya piridina i ego proizvodnyh i process gidrirovaniya piri-dina i ego proizvodnyh s ispol'zovaniem katalizatora. / L. M. Kustov [i dr.]. – № 2021139793; zavavl. 29.12.2021; opubl. 09.11.2022, Byul. № 31. – 7 s.
57. Pat. 2783193 Rossijskaya Federaciya, MPK B 01 J 23/44. Katalizator, mo-dificirovannyj hitozanom, dlya selektivnogo gidrirovaniya piridina i ego proizvodnyh i process gidrirovaniya piridina i ego proizvodnyh s ispol'zovaniem kataliza-tora, modifirovannogo hitozanom. / L. M. Kustov [i dr.]. – № 2021139794; zavavl. 29.12.2021; opubl. 09.11.2022, Byul. № 31. – 7 s.
58. Cheng C., Xu J., Zhu R., Xing L., Wang X., Hu Y. A highly efficient Pd–C catalytic hydrogenation of pyridine nucleus under mild conditions // *Tetrahedron*, 2009. – V. 65, № 41. – P. 8538–8541.
59. Wollenburg M., Heusler A., Bergander K., Glorius F. trans -Selective and Switchable Arene Hydrogenation of Phenol Derivatives // *ACS Catalysis*, 2020. – V. 10, № 19. – P. 11365–11370.
60. Kustov A.L., Dunaev S.F., Salmi T. Selective hydrogenation of pyridine and derivatives of it on bimetallic catalysts Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 96, N. 10. – P. 2129–2132.
61. Wagener T., Lückemeier L., Daniliuc C.G., Glorius F. Interrupted Pyridine Hydrogenation: Asymmetric Synthesis of δ -Lactams // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. – V. 60, № 12. – P. 6425–6429.
62. Hegedus L., Mathe T., Keglevich G. Hydrogenation of pyrrole derivatives - Part VI. An exception: catalytically unhydrogenable pyrroles // *Applied Catalysis a: General*, 2003. – V. 245, № 1. – P. 179–183.
63. Campanati M., Vaccari A., Piccolo O. Mild hydrogenation of quinoline: 1. Role of reaction parameters // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 179, № 1. – P. 287–292.
64. Guo M., Li C., Yang Q. Accelerated catalytic activity of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation // *Catalysis Science & Technology*, 2017. – V. 7, № 11. – P. 2221–2227.
65. Hashimoto N., Takahashi Y., Hara T., Shimazu S., Mitsudome T., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Fine Tuning of Pd0 Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regioselective Quinoline Hydrogenation // *Chemistry Letters*, 2010. – V. 39, № 8. – P. 832–834.
66. Kokane R., Corre Y., Kemnitz E., Dongare M.K., Agbossou-Niedercorn F., Michon C., Umbarkar S.B. Palladium supported on magnesium hydroxyl fluoride: an effective

acid catalyst for the hydrogenation of imines and N-heterocycles // *New Journal of Chemistry*, 2021. – V. 45, № 41. – P. 19572–19583.

67. Zhang Y., Mao M., Ji Y.-G., Zhu J., Wu L. Modular metal-carbon stabilized palladium nanoparticles for the catalytic hydrogenation of N-heterocycles // *Tetrahedron Letters*, 2016. – V. 57, № 3. – P. 329–332.

68. Zhang Y., Zhu J., Xia Y., Sun X., Wu L. Efficient Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles Catalyzed by Carbon-Metal Covalent Bonds-Stabilized Palladium Nanoparticles: Synergistic Effects of Particle Size and Water // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016. – V. 358, № 19. – P. 3039–3045.

69. Ren Y., Wang Y., Li X., Zhang Z., Chi Q. Selective hydrogenation of quinolines into 1,2,3,4-tetrahydroquinolines over a nitrogen-doped carbon-supported Pd catalyst // *New Journal of Chemistry*, 2018. – V. 42, № 20. – P. 16694–16702.

70. Zhang F., Ma C., Chen S., Zhang J., Li Z., Zhang X.-M. N-doped hierarchical porous carbon anchored tiny Pd NPs: A mild and efficient quinolines selective hydrogenation catalyst // *Molecular Catalysis*, 2018. – V. 452. – P. 145–153.

71. Wei Z., Shao F., Wang J. Recent advances in heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-heterocycles // *Chinese Journal of Catalysis*, 2019. – V. 40, № 7. – P. 980–1002.

72. Michel C., Zaffran J., Ruppert A.M., Matras-Michalska J., Jędrzejczyk M., Grams J., Sautet P. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone // *Chem. Commun.*, 2014. – V. 50, № 83. – P. 12450–12453.

73. Dell'Anna M.M., Capodiferro V.F., Mali M., Manno D., Cotugno P., Monopoli A., Mastroilli P. Highly selective hydrogenation of quinolines promoted by recyclable polymer supported palladium nanoparticles under mild conditions in aqueous medium // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 481. – P. 89–95.

74. Shen Q., Jin H., Li P., Yu X., Zheng L., Song W., Cao C. Breaking the activity limitation of iridium single-atom catalyst in hydrogenation of quinoline with synergistic nanoparticles catalysis // *Nano Research*, 2022. – V. 15, № 6. – P. 5024–5031.

75. Li S., Cao R., Xu M., Deng Y., Lin L., Yao S., Liang X., Peng M., Gao Z., Ge Y., Liu J.-X., Li W.-X., Zhou W., Ma D. Atomically dispersed Ir/ α -MoC catalyst with high metal loading and thermal stability for water-promoted hydrogenation reaction // *National Science Review*, 2022. – V. 9, № 1. – P. nwab026.

76. Ji Y., Wei K., Liu T., Wu L., Zhang W. “Naked” Iridium(IV) Oxide Nanoparticles as Expedient and Robust Catalysts for Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles: Remarkable Vicinal Substitution Effect and Recyclability // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2017. – V. 359, № 6. – P. 933–940.

77. Williams S., Qi L., J. Cox R., Kumar P., Xiao J. Hydrogenation of functionalised pyridines with a rhodium oxide catalyst under mild conditions // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2024. – V. 22, № 5. – P. 1010–1017.

78. Chaudhari C., Imatome H., Nishida Y., Sato K., Nagaoka K. Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions // *Catalysis Communications*, 2019. – V. 126. – P. 55–60.

79. Karakulina A., Gopakumar A., Fei Z., J. Dyson P. Chemoselective reduction of heteroarenes with a reduced graphene oxide supported rhodium nanoparticle catalyst // *Catalysis Science & Technology*, 2018. – V. 8, № 19. – P. 5091–5097.

80. Sánchez A., Fang M., Ahmed A., Sánchez-Delgado R.A. Hydrogenation of arenes, N-heteroaromatic compounds, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on magnesium oxide // *Applied Catalysis A: General*, 2014. – V. 477. – P. 117–124.

81. Niu M., Wang Y., Chen P., Du D., Jiang J., Jin Z. Highly efficient and recyclable rhodium nanoparticle catalysts for hydrogenation of quinoline and its derivatives // *Catalysis Science & Technology*, 2015. – V. 5, № 10. – P. 4746–4749.

82. Campanati M., Casagrande M., Fagiolino I., Lenarda M., Storaro L., Battagliarin M., Vaccari A. Mild hydrogenation of quinoline: 2. A novel Rh-containing pillared layered clay catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. – V. 184, № 1. – P. 267–272.

83. Luo Z., Min Y., Nechiyil D., Bacsá W., Tison Y., Martínez H., Lecante P., Gerber I.C., Serp P., Axet M.R. Chemoselective reduction of quinoline over Rh-C₆₀ nanocatalysts // *Catalysis Science & Technology*, 2019. – V. 9, № 24. – P. 6884–6898.

84. A. s. 1327493 SSSR, MPK C 07 D 211/02. Sposob polucheniya piperidina ili ego proizvodnyh / E. A. Karahanov [i dr.]. – № 3975578; yayavl. 05.10.1985; opubl. 30.01.1990, Byul. № 4. – 3 s.

85. Zhang L., Wang X., Xue Y., Zeng X., Chen H., Li R., Wang S. Cooperation between the surface hydroxyl groups of Ru-SiO₂@mSiO₂ and water for good catalytic performance for hydrogenation of quinoline // *Catal. Sci. Technol.*, 2014. – V. 4, № 7. – P. 1939–1948.

86. Zhou L., Qi X., Jiang X., Zhou Y., Fu H., Chen H. Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. – V. 392. – P. 201–205.

87. Fang M., Sánchez-Delgado R.A. Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and polycyclic arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroaromatics // *Journal of Catalysis*, 2014. – V. 311. – P. 357–368.

88. Bianchini C., Dal Santo V., Meli A., Moneti S., Moreno M., Oberhauser W., Psaro R., Sordelli L., Vizza F. A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials // *Journal of Catalysis*, 2003. – V. 213, № 1. – P. 47–62.

89. Qian W., Lin L., Qiao Y., Zhao X., Xu Z., Gong H., Li D., Chen M., Huang R., Hou Z. Ru subnanoparticles on N-doped carbon layer coated SBA-15 as efficient Catalysts for arene hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*, 2019. – V. 585. – P. 117183.

90. Nie J., Zhu Z., Liao Y., Xiao X., Mauriello F., Zhang Z. Highly efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature over Ru@NC-500 catalyst // *Molecular Catalysis*, 2022. – V. 526. – P. 112381.

91. Nikelevye katalizatory v reakciyah gidrirovaniya organicheskikh soedineniy / S. S. Aliev [i dr.] // *Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. M. Akmully.* – 2023. – T. 72, № 4. – S. 31–41.

92. Shujkin, N. I. Gidrirovanie piridina i 2-pikolina na skeletnom ni-kel'-alyuminievom katalizatore / N. I. Shujkin, V. M. Brusnikina // *Izvestiya AN SSSR. Seriya Himicheskaya.* – 1959. – T. 8, № 7. – S. 1240–1245.

93. Orito Y., Niwa S., Imai S. Hydrogenation of Pyridine by Supported Nickel Catalyst in Ethanol // *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 1973. – V. 31, № 3. – P. 237–240.

94. Černý M. Hydrogenolysis of nitrogen-containing compounds on a cobalt-molybdenum catalyst // Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, 1979. – V. 44, № 1. – P. 85–98.
95. Pat. 1062900 Velikobritaniya, MPK C 07 D 295/027. A process for the pro-duction of piperidine or its alkyl homologues by the catalytic hydrogenation of pyridine or its alkyl homologues. / K. Smeykal [et al.]. – zayavl. 06.12.1965; opubl. 22.03.1967. – 4 s.
96. A. s. 116913 SSSR, MPK C 07 D 213/133. Sposob gidrirovaniya piridina / V. Gorst [i dr.]. – № 596684; zayavl. 07.04.1958; opubl. 01.01.1958. – 2 s.
97. A. s. 857132 SSSR, MPK C 07 D 295/02. Sposob polucheniya piperidina / V. A. Slavinskaya [i dr.]. – № 2709724; zayavl. 08.01.1979; opubl. 23.08.1981, Byul. № 31. – 3 s.
98. Zhao J., Chen H., Xu J., Shen J. Effect of Surface Acidic and Basic Properties of the Supported Nickel Catalysts on the Hydrogenation of Pyridine to Piperidine // The Journal of Physical Chemistry C, 2013. – V. 117, № 20. – P. 10573–10580.
99. Kusy R., Grela K. Recent advances in the application of nanoparticles in the selective reduction of carbon–carbon double bonds // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2022. – T. 38. – P. 100678.
100. Cho H., Török F., Török B. Selective reduction of condensed N-heterocycles using water as a solvent and a hydrogen source // Org. Biomol. Chem, 2013. – T. 11, № 7. – P. 1209.
101. Yuan Z. и др. Efficient hydrogenation of N-heteroarenes into N-heterocycles over MOF-derived CeO₂ supported nickel nanoparticles // Molecular Catalysis, 2023. – T. 540. – P. 113052.
102. Asaula V. M. и др. Composites Based on Nanodispersed Nickel, Graphene-Like Carbon, and Aerosil for Catalytic Hydrogenation of Furfural and Quinoline // Theor Exp Chem, 2020. – T. 56, № 4. – P. 261–267.
103. Subotin V. V. и др. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds // Catalysts, 2023. – T. 13, № 4. – P. 706.
104. Anabtawi J., Mann R. S., Khulbe K. C. Hydrogenation of pyridine over Ni-W/Al₂O₃ catalyst // Journal of Catalysis, 1980. – V. 63, № 2. – P. 456–462.
105. Sun M., Nelson A., Adjaye J. Adsorption and hydrogenation of pyridine and pyrrole on NiMoS: an ab initio density-functional theory study // Journal of Catalysis, 2005. – V. 231, № 1. – P. 223–231.
106. Pat. 102091638 Kitaj, MPK C 07 D 211/02. Catalyst for use in preparation of piperidine and piperidine derivatives. / D. Yunjie [et al.]. – zayavl. 10.12.2009; opubl. 26.09.2012. – 6 s.
107. Wei Z., Chen Y., Wang J., Su D., Tang M., Mao S., Wang Y. Cobalt Encapsulated in N-Doped Graphene Layers: An Efficient and Stable Catalyst for Hydrogenation of Quinoline Compounds // ACS Catalysis, 2016. – V. 6, № 9. – P. 5816–5822.
108. Sorribes I., Liu L., Doménech-Carbó A., Corma A. Nanolayered Cobalt–Molybdenum Sulfides as Highly Chemo- and Regioselective Catalysts for the Hydrogenation of Quinoline Derivatives // ACS Catalysis, 2018. – V. 8, № 5. – P. 4545–4557.
109. He Z.-H., Li N., Wang K., Wang W.-T., Liu Z.-T. Selective hydrogenation of quinolines over a CoCu bimetallic catalyst at low temperature // Molecular Catalysis, 2019. – V. 470. – P. 120–126.
110. Timelthaler D., Topf C. Heterogeneous Hydrogenation of Quinoline Derivatives Effected by a Granular Cobalt Catalyst // Synthesis, 2022. – V. 54, № 03. – P. 629–642.
111. Chen F., Li W., Sahoo B., Kreyenschulte C., Agostini G., Lund H., Junge K., Beller M. Hydrogenation of Pyridines Using a Nitrogen-Modified Titania-Supported Cobalt Catalyst // Angewandte Chemie, 2018. – V. 130, № 44. – P. 14696–14700.
112. Sahoo B., Kreyenschulte C., Agostini G., Lund H., Bachmann S., Scalone M., Junge K., Beller M. A robust iron catalyst for the selective hydrogenation of substituted (iso)quinolones // Chemical Science, 2018. – V. 9, № 42. – P. 8134–8141.

*A. O. Sergeev, D. V. Nosulya, A. V. Cherikov
D. A. Zabroda, D. S. Kosyanenko, V. M. Mokhov*

CATALYTIC HYDROGENATION OF PYRIDINE AND QUINOLINE DERIVATIVES

Volgograd State Technical University

Abstract. This article presents a review of catalytic hydrogenation as one of the leading methods for obtaining nitrogen-containing heterocyclic compounds with a reduced ring system, which are valuable products in many industries. Various approaches to the synthesis of these compounds using homo- and heterogeneous catalytic systems and various reducing agents are described, and the main areas of application of reduced N-heterocycles are identified.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrogenation, pyridine, quinoline

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.551.1+544.478.41

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-27-32

В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, В. В. Шемет, М. А. Лагутин, Т. А. Корбачева

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: lagutin.m-99@yandex.ru

Синтезированы новые нанесенные никелевые катализаторы для гидрирования фенола при атмосферном давлении водорода. Найдено, что при использовании для приготовления катализаторов карбамида, борной кислоты и четырехнатриевой соли ЭДТА в качестве модификаторов, эффективность и стабильность их работы в данном процессе возрастает.

Ключевые слова: гидрирование фенола, никель, катализ, циклогексанол

Гидрирование фенола до циклогексанола является важным промышленным процессом, играющим ключевую роль в производстве широкого спектра химических веществ. Основной целью гидрирования фенола является получение циклогексанола, который, в свою очередь, далее превращают в циклогексанон. Наиболее значимым применением циклогексанола является его использование в производстве полиамидов, в частности нейлона-6 и нейлона-6,6 через капролактam и адипиновую кислоту. Полиамиды находят большой спектр применения в самых разных отраслях, включая текстильную, автомобильную (для изготовления шин), а также в производстве инженерных пластиков и других материалов [1].

В настоящее время существуют несколько методов получения циклогексанола, а именно гидрирование фенола, окисление циклогексана и гидратация циклогексена. Наиболее распространенным промышленным методом является гидрирование фенола. При гидрировании фенола в присутствии водорода обычно используют никелевые катализаторы (никель Ренея, никель на носителях), но также могут применяться катализаторы на основе платины, палладия, рутения и родия. Данный метод является относительно недорогим и хорошо изученным процес-

сом. К недостаткам процесса можно отнести использование высоких давлений, что может способствовать образованию побочных продуктов, снижающих селективность реакции. [1].

Окисление циклогексана проводят в присутствии кислорода воздуха или других окислителей. В результате процесс приводит к образованию смеси циклогексанола и циклогексанона. В качестве катализаторов обычно используются соли кобальта или марганца. Реакция проводится при повышенных давлениях в температурном интервале 140–180 °С. Недостатками описанного метода является образование смеси циклогексанола и циклогексанона, которая требует дальнейшего разделения. Этот процесс является менее предпочтительным, чем гидрирование фенола, из-за низкой селективности [2].

Несмотря на то, что катализаторы на основе благородных металлов (Pd и Ru) широко применяются в процессе гидрирования фенола, их высокая стоимость ограничивает экономическую эффективность процесса. Альтернативным подходом является использование катализаторов на основе доступных переходных металлов, таких как никель, который также демонстрирует высокую каталитическую активность, в связи с чем разработка эффективных

и экологически безопасных каталитических систем на основе никеля приобретает важное значение [3].

Для получения катализаторов на основе никеля на носителе с высокой активностью были разработаны некоторые подходы и методы, в которых водные хелатные комплексы металлов и органические предшественники никеля наносятся на носитель методом влажной пропитки и непосредственно восстанавливаются водородом без прокаливания на воздухе. Процесс селективного гидрирования фенола до циклогексанола проводили в жидкой фазе при низких температурах и давлении. Катализатор с содержанием 10 % Ni/SiO₂ продемонстрировал превосходную конверсию фенола – 100 % и высокую селективность по циклогексанолу – 100 %. Также катализатор проявляет высокую активность после 8 циклов повторного использования. Кроме того, катализатор может так же использоваться в процессах селективного гидрирования различных производных фенола [4].

Авторы [4] изучали гидрирование фенола в сверхкритическом диоксиде углерода (scCO₂) в очень мягких условиях реакции при температуре 50–80 °C над Al-MCM-41 на основе палладия (содержание металла ~ 1 %). В результате исследования доказано, что палладиевый катализатор обладает высокой активностью и способствует селективному образованию циклогексанола ~ 98 %. Кроме того, было обнаружено, что соотношение CO₂/Al₂O₃ также является важным параметром для повышения эффективности катализатора, поскольку оно демонстрирует значительное увеличение конверсии фенола с 20,6 % до 98,4 %. В аналогичных условиях реакцию гидрирования фенола также проводили с использованием родия, нанесенного на Al-MCM-41. В отличие от палладиевого катализатора, была получена смесь циклогексанола 57,8 % и циклогексанола 42,2 %.

Лэй и др. в работе [5] синтезировали катализатор Ni-Co/Si-Ti для гидрирования фенола с целью получения циклогексанола и обнаружили, что добавление Ti способствует образованию активных центров Co^{δ+}-O-Ti³⁺, обеспечивающих 98,2 % конверсии фенола с почти 100 %-ной селективностью по циклогексанолу при 100 °C и давлении 1 МПа.

Авторы работы [5] исследовали цеолит ZSM-5, который обрабатывали азотной кислотой, что в результате приводит к частичной деалюминизации с образованием дефектных участков Si-OH (D-ZSM). Затем на цеолит D-ZSM

наносили никель путем пропитки с последующим прямым восстановлением (Ni/D-ZSM). Многочисленные исследования показали, что равномерное распределение активных участков никеля достигается за счет образования прочных связей между никелем и дефектами Si-OH в цеолите. При гидрировании фенола высокодисперсные активные центры никеля способствуют адсорбции и переносу активного водорода. Было доказано, что при умеренном снижении количества кислотных центров и уникальной координационной среде никеля разработанный катализатор Ni/D-ZSM обеспечивает относительно низкую адсорбцию циклогексанола, тем самым ограничивая вторичное дегидрирование циклогексанола с образованием циклогексана. Данный катализатор после 48 часовой обработки кислотой обеспечивает выход по циклогексанолу 95,9 %. Реакцию проводили в течении двух часов при температуре 150 °C.

Разработан катализатор для гидрирования фенола, представляющий собой наночастицы никеля, нанесенные на микрочастицы чистого углерода. Использование данного катализатора позволило достичь полной конверсии фенола и получить циклогексанол с высокой селективностью. Реакцию гидрирования фенола проводили в течение двух часов в атмосфере аргона и водорода с объемным соотношением 4 : 1. Выход по циклогексанолу составил 96 %. Недостатком данного катализатора является необходимость проводить процесс в периодических условиях при повышенных температурах и давлении [6].

В работе [7] авторы исследовали кобальт-никелевый катализатор, иммобилизованный в N-легированной углеродной матрице. Катализатор обеспечивает значительно более высокий выход по циклогексанолу – 99,9 % при гидрировании фенола. Реакцию проводили в автоклаве, в течение 12 ч при температуре 100 °C и давлении 8 атм. В автоклав загружали 0,2 ммоль фенола, 3 мл изопропилового спирта и 40 % (мол.) катализатора по металлу.

Таким образом, вышеописанные методы получения циклогексанола имеют некоторые недостатки. Существующие катализаторы селективного гидрирования фенола до циклогексанола на основе палладия и рутения в основном используются для периодического процесса, а также являются дорогостоящими металлами. Процесс непрерывного гидрирования фенола на доступном и относительно недорогом никелевом катализаторе требует повышенного давления и большого избытка водорода.

Ранее нами было обнаружено, что наноструктурированные нанесенные никелевые катализаторы, полученные методом химического восстановления, проявляют высокую эффективность в процессах гидрирования фенола при атмосферном давлении [8]. Также было установлено, что стабильность и эффективность работы никелевых катализаторов может повышаться за счет получения предшественника катализатора модифицированным методом нанесения-осаждения с использованием карбамида в качестве осадителя и борной кислоты и ЭДТА- Na_4 в качестве модификаторов поверхности [9].

Целью данного исследования являлось изучение активности и селективности нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ металлических катализаторов на основе никеля, полученных восстановлением предшественника смесью борогидрида натрия и гидразин-гидрата, в непрерывном процессе гидрирования фенола и его гомологов при атмосферном давлении водорода, а также изуче-

ние влияния способа приготовления катализатора на его эффективность и стабильность.

Исследование проводили на лабораторной проточной каталитической установке Раг 5400 Tubular Reactor System при атмосферном давлении водорода, загрузке катализатора 1 г, расходе субстрата 1,8 мл/ч и расходе водорода 1,26–5,27 л/ч. Состав полученных катализаторов анализировался методом ГЖХ, строение получаемых соединений подтверждалось методом хромато-масс-спектрометрии.

Катализаторы получали модифицированным методом нанесения-осаждения с применением в качестве осадителя карбамида, а в качестве модификаторов – борной кислоты и тетранатриевой соли ЭДТА.

Было изготовлено три образца катализаторов, отличающихся содержанием никеля, модификаторов и осадителей, данные по количеству компонентов для приготовления предшественника катализатора представлены в таблице.

Содержание компонентов в растворе предшественнике для трех образцов катализатора

Компоненты раствора предшественника	Образцы катализатора, содержание компонентов в растворе предшественнике (г) на 5 г носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)		
	I	II	III
Гексагидрат хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	5	1	5
Карбамид ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)	2,5	2,5	2,5
Борная кислота (H_3BO_3)	–	1,25	1,25
(ЭДТА- Na_4)	–	–	0,1

Восстановление активной металлической фазы полученных предшественников катализаторов проводили смесью водного раствора тетрагидробората натрия и гидразин гидрата при 90 °C с последующим термолизом в восстановительной

среде при температуре 450 °C в течение часа.

Сравнение эффективности работы полученных катализаторов проводилось при температуре 140 °C на примере гидрирования фенола. Полученные результаты представлены на рис. 2.

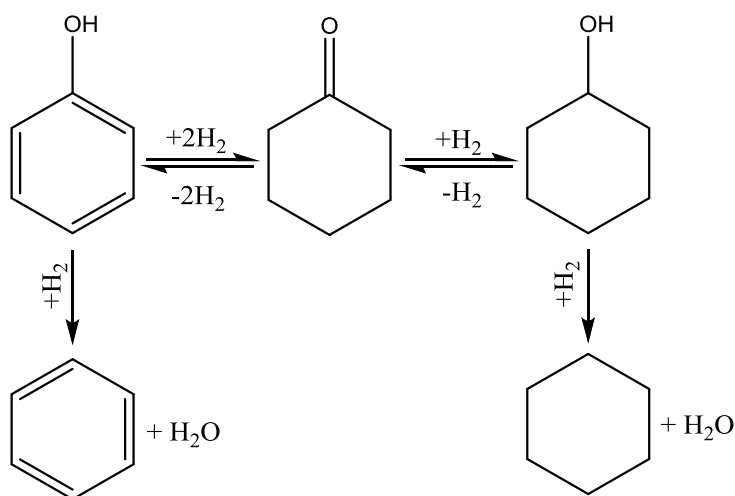


Рис. 1. Предполагаемая схема гидрирования фенола

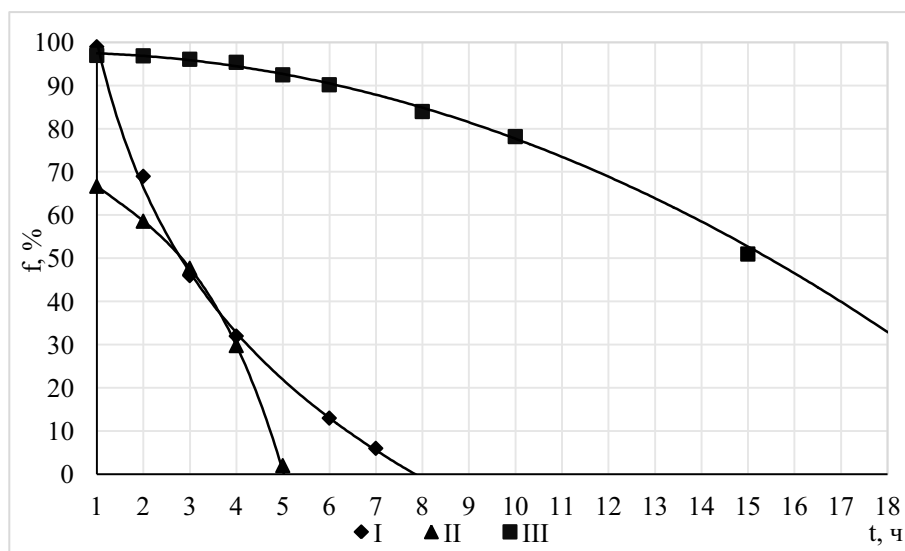


Рис. 2. График стабильности катализаторов при проведении процесса гидрирования фенола

Образцы катализаторов *II* и *III* продемонстрировали конверсию фенола 100 % и селективность 97–99 % по циклогексанолу при температуре 140 °C. Однако ни один из образцов не показал требуемый уровень стабильности (отсутствие падения выхода продукта в течение 10 и более часов работы).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что использование карбамида в качестве модификатора, при приготовлении катализаторов для проведения процесса гидрирования фенола, значительно повышает их эффективность по сравнению с катализаторами, приготовленными без использования модификаторов, вероятно это связано с образованием более геометрически разнообразной структурой, составляемой частицами никеля на поверхности носителя, и увеличением поверхности носителя, доступной для высаживания частиц никеля за счет взаимодействия карбамида с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9].

Также установлено, что использование в сочетании с карбамидом борной кислоты и ЭДТА- Na_4 в качестве модификаторов, позволяет еще больше повысить эффективность и стабильность катализаторов даже при снижении содержания металла, что видно из результатов сравнения образцов катализаторов *I* и *II*. Предположительно данный эффект может быть связан с более равномерным распределением активных частиц металла под действием борной кислоты и тетранатриевой соли ЭДТА- Na_4 , что, в свою очередь, способствует образованию большего количества меньших по размеру агрегатов активных частиц никеля и соответ-

ственно большей площади активной поверхности катализатора [10].

Однако помимо повышения стабильности и активности модифицированных катализаторов, по сравнению с их немодифицированными версиями [8], наблюдается появление реакции деоксигенирования, приводящей к образованию циклогексана. Но, несмотря на это, производительность полученных катализаторов по циклогексанолу превышает производительность немодифицированных катализаторов в два раза.

Таким образом, авторами был установлен путь дальнейшей модернизации катализаторов гидрирования фенола.

Общая методика проведения реакции

Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. В средней части реактора размещается слой катализатора, до и после которого находится инертный наполнитель (кварцевая насадка).

Источником водорода является генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Катализатор загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 10 мм, после чего осушали в токе водорода при 450 °C непосредственно перед реакцией в течение 1 часа. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали исходный субстрат и требуемое количество водорода прямотоком сверху вниз.

Гидрирование фенола

На образец катализатора **I** подается водород с удельным расходом 5270 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 2 кг/(кг_{кат}·ч). Температура 140 °С. Конверсия фенола спустя два часа работы составила 69,5 % а селективность по циклогексанолу 99,2 %. Спустя еще два часа конверсия фенола упала до 32,2 %.

На образец катализатора **II** подается водород с удельным расходом 5270 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 2 кг/(кг_{кат}·ч). Температура 140 °С. Конверсия фенола спустя два часа работы составила 75 %, а селективность по циклогексанолу 92 %, остальные 5,7 % – циклогексанон и 2,3 % циклогексан. После еще двух часов конверсия фенола упала до 32,6 %.

На образец катализатора **III** подается водород с удельным расходом 5270 л/(кг_{кат}·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 2 кг/(кг_{кат}·ч). Температура 140 °С. Конверсия фенола спустя два часа работы составила 100 %, а селективность по циклогексанолу 96,9 % остальные 3,1 % – циклогексанон. Спустя еще четыре часа работы конверсия фенола упала до 92,4 %. После еще четырех часов работы конверсия фенола снизилась до 78,5 %.

Масс-спектры соединений в катализате:

Масс-спектр циклогексанола, m/e (I_{отн}, %): 100 (1,8) [M⁺], 82 (46,2), 71 (12,9), 67 (25,6), 57 (99,9), 44 (24,1), 41 (22), 39 (14), 29 (10,7).

Масс-спектр циклогексанона, m/e (I_{отн}, %): 98 (38,3) [M⁺], 83 (6,5), 69 (24,1), 55 (100), 42 (86,1), 39 (51,9), 28 (30,4), 15 (2,8).

Масс-спектр циклогексана, m/e (I_{отн}, %): 86 (0,2) [M⁺], 85 (5,8), 84 (81), 83 (5,1), 69 (31,2), 56 (99,9), 55 (39,3), 54 (5,1), 43 (9,5), 42 (20,2), 41 (50,1), 39 (24,6), 29 (5), 27 (12,1).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шуйкин, Н. И. Каталитическое гидрирование фенолов / Н. И. Шуйкин, Л. А. Эриванская // Успехи Химии. – 1960. – Т. 29, вып. 5. – С. 648–668.
2. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962.
3. He, J. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium / J. He et al. // Molecular Catalysis. – 2017. – Т. 440. – С. 87–95.
4. Chatterjee, M. Hydrogenation of Phenol in Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Palladium Supported on Al-MCM-41: A Facile Route for One-Pot Cyclohexanone

Formation / M. Chatterjee et al. // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2009. – Т. 351. – № 11–12. – P. 1912–1924.

5. Guo, L. Hydrogenation of phenol by defective ZSM-5 supporting Ni catalyst to produce cyclohexanol / L. Guo et al. // Fuel. – 2024. – Т. 366. – P. 131384.

6. Zhao, Z. The influence of carbon supports and their surface modification on aqueous phase highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over different Ni/carbon catalysts / Z. Zhao et al. // Carbon. – 2023. – Т. 213. – P. 118227.

7. Li, A. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@ NC catalysts / A. Li et al. // Chemical Engineering Science. – 2017. – Т. 166. – P. 66–76.

8. Новые никелевые катализаторы для непрерывного процесса гидрирования фенола / В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, М. А. Лагутин, В. В. Шемет, Н. А. Танкабекян, А. В. Мурзин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 48–52.

9. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXVI. Алкилирование аминов спиртами при катализе нанесенными на гамма-Al₂O₃ наночастицами никеля и меди / Д. Н. Небыков, А. О. Панов, А. В. Развальяева, С. Е. Латышова, В. М. Мохов // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93, № 8. – С. 1151–1161.

10. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXV. Восстановительное алкилирование нитроаренов спиртами в присутствии нанесенного медного нанокатализатора / Д. Н. Небыков, А. В. Развальяева, А. О. Панов, С. Е. Латышова, В. М. Мохов // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93, № 3. – С. 331–337.

REFERENCES

1. Shujkin, N. I. Kataliticheskoe gidrirovaniye fenolov / N. I. Shujkin, L. A. Jerivanskaja // Uspehi Himii, 1960. – Т. 29, Vyp. 5. – S. 648–668.
2. Berезin, I. V., Denisov E. T., Jemanujel' N. M. Okislenie ciklogeksana. – Izd-vo Mosk. un-ta, 1962.
3. He, J. et al. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium // Molecular Catalysis, 2017. – Т. 440. – S. 87–95.
4. Chatterjee, M. et al. Hydrogenation of Phenol in Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Palladium Supported on Al-MCM-41: A Facile Route for One- Pot Cyclohexanone Formation // Advanced Synthesis & Catalysis, 2009. – Т. 351. – № 11–12. – S. 1912–1924.
5. Guo, L. et al. Hydrogenation of phenol by defective ZSM-5 supporting Ni catalyst to produce cyclohexanol // Fuel, 2024. – Т. 366. – S. 131384.
6. Zhao, Z. et al. The influence of carbon supports and their surface modification on aqueous phase highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over different Ni/carbon catalysts //Carbon, 2023. – Т. 213. – S. 118227.
7. Li, A. et al. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@ NC catalysts // Chemical Engineering Science, 2017. – Т. 166. – S. 66–76.
8. Novye nikel'evye katalizatory dlja nepreryvnogo processa gidrirovaniya fenola / V. M. Mohov, D. N. Nebykov, M. A. Lagutin, V. V. Shemet, N. A. Tankabekjan, A. V. Murzin // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tehnologiya jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd, 2024. – № 5 (288). – P. 48–52.

9. Kolloidnye i nanorazmernye katalizatory v organicheskom sinteze: XXVI. Alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanesennymi na gamma-Al₂O₃ nanochasticami nikelja i medi / D. N. Nebykov, A. O. Panov, A. V. Razvaljaeva, S. E. Latyshova, V. M. Mohov // Zhurnal obshhej himii. – 2023. – T. 93, № 8. – P. 1151–1161.

10. Nebykov, D. N., Razvalyaeva A. V., Panov A. O., Latyshova S. E., Mokhov V. M. Colloidal and nanosized catalysts in organic synthesis: XXV. Reductive alkylation of nitroarenes with alcohols in the presence of a supported copper nanocatalyst Russian journal of general chemistry, 2023. – V. 93, N. 3. – P. 457–462.

V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, V. V. Shemet, M. A. Lagutin, T. A. Korbacheva

STUDY OF THE MODIFIERS INFLUENCE ON THE EFFICIENCY AND STABILITY OF PHENOL HYDROGENATION CATALYSTS

Volgograd State Technical University

Abstract. New supported nickel catalysts for phenol hydrogenation at atmospheric hydrogen pressure were synthesized. It was found that when using urea, boric acid and 4-sodium EDTA as modifiers for the preparation of catalysts, the efficiency and stability of their operation in this process increases.

Keywords: phenol hydrogenation, nickel, catalysis, cyclohexanol

УДК 547.41

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-32-35

Е. В. Шишкин, О. В. Анищенко, М. А. Шевченко, А. В. Чериков, А. О. Сергеев

СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДИНОВ И ИХ КОНДЕНСАЦИЯ С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: anishchenko@vstu.ru

Осуществлен синтез незамещенных по иминогруппе фосфорилированных ацетамидинов, и изучено взаимодействие их с ацетальдегидом. Установлено, что амидины, имеющие атом водорода в иминогруппе, в мягких условиях реагируют с ацетальдегидом с образованием сравнительно устойчивых продуктов присоединения по карбонильной группе. У синтезированных соединений прогнозируются различные виды биологической активности, которые могут оказаться полезными для сельского хозяйства и медицины.

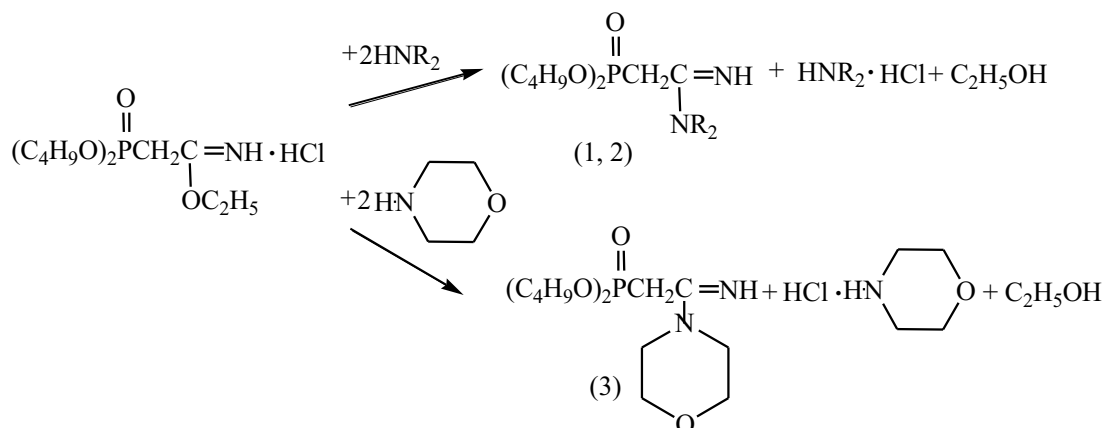
Ключевые слова: фосфорорганические соединения, фосфорилированные амидины, конденсация, биологически активные соединения

Фосфорсодержащие соединения широко используются в различных отраслях человеческой деятельности [1–3]. В области техники фосфорорганические вещества нашли применение в качестве присадок, повышающих эксплуатационные свойства смазочных масел. Они применяются в производстве компонентов пластмасс и волокон, придающих негорючесть (антипирены). Кроме того, эти соединения могут использоваться в качестве растворителей, гидравлических жидкостей и других технических материалов. Сельское хозяйство также активно использует фосфорорганические инсектициды, фунгициды, гербициды и дефолианты. Эти вещества отличаются высокой эффективностью в борьбе с вредителями и болезнями растений. Проявляемая фосфорорганическими соединениями биологическая

активность нашла свое применение в медицине при синтезе противораковых, противовирусных, бактерицидных и других препаратов.

Фосфорорганические амидины являются очень перспективными и представляют интерес в плане дальнейшего изучения, так как они обладают различными видами пестицидной и фармакологической активностей [4]. В связи с этим представляется актуальным целенаправленный синтез новых структур фосфорилированных амидинов с целью поиска биологически активных веществ.

Сначала был осуществлен синтез незамещенных по иминогруппе амидинов при взаимодействии гидрохлорида фосфорилированного имидата с вторичными аминами, а также с морфолином:



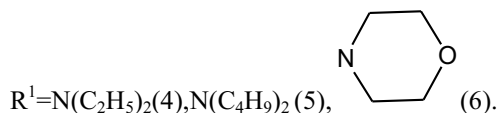
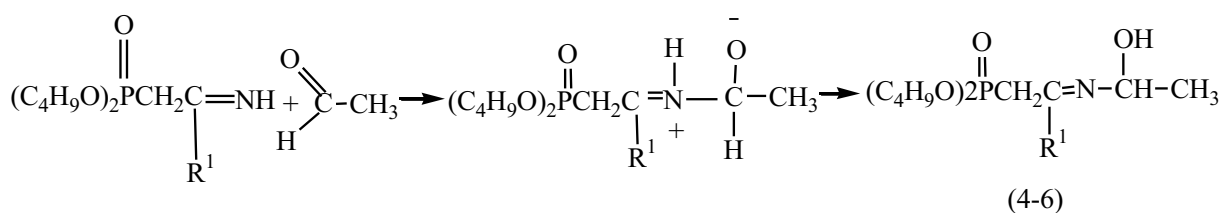
R=C₂H₅ (1), C₄H₉ (2).

Диалкиламины (морфолин) прибавляли с небольшой скоростью при интенсивном перемешивании к гидрохлориду имидата. Для снижения вязкости реакционной массы лучше использовать растворитель – безводный диоксан. Синтезы осуществляли при мольном соотношении гидрохлорид имидата : вторичный амин (морфолин) = 1 : 2,5. Смесь перемешивали при охлаждении 2 часа, затем при нагревании до 60 °С 6–8 часов. Наблюдали образование соли амина (морфолина), для укрупнения последней реакционную смесь выдерживали в течение 1–1,5 при комнатной температуре. После чего соль отфильтровывали и из оставшейся реакционной смеси отгоняли в вакууме растворитель, этиловый спирт и избыток амина (морфолина). Затем остаток хроматографировали на силикагеле марки μLC 5/40.

Известно, что карбонильные соединения легко реагируют с различными азотистыми основаниями [5]. Взаимодействие протекает через стадию образования, как правило, неустойчи-

вых продуктов присоединения, которые далее переходят в карбоний-иммониевые ионы, и из них уже получают разнообразные конечные продукты разными путями, в зависимости от того, имеется ли у атома азота еще один протон или нет. В результате реакций из первичных аминов образуются азометины или основания Шиффа, из вторичных аминов – енамины. При взаимодействии вторичных аминов с бензальдегидом или формальдегидом к карбоний-иммониему иону присоединяется вторая молекула амина с образованием так называемых аминалей. Реакции с аминами протекают без добавления катализаторов. Таким способом можно получать разные ценные продукты [6–7].

Установлено, что незамещенные по иминогруппе фосфорилированные амидины реагируют с ацетальдегидом с образованием сравнительно устойчивых продуктов присоединения по карбонильной группе. Для реакций присоединения может быть предложена следующая схема:



В результате атаки азота на атом углерода связи C=O возникает биполярный ион, стабилизирующийся за счет перемещения протона от атома азота к атому кислорода с образованием довольно устойчивого продукта присоединения. Реакции протекают в отсутствии катализаторов. С ацетальдегидом амидины реагируют

с небольшим экзотермическим эффектом в среде органического растворителя. В качестве растворителя предпочтительнее использовать безводный диэтиловый эфир. Ацетальдегид необходимо прибавлять к амидину при охлаждении и перемешивании реакционной массы. Мольное соотношение фосфорилированный

ацетамидин : ацетальдегид составляет 1: 1,8. После смешения реагентов для завершения процесса необходимо вести перемешивание реакционной массы в течение 3–4 часов при температуре не более 20 °С. Так как взаимодействие ацетальдегида с амидами протекает гладко, то после отгонки растворителя и избыточного ацетальдегида и вакуумирования сначала на водоструйном, а затем на масляном насосе получают довольно чистые соединения, пригодные для практического использования. Окончательную очистку осуществляют методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле марки μLC 5/40. Процесс протекает гладко, выход целевых продуктов составил более 80 %. Таким образом, нуклеофильность атома азота в фосфорилированных ацетамидинах является достаточной для присоединения по карбонильной группе ацетальдегида.

Свободные по иминогруппе фосфорилированные имидаты и продукты их конденсации с ацетальдегидом представляют собой вязкие жидкости желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях, не растворимые в воде. Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, молекулярной рефракции, ИК-спектроскопии и криоскопии. Индивидуальность соединений доказана методом тонкослойной хроматографии на силифол.

Для расчета возможной биологической активности была использована программа PASS института биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАН [8]. Результатом исследования является прогнозирование у всех синтезированных соединений с высокой вероятностью ингибирования различных ферментов: фосфатазы, глутамат-5-полуальдегиддегидрогеназы, монооксигеназы глицерилового эфира и др., противосудорожной активности. Также вероятно использование таких соединений в качестве стимуляторов роста растений. Таким образом, фосфорилированные амидины могут найти применение в качестве биологически активных веществ сельскохозяйственного и медицинского назначения.

Экспериментальная часть

***N*¹, *N*¹-диэтил(дибутоксифосфорил)ацетамидин (1).** К 10 г (0,031 моль) гидрохлорида этил (дибутоксифосфорил)ацетимидата в 30 мл диоксана при интенсивном перемешивании и температуре 5–10 °С прибавляют 5,6 г (0,077 моль) диэтиламина в 5 мл диоксана. Смесь переме-

шивают при охлаждении 2 часа, затем нагревают 6 часов при температуре 60 °С. После выдерживания реакционной массы в течение 1–1,5 часов при комнатной температуре соль диэтиламина отфильтровывают. Диоксан, избыток диэтиламина и образовавшийся этиловый спирт удаляют отгонкой в вакууме сначала водоструйного (15–20 гПа), а затем масляного насоса (2–4 гПа) при температуре бани не более 60 °С. Очищают вещество методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ: эфир: гексан (1:2:1 об.). Выход 8,7 г (92 %). n_D^{20} 1,4596, d_4^{20} 1,0053. M_{rD} 83,41, выч. 84,00. Найдено, %: N 9,33; P 10,08. $C_{14}H_{31}N_2O_3P$. Вычислено, %: N 9,14, P 10,11. R_f 0,67, силифол, элюент хлороформ: диэтиловый эфир: гексан (2:2:1 об.), проявление парами йода. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 740, 1560, 3300 (N-H), 968–1066 (P-O-C), 1250 (P=O), 1678 (C=N).

***N*¹, *N*¹-дибутил(дибутоксифосфорил)ацетамидин (2).** Синтезировали аналогично соединению (1) из 10 г (0,031 моль) гидрохлорида этил (дибутоксифосфорил)ацетимидата и 9,9 г (0,077 моль) дибутиламина. Выход 10,4 г (93 %). n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 1,0015. M_{rD} 101,81, выч. 102,59. Найдено, %: N 7,53; P 8,88. $C_{18}H_{39}N_2O_3P$. Вычислено, %: N 7,73, P 8,54. R_f 0,66, силифол, элюент хлороформ: диэтиловый эфир: гексан (2:2:1 об.), проявление парами йода. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 742, 1565, 3310 (N-H), 967–1065 (P-O-C), 1253 (P=O), 1679 (C=N).

***N*¹-морфолино(дибутоксифосфорил)ацетамидин (3).** Синтезировали аналогично (1) из 10 г (0,031 моль) гидрохлорида этил (дибутоксифосфорил)ацетимидата и 17,2 г (0,197 моль) морфолина. Нагревают 8 часов. Выход 8,9 г (90 %). n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 1,0550. M_{rD} 83,33, выч. 83,73. Найдено, %: N 9,03; P 10,00. $C_{14}H_{29}N_2O_4P$. Вычислено, %: N 8,75, P 9,67. R_f 0,71, силифол, элюент хлороформ: диэтиловый эфир: гексан (2:2:1 об.), проявление парами йода. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 742, 1562, 3304 (N-H), 966–1065 (P-O-C), 1100 (C-O-C), 1243 (P=O), 1672 (C=N).

***N*¹, *N*¹-диэтил-*N*²-(α -гидроксиэтил)(дибутоксифосфорил)ацетамидин (4).** К раствору 4,0 г (0,013 моль) *N*¹, *N*¹-диэтил(дибутоксифосфорил)ацетамидина в 5 мл диэтилового эфира при охлаждении до 5–10 °С и перемешивании прибавляют по каплям 1,0 г (0,023 моль) ацетальдегида в 5 мл диэтилового эфира. Затем проводят перемешивание с обратным холодильником 3 часа при температуре 20 °С. Далее растворитель и избыток ацетальдегида отгоняют, остаток вакуумируют на водоструйном (15–20 гПа), а затем на масляном насосе (2–4 гПа) в течение

1 часа при температуре бани 30 °С. Очищают вещество методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле, элюент изопропанол : диэтиловый эфир (1 : 1 об.). Выход 3,6 г (80 %). n_D^{20} 1,4614, d_4^{20} 1,0068. MR_D 95,58, выч. 95,12. Найдено, %: N 7,63; P 8,68. $C_{16}H_{35}N_2O_4P$. Вычислено, %: N 7,99, P 8,84. R_f 0,69, силуфол, элюент хлороформ: изопропанол : диэтиловый эфир (1:2 об.), проявление парами йода. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 968-1066 (P-O-C), 1243(P=O), 1672 (C=N), 3600 (O-H).

***N*¹,*N*¹-дибутил-*N*²-(α -гидроксиэтил)(дибутоксифосфорил)ацетамидин (5).** Синтезировали аналогично соединению (4) из 5,0 г (0,014 моль) *N*¹,*N*¹-дибутил(дибутоксифосфорил)ацетамидина и 1,1 г (0,025 моль) ацетальдегида. Выход 5,0 г (88 %). n_D^{20} 1,4768, d_4^{20} 1,0075. MR_D 113,97, выч. 113,71. Найдено, %: N 7,00; P 7,68. $C_{20}H_{43}N_2O_4P$. Вычислено, %: N 6,89, P 7,61. R_f 0,65, силуфол, элюент хлороформ: изопропанол : диэтиловый эфир (1 : 2 об.), проявление парами йода. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 968-1066 (P-O-C), 1246 (P=O), 1678 (C=N), 3610 (O-H).

***N*¹-морфолино-*N*²-(α -гидроксиэтил)(дибутоксифосфорил)ацетамидин (6).** Синтезировали аналогично соединению (4) из 4,0 г (0,012 моль) *N*¹-морфолино(дибутоксифосфорил)ацетамидина и 0,9 г (0,022 моль) ацетальдегида. Продолжительность синтеза 4 часа. Выход 3,7 г (85 %). n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,0594. MR_D 95,44, выч. 94,85. Найдено, %: N 7,50; P 8,68. $C_{20}H_{43}N_2O_4P$. Вычислено, %: N 7,69, P 8,49. R_f 0,68, силуфол, элюент хлороформ: изопропанол : диэтиловый эфир (1 : 2 об.), проявление парами йода. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 970-1059 (P-O-C), 1120 (C-O-C), 1241 (P=O), 1666 (C=N), 3640 (O-H).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Corbridge, D. E. C. Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology / D. E. C. Corbridge. – Sixth Edition.: CRC Press, 2016. – P. 1401.

2. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. – 16-е изд. – М.: Новая волна, 2016. – 1216 с.

3. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Часть 1. Пестициды. – М.: 2023. – 889 с.

4. Медников, Е. В. Синтез N-замещенных фосфорсодержащих иминоэфиров и их свойства. – Дис.... канд. хим. наук. – Волгоград, 1982. – 211 с.

5. Органикум: в 2-х т. Т. 2. / Х. Беккер [и др.]. – 4 изд. – М.: Мир, 2008. – 488 с.

6. Мехдиева, Л. А. Биологически активные азометины и их применение / Л. А. Мехдиева, П. Ш. Мамедова, Э. Р. Бабаев // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т. 31, № 2. – С. 72–80.

7. Граник, В. Г. Успехи химии енаминов / В. Г. Граник // Усп. хим. – 1984. – Т. 53(4). – С. 651–688.

8. Laboratory for Structure-Function Based Drug Design, Institute of Biomedical Chemistry (IBMC) // PASS Online URL: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/predict.php>.

REFERENCES

1. Corbridge, D. E. C. Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology / D. E. C. Corbridge.-Sixth Edition. – CRC Press, 2016. – P. 1401.

2. Mashkovskij, M. D. Lekarstvennyye sredstva. / M. D. Mashkovskij. – 16-e izd. – M.: Novaya volna, 2016. – 1216 s.

3. Gosudarstvennyj catalog pesticidov i agrohimikatov, razreshennyh k primeneniyu na territorii Rossijskoj Federacii. CHast' 1. Pesticidy M., 2023. – 889 s.

4. Mednikov, E. V. Sintez N-zameshennyh fosforsoderzhashhih iminojefirov i ih svojstva. –Dis.... kand. him. nauk. – Volgograd, 1982. – 211 s.

5. Organikum: v 2-h t. T.2. / H. Bekker [i dr.]. – 4 izd. – M.: Mir, 2008. – 488 s.

6. Mekhdieva, L. A. Biologicheski aktivnye azometiny i ih primeneniye / L. A. Mekhdieva, P. SH. Mamedova, E. R. Babayev // Bashkirskij himicheskij zhurnal. – 2024. – T. 31, № 2. – S. 72–80.

7. Granik, V. G. Advances in the Chemistry of Enamines / V.G. Granik // Russian Chem. Reviews. – 1984. – Vol. 53(4). – P. 383–400.

8. Laboratory of Structural and Functional Design of Medicines, Institute of Biomedical Chemistry (IBMC) // FOLLOW the link: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/predict.php>.

E. V. Shishkin, O. V. Anishchenko, M. A. Shevchenko, A. V. Cherikov, A. O. Sergeev

SYNTHESIS OF PHOSPHORYLATED ACETAMIDINES AND THEIR CONDENSATION WITH ACETALDEHYDE

Volgograd State Technical University

Abstract. Synthesis of phosphorylated acetamides unsubstituted by the imino group was carried out, and their interaction with acetaldehyde was studied. Amidines having a hydrogen atom in the imino group have been found to react with acetaldehyde under mild conditions to form relatively stable carbonyl group adducts. In synthesized compounds, various types of biological activity are predicted that may be useful for agriculture and medicine.

Keywords: organophosphorus compounds, phosphorylated amidines, condensation, biologically active compounds

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 621.892

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-36-42

*А. А. Степанов¹, О. А. Кротикина², *Д. Н. Небыков¹*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМОТОРОВ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЛАСТИЧНОЙ СМАЗКИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТА КАЛЬЦИЯ

¹ Волгоградский государственный технический университет
² ООО «ИНТЕСМО»

*E-mail: nervwho@gmail.com

Изучено влияние различных веществ-промоторов ряда: уксусная кислота, ацетат кальция, *изо*-пропанол, на эксплуатационные характеристики сульфонатно-кальциевых (kSulCa) пластичных смазок. На основе данных ИК-спектроскопии проанализирована структура карбонатов кальция в составе готовой смазки. В результате проведенных исследований было определено, что наиболее эффективным промотором для процесса получения kSulCa пластичной смазки является ацетат кальция.

Ключевые слова: пластичные смазки, сульфонат кальция, карбонат кальция, промоторы

Введение

Сульфонатно-кальциевые пластичные смазки относятся к многоцелевым высокотемпературным водостойким смазкам и могут применяться в тяжелонагруженных узлах трения, в подшипниках скольжения и качения в различных областях промышленности, в которых присутствует повышенная влажность и высокие температуры. Сверхщелочной сульфонат кальция представляет собой коллоидную дисперсию карбоната кальция, стабилизированную в минеральном масле поверхностно-активным веществом – сульфонатом кальция [1; 2].

Известно, что карбонат кальция может иметь различные модификации: кальцит (гранецентрированная ромбоэдрическая ячейка), арагонит (орторомбическая ячейка) и фатерит (гексагональная структура). Кроме того, известна аморфная модификация карбоната кальция (ACC – Amorphous Calcium Carbonate), которая содержится в сверхщелочных сульфонатах [3].

Структура сверхщелочного сульфоната кальция представлена на рис. 1.

Считается, что кальцит является наиболее устойчивой структурой, пластичные смазки на

его основе обладают отличными антифрикционными свойствами и высокой температурой каплепадения.

В процессе получения kSulCa пластичной смазки происходит кристаллизация аморфного карбоната кальция, которая относится к фазовым переходам II рода и протекает только в присутствии воды и специальных промоторов, ускоряющих данный процесс. Известны технологии получения kSulCa пластичной смазки с использованием следующих промоторов: уксусная кислота [4], изопропиловый спирт [5], борная кислота [6].

В работах [7; 8] показано, что процесс производства сульфонатно-кальциевых пластичных смазок можно оптимизировать. Для этого необходимо проводить процесс при повышенном давлении 0,35–0,5 МПа в реактор-контакторе СТРАТКО. Повышение давления существенно ускоряет процесс кристаллизации аморфного карбоната кальция и в результате сокращает время, затрачиваемое на производство. Однако для реализации данного способа необходимо исключить использование легколетучих промоторов, относящихся к классу ЛВЖ, что является весьма затруднительным.

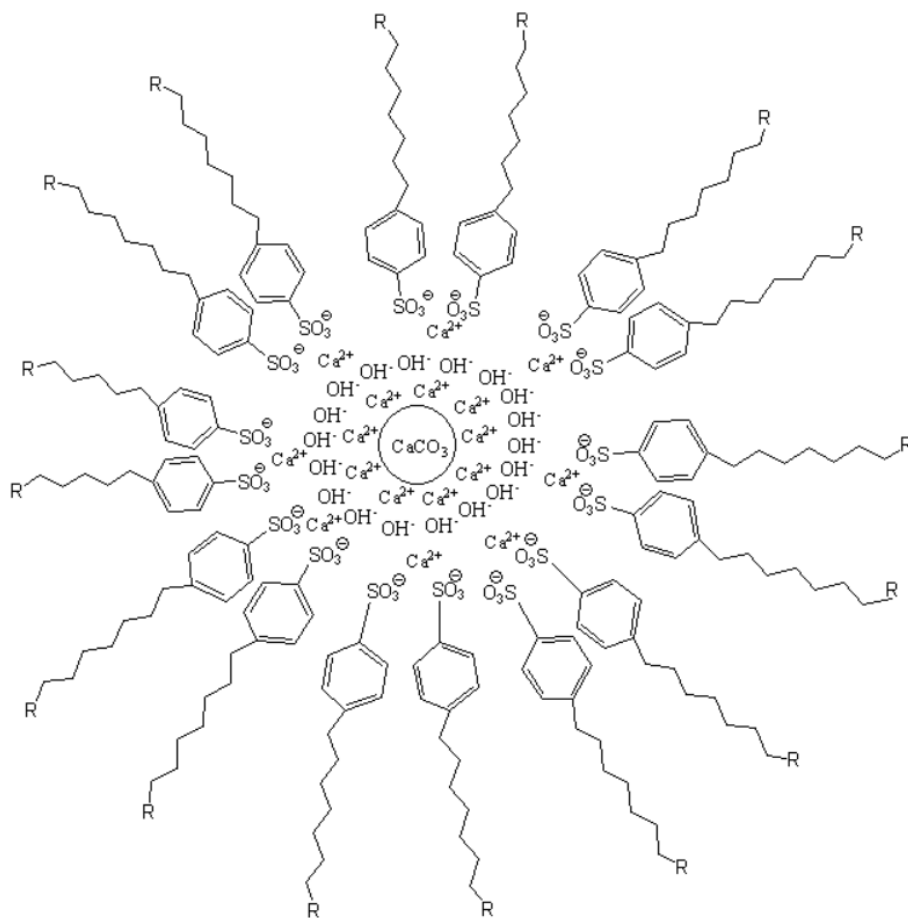


Рис. 1. Структура сверхщелочного сульфоната кальция (R=15–18)

Пластичные смазки на основе сульфоната кальция являются очень перспективным смазывающим материалом с широким спектром применения. При этом промоторы гелеобразования являются одним из важнейших компонентов, влияющих как на скорость перехода аморфного карбоната кальция в кристаллическую форму, так и на свойства получаемой смазки. В связи с этим актуальным является изучение влияния различных веществ-промоторов на процесс получения kSulCa пластичной смазки и разработка способа получения kSulCa для производства в реакторе СТРАТКО при повышенном давлении.

Целью данного исследования является изучение влияния различных промоторов в процессе получения пластичной смазки на основе сульфоната кальция на эксплуатационные характеристики получаемого продукта. Для оценки были выбраны такие промоторы, как уксусная кислота, изопропиловый спирт, которые являются одними из самых распространенных промоторов кристаллизации карбоната кальция, а также предложена новая технология промотирования с использованием водного раствора ацетата кальция.

Результаты и их обсуждение

В качестве рецептуры сравнения (образец № 1), на которую опирались при составлении остальных рецептур, была взята смазка из патента ООО «ИНТЕСМО» [4].

Было предложено в качестве одного из методов получения (образец № 2) использовать в качестве промотора кристаллизации аморфного карбоната кальция водную суспензию ацетата кальция. Предполагается, что ацетат кальция при воздействии воды подвергается частичному гидролизу с образованием активных анионов CH_3COO^- , которые, адсорбируясь на поверхности частиц карбоната кальция, вызывают его агрегацию, тем самым ускоряя фазовый переход CaCO_3 .

В данном исследовании также были рассмотрены две рецептуры: с использованием изопропилового спирта (образец № 3), а также изопропилового спирта вместе с уксусной кислотой (образец № 4) в качестве промоторов гелеобразования.

Рассмотренные в данном исследовании рецептуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры kSulCa пластичных смазок с использованием различных промоторов

Наименование компонента	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
	Содержание компонента в рецептуре, % масс.			
Смесь нефтяных масел (SN-900 и СГК АУ) в соотношении 4:1	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100
Сверхщелочной сульфонат кальция (марка К-314)	38,00	38,00	38,0	38,00
Изопропиловый спирт	-	-	1,50	1,50
Ацетат кальция	-	4,50	4,50	-
Вода дистилл.	-	5,00	5,00	-
Уксусная кислота 70 %	12,86	-	-	12,86
12-ГСК*	3,00	3,00	3,00	3,00
Гидроксид кальция	-	0,37	0,37	-
Противопенная присадка ПМС-200А	0,005	0,005	0,005	0,005

* - 12-гидроксистеариновая кислота

Образцы пластичной смазки получали по одноступенчатому способу, включающему в себя однократное нагревание и охлаждение. Технология получения включает в себя последовательные стадии гелеобразования, омыления кислот, выпаривания воды, термообработки и охлаждения.

Ввиду использования различных промоторов кристаллизации аморфного карбоната кальция, **стадии гелеобразования** при получении образцов 1–4 отличаются:

– при приготовлении **образца № 1** на стадии гелеобразования в реакционную массу добавлялась уксусная кислота 70 % и в течение 1,5 часов проводилась стадия гелеобразования при температуре 80 °С и перемешивании 130 об/мин;

– при приготовлении **образца № 2** на стадии гелеобразования добавляли заранее приготовленную водную суспензию ацетата кальция в массовом соотношении $H_2O : AcCa$, равном 1:2, и проводилась стадия гелеобразования в течение 1,5 часов при температуре 80 °С и перемешивании 130 об/мин, оставшаяся часть ацетата кальция добавлялась на стадии омыления;

– при приготовлении **образца № 3** на стадии гелеобразования добавлялся изопропиловый спирт и вода и проводилась стадия гелеобразования в течение 1,5 часов при температуре 80 °С и перемешивании 130 об/мин, ацетат кальция добавлялся на стадии омыления;

– при приготовлении **образца № 4** на стадии гелеобразования добавлялась уксусная ки-

слота 70 % и изопропиловый спирт и проводилась стадия гелеобразования при температуре 80 °С и перемешивании 130 об/мин.

На **стадии омыления** в реакционную массу добавлялась 12-гидроксистеариновая кислота (12-ГСК), а при получении образцов № 2 и № 3 дополнительно добавлялся $Ca(OH)_2$, необходимый для полного омыления 12-ГСК, при использовании уксусной кислоты в качестве промотора этого не требовалось, так как уксусная кислота легко взаимодействует с гидроксидом кальция, содержащимся в структуре сульфоната кальция, и облегчает последующую диффузию для крупных молекул (12-ГСК). Стадия омыления проводилась при температуре 100 °С и протяженностью 1 час. После этого производилось выпаривание воды при температуре 120 °С на протяжении 1–1,5 часов, и далее реакционная масса нагревалась до 160 °С и выдерживалась в течение 15 мин для термообработки. Стадия термообработки для данного типа смазки проводится для лучшего диспергирования загустителя.

Затем смазку охлаждали оставшейся частью базовых масел SN-900 и АУ (в количестве 20 % от общей массы смеси базовых масел). При этом на стадии охлаждения происходит структурообразование дисперсной фазы загустителя [9].

Все образцы kSulCa смазок после их полного охлаждения до комнатной температуры прошли стадию гомогенизации для более равномерного распределения загустителя в дисперсионной среде.

Для образцов № 1–4 kSulCa смазки (см. табл. 1) были исследованы объемно-механические характеристики (пенетрация, температура каплепадения), коллоидная стабильность и три-

бологические свойства (диаметр пятна износа, нагрузка сваривания) с использованием методов анализа, приведенных в экспериментальной части, полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики образцов kSulCa смазки № 1–4

Свойство	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
Пенетрация, 1/10 мм	332	266	437	329
Температура каплепадения, °C	>330	310	125	>330
Диаметр пятна износа, мм	0,375	0,47	0,41	0,39
Нагрузка сваривания, Н	3920	3920	4381	3685
Коллоидная стабильность, %	2,6	2,2	9,2	3,6

На основании данных табл. 2 можно сделать следующие заключения:

1) при использовании в качестве промоторов уксусной кислоты (образец № 1) и ацетата кальция (образец № 2) получились пластичные смазки с наилучшими показателями температуры каплепадения, пенетрации и коллоидной стабильности, которые свидетельствуют о правильном формировании структуры дисперсной фазы пластичной смазки и наилучшей эффективности промотора гелеобразования. Однако использование уксусной кислоты не подходит для способа производства при повышенном давлении, так как данное вещество относится к ЛВЖ. Смазка, полученная по технологии, предложенной в данной статье, с использованием водной суспензии ацетата кальция не уступает по эксплуатационным характеристикам своему известному аналогу (образец № 1), при этом предложенная рецептура может быть использована для производства kSulCa под повышенным давлением.

2) Образец № 3, при получении которого в качестве промотора использовался изопропиловый спирт, несмотря на отличные противоизносные свойства, получился жидким по консистенции, а также с очень низким значением температуры каплепадения и плохой коллоидной стабильностью, это говорит о негативном влиянии изопропилового спирта на структурообразование в kSulCa смазке.

3) Исходя из трибологических характеристик образцов № 1–4, видно, что все образцы обладают хорошими противоизносными свойствами, при этом наименьший диаметр пятна износа на-

блюдается для образца № 1 (промотор – уксусная кислота), а наилучшая нагрузка сваривания – для образца № 3 (промотор – i-PrOH).

С помощью ИК-Фурье-спектроскопии был проведен анализ структуры карбоната кальция в структуре полученных образцов kSulCa пластичной смазки.

Известно, что для аморфного карбоната кальция (АСС) свойственна характеристическая полоса поглощения с частотой 858–860 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям CO₃ группы, а также полоса при 721 см⁻¹ (колебания O-C-O группы).

В спектрах кальцита имеются три разрешенные по симметрии полосы поглощения: 713 см⁻¹ (плоскостные деформационные колебания CO₃ группы), 874 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания CO₃) и 1420 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания CO₃). Основное отличие между кальцитом и ватеритом в ИК-спектрах заключается в полосе, соответствующей плоскостным деформационным колебаниям CO₃ группы: для кальцита данная полоса проявляется при частоте 713 см⁻¹, а для ватерита – при 744 см⁻¹ [10].

Был снят ИК-спектр исходного непреобразованного сверхщелочного сульфоната кальция (присадка К-314), который проиллюстрирован на рис. 2.

На ИК-спектре исходного сверхщелочного сульфоната кальция наблюдается полоса поглощения $\nu(CO_3)_{ACC}$, соответствующая деформационным колебаниям CO₃ группы в аморфном карбонате кальция (АСС).

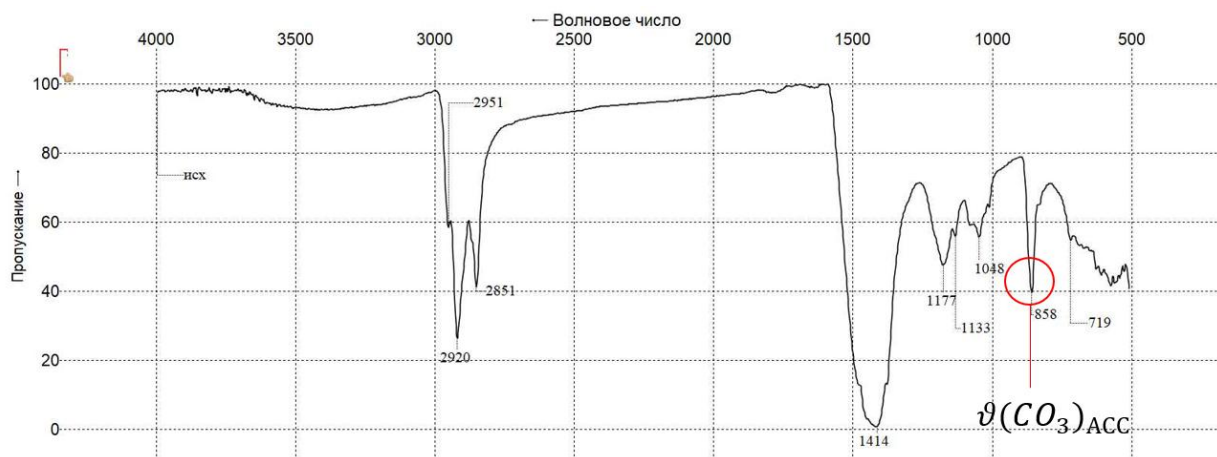


Рис. 2. ИК-спектр непреобразованного сверхщелочного сульфоната кальция

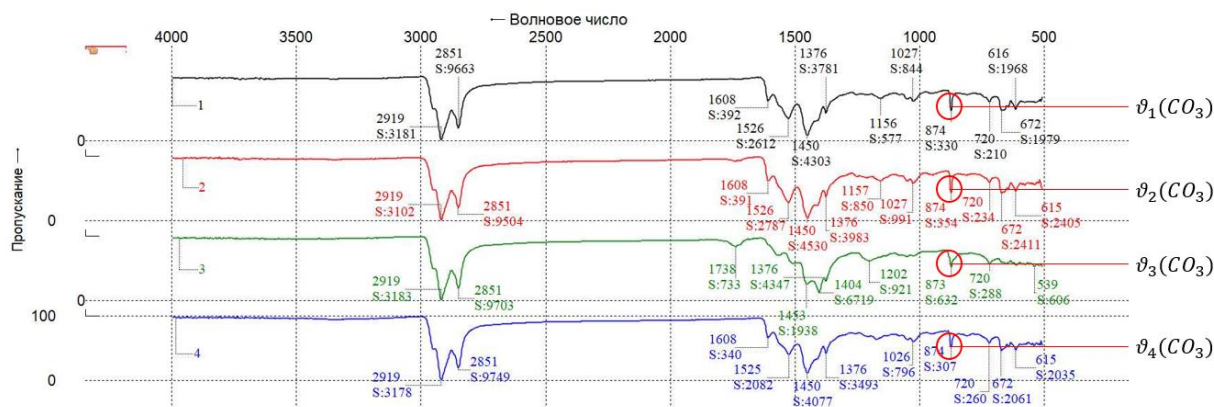


Рис. 3. ИК-спектры образцов kSulCa пластичной смазки № 1–4

Как видно из спектров образцов № 1–4 на рис. 3, карбонат кальция в структуре полученных смазок находится в виде кальцита – наиболее стабильной модификации. На спектрах 1–4 наблюдается характерные полосы поглощения: $\vartheta_1(CO_3)$, $\vartheta_2(CO_3)$, $\vartheta_3(CO_3)$ и $\vartheta_4(CO_3)$ с частотой 873–874 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям CO_3 группы кальцита.

Экспериментальная часть

Для сравнения эффективности промоторов, влияющих на фазовый переход аморфного карбоната кальция в кристаллическую форму, была проведена серия экспериментов, включающая в себя: приготовление образцов пластичной смазки 1–4, представленных в табл. 1, а также исследование физико-химических и смазочных характеристик полученных продуктов.

В качестве дисперсионной среды использовалась смесь базовых масел в соотношении 4:1, включающая остаточный компонент – **базовое масло SN-900** (ТУ 0253-049-00148599-2018

с изм. 1–6, ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», Россия), относящееся к I группе по API, обладающее высокой кинематической вязкостью при 100 °C (18,0–25,0 сСт) и хорошими смазывающими свойствами, а также компонент масла с низкой температурой застывания – **базовое масло СГК АУ** (ТУ 0253-050-00148599-2018 с изм. 1–8, ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», Россия), имеющий температуру застывания –40 °C, данный компонент необходим для улучшения прокачиваемости смазки при отрицательных температурах. Экспериментальным путем было подобрано соотношение количества масла, загружаемого на начальной стадии получения смазки (80 % (масс.) от исходного количества смеси базовых масел) и на стадии охлаждения (20 % (масс.)).

В качестве исходных компонентов для получения комплексного сульфонат-кальциевого загустителя в образцах № 1–4 были использованы следующие реактивы и продукты: **сверхщелочной сульфонат кальция марки К-314**

(ТУ 0257-063-40065452-2005); **изопропиловый спирт** (ГОСТ 9805-84 Спирт изопропиловый. Технические условия); **ацетат кальция** (ГОСТ 54537-2011 Добавки пищевые. Кальция ацетат E263. Технические условия); **вода дистиллированная** (ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия); **уксусная кислота 70 %** (ГОСТ 55982-2014 Кислота уксусная для пищевой промышленности. Технические условия); **12-гидроксистеариновая кислота** (ТУ 38.101721-88 с изм. 1); **гидроксид кальция** (ГОСТ 9179-2018 Известь строительная. Технические условия); противопенная присадка **ПМС-200А** (ОСТ 6-02-20-79 изм. 9).

Методы анализа

Для сравнения эффективности промоторов гелеобразования и определения эксплуатационных характеристик полученных образцов kSulCa смазки были использованы следующие методы анализа:

– пенетрация по методу А на пенетрометре «ПН-20» (ГОСТ 5346-78 Методы определения пенетрации пенетрометром с конусом) [11];

– температура каплепадения на приборе «КАПЛЯ-20И» (ГОСТ 6793-74 Метод определения температуры каплепадения) [12];

– коллоидная стабильность на аппарате «АКС-20» (ГОСТ 7142-74 Методы определения коллоидной стабильности) [13];

– трибологические характеристики (ГОСТ 9490-75 Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине): диаметр пятна износа, нагрузка сваривания [14];

Для анализа структуры дисперсной фазы полученных образцов пластичной смазки 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} .

Выводы

В результате исследования эксплуатационных характеристик пластичных смазок на основе комплексного сульфат-кальциевого загустителя, приготовленных с использованием различных веществ-промоторов: уксусная кислота, ацетат кальция (сусп.) и изопропиловый спирт, влияющих на процесс кристаллизации аморфного карбоната кальция и формирование структуры загустителя, было установлено, что смазки, полученные с использованием уксусной кислоты (образец № 1) и водной суспензии ацета-

та кальция (образец № 2), обладают наилучшими противоизносными свойствами, имеют высокую температуру каплепадения и отличную коллоидную стабильность, характеризующую тиксотропные свойства загустителя. Предложенный в данном исследовании способ получения kSulCa пластичной смазки не только позволяет получить смазку с отличными эксплуатационными характеристиками, но и может использоваться для производства смазки при повышенном давлении.

Было выявлено негативное влияние изопропилового спирта на формирование структурного каркаса загустителя, в связи с этим образец № 3 обладает низкой температурой каплепадения ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высоким значением пенетрации (437 1/10 мм).

С помощью ИК-спектроскопии было установлено, что в готовых образцах смазки № 1–4 карбонат кальция находится в форме кальцита – наиболее устойчивой из модификаций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жорник, В. И. Структура и свойства комплексной сульфат-кальциевой смазки / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник, А. В. Запольский // Механика машин, механизмов и материалов. – 2018. – № 1. – С. 44–50.
2. Тыщенко, В. А. Технология производства смазочных масел и спецпродуктов : учеб. пособие / В. А. Тыщенко, И. А. Агафонов, А. А. Пимерзин, Н. Н. Томина, С. А. Антонов, Е. О. Жилкина. – Самара: Самар. Гос. Техн. Ун-т, 2013. – 235 с.
3. 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.
4. Пат. 2633350 Российская Федерация, МПК C10M 169/04, C10M 125/00, C10N 30/08. Смазка пластичная антифрикционная высокотемпературная водостойкая : № 2016140988 : заявл. 18.10.2016 : опубл. 12.10.2017 / К. В. Верета, Д. С. Климов, Т. А. Кочерга, Л. Ю. Петрова, Т. А. Рябова ; ООО «Инновационные Технологии Смазок». – 8 с.
5. Пат. 2720004 Российская Федерация, МПК C10M 169/06, C10M 177/00, C10M 123/02, C10M 125/10, C10N 30/06, C10N 30/08, C10N 30/10, C10N 30/12. Пластичная защитная смазка : № 2019125439 : заявл. 12.08.2019 : опубл. 23.04.2020 / С. В. Шлиссер, М. Н. Евстигнеев ; ООО «Завод смазочных материалов Девон». – 9 с.
6. Patent 4560489 USA C10M 1/40 High performance calcium borate modified overbased calcium sulfonate complex greases : Appl No 531,841 : filed Sep. 14, 1983 : published Dec. 24, 1985 / William R., Dixon Jr., Margaret B. Medley, Sidney Wallenstein, Harry V. Strampel ; Witco Chemical Corporation. – 14 p.
7. Kay, J. STRATCO Contactor Reactor Economic Analysis / J. Kay, R. Burkhalter // NLGI Spokesman-Including NLGI Annual Meeting-National Lubricating grease institute, 2003. – P. 8–17.

8. Kay, J. The STRATCO Contactor reactor and its use in the production of calcium sulfonate based greases / J. Kay, J. Lorimor // NLGI Spokesman-Including NLGI Annual Meeting-National Lubricating grease institute, 2018. – P. 6-13.

9. Ишук, Ю. Л. Состав структура и свойства пластичных смазок / Ю. Л. Ишук. – Киев: Наук. думка, 1996. – 510 с.

10. Sato, M. Structure of vaterite and infrared spectra / M. Sato, S. Matsuda // Z. Kryst, 1969. – V. 129, N 5–6. – P. 405–410.

11. ГОСТ 5346-78. Смазки пластичные. Методы определения пенетрации пенетрометром с конусом. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1978. – 9 с.

12. ГОСТ 6793-74. Нефтепродукты. Методы определения температуры каплепадения. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1974. – 3 с.

13. ГОСТ 7142-74. Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1974. – 5 с.

14. ГОСТ 9490-75 Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине. – Москва : Межгосударственный стандарт, 1975. – 8 с.

REFERENCES

1. Structure and properties of a complex lubricant based on calcium sulfonate / V. I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, V. P. Ivakhnik, A.V. Zapolsky // Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials, 2018. – № 1. – P. 44–50.

2. Technology of production of lubricating oils and special products : textbook. manual / V. A. Tishchenko, I. A. Agafonov, A. A. Pimerzin, N. N. Tomina, S. A. Antonov, E. O. Zhilkina. Samara: Samara State Technical University, 2013. – 235 p.

3. Calcium carbonate polymorphs in highly alkaline additives to oils and lubricants (review) / V. N. Bakunin, D. R. Aleksanyan, Yu. N. Bakunina // Journal of Applied Chemistry, 2022. – Vol. 95, № 4. – P. 410–421.

4. Pat. 2633350 Russian Federation, IPC C10M 169/04, C10M 125/00, C10N 30/08. High-temperature, water-resistant plastic antifriction lubricant : №2016140988 : application

18.10.2016 : published 12.10.2017 / K. V. Vereta, D. S. Klimov, T. A. Kocherga, L. Y. Petrova, T. A. Ryabova ; LLC «Innovative Lubrication Technologies». – 8 p.

5. Patent 2720004 Russian Federation, IPC C10M 169/06, C10M 177/00, C10M 123/02, C10M 125/10, C10H 30/06, C10N 30/08, C10N 30/10, C10N 30/12. Plastic protective lubricant : № 2019125439 : application no. 12.08.2019 : published 23.04.2020 / S. V. Shlisser, M. N. Evstigneev ; LLC «Plant of lubricants Devon». – 9 p.

6. Patent 4560489 USA C10M 1/40 High performance calcium borate modified overbased calcium sulfonate complex greases : Appl No 531,841 : filed Sep. 14, 1983 : published Dec. 24, 1985 / William R., Dixon Jr., Margaret B. Medley, Sidney Wallenstein, Harry V. Strampel ; Witco Chemical Corporation. – 14 p.

7. Kay, J. STRATCO Contactor Reactor Economic Analysis / J. Kay, R. Burkhalter // NLGI Spokesman-Including NLGI Annual Meeting-National Lubricating grease institute. – 2003. – P. 8–17.

8. Kay, J. The STRATCO Contactor reactor and its use in the production of calcium sulfonate based greases / J. Kay, J. Lorimor // NLGI Spokesman-Including NLGI Annual Meeting-National Lubricating grease institute. – 2018. – P. 6–13.

9. Ishchuk, Y. L. Composition, structure and properties of plastic lubricants / Yu.L. Ishchuk. – Kiev: Nauk. Dumka, 1996. – 510 p.

10. Sato, M. Structure of vaterite and infrared spectra / M. Sato, S. Matsuda // Z. Kryst. – 1969. – V. 129, № 5–6. – P. 405–410.

11. GOST 5346-78. Lubricants are plastic. Methods for determining penetration with a cone penetrometer. – Moscow : Interstate Standard, 1978. – 9 p.

12. GOST 6793-74. Petroleum products. Methods for determining the drop-off temperature. – Moscow : Interstate Standard, 1974. – 3 p.

13. GOST 7142-74. Lubricants are plastic. Methods for determining colloidal stability. – Moscow : Interstate Standard, 1974. – 5 p.

14. GOST 9490-75 Lubricants, liquid and plastic. A method for determining tribological characteristics on a four-ball machine. – Moscow : Interstate Standard, 1975. – 8 p.

A. A. Stepanov¹, O. A. Krotikova², D. N. Nebykov¹

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PROMOTERS ON THE PROCESS OF STRUCTURE FORMATION IN THE MANUFACTURE OF A LUBRICANT BASED ON CALCIUM SULFONATE

¹Volgograd State Technical University

²ООО «INTESMO»

Abstract. The effect of various promoter substances such as acetic acid, calcium acetate, and isopropanol on the performance characteristics of calcium sulfonate (kSulCa) greases has been studied. Based on IR spectroscopy data, the structure of calcium carbonates in the finished greases was analyzed. As a result of the conducted research, it was determined that calcium acetate is the most effective promoter for the production of kSulCa grease.

Keywords: greases, calcium sulfonate, calcium carbonate, promoters

УДК 541.183.12

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-43-52

*С. С. Дрябина, Т. П. Богданова, Ю. В. Шулевич, И. А. Новаков***ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ КАОЛИНОВОЙ ДИСПЕРСИИ
ФЛОКУЛЯНТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: s_dryabina@vstu.ru

Методом турбидиметрии исследована флокулирующая способность композиций на основе хитозана и синтетического катионного полиэлектролита, а также водорастворимого привитого сополимера хитозана с триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфатом. Выявлен высокий эффект осветления водной каолиновой суспензии в присутствии сополимера хитозана, по сравнению с немодифицированным образцом, с одновременным увеличением концентрационной зоны дестабилизации. Установлена зависимость скорости осаждения дисперсии каолина от состава и порядка введения компонентов для композиций на основе хитозана; показано синергетическое действие изученных композиций, что позволяет рекомендовать их в процессах дестабилизации дисперсных систем.

Ключевые слова: хитозан, сополимер хитозана, композиции, флокуляция, эффект осветления, синергетический эффект, скорость осаждения суспензии каолина

Введение

Вопросы стабилизации и дестабилизации дисперсных систем являются неотъемлемой частью большинства технологических процессов. Флокуляция – один из способов целенаправленного регулирования устойчивости различных по природе дисперсий введением специальных реагентов (флокулянтов) [1–6]. Особое место в ряду реагентов, применяемых для регулирования устойчивости дисперсных систем и процессов обезвоживания осадков, занимают полиэлектролиты. Предпочтительнее выбирать катионные полиэлектролиты достаточно высокой молекулярной массы и заряда полиионов, противоположного по знаку заряду поверхности частиц дисперсной фазы. Эти параметры макромолекул способствуют эффективному флокулообразованию, что отражается в минимальной остаточной мутности дисперсных систем при низких концентрациях реагентов, а также широком интервале зоны дестабилизации [7–9].

Наряду с большим ассортиментом катионных полиэлектролитов синтетической природы большой интерес для использования в качестве флокулянта в настоящее время вызывает хитозан – полимер, получаемый из природного возобновляемого сырья. Перспективность этого полисахарида связана с его уникальными свойствами – биоразлагаемостью, высокой емкостью поглощения металлов, а продукты его разложения не токсичны и не канцерогенны. Благодаря такому комплексу свойств возможно

эффективное использование хитозана в процессах регулирования устойчивости различных систем – от модельных дисперсий каолина, бентонита и других глин до очистки сточных вод микробиологических производств [10–13]. Однако из-за меж- и внутримолекулярных водородных связей хитозан растворим только в разбавленных растворах кислот, благодаря протонированию аминогруппы $-NH_2$, что существенно ограничивает возможности его использования. Поэтому чаще используют модифицированные формы хитозана с увеличенной растворимостью в водных средах.

В сложных многокомпонентных дисперсиях, в которых возможно присутствие большого числа различных примесей, используются композиции одноименно заряженных катионных полиэлектролитов. Определенным образом подобранные компоненты таких композиций позволяют достичь синергетического эффекта флокулянтов. Введение хитозана во флокулирующие композиции и уменьшение тем самым доли синтетической составляющей важно как для практических задач с целью снижения техногенного воздействия на окружающую среду, так и для фундаментальных исследований в области анализа механизмов флокуляции многокомпонентными флокулирующими смесями.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование флокулирующей способности хитозана как в составе бинарных композиций катионных полиэлектролитов, так

© Дрябина С. С., Богданова Т. П., Шулевич Ю. В., Новаков И. А., 2025.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13. 01.2023)

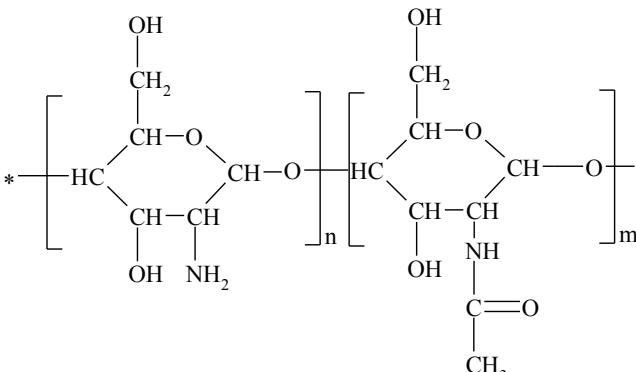
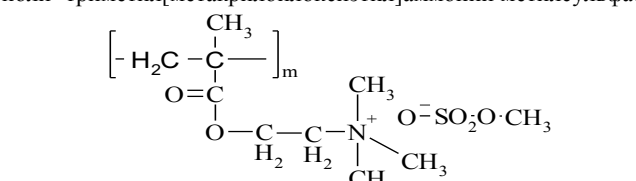
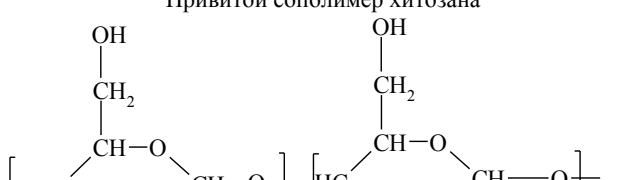
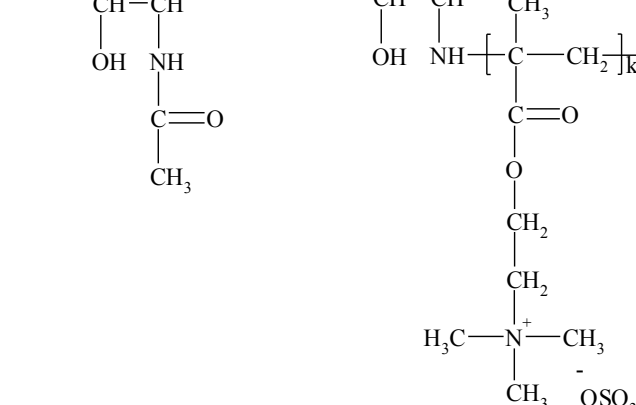
и в качестве привитого сополимера с гидрофильным сомономером триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфатом.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использовали образцы хитозана (Cs2 и Cs5, «G.T.C. Bio Corporation», Китай) с различной степенью деацетилирования

(СД) и полиэлектролиты синтетической природы, синтезированные авторами (F и Cs2-F) и промышленный образец (Росфлок-99М), предоставленный НПП «КФ» г. Волжский (таблица). Хитозан является сильнокатионным жесткоцепным полимером, а молекулярная масса (ММ) на порядок ниже, чем у изученных синтетических катионных полимеров.

Катионные полиэлектролиты, исследуемые в качестве флокулянтов

Образец флокулянта	Обозначение	Характеристика
Хитозан 	Cs2	Растворим в кислой среде СД=72,4 % ММ=10 ⁵ .
	Cs5	Растворим в кислой среде СД=83,1 % ММ=10 ⁵
поли- триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат 	F	Растворим в воде ММ = 10 ⁶
Привитой сополимер хитозана 	Сополимер Cs2-F	Растворим в воде
Катионизированный полиакриламид*	Росфлок-99М	Растворим в воде

*— авторы выражают благодарность руководителю отдела исследований и разработок НПП «КФ» Орлянскому В.М. за предоставленный образец флокулянта.

Хитозан был предварительно тщательно очищен (от непрореагировавшего хитина и примесей различной природы). Для этого хитозан растворяли в 1 %-ной уксусной кислоте, фильтровали, диализовали через полупроницаемые мембраны MWCO 10000–15000 против уксусной кислоты (1 %), затем высаживали в раствор щелочи (0,3 н) и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, лиофильно сушили. Высушенные образцы хитозана хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Для синтеза сополимера готовили раствор Cs 2, используя в качестве растворителя 0,01 моль/л водный раствор уксусной кислоты. Концентрация хитозана составляла 0,1 масс. % (0,0058 осново-моль/л). После растворения хитозана к раствору добавляли гидрофильный сомономер – триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат в десятикратном избытке по отношению к мольному содержанию деацетилированных звеньев хитозана. После растворения сомономера реакционную смесь продували в течение 15–20 мин аргоном для удаления кислорода, после чего в реакционную смесь добавляли инициатор – персульфат аммония в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Выбор этой концентрации инициатора был обусловлен тем, что более высокие концентрации персульфата аммония вызывают деструкцию цепей хитозана [14]. Сополимеризацию проводили в течение четырех часов при 60 °С. После завершения реакции полученный сополимер выделяли путем высаливания, для чего к реакционной среде добавляли хлорид натрия, концентрация которого составляла 2 моль/л. Далее осажденную взвесь сополимера отделяли декантацией, растворяли в воде, диализовали и высушивали лиофильно.

Надосадочную жидкость проверяли на наличие непрореагировавшего мономера методом УФ-спектроскопии и на наличие гомополимера по качественной реакции с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом (ПАВ). УФ-спектр мономера характеризуется наличием полосы поглощения в области длин волн 200–210 нм, обусловленной наличием двойной связи в структуре мономера и ее сопряжением с карбонильной группой. Соответственно, отсутствие сигнала в этой области длин волн в надосадочной жидкости свидетельствует об отсутствии в ней мономера. Использование качественной реакции с ПАВ связано с тем, что полиэлектролиты образуют комплексы с ПАВ, которые при определенном соотношении компонентов становятся нерастворимыми в воде,

что проявляется в появлении опалесценции раствора [15]. Соответственно, отсутствие опалесценции при добавлении ПАВ свидетельствует об отсутствии в растворе гомополимера. Высаливание гомополимера совместно с хитозаном исключено, так как в работе [16] показано, что гомополимер не высаливается из раствора вплоть до концентрации хлорида натрия 6 моль/л. Кроме этого, необходимо отметить, что в условиях синтеза концентрация мономера составляет всего лишь 0,058 моль/л. Формирование гомополимера при такой концентрации мономера представляется маловероятным.

Полученный сополимер анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии. В ИК-спектре сополимера хитозана появляется пик в области 1520 см^{-1} , что соответствует колебаниям NH-групп. Такой сигнал отсутствует в спектре исходного хитозана, что подтверждает присоединение мономера по аминок группам хитозана. Кроме этого, отсутствие изменений сигналов поглощения в области $900\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к гликозидной связи между эфирными связями и пиранозными кольцами, подтверждают отсутствие деструкции цепей полисахарида.

Для экспериментальных исследований флокуляции растворы полиэлектролитов готовили за сутки до полного растворения образцов Cs5 и Cs2 в ацетатном буфере (рН=4,3; уксусная кислота 0,33М+ ацетат натрия 0,2М), F, Cs2-F и Росфлок-99М – в воде. Массовая концентрация растворов полиэлектролитов составляла 0,05 %.

Ацетат натрия в составе буфера использовали 3-водный; (фирма производитель ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург), молекулярная масса $M = 82,03 \text{ г/моль}$. Уксусную кислоту использовали марки ХЧ ледяная (фирма производитель ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург), 99,8 %-ный водный раствор, плотностью $\rho = 1,0492 \text{ г/см}^3$; $M = 60,052 \text{ г/моль}$.

В качестве модельной дисперсной системы выбрана суспензия каолина со средним радиусом частиц 18 мкм и концентрацией дисперсной фазы 0,8 масс %.

При исследовании флокулирующих свойств композиций использованы различные режимы ввода компонентов: первый – вводится сначала хитозан, дисперсия перемешивается, затем добавляется синтетический полиэлектролит и снова система перемешивается; второй – вводится синтетический полиэлектролит, перемешивается, затем добавляется хитозан; третий – реагенты добавляются в суспензию каолина одновременно и затем осуществляется перемешивание;

четвертый – реагенты предварительно смешиваются в заданном соотношении и затем добавляются в суспензию каолина.

Флокулирующую активность индивидуальных полиэлектролитов и композиций изучали методом турбидиметрии. Эффект осветления определяли по измерению оптической плотности через 30 мин после отстаивания полимер-содержащей суспензии:

$$\text{Эфф (\%)} = (D_{\text{исх}} - D_{\text{фл}}) / D_{\text{исх}},$$

где $D_{\text{исх}}$ – оптическая плотность надосадочной жидкости для исходной суспензии каолина (через 30 мин отстаивания), $D_{\text{фл}}$ – оптическая плотность надосадочной жидкости суспензии каолина в присутствии флокулянта (или композиции флокулянтов, через 30 мин отстаивания после их добавления в суспензию и равномерного перемешивания).

По изменению оптической плотности во времени изучали кинетику флокуляции турбидиметрическим методом. Оптическую плотность D измеряли на спектрофотометре В 1200 («Есcоview», Россия). Скорость флокуляции определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности по наклону начального прямолинейного участка кривых и вычисляли по формуле [8; 17]:

$$V_s = \left(-\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}.$$

Обсуждение результатов

Флокуляция индивидуальными катионными ПЭ широко и подробно изучена, выявлены определенные зависимости флокулирующего действия от природы ПЭ, эффективного заряда полимерной молекулы, ММ, влияния солевого содержания и рН среды [8]. Представленная работа является продолжением систематических исследований, проводимых авторами и посвященных направленному регулированию устойчивости дисперсных систем с применением катионных полиэлектролитов как индивидуально, так и в композициях. Все большее внимание при дестабилизации дисперсий обращает на себя катионный полиэлектролит – хитозан [9–11; 18; 19]. Однако наряду с несомненными уникальными свойствами хитозан имеет основной

недостаток, заключающийся в нерастворимости в водных средах, что резко ограничивает его применение при дестабилизации водных дисперсий. Лишь образцы незначительной молекулярной массы (до 20–40 тысяч) являются водорастворимыми, но при этом флокулирующие показатели оказываются низкие. Поэтому осуществляют модификацию хитозана различными способами. Зачастую при химической модификации хитозана проявляется разрушение цепей с уменьшением исходной молекулярной массы. Авторами в мягких условиях был синтезирован водорастворимый сополимер хитозана с триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфатом, который обладает синергизмом свойств обоих полимеров. Как показано на рис. 1, эффект осветления каолиновой суспензии в присутствии сополимера сопоставим (кривая 3) со значениями эффекта осветления в присутствии синтетического полимера F (кривая 5) и, что особенно важно, концентрационный интервал, при котором достигается эффективное осветление, достаточно протяженный. Надо отметить, что для немодифицированных образцов хитозана эффект осветления тоже достаточно высок до концентраций 1,0–2,5 мг/л (кривые 1 и 2), но дальнейшее увеличение концентрации вызывает резкое уменьшение эффекта осветления. Причем для образца Cs5 (кривая 1) с большим значением СД концентрационный интервал более протяженный, до концентрации 3 мг/л эффект осветления остается высоким (95 %). При сопоставлении данных с действием промышленного образца Росфлок-99М (кривая 4), можно отметить, что оптимальными для него являются концентрации выше 3 мг/л.

При изучении кинетики осаждения каолиновой дисперсии (рис. 2) наблюдается возрастающий характер зависимости до концентрации 0,5 мг/л с выходом на плато для всех образцов, кроме сополимера хитозана. Для сополимера хитозана наблюдается возрастание скорости на всем изученном концентрационном интервале и при этом значения скорости достигают $140\text{--}160 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что в 1,5 раза больше, чем в присутствии синтетического флокулянта F и в 7–8 раз больше, чем для промышленного образца на основе акриламида (Росфлок-99М).

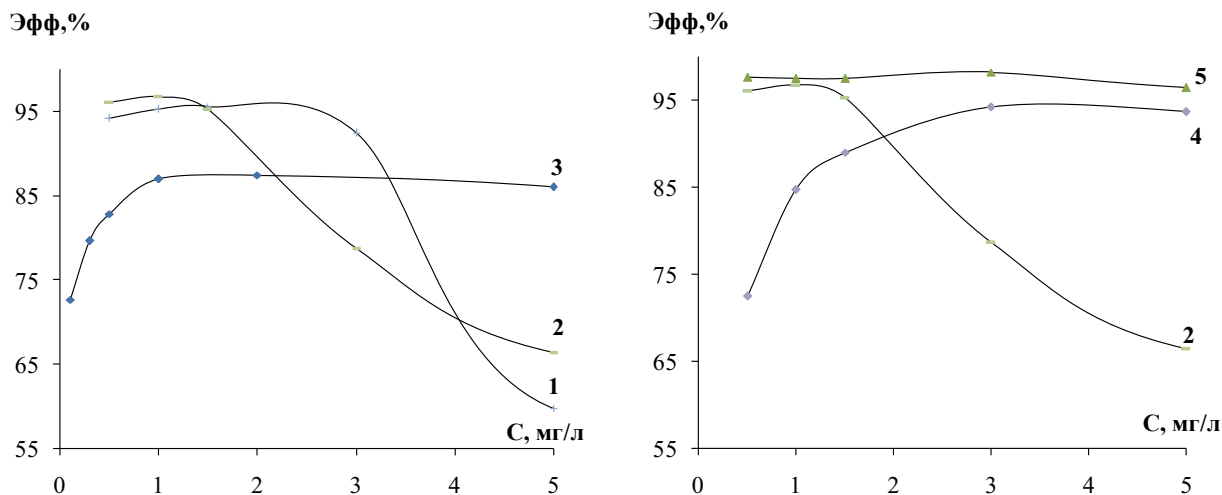


Рис. 1. Эффект осветления водной каолиновой суспензии в присутствии катионных полиэлектролитов:
1 – Cs5, 2 – Cs2, 3 – сополимер Cs2-F, 4 – Росфлок-99М, 5 – F

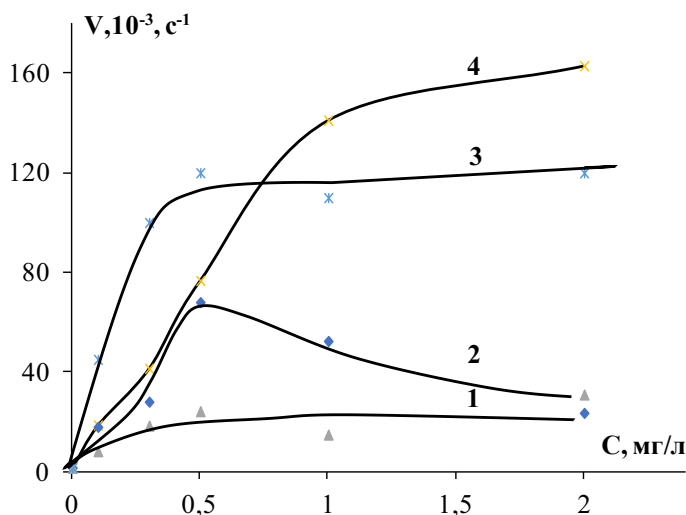


Рис. 2. Зависимость скорости седиментации водной каолиновой суспензии в присутствии катионных полиэлектролитов:
1 – Росфлок-99М, 2 – Cs2, 3 – F, 4 – сополимер Cs2-F

Полученные результаты позволяют говорить о высокой скорости осаждения каолиновой суспензии и оптимальном эффекте осветления в присутствии синтезированного сополиэлектролита на основе хитозана, что позволяет рекомендовать его для применения в процессах дестабилизации водных дисперсных систем.

Наряду с модификацией хитозана путем прививки других катионных сомономеров возможно применение бинарных композиций с включением хитозана.

Ранее авторами разработаны оптимальные бинарные композиции катионных ПЭ, применение которых позволяет повысить флокулирующую способность реагентов за счет синергетического эффекта и факта термодинамической несовместимости полимеров [17; 18; 20].

В последнем случае изучение и установление механизма флокуляции требует анализа в конкретных условиях и осложняется особенностями взаимодействия компонентов в общем растворителе и на поверхности дисперсных частиц при их адсорбции. Термодинамическая совместимость или несовместимость компонентов различным образом отражается на эффективности флокулообразования и на устойчивости дисперсных систем в целом.

При изучении флокулирующего действия композиций полиэлектролитов безусловно важным является выявление условий для эффективного синергетического действия индивидуальных компонентов. При этом подбор по-

рядка дозирования реагентов, концентрационного режима и соотношения компонентов позволяет эффективно управлять такими параметрами в процессе флокуляции, как степень агрегации частиц дисперсной фазы, степень полидисперсности, кинетика и эффективность осветления. Как было показано ранее [17], высокая степень агрегации не всегда означает эффективную очистку, а, напротив, приводит к плохому осветлению. Образование же небольших флокулов, но высокой плотности, приводит к резкому возрастанию скорости седиментации и одновременному вовлечению всех частиц в процесс флокуляции. Изучению флокулирующего действия композиций на основе двух катионных полиэлектролитов с высокой молекулярной массой (2–6 млн) было посвящено фундаментальное систематическое исследование, результатом которого явилось установление механизмов флокуляции и выявление рычагов управления устойчивостью дисперсных систем различной природы с использованием бинарных и тройных смесей. Данная работа развивает это исследование с целью усовершенствования флокулирующих композиций за счет введения хитозана, что позволяет без потери эффективности улучшить экологическую составляющую и расширить области применения таких флокулянтов, например, для очистки липидобелковых стоков [19].

Необходимо отметить, что при использовании в качестве флокулянта бинарной смеси двух полиэлектролитов надо особое внимание обратить на стадию добавления реагентов. Изучение режимов введения определяет дальнейшее синергетическое, аддитивное или иное действие индивидуальных флокулянтов в композиции. Особенно это влияние заметно при использовании разноименно заряженных полиэлектролитов, когда преимущественно реализуется механизм нейтрализации поверхностного заряда коллоидных частиц. В случае же одноименно заряженных флокулянтов режим добавления позволяет регулировать плотность флокул и образующихся осадков, а также управлять кинетикой осаждения. На данном этапе исследования авторами также был оценен вклад режимов введения флокулянтов в эффективность осветления каолиновой суспензии.

На рис. 3 для примера приведены зависимости эффекта осветления для композиции Cs5 и Росфлок-99М при различных режимах ввода компонентов. При всех режимах наблюдается высокий эффект осветления, более 88 %. Независимо от режима ввода, увеличение в составе композиции количества синтетического полиэлектролита (Росфлок-99М) приводит к уменьшению эффекта осветления, что, очевидно, связано с невысокой молекулярной массой этого полиэлектролита.

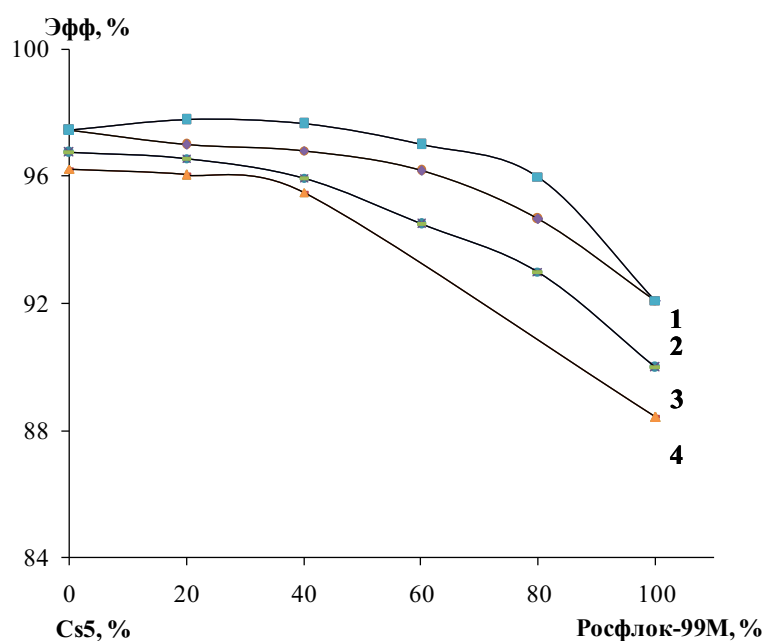


Рис. 3. Зависимость эффекта осветления водной каолиновой суспензии от состава композиции при различном порядке введения реагентов: 1 – Cs5 – Росфлок-99М; 2 – Росфлок-99М/Cs5; 3 – одновременное добавление; 4 – предварительное смешивание

Наибольшее синергетическое действие проявляется при режиме «введение хитозана – перемешивание – введение полиэлектролита синтетической природы – перемешивание» (кривая 1). При этом, по-видимому, механизмы флокуляции реализуются наиболее эффективно – нейтрализация поверхности частиц дисперсной фазы высокозаряженным хитозаном и формирование плотных флокулов с вовлечением всех частиц за счет образования между ними полимерных мостиков из полимера синтетической природы.

Для проведения дальнейших исследований по флокуляции в присутствии композиций полиэлектролитов был выбран первый режим дозирования.

Исследование флокулирующей способности композиций катионных полиэлектролитов синтетической природы и хитозана показало, что для всех составов проявляется эффект синергизма (значения эффекта осветления для всех изученных составов композиций оказываются выше, чем для индивидуальных реагентов). На рис. 4 представлены зависимости эффекта осветления каолиновой дисперсии от состава для некоторых бинарных композиций с хитозаном. Как видно, для всех изученных композиций с хитозаном при любом соотношении полиэлектролитов эффект осветления свыше 90 %, и особенно важно отметить протяженную область дестабилизации по составам.

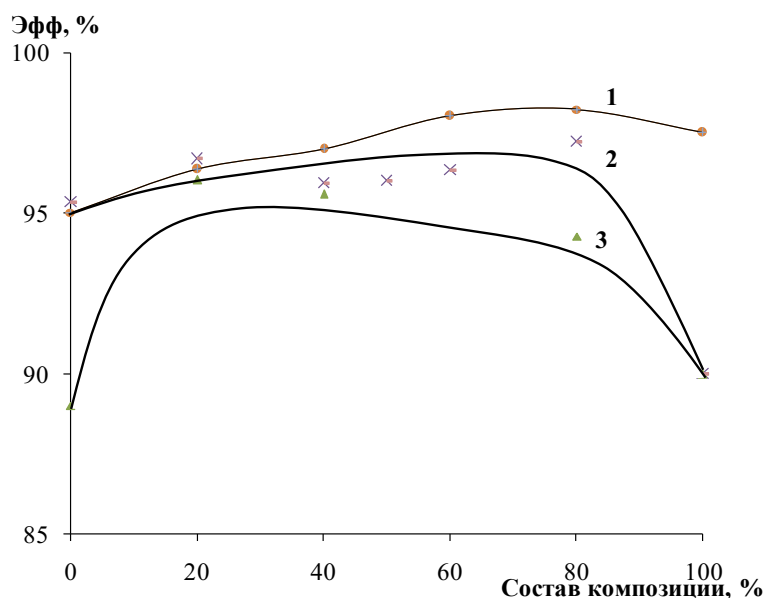


Рис. 4. Зависимость эффекта осветления водной каолиновой суспензии от состава композиций (состав композиции указан по второму компоненту): 1 – F/ Cs2; 2 – F/ Cs5; 3 – Росфлок-99M /Cs5

При введении во флокулирующую композицию хитозана проявляется механизм дестабилизации, отличный от механизма флокуляции двумя синтетическими полиэлектролитами сопоставимой молекулярной массой и плотностью заряда [8; 17]. В последнем случае в механизме флокуляции преобладающим является термодинамическая несовместимость двух полимеров, что проявляется в образовании макромолекулярных мостиков между несколькими коллоидными частицами с последующим «скручиванием» адсорбированных макромолекул и локализации положительного заряда внутри флокулов, что, в свою очередь, приводит к дополнительным структурным изменениям во флокуле, увеличению ее плотности и повышению эффекта

дестабилизации суспензии в целом. Для композиций же с хитозаном, который имеет сложную пространственную структуру, не позволяющую быстро адсорбироваться на частицах за счет образования мостиков, преимущественно реализуется механизм компенсации поверхностного заряда (нейтрализационный механизм флокуляции). В случае использования композиций на основе хитозана считается, что первоначально его макромолекулы с высоким катионным зарядом за счет электростатических взаимодействий нейтрализуют частично отрицательно заряженную поверхность частиц дисперсной фазы. Затем механизм образования мостиков вносит вклад в общий механизм флокуляции за счет синтетического полиэлектролита.

Синергизм действия компонентов композиции подтверждают и результаты кинетических данных по осаждению каолиновой суспензии. На рис. 5 показаны зависимости скорости осаждения каолиновой суспензии от состава изученных флокулирующих композиций с хитозаном F/Cs5 и Росфлок-99М/Cs5. Экстремальный характер кривых указывает на синергетический эффект полиэлектролитов и явное превышение определенных значений скорости, по сравнению со значениями, которые могут быть рас-

считаны по закону аддитивности. При этом максимальные значения скорости сохраняются при значительном варьировании содержания хитозана в смеси от 40 % до 80 %. Необходимо также отметить, что максимальные значения скорости седиментации ($160 \cdot 10^{-3} - 180 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) в присутствии композиции сопоставимы со значением скорости в присутствии сополимера ($160 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), причем для сополимера наблюдается тенденция к увеличению скорости при повышении концентрации.

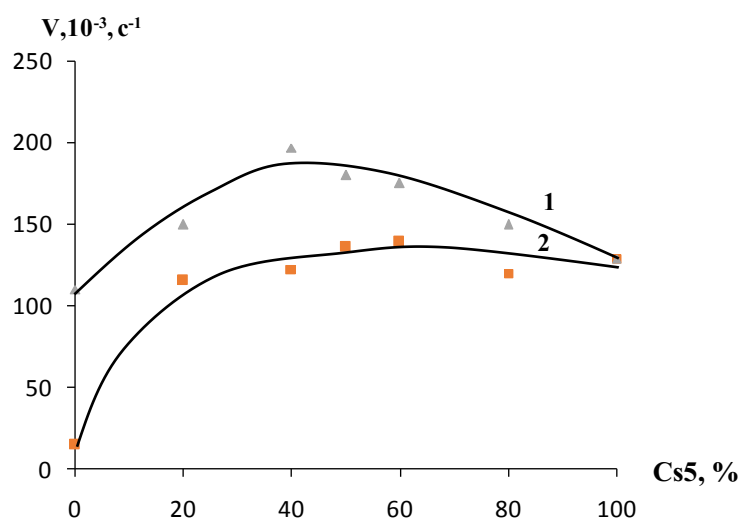


Рис. 5. Зависимость скорости осаждения каолиновой суспензии от состава композиций катионных полиэлектролитов (состав композиции указан по второму компоненту): 1 – F/Cs5; 2 – Росфлок-99М/Cs5

Таким образом, в работе изучена флокулирующая способность хитозана, композиций хитозана с синтетическими катионными полиэлектролитами, в том числе с промышленно выпускаемым, а также водорастворимого привитого сополимера хитозана в условиях модельной каолиновой суспензии. Показано, что использование хитозана индивидуально в качестве флокулянта не является эффективным, так как несмотря на высокий эффект флокуляции концентрационная зона дестабилизации для него оказывается узкой. Модификация хитозана посредством прививки к нему гидрофильного сомономеров позволяет решить эту проблему. Для сополимера хитозана наряду с высоким эффектом осветления водной каолиновой суспензии наблюдается широкая концентрационная зона дестабилизации. В случае композиций на основе хитозана определен наиболее оптимальный порядок ввода компонентов и показано проявление синергетического действия в процессе осветления и кинетики осаждения дисперсии каолина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ульрих, Е. В. Использование флокулянтов для очистки сточных вод / Е. В. Ульрих, А. С. Баркова // Трансформация экосистем. – 2023. – Т. 6, № 1 (19). – С. 168–187.
2. Баран, А. А. Флокулянты в биотехнологии / А. А. Баран, А. Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1990. – 144 с.
3. Гандурина, Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л. В. Гандурина. – М.: ДарВОДГЕО, 2007. – 198 с.
4. Мягченков, В. А. Соплимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. – Казань: Изд-во Казан. гос. тех. ун-та, 2011. – 296 с.
5. Запольский, А. Г. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А. Г. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
6. Небера, В. П. Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – М.: Недра, 1984. – 288 с.
7. Барань, Ш. Флокуляция суспензий каолина катионными полиэлектролитами / Ш. Барань, Д. Грегори // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 13–18.
8. Дрябина, С. С. Дестабилизация водных дисперсий катионными полиэлектролитами: монография / С. С. Дрябина, Ж. Н. Мальшева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – 168 с.
9. Qi, X. Synthesis of the hydrophobic cationic Polyacrylamide (PADD) initiated by ultrasonic and its flocculation and treatment of coal mine wastewater / X. Qi, J. Liu, C. Wang, S. Li, X. Li, Y. Liang, K. Sarfaraz // Processes. – 2020. – Vol. 8. – 62 p.

10. Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications / M. Rinaudo // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31, Is. 7. – P. 603–632.
11. Kim, Se-Kwon. Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications / Se-Kwon Kim. – Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis, 2010. – 662 p.
12. Извозчикова, В. А. Изучение флокулирующей способности смесей хитозана с анионоактивными акриловыми сополимерами и разработка методов синтеза ионогенных блок-сополимеров хитозана / В. А. Извозчикова, Н. В. Заборщикова, С. А. Рябов, М. В. Сергеева, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского – 2001. – № 1. – С. 19–23.
13. Salehizadeh, H. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants / H. Salehizadeh, N. Yan, R. Farnood // Biotechnology Advances. – 2018. – Vol. 36. – P. 92–119.
14. Изучение гидродинамических свойств хитозана в бинарных растворах уксусная кислота-вода / Е. Г. Духанина, С. С. Дрябина, Д. С. Быков, Т. П. Богданова, Ю. В. Шулевич, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (283) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 106–112. – DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-106-112.
15. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
16. Котляревская, О. О. Гидродинамическое поведение полиэлектролитов на основе N,N-диметиламиноэтил-метакрилата в смешанных растворителях / О. О. Котляревская, В. А. Навроцкий, М. В. Орлянский, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2005. – Т. 47, № 3. – С. 508–514.
17. Новаков, И. А. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, А. В. Купцов // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 94–100.
18. The flocculation of kaolin aqueous dispersion by two cationic polyelectrolytes / С. С. Дрябина, К. М. Фотина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 515. – P. 12–21.
19. Шулевич, Ю. В. Использование полимер-коллоидных композиций на основе хитозана для очистки сточных вод от веществ белок-липидной природы / Ю. В. Шулевич, С. С. Дрябина, Е. Г. Духанина, Д. С. Быков, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (295) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 66–72.
20. Исследование флокулирующей активности композиций на основе природных и синтетических катионных полиэлектролитов / К. М. Фотина, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 95–101.
21. Baran, A. A. Flokulyanty v biotekhnologii / A. A. Baran, A. YA. Teslenko. – L.: Himiya, 1990. – 144 s.
22. Gandurina, L. V. Ochistka stochnyh vod s primeneniem sinteticheskikh flokulyantov / L. V. Gandurina. – M.: DarVODGEO, 2007. – 198 s.
23. Myagchenkov, V. A. Sopolimery akrilamida s funkciej flokulyantov: monografiya / V. A. Myagchenkov, V. E. Proskurina. – Kazan': Izd-vo Kazan. gos. tekhn. un-ta, 2011. – 296 s.
24. Zapol'skij, A. G., Baran A.A. Koagulyanty i flokulyanty v processah ochistki vody. Svoystva. Poluchenie. Primenenie. – L.: Himiya, 1987. – 208 s.
25. Nebera, V. P. Flokulyaciya mineral'nyh suspenzij. – M.: Nedra, 1984. – 288 s.
26. Baran', SH. Flokulyaciya suspenzij kaolina kationnymi polielektrolitami / SH. Baran', D. Gregori // Kolloidnyj zhurnal. – 1996. – T. 58, № 1. – S. 13–18.
27. Dryabina, S. S. Destabilizaciya vodnyh dispersij kationnymi polielektrolitami: monografiya / S. S. Dryabina, ZH. N. Malysheva, A. V. Navrockij I. A. Novakov; VolgGTU / – Volgograd. – 2020. – 168 s.
28. Qi, X. Synthesis of the hydrophobic cationic Polyacrylamide (PADD) initiated by ultrasonic and its flocculation and treatment of coal mine wastewater / X. Qi, J. Liu, C. Wang, S. Li, X. Li, Y. Liang, K. Sarfaraz // Processes. – 2020. – Vol. 8. – 62 p.
29. Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications / M. Rinaudo // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31, Is. 7. – P. 603–632.
30. Kim, Se-Kwon. Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications / Se-Kwon Kim. – Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis, 2010. – 662 p.
31. Izvozchikova, V. A. Izuchenie flokuliruyushchej sposobnosti smesey hitozana s anionoaktivnymi akrilovymi sopolimeryami i razrabotka metodov sinteza ionogennyh blok-sopolimerov hitozana / V. A. Izvozchikova, N. V. Zaborshchikova, S. A. Ryabov, M. V. Sergeeva, YU. D. Semchikov, L. A. Smirnova // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo. – 2001. – № 1. – S. 19–23.
32. Salehizadeh, H. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants / H. Salehizadeh, N. Yan, R. Farnood // Biotechnology Advances. – 2018. – Vol. 36. – P. 92–119.
33. Study of chitosan hydrodynamic properties in binary acetic-acid – water solution / E.G. Dukhanina, S.S. Dryabina, D.S. Bykov, T.P. Bogdanova, Yu.V. Shulevich, I.A. Novakov // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. – Volgograd, 2023. – № 12 (283). – P. 106–112. DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-106-112.
34. Holmberg K., Jyonsson B., Kronberg B., Lindman B. Poverhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnyh rastvorah. – M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007.
35. Hydrodynamic behavior of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-based polyelectrolytes in mixed solvents / O. O. Kotlyarevskaya, V. A. Navrockij, M. V. Orlyanskij, A. V. Navrockij, I. A. Novakov // Polymer Science. Series A. – 2005. – Vol. 47, № 3. – P. 313–318.
36. Regularities of flocculation of aqueous kaolinite dispersions with binary compositions of cationic polyelectrolytes / I. A. Novakov, S. S. Dryabina, Z. N. Malysheva, A. V. Navrotskii, A. V. Kuptsov // Colloid Journal, 2009. – T. 71, № 1. – P. 97–103.
37. The flocculation of kaolin aqueous dispersion by two cationic polyelectrolytes / S. S. Dryabina, K. M. Fotina, A. V. Navrockij, I. A. Novakov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 515. – P. 12–21.
38. Shulevich, Yu. V. Usage of polymer-colloid composition

REFERENCES

1. Ul'rih, E. V. Ispol'zovanie flokulyantov dlya ochistki stochnyh vod / E. V. Ul'rih, A. S. Barkova // Transformaciya ekosistem. – 2023. – Т. 6, № 1 (19). – С. 168–187.

tions based on chitosan for waste water treatment from impurities of protein-lipid nature / Yu. V. Shulevich, S. S. Dryabina, E. G. Duhanina, D. S. Bykov, Zh. N. Malysheva, I. A. Novakov // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov.* – Volgograd, 2024. – № 12 (295). – P. 66–72.

20. Study of flocculating activity of compositions based on natural and synthetic cationic polyelectrolytes / K. M. Fotina, S. S. Dryabina, A. V. Navrockij, I. A. Novakov // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov.* – Volgograd, 2015. – № 4 (159). – C. 95–101.

S. S. Dryabina, T. P. Bogdanova, Yu. V. Shulevich, I. A. Novakov

STUDY OF DESTABILIZATION OF KAOLIN DISPERSION BY CHITOSAN-BASED FLOCCULANTS

Volgograd State Technical University

Abstract. The flocculating capacity of compositions based on chitosan and water-soluble grafted copolymer of chitosan with trimethyl[methacryloyloxyethyl]ammonium methyl sulfate was studied by turbidimetry. A high effect of clarification of aqueous kaolin suspension in the presence of chitosan copolymer, compared to an unmodified sample, with a simultaneous increase in the concentration zone of destabilization was revealed. The dependence of the sedimentation rate of kaolin dispersion on the composition and order of introduction of components for chitosan-based compositions has been established; the synergistic effect of the studied compositions has been demonstrated, which allows them to be recommended in the processes of destabilization of dispersed systems.

Keywords: chitosan, chitosan copolymer, compositions, flocculation, lightening effect, synergistic effect, sedimentation rate of kaolin suspension

УДК 665.939.57

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-52-57

О. В. Кувшинова, Д. А. Нилидин, С. В. Медников, М. А. Ваниев

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ МЕДИ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: oliveikik.16@gmail.com

В работе изучено влияние частиц меди, аэросила и многостенных углеродных нанотрубок на тепло- и электропроводящие свойства клеевых композиций аминного отверждения на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. Установлено, что наилучшие тепло- и электропроводящие свойства достигаются при содержании меди более 130 масс. %. Введение 1 масс. % мелкодисперсных частиц коллоидной кремниевой кислоты обеспечивает технический результат, заключающийся в повышении коэффициента теплопроводности на 22 % и снижении электрического сопротивления на 40 %. Выявлено, что дополнительная модификация композиций углеродными нанотрубками позитивно влияет на электропроводящие свойства. Склеенные металлические пластины с помощью клеевых композиций характеризуются прочностью при сдвиге в пределах 3,3–3,9 МПа.

Ключевые слова: клей, теплопроводность, электропроводность, эпоксидная смола, частицы меди, углеродные нанотрубки, коллоидная кремниевая кислота

Проводящие клеи широко используются в микроэлектронике для обеспечения хороших механических, электрических и тепловых соединений электронных компонентов. Особый интерес представляют собой клеи на основе эпоксидных смол благодаря высокой химической и термической стойкости, отличным механическим свойствам, хорошей адгезии к различным материалам и низкой усадке [1–3]. Как известно, отвержденные материалы на основе эпоксидной смолы характеризуются низкими тепло- и электропроводящими свойствами [4].

Для использования в приборной технике, включая микроэлектронику, требуются клеи с высокой тепло- и электропроводностью. Одновременное обеспечение электропроводности и отвод тепла является одним из требований при создании электрических устройств. В основном это достигается за счет использования в составе клеев серебряного порошка, частицы которого имеют разные размер и форму. В частности, согласно техническому решению [5] разработаны проводящие клеи, в которых используются частицы серебра двух типов. Полученные компо-

зиции имеют повышенную теплопроводность – от 71,6 до 97,0 Вт/(м·К) и удельное электрическое сопротивление от $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $7,8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Кроме того, в работе [6] описан проводящий клей, наполненный смесью частиц серебра различной формы, имеющих размеры от 2 до 15 мкм. При наполнении серебром в количестве 75 мас. % достигается удельное объемное сопротивление 10^{-5} Ом·м, а прочность при сдвиге составляет ~9,1 МПа. Комбинация проводящих частиц, позволяющая добиться улучшенного электропроводящего соединения между двумя подложками, также применена в работе [7].

Для улучшения теплопроводящих свойств в рецептуры электропроводящих клеев дополнительно вводят керамические наполнители. В работе [8] представлен серебросодержащий клей, наполненный нитридом бора и карбидом кремния. Данные наполнители оказывают незначительное негативное влияние на электропроводность, однако теплопроводность заметно повышается.

В контексте вышесказанного следует отметить, что высокая стоимость серебра ограничивает его применение. Поскольку медь значительно дешевле и обладает проводимостью, сопоставимой с серебром, то ее также можно рассматривать в качестве замены серебра. В работах [9; 10] исследовано влияние процентного содержания медного наполнителя на электрическое сопротивление и коэффициент теплопроводности эпоксидных клеев. Установлено, что при увеличении содержания медного наполнителя с 70 до 85 масс. % электрическое сопротивление снижается до 0,03 Ом·см, а коэффициент теплопроводности увеличивается с 0,31 Вт/(м·К) до 0,63 Вт/(м·К).

Для улучшения проводящих и механических свойств полимерных композитов известно применение углеродных нанотрубок (УНТ). Например, в работе [11] в качестве одномерных проводящих каркасов использовали УНТ для создания эффективных проводящих сетей между частицами серебряного наполнителя в проводящих клеях. Замечено, что после добавления УНТ значительно улучшаются проводящие и механические свойства клеевых композиций.

Для регулирования тиксотропности клеев зачастую используют коллоидную кремниевую кислоту (аэросил). По данным работы [12] добавление аэросила приводит к повышению вязкости и сокращению времени отверждения клеевой композиции, а также появлению плот-

ного клеевого шва с малыми усадочными напряжениями.

В рамках развития направления по разработке тепло- и электропроводящих клеев целью данной работы является исследование влияния медных частиц и углеродных нанотрубок на тепло- и электропроводность эпоксидных клеев.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются клеевые композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, наполненные частицами меди размером 70 мкм в количестве от 0 до 150 мас. %. Отвердителем служил триэтилентетрамин (ТЭТА). Ряд композиций модифицировался многостенными УНТ в количестве от 0,1 до 0,3 масс. % в расчете на 100 масс. % ЭД-20. Наполнителем также служили частицы коллоидной кремниевой кислоты со средней удельной поверхностью 175 м²/г (ORSIL 175).

Процесс диспергирования УНТ в ЭД-20 проводился с помощью гомогенизатора ультразвукового SONICS MATERIAL Vibra-Cell VC 505 в течение трех минут с амплитудой 35 %. Отверждение всех клеевых композиций проводили в течение 24 часов при 25 °С с последующим термостатированием в течение 12 часов при 100 °С.

Температуропроводность измеряли на приборе Netzsch LFA 467 в соответствии с ГОСТ Р 57943-2017 с последующим определением коэффициента теплопроводности с учетом теплоемкости материала. Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь образцов рассчитывали по результатам измерений их электрической емкости при помощи измерителя иммитанса Е7-25 производства Минского объединения МНИПИ в диапазоне частот 1000 Гц – 1 МГц.

С использованием данных по диэлектрической проницаемости и тангенсу угла диэлектрических потерь рассчитывали электрическое сопротивление образцов отвержденных материалов по формуле [13]:

$$\rho = \frac{1,8 \cdot 10^{10}}{\operatorname{tg} \delta \cdot \varepsilon \cdot f},$$

где $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, ε – диэлектрическая проницаемость, f – частота измерения, Гц.

Прочность при сдвиге склеенных металлических пластин измеряли на разрывной машине Zwick Roell 0,5 kN в соответствии с ГОСТ 14759-69.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты тепло-

физических характеристик клеевых композиций, содержащих разное количество меди.

Таблица 1

Значения температуропроводности (α), теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ)* клеевых композиций в зависимости от содержания меди

Содержание меди, масс. %	α , мм ² /с	C_p , Дж/(г · К)	λ , (Вт/м · К)
0	0,144	1,032	0,223
50	0,213	0,932	0,336
70	0,232	0,879	0,368
100	0,317	0,818	0,520
130	0,365	0,779	0,648
150	0,363	0,779	0,640

* П р и м е ч а н и е : температура испытания 25 °С

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением содержания частиц меди от 0 до 130 масс. % коэффициент теплопроводности образцов возрастает от 0,22 до 0,65 Вт/м · К. Дальнейшее повышение содержания медного наполнителя до 150 масс. % включительно не приводит к росту значений λ . Таким образом, дозировка частиц меди в количестве 130 масс. % в условиях проведенного эксперимента обеспечивает

наибольший эффект в части теплопроводности материала. На основании этого композиция с указанным содержанием частиц меди была выбрана для дальнейших исследований.

В табл. 2 приведены теплофизические характеристики композиции на основе ЭД-20, содержащей 130 масс. % медных частиц и дополнительно 1 масс. % аэросила.

Таблица 2

Значения температуропроводности (α), теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ)* клеевой композиции, содержащей 130 масс. % медных частиц и 1 масс. % аэросила

Значение теплофизической характеристики	α , мм ² /с	C_p , Дж/(г·К)	λ , (Вт/м·К)
	0,423	0,901	0,829

* П р и м е ч а н и е : температура испытания 25 °С

Сравнение коэффициентов теплопроводности композиций, содержащих 130 масс. % частиц меди (см. табл. 1 и 2), показывает, что введение аэросила в обозначенном количестве способствует повышению значения λ примерно на 22 %. В случае увеличения содержания аэросила резко нарастает вязкость композиции и ухудшается ее технологичность. Это обстоя-

тельство детерминирует определенное ограничение использования такой пастообразной композиции в качестве клеевой.

В табл. 3 приведены результаты определения теплофизических характеристик композиций, дополнительно модифицированных УНТ в количестве от 0,1 до 0,3 масс. %.

Таблица 3

Влияние содержания УНТ на значения температуропроводности (α), теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ)* клеевой композиции, содержащей 130 масс. % медных частиц и 1 масс. % аэросила

Содержание УНТ, масс. %	α , мм ² /с	C_p , Дж/(г · К)	λ , (Вт/м · К)
0,1	0,323	0,765	0,560
0,2	0,334	0,762	0,599
0,3	0,357	0,719	0,605

* П р и м е ч а н и е : температура испытания 25 °С

Анализ данных табл. 3 показывает, что модификация клеевых композиций путем введения 0,1–0,3 масс. % УНТ не оказывает значимого влияния на теплофизические характеристики. Возможно, это связано с неравномер-

ным распределением УНТ в объеме композиции.

В табл. 4 представлены результаты определения электрического сопротивления материалов при переменном напряжении и частоте $5 \cdot 10^5$ Гц.

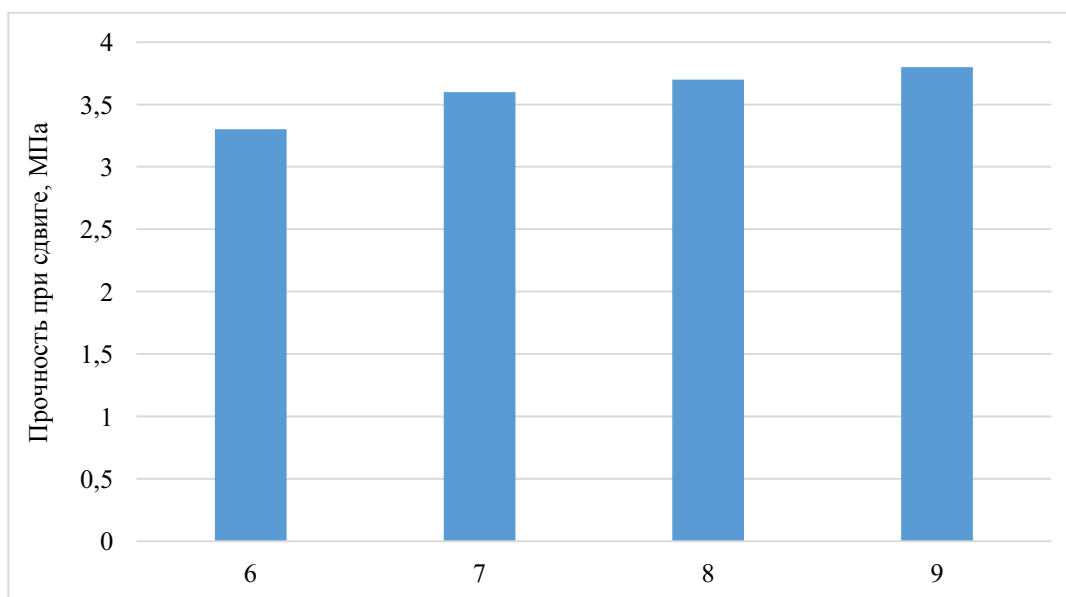
Таблица 4

Значения электрического сопротивления материалов на основе ЭД-20 при переменном напряжении и частоте измерения $5 \cdot 10^5$ Гц

№	Тип и количество модифицирующего наполнителя (масс. %)	Электрическое сопротивление, Ом · м · 10^{-4}
1	частицы меди (50)	19,1
2	частицы меди (70)	16,8
3	частицы меди (100)	9,5
4	частицы меди (130)	8,3
5	частицы меди (150)	4,5
6	частицы меди (130) + аэросил (1)	5,0
7	частицы меди (130) + аэросил (1) + УНТ (0,1)	2,3
8	частицы меди (130) + аэросил (1) + УНТ (0,2)	1,8
9	частицы меди (130) + аэросил (1) + УНТ (0,3)	3,6

Как следует из данных табл. 4, с увеличением содержания частиц меди электрическое сопротивление ожидаемо снижается. Добавка аэросила позволяет снизить данный показатель почти на 40 % (сравнение композиций под номерами 4 и 6). В свою очередь, модификация УНТ обеспечивает дополнительный эффект по улучшению проводимости.

Поскольку исследуемые объекты предназначены для практического применения в качестве клеевых составов, то было необходимо провести оценку адгезионных свойств путем определения прочности при сдвиге образцов металлических пластин, склеенных композициями, демонстрирующими лучшие показатели по тепло- и электропроводности. Полученные данные приведены на рисунке.



Значения прочности при сдвиге композиций, содержащих 130 масс. % частиц меди и 1 масс. % аэросила, в зависимости от количества УНТ (масс. %):
6 – 0; 7 – 0,1; 8 – 0,2; 9 – 0,3

Из гистограммы рисунка следует, что все исследуемые объекты характеризуются близкими значениями прочности при сдвиге между двумя металлическими субстратами, которая изменяется в пределах 3,3–3,9 МПа.

Таким образом, в целом, можно заключить, что композиции аминного отверждения на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированные частицами меди, аэросила и углеродными нанотрубками, могут быть использованы в качестве клеевых, обладающих одновременно удовлетворительными тепло- и электропроводящими свойствами. Для повышения уровня последних, по всей видимости, необходимо использовать частицы меди меньших размеров, что является предметом дальнейших исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Беседнов, К. Л.* Влияние состава и условий термообработки на проводящие свойства серебряносодержащих токопроводящих клеевых композиций (Обзор). Часть 1 / К. Л. Беседнов, А. П. Петрова, Н. Ф. Лукина, А. Ю. Исаев // Труды ВИАМ, 2021. – № 5 (99). – С. 64–67.
2. *Олихова, Ю. В.* Электропроводящие эпоксидные клеи, наполненные углеродными наполнителями / Ю. В. Олихова, О. И. Лобан, М. В. Ковалев, М. А. Фролова // XLVII Академические чтения по космонавтике 2023 : Сборник тезисов, посвященный памяти академика С. П. Королева и других выдающихся отечественных ученых — пионеров освоения космического пространства, Москва, 24–27 января 2023 года. Том 2. – Москва: Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2023. – С. 191–192.
3. *Шестаков, А. С.* Токопроводящие клеи. Проблемы и решения / А. С. Шестаков, В. И. Привалов // Инновационные аспекты социально-экономического развития региона : Сборник статей по материалам участников VI Ежегодная научная конференция аспирантов МГОТУ, Москва, 17 декабря 2015 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Научный консультант», 2015. – С. 430–436.
4. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives / R. Aradhana, S. Mohanty, S. Nayak, K. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020. – 102596. doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.10259.
5. Pat. US 8795837B2 United States of America, B32B 27/38, B32B 27/20, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, C08K 13/04, C08G 59/18. Adhesives With Thermal Conductivity Enhanced By Mixed Silver Fillers / T. L. Hartman, S. Anagnostopoulos, P. Crudele. – 2014.
6. Pat. EP 0719299 B1 Great Britain, C08K 3/08, C09J 201/00, C09J 9/02, C09J 11/04. Adhesive paste containing polymeric resin / R. L. Dietz, D. M. Peck. – 2001.
7. Pat. US 9589693 B2 United States of America, H01B 1/02, B32B 5/16, C09J 9/02, C09J 11/04, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, H01R 4/04. Electrically conductive adhesives / G. Dreezen, L. Theunissen, C. Van der Borgh. – 2017.
8. Using nano hexagonal boron nitride particles and nano cubic silicon carbide particles to improve the thermal conductivity of electrically conductive adhesives / H. Cui, D. Li, & Fan, Q. Electronic Materials Letters, 9(1), 2013. – 1–5. doi:10.1007/s13391-012-2114-y.
9. Microstructure, resistivity, and shear strength of electrically conductive adhesives made of silver-coated copper powder / Z. S. Hamrah, V. A. Lashgari, M. D. Mohammadi, Uner, M. Pourabdoli // Microelectronics Reliability, 127, 2021. – 114400. doi.org/10.1016/j.microrel.2021.114400.
10. Characterization of electrolytically developed copper filled epoxy adhesive for space applications / Akhil K. Poddar, Siddharth S. Patel, A. Kumar, Hitesh D. Patel, B. Satyanarayana // Hybrid Advances, 8, 2025.
11. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes / J. Luo, Z. Cheng, C. Li, L. Wang, C. Yu, Y. Zhao, Y. Yao // Composites science and technology, 129, 2016. – P. 191–197. doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.026.
12. *Соколова, Е. Г.* Влияние аэросила технического на свойства клеевых композиций / Е. Г. Соколова, Д. С. Русаков, Г. С. Варанкина, А. Н. Чубинский // Известия ВУЗов. Лесной журнал, 2021. – № 3 (381). – С. 133–144.
13. *Сухарников, А. Е.* Электротехническое материаловедение : учеб. пособие / А. Е. Сухарников. – Казань : Казан. гос. энерг. ун-т, 2019. – 180 с.

REFERENCES

1. *Besednov, K. L., Petrova A. P., Lukina N. F., Isaev A. Ju.* Vliyanie sostava i uslovij termooobrabotki na provodjashhie svoystva serebrosoderzhashhih tokoprovodjashhih kleevyh kompozicij (obzor). ChAST" 1 // Trudy VIAM. – 2021. – № 5 (99). – P. 64–77.
2. Electrically conductive epoxy adhesives filled with carbon fillers / Yu. V. Olikhova, O. I. Loban, M. V. Kovalev, M. A. Frolova // XLVII Academic Readings on Cosmonautics 2023 : A collection of abstracts dedicated to the memory of Academician S. P. Korolev and other outstanding Russian scientists – pioneers of space exploration, Moscow, January 24–27, 2023. Volume 2. – Moscow: Bauman Moscow State Technical University (National Research University), 2023. – Pp. 191–192.
3. *Shestakov, A. S.* Conductive adhesives. Problems and solutions / A. S. Shestakov, V. I. Privalov // Innovative aspects of socio-economic development of the region : A collection of articles based on the materials of the participants of the VI Annual Scientific Conference of graduate Students of MGOTU, – Moscow, December 17, 2015. – Moscow: Scientific Consultant Limited Liability Company, 2015. – Pp. 430–436.
4. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives / Aradhana, R., Mohanty, S., Nayak, S. K. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020. – 102596. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2020.10259.
5. Pat. US 8795837IN2 United States of America, B32B 27/38, B32B 27/20, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, C08K 13/04, C08G 59/18. Adhesives With Thermal Conductivity Enhanced By Mixed Silver Fillers / T. L. Hartman, S. Anagnostopoulos, P. Crudele. – 2014.
6. Pat. EP 0719299 B1 Great Britain, C08K 3/08, C09J 201/00, C09J 9/02, C09J 11/04. Adhesive paste containing polymeric resin / R. L. Dietz, D. M. Peck. – 2001.
7. Pat. US 9589693 B2 United States of America, H01B 1/02, B32B 5/16, C09J 9/02, C09J 11/04, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, H01R 4/04. Electrically conductive adhesives / G. Dreezen, L. Theunissen, C. Van der Borgh. – 2017.
8. Using nano hexagonal boron nitride particles and nano cubic silicon carbide particles to improve the thermal conductivity of electrically conductive adhesives / H. Cui, D. Li, & Fan, Q. Electronic Materials Letters, 9(1), 2013. – 1–5. doi:10.1007/s13391-012-2114-y.

tivity of electrically conductive adhesives / Cui, H., Li, D., & Fan, Q. *Electronic Materials Letters*, 9(1), 2013. – 1–5. doi:10.1007/s13391-012-2114-y.

9. Microstructure, resistivity, and shear strength of electrically conductive adhesives made of silver-coated copper powder / Hamrah, Z. S., Lashgari, V. A., Mohammadi, M. D., Uner, Pourabdoli, M. // *Microelectronics Reliability*, 127, 2021. – 114400. doi.org/10.1016/j.microrel.2021.114400.

10. Characterization of electrolytically developed copper filled epoxy adhesive for space applications / Akhil K. Poddar, Siddharth S. Patel, A. Kumar, Hitesh D. Patel, B. Satyanarayana // *Hybrid Advances*, 8, 2025.

11. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes / Luo, J., Cheng, Z., Li, C., Wang, L., Yu, C., Zhao, Y., Yao, Y. // *Composites science and technology*, 129, 2016. – P. 191–197. doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.026.

12. The influence of technical aerosil on the properties of adhesive compositions / E. G. Sokolova, D. S. Rusakov, G. S. Varankina, A. N. Chubinsky // *Izvestiya VUZov. Forest magazine*. 2021. No. 3 (381). – Pp. 133–144.

13. *Sukharnikov, A. E. Electrotechnical materials science : textbook. the manual / A. E. Sukharnikov. – Kazan : Kazan State Energy University, 2019. – 180 p.*

O. V. Kuvshinova, D. A. Nilidin, S. V. Mednikov, M. A. Vaniev

INFLUENCE OF COPPER PARTICLES AND CARBON NANOTUBES ON THE THERMAL AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF EPOXY RESIN ADHESIVE COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of copper particles, aerosil, and multi-walled carbon nanotubes on the thermal and electrical conductive properties of amine-cured adhesive compositions based on ED-20 epoxide resin has been studied. It has been found that the best thermal and electrical conductive properties are achieved with a copper content of more than 130 wt. %. Introduction of 1 wt. % of fine particles of colloidal silicic acid provides the technical result of increasing the coefficient of thermal conductivity by 22 % and reducing electrical resistance by 40 %. It was revealed that the additional modification of the compositions with carbon nanotubes has a positive effect on the electrically conductive properties. Glued metal plates using adhesive compositions are characterized by shear strength in the range of 3,3–3,9 MPa.

Keywords: glue, thermal conductivity, electrical conductivity, epoxy resin, copper particles, carbon nanotubes, colloidal silicic acid

УДК 544.527; 66.085.3; 661.742.24

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-57-61

*Ю. М. Мкртчян, А. Д. Алганова, О. В. Сучильникова, П. П. Криулина
К. В. Савин, Е. В. Лосев, И. В. Щербатых, Н. В. Сидоренко, М. А. Ваниев*

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПОСТ-ОБРАБОТКЕ НА СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ 3D-DLP ПЕЧАТИ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru

Проведено исследование влияния параметров пост-обработки, таких как время и температура УФ-облучения, на физико-механические и термомеханические свойства изделий, получаемых методом 3D-DLP печати. Установлено, что оптимальные условия засветки для достижения максимальной прочности и теплостойкости составляют 60 минут при температуре 60 °С.

Ключевые слова: 3D-DLP печать, фотополимеризующая композиция, пост-обработка, УФ-облучение

Использование методов аддитивных технологий, базирующихся на фотохимическом иницировании радикальной полимеризации, позволяет в широких пределах варьировать свой-

ства получаемых материалов, поскольку для изготовления жидких фотополимеризующихся композиций (ФПК) отсутствует необходимость использования дорогостоящего оборудования,

© Мкртчян Ю. М., Алганова А. Д., Сучильникова О. В., Криулина П. П., Савин К. В., Лосев Е. В., Щербатых И. В., Сидоренко Н. В., Ваниев М. А., 2025.

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

При проведении исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования ВолгГТУ «Физико-химические методы анализа».

в отличие, например, от процессов экструдирования филаментов для FDM-печати. Вместе с тем, пост-обработка полученных полимеризацией изделий в большинстве случаев не может быть сведена к простейшим операциям, базирующимся на физических процессах. Режим пост-обработки, заключающейся в отмывке незаполимеризовавшейся ФПК растворителем, удалении поддерживающих образец элементов, сушке и последующей дополимеризации сшитого полимера [1; 2] в технологии фотополимерной 3D-печати играет значительную роль как в обеспечении точности [3; 4; 5], так и в достижении высокого уровня свойств конечных изделий [6]. Эффективность дополимеризации зависит от химической структуры исходных компонентов ФПК, поскольку она определяет проникающую способность УФ-излучения [7], а также от длительности облучения и температуры, при которой осуществляется дополимеризация [8]. Имеющиеся литературные данные не содержат обобщенных закономерностей, пригодных для прогнозирования оптимальных условий пост-обработки с учетом химической структуры компонентов ФПК. Большая часть исследований посвящена промышленным ФПК с неизвестным составом, например, общего [9] и стоматологического назначения. В работе [10] исследованы биосовместимые ФПК Formlabs Dental LT Clear V2, а также композиции Next-Dent OrthoFlex [11].

Принимая во внимание вышеизложенное, цель настоящей работы заключается в экспериментальной оценке влияния условий пост-обработки на конечные свойства сшитых полимеров, получаемых на базе модельной композиции на основе олигомеров, выпускаемых отечественной промышленностью.

Экспериментальная часть

В качестве основных компонентов ФПК использовали метакриловые олигомеры производства ООО «Химтранзит»: олигоуретандиметакрилат марки ОУМА МТМ и диметакрилат

триэтиленгликоля (ТГМ-3), совместимые во всем диапазоне концентраций.

Фотоинициатором служил ВАРО (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, Omnirad 819, IGM Resins, Нидерланды).

Вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре «Brookfield DV-П+Pro(LV)» (США) в соответствии с ГОСТ 25276-82 при скорости сдвига 10 с^{-1} . Измерительная геометрия – цилиндр в цилиндре, ротор (шпиндель) 21, температура 25 °С и 50 °С, объем образца 8 мл.

Стандартные образцы печатали на 3D-принтере MiniCube ULTRA (источник излучения – светодиод 405 нм, производитель – ООО «Миникуб», Россия). Толщина слоя при печати 37,5 микрон, длительность печати 8 часов.

Досветку образцов осуществляли на установке Formlabs FormCure (Formlabs, США), снабженной светодиодными источниками излучения с длиной волны 405 нм.

Образцы после печати отмывали изопропанолом (ч. д. а.) АО «Экос-1» в течение 20 минут; поддерживающие элементы удаляли механически, затем образцы сушили 24 часа в отсутствии доступа света.

Физико-механические характеристики определяли с использованием универсальной испытательной машины фирмы Zwick/Roell марки Zwicki Z5.0 в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (растяжение) и ГОСТ 4648-2014 (изгиб).

Деформационную теплостойкость определяли на установке Gotech HDT-HV-2000-3 (Gotech, Китай) по ГОСТ 12021-2017 по методу В.

Твердость измеряли с помощью портативного твердомера ТН210 (TIME Group Inc, Китай) в соответствии с ГОСТ 24621-2015.

Для определения плотности (ГОСТ 15139-69) использовали плотномер Н-300 S (Hildebrand, Германия).

Обсуждение результатов

Вязкость является одним из определяющих технологических параметров при 3D-печати из ФПК. Первичный отбор композиций производился на основе именно этого показателя.

Таблица 1

Динамическая вязкость композиций при разных соотношениях ТГМ-3 и ОУМА МТМ

Соотношение компонентов			Динамическая вязкость при 25 °С, мПа · с	Динамическая вязкость при 50 °С, мПа · с
№	ТГМ, %	ОУМА МТМ, %		
1	75	25	30,0	16,3
2	50	50	77,3	45,0
3	25	75	341,0	71,6

В целом по диапазону вязкости все три соотношения пригодны для применения в 3D-DLP печати. Вместе с тем, предпочтительней было использование композиции с соотношением компонентов 50/50, на основе которой

и готовились ФПК для дальнейших исследований.

На первом этапе было изучено влияние времени облучения на свойства получаемых образцов (табл. 2).

Таблица 2

Влияние времени пост-обработки на свойства материалов

Показатели Время, мин	0	20	40	60
σ_{pm} , МПа	54	86	89	91
σ_{fm} , МПа	101	115	123	130
Твердость, усл. ед. Шор Д	87			
$T_f0,45$, °С	63	109	116	121
Плотность, г/см ³	1,227			
σ_{pm} – Условная прочность при растяжении, МПа σ_{fm} – Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа $T_f0,45$ – Деформационная теплостойкость, °С				

Досветка (пост-обработка) проводилась в течение 20, 40 и 60 минут с каждой стороны при температуре 60 °C. Также были протестированы образцы без дополнительного УФ-облучения. Представленные в табл. 2 данные демонстрируют рост прочности при растяжении с 54 МПа до 91 МПа (на 68 %), изгибающего напряжения со 101 МПа до 130 МПа (на 28 %)

и деформационной теплостойкости с 63 МПа до 121 МПа (на 92 %), обусловленные закономерным увеличением глубины отверждения сетчатого полимера.

В дальнейшем время пост-обработки составляло 60 минут, а температура облучения варьировалась от 20 ± 5 °C (комнатная) до 80 °C с шагом 20 °C (табл. 3).

Таблица 3

Влияние температуры пост-обработки на свойства материалов

Показатели T, °C	20	40	60	80
σ _{pm} , МПа	86	92	91	81
σ _{fm} , МПа	116	116	130	111
Твердость, усл. ед. Шор Д	87			91
T _f 0,45, °C	90,2	97,0	120,7	134,3
Плотность, г/см ³	1,227			
σ _{pm} – Условная прочность при растяжении, МПа σ _{fm} – Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа T _f 0,45 – Деформационная теплостойкость, °C				

Анализ данных показал, что при повышении температуры до 60 °C происходит увеличение прочностных характеристик. Дальнейшее повышение температуры до 80 °C приводит к снижению прочности при растяжении на 11 % и прочности при изгибе на 15 %. По-видимому, это может объясняться увеличением числа дефектов в структуре материала вследствие слишком быстрого испарения изопропанола в процессе пост-обработки. Одновременно

с этим наблюдается увеличение деформационной теплостойкости образцов, что, вероятно, связано с повышением степени сшивки полимерной матрицы. Данное предположение подтверждается также увеличением твердости.

Таким образом, установлено, что теплостойкость и прочность образцов, полученных методом 3D-DLP печати, существенно зависят от параметров пост-обработки. Выявлено, что оптимальным является режим облучения в те-

чение 60 минут при температуре 60 °С, при котором достигается максимальный рост прочности при растяжении (на 68%), прочности при статическом изгибе (на 28 %) и деформационной теплостойкости (на 92 %).

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации технологического процесса 3D-печати и улучшения качества конечных изделий, получаемых из ФПК на базе ОУМА МТМ и ТГМ-3.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Karakurt, I. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing / I. Karakurt, L. Lin // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 28. – P. 134–143. – ISSN 2211-3398. – DOI: 10.1016/j.coche.2020.04.001.
2. Shah, M. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications / M. Shah, A. Ullah, K. Azher, A. U. Rehman, W. Juan, N. Aktürk, C. S. Tüfekci, M. U. Salamci // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13, № 2. – P. 1456–1496. – ISSN 2046-2069. – DOI: 10.1039/d2ra06522c.
3. Cao, J. E. Influence of different post-processing methods on the dimensional accuracy of 3D-printed photopolymers for dental crown applications – A systematic review / J. Cao, X. Liu, A. Cameron, J. Aarts, J. J. Choi // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2024. – Vol. 150. – Art. 106314. – ISSN 1751-6161. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2023.106314.
4. Wu, D. Mechanics of shape distortion of DLP 3D printed structures during UV post-curing / D. Wu, Z. Zhao, Q. Zhang, H. J. Qi, D. N. Fang // *Soft Matter*. – 2019. – Vol. 15, № 30. – P. 6151–6159. – DOI: 10.1039/C9SM00725C.
5. Popescu, V. S. Impact of UV post processing on simple 3D printed parts using masked stereolithography / V. S. Popescu, I. M. Popescu // *International Journal of Mechatronics and Applied Mechanics*. – 2024. – № 18. – P. 86–92.
6. Piedra-Cascón, W. 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review / W. Piedra-Cascón, V. R. Krishnamurthy, W. Att, M. Revilla-León // *Journal of Dentistry*. – 2021. – Vol. 109. – Art. 103630. – ISSN 0300-5712. – DOI: 10.1016/j.jdent.2021.103630.
7. Chaudhary, R. Additive manufacturing by digital light processing: a review / R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni et al. // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2023. – Vol. 8. – P. 331–351. – DOI: 10.1007/s40964-022-00336-0.
8. Danielak, A. The effect of layer height and post-curing temperature on the shape memory properties of smart polymers in vat photopolymerization / A. Danielak, S. S. Chauhan, A. Islam, J. Andrzejewski, D. B. Pedersen // *Rapid Prototyping Journal*. – 2023. – Vol. 29, № 2. – P. 354–365. – DOI: 10.1108/RPJ-06-2021-0138.
9. Jeršovaitė, J. Biocompatibility enhancement via post-processing of microporous scaffolds made by optical 3D printer / J. Jeršovaitė, U. Šarachovaitė, I. Matulaitienė, G. Niaura, D. Baltrikienė, M. Malinauskas // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2023. – Vol. 11. – Art. 1167753. – DOI: 10.3389/fbioe.2023.1167753.
10. Neoh, S. P. Effect of post-processing on the surface, optical, mechanical, and dimensional properties of 3D-printed orthodontic clear retainers / S. P. Neoh, A. Khantachawana, P. Santiwong, R. Chintavalakorn, T. Srihirin // *Clinical Oral Investigations*. – 2025. – Vol. 29, № 1. – P. 48. – DOI: 10.1007/s00784-024-06120-4.
11. Diab, R. R. Effect of printing parameters and post-curing on mechanical properties of photopolymer parts fabricated via 3D stereolithography printing / R. R. Diab, A. Enzi, O. H. Hassoon // *IJUM Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 24, № 2. – P. 225–238. – DOI: 10.31436/ijumej.v24i2.2778.

REFERENCES

1. Karakurt I., Lin L. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 28. – P. 134–143. – ISSN 2211-3398. – DOI: 10.1016/j.coche.2020.04.001.
2. Shah M., Ullah A., Azher K., Rehman A. U., Juan W., Aktürk N., Tüfekci C. S., Salamci M. U. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13, № 2. – P. 1456–1496. – ISSN 2046-2069. – DOI: 10.1039/d2ra06522c.
3. Cao J., Liu X., Cameron A., Aarts J., Choi J. J. E. Influence of different post-processing methods on the dimensional accuracy of 3D-printed photopolymers for dental crown applications – A systematic review // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2024. – Vol. 150. – Art. 106314. – ISSN 1751-6161. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2023.106314.
4. Wu D., Zhao Z., Zhang Q., Qi H. J., Fang D. N. Mechanics of shape distortion of DLP 3D printed structures during UV post-curing // *Soft Matter*. – 2019. – Vol. 15, № 30. – P. 6151–6159. – DOI: 10.1039/C9SM00725C.
5. Popescu V. S., Popescu I. M. Impact of UV post processing on simple 3D printed parts using masked stereolithography // *International Journal of Mechatronics and Applied Mechanics*. – 2024. – № 18. – P. 86–92.
6. Piedra-Cascón W., Krishnamurthy V. R., Att W., Revilla-León M. 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review // *Journal of Dentistry*. – 2021. – Vol. 109. – Art. 103630. – ISSN 0300-5712. – DOI: 10.1016/j.jdent.2021.103630.
7. Chaudhary R., Fabbri P., Leoni E. et al. Additive manufacturing by digital light processing: a review // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2023. – Vol. 8. – P. 331–351. – DOI: 10.1007/s40964-022-00336-0.
8. Danielak A., Chauhan S. S., Islam A., Andrzejewski J., Pedersen D. B. The effect of layer height and post-curing temperature on the shape memory properties of smart polymers in vat photopolymerization // *Rapid Prototyping Journal*. – 2023. – Vol. 29, № 2. – P. 354–365. – DOI: 10.1108/RPJ-06-2021-0138.
9. Jeršovaitė J., Šarachovaitė U., Matulaitienė I., Niaura G., Baltrikienė D., Malinauskas M. Biocompatibility enhancement via post-processing of microporous scaffolds made by optical 3D printer // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2023. – Vol. 11. – Art. 1167753. – DOI: 10.3389/fbioe.2023.1167753.
10. Neoh S. P., Khantachawana A., Santiwong P., Chintavalakorn R., Srihirin T. Effect of post-processing on the surface, optical, mechanical, and dimensional properties of 3D-printed orthodontic clear retainers // *Clinical Oral Investigations*. – 2025. – Vol. 29, № 1. – P. 48. – DOI: 10.1007/s00784-024-06120-4.
11. Diab R. R., Enzi A., Hassoon O. H. Effect of printing parameters and post-curing on mechanical properties of photopolymer parts fabricated via 3D stereolithography printing // *IJUM Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 24, № 2. – P. 225–238. – DOI: 10.31436/ijumej.v24i2.2778.

*I. M. Mkrtchian, A. D. Alganova, O. V. Suchilnikova, P. P. Kriulina
K. V. Savin, E. V. Losev, I. V. Shcherbatykh, N. V. Sidorenko, M. A. Vaniev*

**THE EFFECT OF DURATION OF UV-RADIATION TIME
AND POST-PROCESSING TEMPERATURE ON THE PROPERTIES
OF THE SAMPLES PRODUCED BY DLP METHOD OF 3D PRINTING**

Volgograd State Technical University

Abstract. A study has been conducted in order to examine the effect of post-processing characteristics, such as time and UV-radiation temperature, on the physico-mechanical and thermomechanical properties of the products produced by the 3D-DLP printing. It has been discovered that the optimal conditions for illumination in order to attain maximum durability and heat-resistance are 60 minutes with the temperature of 60 °C.

Keywords: 3D-DLP printing, photopolymerizing composition, post-processing, UV-radiation

УДК 678.046.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-61-69

*Е. С. Бочкарев*¹, А. Н. Гайдадин¹, Р. Я. Дебердеев², Д. А. Нилидин¹
Шейх Осман Амани¹, Е. В. Кондратьев¹, И. Д. Иванов¹*

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН***

¹Волгоградский государственный технический университет

²Казанский национальный исследовательский технологический университет

*E-mail: w_tovn@mail.ru

В работе исследовано влияние экспериментальных образцов полимерной серы на изменение динамических показателей вулканизатов в сравнении с ромбической серой и промышленно выпускаемой полимерной серой ОТ-20. Для вулканизатов получены диаграммы типа «Коула-Коула» и значения густоты сшивок сетки поперечных связей, определена плотность химических связей. Отмечено различие типа диаграмм «Коула-Коула» для малонаполненных образцов эластомерных материалов, вулканизованных полимерной и ромбической серой. Показано, что экспериментальные образцы полимерной серы, исследуемые в резинах на основе полиизопренового каучука, по комплексу динамических показателей соответствовали промышленно производимой полимерной сере марки ОТ-20.

Ключевые слова: эластомеры, полимерная сера, динамические испытания, плотность сшивания, энергия активации

Введение

В последнее время основными тенденциями развития и совершенствования рецептурной базы современных резин, направленных на обеспечение конкурентных преимуществ изделий, стали поиск новых добавок [1–5] и совершенствование форм известных [6; 7]. Вулканизирующие агенты, наиболее распространенным из которых является сера, определяют значительную часть свойств материала. По данным информационно-аналитического центра RUPEC объемы добываемой серы в 2023 году на территории РФ составили порядка 7 млн тонн, небольшая часть из которых закрывает потребности рези-

новой промышленности. Одной из форм данного продукта является полимерная сера, обладающая улучшенной диспергируемостью и повышенной устойчивостью к выцветанию, что способствует росту долговечности и устойчивости к термическому старению [8–10], а также улучшению механических свойств резины [10–12]. В работе [13] представлены данные по кинетике вулканизации резин с использованием полимерной серы, что подтверждает интерес к этому ингредиенту. Как следствие, интерес к разработке новых способов получения [14–16] и стабилизации полимерной серы [17] со стороны потребителей постоянно нарастает.

© Бочкарев Е. С., Гайдадин А. Н., Дебердеев Р. Я., Нилидин Д. А., Шейх Осман Амани, Кондратьев Е. В., Иванов И. Д., 2025.

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (FZUS-2024-0001).

Несмотря на большой объем информации, представленной в вышеприведенных публикациях, авторами отмечено недостаточное количество исследований, посвященных влиянию полимерной серы на динамические и релаксационные свойства резин. В результате установление взаимосвязи между динамическими свойствами и параметрами сетки поперечных связей, сформированной с участием полимерной серы является актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование влияния полимерной серы на технологические и технические свойства резин на основе полиизопренового каучука. Объектами исследований являются молотая сера, традиционно используемая для вулканизации каучуков, полимерная сера, уже нашедшая применение в производстве эластомерных изделий, и опытные образцы полимерной серы, полученные в результате поисковых работ. Ключевым моментом является оценка зависимостей кинетики вулканизации, деформационно-прочностных показателей и динамических характеристик вулканизатов от типа используемой серы.

Экспериментальная часть

В роли объектов исследования выступали образцы серы молотой (температура плавления 112,5 °С, содержание нерастворимой в сероводороде серы 0 %), традиционно используемой в производстве эластомерных композиций [18] и полимерная сера ОТ-20 (температура плавления 121,5 °С, содержание нерастворимой в сероводороде серы 80 %) [19], производства Российской Федерации, экспериментальные образцы полимерной серы, получены в КНИТУ (Казань) и предоставлены для испытаний в ВолгГТУ.

Экспериментальные образцы полимерной серы, использованные в ходе исследований, представляют собой порошки желтого и желто-серого цвета: сера полимерная образец № 1 (температура плавления 118,7 °С, содержание нерастворимой в сероводороде серы 27 %); сера полимерная образец № 2 (температура плавления 118,8 °С, содержание нерастворимой в сероводороде серы 39 %).

Рецептуры исследованных резиновых смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептура исследуемых резиновых смесей

Ингредиент	Шифры исследуемых смесей			
	СКИ-0	СКИ-А1	СКИ-А2	СКИ-20
Каучук СКИ-3	100,00	100,00	100,00	100,00
Оксид цинка	5,00	5,00	5,00	5,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00	2,00	2,00
Техуглерод П-324 (N330)	35,00	35,00	35,00	35,00
Сульфенамид Ц	0,70	0,70	0,70	0,70
Сера молотая	2,5	0,50	0,50	0,50
Сера полимерная образец № 1	0,00	2,5	0,00	0,00
Сера полимерная образец № 2	0,00	0,00	2,5	0,00
Сера полимерная ОТ-20	0,00	0,00	0,00	2,5
ИТОГО	144,95	145,7	145,7	145,7

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320/150/150 в соответствии с ГОСТ Р 54554-2011. Вулканизационные характеристики изучали с помощью реометра MonTech MDR 3000 Professional в соответствии с ГОСТ 34751-2021.

Физико-механические свойства образцов определяли на разрывной машине ZwickRoell 5,0 kN (ГОСТ 270-75). Твердость вулканизатов измеряли твердомером ТН200 Шор А (ГОСТ 263-75).

Исследование динамических характеристик эластомеров и оценку эффектов Пейна и Маллинза проводили на реометре MonTech MDR 3000 Professional в режиме работы DMDR в соответствии с АСТМ Д6601-02. Определение релаксации напряжений осуществляли по ISO 13145:2012.

Значение плотности химической сшивки ν_{ch} определялось по данным равновесного набухания образцов в толуоле. Расчет проводили с использованием уравнения Флори – Ренера [20]:

$$v_{ch} = \frac{V_{r0}}{V_s} \cdot \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3} - 0.5 V_r} \quad (1)$$

где v_{ch} – плотность химической сшивки, моль/см³, V_{r0} – объемная доля каучука в равновесном набухшем образце ненаполненного вулканизата, V_r – объемная доля каучука в равновесном набухшем образце наполненного вулканизата, V_s – молярный объем растворителя, χ – параметр взаимодействия Хаггинса.

Одновременно общую плотность сшивки v_t определяли по изменению сдвиговых деформаций. В этом случае определяют взаимосвязь показателя v_t с равновесным динамическим модулем в соответствии с кинетической теорией эластичности резины [21] по уравнению (2):

$$v_t = \frac{G_\infty}{3RT} \quad (2)$$

где v_t – полная плотность сшивки, моль/см³; G_∞ – равновесный динамический модуль, Па; R – абсо-

лютная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/К·моль), T – температура испытания (373,15 К).

Обсуждение результатов

Для определения оптимального времени вулканизации базовой смеси, содержащей серу молотую, выбраны температуры 140, 150 и 160 °С (рис. 1). По полученным реокинетическим зависимостям был проведен расчет энергии активации вулканизации. Для определения показателей использован хорошо себя зарекомендовавший способ [22]:

$$\ln(M_H - M_t) = \ln B - k_2(t - t_0) \quad (3)$$

где M_H и M_t – максимальное и текущее значение момента сдвига, B – константа модели; k_2 – константа скорости вулканизации основного периода, мин⁻¹.

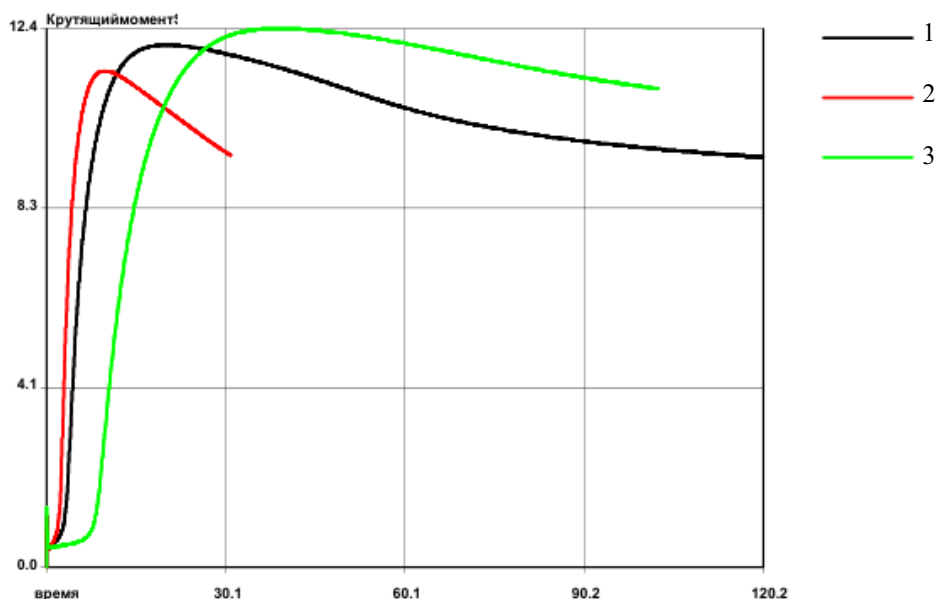


Рис. 1. Определение вулканизационных характеристик резиновой смеси СКИ-3 вулканизованной молотой серой: 1 – 150 °C; 2 – 160 °C; 3 – 140 °C

Энергия активации вулканизации рассчитывалась по уравнению Аррениуса и константам скорости, полученных при выбранных температурах:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT \quad (4)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, кДж/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – температура, К.

Полученное значение энергии активации

составило 98607 кДж/моль. По результатам расчета оптимальный режим вулканизации базовой смеси составил 140 °C в течение 20 минут. Для изготовления всех остальных композиций, исследуемых в работе, авторы придерживались обоснованного для базовой смеси режима.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, содержащих полимерную серу, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 140 °С в течение 20 минут

Обозначение показателей	Шифры исследуемых смесей			
	СКИ-0	СКИ-А1	СКИ-А2	СКИ-20
M_L , дН*м	0,45	0,68	0,46	0,72
M_H , дН*м	12,41	14,51	14,16	14,36
ΔM , дН*м	11,96	13,83	13,7	13,64
t_{s1} , мин	8,58	7,45	7,73	7,2
t'_{90} , мин	21,97	21,5	21,41	20,14
R_v , мин ⁻¹	7,47	7,12	7,31	7,73

Из табл. 2 следует, что эластомеры, содержащие полимерную серу, характеризуются некоторым снижением индукционного периода (t_{s1}) по сравнению с базовым образцом, использование полимерной серы увеличивает значения максимального крутящего момента (M_L). Однако время достижения оптимума вулканизации (t'_{90}) материалов очень близки. Как следствие, влияние образцов полимерной серы аналогично молотой, и можно предполагать близ-

кую структуру сетки поперечных связей для всех образцов. Однако кинетических параметров вулканизации для обоснованного утверждения недостаточно и следует рассмотреть другие показатели композиций.

Прочностные свойства образцов эластомеров и характеристики вулканизационной сетки в зависимости от типа используемой серы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства образцов и характеристики сетки эластомерных материалов

Показатель	Шифры исследуемых смесей			
	СКИ-0	СКИ-А1	СКИ-А2	СКИ-20
σ , МПа	24,2	27,6	27,1	26,6
ϵ , %	590	500	490	510
E 100 %, МПа	1,47	2,3	2,41	2,12
E 300 %, МПа	4,58	4,79	4,94	4,47
Молекулярная масса цепей сетки	5194,57	1237,968	1232,262	1239,793
Плотность поперечного сшивания ν_{ch} , моль/см ³ 10 ⁻⁴	1,77	7,593	7,628	7,582
Общая плотность сшивки ν_t , моль/см ³ 10 ⁻⁴	26,5	33,8	34,7	33,8
Эффект Пейна, кПа	253,2	318,8	343,0	353,2
Эффект Маллинса, кПа	19,9	9,2	31,7	24,3

Из табл. 3 следует, что использование полимерной серы ОТ-20 и полученных экспериментальных образцов позволяет добиться близких значений химической плотности сшивки, так как вулканизаты обладают практически одинаковым значением ν_{ch} и существенно отличаются от показателей вулканизатов с молотой серой. Это определяет более высокие значения условной прочности при растяжении и снижение относительного удлинения при разрыве.

Динамические свойства эластомеров хорошо описываются изменением модуля накопления G' и модуля потерь G'' вулканизатов в зави-

симости от деформации сдвига ($\epsilon_{сдвиг}$). На рис. 2 приведены результаты зависимости G' от деформации сдвига.

Как видно из рисунка, параметры материалов, включающих полимерную серу ОТ-20 и экспериментальные образцы, консолидируются в семейство зависимостей, несущественно отличающихся по значениям модуля G' . Все вулканизаты, содержащие полимерную серу, обладают большим значением модуля по сравнению с базовым (с использованием серы молотой) составом. Полученные данные напрямую подтверждают различия в параметрах вулканиза-

ционной сетки поперечных связей вулканизатов. Можно предположить, что в условиях малой деформации это обусловлено особенностями взаимодействия каучука с частицами технического углерода. В пользу этого свидетельствуют значения эффекта Пейна (разница на кривых рис. 2 между значениями G' при 1 и 100 % деформации сдвига) и эффекта Маллинса (раз-

ница между значениями G' при 1 % деформации сдвига на I и II циклах испытания). Особенно выделяются образцы эластомерных материалов, вулканизованных полимерной серой под шифром СКИ-А1, которые за минуту отдыха практически полностью восстанавливают свою исходную эластичность, демонстрируя минимальное отличие эффекта Маллинса [23].

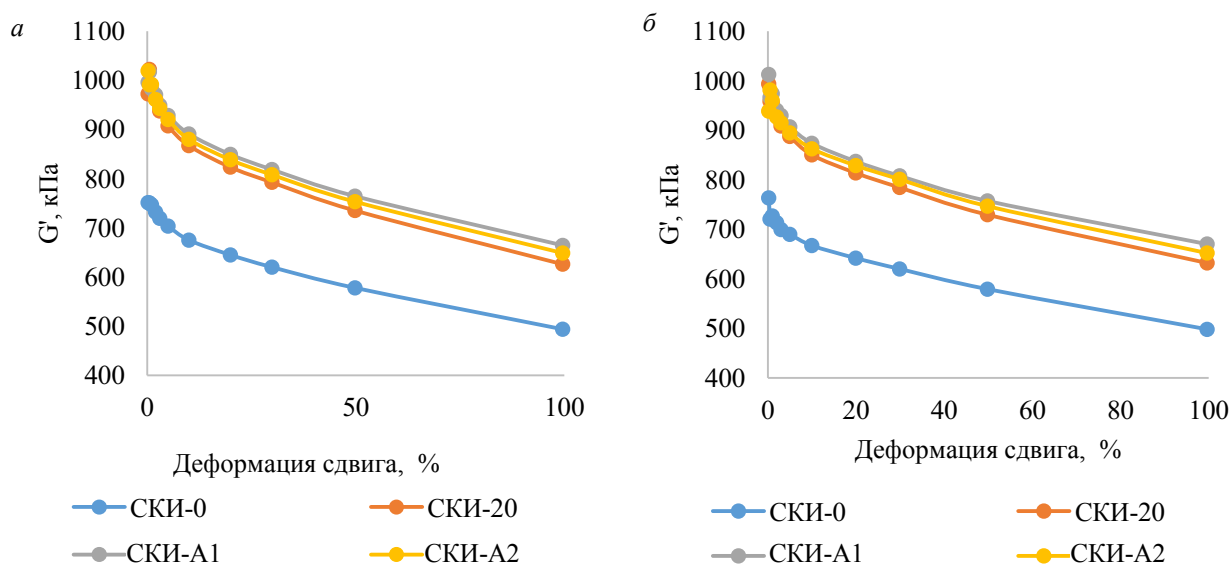


Рис. 2. Зависимость модуля накопления G' от деформации сдвига при динамических испытаниях эластомеров, вулканизованных молотой и полимерной серой:
а – первый цикл испытаний; б – второй цикл испытаний

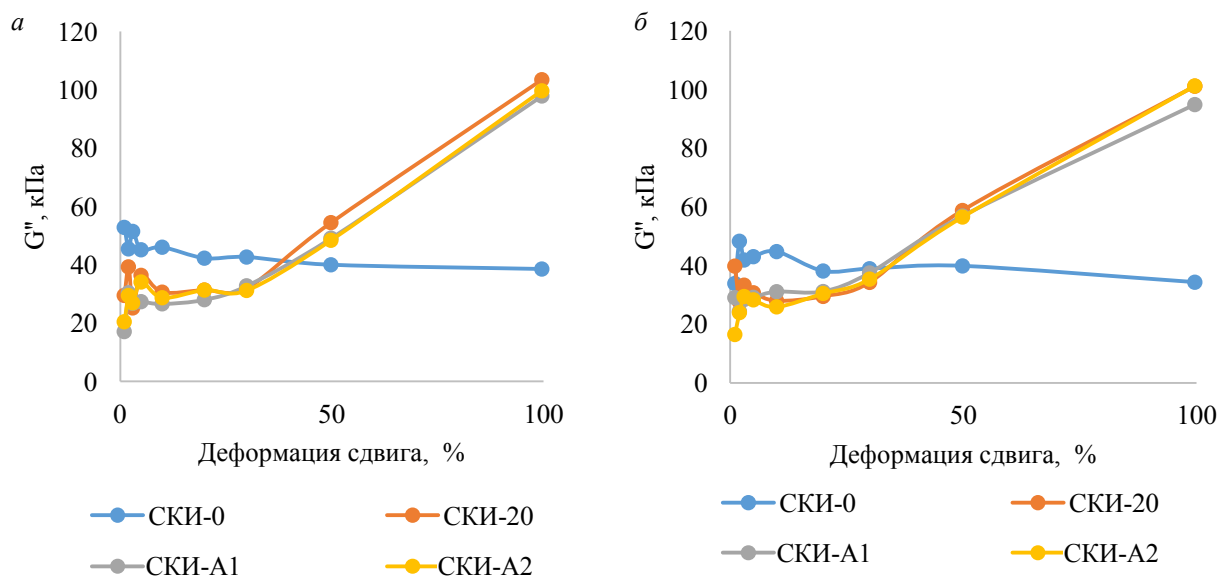


Рис. 3. Изменение модуля потерь G'' от деформации сдвига при динамических испытаниях образцов эластомеров, вулканизованных молотой и полимерной серой:
а – первый цикл испытаний; б – второй цикл испытаний

На рис. 3 приведены результаты исследований по влиянию вулканизирующей системы на изменение модуля потерь G'' .

С точки зрения динамических свойств, если судить по зависимостям модуля потерь, вязко-эластичной составляющей, от деформации сдвига,

преимущество имеют образцы эластомеров, вулканизационных стандартной молотой серой при значительных удлинениях (более 50 %). Однако при невысоких деформациях до 50 % образцы эластомеров, полученных с использованием полимерной серы, демонстрируют бо-

лее низкие значения проявления пластической составляющей.

Баланс между пластической и эластической составляющей можно оценить с использованием диаграмм типа «Коула-Коула», которые для полученных образцов представлены на рис. 4.

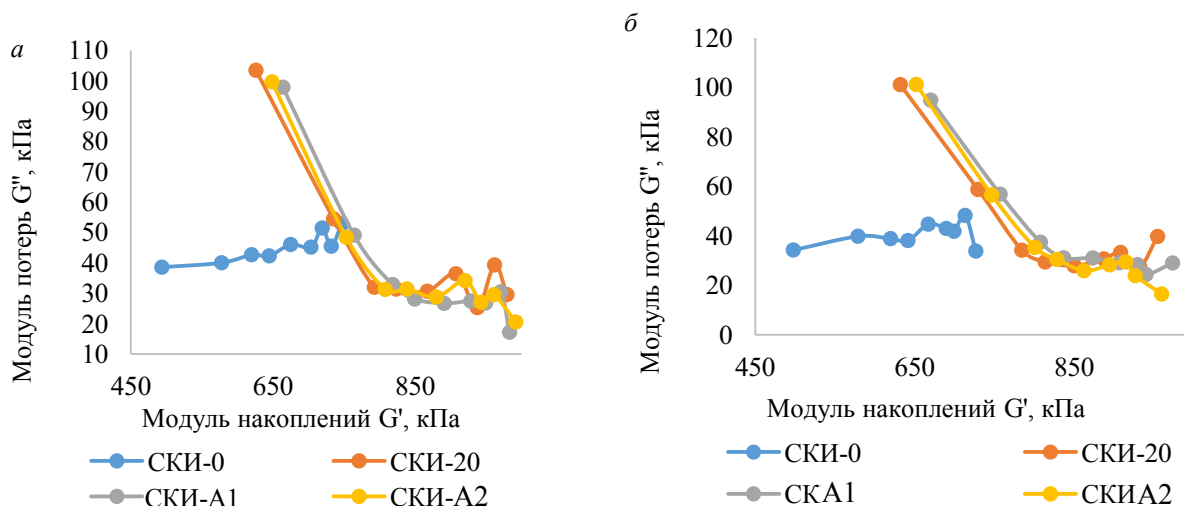


Рис. 4. Диаграммы типа «Коула-Коула» для образцов эластомеров, вулканизованных молотой и полимерной серой:
а – первый цикл испытаний; б – второй цикл испытаний

Диаграммы на рис. 4 подтверждают отличия структур эластомерных материалов, вулканизированных с использованием исследуемых образцов серы.

Для молотой серы при небольшой доле активного наполнителя (35 масс.ч.) создается прочная структура, которая обеспечивает относительно высокие значения модуля при небольших деформациях, разрушение данной структуры при увеличении сдвиговой деформации приводит к проскальзыванию макромолекул каучука друг относительно друга, что на рис. 4 выражается одновременным снижением значений модуля накоплений и значений модуля потерь, характеризующих динамические свойства вулканизатов. В случае полимерной серы механизм изменяется, вероятно, более сшитый эластомерный материал (табл. 3) при растяжении характеризуется большим количеством разрушений химических сшивок, что и приводит к росту пластической составляющей модуля потерь. Дополнить полученные данные будет возможно с проведением дополнительных испытаний по определению сульфидности образующихся сшивок тиол-аминным методом.

Релаксационные характеристики эластомеров

определены с помощью реометра путем приложения сдвиговой деформации 150 % при температуре 100 °С и с последующей фиксацией изменения крутящего момента с течением времени. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Значительное снижение начального максимального крутящего момента по истечении 1 секунды наблюдается для эластомеров, вулканизованных различными полимерными и молотой серами. При этом более существенное снижение демонстрируют эластомеры, вулканизованные полимерной серой. Вероятно, это связано с тем, что они (табл. 3) обладают более высокой химической плотностью сшивки и модулем материала. Полученные данные хорошо согласуются со значениями, приведенными в табл. 4.

В качестве дополнительного комментария данных следует отметить, что по истечении 20 секунд релаксации изменение величины крутящего момента для эластомеров имеет достаточно близкие значения не более 26 %. Однако для образцов эластомерных материалов, вулканизованных полимерной серой, вероятно, будут иметь место более высокие напряжения в образце.

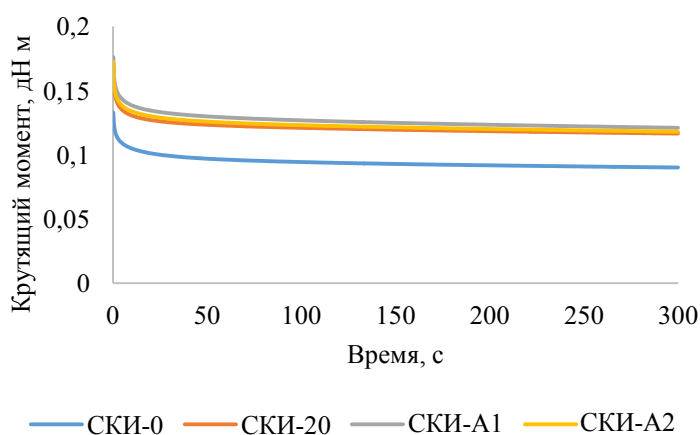


Рис. 5. Изменение крутящего момента в зависимости от времени для эластомеров, вулканизированных молотой и полимерной серой

Таблица 4

Численные значения обработки начальных участков релаксационных кривых

Параметр \ Шифр смеси	СКИ-0	СКИ-20	СКИ-A1	СКИ-A2
Максимальный крутящий момент, дНм	0,13	0,17	0,18	0,17
Крутящий момент через 1 с, дНм	0,12	0,14	0,15	0,15
Изменение крутящего момента через 1 с, %	12,9	16,5	13,8	15,2
Крутящий момент через 20 с, дНм	0,10	0,13	0,13	0,13
Изменение крутящего момента через 20 с, %	24,0	26,0	23,6	24,6

Таким образом, на основании проведенных исследований можно отметить значительное влияние полимерной серы на формируемую при вулканизации структуру эластомеров и ее значительное влияние прежде всего на изменение динамических характеристик эластомерных материалов и их релаксационные свойства. Отмечено изменение типа диаграмм «Коула-Коула» для малонаполненных образцов эластомеров, вулканизированных полимерной и ромбической серой, что, вероятно, обусловлено отличием в формировании количества и типа сшивок.

Вторым важным аспектом явилось то, что экспериментальные образцы полимерной серы, исследуемые в эластомерах на основе полиизопренового каучука, по комплексу динамических показателей соответствовали промышленно производимой сере марки ОТ-20.

Выводы

Оценено влияние молотой и полимерной серы на технологические и технические свойства вулканизатов. В результате установлены различия показателей образцов, полученных с использованием полимерной и молотой форм

серы. Для промышленного образца полимерной серы ОТ-20 параметры вулканизационной сетки соответствуют экспериментальным образцам и консолидируются в одну группу, значения которой существенно превосходят показатели вулканизатов с серой молотой. Образцы, вулканизированные полимерной серой, имеют более высокие динамические критерии и, как следствие, способны в большей устойчивости к знакопеременным нагрузкам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хоанг, В. К. Исследование усиливающего действия диоксида кремния из рисовой шелухи Вьетнама в эластомерных материалах на основе неполярных каучуков / В. К. Хоанг, С. В. Резниченко, С. В. Емельянов [и др.] // Каучук и резина. – 2022. – Т. 81, № 4. – С. 178–183. – DOI 10.47664/0022-9466-2022-81-4-178-183.
2. Потапов, Е. Э. Использование маточных смесей шунгита в рецептурах протекторных и каркасных шинных резин / Е. Э. Потапов, Ю. П. Мирошников, А. П. Бобров, В. А. Смаль // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76, № 1. – С. 22–27.
3. Литвинова, И. А. Исследование влияния фуллеренсодержащего наполнителя для резин на основе пылевидных отходов металлургического производства на упруго-прочностные и гистерезисные свойства резин разного состава / И. А. Литвинова, И. В. Веселов, Ю. А. Гамлицкий,

- А. В. Чичварин // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : доклады XXII научно-практической конференции, Москва, 29 мая – 02 июня 2017 года. – Москва: ООО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР "НИИШП"», 2017. – С. 62–64.
4. *Земский, Д. Н.* Новые ингредиенты резиновых смесей / Д. Н. Земский, Ю. Н. Чиркова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 12. – С. 143–145.
5. *Каблов, В. Ф.* Огнетеплозащитные полимерные материалы и покрытия с функционально активными фосфорбозосодержащими компонентами / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2024. – Т. 66, № 1. – С. 49–66. – DOI 10.31857/S2308114724010057.
6. *Титова, Т. В.* Разработка и исследование протекторных резин для ЦМК шин с применением нового отечественного наноструктурного углеродного наполнителя типа N121 / Т. В. Титова, А. М. Пичугин, А. Е. Золкина, Г. И. Раздьяконова // Каучук и резина. – 2010. – № 2. – С. 23–26.
7. *Карманова, О. В.* Исследование свойств резин, полученных в присутствии комплексных активаторов вулканизации и ускорителей разных классов / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, Е. А. Меренкова, А. Б. Благина // Инженерные технологии. – 2024. – № 2(6). – С. 93–99.
8. *Motavalizadehkakhky, A.* Влияние вулканизации полимерной и ромбической серой на физические и термические свойства бутадиен-стирольного каучука / A. Motavalizadehkakhky, N. Shahrampour // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 4. – С. 438–442. – DOI 10.7868/S002824211704013X.
9. *Shahrampour, H.* Влияние типа вулканизирующего агента на физические и термические свойства полимерной матрицы бутадиен-стирольного и натурального каучука / H. Shahrampour // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58, № 4. – С. 515–521. – DOI 10.1134/S002824211804024X.
10. *Motavalizadehkakhky, A.* Определение формы серы для использования в качестве вулканизирующего агента натурального каучука путем сравнения физических и термических свойств полученной резины / A. Motavalizadehkakhky, N. Shahrampour // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58, № 1. – С. 95–99. – DOI 10.7868/S0028242118010136.
11. *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.
12. Модифицированная полимерная сера в процессе вулканизации / Г. К. Бишимбаева, Д. С. Жумабаева, С. А. Сакибаева [и др.] // Наука и образование: сохраняя прошлое, создаем будущее : сборник статей XI Международной научно-практической конференции, Пенза, 05 сентября 2017 года. – Пенза : "Наука и Просвещение" (ИП Гуляев Г. Ю.), 2017. – С. 23–28.
13. *Дорожкин, В. П.* Кинетика серной вулканизации изопренового каучука полимерной серой / В. П. Дорожкин, Е. Г. Мохнаткина, И. Г. Ахметов, А. Д. Валиев // Каучук и резина. – 2022. – Т. 81, № 6. – С. 276–280. – DOI 10.47664/0022-9466-2022-81-6-276-280.
14. *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.
15. *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.
16. *Пятко, Ю. Н.* Влияние ультразвуковой обработки на свойства серного расплава / Ю. Н. Пятко, Р. Т. Ахметова, Л. А. Зенитова [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 12. – С. 84–86.
17. *Резниченко, С. А.* О механизме стабилизации полимерной серы / С. А. Резниченко, В. В. Марков, Л. В. Соколова // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 25–29.
18. Большой справочник резинщика [Текст] : [в 2 ч.] / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: Техинформ, 2012. – 735 с.
19. Сера полимерная (нерастворимая) [Электронная ссылка] // ООО "РоссПолимер." 2022. – Режим доступа: URL: <https://rosspolimer.ru/produksiya/himicheskoe-syre/syre-dlya-proizvodstva-rezinotekhnicheskikh-izdelij-rti/sera-polimernaya-nerastvorimaya/> (accessed: 12.03.2025).
20. *Kraus, G.* Swelling of filler-reinforced vulcanizates // Journal of Applied Polymer Science. – 1963. – Vol. 7, № 3. – P. 861–871.
21. *Sperling, L. H.* Introduction to Physical polymer Science / L. H. Sperling. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2006. – 504 p.
22. *Хунг, Ву Мань.* Влияние характеристик стеклянных микросфер на процесс вулканизации эластомерных композиций, используемых в качестве огне- и теплозащитных материалов / Ву Мань Хунг, А. Н. Гайдадин, В. Ф. Каблов [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – № 1. – С. 34–39. – (Наполнители).
23. *Mullins, L.* Softening of Rubber by Deformation / L. Mullins // Rubber Chemistry and Technology. – 1969. – Vol. 42, № 1. – P. 339–362.

REFERENCES

1. Investigation of the reinforcing action of silicon dioxide from vietnamese rice hulls in elastomeric materials based on non-polar rubbers / V. K. Hoang, S. V. Reznichenko, S. V. Emelyanov [and others] // Kauchuk I Rezina. – 2022. – Vol. 81, No. 4. – P. 178–183. – DOI 10.47664/0022-9466-2022-81-4-178-183.
2. The use of master batches of shungite in the tread and carcass tire rubber compounds / E. E. Potapov, Y. P. Miroshnikov, A.P. Bobrov, V.A. Smal // Kauchuk I Rezina. – 2017. – Vol. 76, No. 1. – P. 22–27.
3. Issledovanie vliyaniya fullerensoderzhashhego napolnitelya dlya rezin na osnove pylevidnyh othodov metallurgicheskogo proizvodstva na uprugo-prochnostnye i gisterezisnye svoystva rezin raznogo sostava / I. A. Litvinova, I. V. Veselov, Yu. A. Gamlickij, A. V. Chichvarin. // Rezinovaya promyshlennost': syr'e, materialy, tekhnologii : doklady XXII nauchno-prakticheskoy konferencii, Moskva, 29 maya – 02 2017 goda. – Moskva: ООО "NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKIY CENTR "NIISHP", 2017. – S. 62–64.
4. *Zemskij, D. N.* Novye ingredienty rezinovykh smesey / D. N. Zemskij, Ju. N. Chirkova // Herald of Technological University. – 2013. – Vol. 16, No. 12. – P. 143–145.
5. *Kablov, V. F.* Ogneteplozashhitnye polimernye materialy i pokrytiya s funktsionalno aktivnymi fosforbrazosoderzhashchimi komponentami / V. F. Kablov, N. A. Kejbal, V. G. Kochetkov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya C. – 2024. – Vol. 66, No. 1. – P. 49–66. – DOI 10.31857/S2308114724010057.
6. Razrabotka i issledovanie protektornykh rezin dlja CMK shin s primeneniem novogo otechestvennogo nanostruktur-

nogo ugleodorodnogo napolnitelja tipa N121 / T. V. Titova, A. M. Pichugin, A. E. Zolkina, G. I. Razdyakonova // *Kauchuk i Rezina*. – 2010. – No. 2. – P. 23–26.

7. Issledovanie svojstv rezin, poluchennyh v prisutstvie kompleksnyh aktivatorov vulkanizacii i uskoritelej raznyh klassov / O. V. Karmanova, A. A. Golyakevich, E. A. Merenkova, A. B. Blagina // *Engineering Technologies and Systems*. – 2024. – No. 2(6). – P. 93–99.

8. *Motavalizadehkakhky, A.* Vliyanie vulkanizacii polimernoj i rombicheskoj seroj na fizicheskie i termicheskie svojstva butadien-stirolnogo kauchuka / A. Motavalizadehkakhky, H. Shahrampour // *Neftekhimiya*. – 2017. – Vol. 57, No. 4. – P. 438–442. – DOI 10.7868/S002824211704013X.

9. *Shahrampour, H.* Vliyanie tipa vulkanizirujushhego agenta na fizicheskie i termicheskie svojstva polimernoj matricy butadien-stirolnogo i naturalnogo kauchuka / H. Shahrampour // *Neftekhimiya*. – 2018. – Vol. 58, No. 4. – P. 515–521. – DOI 10.1134/S002824211804024X.

10. *Motavalizadehkakhky A., Shahrampour H.* Determination of the most efficient form of sulfur for use as a natural rubber curing agent by comparison of physical and thermal attributes of cured rubber. *Petroleum chemistry*. – 2018. – V. 58, N 1. – P. 89–93.

11. *Mannanova, F. G.* Issledovanie vlijaniya polimernoj sery v kachestve modifizirujushhej dobavki na fiziko-mechanicheskie pokazateli brekernyh rezin / F. G. Mannanova // *Herald of Technological University*. – 2011. – No. 12. – P. 238–240.

12. Modificirovannaya polimernaya sera v processe vulkanizacii / G. K. Bishimbaeva, D. S. Zhumabaeva, S. A. Sakibaeva [i dr.]. // *Nauka i obrazovanie: sohranyaya proshloe, sozdayom budushchee : sbornik statej XI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii, Penza, 05 sentyabrya 2017 goda*. – Penza : "Nauka i Prosveshchenie" (IP Gulyaev G.Yu.), 2017. – S. 23–28.

13. Kinetics of sulfur vulcanization of isoprene rubber with polymer sulfur / V.P. Dorozhkin, E.G. Mokhnatkina, .G. Akhmetov, A.D. Valiev // *Kauchuk i Rezina*. – 2022. –

Vol. 81, No. 6. – P. 276–280. – DOI 10.47664/0022-9466-2022-81-6-276-280.

14. *Titova, L. M.* High quality polymer sulfur production techniques: patent review / L. M. Titova, Y. A. Maksimenko, D. V. Eres // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2021. – No. 5(39). – P. 72–90. – DOI 10.25699/SSSB.2021.39.5.017.

15. Industrial methods of polymer sulfur production / L. M. Titova, Y. A. Maksimenko, D. V. Eres, E. R. Telichkina // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2021. – No. 4(38). – P. 81–91. – DOI 10.25699/SSSB.2021.38.4.007.

16. Vliyanie ultrazvukovoj obrabotki na svojstva sernogo raspava / Y. N. Pyatko, R. T. Akhmetova, L. A. Zenitova [and others] // *Herald of Technological University*. – 2015. – Vol. 18, No. 12. – C. 84–86.

17. *Reznichenko, S. A.* O mehanizme stabilizacii polimernoj sery / S. A. Reznichenko, V. V. Markov, L. V. Sokolova // *Kauchuk i Rezina*. – 2007. – No. 4. – P. 25–29.

18. *Bol'shoj spravochnik rezinshchika [Tekst] : [v 2 ch.] / pod red. S. V. Reznichenko, Yu. L. Morozova*. – M.: Tekhniform, 2012. – 735 s.

19. *Sera polimernaya (nerastvorimaya) [Elektronnaya ssylka] // OOO "RossPolimer."* 2022. URL: <https://rosspolimer.ru/produktsiya/himicheskoe-syre/syre-dlya-proizvodstva-rezinotekhnicheskikh-izdelij-rti/sera-polimernaya-nerastvorimaya/> (accessed: 12.03.2025).

20. *Kraus, G.* Swelling of filler-reinforced vulcanizates // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1963. – Vol. 7, № 3. – P. 861–871.

21. *Sperling, L. H.* Introduction to Physical polymer Science / Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2006. – 504 p.

22. Influence of characteristics of glass microspheres on the vulcanization process of rubber composites used as heat protective materials / M.H. Vu, Gaidadin A.N., Kablov V.F. [and others] // *Kauchuk i Rezina*. – 2024. – No. 1. – P. 34–39. – (Napolniteli).

23. *Mullins, L.* Softening of Rubber by Deformation // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1969. – Vol. 42, № 1. – P. 339–362.

*E. S. Bochkarev¹, A. N. Gaidadin¹, R. Ya. Deberdeev², D. A. Nilidin¹
Sheikh Osman Amani¹, E. V. Kondratev¹, I. D. Ivanov¹*

INFLUENCE OF POLYSULFUR ON THE RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF RUBBERS

¹ Volgograd State Technical University

² Kazan National Research Technological University

Abstract: This work investigates the influence of experimental samples of polysulfur on the changes in the dynamic properties of vulcanizates compared to rhombic sulfur and the industrially produced polysulfur OT-20. For the vulcanizates, "Cole-Cole" diagrams, total and cross-link chemical density were obtained. A difference in the types of "Cole-Cole" diagrams was noted for low-filled samples of elastomeric materials vulcanized with polymer and rhombic sulfur. It was shown that the experimental samples of polymer sulfur studied in rubbers based on polyisoprene corresponded in terms of dynamic properties to the industrially produced polymer sulfur of grade OT-20.

Keywords: elastomers, polysulfur, dynamic testing, cross-link density, activation energy

УДК 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-70-73

*Г. В. Коробейников, Е. С. Бочкарев, С. С. Смирнова, М. А. Ваниев, И. А. Новаков***ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН ОТ ТИПА ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: georgii_kor@vstu.ru

В работе представлен результат оценки влияния температуры на физико-механические свойства водонабухающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и Na-карбоксиметилцеллюлозы, предназначенных для изготовления манжет пакерного оборудования. Исследование выявило, что температурный фактор для водонабухающих резин оказывает большее влияние на параметр относительного удлинения при разрыве, чем на прочность материала. Отмечено, что применение эффективной вулканизирующей системы в рецептуре позволяет добиться лучшего сохранения свойств после старения.

Ключевые слова: эластомерные материалы, пакерное оборудование, вулканизирующие системы, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, термоокислительное старение

Современное состояние рынка манжет для водонабухающих пакеров демонстрирует стабильный рост, обусловленный расширением предъявляемых требований к таким изделиям, а также постоянным совершенствованием технологий производства [1; 2]. Производители манжет предлагают довольно широкий выбор материалов, что обычно позволяет подобрать оптимальное решение для конкретных эксплуатационных условий. Также важно отметить, что повышенный интерес к труднодоступным залежам углеводородного сырья стимулирует спрос на новые разработки в этой области [3–5]. При этом существует проблема сохранения свойств эластомеров в процессе контакта резин с пластовыми флюидами при высоких значениях давления и температуры [6].

Ранее были проведены исследования влияния параметров пространственной сетки эластомера, за счет варьирования вулканизирующих систем, на эксплуатационные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука [7; 8], а также на набухающую способность и сохранение физико-механических и динамических свойств в процессе экспозиции в воде при комнатной температуре [9; 10]. В связи с тем, что при использовании водонабухающих манжет в скважинах с высокой температурой пластовых флюидов изделие подвергается воздействию нескольких негативных факторов одновременно необходимо изучить влияние температурного фактора на данный тип материалов.

Исследование термоокислительного старения таких эластомерных материалов важно для надежности работы пакерных устройств на большой глубине при разработке труднодоступного углеводородного сырья. Таким образом, цель данной работы заключается в оценке влияния параметров сетки водонабухающих резин на изменение физико-механических характеристик эластомеров при термоокислительном старении.

Объектами исследования являлись резины на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АН и наиболее распространенного водонабухающего реагента (ВНР) Na-карбоксиметилцеллюлозы в соотношении 1:1 из расчета на 100 масс. ч. каучука. Помимо этого, в рецептуру маточной смеси входили стеариновая кислота, оксид цинка и активный наполнитель технический углерод марки ТУ П234.

Рецептуры отличались типом вулканизирующей системы и были поделены на три группы. Первая группа – стандартная вулканизирующая система (СВС) на основе серы и ускорителя N-циклогексилбензотиазосульфенамида-2 (сульфенамид Ц) в соотношении 0,67 с изменяющимся количеством вводимой в смесь системы. Вторая группа – СВС того же состава с варьированием соотношения компонентов (1:3, 1:2 и 1:1). Третья группа – несколько рецептов с использованием эффективной вулканизирующей системы (ЭВС), которая состоит из сульфенамида Ц, тетраметилтиурамдисульфида (тиу-

© Коробейников Г. В., Бочкарев Е. С., Смирнова С. С., Ваниев М. А., Новаков. И. А., 2025.

При проведении исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования ВолгГТУ «Физико-химические методы анализа»

* Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ в рамках научного проекта № 7/638-24.

рам Д) и 4,4'-дитиодиморфолина (ДТДМ). Применение данных вулканизирующих систем позволяет варьировать параметры вулканизационной сетки, такие как сульфидность и химическая плотность сшивок. Использование СВС пред-

полагает образование преимущественно полисульфидных поперечных связей, а ЭВС – моно- и дисульфидных межмакромолекулярных связей. Рецептуры исследованных резин приведены в таблице.

Рецептуры резиновых смесей

Ингредиент	Шифр рецептур									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Содержание, масс. ч.									
Маточная смесь	246									
Сера	1,5	3	4,5	6	6	2	–	–	–	–
Сульфенамид Ц	1	2	3	4	2	2	1,5	0,5	1	1,5
Тиурам Д	–	–	–	–	–	–	3	1	2	3
ДТДМ	–	–	–	–	–	–	–	0,67	1,33	2

Маточную смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 с последовательным вводом всех ингредиентов. ВНР перед введением измельчали в мельнице тонкого помола с водяным охлаждением RT-UF-26W до размера около 70 мкм. Вулканизацию образцов проводили в гидравлическом прессе по оптимальному режиму, выявленному с помощью реометра MDR 3000 Professional в соответствии с ГОСТ Р 54547-2011.

Термоокислительное старение проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.024-74, стандартные образцы резин подвергались воздействию высокой температуры (90 °С) в течение 21 суток. Физико-механические характеристики стандартных образцов резин определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75.

Результаты исследования отображены на рис. 1–3.

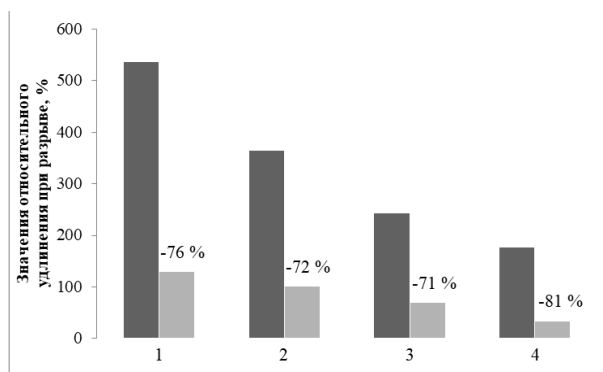
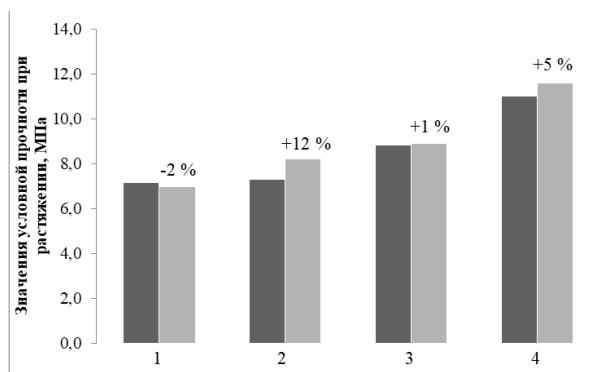


Рис. 1. Значения условной прочности и относительного удлинения резин под шифрами 1–4 до (темные столбцы) и после (светлые столбцы) термоокислительного старения

Из гистограмм на рис. 1 видно, что при использовании СВС с сохраняющимся соотношением серы к ускорителю (0,67) параметр условной прочности при растяжении после термоокислительного старения остается приблизительно на том же уровне. Однако значения относительного удлинения при разрыве из-за длительного воздействия повышенной температуры заметно снижаются. При этом увели-

чение количества вводимой в смесь вулканизирующей группы не оказывает существенного влияния.

Изменение относительного удлинения находится в пределах от -71 до -81 %.

Результаты испытаний для второй группы резин, в которых изменяется соотношение серы к ускорителю и, следовательно, снижается сульфидность сшивок, представлены на рис. 2.

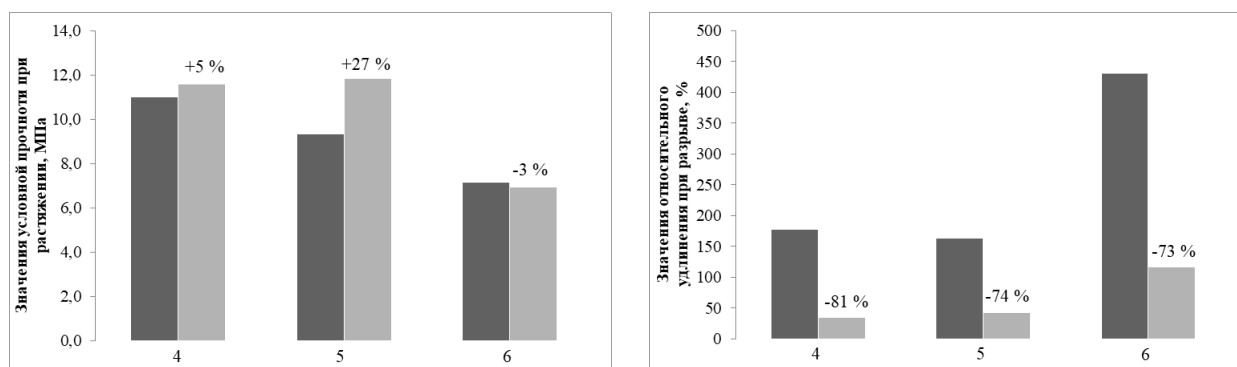


Рис. 2. Значения условной прочности и относительного удлинения резин под шифрами 4–6 до (темные столбцы) и после (светлые столбцы) термоокислительного старения

Для образцов 4–6 (соотношения сера-ускоритель: 0,33 – 0,67 – 1) изменение значений параметров физико-механических характеристик водонабухающих резин происходит аналогично эластомерам первой группы. Для обеих групп эластомеров природа вулканизирующей системы

влияет на их свойства больше, чем изменяемая структура сетки, имея в виду ее сульфидность. В результате термоокислительного старения падение прочности у образца 6, характеризующегося низким значением сульфидности, не наблюдается.

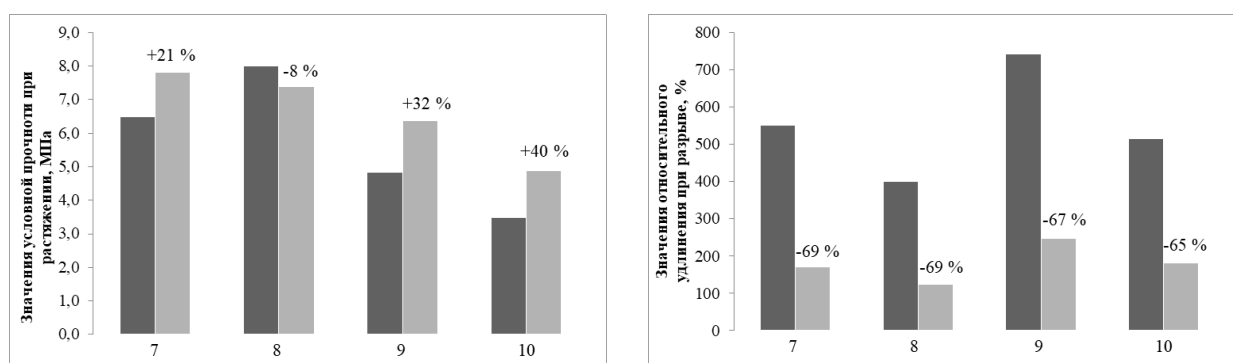


Рис. 3. Значения условной прочности и относительного удлинения резин под шифрами 7–10 до (темные столбцы) и после (светлые столбцы) термоокислительного старения

Эластомерные материалы, отличающиеся от описанных ранее химической плотностью сшивания (значения представлены в работе [9]) и вулканизированные с использованием ЭВС, изображены на рис. 3. При увеличении сшивания резин снижаются их прочностные характеристики (образцы 8, 9, 10), при этом отсутствие в составе вулканизирующей системы 4,4'-дитиодиморфолина несколько изменяет механизм старения резины (образец 7). В случае параметра относительного удлинения при разрыве данные резины характеризуются близкими показателями изменения (в процентном отношении) вне зависимости от степени сшивки.

В работе [9] было отмечено, что при набухании резин изменение прочности при растяжении составляло от 16 до 43 % в случае СВС и от 7 до 22 % в случае ЭВС соответственно. Сравнивая результаты двух экспериментов,

можно отметить, что фактор среды активации оказывает большее влияние на прочность эластомеров, чем на их эластичность. Вероятно, это связано с изменениями в структуре материала в процессе набухания.

Таким образом, разработка новых рецептов резин для набухающих манжет пакерного оборудования для условий эксплуатации, характеризующихся повышенной температурой, предполагает учитывать, что температура и среда активации оказывают влияние на разные параметры физико-механических характеристик с разным вкладом. В результате длительного воздействия высоких температур в воздушной среде, полученные материалы демонстрируют значительное изменение свойств, что в условиях скважины может привести к деформации набухшего изделия и, как следствие, нарушению герметизации межпластовых перетоков. При

этом образцы с применением эффективной вулканизирующей системы характеризуются лучшим сохранением механических свойств после термоокислительного старения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования / И. А. Новаков, М. А. Ваниев, С. С. Лопатина и др. // *Каучук и резина*. – 2019. – Т. 78. – № 4. – С. 228.
2. *Shmoncheva, Ye. Ye.* Overview of swellable packers / Ye. Ye. Shmoncheva, S. H. Novruzova, M. H. Aliyev // *Булатовские чтения*. – 2021. – V. 1. – P. 413.
3. *Тагиев, Ш.* Трудноизвлекаемые запасы нефти и проблемы их добычи: увеличение нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов нефти и проблема их добычи / Ш. Тагиев // *Мировая наука*. – 2023. – № 6 (75).
4. *Хисамов, Р. С.* Проблемы выработки трудноизвлекаемых запасов нефти на поздней стадии разработки и инновационные технологии их решения / Р. С. Хисамов // *Георесурсы*. – 2012. – № 3 (45).
5. *Серков, М. А.* Способы добычи трудноизвлекаемых запасов нефти / М. А. Серков // *Экономика и управление народным хозяйством*. – 2020. – № 5 (186). – С. 111–113.
6. *Лопатина, С. С.* Влияние температуры на водонабухание резин / С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 120.
7. *Бочкарев, Е. С.* Влияние типа вулканизирующей группы на свойства вулканизаторов на основе бутадиенитрильного каучука / Е. С. Бочкарев, Н. В. Сидоренко, Б. А. Буравов и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 5 (228) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 113–118.
8. *Востриков, Д. С.* Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д. С. Востриков, Е. С. Бочкарев, П. В. Димитров и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 126–131.
9. *Коробейников, Г. В.* Влияние типа вулканизирующей системы на свойства водонабухающих резин на основе БНКС-28АН / Г. В. Коробейников, М. А. Ваниев, Е. С. Бочкарев и др. // *Каучук и резина*. – 2024. – Т. 83, № 1. – С. 20–25.
10. *Коробейников, Г. В.* Влияние вулканизирующей группы на динамические характеристики водонабухающих

резин / Г. В. Коробейников, Е. С. Бочкарев, С. С. Смирнова и др. // *Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024»* (г. Москва, Россия, 1–3 июля 2024 г.): сб. тез. / Отделение химии и наук о материалах РАН, Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям, МГУ им. М. В. Ломоносова. – [Москва], 2024. – С. 347.

REFERENCES

1. *Novakov I.A., Vaniev M.A., Lopatina S.S. i dr.* Sostoyaniye i tendencii razvitiya proizvodstva i primeneniya vodo- i neftenabuhayushchih elastomerov dlya pakernogo oborudovaniya // *Kauchuk i rezina*. – 2019. – T. 78, № 4. – S. 228.
2. *Shmoncheva Ye.Ye., Novruzova S.H., Aliyev M.H.* Overview of swellable packers // *Bulatovskie chteniya*. 2021. V. 1. P. 413.
3. *Tagiev Sh.* Trudnoizvlekaemye zapasy nefiti i problemy ih dobychi: uvelechenie nefteotdachi trudnoizvlekaemyh zapasov nefiti i problema ih dobychi // *Mirovaya nauka*. – 2023. – № 6 (75).
4. *Hisamov R. S.* Problemy vyrabotki trudnoizvlekaemyh zapasov nefiti na pozdnej stadii razrabotki i innovacionnye tekhnologii ih resheniya // *Georesursy*. – 2012. – № 3 (45).
5. *Serkov M. A.* Sposoby dobychi trudnoizvlekaemyh zapasov nefiti // *Ekonomika i upravlenie narodnym hozyajstvom*. – 2020. – № 5 (186). – S. 111–113.
6. *Lopatina S. S., Vaniev M. A., Nilidin D. A. i dr.* Vliyaniye temperatury na vodonabuhaniye rezin // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – 2018. – T. 214. – № 4. – S. 120.
7. *Bochkarev E. S., Sidorenko N. V., Buravov B. A. i dr.* Vliyaniye tipa vulkanizuyushchej gruppy na svoystva vulkanizatorov na osnove butadienitriil'nogo kauchuka // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – Volgograd, 2019. – № 5 (228) Maj. – S. 113–118.
8. *Vostrikov D. S., Bochkarev E. S., Dimitrov P. V. i dr.* Issledovaniye vliyaniya effektivnyh vulkanizuyushchih sistem na svoystva rezin na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – Volgograd, 2019. – № 12 (235) Dekabr'. – S. 126–131.
9. *Korobejnikov G. V., Vaniev M. A., Bochkaryov E. S. i dr.* Vliyaniye tipa vulkanizuyushchej sistemy na svoystva vodonabuhayushchih rezin na osnove BNKS-28AN // *Kauchuk i rezina*. – 2024. – T. 83, № 1. – S. 20–25.
10. *Korobejnikov G. V., Bochkaryov E. S., Smirnova S. S. i dr.* Vliyaniye vulkanizuyushchej gruppy na dinamicheskie harakteristiki vodonabuhayushchih rezin // *Devyataya Vserossiyskaya Kargin'skaya konferenciya «Polimery – 2024»* (g. Moskva, Rossiya, 1–3 iyulya 2024 g.): sb. tez. / Otdeleniye himii i nauk o materialah RAN, Nauchnyj sovet RAN po vysokomolekulyarnym soedineniyam, MGU im. M. V. Lomonosova. – [Moskva], 2024. – S. 347.

G. V. Korobejnikov, E. S. Bochkarev, S. S. Smirnova, M. A. Vaniev, I. A. Novakov

ADDICTION OF STRENGTH PROPERTIES OF SWELLING RUBBERS ON THE TYPE OF VULCANIZING GROUP DURING THERMAL-OXIDATIVE AGING

Volgograd State Technical University

Abstract. The paper presents the results of assessing the effect of temperature on the physical and mechanical properties of water-swelling rubbers based on butadiene-nitrile rubber and sodium carboxymethyl cellulose, intended for the manufacture of packer equipment of oil and gas production. The study revealed that the contribution of the temperature factor to water-swelling rubbers is concentrated on the parameter of relative elongation at break much more strongly than on the strength of the material. It is noted that the use of an effective vulcanizing system in the formulation allows for the best preservation of properties after aging.

Keywords: elastomeric materials, packer equipment, vulcanizing systems, sodium carboxymethyl cellulose, thermal-oxidative aging

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-74-81

*И. Д. Иванов¹, А. Н. Гайдадин¹, В. В. Климов¹, А. В. Навроцкий¹, Е. С. Широкова²***ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ КВАЗИ-ТПЭ НА ОСНОВЕ ПВДФ И ГБНК**¹ Волгоградский государственный технический университет² Вятский государственный университет

E-mail: iliu2000@inbox.ru

В работе проведено исследование влияния состава на ионную проводимость смесевых твердых полимерных электролитов, полученных на основе композиции поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука с добавлением бис(трифторсульфонил)имида лития. Квази-твердые полимерные электролиты были получены методом полива из раствора. Изучено влияние типа селективного растворителя, молекулярной массы полимеров и содержания растворителя на ионную проводимость.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты, поливинилиденфторид, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, молекулярная масса, ионная проводимость, пластификатор, пропиленкарбонат

Низкая ионная проводимость твердых полимерных электролитов (ТПЭ) является проблемой, успешное решение которой способно существенно ускорить создание новых источников тока. Перспективным направлением ее решения является использование смесевых полимерных матриц ТПЭ. Известно, что использование электролита на основе смеси ГБНК и ПВДФ, как показано авторами в предыдущей работе [1], позволяет увеличить проводимость за счет образования совместных непрерывных полимерных фаз, обеспечивающих более эффективную транспортировку сольватированных ионов лития. Также на ионную проводимость существенное влияние оказывает молекулярная масса полимеров, варьирование которой вполне допустимо в составе полимер-полимерной смеси [1; 2].

Распространенным в научных исследованиях способом изготовления ТПЭ является растворный метод, включающий приготовление раствора ингредиентов и его нанесение на подложку. Характерной особенностью полученных таким методом образцов является значительное снижение ионной проводимости по мере испарения растворителя. Этот пример убедительно подтверждает роль растворителя в процессах сольватации ионов лития, так как его испарение приводит к уменьшению проводимости, что может быть связано с уменьшением числа сольватированных ионов в матрице ТПЭ [3]. Согласно литературным данным [4], проводимость ТПЭ $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см обеспечивается содержанием растворителя в количестве 20 масс. %. Однако такая концентрация приводит к повышению риска роста литиевых дендритов и снижению механической прочности мембраны.

Роль растворителя связана не только с получением раствора для изготовления электролита. По данным [5] добавление 40 масс. % сукцинонитрила способствует увеличению ионной проводимости ТПЭ на основе полиэтиленгликоль диакрилата до 10^{-3} См/см, в то время как без него ТПЭ обладает проводимостью в 10^{-9} См/см. Механизм действия растворителя можно проиллюстрировать следующим примером: высококипящий растворитель, например диметилформамид (ДМФ) с температурой кипения 153 °С, позволяет увеличить миграцию ионов через матрицу электролита за счет снижения степени кристалличности полимера и одновременно принимает участие в процессах сольватации ионов лития [6; 7]. Присутствие ДМФ имеет недостатки, связанные со снижением стабильности твердых полимерных электролитов (ТПЭ) при контакте с металлическим литиевым анодом. Это ограничивает допустимое содержание ДМФ в пленке и требует его удаления из матрицы ТПЭ [8; 9]. В практике создания полимерных электролитов наряду с ДМФ используются диметилсульфоксид (ДМСО) [10], N-метилпирролидон (НМП) или диметилацетамид (ДМА) [11], однако их применение не приводит к кардинальному решению проблемы снижения механической прочности и увеличению ионной проводимости электролита.

На взгляд авторов, перспективным подходом является использование растворителей, селективных только к солям лития. Наиболее перспективными селективными растворителями являются пропиленкарбонат (ПК) и его производные [12–14]. ПК может растворять соли лития и играть важную роль в сольватации ио-

нов, вызывая лишь набухание полимерной матрицы, а также обладает высокой температурой кипения, равная 242 °С. [15]. Авторами работы [16] приведены интересные данные о влиянии соотношения соли лития и полимера на стабильность раствора электролита в процессе его приготовления и проводящие свойства конечных пленок. По их мнению, существует минимальная концентрация селективного растворителя, обеспечивающая полную сольватацию иона лития. Снижение содержания растворителя в матрице ТПЭ приводит к существенному ухудшению ионной проводимости. В результате необходимо подобрать систему растворителей, обеспечивающих совместное растворение полимера и соли или селективного растворения соли, для получения ТПЭ с высокими эксплуатационными показателями.

Исходя из вышесказанного, целью работы является изучение влияния состава и содержания системы растворителей на ионную проводимость смесового твердого полимерного электролита на основе поливинилиденфторида с различной молекулярной массой и гидрированного бутадиен-нитритного каучука.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовался ПВДФ марки Solef 5130 (Solvey, Бельгия) с молекулярной массой 1 000 000 а. е. м.; опытные образцы, синтезированные в Вятском государственном университете: ПВДФ-7 (70 000 а. е. м.) и ПВДФ-3 (30 000 а. е. м.). Использовался гидрированный бутадиен-нитрильный каучук Z2020L (Zeon, Япония). В качестве источника ионов лития выступала соль бис(трифторметансульфонил)-имид лития LiTFSI (Ossila, Великобритания). Для приготовления растворов использовались диметилформамид (ДМФ, ГОСТ 20289-74) и тетрагидрофуран (ТГФ, ТУ 2631-125-44493179-08). В качестве селективных растворителей соли использовали пропиленкарбонат (ПК, Acros Organics, Бельгия, CAS: 108-32-7) и опытный образец изопропил2,2,3,3-тетрафторпропилкарбоната (ПФ-2233, CAS: 1980035-67-3).

Твердые полимерные электролиты получали методом растворения по следующей схеме. Полимеры и соль лития в соотношении 1:1 растворялись в смесовом растворителе для получения 20 %-ного раствора. В этом случае в качестве растворителя использовалась смесь ДМФ и ТГФ в соотношении 1:1. Далее добавляли селективный растворитель в концентрации 10 масс. % от массы раствора. Полученные

растворы перемешивали при температуре 70 °С в течение 24 часов для достижения гомогенности, после чего их наносили на подложку. В процессе сушки фиксировали изменение массы образца. Время сушки, необходимое для отделения образца от подложки, считалось временем формирования пленки. Ионную проводимость и содержание смесового растворителя измеряли после достижения этого времени. Все показатели определяли в пяти параллельных экспериментах, а конечный результат рассчитывали как среднее арифметическое значение полученных данных.

Для определения ионной проводимости использовали метод импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата Smart Stat PS-50 (Россия), 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 Гц до 10 КГц. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{S \times R_b}, \quad (1)$$

где l – толщина (см), S – площадь поперечного сечения образца, см^2 , R_b – объемное удельное сопротивление, Ом.

Масса растворенных в образце веществ определяли по формуле:

$$m_{\text{раств. в-в}} = m_{\text{образца}} \cdot w_{\text{раств. в-в}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{раств. в-в}}$ – масса растворенных веществ в образце, г; $m_{\text{образца}}$ – масса образца, нанесенного на подложку, г; $w_{\text{раств. в-в}}$ – содержание растворенных в образце веществ, масс. %.

Содержание в образце остаточного растворителя рассчитывали по формуле:

$$w_{\text{ост. р-ля}} = \frac{m_{\text{образца}} - m_{\text{раств. в-в}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $w_{\text{ост. р-ля}}$ – содержание остаточного растворителя в образце, %; $m_{\text{образца}}$ – масса образца в момент измерения, г; $m_{\text{раств. в-в}}$ – масса растворенных веществ в образце, г.

Для определения количества молекул растворителя n , приходящихся на один ион лития, использовали формулу:

$$n = \frac{\frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}}}{\frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{р-ля}}$, $m_{\text{соли}}$ – массы растворителя и соли соответственно, г; $M_{\text{р-ля}}$, $M_{\text{соли}}$ – молекулярные

массы растворителя и соли соответственно, г/моль.

Молекулярная масса ДМФ (73 г/моль) и ТГФ (72 г/моль) близки, поэтому при расчете использовались среднеарифметическое значение. Для селективных растворителей молекулярная масса существенно выше и составляет в случае ПК 102 г/моль, а ПФ-2233 – 218 г/моль. Поэтому для расчета числа молей этих веществ использовались их концентрации в образце.

Обсуждение результатов

Известно, что приготовление ТПЭ осуществляется в несколько стадий: от растворения ингредиентов до формирования пленки квази-ТПЭ [1]. Гель-полимерные электролиты обладают высокой проводимостью, но обладает недостатками жидких электролитов. В то же время квази-ТПЭ, благодаря малому содержанию остаточного растворителя, сочетает высокую ионную проводимость с отсутствием проблем гелевых аналогов. В настоящих исследованиях для формирования квази-ТПЭ используется система смесевых растворителей ДМФ:ТГФ и селективного к соли растворителя. Для ТГФ температура кипения равна 66 °С, а для ДМФ

равна 153 °С. Температура кипения ПФ-2233 выше температуры кипения ПК, которая равна 242 °С. В этом случае вероятность диффузии низкокипящих растворителей при формировании и высушивании пленки значительно выше. Как следствие, в процессе высушивания ожидается повышение содержания селективного растворителя в матрице полимерного электролита. Учитывая слабую способность селективного растворителя к формированию раствора полимеров, можно ожидать накопление в матрице обогащенных ионами лития гель-структур на основе селективного растворителя, способных повысить ионную проводимость.

Экспериментальные данные по степени набухания полимеров и максимальной концентрации раствора соли приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, в условиях эксперимента можно получить 66 масс. % раствор LiTFSI в ПК. Способность к растворению соли у ПФ-2233 несколько ниже и достигает 47 масс. % При этом в среде ПК и ПФ-2233 полимеры не растворяются, а подвержены ограниченному набуханию. Полученные данные обоснованно позволяют утверждать селективность действия ПК и ПФ-2233 при растворении соли.

Таблица 1

Изучение степени набухания полимеров и максимальной концентрации соли в селективных растворителях

Селективный растворитель	Максимальная концентрация LiTFSI, масс. %	Степень набухания, масс. %	
		ПВДФ	ГБНК
Пропиленкарбонат	66	198	72
Изопропил 2,2,3,3-тетрафторпропиленкарбонат	47	96	104

На рис. 1 приведены зависимости изменения проводимости композиции, полученной с использованием смесевых полимерных систем. Как видно из рисунка, значение проводимости связано с молекулярной массой составляющих ее полимеров. Так, для высокомолекулярного ПВДФ в паре с ГБНК (а) при содержании смесового растворителя 15 масс. % ионная проводимость составляет $1,16 \times 10^{-4}$ См/см, а замена высокомолекулярного ПВДФ на аналоги с молекулярной массой 70 000 а. е. м. (б) и 30 000 а. е. м. (в) обеспечивает ионную проводимость на уровне $3,00 \times 10^{-4}$ и $1,68 \times 10^{-4}$ См/см соответственно. Снижение ионной проводимости и выход кривых (рис. 1) на плато можно связать с уменьшением содержания растворителя, необходимого для сольватации всех ионов лития в образце. В случае использования селективного растворителя в смеси с ДМФ и ТГФ их

концентрация, необходимая для достижения уровня проводимости, меняется. Так, при выборе ТПЭ с проводимостью 5×10^{-4} См/см, наблюдается интересная закономерность. Для электролита ПВДФ-3:ГБНК (в) выбранное выше значение проводимости может быть достигнуто при содержании смесового растворителя ДМФ:ТГФ в 68 масс. % (линия 1). Дальнейшее испарение растворителя из образца приводит к снижению проводимости и при 25 масс. % достигает $1,95 \times 10^{-4}$ См/см. Для системы, содержащей селективный растворитель ПФ-2233 (линия 2), проводимость 5×10^{-4} См/см соответствует содержанию 31 масс. % смесового растворителя (ДМФ:ТГФ:ПФ-2233). Для системы, содержащих селективный растворитель ПК (линия 3), проводимость 5×10^{-4} См/см соответствует смеси 57 масс. % ДМФ:ТГФ. Как следует из рисунков, введение в состав дополнитель-

ных селективных растворителей (ПФ-2233 и ПК) обеспечивает снижение общее содержание системы растворителей, необходимых для достижения одинаковых уровней ионной проводимости. На основании экспериментальных данных можно сделать обоснованный вывод об участии высококипящего селективного раство-

рителя в дальнейшей сольватации ионов лития при испарении более легко кипящих соразтворителей (ДМФ:ТГФ). В результате ДМФ:ТГФ могут быть заменены на селективный растворитель для соли, что позволяет избежать снижения стабильности электролита при контакте с литиевыми анодами [8; 9].

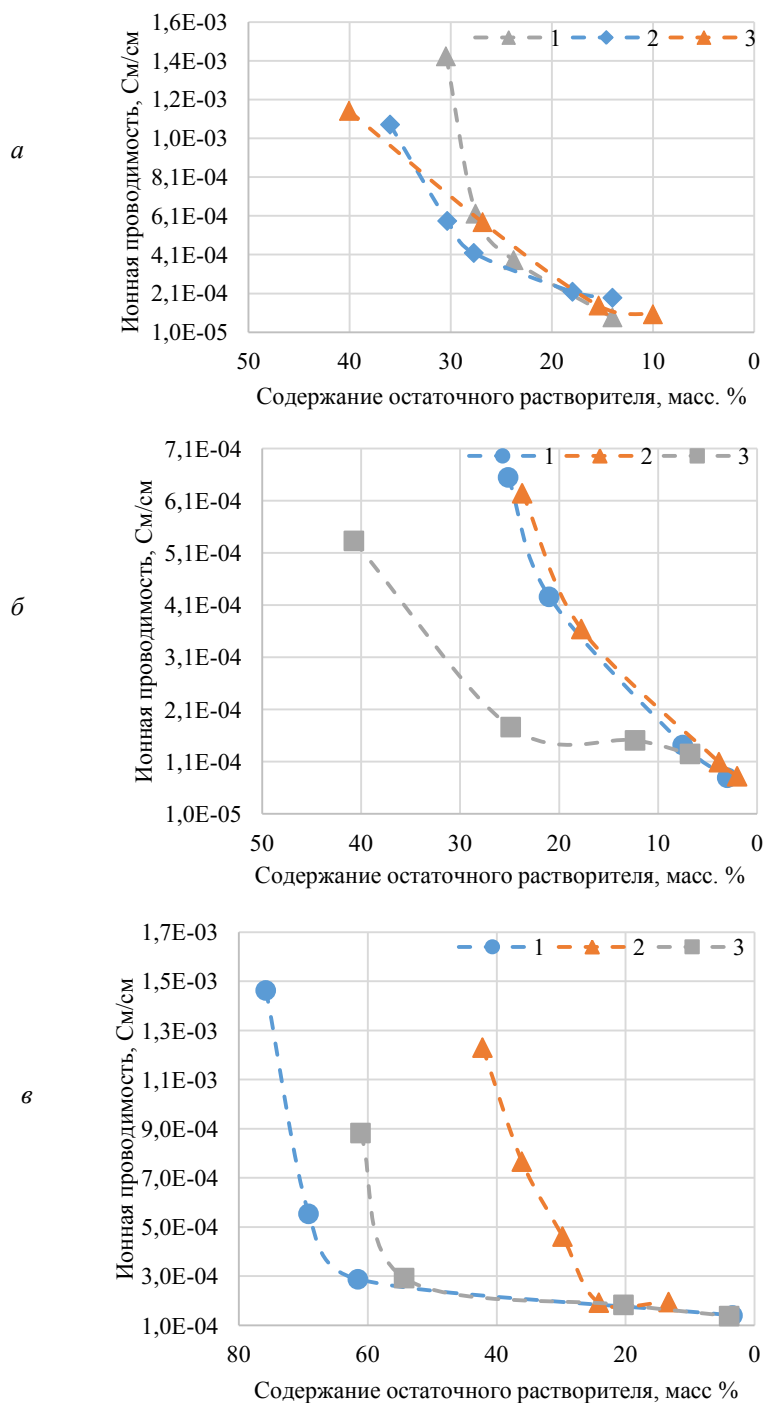


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости от содержания смесового растворителя для композиций на основе Solef:ГБНК (*a*), ПВДФ-7:ГБНК (*б*), ПВДФ-3:ГБНК(*в*): линия 1 – система растворителей ДМФ:ТГФ; линия 2 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ-2233; линия 3 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПК

Из литературных данных [4] известно, что 20 масс. % остаточного растворителя обеспечивает ионную проводимость $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см для ТПЭ на основе ПВДФ. Одновременно тенденцией является снижение содержания остаточного растворителя в составе электролита [9]. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что разработанные ТПЭ превосходят ионную проводимость $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см

даже при содержании растворителя 15 масс. %. Как видно из табл. 2, присутствие селективного растворителя позволяет увеличить ионную проводимость электролитов при сравнимом содержании общего растворителя. Испарение ДМФ:ТГФ не снижает проводимость электролитов, а присутствие селективного растворителя обеспечивает перенос заряда в полимерной матрице.

Таблица 2

Влияние состава полимерной матрицы и содержания остаточного растворителя на значения ионной проводимости

Состав полимерной композиции	Величина ионной проводимости при содержании остаточного растворителя 15 масс. %		
	Без селективного растворителя	В присутствии ПК	В присутствии ПФ-2233
Solef:ГБНК	$1,16 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-4}$
ПВДФ-7:ГБНК	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-4}$
ПВДФ-3:ГБНК	$1,68 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-4}$

В ТПЭ перенос заряда обеспечивает комплекс, состоящий из центрального атома (иона) и окружающих его молекул растворителя, называемых лигандами [16]. Количество лигандов определяется природой иона и растворителя, а также концентрацией ионов в системе [17]. Из литературных данных известно, что для координации иона лития необходимо не менее четырех молекул растворителя [18]. Такое строение обеспечивает стабильное состояние, при котором достигаются высокие значения ионной проводимости. Уменьшение числа молекул растворителя снижает количество сольватированных комплексов, что приводит к ухудшению проводимости электролита.

Расчет количества молекул растворителей, участвующих в сольватации иона лития, проведен по уравнению (4). При этом для расчета было использовано допущение, что в результате формирования пленки сначала испаряются низкокипящие растворители. Результаты расчета представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, для достижения ионной проводимости $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см в образце без селективных растворителей ион лития должен быть окружен двумя молекулами растворителя, тогда как в присутствии селективных растворителей это число увеличивается до четырех. При этом для образца с системой растворителей ДМФ:ТГФ:ПК состояние, при котором ион лития координируется тремя молекулами растворителя, соответствует 14 масс. % остаточного растворителя. Важно отметить, что для композиции без селективного растворителя с аналогичным содержанием остаточного рас-

творителя ионная проводимость в 6 раз ниже $8,61 \cdot 10^{-5}$ См/см (рис. 1, а, линия 1). Аномальным отклонением обладает система ДМФ:ТГФ:ПФ-2233. Для достижения проводимости $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см с ее использованием требуется сольватация иона лития тремя молекулами растворителя, что достигается при 29 масс. % ДМФ:ТГФ. В аналогичной концентрации без селективного растворителя проводимость электролита равна $1,75 \cdot 10^{-3}$ См/см, что в три раза выше по сравнению с ДМФ:ТГФ:ПФ-2233. Данная ситуация может быть связана с высокой молекулярной массой ПФ-2233, затрудняющей транспортировку сольватированного комплекса.

При проведении подобных расчетов для остальных систем получены следующие результаты. Для образцов на основе ПВДФ-7 (рис. 2, б) использование пропиленкарбоната позволило увеличить проводимость с $3,63 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ) до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ:ПК). Использование ПФ-2233 для этой же полимерной композиции позволяет повысить проводимость с $1,85 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ) до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ2233). Незначительный прирост проводимости также может быть связан с высокой молекулярной массой растворителя ПФ2233.

Для образцов на основе ПВДФ-3 (рис. 2, в) использование ПК позволяет повысить проводимость электролита с $2,76 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ) до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см (система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ2233).

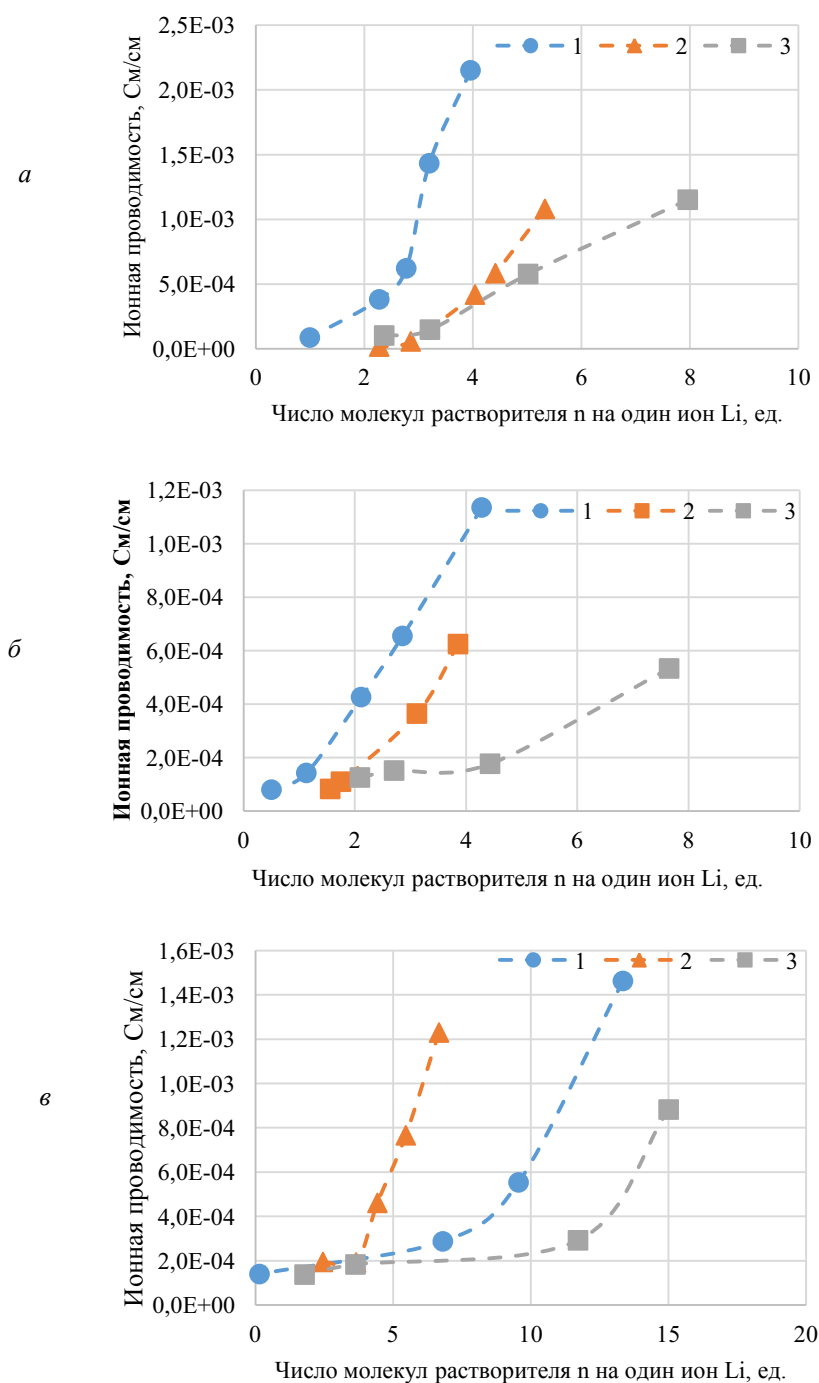


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости от числа молекул растворителя для электролитов на основе Solef:ГБНК (а), ПВДФ-7:ГБНК (б), ПВДФ-3:ГБНК (в): линия 1 – система растворителей ДМФ:ТГФ; линия 2 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПФ-2233; линия 3 – система растворителей ДМФ:ТГФ:ПК

В результате установлено, что на проводимость ТПЭ оказывает влияние присутствие растворителей, селективных к соли лития. Данные растворители обеспечивают только набухание полимерной матрицы и неспособны перевести ее в состояние раствора. В результате диффузии низкокипящих растворителей следует ожи-

дать формирование в матрице электролита микроструктур, представленных раствором соли в селективном растворителе. Присутствие подобных структур аналогично гель-полимерным электролитам, что способствует повышению проводимости ТПЭ.

Выводы

По итогам исследования установлено, что ионная проводимость ТПЭ определяется не только содержанием растворителя, но и его составом. Так, применение высококипящего селективного для соли лития растворителя позволяет увеличить ионную проводимости при снижении содержания общего растворителя. Были определены способы повышения проводимости ТПЭ, связанные с регулированием молекулярной массы полимеров и подбором селективных к соли лития растворителей. Для полимерной системы Solef:ГБНК установлена возможность увеличения проводимости с $7,98 \cdot 10^{-5}$ См/см до $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см за счет использования в системе растворителей поликарбоната.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Изучение ионной проводимости смесевых композиций на основе ПВДФ и ГБНК / И. Д. Иванов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12 (295) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 101–109.
2. Revathy, C. Role of mixed molecular weight PEO-PVDF polymers in improving the ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes / C. Revathy, V. R. Sunitha // Ionics. – 2023. – № 29. – P. 4025–4035.
3. Бушкова, О. В. Дифференциация катионной и анионной составляющих проводимости в твердых полимерных электролитах системы сополимер акрилонитрила и бутадиена (40 : 60) LiAsF₆ / О. В. Бушкова, Т. В. Ярославцева, В. М. Жуковский // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 432–439.
4. Zhu, J. PVDF/Palygorskite Nanowire Composite Electrolyte for 4 V Rechargeable Lithium Batteries with High Energy Density / J. Zhu et al. – 2018. – Vol. 18, № 10. – P. 6113–6120.
5. He, R. Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes / R. He, T. Kyu // Macromolecules. American Chemical Society, 2016. – Vol. 49, № 15. – P. 5637–5648.
6. Liu, W. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires / W. Liu et al. // Nature Energy. – 2017. – Vol. 2, № 5.
7. Flora, X. H. Role of Different Plasticizers in Li-Ion Conducting Poly(Acrylonitrile)-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Polymer Electrolyte / X. H. Flora, M. Ulaganathan, S. Rajendran // International Journal of Polymeric Materials. Taylor & Francis, 2013. – Vol. 62, № 14. – P. 737–742.
8. Li, Z. Solvent-Mediated Li₂S Electrodeposition: A Critical Manipulator in Lithium-Sulfur Batteries / Z. Li et al. // Advanced Energy Materials. Wiley-Blackwell, 2018. – Vol. 9, № 1.
9. Zhou, C. Understanding the Role of Solvents on the Morphological Structure and Li-Ion Conductivity of Poly(vinylidene fluoride)-Based Polymer Electrolytes / C. Zhou et al. // Journal of The Electrochemical Society. Electrochemical Society, 2020. – Vol. 167, № 7. – P. 070552–070552.
10. Voigt, N. The mechanism of ionic transport in PAN-based solid polymer electrolytes / N. Voigt, van L. Wüllen // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 208. – P. 8–16.
11. Łatoszyńska, A. A. Proton conducting Gel Polymer Electrolytes for supercapacitor applications / A. A. Łatoszyńska et al. // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 242. – P. 31–37.
12. Chintapalli, S. Effect of plasticizers on high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ complexes / S. Chintapalli, R. Frech // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86–88. – P. 341–346.
13. Zhang, W. Synthesis and Characterization of Gel Polymer Electrolyte Based on Epoxy Group via Cationic Ring-Open Polymerization for Lithium-Ion Battery / W. Zhang et al. // Membranes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. – Vol. 12, № 4. – P. 439–439.
14. Verdier, N. Cross-Linked Polyacrylonitrile-Based Elastomer Used as Gel Polymer Electrolyte in Li-Ion Battery / N. Verdier et al. // ACS Applied Energy Materials. American Chemical Society, 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 1099–1110.
15. Wang, Z. Influence of Salt Content on Polymer Dissolution and Ionic Association in Polymer Electrolyte / Z. Wang et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2001. – Vol. 4, № 8. – P. A132.
16. Wang, Z. Ion Transport in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes with High LiTFSI Contents / Z. Wang et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. Electrochemical Society, 2001. – Vol. 4, № 9. – P. A148–A148.
17. Veerapandian Ponnuchamy, Mossa S., Ioannis Skarmoutsos. Solvent and Salt Effect on Lithium Ion Solvation and Contact Ion Pair Formation in Organic Carbonates: A Quantum Chemical Perspective Veerapandian Ponnuchamy, S. Mossa, Ioannis Skarmoutsos // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2018. – Vol. 122, № 45. – P. 25930–25939.
18. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М. : «Академия», 2001. – 743 с.

REFERENCES

1. Izuchenie ionnoj provodimosti smesevyh kompozicij na osnove PVDF i GBNK / I. D. Ivanov, A. N. Gajdadin, V. V. Klimov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 12(295). – S. 101–109.
2. C. Revathy, V. R. Sunitha, Role of mixed molecular weight PEO-PVDF polymers in improving the ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes. // Ionics. – 2023. – № 29. – P. 4025–4035.
3. Bushkova, O. V. Separation of cationic and anionic conductivity constituents in solid polymer electrolytes comprising a copolymer of acrylonitrile and butadiene (40:60) and lithium hexafluoroarsenate / O. V. Bushkova, T. V. Yaroslavtseva, V. M. Zhukovskii // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – Vol. 43, No. 4. – P. 410–417.
4. Zhu, J. et al. PVDF/Palygorskite Nanowire Composite Electrolyte for 4 V Rechargeable Lithium Batteries with High Energy Density. – 2018. – Vol. 18, № 10. – P. 6113–6120.
5. He, R., Kyu T. Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes // Macromolecules. American Chemical Society, 2016. – Vol. 49, № 15. – P. 5637–5648.
6. Liu, W. et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires // Nature Energy. – 2017. – Vol. 2, № 5.
7. Flora, X. H., M. Ulaganathan, Rajendran S. Role of Different Plasticizers in Li-Ion Conducting Poly(Acrylonitrile)-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Polymer Electrolyte // International Journal of Polymeric Materials. Taylor & Francis, 2013. – Vol. 62, № 14. – P. 737–742.

8. Li, Z. et al. Solvent-Mediated Li₂S Electrodeposition: A Critical Manipulator in Lithium–Sulfur Batteries // *Advanced Energy Materials*. Wiley-Blackwell, 2018. – Vol. 9, № 1.
9. Zhou, C. et al. Understanding the Role of Solvents on the Morphological Structure and Li-Ion Conductivity of Poly(vinylidene fluoride)-Based Polymer Electrolytes // *Journal of The Electrochemical Society*. Electrochemical Society, 2020. – Vol. 167, № 7. – P. 070552–070552.
10. Voigt, N., van Wüllen L. The mechanism of ionic transport in PAN-based solid polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 208. – P. 8–16.
11. Łatoszyńska, A. A. et al. Proton conducting Gel Polymer Electrolytes for supercapacitor applications // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 242. – P. 31–37.
12. Chintapalli, S., Frech R. Effect of plasticizers on high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ complexes // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 86–88. – P. 341–346.
13. Zhang, W. et al. Synthesis and Characterization of Gel Polymer Electrolyte Based on Epoxy Group via Cationic Ring-Open Polymerization for Lithium-Ion Battery // *Membranes*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. – Vol. 12, № 4. – P. 439–439.
14. Verdier, N. et al. Cross-Linked Polyacrylonitrile-Based Elastomer Used as Gel Polymer Electrolyte in Li-Ion Battery // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society, 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 1099–1110.
15. Wang, Z. et al. Influence of Salt Content on Polymer Dissolution and Ionic Association in Polymer Electrolyte // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2001. – Vol. 4, № 8. – P. A132.
16. Wang, Z. et al. Ion Transport in Polyacrylonitrile-Based Electrolytes with High LiTFSI Contents // *Electrochemical and Solid-State Letters*. Electrochemical Society, 2001. – Vol. 4, № 9. – P. A148–A148.
17. Veerapandian, Ponnuchamy, Mossa S., Ioannis Skarmoutsos. Solvent and Salt Effect on Lithium Ion Solvation and Contact Ion Pair Formation in Organic Carbonates: A Quantum Chemical Perspective // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2018. – Vol. 122, № 45. – P. 25930–25939.
18. Ahmetov, N. S. Obshchaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov / N. S. Ahmetov. – 4-e izd., ispr. – Moskva : «Akademiya», 2001. – 743 s.

I. D. Ivanov¹, A. N. Gaidadin¹, V. V. Klimov, A. V. Navrotsky¹, E. C. Shirokova²

INFLUENCE OF SOLVENT SYSTEM COMPOSITION ON IONIC CONDUCTIVITY OF QUASI-TPE BASED ON PVDF AND HBNK

¹Volgograd State Technical University

²Vyatka State University

Abstract: In this work the influence of composition on ionic conductivity of blended solid polymer electrolytes prepared on the basis of a composition of polyvinylidene fluoride and hydrogenated butadiene-nitrile rubber with the addition of lithium bis(trifluorosulfonyl)imide has been studied. Quasi-solid polymer electrolytes were prepared by solution watering method. The influence of the type of selective solvent, polymer molecular weight and solvent content on the ionic conductivity was studied.

Keywords: solid polymer electrolytes, polyvinylidene fluoride, hydrogenated butadiene-nitrile rubber, molecular weight, ionic conductivity, plasticiser, propylene carbonate

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-81-87

Д. В. Ежов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ В КОМПОЗИЦИИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: lit@vstu.ru

В статье осуществляется прогноз совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим методом РМЗ, а также устанавливается зависимость проводимости полимерных электролитов от совместимости полимеров, образующих матрицу электролита. Учет выявленной зависимости позволяет оптимизировать рецептуростроение полимерных электролитов и повысить проводимость аккумуляторов на их основе.

Ключевые слова: полимерные электролиты, совместимость полимеров, поливинилиденфторид, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, полиэтиленоксид, полиметилметакрилат, полипропиленкарбонат

Введение

Полимерные электролиты с каждым годом вызывают все больший интерес среди ученых и

производителей аккумуляторов [1–4]. В настоящее время разработки рецептур, помимо традиционной разработки электролитов, свя-

занной с подбором полимеров, исходя из их строения, а также выбором генератора иона – соли [5; 6], стали уделять больше внимания созданию смесевых полимерных электролитов на основе полимеров с различной степенью совместимости [7–9]. Выбор данного направления исследований во многом связан с синергетическим эффектом, вызванным образованием межфазного слоя в полимерной матрице электролита, в который диффундируют ионы, возникшие при сольватации соли. Таким образом, возникающие области повышенной концентрации соли в межфазном слое вызывают рост ионной проводимости [7–9], что повышает эффективность работы электролита в аккумуляторе.

В контексте разработки полимерных электролитов вопрос совместимости высокомолекулярных компонентов друг с другом играет столь же важную роль, как и для других полимерных композитов [10; 11]. Наиболее часто оценку совместимости полимеров осуществляют по теории Флори-Хаггинса [12], рассчитывая параметры совместимости по энергетическим инкрементам отдельных атомов и атомных группировок, как, например, осуществляется расчет по методу Аскадского [13; 14].

В нашей работе [15] классические подходы к прогнозу совместимости были подвержены критике из-за неточности расчетов, связанных с акцентом внимания на одном мономерном звене в случае гомополимера, или на сомономерных звеньях для сополимера, что не отражает действительного строения соединений. Для прогнозирования органических соединений находят широкое применение и отличаются эффективностью квантовохимические расчеты, в частности, метод РМЗ, построенный на оценке изменения полной энергии системы «полимер – полимер». При этом составление расчетных моделей ведется с учетом сегментов Куна выбранных полимеров для учета подвижности макромолекул в процессе расчета [16–18].

Анализ сторонних публикаций [19; 20] показал большую популярность поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве не только гомополимерной, но и смесевой матрицы полимерных электролитов. Пристальное внимание к данному полимеру обусловлено наличием в нем электроотрицательных групп фтора, стойкостью к щелочам и кислотам, а также приемлемым показателям проводимости для электролитов на его основе [20]. В связи с этим целесообразной выглядит разработка смесевых электролитов на основе ПВДФ с добавлением второго полимера

с электроотрицательными группами для достижения синергетического эффекта и повышения проводимости электролитов.

Эксперименты по созданию смесевых электролитов и определению их проводимости проводятся все более часто [7–9]. Однако для оптимизации их рецептуростроения возникает потребность в установлении зависимости между совместимостью полимерных пар и проводимостью электролитов на их основе. Выявление такой зависимости позволит более точно подбирать полимеры для матрицы электролита, избегая большого количества экспериментов по изготовлению смесей и определению их проводимости при добавлении генератора ионов, что позволит ускорить разработку более эффективных полимерных электролитов и аккумуляторов на их основе.

Таким образом, целью данной работы является прогноз совместимости полимерных пар на основе ПВДФ и других выбранных полимеров и сравнение этих данных с данными по проводимости аналогичных электролитов, полученных в других работах [20; 21].

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В настоящем исследовании использовали полимеры: поливинилиденфторид (ПВДФ), полиметилметакрилат (ПММА), полипропиленкарбонат (ППК), полиэтиленоксид (ПЭО); сополимер: гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНК), а также полимерные пары: ПВДФ-ГБНК, ПВДФ-ПЭО, ПВДФ-ПММА и ПВДФ-ППК.

Программное обеспечение. Квантовохимические расчеты производили с использованием программного обеспечения HyperChem v. 8.0 (HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007 s/n 12-800- 1501700060).

Составление расчетных моделей. Расчетные модели содержат несколько мономерных звеньев и учитывают свойства макромолекул полимера. Размеры моделей и число содержащихся в них мономерных звеньев определяется длиной сегмента Куна выбранных полимеров, как общепринятой характеристикой независимого подвижного сегмента вращения участка макромолекулы [17].

Обсуждение результатов

Геометрическая оптимизация полимерных пар осуществлялась в программном обеспечении Hyper Chem. Для эмуляции реальных эксплуатационных условий расчетные модели подвергались вращательно-колебательному анали-

зу при температуре 273К. После геометрической оптимизации фиксировались значения изменения полной энергии отдельных полимеров и смесевых систем «полимер – полимер», которые использовались в дальнейшем в расчете.

В качестве критерия совместимости полимерной пары выступает изменение полной энергии системы, определяемое по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{смеси}} - (E_a + E_b), \quad (1)$$

где $E_{\text{смеси}}$ – полная энергия полимерной пары, ккал/моль, E_a и E_b – полные энергии отдельных полимеров а и б, ккал/моль.

Полимерная пара предполагается совместимой в случае, если значение изменения полной энергии системы ΔE отрицательно, что коррелирует с самопроизвольно протекающими реакциями и саморегулирующимися системами [18].

В соответствии с экспериментальными данными по ионной проводимости полимерных электролитов [20; 21], для расчета составлялись модели полимерных пар ПВДФ-ГБНК, ПВДФ-ПЭО, ПВДФ-ПММА и ПВДФ-ППК с заданным соотношением мономерных звеньев в паре (1:1) (рис. 1–4):

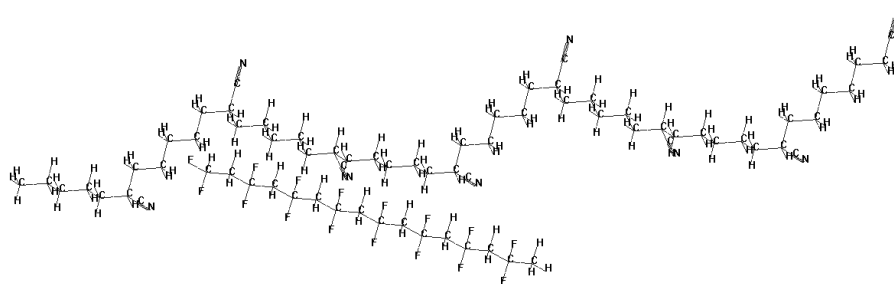


Рис. 1. Расчетная модель ПВДФ-ГБНК с соотношением мономеров 1:1

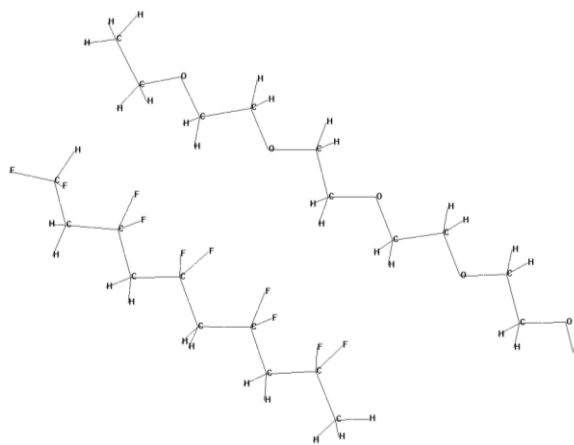


Рис. 2. Расчетная модель ПВДФ-ПЭО с соотношением мономеров 1:1

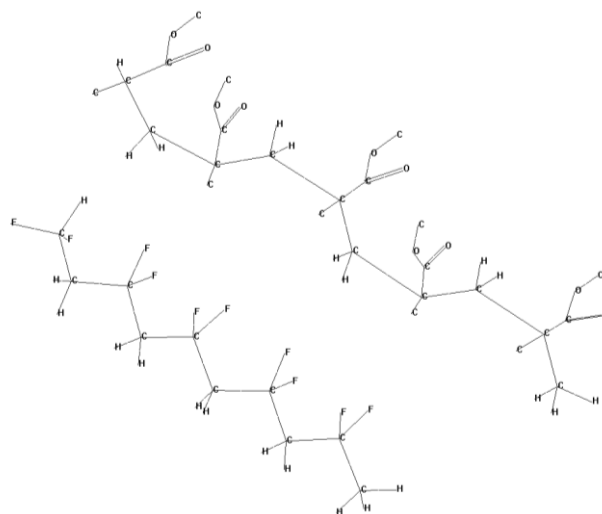


Рис. 3. Расчетная модель ПВДФ-ПММА с соотношением мономеров 1:1

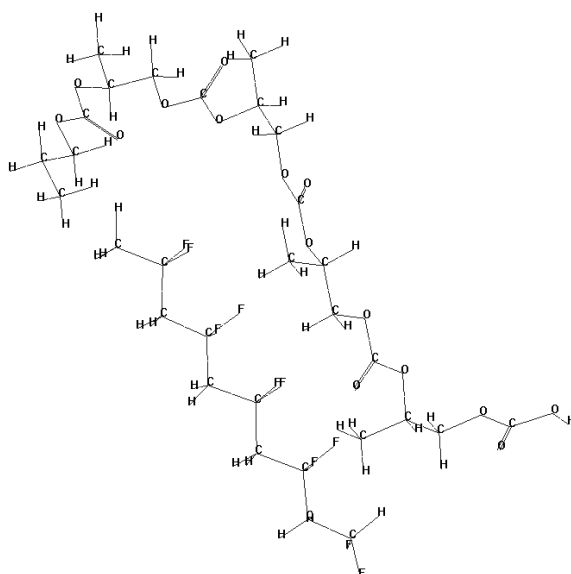


Рис. 4. Расчетная модель ПВДФ-ППК с соотношением мономеров 1:1

Расчет осуществлялся в «чистом рабочем поле программы» (ΔE , ккал/моль), с использованием функции периодического бокса ($\Delta E(\text{бокс})$, ккал/моль), являющегося допущением при проведении квантово-химического моделирования, что позволяет аппроксимировать большую (бес-

конечную) систему к размеру элементарной ячейки. Данный подход описывался в нашей предыдущей работе [15].

Результаты прогноза представлены в таблице и на рис. 5.

Сравнение результатов совместимости полимерных пар полуэмпирическим методом РМ3 с экспериментальными данными по проводимости полимерных электролитов

Соотношение полимеров		Параметры системы		
		ΔE , ккал/моль	$\Delta E(\text{бокс})$, ккал/моль	Проводимость, См/см
ПВДФ	ГБНК			
1	1	-4,5	-7,5	$2,10 \times 10^{-4}$
ПВДФ	ПЭО			
1	1	-0,7	-0,7	$1,70 \times 10^{-4}$
ПВДФ	ПММА			
1	1	-13,0	-13,0	$3,13 \times 10^{-4}$
ПВДФ	ППК			
1	1	-30,0	-30,0	$3,40 \times 10^{-4}$

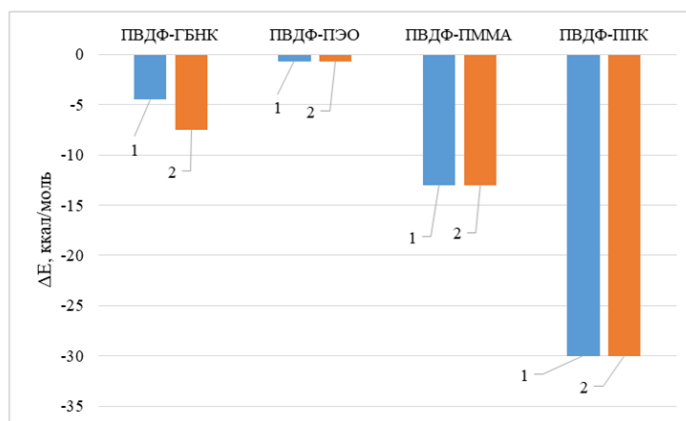


Рис. 5. Данные о совместимости полимерных пар в чистом рабочем поле программы (1) и в периодическом боксе (2)

Как видно из таблицы, наиболее совместимая полимерная пара (ПВДФ-ППК) обладает наибольшей проводимостью среди других представленных пар. Прослеживается обратная

зависимость проводимости полимерных электролитов от совместимости полимерных смесей, выраженной в значениях изменения полной энергии системы (рис. 5 и 6).

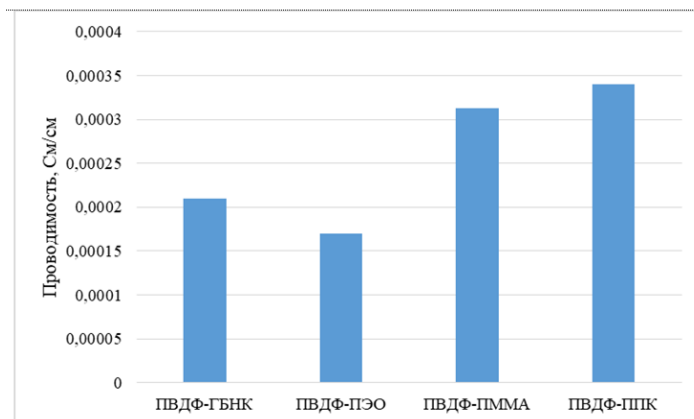


Рис. 6. Данные о проводимости полимерных пар

Выводы

В результате расчета совместимости квантовохимическим полуэмпирическим методом РМЗ полимерных пар ПВДФ-ГБНК, ПВДФ-ПЭО, ПВДФ-ПММА и ПВДФ-ППК было выяснено, что выбранные полимер-полимерные системы характеризуются отрицательным значением изменения полной энергии системы и являются совместимыми.

Наилучшей проводимостью отличаются полимерные пары с большим изменением полной энергии системы. Так, например, из таблицы видно, что пара ПВДФ-ППК с $\Delta E = -30,0$ ккал/моль имеет проводимость $3,40 \times 10^{-4}$, тогда как пара ПВДФ-ПЭО с $\Delta E = -0,7$ ккал/моль имеет меньшую проводимость, равную $1,70 \times 10^{-4}$. Таким образом, выявленная зависимость может оказать положительное влияние на срок разработки новых полимерных электролитов с более высокой ионной проводимостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуковский, В. М. Новые литийпроводящие полимерные электролиты для химических источников тока / В. М. Жуковский, О. В. Бушкова, Б. И. Лирова [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2001. – Т. 1. – № 1–2. – С. 43–49.
2. Скундин, А. М. Твердые полимерные электролиты на основе Нафiona для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов / А. М. Скундин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник материалов XIX Российской конференции (Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 г.). – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. – С. 388–390.
3. Кулова, Т. Л. Полимерные электролиты для натрий-ионных аккумуляторов / Т. Л. Кулова, А. М. Скундин //

Электрохимическая энергетика. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 26–47.

4. Ярмоленко, О. В. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хамтуллина // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 3. – С. 59–76.

5. Ишмухаметова, К. Г. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока / К. Г. Ишмухаметова, О. В. Ярмоленко, Л. М. Богданова [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 594–599.

6. Ходорко, О. В. Ион-проводящие полимерные электролиты на основе полиакрилонитрила / О. В. Ходорко, О. А. Семенихин, В. Г. Сергеев, Е. В. Антипов // Электрохимия органических соединений. ЭХОС-2018: Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием, Новочеркасск, 03–06 октября 2018 года / Под общей редакцией А. Г. Крвенко, В. А. Курмаза. – Новочеркасск: "НОК", 2018. – С. 74.

7. Manuel, Stephan, A. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.

8. Jiang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and other] // Polymers. – 2018. – V. 10. – № 11. – P. 1–13.

9. Zhu, Y. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi and other // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.

10. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

11. Пол, Д. Полимерные смеси: Рецептуры и свойства / Д. Пол, К. Бакнелл. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 1200 с.

12. Аскадский, А. А. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацевич, М. Н. Попова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57. – С. 162–175.

13. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
14. Завидов, О. В. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, Д. В. Ежов [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием) (г. Минск, 31 янв. – 17 фев. 2023 г.) / Белорус. гос. технол. ун-т; отв. за издание И. В. Войтов. – Минск, 2023. – 401 с.
15. Ежов, Д. В. Прогнозирование совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим квантовохимическим методом / Д. В. Ежов, А. Н. Гайдадин, В. В. Климов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(295) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 109–117.
16. Панченко, А. Н. Сравнение полуэмпирических методов расчета / А. Н. Панченко // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2023. – Т. 5, № 80. – С. 54–57.
17. Лачинов, М. Б. Общие представления о полимерах. Кафедра высокомолекулярных соединений МГУ. Под редакцией профессора В. П. Шибаева / М. Б. Лачинов, Е. А. Литманович, В. С. Пшежецкий. – Москва 2003 г. – 30 с.
18. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов. – 6-е изд. / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
19. Zhang, P. Flexible poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based gel polymer electrolyte for high-performance lithium-ion batteries / P. Zhang, R. Li, J. Huang [and other] // RCS Advances. – 2021. – № 11. – P. 11943–11951.
20. Завидов, О. В. Исследование твердых электролитов на основе смеси полимеров поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, В. В. Климов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(283) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – С. 54–61.
21. Завидов, О. В. Влияние типа полимера на ионную проводимость твердых полимерных электролитов для литий ионных источников тока / О. В. Завидов, А. Р. Ревенков // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2024» (12–26 апреля 2024 г.), секция «Химия» / отв. ред.: А. В. Дзубан; Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова. – М., 2024. – С. 149.
22. razvitiya / O. V. Yarmolenko, K. G. Hamtullina // Al'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2010. – № 3. – S. 59–76.
23. Ishmukhametova K. G., Yarmolenko O.V., Bogdanova L.M., Rozenberg B.A., Efimov O.N. New solid polymer electrolytes based on polyester diacrylate for lithium power sources. Russian Journal of Electrochemistry. – 2009. – V. 45, N 5. – P. 558–563.
24. Ion-provodyashchie polimernye elektrolity na osnove poliakrilonitrila / O. V. Hodorko, O. A. Semenihin, V. G. Sergeev, E. V. Antipov // Elektrokhimiya organicheskikh soedinenij. EHOS-2018 : Tezisy dokladov XIX Vserossijskogo soveshchaniya s mezhdunarodnym uchastiem, Novocherkassk, 03–06 oktyabrya 2018 goda / Pod obshej redakciej A. G. Krvenko, V. A. Kurmaza. – Novocherkassk: "NOK", 2018. – S. 74.
25. Manuel Stephan, A. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.
26. Jiang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and others] // Polymers. – 2018. – V. 10. – No. 11. – P. 1–13.
27. Zhu, Y. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi and others // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.
28. Kuleznev, V. N. Smesi i splavy polimerov / V. N. Kuleznev. – Sankt-Peterburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. – 216 s.
29. Paul, D. R. Polymer Blends / D. Paul, K. Bucknall. – New York : Elsevier Inc., 1978. – 501 p.
30. Askadskii, A. A., Matseevich T.A., Popova M.N., Kondrashchenko V.I. Prediction of the compatibility of polymers and analysis of the microphase compositions and some properties of blends. Polymer Science, Series A. – 2015. – V. 57. – N 2. – P. 186–199.
31. Askadskij, A. A. Vvedenie v fiziko-himiyu polimerov [Tekst] / A. A. Askadskij, A. R. Hohlov. – Moskva : Nauchnyj mir, 2009. – 380 s.
32. Zavidov, O. V. Izuchenie sovmestimosti polivinilidenfторида i sopolimera butadiena s akrilonitriлом dlya primeneniya v kachestve polimernoj matricy dlya tverdyh polimernyh elektrolitov / O. V. Zavidov, I. D. Ivanov, D. V. Ezhov [i dr.] // Himicheskaya tekhnologiya i tekhnika : materialy 87-j nauch.-tekhn. konf. profes.-prepodavat. sostava, nauch. Sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiem) (g. Minsk, 31 yanv. – 17 fev. 2023 g.) / Belorus. Gos. tekhnol. un-t; otv. za izdanie I. V. Vojtov. – Minsk, 2023. – 401 s.
33. Ezhov, D. V. Prognozirovanie sovmestimosti polimerov dlya polimernyh elektrolitov poluempiricheskim kvantovohimicheskim metodom / D. V. Ezhov, A. N. Gajdadin, V. V. Klimov // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 12(295). – S. 109–117.
34. Panchenko, A. N. Svrnvenie poluempiricheskikh metodov raschyota // Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnyh i estestvennyh nauk. – 2023. – T. 5. – № 80. – S. 54–57.
35. Lachinov, M. B., Litmanovich E.A., Pshezheckij V.S. Obshchie predstavleniya o polimerah. Kafedra vysokomolekulyarnyh soedinenij MGU. Pod redakciej professora V. P. Shibaeva. – Moskva 2003 g. – 30 s.
36. Stromberg, A. G., Semchenko D. P. Fizicheskaya himiya: uchebnik dlya him. spec. vuzov. – 6-e izd. – Moskva: Vysshaya shkola, 2006. – 527 s.
37. Zhang, P. Flexible poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based gel polymer electrolyte for high-per-

REFERENCES

formance lithium-ion batteries / P. Zhang, R. Li, J. Huang [and other] // RCS Advances. – 2021. – № 11. – P. 11943–11951.

20. Zavidov, O. V. Issledovanie tverdyh elektrolitov na osnove smesi polimerov polivinilidenflorida i gidrirovannogo butadien-nitril'nogo kauchuka / O. V. Zavidov, I. D. Ivanov, V. V. Klimov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2023. – № 12(283). – S. 54–61.

21. Zavidov, O. V. Vliyanie tipa polimera na ionnyuyu provodimost' tvordykh polimernykh elektrolitov dlya litij ionnykh istochnikov toka / O. V. Zavidov, A. R. Revenkov // Materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii studentov, aspirantov i molodykh uchyonykh «Lomonosov 2024» (12–26 aprelya 2024 g.), sekciya «Himiya» / otv. red.: A. V. Dzuban; Moskovskij gos. universitet im. M. V. Lomonosova. – Moskva, 2024. – S. 149.

D. V. Ezhov, A. N. Gaidadin, V. V. Klimov

STUDY OF THE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY OF MIXED POLYMER ELECTROLYTES ON THE COMPATIBILITY OF POLYMERS IN THE COMPOSITION

Volgograd State Technical University

Abstract: The article predicts the compatibility of polymers for polymer electrolytes using the semi-empirical PM3 method, and also establishes the dependence of the conductivity of polymer electrolytes on the compatibility of polymers that form the electrolyte matrix. Taking into account the identified dependence allows optimizing the formulation of polymer electrolytes and increasing the conductivity of batteries based on them.

Keywords: polymer electrolytes, polymer compatibility, polyvinylidene fluoride, hydrogenated nitrile butadiene rubber, polyethylene oxide, polymethyl methacrylate, polypropylene carbonate

УДК 614.841

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-87-92

*В. Ф. Каблов, *И. Н. Хлобжева, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, Е. И. Седова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

*E-mail: innanic.i@yandex.ru

Работа посвящена разработке новых огнезащитных составов на основе водополимерных растворов с добавлением бишофита, фосфорсодержащих соединений, а также поверхностно-активных веществ. Приведены результаты экспериментальных исследований функциональных свойств исследуемых огнезащитных составов для обработки древесины.

Ключевые слова: водополимерные составы, огнезащита древесины, полимерные связующие, фосфорсодержащие добавки, антипирены, поверхностно-активные вещества

Древесина, как широко распространенный строительный материал, представляет значительную пожарную опасность. Неуклонно растет интерес к новым эффективным средствам огнезащиты древесины, которые бы позволили в оптимальных условиях эксплуатации сохранять необходимые свойства природного материала. Для повышения пожарной безопасности деревянных конструкций широко применяются различные огнезащитные средства, среди которых составы на водополимерной основе с функциональными добавками занимают особое место благодаря экологической безопасности, удобству нанесения и относительно низкой стоимости.

Преимущества в применении огнезащитных водополимерных составов заключаются в том, что они, задерживаясь и растекаясь на вертикальных поверхностях, уменьшают возможность возникновения повторных возгораний за счет пленкообразующей способности полимеров. Кроме этого, они служат превентивной защитой конструкций, за счет высокой вязкости состава. При пожарах в первые секунды наблюдается интенсивное испарение воды из покрытия, чем достигается мощный эндотермический эффект за счет интенсивного поглощения тепла.

Известно, что огнезащитные составы при нагревании реагируют с компонентами древесины, а также ускоряют реакции дегидратации

и сшивания макромолекул, что приводит к образованию кокса с мелкопористой структурой и теплозащитными свойствами. Образующийся плотный слой защищает нижележащие слои от нагрева и замедляет массоперенос продуктов пиролиза в газовую фазу [1].

Таким образом, обработка деревянных конструкций составами на основе водорастворимых полимеров, позволит снизить вероятность воспламенения и предотвратить возникновение опасных для жизни ситуаций, и, соответственно, увеличит время покидания людьми мест возгорания.

Цель работы – разработка составов водорастворимых полимерных композиций с антипирюющими добавками для огнезащиты деревянных конструкций. Для достижения поставленной цели состав каждого образца был оптимизирован с помощью метода планирования эксперимента.

В огнезащитные составы направленного действия входит: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), антипирены, поверхностно-активные вещества. Все компоненты огнезащитного состава соответствуют требованиям нормативных документов для использования в строительных материалах.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в композиции играет важную роль пленкообразователя, повышает вязкость, а также является стабилизатором (связывает антипирены). Вода, модифицированная КМЦ, образует изолирующий слой, который прилипает к горящему материалу и не допускает проникновения кислорода к поверхности горения. Пленка КМЦ удерживается на поверхности значительно дольше, чем обычная вода.

Первоначально при огневом воздействии обработанной раствором КМЦ поверхности происходит испарение воды, а в дальнейшем под действием пламени разрушается и сам полимер. Поэтому возникла необходимость ввести в матрицу комплекс антипиренов, обладающих синергетическим эффектом.

Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) применяют для получения в древесине трудновывожимого антипирена – магнийаммонийфосфата, который используют совместно с фосфатом и аммонийсодержащими компонентами [2].

Обработанные раствором бишофита деревянные конструкции длительное время сохраняют высокую огнестойкость, это объясняется тем, что поверхностная огнезащитная пропитка затрудняет распространение пламени по по-

верхности древесины и изделий из нее. Пропитка древесины составом, содержащим бишофит:

- затрудняет распространение пламени по поверхности древесины (тем самым облегчает пожаротушение);

- исключает в большинстве случаев возможность возникновения пожара от действия малокалорийных источников зажигания (пламени спички, окурка, электросварки и др.);

- увеличивает эксплуатационные свойства материала и срок службы древесины;

Бишофит по способу введения можно назвать универсальным антипиреном, так как кроме пропитки его можно вводить в состав материала, например, при использовании магнезиального вяжущего [3].

Азот-фосфорсодержащая добавка (NP-комплекс), эффективный антипирен, для огнезащиты древесины. При нагревании смеси гидро- и дигидрофосфата аммония до $130...140\text{ }^{\circ}\text{C}$, она постепенно разлагается на аммиак и фосфорные кислоты. При дальнейшем нагревании моноаммонийфосфат ($NH_4H_2PO_4$) начинает диссоциировать до ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), выделяя еще одну молекулу аммиака. При температуре близкой к $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ортофосфорная кислота переходит в пирофосфорную, а при дальнейшем повышении температуры (до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) – в метафосфорную с последовательным выделением воды.

Аммиак, выделяющийся на первых стадиях разложения, образует над поверхностью защищаемой древесины газовую оболочку, затрудняющую поступление к ней кислорода. Образующиеся негорючие, легкоплавкие фосфорные кислоты покрывают волокна древесины защитной пленкой. Особенно хорошо двузамещенный фосфат магния защищает древесину от тления после прекращения пламенного горения [4].

Антипиренный эффект фосфорсодержащих кислот по отношению к деревянным конструкциям обусловлен резким изменением механизма термических превращений углеводной части древесины [5]. Так, при возгорании огнезащитной древесины антипирен взаимодействует с компонентами древесины: в остатке удерживается $86...95\%$ фосфора от исходного количества. По мере разложения доля этих элементов возрастает, в результате чего повышается эффективность огнезащитного действия [6].

Добавление в огнезащитный раствор поверхностно-активных веществ, позволит уменьшить поверхностное натяжение состава и улучшит его смачивающую способность, а также

повысит адгезионную прочность покрытия. Кроме этого, наличие ПАВ в составе увеличивает глубину проникновения и уменьшает время пропитки поверхности [7].

Применяемый альфаолефинсульфонат натрия AOS образует высокую, кремообразную пену, устойчивую в жесткой воде, и биоразлагаем [8]. Алкилполиглюкозид (APG) обладает биоразлагаемостью, отличным пенообразованием, синергетическим эффектом с другими ПАВ [9].

При разработке рецептуры составов проведена серия исследований по влиянию каждого компонента на огнезащитные свойства композиций. Так, например, экспериментальным путем выявлено, что при доле бишофита менее 10 % от общей массы композиции, огнестойкость обработанных деревянных образцов довольно низкая. Повышение концентрации бишофита до 25 % и выше негативно сказывается

на свойствах композиции: ухудшается растворимость, появляется нежелательный желтый цвет, и происходит кристаллизация на воздухе.

Применение КМЦ концентрацией менее 1 % недостаточно для выполнения функции эффективного пленкообразования. В результате исследований установлено, что оптимальная концентрация NP-комплекса в качестве антипирена составляет до 5 %.

Исследование показало, что 3 %-ные растворы карбоксиметилцеллюлозы в сочетании с комплексом антипиренов по консистенции являются довольно вязкими и трудно наносимыми, а 1,5 %-ные растворы КМЦ достаточно жидкими.

Поэтому для лучшей растекаемости составов при повышенной их вязкости добавлены ПАВ, которые дополнительно улучшают вспенивание огнезащитных образцов.

Окончательные рецептуры разрабатываемой огнезащитной композиции представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в полимерной композиции

№ п/п	Состав	Номер композиции				
		Вода	1	2	3	4
		Содержание компонентов, %				
1	Вода	100	68	72,5	82	84
2	КМЦ	-	3	3	1,5	1,5
3	Бишофит	-	22	20	10	10
4	NP – комплекс	-	5	4,5	4,5	4,5
5	AOS	-	1	-	1	-
6	APG	-	1	-	1	-

Огнезащитные свойства разработанных составов оценивали с помощью методик:

Анализ вязкости огнезащитных растворов, измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 ($d = 0,056$ мм) по времени истечения жидкости из капилляра, с точностью $\pm 0,01$ с [10].

Определение поверхностного натяжения огнезащитных составов исследовалось согласно методу отрыва кольца (метод Дю Нуи). Данный метод позволяет определять поверхностное натяжение жидкостей [12].

Интенсивность растекания рабочих растворов составов по горизонтальной поверхности определяется путем нахождения разницы площади растекаемости составов по поверхности образцов в начальный период времени и через 15 мин.

Краевые углы смачивания образцов на дере-

вянной поверхности определяется методом проекции капли на экран [13].

Угол стекания исследуемых составов определяется согласно методике, представленной в [14], которая основана на постепенном наклоне гидрофильной поверхности (дерево) до момента стекания капель растворов с подложки и измерения угла стекания угломером.

Испытания огнезащитных свойств покрытий проводили по методике [15] путем огневого воздействия на фанерные образцы, которые закрепляли вертикально на штативе с помощью зажимов. Предварительно рабочие образцы пропитаны исследуемыми составами и высушены на открытом воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Расстояние от образца до ближайшей точки пламени газовой горелки не превышает 70 мм.

Пламя направляется в центр образцов, и засекается время начала испытаний. Предельным состоянием, определяющим начало процесса горения деревянного образца, является появление прожога, что свидетельствует о потере целостности материала. Размер фанерных образцов (березовая шлифованная фанера ФК, российского производства) составляет 70X50X3 см.

Результаты исследований свойств полученных образцов отображены в табл. 2.

Согласно данным, представленным в табл. 2,

все разработанные составы характеризуются высокой адгезионной способностью, что подтверждается данными исследования угла стекания и краевого угла смачивания и оцениваются от 42 до 59° и от 26 до 31° соответственно. Полимерная основа разрабатываемых композиций позволяет им удерживаться на поверхности за счет высокой вязкости составов, что улучшает смачиваемость и степень ее пропитки. Показано, что все огнезащитные образцы характеризуются высокой степенью растекания.

Таблица 2

Результаты исследования влияния рецептурных факторов огнезащитных составов на технологические свойства

Образцы	$\eta_{\text{отп. усл. ед.}}$	$S_{\text{растек. по дереву, см}^2}$	Угол стекания по дереву	Краевой угол смачивания на дереве	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	Время возгорания дерев. образцов, с	Степень пропитки [16], г/см ³	Группа огнезащ. эффект. [16]
Вода	1	17,34	5	9	51,34	50	0,0001	-
1	2,03	29,23	59	26	34,44	108	0,003	I
2	1,47	26,55	44	30	33,54	101	0,002	II
3	2,20	27,29	58	27	37,32	105	0,003	I
4	1,80	20,65	42	31	39,01	83	0,002	II

Кроме этого, образцы, содержавшие бишофит и NP-комплекс, а также APG и АОС (см. табл. 2), характеризуются наибольшим временем возгорания по сравнению с образцами № 2 и № 4, что объясняется наличием большего количества солей при пропитке деревянной поверхности и достигается за счет синергического эффекта комплекса антипиренов и ПАВ.

Показано в табл. 2 и 3, что образцы № 1 и № 3 относятся к I группе огнезащиты по [15],

которая обладает максимально возможной степенью защиты от огня, и потеря массы составляет до 10 %.

Деревянные поверхности, которые обрабатывались водой, характеризуются невысокими характеристиками по всем исследуемым свойствам.

Сравнительный анализ огнезащитных свойств образцов № 1, № 3 и образцов сравнения приведен в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительный анализ рабочих проб и образцов сравнения

Показатель	Без обработки поверхности	Вода	Образец 1	Образец 3
Увеличение массы образца после обработки (W), %	-	14,2	47,9	42,0
Потеря массы образца (P), %	60,8	44,5	8,1	9,5
Время появления черного пятна на задней стенке, образца, с	37	46	96	103
Время прожога образца, с	44	53	116	120
Изменение толщины образца после 30 с прожога, см	-2,1	-1,3	0,4	0,2

Анализ данных показал, что у образцов № 1 и № 3 при времени прожога в диапазоне 116...120 с наблюдается увеличение их толщины до 0,4 см при потере массы до 9,5 %. Данное увеличение толщины деревянных образцов объясняется тем, что применяемые антипирены при испарении воды образуют твердую защит-

ную систему в виде полукоксового слоя на их поверхности.

У образцов без огнезащитной обработки и при смачивании водой наблюдается потеря массы до 60 %, сопровождавшаяся уменьшением толщины образца до 2 см.

Показано, что на не обработанной состава-

ми поверхности через 37 с появляется черное «пятно» на задней стенке исследуемого образца, сигнализирующее о начале процесса горения.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что применение огнезащитных составов на полимерной основе способствует лучшей смачиваемости деревянной поверхности. Синергическое действие антипиренов и ПАВ повышает способность сопротивления процессу горения образцов и защищает деревянную поверхность от повторного возгорания. Данные огнезащитные составы являются трудновыгораемыми за счет кристаллизации бишофита и экологически безопасными.

Заключение

1. Научно обоснованы и разработаны огнезащитные составы на основе водорастворимого полимера карбоксиметилцеллюлозы, и, включавшие азот-фосфорсодержащее соединения, бишофит и поверхностно-активные вещества.

2. Разработанные огнезащитные составы при нанесении на деревянную поверхность проникают в мельчайшие поры за счет добавления смачивателя с образованием слоя пены, которая обладает низкой теплопроводностью и изолирует доступ кислорода к горючей поверхности. Наблюдается прекращение дальнейшего процесса горения и тления деревянных образцов.

3. Синергическое действие антипиренов и ПАВ в разработанной композиции повышает способность сопротивления процессу горения образцов и защищает деревянную поверхность от повторного возгорания. Кроме того, проведенные исследования позволяют предположить, что наибольший вклад в огнезащитную эффективность синергической системы, представленной NP-комплексом и бишофитом, вносит фосфор.

4. Разработанная рецептура комплексных огнезащитных составов может быть рекомендована для снижения пожарной опасности конструкционных материалов на основе древесины. Состав является экологически безопасным.

Таким образом, при оценке эффективности принятых решений можно отметить, что использование карбоксиметилцеллюлозы в качестве основы превентивного действия огнезащитного состава, включающие азот-фосфорсодержащее соединения, бишофит, ПАВ, способствует повышению свойств, учитываемых при огнезащите деревянных конструкций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эшанкулова, Д. И. Влияние концентрации синтетических полимеров на вязкость загущающей композиции / Электрон. научн. журн. 2022. 6(99). – Режим доступа: <https://7universum.com/ru>.
2. Новоселова, Ю. В. Защита конструкций из древесины антипиренами на основе модифицированных силикатных композиций: автореферат дис...к. т. н. – Архангельск – 2021. – 20 с.
3. Асеева, Р. М. Эффективность и механизм действия двух огнезащитных систем для древесины / Р. М. Асеева, А. М. Сахаров, П. А. Сахаров, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков, В. С. Кулаков, Н. Н. Крашениникова // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16, № 5. – С. 23.
4. Анцупов, Е. В. Антипирены для пористых материалов / Е. В. Анцупов, С. М. Родивилов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – № 10. – Режим доступа: <https://cyberlenink.ru>.
5. Баратов, А. Н. Пожарная опасность строительных материалов / А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А. Я. Корольченко и др.; под ред. А. Н. Баратова. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.: ил. – ISBN 5-274-00114-9.
6. Кейбал, Н. А. Исследование огнезащитной эффективности фосфорсодержащих пропиточных составов для древесины / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. С. Бояркин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (247) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 93–97.
7. Максимова, Т. А. Исследования эффективности огнезащитных азот фосфорсодержащих составов / Т. А. Максимова, Н. О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – № 4 (97). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru>.
8. Комар, А. Г. Строительные материалы и изделия / А. Г. Комар. – М.: Высшая школа, 1983. – 487 с.
9. Романенков, И. Г. Огнезащита строительных конструкций / И. Г. Романенков, Ф. А. Левитес. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
10. Лебедева, Н. Ш. К вопросу повышения огнестойкости строительных материалов на основе магнезиального вяжущего / Н. Ш. Лебедева, Е. Г. Недавидов, С. Д. Сухих // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – № 3 (24) 2017, ISSN 2226 700X.
11. Меркулов, Д. А. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие / Д. А. Меркулов. – Ижевск: «Удмуртский университет», 2013. – 111 с.
12. Каталог продукции. Алкилполигликозид 70 %. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: iodine.ru/catalog/organika.
13. ГОСТ 18249-72. Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. – Введ. 1974.01.01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 7 с.
14. Каблов, В. Ф. Исследование эффективности применения огнетушащих жидкофазных составов с фосфорсодержащими соединениями / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, И. Н. Хлобжева, И. В. Старков, В. А. Уколов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (228) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 118–124.
15. ГОСТ Р 53292-2009 Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний Введ. 8.02 2009 г. – М.: Стандартинформ, 2007. – 18 с.

REFERENCES

1. *Eshankulova, D. I.* The effect of the concentration of synthetic polymers on the viscosity of the extinguishing composition / *Electron. scientific journal*. 2022. 6(99). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archiv/item/13940>.
2. *Novoselova, Yu.V.* Protection of wood structures with flame retardants based on modified silicate compositions: abstract of the dissertation of the Candidate of Technical Sciences Arkhangelsk – 2021. – 20 pages.
3. *Aseeva P.M., Sakharov A.M., Sakharov P.A., Serkov B.B., Sivenkov A.B., Kulakov V.S., Krashennikova N.N.* Effectiveness and mechanism of action of two flame retardant systems for wood // *Fire and explosion safety*, 2007, volume 16. – No. 5. – P. 23.
4. *Antsupov, E.V., Rodivilov S.M.* Flame retardants for porous materials // *Fire and explosion safety*. – 2011. – No. 10. cyberlenink.ru.
5. Fire hazard of building materials/ A.N. Baratov, R.A. Andrianov, A.Ya. Korolchenko et al.; Edited by A.N. Baratov. – M.: Stroyizdat, 1988. – 380 p.: ill. – ISBN 5-274-00114-9.
6. *Keybal, N. A.* Investigation of the flame-retardant effectiveness of phosphorus-containing impregnating compounds for wood / N.A. Keybal, V.F. Kablov, V.S. Boyarkin // *Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials*. – Volgograd, 2020. – № 12 (247). – Pp. 93–97.
7. *Maksimova, T. A., Melnikov N.O.* Studies of the effectiveness of flame-retardant nitrogen-phosphorus-containing compounds // *Advances in chemistry and chemical technology*. – 2009. – No. 4 (97). – cyberleninka.ru.
8. *Komar, A. G.* Building materials and products / A.G. Komar. – M.: Higher School, 1983. – 487 p.
9. *Romanenkov, I. G.* Fire protection of building structures / I.G. Romanenkov, F.A. Levites. – M.: Stroyizdat, 1991. – 320 p.
10. *Lebedeva, N. Sh., Nedayvodin E.G., Sukhov S.D.* On the issue of increasing the fire resistance of building materials based on magnesia binder / *Vestnik Voronezh Institute*.
11. *Merkulov, D. A.* Complexes and surfactants in household chemicals: a textbook / D.A. Merkulov. Izhevsk: Udmurt University, 2013. – 111 p.
12. Product catalog. Alkyl polyglycoside 70 %. – [Electronic resource]. – Mode of access: [iodine.ru/catalog/organika].
13. GOST 18249-72. Plastics. A method for determining the viscosity of dilute polymer solutions. – Introduction. 1974.01.01. – Moscow: IPK Publishing House of Standards, 2000. – 7 p.
14. Investigation of the effectiveness of fire extinguishing liquid-phase compositions with phosphorus-containing compounds / V.F. Kablov, N.A. Keybal, I.N. Khlobzheva, I.V. Starkov, V.A. Ukolov // *Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials*. – Volgograd, 2019. – No. 5 (228) May. – Pp. 118–124.
15. GOST R 53292-2009 Fire-retardant compositions and substances for wood and wood-based materials. General requirements. Test methods Introduced 8.02 2009. – Moscow: Standartinform 2007. – 18 p.

V. F. Kablov, I. N. Khlobzheva, N. A. Keibal, T. V. Krekaleva, E. I. Sedova

STUDY OF FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF WATER-SOLUBLE POLYMER COMPOSITIONS FOR WOOD

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The work is devoted to the development of new fire protection compounds based on water-polymer solutions with the addition of bischofite, phosphorus-containing compounds, and surfactants. The results of experimental studies of the functional properties of the studied fire protection compounds for wood treatment are presented.

Keywords: water-polymer compounds, wood fire protection, polymer binders, phosphorus-containing additives, fire retardants, surfactants

УДК 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-92-97

Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Д. А. Крюкова, К. Е. Якименко

ПРИМЕНЕНИЕ ШУНГИТА В СОСТАВЕ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ*

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: keibal@mail.ru

В работе приведены результаты исследования клеевых композиций на основе полихлоропрена, содержащих в качестве модифицирующей добавки шунгит МК-2. Установлено, что шунгит повышает адгезионные свойства композиции, стойкость к термоокислительной деструкции, а также термостойкость клеевого соединения вулканизированных резин на основе различных каучуков.

Ключевые слова: полихлоропреновый клей, адгезия, шунгит, термостойкость

© Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Якименко К. Е., 2025.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 24-23-20082.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ВолгГТУ.

Современные клеи являются многокомпонентными системами. При этом модифицирующие добавки являются важными компонентами клеев, введение которых оказывает значительное воздействие на основные свойства клея и клеевых соединений, выполненных на его основе.

В настоящее время не ослабевает внимание к созданию полимерных композиционных материалов, модифицированных углеродными частицами [1].

Существенно возрос интерес к использованию природных минеральных наполнителей, содержащих двуокись кремния в сочетании с алюмосиликатами различных металлов (бенитоны, воллостаниты, шунгиты и др.) [2].

Шунгит представляет собой дисперсный порошок черного цвета. Основным компонентом данного минерального наполнителя является углерод, значительная часть которого напоминает молекулы сферической формы – фуллерены. Благодаря своему сетчато-шарообразному строению фуллерены оказались идеальными наполнителями [3].

Присутствие фуллереноподобных структур обуславливает большую концентрацию парамагнитных центров (1019 спин/г) в минерале. Значительная концентрация парамагнитных центров характеризует повышенную активность шунгита в окислительно-восстановительных реакциях, что делает перспективным его применение в полимерных материалах с целью повышения их стойкости к окислению, тепло- и термостойкости. Одно из основных достоинств шунгита заключается в том, что данный минерал полностью состоит из биполярных высокодисперсных частиц. Такое уникальное свойство минерала позволяет хорошо внедрять

шунгит в качестве модифицирующего компонента или наполнителя в разнообразные полимерные материалы [4].

Следствием высокой совместимости шунгитов со связующими является способность создавать высоконаполненные композиции, в том числе на основе каучуков.

Отличительной особенностью полихлоропренового клея марки 88СА является его универсальность. Однако низкая термоустойчивость (не более 50–60 °С) препятствует его применению для ответственных изделий, работающих в высокотемпературных условиях.

Области применения современных резинотехнических конструкционных изделий, в том числе клеевых конструкций, все чаще сопряжены с жесткими условиями эксплуатации – повышенные температуры, агрессивные среды и т. д. Это приводит к необходимости исследования и разработки способов увеличения прочности адгезионного соединения резины, в том числе за счет применения новых модифицирующих добавок в клеевых составах. При этом стойкость к термодеструкции и долговечность клеевых соединений также может зависеть от характера добавок и модифицирующих агентов.

Целью данной работы является исследование возможности применения шунгита МК-2 в качестве модифицирующей добавки в составе клея на основе полихлоропрена 88СА.

Экспериментальная часть

В работе использовали тонкомолотый минеральный порошок шунгит МК-2 (5 мкм) производства ООО «Карельская инвестиционная компания «РБК». Элементный состав шунгита представлен в табл. 1 и на рис. 1 [5].

Таблица 1

Элементный состав шунгита

Марка шунгита	Элемент, вес. %							
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe
МК-2	45,96	25,34	0,70	3,05	21,57	0,91	2,04	0,44

В качестве подложек были использованы резины на основе СКИ-3, БНКС-28, СКЭПТ-40 и хлоропренового каучука (ХПК) стандартных рецептур.

Клеевые составы равномерно наносились на подложки в два слоя с последующим плотным прижатием образцов друг к другу. Затем поме-

щались под груз (2,5 кг) на 24 ч при комнатной температуре, нахлест составлял 1 см. Оценка прочности клеевого соединения резин проводилась методом сдвига по ОСТ 1 90331-82.

Стойкость к действию растворителя для клеевых пленок оценивалась по этилацетату.

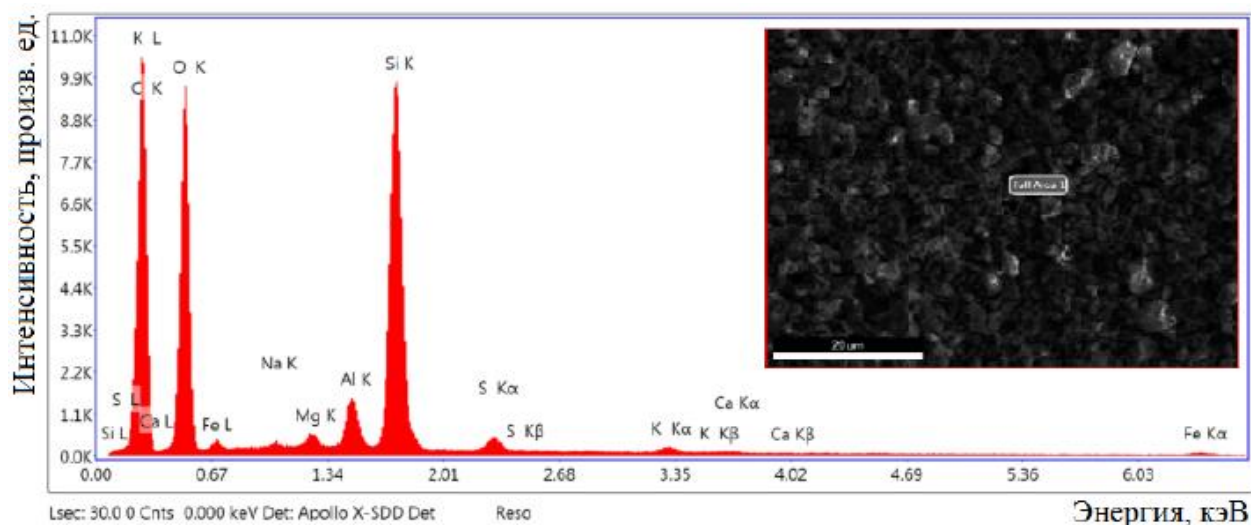


Рис. 1. Элементограмма шунгита МК-2

Устойчивость исследуемых клеевых пленок к термоокислительной деструкции оценивалась по величине коксового остатка (КО) после воздействия повышенных температур 300–500 °С. Время выдержки образцов составляло 30 мин.

Варьируя процентное содержание шунгита (0,1–3,0 % масс.) в составе клея, наблюдали изменение различных характеристик.

Обсуждение результатов

Одним из важнейших показателей для клеев является прочность клеевого соединения, которая определяется многими факторами: свойст-

вами клея, типом склеиваемых материалов, степени шероховатости поверхности.

Оценка влияния содержания модифицирующей добавки на изменение прочности связи вулканизированных резин при склеивании клеем марки 88СА представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при добавлении шунгита МК-2 прочность клеевого соединения увеличивается, причем зависимость проявляет экстремальный характер. Наиболее ярко данный эффект заметен в резинах на основе хлоропренового каучука и СКИ-3, при этом удается повысить прочность клеевого соединения в среднем на 35–80 %.

Таблица 2

Влияние содержания шунгита МК-2 на показатели адгезионной прочности клеевого соединения резин

Тип подложки	Содержание шунгита МК-2, % (масс.)					
	0	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0
	Прочность при сдвиге, МПа					
ХПК	1,33	1,35	1,37	1,80	1,45	1,40
СКИ-3	0,70	1,23	1,27	1,25	0,85	0,85
СКЭПТ-40	0,45	0,46	0,56	0,58	0,54	0,50
БНКС-28	0,83	0,85	0,88	1,05	0,99	0,89

Стойкость к действию растворителя для клеевых пленок представлено в табл. 3.

На основании результатов испытаний, представленных в табл. 3, видно, что введение в клеевые пленки шунгита МК-2 приводит к увеличению стойкости к действию этилацетата, тогда как контрольный образец, не содержащий шунгит, характеризуется приростом

массы. Полученные результаты можно объяснить широко известным структурирующим действием шунгита, учитывая специфику строения его частиц, в состав которых наряду с углеродом в различных модификациях, оксида кремния и силикатов, входит большое число других оксидов металлов, в том числе оксида цинка, магния [6].

Таблица 3

Стойкость клеевых пленок к действию химической среды

Тип растворителя	Образцы с разным содержанием шунгита, %				
	0	0,3	0,5	1,0	3,0
	Степень набухания, %				
Этилацетат	18,6	9,9	5,6	3,6	3,4

Таким образом, можно констатировать, что при введении шунгита в хлорсодержащие эластомеры в образующихся пленках возникает микрогетерогенная вулканизационная сетка, в которой между поверхностью частиц шунгита и каучуковой пленкой образуется сложная система лабильных ионных, координационно-ионных, ковалентных связей, структура которой еще недостаточно исследована [6].

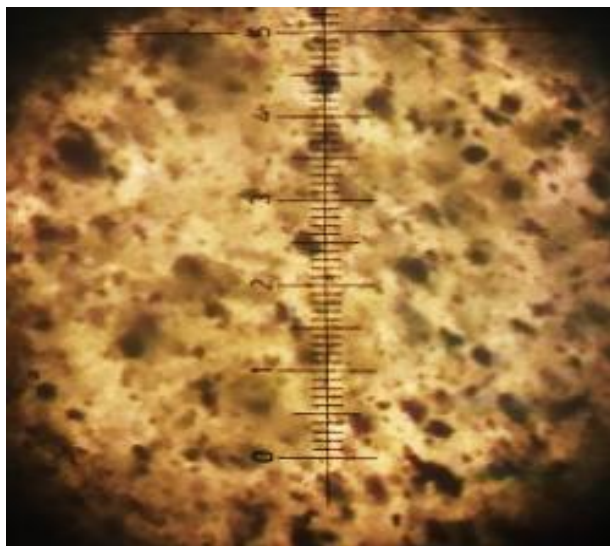


Рис. 2. Микрофотография пленки полихлоропропенового клея, содержащей шунгит МК-2 (50-кратное увеличение)

Важной технологической характеристикой для дисперсных модифицирующих добавок является равномерность их распределения в клеевой пленке. Указанный фактор, несомненно, будет влиять на однородность свойств клеевого соединения. Из полученной микрофотографии (рис. 2) видно, что агломераты шунгита МК-2 в пленке практически не образуются, частицы достаточно равномерно распределяются по клеевому составу.

Шунгит, как известно, обладает рядом неспецифических свойств: при воздействии на него повышенных температур (450–1100 °С) происходит вспучивание, сопровождающееся изменениями свойств. Вспученный шунгит обладает высокой термостойкостью, прочностью, огнестойкостью и отражающей способностью [7].

Ввиду того, что шунгит МК-2 обладает функцией термостабилизации представляло определенный интерес оценить его влияние на изменение термостойкости клеевого состава (табл. 4).

В ходе испытания было выявлено, что клеевая пленка увеличивается в объеме с образованием слоя, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток). С увеличением содержания шунгита МК-2 наблюдается очевидный рост коксового остатка, что связано с проявлением его антипиренирующей функции.

Таблица 4

Исследование стойкости к термоокислительной деструкции клеевых пленок

Содержание шунгита МК-2, %	Температура, °С		
	300	400	500
	Время пиролиза 30 мин		
	Коксовый остаток, %		
0	87,5	57,9	19,5
0,1	88,5	63,1	22,5
0,3	90,0	66,4	26,5
0,5	91,6	66,1	27,4
1,0	91,7	70,1	27,8
3,0	92,0	75,2	27,8

При оценке стойкости к термоокислительной деструкции, установлено, что при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ клеевая пленка начинает вспучиваться, а при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ пиролиз протекает наиболее интенсивно. В целом, следует отметить, что введение шунгита МК-2 позволяет увеличить выход коксового остатка до 30–40 %.

Тем не менее, данный вид исследования клеевых пленок может только косвенно подтвердить изменение термостойкости клеевых составов. Важно было оценить способность клеевого соединения выдерживать повышенные температуры.

Поведение клеевых соединений при высокотемпературном воздействии обычно оценивается временем, в течение которого соединение способно выдерживать расчетную нагрузку [8].

Для проверки адгезионных свойств при повышенной температуре эксплуатации предварительно склеенные образцы помещали на 2 ч в термокамеру. По истечении указанного времени проводили оценку прочности клеевого соединения резин методом сдвига.

В качестве подложки для проведения оценки адгезионных свойств клеевых составов склеивания резин друг с другом при температуре эксплуатации были выбраны резины на основе СКЭПТ-40 (рис. 3), как наиболее термостойкие и резины на основе хлоропренового каучука (рис. 4) – обладающие максимальным сродством с клеевым составом.

При выборе содержания шунгита в клеевых составах исходили из полученных результатов прочности при сдвиге и коксовом остатке, описанных выше.

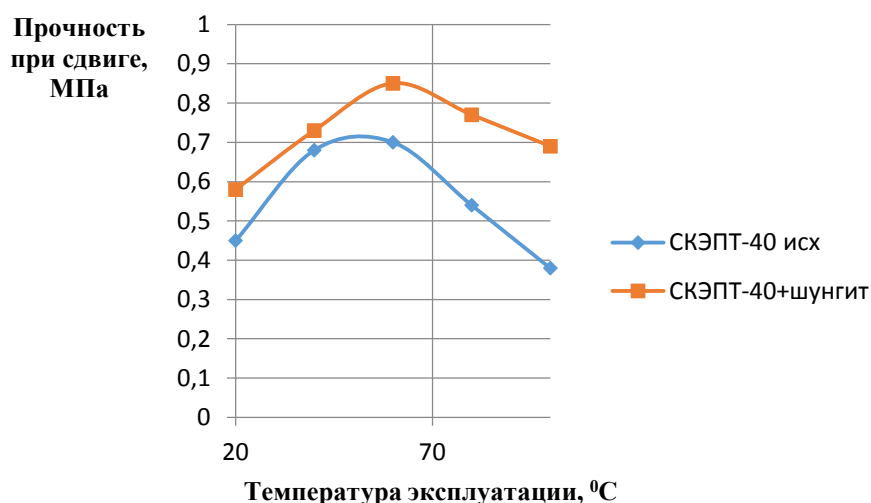


Рис. 3. Зависимость показателей прочности клеевого соединения резин на основе СКЭПТ-40 от температуры эксплуатации

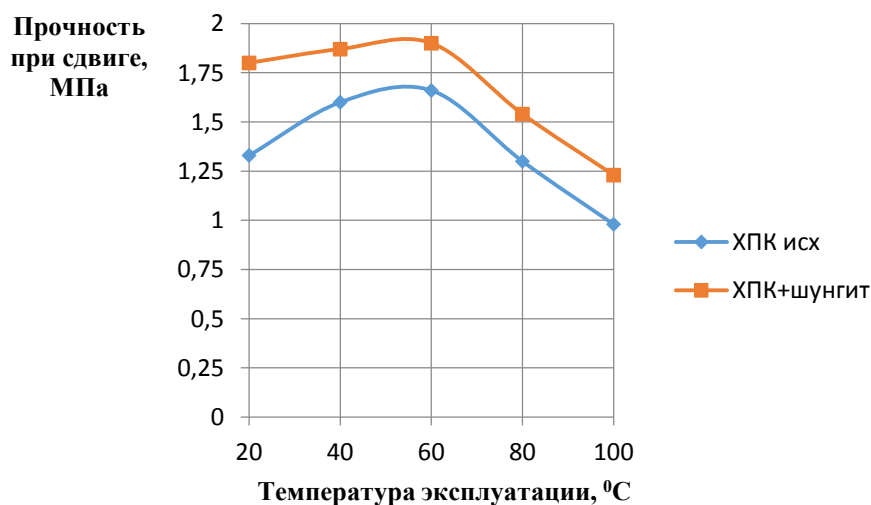


Рис. 4. Зависимость показателей прочности клеевого соединения резин на основе ХПК от температуры эксплуатации

С повышением температуры до 60 °С прочность клеевого соединения незначительно возрастает, что, по-видимому, связано с протеканием процесса термостатирования, который сопровождается дополнительным сшиванием клеевой пленки. При дальнейшем увеличении температуры начинаются процессы деструкции клеевой пленки и прочность клеевого крепления монотонно снижается. Тем не менее, клеевые соединения, содержащие шунгит МК-2, показывают более высокие прочностные показатели. Отмеченное позволяет говорить о способности модифицированной клеевой композиции сохранять удовлетворительные эксплуатационные свойства при температуре 80 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к существенному снижению адгезионных показателей клеевого соединения, а также потемнению цвета клеевой пленки, характерного для протекания процесса деструкции.

Таким образом, модифицирующая добавка шунгит МК-2 проявляет термостабилизирующие и адгезионные свойства в силу особенностей своей химической и физической структуры, и может быть рекомендована для улучшения свойств клеевых составов на основе полихлоропрена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Большаков, В. А.* Исследование модификации шунгитом углепластика на основе эпоксидной матрицы / В. А. Большаков, Н. В. Антюфеева // Труды ВИАМ. – 2018. – № 3.
2. *Шашок, Ж. С.* Влияние шунгитовых наполнителей различных марок на технические свойства протекторных резин / Ж. С. Шашок [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 1. – С. 84–87.
3. *Шаганов, О. Т.* Исследование поведения полиэтилена, наполненного шунгитом в условиях климатических воздействий / О. Т. Шаганов [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 15. – С. 113–116.
4. *Ключникова, Н. В.* Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала / Н. В. Ключникова, А. О. Пискарева, К. А. Урванов, С. А. Гордеев, И. Генев // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2020. – № 2. – С. 96–105.

5. *Каблов, В. Ф.* Влияние фракционного состава шунгита и его комбинации с минеральными микро волокнами на свойства резин / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова, Н. С. Молчанский // Известия ВолгГТУ : научный журнал / ВолгГТУ. – Волгоград, 2021. – С. 52–55.

6. *Артамонова, О. А.* Изучение возможности применения «Карелита» (шунгита) в качестве вулканизирующего агента в резиновых смесях на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена / О. А. Артамонова, Л. И. Дурмиш-Оглы, Е. Э. Потапов, Б. А. Годунов, А. П. Бобров, Е. В. Сахарова // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 10.

7. *Загоруйко, Т. В.* Использование термостойких материалов на основе легких заполнителей для повышения огнестойкости строительных конструкций / Т. В. Загоруйко, В. Т. Перцев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2011. – № 1. – С. 29–31.

8. *Прохоров, В. Т.* Совершенствование технологии склеивания изделий из кожи: монография / В. Т. Прохоров, И. М. Мальцев, Е. И. Коваленко. – Шахты: ЮРГУЭС, 2002. – 345 с.

REFERENCES

1. *Bolshakov, V. A., Antyufeyeva N.V.* Investigation of carbon fiber modification by shungite based on an epoxy matrix // Proceedings of VIAM. – 2018. – No. 3.
2. The influence of shungite fillers of various brands on the technical properties of tread rubbers / J.S. Shashok [et al.] // Bulletin of the Technological University. – 2016. – Vol. 19, No. 1. – Pp. 84–87.
3. Investigation of the behavior of polyethylene filled with shungite under climatic conditions / O.T. Shaganov [et al.] // Bulletin of the Technological University, 2016. – Vol. 19, No. 15. – Pp. 113–116.
4. The influence of shungite on the operational properties of a polymer composite material / Klyuchnikova N.V., Piskareva A.O., Urvanov K.A., Gordeev S.A., Genov I. // Bulletin of the BSTU named after V.G. Shukhov. – 2020. – No. 2. – Pp. 96–105.
5. The influence of the fractional composition of shungite and its combination with mineral microfibers on the properties of rubbers / Kablov V. F., Novopol'tseva O. M., Kryukova D. A., Molchansky N. S. // Izvestiya VolgSTU. – 2021. – Pp. 52–55.
6. *Artamonova, O. A.* Study of the possibility of using Karelite (shungite) as a vulcanizing agent in rubber mixtures based on polychloroprene and chlorosulfated polyethylene / O. A. Artamonova, Durmish-Ogly L.I., Potapov E.E., Godunov B.A., Bobrov A.P., Sakharova E.V. // Rubber and rubber. – 2010. – No. 5. – P. 10.
7. The use of heat-resistant materials based on light aggregates to increase the fire resistance of building structures / T.V. Zagoruiko, V.T. Pertsev // Bulletin of the Voronezh Institute of GPS of the Ministry of Emergency Situations of Russia. – 2011. – No. 1. – Pp. 29–31.
8. *Prokhorov, V. T., Maltsev I.M., Kovalenko E.I.* Improving the technology of gluing leather products: Monograph. – Shakhty: YURGUES, 2002. – 345 p.

N. A. Keibal, V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, D. A. Kryukova, K. E. Yakimenko

THE USE OF SHUNGITE IN ADHESIVE COMPOSITIONS BASED ON POLYCHLOROPRENE TO INCREASE HEAT RESISTANCE

**Volga Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The paper presents the results of a study of adhesive compositions based on polychloroprene containing shungite МК-2 as a modifying additive. It has been shown that shungite increases the adhesive properties of the composition, resistance to thermal and oxidative degradation, as well as the heat resistance of the adhesive compound of rubbers.

Keywords: polychloroprene glue, adhesion, shungite, heat resistance

*О. М. Новопольцева¹, Д. А. Крюкова¹, В. М. Орлянский²
Д. А. Питушкин², В. В. Новиков¹*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КСАНТОГЕНАТОВ АЛКИЛЬНОГО СТРОЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

¹ Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

² Научно-производственное предприятие «КФ»

E-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Исследована возможность применения синтезированных солей ксантановой кислоты как ингредиентов резиновой смеси, а именно в качестве ускорителей серной вулканизации. Установлена зависимость вулканизационных и упруго-прочностных свойств вулканизатов от структуры ксантогенатов.

Ключевые слова: ксантогенаты, СКИ-3, сероуглерод, ультраускорители вулканизации, эластомеры

Сферы и возможности применения ксантогенатов обширны, и основными принято считать следующие: использование в качестве реагента-собирателя по методу флотации для очистки и обогащения металлических руд [1; 2]; введение в эластомерные, клеевые и латексные композиции в качестве ультраускорителя вулканизации [3]; применение в сельскохозяйственной химии в роли гербицида [4; 5].

Описано применение ксантогенатов с целью повышения термической стабильности, улучшения экологических свойств и снижения токсичности [6; 7], а также показан синергический эффект ускорения вулканизации при сочетании ксантогенатов с циматами [8–10].

Применение ксантогенатов в качестве ускорителей вулканизации в отечественной промышленности сводилось в основном к введению их в состав латексных и клеевых композиций. При этом для вулканизации каучуков общего назначения ксантогенаты использовали крайне редко, что обуславливает большой интерес к этой области [11; 12].

Важным компонентом серной вулканизирующей системы являются ускорители вулканизации. Варьируя их тип и количество, удается в широких пределах изменять скорость вулканизации, структуру сетки и свойства резин [13]. В промышленности в качестве ускорителей серной вулканизации нашли широкое применение органические соединения, относящиеся к классам тиазолов, сульфенамидов, тиурамов, дитиокарбаматов и ксантогенатов.

Особенностью ускорителей класса ксантогенатов является вулканизация резиновых смесей при низких температурах и клеевых составов при комнатной температуре.

Ксантогенаты – это соли ксантановой кислоты, в отличие от самих кислот за счет ионной связи с металлом соли приобретают дополнительную стабильность и устойчивость. В качестве металлов наиболее обширный промышленный интерес получили калий, натрий и цинк, в первую очередь благодаря низкой стоимости и доступности.

Стандартным способом получения ксантогената щелочного металла является взаимодействие спирта с гидроксидом щелочного металла при охлаждении до температуры, не превышающей 26 °С, с последующей подачей в реакционную массу сероуглерода [14; 15].

В начале XXI века производство и потребление различных отечественных ксантогенатов значительно сократилось, но за последние 10 лет потребность и интерес в российском производстве многократно возрос. Начали разрабатываться более оптимальные и эффективные методы получения ксантогенатов [16–18]. Однако в настоящее время в России выпускают только бутиловый и амиловый ксантогенат калия в качестве флотореагентов, а единственное российское предприятие-производитель – АО «Волжский Оргсинтез» (Волгоградская обл.).

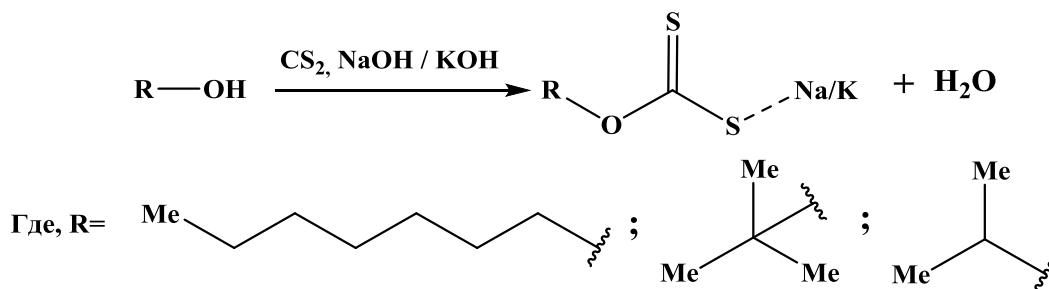
Целью работы является разработка нового метода синтеза ксантогенатов и увеличение их ассортимента с целью возобновления и расширения производства ксантогенатов в России.

Экспериментальная часть

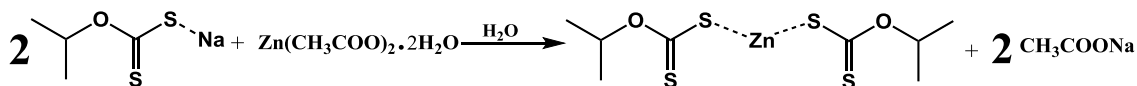
Структуры полученных веществ подтверждались с помощью инфракрасной спектроскопии. Исследование инфракрасных спектров выполнено с помощью ИК-фурье-спектрометра ALPHA фирмы Bruker Optics (Bruker Optik

GmbH, Germany) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с призмой из селенида цинка. Образцы предварительно размельчали в фарфоровой ступке и исследовали в воздушно-сухом состоянии. Инфракрасные спектры сняты в среднем инфракрасном диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с использованием про-

граммного обеспечения OPUS. Съемка инфракрасных спектров выполнена с использованием модуля ALPHA-E. Режим съемки: разрешение – 2 см^{-1} , время получения спектра – 25 сканов. Структуры полученных ксантогенатов приведены в табл 1, а общая схема их синтеза представлена ниже:



Бис((изопропоксикарбонотионил)тио)цинк (а) получали по следующей схеме:



В 150 мл дистиллированной воды растворяли 63.73 г (0,37 моль) о-изопропилкарбондителионата натрия и прикапывали 40.60 г (0.16 моль) ацетата цинка дигидрата, растворенного в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании в течение 30 мин. Выпавший белый осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали 2 раза по 100 мл воды и сушили в течении 3 часов при 80 °С в термощкафу. Выход 54.30 г (98 %), Тпл. 145 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1240 (COC), 1021 (C=S), 464 см^{-1} (Met).

О-изопропилкарбондителионат калия (б).

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженной термометром, капельной воронкой, обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой вносили 150 мл (1.96 моль) изопропилового спирта, 28.05 г (0.5 моль) гидроксида калия и перемешивали в течение 1 ч при температуре 70 °С. Затем реакционную массу охлаждали до 15 °С и при перемешивании прикапывали 45,66 г (0,6 моль) сероуглерода в течение 1 ч. По окончании прикапывания реакционной массе давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали смесь еще 1 час.

Затем выпавший ксантогенат отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали 2 раза по 20 мл холодным изопропиловым спиртом и сушили в течение 3 часов при 80 °С в термощкафу. Продукт – порошок желтого цвета. Выход 80.18 г (92 %), Тпл. 212°С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1181 (COC), 1047 см^{-1} (C=S), 460 см^{-1} (Met).

О-изопропилкарбондителионат натрия (в).

Получен аналогично соединению (б) из 150 мл (1.96 моль) изопропилового спирта, 20.0 г (0.5 моль) гидроксида натрия и 45.66 г (0.6 моль) сероуглерода. Порошок светло-желтого цвета. Выход 70.40 г (89 %), Тпл. 174 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1186 (COC), 1031 см^{-1} (C=S), 441 см^{-1} (Met).

О-гептилкарбондителионат натрия (г).

Получен аналогично соединению (б) из 150 мл (1.06 моль) н-гептилового спирта, 20.0 г (0.5 моль) гидроксида натрия и 45.66 г (0.6 моль) сероуглерода. Порошок желтого цвета. Выход 86.79 г (81 %), Тпл. 245 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1151 (COC), 1041 (C=S), 435 см^{-1} (Met).

О-(трет-бутил)карбондителионат натрия (д).

Получен аналогично соединению (б) из 150 мл (1.59 моль) трет-бутилового спирта, 20.0 г (0.5 моль) гидроксида натрия и 45.66 г (0.6 моль) сероуглерода. Порошок оранжевого цвета. Выход 31.00 г (36 %), Тпл. 181 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1200 (COC), 1000 (C=S), 539 см^{-1} (Met).

О-гептилкарбондителионат калия (е).

Получен аналогично соединению (б) из 150 мл (1.06 моль) н-гептилового спирта, 28.05 г (0.5 моль) гидроксида калия и 45.66 г (0.6 моль) сероуглерода. Порошок желтого цвета. Выход 101.38 г (88 %), Тпл. 217 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1132 (COC), 1072 (C=S), 441 см^{-1} (Met).

О-(трет-бутил)карбондителионат калия (ж). Получен аналогично соединению (б) из

150 мл (1.59 моль) *трет*-бутилового спирта, 28.05 г (0.5 моль) гидроксида калия и 45.66 г (0.6 моль) сероуглерода. Порошок желтого

цвета. Выход 48.02 г (51 %), Тпл. 197 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1144 (COC), 1075 (C=S), 507 cm^{-1} (Met).

Таблица 1

**Структурные формулы
синтезированных ускорителей вулканизации**

Структурная формула	Название ксантогената
	Бис-((isopropoxycarbonothioyl)thio)zinc Бис-((изопропоксикарбонотиол)тио)цинка (Изопропоксиметандитионат) ₂ цинка, (а)
	О-изопропилкарбондитионат калия, (б)
	sodium O-isopropyl carbonodithioate О-изопропилкарбондитионат натрия, (в)
	sodium O-heptyl carbonodithioate О-гептилкарбондитионат натрия, (г)
	sodium O-(tert-butyl) carbonodithioate О-(трет-бутил)карбондитионат калия Трет-бутоксиметандитионат натрия, (д)
	potassium O-heptyl carbonodithioate О-гептил карбондитионат калия, (е)
	potassium O-(tert-butyl) carbonodithioate О-(трет-бутил)карбондитионат калия Трет-бутоксиметандитионат калия, (ж)

Полученные ксантогенаты были испытаны в качестве ускорителей вулканизации эластомерных композиций на основе каучука общего назначения СКИ-3, нашедшего широкое применение для производства как РТИ, так и кле-

вых композиций [12]. В качестве контрольного образца выбрана стандартная рецептура, содержащая широко применяемый в промышленности изопропиловый ксантогенат цинка (табл. 2) [11; 19].

Таблица 2

Составы исследуемых резиновых смесей

Ингредиент	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука						
	Контрольный образец, К	К1	К2	К3	К4	К5	К6
СКИ-3	100	100	100	100	100	100	100
Сера	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Оксид цинка	5	5	5	5	5	5	5
Стеарин	2	2	2	2	2	2	2
ТУ (П 234)	30	30	30	30	30	30	30
Диафен (IPPD)	2	2	2	2	2	2	2
а	2	—	—	—	—	—	—
б	—	2	—	—	—	—	—
в	—	—	—	—	—	—	—
г	—	—	—	2	—	—	—
д	—	—	—	—	2	—	—
е	—	—	—	—	—	2	—
ж	—	—	—	—	—	—	2

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ГОСТ 30263-96 «Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы». Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR3000 Professional ASTM D 2084–79. Определение упруго-прочностных свойств резин осуществляли по ГОСТ 270–75 «Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении».

Обсуждение результатов

Исследовано влияние синтезированных ксантогенатов на вулканизационные и упруго-прочностные свойства резин. Образцы резиновых смесей вулканизовали в оптимальном режиме.

Практически все синтезированные ксанто-

генаты значительно повышают скорость вулканизации и сокращают оптимальное время вулканизации, проявляя свойства ускорителей (табл. 3 и рис. 1–3).

Смеси, содержащие соединение «д» (трет-бутилксантогенат натрия) и соединение «ж» (трет-бутилксантогенат калия), были низкоэффективными при температуре вулканизации 143 °С, поэтому исследования проводили при более высокой температуре (150 °С) (рис. 2). Однако данные соединения не показали свою эффективность в качестве ускорителей вулканизации (максимальная скорость вулканизации 0,04 и 0,09 Н·м/мин соответственно).

При этом смесь, содержащая соединение «е» (гептилксантогенат калия), даже при низкой температуре (130 °С) характеризуется высокой скоростью вулканизации (0,77 Н·м/мин) (рис. 3).

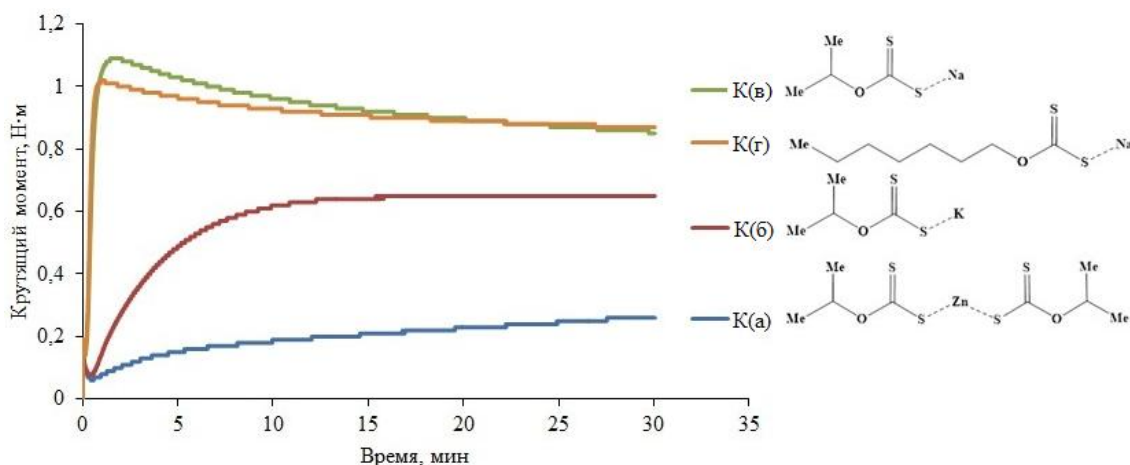


Рис. 1. Влияние структур изопропилксантогенатов цинка (а), калия (б), натрия (в) и гептилксантогената натрия (г) на кинетику вулканизации (143 °С, 15 мин)

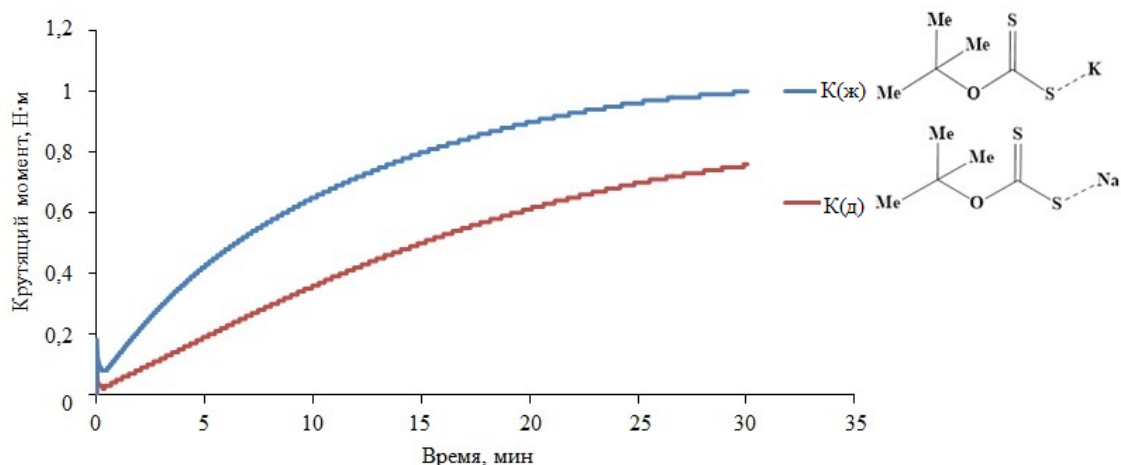


Рис. 2. Влияние структур третбутилксантогенатов натрия (д) и калия (ж) на кинетику вулканизации (150 °С, 15 мин)

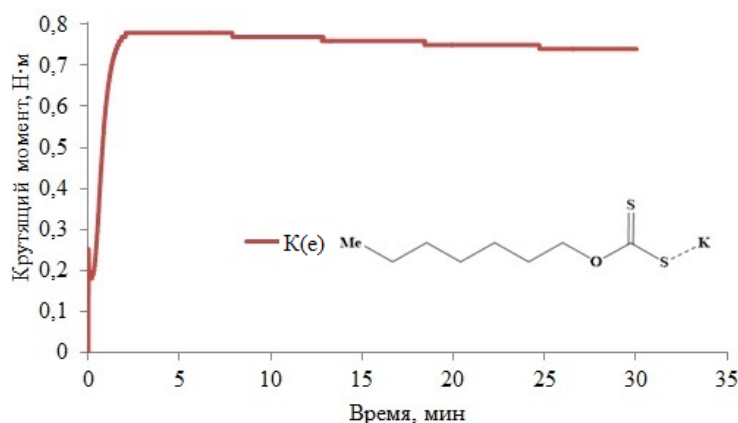


Рис. 3. Влияние структуры гептилксантогената калия (е) на кинетику вулканизации (130 °С, 15 мин)

Таблица 3

Влияние структур полученных ксантогенатов на вулканизационные и упруго-прочностные свойства резиновых смесей, изготовленных при соответствующих режимах вулканизации в течение 15 мин

Показатель	Контрольный образец, К(а)	К(б)	К(в)	К(г)	К(д)	К(ж)	К(е)
Температура вулканизации, °С	143 °С				150 °С		130 °С
Вулканизационные характеристики резиновых смесей							
Минимальный момент сдвига $M_{\min}$, Н·м	0,04	0,08	0,14	0,46	0,02	0,08	0,18
Максимальный момент сдвига $M_{\max}$, Н·м	0,68	0,65	1,09	0,79	0,76	1,00	0,78
Разность максимального и минимального моментов сдвига ΔM , Н·м	0,64	0,57	0,95	0,33	0,73	0,92	0,60
Индукционный период τ_s , мин	1,35	0,93	0,22	0,21	1,35	1,36	0,35
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	1,61	8,34	0,81	1,02	23,98	20,48	1,41
Максимальная скорость вулканизации, Н·м/мин	0,03	0,16	2,34	0,60	0,04	0,09	0,77
Время достижения максимальной скорости вулканизации P_v , мин	0,64	0,87	0,38	0,33	0,55	0,87	0,60
Упруго-прочностные свойства вулканизатов							
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	15,0	16,5	15,8	21,0	11,8	12,5	11,4
Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_{отн}$, %	650	620	220	650	540	650	700
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	20	18	4	20	10	20	28

Наиболее успешно относительно контрольного образца проявила себя смесь К(в), в состав которой входит изопропилксантогенат натрия. Резиновая смесь, содержащая соединение «в», характеризуется снижением оптимального времени вулканизации с 1,61 до 0,81 мин и увеличением максимальной скорости вулканизации по сравнению с контрольным образцом с 0,03 до 2,34 Н·м/мин. Также в смесях К(г) и К(е), содержащих гептилксантогенат натрия и гептилксантогенат калия соответственно, наблюдается снижение оптимального времени вулканизации с 1,61 до 1,02 и 1,41 мин соответственно, а также увеличение скорости вулканизации с 0,03 до 0,60 и 0,77 Н·м/мин. В свою очередь, введение соединений «б», «ж» и «д» в резиновые смеси незначительно влияет на вулканизационные характеристики. Их можно охарактеризовать, как ускорители вулканизации средней и низкой активности. Целесообразно исследование таких ускорителей вулканизации в комбинациях с ускорителями класса альдегид аминов и гуанидинов.

По комплексу вулканизационных и упругопрочностных свойств наиболее эффективным является образец К(г), содержащий гептилксантогенат натрия (условная прочность при растяжении повышается на 40 % по сравнению с контрольным образцом).

Вывод

Исходя из полученных данных, можно выдвинуть предположение о нецелесообразности в дальнейшем разветвлении алкильного радикала ксантогената, так как смеси с трет-бутиловыми соединениями проявляют себя, как ускорители вулканизации средней и малой активности. Напротив, линейная структура ксантогената показала себя наиболее предпочтительно, наблюдался рост вулканизационных и упругопрочностных свойств. Также был сделан вывод о преимуществе натриевых солей над калийными, что наглядно показывает отличие в лучшую сторону смеси К(в) и К(г) по вулканизационным характеристикам от контрольного и остальных образцов.

Стоит отметить финансовую выгоду при получении натриевой соли ксантогената за счет разницы в цене гидроокиси натрия и калия более чем в 2 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алгебраистова, Н. К. Технологическая оценка реактивных режимов флотации золото-сурьмянистой руды / Н. К. Алгебраистова, И. В. Прокопьев, Е. С. Ананенко,

А. И. Кинякин // Горный информационно-аналитический бюллетень – 2024. – № 4. – С. 145–154. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_4_0_145.

2. Kononov, I. A. Flotation Activity of Xanthogenates / I. A. Kononov, S. A. Kondrat'ev // Journal of Mining Science, Vol. 56, Nov. 1, 2020, DOI: 10.1134/S1062739120016539.

3. Tambe, N. Xanthate accelerators in the vulcanization of isobutylene-based elastomers / N. Tambe, S. Solis, B. Rodgers, B. Sharma // Fall Technical Meeting - American Chemical Society, Rubber Division, 168th, Pittsburgh, PA, United States, Nov. – 1–3, 2005.

4. Ефанов, М. В. Средство для повышения эффективности использования азотных удобрений / М. В. Ефанов, Л. А. Першина, П. Р. Шотт // Патент России № 2152928. – 2005 г.

5. Мельников, Н. Н. Пестициды: Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987.

6. Li, K. Functionalized starch as a novel eco-friendly vulcanization accelerator enhancing mechanical properties of natural rubber / K. Li, J. You, Y. Liu, K. Zhu, C. Xue, X. Guo, Z., Y. Wang, Zhang // Carbohydrate Polymers (2019), DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115705.

7. Wang, Z. Xanthate-modified nanoTiO₂ as a novel vulcanization accelerator enhancing mechanical and antibacterial properties of natural rubber / Z. Wang, L. Fang, Y. Liu, H., Yi. Wang // Nanotechnol Rev. De Gruyter Open Ltd, 2021. – Vol. 10, № 1. – P. 478–487. DOI: 10.1515/ntrev-2021-0038.

8. Rajalingam, P. Potassium-n-butyl xanthate as a new antioxidant for natural rubber / P. Rajalingam, G. Radhakrishnan // Polym Plast Technol Eng, 1991. – Vol. 30, № 4. – P. 405–411. DOI: 10.1080/03602559108021003.

9. Palaty, S. Studies on xanthate-zinc diethyl dithiocarbamate accelerator combination in natural rubber / S. Palaty, R. Joseph // Polym Plast Technol Eng, 1991. – Vol. 30, № 4. – P. 405–411.

10. Carta, F. Xanthates and trithiocarbonates strongly inhibit carbonic anhydrases and show antiglaucoma effects in vivo / F. Carta et al. // J Med Chem, 2013. – Vol. 56, № 11. – P. 4691–4700. DOI: 10.1021/JM400414J.

11. Пат. 2614384 РФ, МПК C08K 5/36. Вулканизирующие композиции на основе содержащих эпоксидные группы нитрильных каучуков / С. Брандо, Х. Магг, А. Велле. – № 2014118643; заявлено 10.10.2012; опубл. 27.03.2017.

12. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. Резниченко С. В., Морозова Ю. Л. – М.: Техинформ, 2012. – 744 с.

13. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1: Абл-Дар. – 623 с. – ББК 54(03).

14. Пат. 2199527 РФ, МПК C07C 329/14. Способ получения ксантогената щелочного металла / Д. Б. Басков, С. В. Плеханов, В. Ф. Рябинин. – № 2001128280/04; заявлено 19.10.2001; опубл. 27.02.2003.

15. Пат. 2152928 РФ, МПК C07C 329/14. Способ получения н-бутилового ксантогената / М. К. Старовойтов, Ю. Д. Батрин, Л. И. Гайдин [и др.]. – № 99109485/04; заявлено 11.05.1999; опубл. 20.07.2000.

16. Золотарев, И. В. Усовершенствование производства бутилового ксантогената калия // Молодой ученый. – 2018. – № 49(235). – С. 10–13. – EDN: YQHRGH.

17. Обзор рынка ксантогената калия в России и СНГ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.infomine.ru/research/17/397>.

18. Игнаткина, В. А. Исследования селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом / В. А. Игнаткина [и др.] // Физико-техни-

ческие проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 3. – С. 105–114.

19. Пат. 2669844 РФ, МПК C08J 3/24, B29C 47/00, C08L 21/00. Способы сшивания полимерных композиций в присутствии атмосферного кислорода / В. Рэнбом, Л. Х. Пэллис. – № 2015143433; заявлено 28.02.2014; опубл. 16.10.2018.

REFERENCES

1. *Algebraistova, N. K.*, Prokop'ev I.V., Ananenkov E.S., Kinyakin A.I. Tekhnologicheskaya ocenka reagentnykh rezhimov flotatsii zoloto-sur'myanistoy rudy // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' – 2024. – № 4. – С. 145–154. DOI:10.25018/0236_1493_2024_4_0_145.

2. *Kononov, I. A.*, Kondrat'ev S.A. Flotation Activity of Xanthogenates // Journal of Mining Science, Vol. 56, Nov. 1, 2020, DOI: 10.1134/S1062739120016539.

3. *Tambe, N.*, Solis S., Rodgers B., Sharma B. Xanthate accelerators in the vulcanization of isobutylene-based elastomers. Fall Technical Meeting - American Chemical Society, Rubber Division, 168th, Pittsburgh, PA, United States, Nov. 1-3, 2005.

4. *Efanov, M. V.*, Pershina L.A., Shott P.R. Sredstvo dlya povysheniya effektivnosti ispol'zovaniya azotnykh udobrenij // Patent Rossii № 2152928. 2005 g.

5. *Mel'nikov, N. N.* Pesticidy: Himiya, tekhnologiya i primeneniye. – M.: Himiya, 1987.

6. *Li, K.*, You J., Liu Y., Zhu K., Xue C., Guo X., Wang Z., Zhang Y. Functionalized starch as a novel eco-friendly vulcanization accelerator enhancing mechanical properties of natural rubber // Carbohydrate Polymers (2019), DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115705.

7. *Wang, Z.*, Fang L., Liu Y., Wang H., Yi. Xanthate-modified nanoTiO₂ as a novel vulcanization accelerator enhancing mechanical and antibacterial properties of natural rubber // Nanotechnol Rev. De Gruyter Open Ltd, 2021. – Vol. 10, № 1. – P. 478–487. DOI: 10.1515/ntrev-2021-0038.

8. *Rajalingam, P.*, Radhakrishnan G. Potassium-n-butyl xanthate as a new antioxidant for natural rubber // Polym Plast Technol Eng, 1991. – Vol. 30, № 4. – P. 405–411. DOI: 10.1080/03602559108021003.

9. *Palaty, S.*, Joseph R. Studies on xanthate-zinc diethyldithiocarbamate accelerator combination in natural rubber // Polym Plast Technol Eng, 1991. – Vol. 30, № 4. – P. 405–411.

10. *Carta, F.* et al. Xanthates and trithiocarbonates strongly inhibit carbonic anhydrases and show antiglaucoma effects in vivo // J Med Chem, 2013. – Vol. 56, № 11. – P. 4691–4700. DOI: 10.1021/JM400414J.

11. Пат. 2614384 RF, МПК C08K 5/36. Vulkani-zuyushchiesya kompozicii na osnove soderzhashchih epoksidnye gruppy nitril'nykh kauchukov / S. Brando, H. Magg, A. Velle. – № 2014118643; заявлено 10.10.2012; опубл. 27.03.2017.

12. Bol'shoj spravochnik rezinshchika. Ch.1. Kauchuki i ingredienty / pod red. Reznichenko S.V., Morozova Yu.L. – M.: Tekhninform, 2012. – 744 s.

13. Himicheskaya enciklopediya: v 5 t. / Gl. red. I. L. Knyunyanc. – M.: Sovetskaya enciklopediya, 1988. – T. 1: A–D. – 623 s. – BBK 54(03).

14. Пат. 2199527 RF, МПК C07C 329/14. Sposob polucheniya ksantogenata shchelochnogo metalla / D. B. Baskov, S. V. Plekhanov, V. F. Ryabinin. – № 2001128280/04; заявлено 19.10.2001; опубл. 27.02.2003.

15. Пат. 2152928 RF, МПК C07C 329/14. Sposob polucheniya n-butilovogo ksantogenata / M. K. Starovojtov, Yu. D. Batrin, L. I. Gajdin [i dr.]. – № 99109485/04; заявлено 11.05.1999; опубл. 20.07.2000.

16. *Zolotarev, I. V.* Usovershenstvovanie proizvodstva butilovogo ksantogenata kaliya // Molodoj uchenyj. – 2018. – № 49(235). – S. 10–13. – EDN: YQHRGH.

17. Obzor rynka ksantogenata kaliya v Rossii i SNG. [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.infomine.ru/research/17/397>.

18. *Ignatkina, V. A.* [i dr.] Issledovaniya selektivnosti dejstviya sochetaniya ksantogenata i ditiofosfata s tionokarbamatom // Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh. – 2010. – № 3. – S. 105–114.

19. Пат. 2669844 RF, МПК C08J 3/24, B29C 47/00, C08L 21/00. Sposoby sshivaniya polimernykh kompozicij v prisutstvii atmosfernogo kisloroda / V. Renbom, L. H. Pelis. – № 2015143433; заявлено 28.02.2014; опубл. 16.10.2018.

O. M. Novopol'tseva¹, D. A. Kryukova¹, V. M. Orlyansky², D. A. Pitushkin², V. V. Novikov¹

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ALKYL XANTHOGENATES AS ACCELERATORS OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

¹Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University,

²Scientific and Production Enterprise "KF", Volzhsky

Abstract. The possibility of using synthesized xanthan acid salts as ingredients of a rubber compound, namely as accelerators of sulfur vulcanization, is investigated. The dependence of vulcanization and elastic-strength properties of vulcanizates on the chemical structure of xanthogenates has been established.

Keywords: xanthates; SKI-3; carbon disulfide; vulcanization ultra-accelerators; elastomers

УДК 678 074

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-105-113

*Бу Мань Хунг¹, А. Н. Гайдадин¹, В. Ф. Каблов², В. А. Дроздев²
А. О. Кондруцкий², С. М. Соломахин¹, И. П. Петрюк³*

**МОДИФИКАЦИЯ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ МЕТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

³ Костромская государственная сельскохозяйственная академия

E-mail: vumanhhung1992@gmail.com

Предложено использование фосфорсодержащего олигомера ФОЕМ-1 для модификации вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука. Показана возможность снижения теплопроводности конденсированной фазы эластомера и повышение его огнестойкости в условиях самопроизвольного горения. Установлено влияние модификатора на технологические и технические показатели вулканизатов. Выявлены изменения морфологии вулканизатов в результате применения ФОЕМ-1 и продуктов его структурирования. Установлена возможность использования модифицированных вулканизатов для защиты нефтебуровых платформ и трубопроводов транспортировки углеводородов от воздействия пламени.

Ключевые слова: этиленпропилендиеновый каучук, эластомеры, огнезащитные эластомерные материалы, стеклянные микросферы, модификация, фосфорсодержащие метил(мет)акрилатные производные

Эксплуатация огнетеплозащитных эластомерных покрытий осуществляется при непрерывном воздействии высоких температур и пламени [1], что существенно отличается от традиционных условий применения труднотопящихся материалов [2–4]. Как правило, для повышения огнезащитности полимерных материалов используются антипирены, в молекулы которых входят атомы хлора [5], фосфора [6], бора [7]. Использование антипиренов позволяет получить эффективные самозатухающие эластомерные материалы, но не обеспечивает защиту от высокотемпературного воздействия и газопламенных потоков. В результате основными факторами, определяющими эффективность огнетеплозащитных покрытий, считаются теплоты поглощения, скорость продвижения температурного фронта в матрице и время достижения опасной температуры на защищаемой поверхности. Указанные требования предъявляются к покрытиям, получившим широкое распространение для защиты зданий и сооружений, изделий машиностроения, судов и летательных аппаратов.

Существенным вкладом в расширение области применения покрытий стала катастрофа в Мексиканском заливе [8], анализ последствий которой потребовал совместного использования различных способов повышения огнезащитности плавучих нефтяных платформ [9; 10].

Перспективным подходом к улучшению огнезащитности эластомерных покрытий защиты оборудования и трубопроводов плавучих нефтебуровых платформ является совокупное использование приемов повышения эффективности к действию газопламенного потока и поражающих факторов пожара. Примером реализации подобного подхода являются новые типы эластомерных покрытий [11], созданные специально для защитных манжет, зонтичных куполов надводного оборудования и наружных слоев трубопроводов транспортировки углеводородов.

Широко известным способом повышения эксплуатационных характеристик огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука является использование в качестве функциональных наполнителей полых минеральных микросфер [12]. Как известно, применение микросфер [13] позволяет существенно снизить коэффициент теплопроводности холодной конденсированной фазы эластомерного покрытия и тем самым увеличить время до нагрева защищаемой поверхности. Хотя результативность применения минеральных микросфер для регулирования теплофизических параметров вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука ожидаема, различия в природе материала сфер и органического связующего покрытия вполне способны привести к снижению их технических параметров.

ров. Улучшение технологических и технических показателей эластомерной композиции достигается за счет предварительной обработки микросфер [14], что одновременно обеспечивает повышение их содержания в матрице материала. Из литературных источников известно [15] применение сополимеров метилметакрилата для повышения адгезионных взаимодействий на поверхности силикатных стекол, что предположительно может способствовать улучшению взаимодействия на границе раздела «минеральная сфера-эластомер». Известно, что фосфорсодержащие соединения также способны взаимодействовать с оксидом кремния [16]. Авторами [17] было установлено, что фосфорсодержащие полиметил(мет)акрилаты способны к отверждению в присутствии пероксидов с формированием полимерных материалов с повышенным сопротивлением действию огня, проявляя свойства антипиренов и повышенной адгезией к стеклу. В результате просматривается возможность использования минеральных микросфер, предварительно обработанных фосфорсодержащими полиметил(мет)акрилатами, для повышения показателей огнезащитных материалов. В этом случае за счет аппретированных микросфер одновременно могут быть достигнуты снижение теплопроводности холодной конденсированной фазы материала и повышение его огнестойкости в условиях самопроизвольного горения.

Таким образом, целью работы является исследование возможностей модификации вулканизаторов на основе этиленпропилендиенового каучука для одновременного снижения теплофизических показателей и повышения огнестойкости в режиме самопроизвольного горения.

Экспериментальная часть

При проведении исследований в качестве этиленпропиленового каучука был выбран тройной сополимер этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ-40 и серная вулканизирующая система. Рецепт базовой композиции приведена в табл. 1. В составе композиции использовались полые стеклянные микросферы марок FS1500 (ТУ 23.99.19-008-50298370-2018), FS3000 (ТУ 23.99.19-008-50298370-2018), ПСМ-37 (ООО "ПСМС" г. Тверь). Их характеристики приведены в табл. 2. Содержание полых стеклянных микросфер (СМС) в эластомерной композиции состав-

ляло 10 и 20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука для всех исследуемых композиций. В ходе исследований использовались микросферы с аппретированной и неаппретированной поверхностью.

Аппретирование поверхности СМС проводилось фосфорсодержащим полимеризационноспособным олигомером три-[(1-хлорметил-2-метакрилокси)этокси] фосфатом (ФОЕМ-1), его структурная формула представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, олигомер существует в виде смеси изомеров, каждый из которых способен оказывать антипирерирующее действие в условиях самопроизвольного горения.

Синтез олигомера проводился по известной методике, его строение подтверждено ранее [18]. Литературные данные [19] подтверждают высокую эффективность олигомера для повышения огнестойкости полимерных материалов в условиях самопроизвольного горения. Микросферы предварительно обрабатывали олигомером с добавлением пероксида дикумила и выдерживали в термостате при температуре 80 °С в течение двух часов. В ходе термостатирования на поверхности микросфер происходит формирование полимерного слоя, который образуется за счет взаимодействия пероксида и фосфорсодержащего олигомера и выполняет роль модификатора эластомера. Для оценки возможного взаимодействия модификатора и вулканизирующей группы эластомера был дополнительно проведен эксперимент с использованием олигомера без пероксида.

Изготовление резиновых смесей осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ Р 54554-2011 в смесителе HAAKE PolyLab при 50 °С в течение 15 мин. Полученные резиновые смеси вулканизовали в прессе при температуре 150 °С в течение 60 минут.

Коэффициент температуропроводности определяли методом лазерной вспышки на установке LFA 467 HyperFlash, теплоемкость – методом дифференциально-сканирующей калориметрии на установке Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, плотность – с помощью плотномера Electronic Densimeter H-300S в среде изопропилового спирта, вулканизационные характеристики резиновых смесей – с помощью реометра Монсанто MDR 3000 Professional. Параметры процесса вулканизации рассчитывали по ГОСТ 12535-84.

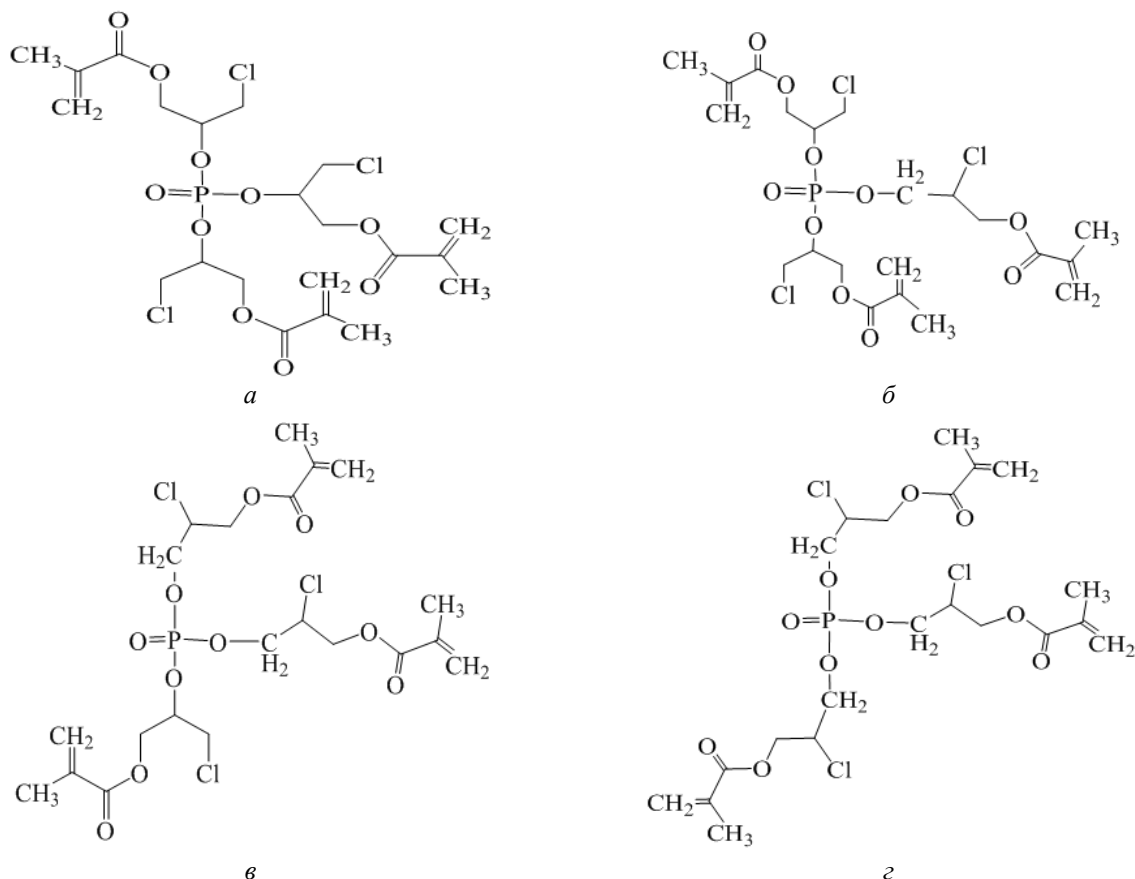


Рис. 1. Изомерные структуры три-[(1-хлорметил-2-метакрилокси)этокси] фосфата

Теплозащитные свойства композиций оценивали по времени прогрева материала. При проведении испытаний использована установка (рис. 2), позволяющая осуществлять односторонний нагрев образца в высокотемпературном потоке пламени. Для испытаний использовался образец в виде шайбы диаметром 30 мм и толщиной 12 мм. Нагрев образца проводился с помощью плазмотрона Multiplaz 3500 с темпера-

турой пламени 8000 °С [20]. Образец закрепляли на расстоянии 5 см от горелки плазмотрона. Температуру необогреваемой поверхности образца измерены с помощью пирометра марки С-300.3 «Фотон» (ГОСТ 28243-96). Критерием оценки эффективности композиций являлось значение времени прогрева, при котором температура на необогреваемой стороне образца достигала 100 °С.

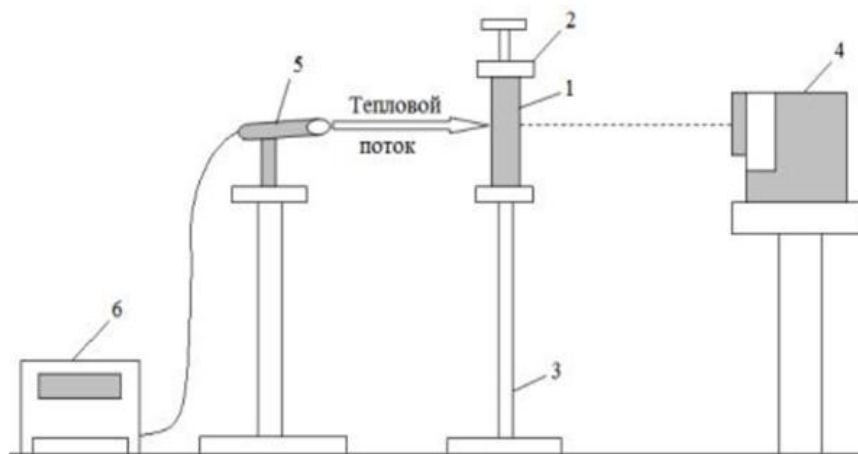
Рис. 2. Установка для оценки времени прогрева материала:
1 – образец, 2 – зажим, 3 – штатив, 4 – пирометр, 5 – горелка плазмотрона, 6 – источник питания плазмотрона

Таблица 1

Состав базовой смеси

Ингредиенты	НТД	Содержание, м.ч.
Этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ-40)	ТУ 38.103252-92	100.0
Сера техническая	ГОСТ 127.1-93	2.0
Н,Н' – Дитиодиморфолин (ДТДМ)	ТУ 2478-033-05807983-2002	1.5
Тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам Д)	ГОСТ 740-76	0.75
Дибензотиазол дисульфид (альтакс)	ТУ 6-14-851-86	0.5
Кислота стеариновая техническая	ГОСТ 6484-96	1.0
Белая сажа (БС-120)	ГОСТ 18307-78	30.0
Углерод технический П803	ГОСТ 7885-86	2.0
Белила цинковые (оксид цинка)	ГОСТ 202-84	5.0

Таблица 2

Характеристики стеклянных микросфер

Марка СМС	Истинная плотность, г/см ³	Разрушающее давление, МПа	Размер частиц, D ₅₀ мкм
FS1500	0.3–0.4	10.3	35
FS3000	0.4–0.5	20.6	25
ПСМ-37	0.37–0.42	>15	58

Расчет коэффициента теплопроводности проводили по формуле:

$$C = \frac{\lambda}{a \cdot \rho},$$

где C – теплоемкость, Дж/кг*К; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м*К; a – коэффициент температуропроводности, м²/сек; ρ – плотность, кг/м³.

Алгоритм расчета соответствует ГОСТ Р 57943-2017.

Структуру эластомерного материала и его элементный состав определяли на двухлучевом электронном сканирующем микроскопе Versa 3D Dual Beam.

Обсуждение результатов

Теплофизические показатели холодной конденсированной фазы огнетеплозащитного покрытия зависят от характеристик [21] и способа аппретирования поверхности минеральных микросфер [22]. При использовании в качестве модификатора фосфорсодержащего олигомера аппретирование протекает в режиме «in situ» от термостатирования до вулканизации эластомера. Присутствие олигомера или продукта его структурирования в матрице композиции может оказать влияние на кинетические параметры вулканизации и, как следствие, привести

к изменению параметров сетки поперечных связей. Как было установлено ранее [21], наличие микросфер в матрице каучука приводит к протеканию вулканизации по механизму топохимического процесса. Поэтому представляется целесообразным оценка влияния фосфорсодержащего олигомера на кинетические параметры вулканизации. Известно, что топохимические процессы [23] протекают на границе раздела «эластомер-минеральная сфера» и зависят от размера поверхности контакта. Поэтому для оценки кинетических параметров были использованы микросферы, отличающиеся диаметром и совокупной площадью поверхности. Совокупная площадь поверхности в значительной степени определяется насыпной и истинной плотностью микросфер. Методика расчета и значения совокупной площади для выбранных микросфер приводится в открытых источниках [21]. В табл. 3 приведены кинетические параметры вулканизации эластомеров в зависимости от типа СМС и используемого модификатора. Как видно из таблицы, использование модификаторов не приводит к значительным изменениям параметров вулканизации эластомеров и позволяет провести процесс изготовления покрытия в допустимых технологических режимах.

Таблица 3

Кинетические параметры вулканизации исследуемых материалов при 150 °С

Марки материалов	Содержание СМС, м.ч	$M_{\max}$ дН.м	$M_{\min}$ дН.м	ΔM дН.м	τ_s мин	τ_{90} мин
Базовая смесь (БС)	0	26.8	2.8	24.00	1.19	44.18
БС, включающая СМС FS1500	10	21.15	2.93	18.22	0.45	58.38
БС, включающая СМС FS3000	10	19.88	3.15	16.73	0.37	55.81
БС, включающая СМС ПСМ 37	10	20.72	3.34	17.38	0.42	32.84
	20	25.04	2.58	22.46	0.89	30.78
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	18.22	0.80	17.42	1.41	89.85
	20	21.68	0.66	21.02	6.51	84.27
БС, включающая СМС FS3000 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	13.54	0.87	12.67	3.53	104.24
	20	16.65	0.54	16.61	8.16	88.20
БС, включающая СМС ПСМ 37 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	12.86	0.82	12.04	1.25	96.34
	20	18.15	0.58	17.57	7.50	88.33
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (без пероксида)	10	17.29	0.76	16.53	1.79	79.37
	20	12.51	0.49	12.02	19.95	96.38

Эксплуатационные показатели холодной конденсированной фазы огнетеплозащитного материала характеризуются коэффициентами

теплопроводности и температуропроводности. В табл. 4 приведены значения этих показателей для исследуемых композиций.

Таблица 4

Экспериментальные значения теплофизических коэффициентов исследуемых материалов

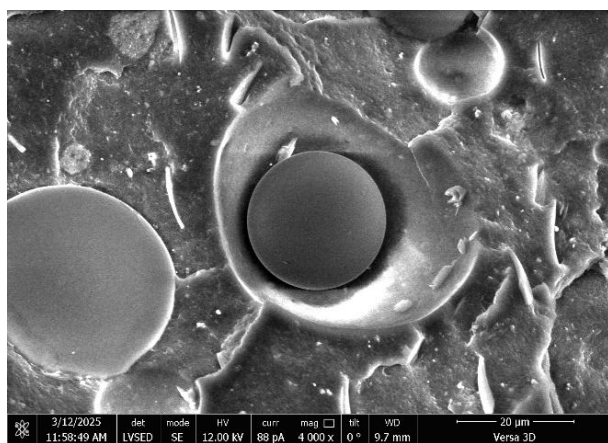
Марки материалов	Содержание СМС, м.ч.	Температуропроводность а, мм ² /с				Теплопроводность λ , Вт/м.К			
		25°С	50°С	75°С	100°С	25°С	50°С	75°С	100°С
Базовая смесь	0	0.134	0.126	0.124	0.118	0.230	0.201	0.241	0.204
БС, включающая СМС FS1500	10	0.126	0.11	0.092	0.109	0.172	0.149	0.091	0.168
БС, включающая СМС FS3000	10	0.138	0.106	0.129	0.125	0.224	0.115	0.227	0.220
БС, включающая СМС ПСМ-37	10	0.121	0.125	0.106	0.111	0.165	0.200	0.138	0.174
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	0.116	0.103	0.100	0.098	0.173	0.145	0.148	0.153
	20	0.128	0.122	0.116	0.104	0.183	0.188	0.183	0.152
БС, включающая СМС FS3000 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	0.114	0.168	0.182	0.143	0.177	0.168	0.182	0.143
	20	0.114	0.109	0.105	0.099	0.153	0.167	0.162	0.156
БС, включающая СМС ПСМ-37 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	0.114	-	0.105	0.107	0.177	-	0.170	0.199
	20	0.120	-	0.110	0.100	0.178	-	0.181	0.166
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (без пероксида)	10	0.113	0.104	0.107	0.098	0.166	0.151	0.183	0.160
	20	0.113	0.114	0.111	0.095	0.147	0.165	0.172	0.127

Как видно из таблицы, использование модификатора ФОЕМ-1 приводит к снижению теплофизических коэффициентов композиций, содержащих СМС, по сравнению с базовой композицией. Одновременно для композиций, содержащих модификатор, значения коэффициента теплопроводности ниже по сравнению с

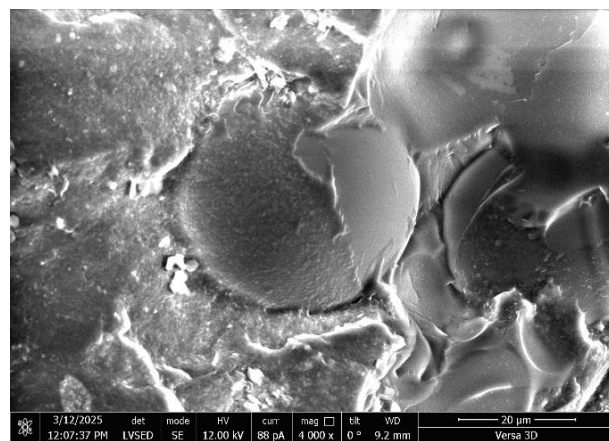
материалами, содержащими немодифицированные сферы. Так, для СМС FS3000, значение коэффициента теплопроводности составляет 0,224 Вт/(м*К), а для модифицированной композиции значение коэффициента снижается до 0,177 Вт/(м*К) при сохранении одинакового содержания микросфер. Такая тенденция ха-

рактерна для всех исследуемых материалов. Одновременно исключение пероксида дикумила из состава модифицирующей композиции также приводит к снижению теплопроводности, что подтверждается на примере вулканизатов, содержащих СМС FS1500 в своем составе. Этот результат нетривиален и требует дополнитель-

ного исследования. Влияние фосфорсодержащего олигомера на изменение теплофизических коэффициентов материалов вероятно связано с морфологией эластомерной матрицы. На рис. 3 приведены микрофотографии сколов композиций, содержащих СМС ПСМ-37.



а



б

Рис. 3. Морфология матрицы эластомера, содержащей СМС ПСМ-37 без модификатора (а) и с модификатором ФОЕМ-1 (б)

Как хорошо видно из рисунка, в случае отсутствия модификатора ФОЕМ-1 (а) микросфера не имеет плотного контакта с эластомерной матрицей. В результате при нагреве материала движение теплового потока может локализоваться по вулканизату. Как следствие, вклад микросфер снижается, они являются независимыми локальными зонами изменения граничных условий теплопереноса и не способствуют уменьшению теплофизических коэффициентов композиции. Использование модификатора (б) приводит к формированию полимерной пленки на поверхности микросферы. Пленка хорошо видна на микрофотографии, она фактически обволакивает микросферу, что способствует продвижению теплового потока по вектору «вулканизат-аппретированный слой-микросфера – аппретированный слой-вулканизат» и обеспечивает снижение теплофизических коэффициентов композиций.

Комплексным показателем оценки вклада модификаторов в эффективность огнетеплозащитных материалов является время достиже-

ния критической температуры на необогреваемой поверхности образца, подвергнутого воздействию высокотемпературного газопламенного потока с обратной стороны. Как правило, значение опасной температуры эксплуатации защищаемых конструкций равно 100 °С.

В табл. 5 приведены значения этого показателя для всех исследуемых материалов. Как видно из таблицы, композиции с микросферами FS1500 и FS1500 без модификатора обладают меньшей эффективностью по сравнению с базовым материалом. При этом применение модификатора ФОЕМ-1 позволяет повысить время прогрева. Так, для базовой композиции время прогрева равно 218 с, а использование 20 масс.ч. модификатора позволяет достигнуть 267 и 231 с в случае применения микросфер FS1500 и FS3000 соответственно.

Использование СМС ПСМ-37 более эффективно. Присутствие этого типа сфер позволяет увеличить время прогрева как без модификатора, так и при его использовании.

Таблица 5

Время достижения температуры 100 °С на необогреваемой поверхности образца

Марки материалов	Содержание СМС, м.ч.	Время нагрева образцов до 100 °С, с
Базовая смесь	0	218
БС, включающая СМС FS1500	10	160
БС, включающая СМС FS3000	10	197
БС, включающая СМС ПСМ 37	10	228
	20	226
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	247
	20	267
БС, включающая СМС FS3000 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	246
	20	231
БС, включающая СМС ПСМ 37 + ФОЕМ-1 (с пероксидом)	10	246
	20	287
БС, включающая СМС FS1500 + ФОЕМ-1 (без пероксида)	10	300
	20	333

Таким образом, в результате проведенных исследований показана эффективность применения фосфорсодержащего модификатора ФОЕМ-1 для повышения эффективности огнетеплозащитных материалов на основе этиленпропилендиеного каучука. При высокотемпературном газопламенном воздействии присутствие модификатора обеспечивает большее время прогрева покрытия, что связано с формированием полимерного слоя на поверхности микросфер. В результате происходит аппретирование поверхности и, как следствие, формирование более плотной структуры вулканизата. Последствием изменения морфологии является снижение теплофизических параметров холодной конденсированной фазы покрытия в условиях высокотемпературного воздействия. Повышение огнестойкости материала в условиях самопроизвольного горения обеспечивается антипирирующим вкладом модификатора. Как следствие, использование олигомера ФОЕМ-1 для модификации вулканизатов на основе этилендиенового каучука позволяет предложить комплексное решение для создания защитных покрытий элементов плавучих буровых платформ и трубопроводов транспортировки углеводородов.

Выводы

В результате проведенных исследований показана возможность использования олигомера ФОЕМ-1 для модификации вулканизатов на основе этиленпропилендиенового каучука. Присутствие в матрице покрытия олигомера приво-

дит к снижению теплофизических показателей материалов, содержащих минеральные микросферы. Изменение технологических и технических характеристик вулканизатов определяется параметрами стеклянных микросфер и морфологией их матрицы, формирующейся с участием олигомера ФОЕМ-1. Показано влияние олигомера ФОЕМ-1 на свойства огнетеплозащитных материалов в условиях воздействия высокотемпературного газопламенного потока. Установлено, что совместное использование олигомера ФОЕМ-1 в совокупности с минеральными сферами позволяет в 1,5 раза повысить эффективность модифицированных эластомеров по сравнению с базовой смесью. Разработанные материалы могут быть использованы для создания огнетеплозащитных покрытий плавучих буровых платформ и трубопроводов транспортировки углеводородов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полежаев, Ю. В. Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.
2. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
3. Заикова, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Г. Е. Заикова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
4. Берлин, А. А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А. А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
5. Плотникова, Р. Н. Оценка термоокислительной стабильности галогенсодержащего пластификатора-антипирина / Р. Н. Плотникова, Л. В. Попова, Л. Н. Студе-

- никина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 5. – С. 102–109. DOI 10.6060/ivkkt.20236605.6790.
6. Ушмарин, Н. Ф. Разработка огнестойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением комбинаций антипиренов / Н. Ф. Ушмарин, Н. Н. Петрова, С. И. Сандалов [и др.] // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 28–31.
7. Патент № US3956236 США, МПК C08K5/0066. Synergistic compositions for increasing flame resistance of polymers : опубл. 11.05.1976 / B. Gilleo Francis, B. Gilleo Kenneth.
8. Осадчий, А. Катастрофа в Мексиканском заливе / А. Осадчий // Наука и жизнь. – 2010. – № 10. – С. 46–50. – Режим доступа: URL:<https://www.nkj.ru/archive/articles/18744>.
9. Гордиенко, Д. М. Обеспечение пожарной безопасности морских стационарных нефтегазодобывающих платформ / Д. М. Гордиенко, А. Ю. Лагозин, А. В. Мордвинова [и др.] // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2019. – № 2(39). – С. 136–142.
10. Гордиенко, Д. М. Пожарная безопасность морских стационарных платформ для добычи нефти и газа на континентальном шельфе / Д. М. Гордиенко [и др.] // Инженерная защита. – 2015. – № 4. – С. 64–70.
11. <https://www.rubbernews.com/article/20170605/NEWS/170609982/trelleborg-offers-new-compounds-e-learning-tool>.
12. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, В. В. Пудовкин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 2. – С. 236–240.
13. Закономерности изменения теплофизических показателей эластомеров на основе этиленпропиленового каучука, содержащих микросферы / М. Х. Ву, А. Н. Гайдадин, В. Ф. Каблов [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12(295) / ВолГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 164–169. DOI 10.35211/1990-5297-2024-12-295-164-169.
14. Каблов, В. Ф. Исследование эластомерных огнезащитных материалов, содержащих микросферы, обработанные плазмой / В. Ф. Каблов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 10. – С. 17–21. DOI: 10.31044/1813-7008-2021-0-10-17-21.
15. Якимцова, Л. Б. Адгезия сополимеров метилметакрилата к силикатному стеклу / Л. Б. Якимцова, Е. Л. Егорова, В. С. Яценко [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 12. – С. 2043–2046.
16. Соловьев, А. А. Фосфорсодержащие кремнеземы как промоторы адгезии клеевых составов на основе эпоксидной смолы / А. А. Соловьев, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал [и др.] // Пластические массы. – 2010. – № 12. – С. 41–44.
17. Новаков, И. А. Светопрозрачные полимерные материалы с повышенной адгезией к силикатному стеклу и огнестойкостью / И. А. Новаков, С. В. Борисов, А. Б. Кочнов, М. А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 7. – С. 11–14.
18. Аль-Хамзави, А. Х. Д. Фосфорсодержащие олигоэфирметакрилатные связующие для армированных пластиков пониженной горючести: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Аль-Хамзави Али Худхаир Джаббар. – Волгоград, 2023. – 137 с.
19. 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. – Том 26, № 1. – С. 69–84. DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
20. <https://barud32.ru/index.php/wepredlog/2011-07-20-18-02-58.html>.
21. Ву, М. Х. Влияние характеристик стеклянных микросфер на процесс вулканизации эластомерных композиций, используемых в качестве огне- и теплозащитных материалов / М. Х. Ву [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 1. – С. 34–39. DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.
22. Каблов, В. Ф. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы / В. Ф. Каблов [и др.] // Вестник машиностроения. – 2017. – № 9. – С. 72–74.
23. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров. 2-ое изд., перераб. и доп. / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

REFERENCES

- Polezhaev, Yu. V. Teplovaya zashchita / Yu. V. Polezhaev, F. B. Yurevich. – М.:Energia, 1976. – 392 s.
- Mashlyakovskij, L.N. Organicheskie pokrytiya ponizhennoj goryuchesti / L.N. Mashlyakovskij, A.D. Lykov, V.Yu. Repkin. – Л.: Himiya, 1989. – 184 s.
- Zaikova, G. E. Gorenje, destrukciya i stabilizaciya polimerov / G. E. Zaikova. – S-Peterburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008. – 422 s.
- Berlin, A. A. Gorenje polimerov i polimernye materialy ponizhennoj goryuchesti / A. A. Berlin // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
- Plotnikova, R. N. Ocenka termookislitel'noj stabil'nosti galogensoderzhashchego plastifikatora-antipirena / R. N. Plotnikova, L. V. Popova, L. N. Studenikina // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. – 2023. – Т. 66, № 5. – С. 102–109. DOI 10.6060/ivkkt.20236605.6790.
- The development of fire-resistant vulcanisates based on butadiene-acrylonitrile rubbers with fireproofing agent combinations / N. F. Ushmarin, N. N. Petrova, S. I. Sandalov [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, No. 10. – P. T15–T18. – DOI 10.1177/0307174x1203901004.
- Patent № US3956236 USA, IPC C08K5/0066. Synergistic compositions for increasing flame resistance of polymers : Date of publication: 11.05.1976 / B. Gilleo Francis, B. Gilleo Kenneth.
- Osadchij, A. Katastrofa v Meksikanskom zalive / A. Osadchij // Nauka i zhizn'. – 2010. – № 10. – С. 46–50. – Rezhim dostupa: URL:<https://www.nkj.ru/archive/articles/18744>.
- Obespechenie pozharnoj bezopasnosti morskikh stacionarnyh neftegazodobyvayushchih platform / D. M. Gordienko, A. Yu. Lagozin, A. V. Mordvinova [i dr.] // Nauchno-tekhnicheskij sbornik Vesti gazovoj nauki. – 2019. – № 2(39). – С. 136–142.
- Pozharnaya bezopasnost' morskikh stacionarnyh platform dlya dobychi nefti i gaza na kontinental'nom shel'fe / D.M. Gordienko [i dr.] // Inzhenernaya zashchita. – 2015. – № 4. – С. 64–70.
- <https://www.rubbernews.com/article/20170605/NEWS/170609982/trelleborg-offers-new-compounds-e-learning-tool>.
- Physicomechanical, thermal, and flame-retardant properties of elastomer compounds based on ethylene-propylenediene rubber and filled with hollow aluminosilicate microspheres / V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, V. G. Kochetkov, V. V. Pudovkin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, No. 2. – P. 257–261. DOI 10.1134/S107042721702015X.

13. Zakonomernosti izmeneniya teplofizicheskikh pokazatelej elastomerov na osnove etilenpropilenovogo kauchuka, sodержashchih mikrosfery / M. H. Vu, A. N. Gaidadin, V. F. Kablov [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2024. – № 12(295). – S. 164–169. DOI 10.35211/1990-5297-2024-12-295-164-169.
14. Research on Elastomeric Fire- and Heat-Protection Materials Containing Plasma-Treated Microspheres. / V. F. Kablov, N. A. Keibal, V. G. Kochetkov, et al. // Polymer Science, Series D. – 2024. – Vol. 17, No. 2. – Pp. 286–290. – <https://doi.org/10.1134/S1995421224700473>.
15. Adhesion of methyl methacrylate copolymers to silicate glass / L.B. Yakimtsova, E.L. Egorova, V.S. Yashchenko et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 84. – P. 2127–2130 (2011). – <https://doi.org/10.1134/S1070427211120204>.
16. Fosforsoderzhashchie kremnezemy kak promotory adgezii kleevykh sostavov na osnove epoksidnoj smoly / A. A. Solov'ev, S. N. Bondarenko, N. A. Keibal [i dr.] // Plasticheskie massy. – 2010. – № 12. – S. 41–44.
17. Transparent polymeric materials with elevated adhesion to silicate glass and fire resistance / I. A. Novakov, S. V. Borisov, A. B. Kochnov, M. A. Vaniev // Polymer Science, Series D. – 2017. – Vol. 10, No. 1. – P. 28–30. – DOI 10.1134/S1995421217010178.
18. Al-Hamzavi, A. H. D. Fosforsoderzhashchie oligoefir-metakrilatnye svyazuyushchie dlya armirovannykh plastikov ponizhennoj goryuchesti: dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk / Al-Hamzavi Ali Hudhair Dzhabbar. – Volgograd, 2023. – 137 s.
19. Armirovannyye kompozitnye materialy na osnove fosforsoderzhashchih svyazuyushchih s perspektivnymi fiziko-mekhanicheskimi i pozharobezopasnymi svoystvami / S. L. Barbot'ko, O. S. Vol'nyj, M. M. Bochenkov [i dr.] // Himicheskaya fizika i mezoskopiya. – 2024. – Tom 26, № 1. – S. 69–84. DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
20. <https://barud32.ru/index.php/wepredlog/2011-07-20-18-02-58.html>.
21. Vliyanie harakteristik steklyannykh mikrosfer na process vulkanizatsii elastomernykh kompozitsij, ispol'zuemykh v kachestve ogne- i teplozashchitnykh materialov / M. H. Vu [i dr.] // Kauchuk i rezina. – 2024. – T. 83, № 1. – S. 34–39. DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.
22. Elastomernye teplozashchitnye materialy, sodержashchie alyumosilikatnye mikrosfery / V. F. Kablov [i dr.] // Vestnik mashinostroyeniya. – 2017. – № 9. – C. 72–74.
23. Dogadkin B. A. Himiya elastomerov. 2-oe izd., pererab. i dop. / B. A. Dogadkin, A. A. Doncov, V. A. Shershnev. – M.: Himiya, 1981. – 376 s.

*Vu Manh Hung¹, A. N. Gaidadin¹, V. F. Kablov², V. A. Drozdev²
A. O. Kondrutsky², S. M. Solomakhin¹, I. P. Petryuk³*

MODIFICATION OF ETHYLENE PROPYLENE DIENE ELASTOMERS WITH PHOSPHORUS-CONTAINING METHYL(METH)ACRYLATE DERIVATIVES TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF FIRE-RETARDANT COATINGS

¹ Volgograd State Technical University

² Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University

³ Kostroma State Agricultural Academy

Abstract. The use of phosphorus-containing oligomer FOEM-1 for modification of vulcanizates based on ethylene propylene diene rubber is proposed. The possibility of reducing the thermal conductivity of the condensed phase of the elastomer and increasing its fire resistance under conditions of spontaneous combustion is shown. The influence of the modifier on technological and technical parameters of vulcanizates has been established. Changes in the morphology of vulcanizates as a result of application of FOEM-1 and its structurization products have been revealed. The possibility of using modified vulcanizates for protection of oil drilling platforms and hydrocarbon transportation pipelines from flame exposure has been established.

Keywords: EPDM, elastomers, fire-retardant elastomeric materials, glass microspheres, modification, phosphorus-containing methyl(meth)acrylate derivatives

УДК 614.841

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-113-118

К. Д. Федотов, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, В. А. Дроздев

ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МИКРО- И НАНОВОЛОКНИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

E-mail: keibal@mail.ru

Работа посвящена исследованию огнестойких эластомерных материалов на основе сополимерного этилен-пропиленового синтетического каучука (СКЭПТ-40) с добавлением модифицированных углеродных волокон и углеродных нанотрубок. Исследованы физико-механические свойства, зависимость времени прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С, термоокислительное старение в воздухе, определено коксовое число. Разработанный состав позволит использовать материалы в уплотнительных деталях, механизмов оборудования нефтяной, химической промышленности и других отраслях.

Ключевые слова: огнестойкие эластомерные материалы, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, СКЭПТ-40, этилен-пропилендиеновый каучук

Введение

Огнетеплозащитные материалы (ОТЗМ) востребованы в авиакосмической, нефтяной, промышленности и других отраслях. Используются как материалы для защиты от высокотемпературных газовых потоков, пламени и воздействия теплового излучения, для увеличения эксплуатационного ресурса оборудования, обеспечение безопасности в условиях экстремальных температур и снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций.

Исследованиям огнезащитных материалов посвящено множество работ [1–5].

Существенный вклад в развитие данного направления внесли отечественные и зарубежные ученые: Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Шуклин С. Г., Costa L., Mouritz A. P., Gibson A. G., Dang L., Nai X., Dong Y., Li W., Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois Ph., Weil E. D. [1–5].

Новым в направлении огнезащиты является разработка составов с углеродными нанотрубками, которые в свою очередь позволяют разрабатывать материалы с улучшенными характеристиками, такими как высокая адгезия, гибкость, устойчивость к растрескиванию и долговечность.

УВ–материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 5 до 10 мкм, образованных преимущественно атомами углерода. Углеродные волокна характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью.

УВ имеют исключительно высокую теплоустойчивость: при тепловом воздействии вплоть до 1600–2000 °С в отсутствие кислорода механические показатели волокна не изменяются. Это предопределяет возможность применения УВ в качестве теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике.

На основе УВ изготавливают углерод-углеродные композиты, которые отличаются высокой абляционной стойкостью. УВ устойчивы

к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300–350 °С [6–9].

Нанотрубки (НТ) – это протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [10]. Благодаря своему строению НТ имеют исключительные физико-механические показатели.

Цель работы – разработка огнетеплозащитных эластомерных составов содержащих микро- и нановолокнистые углеродные наполнители, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Экспериментальная часть

Для повышения огнезащитной способности эластомера в их состав были добавлены микро- и нановолокнистые наполнители, которые имели высокое сродство с матрицей каучука СКЭПТ-40 и создавали армирующий эффект. В работе применялось углеродное волокно (УВ) марки НУВ-Д-5 (От ЗАО «ИНУМиТ») по ТУ 1916-102-59846689-201 и UMT430-12K-EP – углеродные нити с линейной плотностью 700 текс.

В качестве углеродных нанотрубок (НТ) использовались одностенные углеродные нанотрубки фирмы OCSiAL марки Tuball Matrix 610.

Исследовались свойства огнетеплозащитных эластомеров на основе СКЭПТ-40 с углеродными наполнителями. Составы включали группу активаторов: оксид цинка, стеарин; серную вулканизующую группу с содержанием 3 масс.ч.; наполнители порошкообразного состава: белая сажа (БС-120) и технический углерод (П-234). Рецептуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептура составов исследуемых эластомеров

№ п/п	Состав	1	2	3	4
1	ТУ-П234	50	50	50	50
2	БС-120	15	15	15	15
3	НУВ-Д-5	5	–	–	–
4	UMT430-12K-EP	–	5	–	–
5	Tuball Matrix 610	–	–	5	–

Испытания на огне-теплозащитную эффективность проводились с помощью плазмотрона Мультиплаз 3500. Пирометром С-300.3 регистрировали изменения температуры на необогреваемой поверхности опытного образца в течение заданного времени (1 минута), либо до достижения температуры 100 °С. Оценка длительности огнестойкости эффективности образцов при высокотемпературном нагреве проводилась на плоских образцах в виде шайб, высотой 6 мм и диаметром 5 см [11].

Механические испытания проводили на машине РМИ-5 (ГОСТ 28840-90). Согласно ГОСТ 270-75 испытания проводили при температуре 23 °С и скорости перемещения активного захвата 500 мм/мин.

Метод испытаний на термическое старение в воздухе проводился по ГОСТ 9.024-74 в интервалах от 125 °С до 175 °С.

Так как основа резиновых пластин является СКЭПТ-40 или этилен-пропиленовый каучук, то температура старения выбрана 125 °С.

Определение коксового числа проводилось по ОСТ 92-0903-78 – метод основан на прокаливании навески при температуре 850 °С в течение 7 мин.

Испытания на Н-метод проводились по ГОСТ 14863-69.

Обсуждение результатов

Упруго-прочностные свойства вулканизатов, содержащих углеродный волокнистый наполнитель, представлены в табл. 2.

Введение в состав резиновых смесей указанных углеродных волокон и нанотрубок ожидается приводит к незначительному снижению прочности вулканизатов, что, вероятно, связано с неравномерным распределением волокон в эластомерной матрице.

Таблица 2

Физико-механические показатели исследуемых вулканизатов

Характеристики	Шифр смеси/Наполнитель			
	НУВ-Д-5	Tuball Matrix 610	УВ UMT430-12К-ЕР	Контрольный
	1	2	3	4
Прочность, МПа	18,1	16,2	17,4	17,3
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	6,7	5,2	5,4	5,1
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	18,0	–	–	–
Относительное удлинение, %	304	283	305	280
Остаточное удлинение, %	22	13	15,6	14
Твердость по Шору, у.е.	80	75	80	76
Плотность практическая, кг/м ³	1,145	1,124	1,130	1,134

Испытуемые образцы имеют незначительное отличие от контрольного (табл. 2). Наилучшими деформационно-прочностными характеристиками обладают резины с НУВ-Д-5. Углеродные волокна обладают химической инертностью и гладкой неразвитой поверхностью, что приводит к снижению усиливающей

способности связи между волокном и эластомерной матрицей.

Для проверки эластомерных материалов на огнестойкие свойства были проведены испытания на достижение времени прогрева необогреваемой поверхности до 100 °С.

Таблица 3

Результаты исследования вулканизатов на свойства ОТЗ

Шифр смеси			
Контрольный	УВ UMT430-12К-ЕР	НУВ-Д-5	Tuball Matrix 610
Время, с			
200	249	245	220

Анализируя результаты (табл. 3), можно предположить, что используемые углеродные

микро- и нановолокна препятствуют деструкции теплозащитного материала при воздействии вы-

сокой температуры за счет образования на поверхности более прочного защитного коксового слоя за счет «эффекта армирования», который дает присутствие углеродных микро- и нановолокон. При этом происходит образование плотной мелкопористой коксовой структуры, что

способствует увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образцов до 100 °С.

Результаты исследования термостарения эластомеров в воздухе проводилась при температуре 125 °С в течение одной недели с испытаниями на 0, 1, 3, 5 и 7 день (рис. 1).

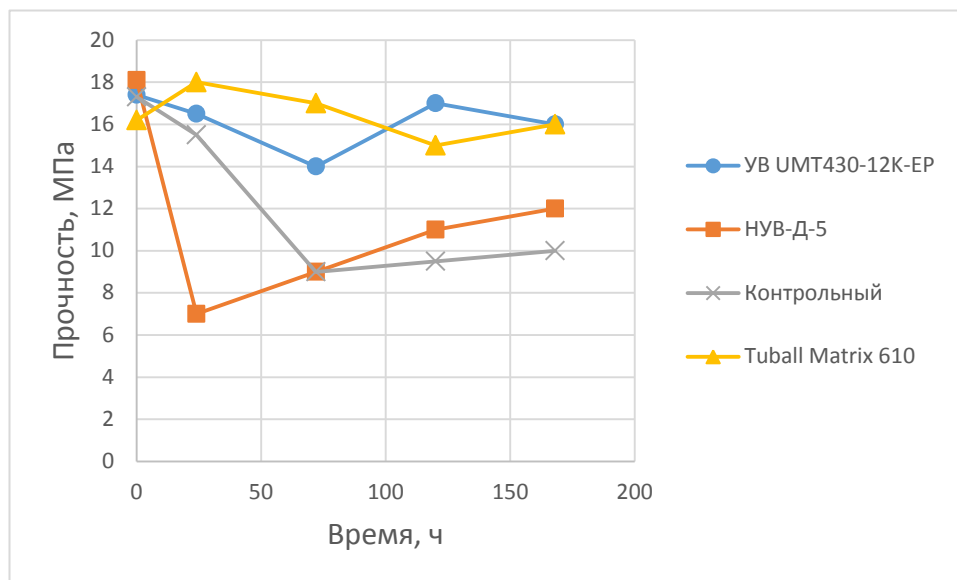


Рис. 1. Зависимость прочности от времени термического старения

Как видно из рис. 1, введение микроволокон повышает термоокислительную стойкость резин по сравнению с контрольной в несколько раз.

Вероятно, микро волокна выполняют роль армирующей сетки в состаренной резине. Наилучшие показатели имеют резины с микро волокнами НУВ-Д-5 и нанотрубками.

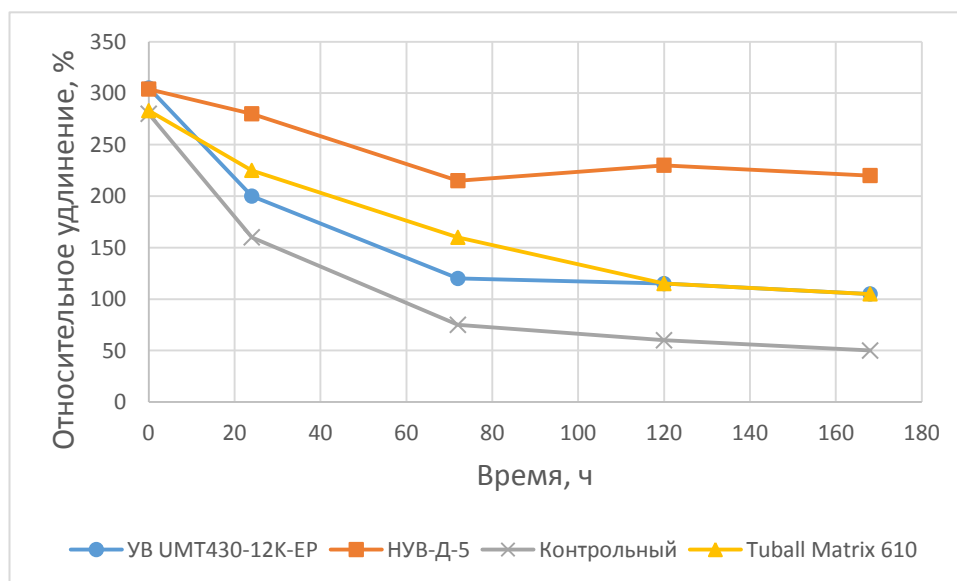


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения от времени термического старения

Резины с микро волокнами показывают большую устойчивость к термоокислитель-

ному старению по сравнению с контрольным образцом.

Вероятно, и в этом случае сказывается роль армирующего действия коротких волокон. Резины с микро волокнами НУВ-Д-5 даже увеличивают прочность в процессе старения. Кон-

трольная резина характеризуется монотонным падением прочности в процессе старения.

Результаты определения коксового числа приведены в табл. 4.

Таблица 4

Коксовое число испытываемых эластомеров

Тип наполнителя в смеси	Коксовое число (теор.), %	Коксовое число (практ.), %	Погрешность, %
Контрольный	37,2	36,6	0,6
Tuball matrix 610	34,2	33,7	0,5
НУВ-Д-5	38,9	37,7	1,2
УВ UMT430-12K-EP	38,9	36,3	2,6

Согласно данным, представленным в табл. 4, введение углеродных волокон способствует незначительному росту коксового числа. Введение нанотрубок снижает указанный показатель, что, вероятно, связано с улетучиванием пластификаторов, содержащихся в концентрате Tuball matrix 610.

Таким образом, исследованы огнетеплозащитные резины на основе СКЭПТ-40 с углеродными микро- и нановолокнистыми наполнителями. Были определены физико-механические свойства полученных ОТЗМ. Показано, что введение углеродных микро волокон и нанотрубок повышает огнетеплозащитные свойства ОТЗМ при высоких температурах за счет микроармирования пиролизующейся эластомерной матрицы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Применение дисперсных волокнистых наполнителей для повышения адгезионных и теплозащитных свойств эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. А. Блинов, А. О. Мотченко // Вестник Казанского технологического университета, 2015. – № 13. – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-dispersnyh-voloknistyh-napolniteley-dlya-povysheniya-adgezionnyh-i-tepozashchitnyh-svoystv-elastomernyh-kompozitsiy> (дата обращения: 10.03.2025 г.).
2. Каблов, В. Ф. Применение плазменной обработки для модификации волокнистых наполнителей с целью повышения адгезионных свойств клеевых составов на основе полихлоропрена / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. О. Мотченко, Е. В. Харламов, В. А. Кумскова, А. Б. Гильман // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – С. 87–90.
3. Каблов, В. Ф. Технология и производство химических волокон [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Ф. Каблов [и др.] ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : [б. и.], 2010. – 63 с. – (Учебные пособия; вып. 1).
4. Спиридонова, М. П. Армированные полимерные композиционные материалы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М. П. Спиридонова [и др.] ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : [б. и.], 2015. – (Учебные пособия; вып. 2).

5. Туренко, С. В. Армирующие материалы для шин и резинотехнических изделий. Технология обработки [Электронный ресурс] : учеб. пособие / С. В. Туренко [и др.] ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : РПК «Политехник», 2008.

6. Сидоренко, Ю. Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы : учебное пособие / Ю. Н. Сидоренко. – Томск : Изд-во ТГУ, 2006. – 107 с.

7. Ким, С. От углеродных волокон – к нанотрубкам / С. Ким // The Chemical Journal. – 2009. – № 10. – С. 60–65.

8. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. – М. : Химия, 1974. – 376 с.

9. Коротева, Л. И. Технология и оборудование для получения волокон и нитей специального назначения : учеб. пособие / Л. И. Коротева. – М. : ИНФРА-М, 2019. – 288 с. – (Высшее образование). – Текст : электронный. – Режим доступа: URL: <https://znanium.com/catalog/product/1009733> (дата обращения: 09.01.2025 г.). – DOI: 10.12737/8747. – ISBN 978-5-16-010428-7.

10. Фуллерены, углеродные нанотрубки, графен [Электронный ресурс] // Pandia.ru : [сайт]. – Режим доступа: URL: <https://pandia.ru/text/78/016/8781.php> (дата обращения: 10.01.2025 г.).

11. Кейбал, Н. А. Исследование фосфоразотсодержащего модификатора полифункционального действия в полимерных системах / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, О. М. Новопольцева, К. С. Казарян, В. И. Стрюкова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 9. – С. 41–47. – DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-9-41-47.

12. Барботько, С. Л. Об определении теплот сгорания и тепловыделения при горении полимерных материалов / С. Л. Барботько, Р. М. Асеева, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков, Е. Ю. Круглов // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – № 5. – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ob-opredelenii-teplot-sgoraniya-i-teplovyydeleniya-pri-gorenii-polimernyh-materialov> (дата обращения: 02.03.2025 г.).

REFERENCES

1. Kablov, V. F., Keybal N. A., Rudenko K. Yu., Blinov A. A., Motchenko A. O. The use of dispersed fibrous fillers to enhance the adhesive and heat-protective properties of elastomeric compositions // Bulletin of Kazan Technological University, 2015. – No. 13. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-dispersnyh-voloknistyh-napolniteley-dlya-povysheniya-adgezionnyh-i-tepozashchitnyh-svoystv-elastomernyh-kompozitsiy> (date of reference: 03/10/2025).

2. *Kablov, V. F., Keybal N. A., Rudenko K. Yu., Motchenko A. O., Kharlamov E. V., Kumskova V. A., Gilman A. B.* Application of plasma treatment for modification of fibrous fillers in order to increase the adhesive properties of adhesives on based on polychloroprene // *IZVESTIYA VolgSTU*, 2015. – No. 4 (159). – Pp. 87–90.
3. *Tehnologija i proizvodstvo himicheskih volokon [Elektronnyj resurs] : ucheb. posobie / V. F. Kablov [i dr.] ; VPI (filial) VolgGTU. – Volgograd : [b. i.], 2010. – 63 s. – (Uchebnye posobija; vyp. 1).*
4. Reinforced polymer composite materials [Electronic resource] : textbook. manual / M. P. Spiridonova [et al.] ; VPI (branch) VolgSTU. – Volgograd : [B. I.], 2015. (Textbooks; issue 2).
5. Reinforcing materials for tires and rubber products. Processing technology [Electronic resource] : textbook. manual/ S. V. Turenko [et al.] ; VPI (branch) VolgSTU. Volgograd : PKK Polytechnic, 2008.
6. *Sidorenko, Yu. N.* Structural and functional fibrous composite materials: a textbook / Yu. N. Sidorenko. – Tomsk : TSU Publishing House, 2006. – 107 p.
7. *Kim, S.* From carbon fibers to nanotubes / S. Kim // *The Chemical Journal*. – 2009. – No. 10. – Pp. 60–65.
8. *Konkin, A. A.* Carbon and other heat-resistant fibrous materials / A. A. Konkin. – M. : Chemistry, 1974. – 376 p.
9. *Koroteeva, L. I.* Technology and equipment for the production of fibers and yarns for special purposes: textbook. manual / L. I. Koroteeva. Moscow: INFRA-M, 2019. – 288 p. (Higher education). – Text: electronic. – URL: <https://znani-um.com/catalog/product/1009733> (date of request: 09.01.2025). – DOI: 10.12737/8747. – ISBN 978-5-16-010428-7.
10. Fullerenes, carbon nanotubes, graphene [Electronic resource] // Pandia.ru: [website]. – URL: <https://pandia.ru/text/78/016/8781.php> (date of reference: 01/10/2025).
11. Study of a phosphorase-containing modifier of multifunctional action in polymer systems / N. A. Keybal, V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, O. M. Novopoltseva, K. S. Kazaryan, V. I. Stryukova // *Glues. Sealants. Technologies*. – 2023. – No. 9. – Pp. 41–47. – DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-9-41-47.
12. *Barbotko, S. L., Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B., Kruglov E. Yu.* On the determination of heat of combustion and heat release during the gorenje of polymeric materials // *Fire and explosion safety*. – 2012. – No. 5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ob-opredelenii-teplot-sgoraniya-i-teplovyydeleniya-pri-gorenii-polimernyh-materialov> (date of request: 03/02/2025).

K. D. Fedotov, V. F. Kablov, N. A. Keibal, V. A. Drozdev

**FIRE-RESISTANT ELASTOMERIC MATERIALS
WITH MICRO AND NANOFIBROUS CARBON FILLERS**

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The work is devoted to the study of fire and heat protection elastomeric materials with the addition of modified carbon fibers and carbon nanotubes based on copolymer ethylene-propylene synthetic rubber (SKEPT-40). The results of experimental studies of the properties of the elastomers studied in the composition are presented, such as: physical and mechanical, dependence of the time of heating the unheated surface to 100 °C, thermal-oxidative aging in air, determination of the coke number, and the fire protection efficiency of the compositions is given. The effectiveness of the composition of the developed compounds will allow the use of materials in sealing parts, moving units of mechanisms of equipment in the oil and engineering industries.

Keywords: fire- and heat-protective elastomer materials, carbon fibers, carbon nanotubes, SKEP-40, ethylene-propylene rubber

CONTENTS

Part I. REVIEW

<i>Sergeev A. O., Nosulya D. V., Cherikov A. V., Zabroda D. A., Kosyanenko D. S., Mokhov V. M.</i> Catalytic hydrogenation of pyridine and quinoline derivatives.....	7
--	---

Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

<i>Mokhov V. M., Nebykov D. N., Shemet V. V., Lagutin M. A., Korbacheva T. A.</i> Study of the modifiers influence on the efficiency and stability of phenol hydrogenation catalysts.....	27
<i>Shishkin E. V., Anishchenko O. V., Shevchenko M. A., Cherikov A. V., Sergeev A. O.</i> Synthesis of phosphorylated acetamidines and their condensation with acetaldehyde.....	32

Part III. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

<i>Stepanov A. A., Krotikova O. A., Nebykov D. N.</i> Investigation of the effect of promoters on the process of structure formation in the manufacture of a lubricant based on calcium sulfonate.....	36
<i>Dryabina S. S., Bogdanova T. P., Shulevich Yu. V., Novakov I. A.</i> Study of destabilization of kaolin dispersion by chitosan-based flocculants.....	43
<i>Kuvshinova O. V., Nilidin D. A., Mednikov S. V., Vaniev M. A.</i> Influence of copper particles and carbon nanotubes on the thermal and electrical conductivity of epoxy resin adhesive compositions.....	52
<i>Mkrтчian I. M., Alganova A. D., Suchilnikova O. V., Kriulina P. P., Savin K. V., Losev E. V., Shcherbatykh I. V., Sidorenko N. V., Vaniev M. A.</i> The effect of duration of UV-radiation time and post-processing temperature on the properties of the samples produced by dlp method of 3D printing.....	57
<i>Bochkarev E. S., Gaidadin A. N., Deberdeev R. Ya., Nilidin D. A., Sheikh Osman Amani, Kondratev E. V., Ivanov I. D.</i> Influence of polysulfur on the rheological and mechanical properties of rubbers.....	61
<i>Korobejnikov G. V., Bochkarev E. S., Smirnova S. S., Vaniev M. A., Novakov I. A.</i> Addition of strength properties of swelling rubbers on the type of vulcanizing group during thermal-oxidative aging.....	70
<i>Ivanov I. D., Gaidadin A. N., Klimov V. V., Navrotsky A. V., Shirokova E. C.</i> Influence of solvent system composition on ionic conductivity of quasi-TPE based on PVDF and HBNK.....	74
<i>Ezhov D. V., Gaidadin A. N., Klimov V. V.</i> Study of the dependence of conductivity of mixed polymer electrolytes on the compatibility of polymers in the composition.....	81
<i>Kablov V. F., Khlobzheva I. N., Keibal N. A., Krekaleva T. V., Sedova E. I.</i> Study of fire protection efficiency of water-soluble polymer compositions for wood.....	87
<i>Keibal N. A., Kablov V. F., Kochetkov V. G., Kryukova D. A., Yakimenko K. E.</i> The use of shungite in adhesive compositions based on polychloroprene to increase heat resistance.....	92

<i>Novopolitseva O. M., Kryukova D. A., Orlyansky V. M., Pitushkin D. A., Novikov V. V.</i> Synthesis and investigation of alkyl xanthogenates as accelerators of elastomeric compositions.....	98
<i>Vu Manh Hung, Gaidadin A. N., Kablov V. F., Drozdev V. A., Kondrutsky A. O., Solomakhin S. M., Petryuk I. P.</i> Modification of ethylene propylene diene elastomers with phosphorus-containing methyl(meth)acrylate derivatives to improve the efficiency of fire-retardant coatings.....	105
<i>Fedotov K. D., Kablov V. F., Keibal N. A., Drozdev V. A.</i> Fire-resistant elastomeric materials with micro and nanofibrous carbon fillers.....	113

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. № 10ж. Дата выхода в свет 16.05.2025 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,95. Уч.-изд. л. 13,60.
Тираж 100 экз. Свободная цена. Заказ № 186.

Отпечатано в типографии Издательства ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.