

ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского
государственного
технического
университета

ISSN 1990-5297



Серия

Химия и технология элементоорганических
мономеров и полимерных материалов

16+

№ 5 (312)

2026

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

Редакционная коллегия:

- Брискин Е. С.** – д-р физ.-мат. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград
Буренин А. А. – чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор, Хабаровский Федеральный исследовательский центр, Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН, г. Комсомольск-на-Амуре
Витязь П. А. – академик Национальной академии наук Беларуси (НАНБ), Институт порошковой металлургии, г. Минск, Республика Беларусь
Голованчиков А. Б. – д-р техн. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград
Заякин О. В. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор, Институт металлургии им. Н. А. Ватолина УрО РАН, г. Екатеринбург
Злотин С. Г. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва
Иванов В. К. – академик РАН, д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва
Ингеманссон А. Р. – д-р техн. наук, АО «ФНПЦ «Титан-Баррикады», г. Волгоград
Калита В. И. – д-р техн. наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва
Коберник Н. В. – д-р техн. наук, профессор, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва
Колмаков А. Г. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва
Королев А. В. – д-р техн. наук, профессор, Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, г. Саратов
Красиков А. В. – д-р техн. наук, АО «Волжский трубный завод», г. Волжский Волгоградская обл.
Кудряков О. В. – д-р техн. наук, профессор, Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону
Кузьмин С. В. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор, ВолгГТУ, г. Волгоград
Кураев А. А. – д-р физ.-мат. наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь
Левашов Е. А. – чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор НИТУ «МИСиС», г. Москва
Лысак В. И. – академик РАН, д-р техн. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград
Макаров А. В. – академик РАН, Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург
Максимов А. Л. – академик РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва
Малолетов А. В. – д-р физ.-мат. наук, профессор, Университет Иннополис, г. Иннополис, Республика Татарстан
Навроцкий А. В. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор ВолгГТУ, г. Волгоград
Пай В. В. – д-р физ.-мат. наук, профессор, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск
Первухин Л. Б. – д-р техн. наук, ООО «Битруб Интернэшнл», г. Красноармейск, Московская обл.
Пустовойт В. Н. – д-р техн. наук, профессор, Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону
Пышминцев И. Ю. – д-р техн. наук, доцент, Русский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск
Русинов В. Л. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор УрФУ, г. Екатеринбург
Трифонов А. А. – чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва
Шолохов М. А. – д-р техн. наук, профессор, Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург
Шурыгин В. А. – академик РАН, д-р техн. наук, генеральный конструктор АО «ФНПЦ «Титан-Баррикады», г. Волгоград

Серия
«ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Новаков И. А., академик РАН
Бахтина Г. Д., д.х.н., профессор
Брель А. К., д.х.н., профессор
(ВолгГМУ, г. Волгоград)
Брюзгин Е. В., д.х.н., доцент
Бутов Г. М., д.х.н., профессор
Ваниев М. А., д.т.н., профессор
Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., профессор
Злотин С. Г., чл.-корр. РАН, д.х.н.,
профессор (ИОХ им. Н. Д. Зелин-
ского РАН, г. Москва)
Зотов Ю. Л., д.х.н., профессор
Иванов В. К., академик РАН,
Институт неорганической химии
им. Н. С. Курнакова (г. Москва)
Каблов В. Ф., д.т.н., профессор
Кейбал Н. А., д.т.н., доцент
Максимов А. Л., академик РАН,
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН (г. Москва)
Навроцкий А. В., чл.-корр. РАН,
д.х.н., профессор
(зам. председателя)
Навроцкий В. А., д.х.н., профессор
Новопольцева О. М., д.т.н., доцент
Попов Ю. В., д.х.н., профессор
Русинов В. Л., чл.-корр. РАН
(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)
Стоянов О. В., д.т.н.,
профессор (КНИТУ, г. Казань)
Трифонов А. А., чл.-корр. РАН,
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
РАН (г. Москва)
Тужиков О. И., д.х.н., профессор
Тужиков О. О., д.т.н., доцент
Чапуркин В. В., д.х.н., профессор
Шишкин Е. В., д.х.н., доцент
Шулевич Ю. В., д.х.н., доцент
Ответственный секретарь
Зауэр Е. А., к.т.н., доцент
Тел.: 8 (8442) 24-81-28
Международный индекс журнала
ISSN 1990-5297.
Журнал распространяется
по подписке.
Индекс журнала
по объединенному каталогу
«Пресса России» – 80811
[https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/](https://www.pressa-
rf.ru/cat/1/edition/y_e80811/)
Тел. издательства ВолгГТУ:
8-(8442) 24-84-05
8-(8442) 24-84-08
zavrio@vstu.ru

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

№ 5 (312)
Май
2026

УЧРЕДИТЕЛЬ:
ФГБОУ высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

Адрес редакции:
Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: ianovakov@vstu.ru

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

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

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

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

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

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

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

Editorial board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

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

Editorial board:

Chairman

Novakov I. A., Academician of RAS

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

Brel A. K., Dr. of Chemistry, Prof.
(VSMU, Volgograd)

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

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

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

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

Zlotin S. G., corresponding member

RAS, Doctor of Chemical Sciences,

Professor (IOC named after

N. D. Zelinsky RAS, Moscow)

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

Ivanov V. K., Academician RAS,

Institute of Inorganic Chemistry named

after N. S. Kurnakova (Moscow)

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

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

Maksimov A. L., Academician RAS,

Institute of Petrochemical Synthesis

named after A.V. Topchiev RAS (Moscow)

Navrotsky A. V., corresponding member

RAS, Doctor of Chemical Sciences,

Professor (deputy editor-in-chief)

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

Novopolitseva O. M., Dr. of Engineering,

Ass. Prof.

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

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

(CTI UFU Ekaterinburg, Russia)

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

Stoyanov O. V., Dr. of Engineering,

Prof. (KNRTU, Kazan)

Trifonov A. A., corresponding member

RAS, Institute of Organoelement

Compounds named after

A. N. Nesmeyanov RAS (Moscow)

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

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

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

Shulevich Yu. V., Doctor of Chemical

Sciences, Associate Professor

Executive secretary

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

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

international index of the journal

ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by subscription.

Index of the magazine according to the

united catalog «Press of Russia» – 80811.

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

Tel. Of VSTU editorial office:

8-(8442) 24-84-05

8-(8442) 24-84-08

zavrio@vstu.ru

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 5 (312)

May

2026

FOUNDER:

**FSBEI of Higher Education
"Volgograd State Technical University"**

Editorial office address:

Volgograd, Lenin avenue, 28.

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

E-mail: ianovakov@vstu.ru

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

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

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

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

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

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

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алейникова Т. П. 45
Анищенко О. В. 31
Булъгин Г. В. 97
Буравов Б. А. 97
Ваниев М. А. 51, 71, 78, 109
Виноградов В. С. 105
Вобликова К. А. 66
Гаджиев Р. Б. 97
Гайдадин А. Н. 58
Гок Ту Фан 51
Гричишкина Н. Х. 97
Демидов Д. В. 109
Дородникова А. С. 90
Землякова А. В. 66, 71
Зими́на Ю. А. 51
Иванов И. Д. 58
Каблов В. Ф. 84, 90
Карабанов Н. В. 78
Кейбал Н. А. 84
Климов В. В. 58
Колиев И. А. 109
Коновалов Н. Б. 66
Косова В. В. 66, 71
Кочетков В. Г. 84
Крюкова Д. А. 84
Миллер С. А. 66
Мкртчян Ю. М. 51, 66, 71, 78
Мохов В. М. 6
Навроцкий А. В. 58
Навроцкий В. А. 45
Нарыжная Ю. А. 84
Нгуен Хоанг Тхань 51
Нилидин Д. А. 51
Носуля Д. В. 6
Озерин А. С. 105
Орлянский В. М. 45
Радченко Ф. С. 105
Ревенков А. Р. 58
Сергеев А. О. 6
Сидоренко Н. В. 51, 71, 78
Синютина В. В. 109
Ситникова Ю. А. 84
Скулкин И. В. 90
Соломахин С. М. 97
Тарапатин М. С. 97
Тужиков О. И. 97
Тужиков О. О. 97
Хапчаева К. О. 97
Хлобжева И. Н. 90
Чентемиров Т. Б. 58
Чериков А. В. 6
Шевченко К. Е. 97
Шевченко М. А. 31
Шишкин Е. В. 31

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

- Сергеев А. О., Носуля Д. В., Чериков А. В., Мохов В. М.*
Низкотемпературное восстановление активной фазы катализаторов:
история и перспективы..... 6
- Шшикин Е. В., Анищенко О. В., Шевченко М. А.*
С-фосфорилированные ацетамидины: синтез, СН-кислотные свойства
и синтетический потенциал..... 31

Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Орлянский В. М., Алейникова Т. П., Навроцкий В. А.*
Особенности структуры и технологии
2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола..... 45

Часть III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Ваниев М. А., Сидоренко Н. В., Мкртчян Ю. М., Зимина Ю. А., Нилидин Д. А.,
Гок Ту Фан, Нгуен Хоанг Тхань*
Влияние метакриловых производных глицидиловых эфиров
на свойства резин на основе каучука БНКС-40..... 51
- Иванов И. Д., Чентемиров Т. Б., Ревенков А. Р., Климов В. В., Гайдадин А. Н.,
Навроцкий А. В.*
Влияние условий формирования на свойства твердых
полимерных электролитов на основе поливинилиденфторида..... 58
- Мкртчян Ю. М., Косова В. В., Землякова А. В., Вобликова К. А., Миллер С. А.,
Коновалов Н. Б.*
Влияние содержания гидроксида алюминия на реологические свойства
фотополимеризующихся композиций и прочностные характеристики
материалов на их основе, получаемых методом 3D-DLP-печати..... 66
- Мкртчян Ю. М., Косова В. В., Землякова А. В., Сидоренко Н. В., Ваниев М. А.*
Фотополимеризующиеся композиции для 3D-DLP-печати,
модифицированные молотым углеволокном..... 71
- Мкртчян Ю. М., Сидоренко Н. В., Карабанов Н. В., Ваниев М. А.*
Разработка модифицированных полисульфоном
олигомерных фотополимеризующихся композиций
для прецизионной 3d-dlp печати..... 78
- Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Нарыжная Ю. А.,
Ситникова Ю. А.*
Применение углеродных микроволокон в составе клеевых композиций
на основе полихлоропрена для повышения термостойкости..... 84
- Каблов В. Ф., Хлобжева И. Н., Скулкин И. В., Дородникова А. С.*
Разработка битумно-полимерного связующего
с использованием отходов газоочистки
металлургического производства для ремонта дорожных покрытий..... 90
- Тужиков О. О., Буравов Б. А., Гаджиев Р. Б., Гричишкина Н. Х., Соломахин С. М.,
Хапчаева К. О., Тарапатин М. С., Шевченко К. Е., Булыгин Г. В., Тужиков О. И.*
Наполненные полимер-олигомерные материалы
с повышенным сопротивлением ударным нагрузкам. Часть 2..... 97
- Виноградов В. С., Озерин А. С., Радченко Ф. С.*
Влияние концентрации низкомолекулярной соли
на характер изотерм поверхностного натяжения растворов
додецилсульфата натрия с примесью додецилового спирта..... 105
- Синютина В. В., Колиев И. А., Демидов Д. В., Ваниев М. А.*
Сравнительный анализ резин на основе различных марок
гидрированного бутадиен-нитрильного каучука..... 109

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 544.478
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-6-30

Обзорная статья
Review article

А. О. Сергеев, Д. В. Носуля, А. В. Чериков, В. М. Мохов

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ КАТАЛИЗАТОРОВ:
ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Владимир Михайлович Мохов, mvtons@yandex.ru

Аннотация. Обзор посвящен методам низкотемпературной активации катализаторов, позволяющей не только упростить их получение, но и существенно увеличить их каталитическую активность и стабильность. Приведены способы химического восстановления активной фазы нанесенных металлических катализаторов, а также сведения о достижениях по их применению в процессах гидрирования, дегидрирования, окисления и других, осуществленных за период с XX века по настоящее время.

Ключевые слова: катализ, технология органического синтеза, низкотемпературная химическая активация, гидразин, боргидрид натрия

Для цитирования: Сергеев А. О., Носуля Д. В., Чериков А. В., Мохов В. М. Низкотемпературное восстановление активной фазы катализаторов: история и перспективы. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 6–30. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-6-30.

Информация об авторах:

Александр Олегович Сергеев – аспирант кафедры ТОНС ВолгГТУ
e-mail: segeew@yandex.ru

Денис Викторович Носуля – студент магистратуры кафедры ТОНС ВолгГТУ
e-mail: d.nosulya@yandex.ru

Александр Владимирович Чериков – аспирант кафедры ТОНС ВолгГТУ
e-mail: cherikov2000@mail.ru

Владимир Михайлович Мохов – д-р хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ
<https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>
e-mail: mvtons@yandex.ru

Вклад авторов:

А. О. Сергеев – написание материала статьи о реакциях с участием нанесенных катализаторов (п. 2.1–2.2).

Д. В. Носуля – написание материала статьи о реакциях с участием нанесенных катализаторов (п. 2.3–2.5).

А. В. Чериков – написание материала статьи о способах получения нанесенных катализаторов (п.1).

В. М. Мохов – постановка задачи обзора, сбор и изучение литературных источников, компоновка материала обзора.

Гетерогенный катализ широко используется в химической промышленности для ускорения ряда процессов органического и нефтехимического синтеза: алкилирования, гидрирования и дегидрирования, окисления, крекинга, скелетных перегруппировок углеводородов и других. Такие свойства катализатора, как активность, определяющая его удельную производительность; селективность, от которой зависит

состав продуктов реакции; и стабильность, то есть длительность работы катализатора без необходимости его замены или регенерации; определяют требования к условиям проведения процесса, а также удельную производительность реакционных установок.

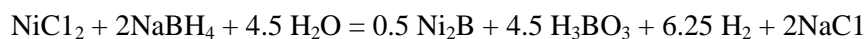
Таким образом, разработка и совершенствование катализаторов не теряет актуальности по настоящее время. Одним из способов увеличе-

ния эффективности нанесенных металлических катализаторов является изменение его активной фазы, в частности, исключение высокой температуры в ходе приготовления катализаторов и (или) изменение ее состава. В данном обзоре изложены результаты многолетних исследований ученых по химическому восстановлению металлической или полиметаллической активной фазы нанесенных катализаторов.

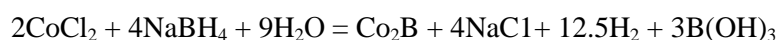
1. Способы низкотемпературного химического восстановления активной фазы катализатора

В последние три десятилетия синтезу металлических наночастиц были посвящены многочисленные исследования [1]. Прежде всего это связано с повышенной их активностью, которая возникает в результате пониженного координационного числа, проявляемого атомами поверхности по сравнению с атомами в объеме частицы [2–8]. В настоящее время большое внимание уделяется получению металлических наносплавов [9–13]. Причина такого интереса заключается в их высокой каталитической активности, превосходящей активность их наноразмерных монометаллических аналогов [1; 9].

Традиционным способом восстановления металлов на поверхности носителей является использование доступного водорода. Однако, хотя водород возможно использовать для восстановления многих соединений переходных металлов (прекурсоров катализатора), восстановление (за исключением некоторых благородных металлов) происходит только при повышенных температурах (до 600–700 °С), и образующийся в процессе восстановления металл часто спекается. Используя более сильные восстановители, чем водород, можно значительно снизить как температуру восстановления, так и скорость миграции атомов активной фазы по поверхности носителя.



При восстановлении гексахлорплатиновой кислоты или хлорида палладия борогидридом натрия образуются сами металлы Pt или Pd.



Найдено, что восстановление CoCl_2 (водн.) с помощью NaBH_4 , при быстром смешении обоих реагентов и выделении продукта в атмосфере аргона, приводит к образованию в каче-

Метод получения катализаторов, при котором оксиды металлов восстанавливаются водородом, иногда также позволяет устранять примеси, которые могут препятствовать каталитическому действию. Однако при высоких температурах его использование может привести к агрегации частиц металлов, а иногда к изменению структуры используемого носителя [14]. В связи с этим метод химического восстановления при невысоких температурах стал привлекать внимание ученых.

Для получения нанесенных катализаторов по данному методу соль или органический комплекс металла осаждается на поверхность носителя тем или иным способом, и затем при невысоких температурах, как правило от 20 до 100 °С, осуществляется восстановление активной металлической или сплавной фазы. В основном, для восстановления солей металлов на носителях используются такие химические вещества, как гидразин [15], борогидрид натрия [16; 17] и формиат натрия [18]. Одной из целей такого восстановления является получение частиц металла или сплава меньшего размера и более равномерного распределения по поверхности носителя, что может повысить скорость реакции.

1.1. Восстановление активной фазы комплексами гидридами металлов. При восстановлении соединений металлов VIII группы борогидридом натрия в водных или неводных растворах образуются мелкодисперсные осадки, являющиеся активными катализаторами жидкофазного низкотемпературного гидрирования [19–21]. В ряде работ сообщается, что образующиеся осадки представляют собой мелкодисперсные металлы, однако в других исследованиях их каталитическая активность объясняется образованием боридов металлов [22]. Взаимодействие водных растворов NiCl_2 (CoCl_2) с NaBH_4 выражено уравнением [23]:

В частности, в 1953 г. Шлезингер с соавторами наблюдал образование Co_2B в результате реакции NaBH_4 и CoCl_2 в водном растворе в анаэробных условиях [22] по уравнению:

стве основного продукта ультрадисперсных частиц Co_2B [24]. Образование боридов никеля и металлической меди в аналогичных условиях описано в работе [25]. Однако Co_2B превраща-

ется в частицы металлического Со и оксиды бора при контакте с кислородом: $4\text{Co}_2\text{B} + 3\text{O}_2 = 8\text{Co} + 2\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3$. Аналогичное явление описано и для Ni_2B при длительном контакте с водой и воздухом. Показано, что частицы металлического кобальта можно также получить, добавляя водный раствор CoCl_2 к NaBH_4 порционно.

Идея использования боридов металлов в каталитических целях развивалась с середины XX века. Первое сообщение об их использовании в качестве катализатора появилось в 1952 году, когда было осуществлено сравнение активности боридов никеля с активностью никеля Ренея при гидрировании сафрола. С тех пор было опубликовано множество исследований по использованию боридов металлов в качестве гетерогенных катализаторов для различных реакций [26; 27]. Особенно широко изучались аморфные объемные катализаторы на основе бориды никеля, которые показали улучшенную активность гидрирования по сравнению с никелем Ренея (например, при гидрировании цитраля боридом никеля конверсия составила 90 % по сравнению с <50 % конверсии при использовании никеля Ренея в аналогичных условиях реакции) [28].

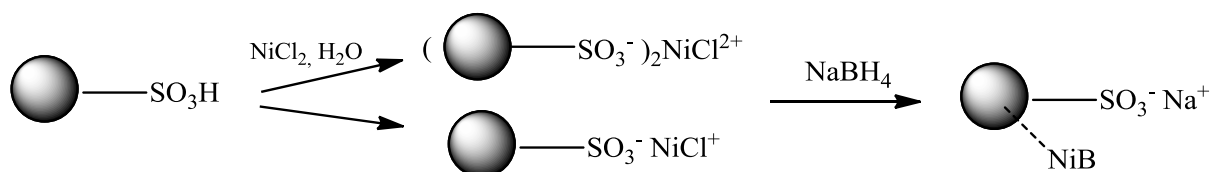
Помимо гидрирования, данные соединения оказались эффективными катализаторами и для других реакций. Найдено, что «Ni–B» (здесь и далее – это условное обозначение, используемое в литературных источниках; реальный состав соответствует приблизительно $\text{Ni}_{2,5}\text{B}$) активен в качестве катализатора гидроденитрования карбазолов [29]. Это исследование также показало, что именно металлическая фаза Ni^0 , окруженная хорошо диспергированным бором, обеспечивает активные центры для данной реакции. Бориды никеля также использовались в качестве катализаторов восстановления галогенидов, в частности, при дехлорировании различных α -галокетонов, способны катализировать восстановление нитрилов и нитросоединений. Также Ni_2B использовался в качестве катализатора при десульфуризации тиокеталей и тиоацеталей, поскольку Ni_2B считается хорошей альтернативой пирофорному никелю Ренея

из-за простоты и безопасности в обращении. Сообщается и об использовании Ni_2B для десульфуризации различных 1,3-дитиолоанов при комнатной температуре [30]. Сообщается также о структурированном катализаторе FeB , полученном путем адсорбции ионов железа пористой углеродной тканью с последующим химическим восстановлением с помощью NaBH_4 [31].

Несмотря на множество исследований по применению боридов металлов в качестве гетерогенных катализаторов, особенно в реакциях гидрирования алкенов, аренов и карбонилсодержащих соединений, до сих пор отсутствует точное понимание структурных особенностей металлов и (или) их боридов, лежащих в основе их высокой каталитической активности. Особенно это касается наличия и содержания атомов бора в составе активной фазы в зависимости от условия ее образования.

Основным недостатком мелкодисперсных катализаторов является возможность их применения только в жидкофазных периодических процессах. Большая часть промышленных процессов органического и нефтехимического синтеза осуществляется в непрерывном режиме на неподвижном слое гетерогенного катализатора, как в жидкой, так и газовой фазах. Поэтому значительная часть исследований ученых были посвящена получению нанесенных химически восстановленных катализаторов, которые могут быть применимы для промышленных процессов.

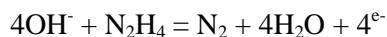
В частности, при приготовлении эффективных катализаторов на основе металлов и сплавов, нанесенных на катионообменную смолу, был осуществлен ионный обмен с последующим химическим восстановлением боргидридами щелочных металлов. Этим методом были получены наночастицы Ni–B на полимерной подложке с регулируемым содержанием Ni и низкой степенью агломерации частиц [32]. После одного цикла ионного обмена-восстановления содержание Ni составило 53,5 %, после второго содержание Ni увеличилось до 74,5 %. После ряда обменов содержание Ni достигло 93,2 %. Частицы Ni–B были равномерно распределены по поверхности полимера и имели размер 60–70 нм.



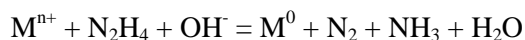
Восстановление ненасыщенных групп боргидридом натрия в присутствии соли переходного металла (М) исследовано в работе [33]. В ходе реакции частицы М–В образуются *in situ* в качестве катализатора. Например, образующиеся *in situ* частицы NiВ использовали для катализа восстановления нитрилов [34]. В дальнейшем методика реакции была модифицирована нанесением Ni(NO₃)₂ на подложку из SiO₂, вместо введения обычных солей никеля в реакционную систему, содержащую NaBH₄ [35; 36]. При восстановлении образовывался катализатор NiВ/SiO₂, в котором частицы NiВ прочно связаны с поверхностью носителя.

1.2. Восстановление активной фазы гидразином. Другим эффективным восстановителем, применяемым во многих химических процессах, является гидразин (N₂H₄). Хорошие результаты использование гидразина показало в процессах получения мелкодисперсных металлов, металлических покрытий, металлических гидрозолей. В частности, данный метод позволяет получать порошки никеля чистотой до 99,8 % и средним размером частиц от 0,1 до нескольких мкм.

Восстановление с участием гидразина протекает благодаря реакции:



Гидразин эффективно используется для восстановления различных катионов металлов (Mⁿ⁺) до элементарного состояния (M⁰):



Применение гидразина (или гидразин гидрата) позволяет получать нанесенные металлические катализаторы в водной или неводной среде при невысоких температурах. В частности, методом химического восстановления с использованием гидразина в качестве восстановителя при 353 К были синтезированы биметаллические катализаторы NiAg, нанесенные на аморфный диоксид кремния. Катализаторы готовили методом пропитки или осаждения. Было показано, что восстановление ионов Ni²⁺ гидразином происходит только в присутствии серебра, в противном случае образуется стабильный окрашенный комплекс [Ni(N₂H₄)₃]²⁺. Сравнение с аналогичными никель-серебряными катализаторами, нанесенными на кристаллический SiO₂, показало, что ионы Ni²⁺ слабо взаимодействовали с кислым кристаллическим диоксидом кремния. Для обоих носителей наличие серебра и никеля приводило к си-

нергетическому эффекту благодаря наличию сплава NiAg [37].

Интересной особенностью исследованных биметаллических катализаторов является то, что наличие серебра, неактивного при катализе реакций гидрирования, привело к улучшению каталитической активности способности никеля [38]. Было показано, что морфология образующихся частиц изменяется в зависимости от условий восстановления и содержания металла [39]. Кроме того, присутствие второго металла также влияло на морфологию никелевых частиц по размеру и косвенно – на их дисперсию [38; 40].

Восстановлением гидразином в водной среде были получены и монометаллические наночастицы никеля, нанесенные на диоксид кремния. Каталитические свойства оценивались при гидрировании бензола при температурах до 230 °С. Найдено, что каталитическая активность сильно возрастает с уменьшением содержания металла [41]. Авторы объясняют это увеличением площади поверхности металла при уменьшении его содержания.

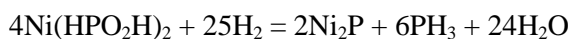
Для серии биметаллических катализаторов Ru-Au/MgO было исследовано влияние восстановления гидразином на дисперсию металла, распределение частиц по размерам и морфологию поверхности [42]. Катализаторы были получены путем пропитки оксида магния растворами хлоридов металлов, восстановление гидразином значительно снизило остаточное содержание хлора в катализаторах и позволило получить MgO с большой площадью поверхности. Это привело к гораздо более высокой дисперсии частиц рутения (менее 5 нм) по сравнению с аналогичным катализатором, восстановленным водородом. Катализаторы, восстановленные гидразином, не проявили снижения активности в реакции гидрирования СО, которое наблюдалось при использовании Ru/MgO, восстановленного водородом.

1.3. Восстановление гипофосфитов металлов. Известно также о применении в качестве восстановителя активной фазы гипофосфитов. Фосфид никеля (Ni₂P) проявляет хорошую активность при гидрообработке топлив [43; 44]. Катализаторы на основе Ni₂P обычно получают путем восстановления нанесенной на носитель соли никеля с фосфатом аммония в среде водорода [45]. Предшественник фосфата никеля получают пропиткой носителя растворами (NH₄)₂HPO₄ и Ni(NO₃)₂. После последующего

восстановления в среде водорода образуется катализатор Ni_2P . Данный метод восстановления прост, однако требует высокой температуры восстановления. Было найдено [46], что восстановление фосфата до фосфида не начиналось до тех пор, пока температура восстановления не повышалась до 823 К, а селективное образование фазы Ni_2P начиналось лишь при 923 К.

Энергия связи P–O велика, поэтому для ее разрыва с помощью реакции восстановления водородом требуется высокая температура. При этом атомы водорода становятся доступными только после образования частиц металлического никеля, необходимых для диссоциации молекул водорода на атомы. Атомы водорода восстанавливают фосфат до фосфора или фосфина, которые далее могут реагировать с частицами металла, образуя Ni_2P .

Однако нанесенный фосфид никеля возможно получить и более простым методом, не требующим высокой температуры для разложения гипофосфитов. Было показано, что образование Ni_2P может быть также достигнуто путем термопрограммируемого восстановления прекурсоров на основе $\text{Ni}(\text{HPO}_2\text{H})_2$ при относительно низкой температуре [47]. Определено, что использование гипофосфитов обеспечивает новый метод получения катализатора Ni_2P в мягких условиях.



Предшественники катализатора были получены путем пропитки раствором гипофосфита аммония и хлорида никеля носителя МСМ-41 с последующим восстановлением предшественников в токе водорода при температуре 483–663 К в течение двух часов для получения частиц Ni_2P . По сравнению с приготовлением катализатора с использованием традиционного метода, температура восстановления снизилась примерно на 200 К [48].

Описан эффективный способ синтеза наночастиц Pt–Ru–P на углеродной подложке, имеющих средний диаметр 2 нм, узкое распределение частиц по размерам [49]. Катализатор был приготовлен смешением растворов H_2PtCl_6 и RuCl_3 в молярном соотношении Pt:Ru, равном 1:1, с углеродным носителем в воде с последующим добавлением раствора NaH_2PO_2 , после чего смесь нагревали до 90 °С в течение 10 часов, фильтровали и сушили при 80 °С в вакуумной печи. Присутствие фосфора в качестве межузловатого атома в катализаторе Pt–Ru–P/С проявляется в высокой активности в электро-

окислении метанола и повышенной эффективности в окислении монооксида углерода.

1.4. Восстановление формальдегидом, этанолом и другими восстановителями. Данный способ восстановления металлической фазы встречается относительно редко, поскольку окислительно-восстановительные реакции подобные «реакции серебряного зеркала» успешно протекают лишь в случае некоторых, в основном благородных, металлов.

В работе [50] описан синтез катализатора Pd/C, основанный на методе восстановления активной металлической фазы формальдегидом. Катализатор был успешно использован в процессе каталитического гидрирования кукурузного масла под действием ультразвука при 60 °С, с применением формиата аммония в качестве донора H_2 .

Катализатор на основе сплава Ni–Cu, нанесенного на углеродные нанотрубки, также получен восстановлением активной металлической фазы формальдегидом [51]. Сплавы Ni–Cu были закреплены на поверхности носителя при совместном восстановлении прекурсоров Ni и Cu. Так изготовлен катализатор Ni–Cu на активированном угле (NiCu/C). Биметаллический катализатор Ni–Cu, нанесенный на углеродные нанотрубки (NiCu/УНТ), синтезирован при последовательном восстановлении сначала прекурсоров меди, а затем никеля. Катализатор $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{80}/\text{УНТ}$ проявил более высокую активность, чем другие исследованные образцы, однако оба катализатора показали хорошую активность в паровой конверсии метанола при 200–400 °С.

Сообщается также о получении катализаторов Pd/SiO₂ с использованием PdCl₂ в качестве прекурсора и этанола в качестве восстановителя [52].

Наноструктурированные катализаторы из сплава Pt–M (M = Fe, Co, Ni и Cu), синтезированы методом низкотемпературного (70 °С) восстановления с использованием формиата натрия в водной среде [18].

В статье [53] из ацетата никеля методами прямой пропитки или осаждения с использованием мочевины были изготовлены катализаторы Ni/TiO₂ с применением химического восстановления глюкозой.

2. Исследование катализа реакций с применением химически-восстановленных катализаторов

Значительное количество работ, посвященных изучению катализа химически восстанов-

ленными катализаторами различных реакций, осуществленные преимущественно в 1990–2000-х годах, позволяет говорить о создании в это время целого научного направления в области катализа. В ряде случаев применение таких катализаторов позволило проводить реакции в более «мягких» условиях, по сравнению с катализаторами, восстановленными термолизом водородом. Значительная, по сравнению с традиционными катализаторами, каталитическая активность объясняется структурой поверхности с большим количеством дефектов, образующихся при восстановлении при невысокой температуре. Атомы d-металла с разорванными или искаженными связями в кристаллической решетке являются донорами вакантных орбиталей для веществ с неопределенными связями, ароматическими π -системами, гетероатомами с неподеленными электронными парами, что приводит к эффективной хемосорбции данных соединений на поверхности катализатора. Частицы металлов или сплавов с сильным разупорядочением атомарной структуры обладают очень высокой концентрацией активных каталитических центров.

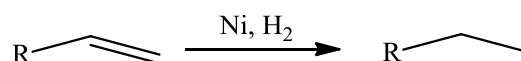
Основные исследованные каталитические процессы проиллюстрированы далее на некоторых примерах.

2.1 Гидрирование кратных углерод-углеродных связей. В работе В. Н. Романникова с соавторами 1980 г. при изучении восстановления катионов никеля в цеолите Y и на силикагеле водными растворами борогидрида натрия были получены нанесенные никелевые катализаторы. В работе впервые оценена активность полученных катализаторов по сравнению с активностью аналогичных, но восстановленных водородом, в катализе реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов различной структуры в условиях непрерывного процесса [54].

Ранее этим же коллективом показано, что восстановление отдельных ионов Ni^{2+} в цеолите обработкой H_2 происходит только при повышенных температурах [55] и приводит к образованию крупнодисперсной металлической фазы на поверхностях кристаллов цеолита. Реакция же Ni^{2+} с $NaBH_4$ происходила при ≈ 20 °C. Наличие фазы Ni^0 на внешних поверхностях кристаллов цеолита подтверждалось методом микродифракции.

Исследование никельсодержащих катализаторов показало, что гидрирование n-гекс-1-ена, циклогексена и стирола протекает примерно по

0,5-м порядку по отношению к олефину [54]. Определено, что значения удельной производительности для цеолитов, восстановленных $NaBH_4$ при гидрировании линейных олефинов, были значительно выше, чем для катализаторов, полученных традиционным путем. Строение молекулы олефина практически не влияло на скорость гидрирования на нанесенном Ni, восстановленном H_2 ; с другой стороны, скорость их гидрирования на нанесенном никеле, восстановленном $NaBH_4$, возрастала в последовательности циклогексен < стирол < n-гекс-1-ен (1 : 1,5 : 2,5).



При гидрировании бензола активность никеля в катализаторах, восстановленных $NaBH_4$, была ниже, чем его активность в катализаторах, восстановленных водородом [54].

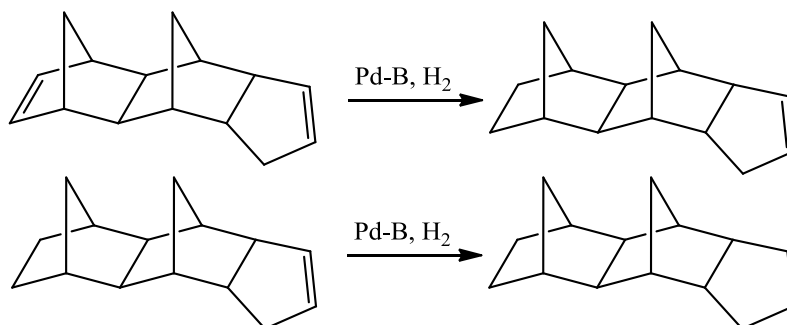
В работе [56] коллоидный борид никеля, полученный из хлорида никеля и борогидрида натрия был нанесен на оксиды редкоземельных элементов. Такой катализатор позволил гидрировать производные стирола водородом при 1 атм. в жидкой фазе с выходами продуктов с гидрированной кратной связью до 99 % и полностью отделялся фильтрованием после реакции. В присутствии карбонильной группы данный катализатор также проявил высокую селективность гидрирования связи C=C.

Применение катализатора NiB/SiO_2 в селективном гидрировании циклопентадиена до циклопентена в неподвижном слое при атмосферном давлении [57–59] показало более высокую каталитическую активность, селективность, а также более длительный срок его работы по сравнению с соответствующим катализатором Ni/SiO_2 , полученным восстановлением водородом при 723 К. При удельной скорости подачи сырья 12 ч^{-1} , 120 °C и атмосферном давлении конверсия циклопентадиена достигала 100 % при селективности по циклопентену 96 %. Активность NiB/SiO_2 в основном обусловлена эффектом его аморфной структуры.

Гидрирование трициклопентадиена до тетрагидротрициклопентадиена имеет промышленное значение [60], поскольку последний обеспечивает большую движущую энергию, чем традиционные виды топлива [61]. Известно, что второй этап гидрирования протекает сложнее первого [62]. В 2007 г. Чжан и его коллеги сообщили, что палладиевый катализатор, полученный восстановлением Pd^{2+} борогидри-

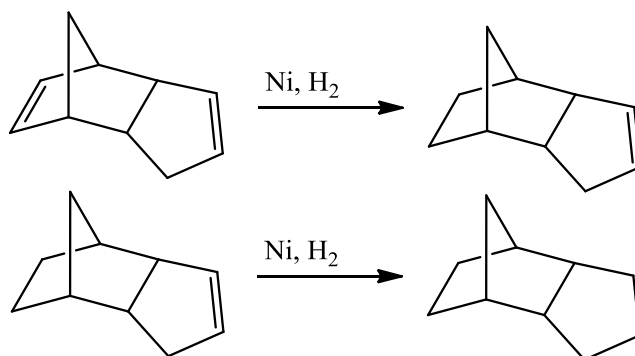
дом натрия (PdВ/ γ -Al₂O₃), показал более высокую активность в данной реакции, чем аналогичный катализатор, восстановленный H₂, с селективностью 76 % по полностью гидрированному продукту [60]. Лучшие характеристики

катализатора объясняются его более высокой адсорбционной способностью по отношению к H₂, поскольку активность гидрирования линейно зависит от количества адсорбированного водорода [63].



Позднее на катализаторах, полученных восстановлением нанесенных на катионнообменную смолу, цеолиты и оксид алюминия ионов Ni²⁺ боргидридом натрия, были гидрированы

дициклопентадиен и некоторые другие циклические олефины, также при атмосферном давлении водорода [64–66].



Гидрирование сульфолена до сульфолана является важным промышленным процессом благодаря широкому применению последнего в качестве растворителя [67]. Традиционно гидрирование сульфолена проводится в жидкой фазе при повышенном давлении водорода над никелем Ренея. Однако никель Ренея имеет серьезный недостаток – короткий срок службы из-за отравления серой. Катализатор, полученный восстановлением солей никеля и кобальта боргидридом натрия (NiCo-B) с молярным соотношением Ni/Co, равным 2,3, показал выход сульфолана 98 %, что выше, чем выход на никеле Ренея при тех же условиях реакции (86 %) [68].

Носители для катализаторов на основе аморфного сплава Ni-B играли важную роль в их активности. Катализатор Ni-B на основе MgO показал значительно более высокую активность, чем Ni-B/TiO₂ [69; 70]. Превосходная активность Ni-B/MgO объясняется влияни-

ем MgO на характеристики частиц Ni-B, их распределение по поверхности, а также активную площадь поверхности Ni. Более того, начальная каталитическая активность Ni-B на модифицированном графите примерно в два раза выше, чем у Ni-B/MgO [71].

Было показано, что количество активного никеля на поверхности определяет конверсию сульфолена при использовании катализатора NiB/TiO₂ или NiB/MgO [70; 72]. Катализатор на основе сплава NiB с более высокой поверхностной концентрацией активного никеля, полученный методом химического осаждения, показал превосходную каталитическую активность по сравнению с катализатором, полученным методом химического восстановления или никелем Ренея. Высокое значение поверхностного содержания обусловлено однородным распределением наночастиц NiB по носителю и более низким содержанием бора в аморфном сплаве

NiB. Результаты показывают, что для практического применения аморфного сплава NiB важно контролировать состав и дисперсию частиц активной фазы, а также выбирать подходящий носитель или модифицировать его [73; 74].

Гидрирование акрилонитрила до пропионитрила является важным процессом для промышленного синтеза полупродуктов, используемых при получении гербицидов. В этой реакции катализатор из аморфного сплава Ni–B/SiO₂ показал более высокую активность, чем катализатор Ni/SiO₂ [75].

Полученные путем восстановления ацетата никеля, нанесенного на диоксид кремния, водным гидразином при 70 °С катализаторы с содержанием никеля 1 % или никеля 1 % и меди 0,2–0,75 %, были применены в реакции гидрирования ацетилена при 60 °С [76]. Показано, что с увеличением содержания меди дисперсия частиц металла уменьшается, при этом конверсия ацетилена проходит через максимум. В результате реакции образуются этилен, бензол, этан, н-бутан, небольшие количества высших углеводородов. При температурах ниже 80 °С основными продуктами являются этилен и бензол, тогда как при более высоких температурах образуется этан. Найдено, что присутствие меди увеличивает силу адсорбции ненасыщенного субстрата на активном центре металла, подавляет доступность водорода, вследствие чего увеличивается селективность по промежуточному этилену.

Катализаторы Ni-B, нанесенные на углеродные нанотрубки, получены методом пропитки с последующим химическим восстановлением [77]. Катализаторы исследованы в реакции селективного гидрирования ацетилена. Найдено, что на углеродных нанотрубках получены однородные аморфные частицы Ni-B размером около 10 нм. Показано, что при модификации носителя с помощью Triton x-100 содержание никеля возрастает почти на 15 %, при этом его активность и селективность значительно выше, чем у немодифицированного в аналогичных условиях реакции.

2.2. Гидрирование ароматических соединений. Гидрирование бензола до циклогексана имеет важное промышленное значение [78; 89], поскольку циклогексан, из которого производят нейлон-6 и нейлон-66, преимущественно получают гидрированием бензола [80; 81].

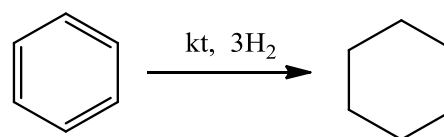
В последнее время данный процесс вызывает интерес в связи с необходимостью удаления ароматических соединений из ряда нефтепро-

дуктов [82]. Получение новых высокоактивных катализаторов для гидрирования ароматических углеводородов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение [83].

Аморфные сплавы, к которым относят и бориды металлов, представляют собой интересную серию каталитических материалов с сильным разупорядочением атомарной структуры [84; 85]. Они также обладают уникальной и высокой концентрацией ненасыщенных координационных центров.

В работе [86] описана группа катализаторов гидрирования бензола. Носителями выступали псевдобемит и морденит (обозначенные как АМ). Катализаторы NiB/AM и NiPtB/AM были получены методом пропитки с последующим восстановлением водным раствором КВН4. Показано, что Pt может способствовать восстановлению NiO и образованию активных центров, уменьшению размера металлических частиц и лучшему их диспергированию по поверхности носителя. Реакцию гидрирования бензола проводили при давлении 0,5 МПа при молярном соотношении водорода и бензола 4:1 и объемной скорости подачи водорода 1,0 ч⁻¹. Интересно, что наилучшие результаты получены для NiPtB/AM, а платиновый катализатор оказался хуже, чем NiB/AM

Новые палладиевые катализаторы, нанесенные на диоксид кремния, были получены методом восстановления хлорида палладия гидразином при комнатной температуре [87]. Для сравнения активности в реакции гидрирования бензола при соотношении бензол : водород 1:100 также исследован обычный катализатор Pd, полученный путем прокалывания с последующим восстановлением водородом. Дисперсия, способность к адсорбции водорода и активность увеличивались с уменьшением размера частиц нового катализатора. В сравнении с ним классический катализатор оказался гораздо более дисперсным и более активным (удельная скорость реакции в 1,6–3,7 раза выше), чем его гомолог – катализатор, восстановленный гидразином.



Катализаторы Pt/Ni, нанесенные на кремнезем, были синтезированы с помощью методов соосаждения и ступенчатого соосаждения с ис-

пользованием NaBH_4 в качестве восстановителя ионов металла [88]. Найдено, что применяемый метод приготовления способствует образованию полностью восстановленных частиц чистого металла или биметаллических частиц металла на поверхности, а каталитические свойства определяются как соотношением Pt/Ni , так и способом приготовления. Соосажденные катализаторы при наличии умеренного количества платины проявляют синергетический эффект: катализатор $\text{Pt}_{55}\text{Ni}_{45}$ был более активен, чем оба чистых монометаллических катализатора.

Катализатор $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ получен восстановлением прекурсора водным раствором гидразина при 353 К [89]. Восстановление успешно проходило только тогда, когда внешние ионы Ni^{2+} слабо связаны с подслоем ионов Ni^{2+} , прочно связанным с подложкой, что достигалось пошаговой пропиткой Nb_2O_5 солями никеля. Очень сильное взаимодействие никеля с подложкой играет решающую роль в явлении пассивации активных центров никеля в газофазном гидрировании бензола.

Катализаторы Ni-P показали более высокую активность, чем никель Ренея, в реакции гидрирования бензола в периодических условиях при давлении 1 МПа [90]. Кроме этого, для данных катализаторов не наблюдалось значительной устойчивости к сере [91].

Гидрирование бензола в циклогексен представляет большой интерес, поскольку с помощью типичных для олефинов реакций циклогексен может быть легко превращен в циклогексанол, капролактam и адипиновую кислоту. В работе [92] сообщается о применении катализатора Ru-B/SiO_2 , показавшего превосходную селективность по отношению к циклогексену.

Влияние содержания элементарного бора в Ru-B на селективность образования циклогексена исследовано и в статье [93]. При увеличении содержания бора с 1,9 до 10,1 мол. % селективность реакции по циклогексену значительно возросла (с 25 % до 51 %), что существенно превышает селективность при использовании рутениевого катализатора, восстановленного водородом.

Катализатор из сплава RuFeB/ZrO_2 также применен для селективного гидрирования бензола в циклогексен. Гидрирование бензола проводили в автоклаве при 413 К и давлении водорода 5,0 МПа. При степени конверсии бензола 25–26 % селективность по циклогексену достигала 76 % [80].

Циклогексанон также является промышленным сырьем для производства капролактама и адипиновой кислоты, используемыми для получения соответственно нейлона 6 и нейлона 66, он может быть получен окислением циклогексана или селективным гидрированием фенола.

Гидрирование фенола до циклогексанона изучено на катализаторах типа PdB [94]. Найдено, что свойства носителей влияют на каталитические свойства данного катализатора [95]. Конверсия фенола и селективность по циклогексанону при максимальном выходе циклогексанона на 5,8% PdB/MgAl (гидротальцит) составляют 82 % и 80 % соответственно, что превосходит значения на аналогичных катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 , MgO и SiO_2 .

2.3. Гидрирование карбонильных соединений. Хемоселективное гидрирование ненасыщенных альдегидов или кетонов приводит к образованию ненасыщенных спиртов, которые являются ценными и универсальными промежуточными продуктами в синтезе полупродуктов органического синтеза, фармацевтических препаратов, ароматизаторов, парфюмерных композиций и гербицидов [96].

В 2002–2011 г. катализаторы на основе Ni [97–100] Co [101–107] и Ru [108–110], полученных восстановлением соответствующих прекурсоров боргидридом натрия, были опробованы в хемоселективном гидрировании ненасыщенных альдегидов или кетонов. Найдено, что при гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта Mo , Ce и Fe являются эффективными промоторами для катализаторов типа Ni-B или Co-B . По сравнению с $\text{Ni-B}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Mo-B}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно улучшил конверсию фурфурола (с 19 % до 91 %) и селективность по фурфуриловому спирту (с 87 % до 95 %) [98]. Удельная производительность Ni-Ce-B приблизительно в 2,8 раза выше, чем у Ni-B , и фурфуриловый спирт образовывался с селективностью 100 % [97]. Промотирование железом оказалось более эффективным, чем промотирование церием, в повышении активности и селективности Ni-B [99]. Интересно, что хотя удельная активность Co-B значительно ниже, чем у Ni-B , промотирование катализатора молибденом позволило повысить активность Co-B в 4,7 раза, и CoMo-B показал селективность по образованию фурфурилового спирта до 100 % [102].

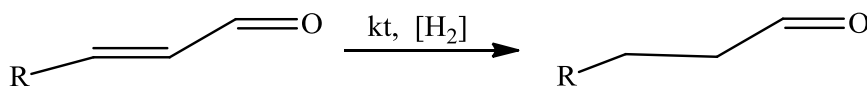
При гидрировании кротонового альдегида до кротилового спирта исследовано влияние Sn [106], Zn , и Fe на активность катализатора Co-B [101; 107]. Среди этих промоторов Fe показал

наилучший эффект, обеспечив выходя продукта 63 %, что выше, чем на катализаторах на основе Pt. Катализатор Ru–B/SiO₂, промотированный оловом, обладает высокой активностью и селективностью при гидрировании карбонильных соединений до спиртов при низкой температуре [109]. Найдено, что при 333 К степень превращения бензальдегида на катализаторе RuSn–B/SiO₂ почти в пять раз выше, чем на Ru–B/SiO₂. Также при 333 К на катализаторе RuSn–B/SiO₂ проведено гидрирование коричневого альдегида, фенилацетальдегида, алифатических карбонильных соединений (каприлового альдегида и метилгексилкетона), дифенилкетона, пиридин-2-карбоксальдегида и 4-метоксибензальдегида, показавшее высокую степень конверсии и селективность по отношению к спиртам, при этом последние два соединения

оказались менее реакционноспособны, чем остальные.

Однородные сферические наночастицы Co–B обеспечили селективность образования коричневого спирта на уровне 99 % при степени превращения исходного коричневого альдегида 92 %, что значительно превосходит селективность кобальта Ренея [104].

Восстановленный борогидридом натрия палладий позволяет осуществлять жидкофазное гидрирование ненасыщенных карбонильных соединений в различных растворителях, при этом никаких продуктов, кроме насыщенных альдегидов, обнаружено не было [111]. Гидрированию водородом в периодических условиях подвергались акролеин, кротоновый, коричневый альдегид, бензальдегид и фурфурол, время гидрирования варьировалось от 30 мин до 48 ч.



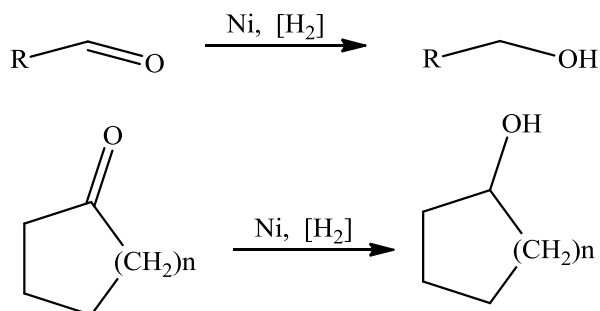
Таким образом, восстановленный борогидридами палладий не катализирует восстановление карбонильной связи ненасыщенных альдегидов; восстанавливаются только кратные углерод-углеродные связи. В отличие от палладия, восстановленный борогидридом никель вызывает гидрирование как углерод-кислородных, так и углерод-углеродных связей в ненасыщенных альдегидах [111].

Катализаторы, полученные восстановлением ионов Ni²⁺, нанесенных на оксид алюминия методом осаждения с использованием карбамида и восстановленные водным раствором борогидрида натрия и гидразин гидрата показали хорошую активность при восстановлении карбонильной группы насыщенных альдегидов и кетонов: бутиральдегида, циклопентанона, циклогексанона и других. Реакция проводилась при атмосферном давлении водорода с выходами соответствующих алканолов до 100 % [112].

Катализаторы Ni–B, модифицированные и нанесенные на подложку, обладают высокой эффективностью в хемоселективном гидрировании 2-этилантрахинона. Наноразмерный NiCr–B более активен, чем никель Ренея, и показывает селективность 100 % по отношению к дигидро-2-этилантрахинону при полной конверсии 2-этилантрахинона [113; 114].

Закрепление оптически активного β-аминоспирта на бориде никеля позволило получить гетерогенный катализатор для эффективного энантиоселективного восстановления кетонов [115–118].

Было установлено, что наночастицы Ni–B примерно на порядок активнее, чем никель Ренея в реакции гидрирования глюкозы, а дополнительное промотирование данного катализатора вольфрамом еще больше повысило его каталитическую активность. Химическое восстановление ионов никеля в комплексе с этилендиамином или гидразином при ультразвуковой обработке также привело к получению активных катализаторов [119; 120]. Полученные методом химического восстановления борогидридом натрия в водном растворе монометаллический Ru–B и промотированный хромом сплав Ru–Cr–B также применены в процессе гидрирования глюкозы. Аморфный сплав Ru–B показал гораздо более высокую активность, чем бориды никеля и кобальта, никель Ренея и другие катализаторы на основе рутения, включая



металлические порошки рутения и кристаллический сплав Ru–В [121].

Гидрирование фруктозы над обычными катализаторами на основе никеля приводит к селективности по маннитулу и выходу около 45–50 % [122]. Промышленное гидрирование инвертного сахара (полученного гидролизом сахарозы) над никелем Ренея привело к образованию смеси маннитола и сорбитола в весовом соотношении примерно 1:3 [123]. В работе [124] было обнаружено, что CoNi–В и стабилизированный на поливинилпирролидоне CoNi–В гораздо активнее в этом процессе, чем Ni–В, Co–В и никель Ренея. По сравнению с катализаторами на основе кобальта и никеля, аналогичные катализаторы на основе рутения показали гораздо большую активность в реакции гидрирования мальтозы [125].

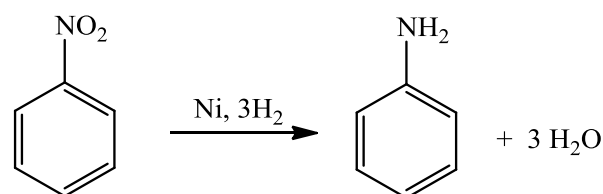
2.4. Синтез аминов. Амины находят широкое промышленное применение в производстве пластмасс, поверхностно-активных веществ, пестицидов и фармацевтических препаратов. Одним из основных методов получения аминов является гетерогенно-каталитическое гидрирование нитросоединений. Так, при гидрировании 4,4'-динитродифенилового эфира до 4,4'-аминодифенилового эфира удельная скорость реакции на катализаторе Ni–В, нанесенном на активированный уголь, полученном методом пропитки, составляет $0,332 \text{ с}^{-1}$, что примерно в три раза выше, чем на катализаторе, полученном традиционным методом [126].

При гидрировании п-нитрофенола до п-аминофенола катализатор Pd–В/TiO₂ проявил более высокую активность, селективность и стабильность, чем другие катализаторы на основе палладия и никеля [127].

Катализатор Ni–В на полимерной подложке использован для каталитического гидрирования ароматических нитросоединений гидразингидратом [128]. Соединения с одной нитрогруппой восстанавливались легко с отличными выхода-

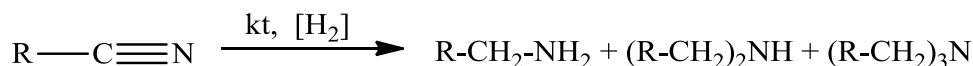
ми (до 100 %). Для динитросоединений восстанавливалась только одна нитрогруппа, при этом выходы оказались умеренными (около 70 %).

Высокодисперсные наночастицы никеля на таких подложках, как ZrO₂ и TiO₂, полученные восстановлением прекурсора гидразином, были применены для гидрирования нитробензола водородом, при сравнении их активности с катализаторами того же состава, полученными другими методами [129]. Катализатор Ni/TiO₂, полученный методом восстановления, проявил высокую конверсию нитробензола (99 %) в анилин, что объясняется наличием большего количества частиц Ni на поверхности по сравнению с другими исследованными катализаторами. В процессе работы катализатора наблюдалось снижение его активности, что может быть связано с отравлением активных центров промежуточными продуктами реакции.



Показано, что гидрирование нитробензола на катализаторах, полученных восстановлением боргидридом натрия, нанесенных на различные носители прекурсоров никеля, позволяет получать анилин с выходом до 100 % с высокой удельной производительностью [130].

Еще одним важным способом получения аминов является гидрирование нитрилов. В ходе данного процесса, помимо первичных аминов, могут образовываться вторичные и даже третичные амины [131]. Более того, в результате реакций трансаминирования между аминами и имидами могут образовываться конденсированные побочные продукты [132].



В ряде работ проведено всестороннее исследование гидрирования ацетонитрила до этиламина на катализаторах на основе кобальта и никеля [133–136]. Катализатор Ni–В проявил более высокую активность и селективность по отношению к этиламину, чем ультрадисперсный порошок никеля и никель Ренея. Выход этиламина достигал 68 %. Аналогично, найде-

но, что катализатор Co–В гораздо более активен и селективен по отношению к этиламину, чем кобальт Ренея и порошкообразный кобальт [133]. Co–В также превосходит Ni–В как по селективности и выходу этиламина, так и по сроку работы. Примечательно, что при молярном соотношении Co/Ni 1,232 активность биметаллического Ni–Co–В почти вдвое выше, чем

у Ni–В или Co–В. Селективность по этиламину при этом соотношении Co/Ni составила 93 %.

Селективное гидрирование ненасыщенных нитрилов до ненасыщенных аминов представляет собой значительную проблему, поскольку гидрирование олефиновой связи термодинамически более выгодно, чем нитрильной группы. Молекулы с олефиновыми и нитрильными группами в сопряжении или в непосредственной близости друг от друга еще сложнее селективно восстановить [137; 138].

Сообщается, что Ni–В и модифицированный хромом Ni–В способствуют гидрированию олефиновой связи, тогда как Co–В и Co–В, аналогично модифицированный хромом, способствуют образованию ненасыщенного амина [139]. Обнаружено, что Co–В, модифицированный хромом и обработанный NaOH, гидрировал коричный нитрил, 1-циклогексенилацетонитрил и транс-3-пентенонитрил до соответствующих первичных ненасыщенных аминов со средней и высокой селективностью при высоких степенях конверсии без использования аммиака.

Одним из востребованных промышленно-значимых продуктов органического синтеза является 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин), использующийся для получения полиамидных волокон. Промышленное получение его состоит в каталитическом гидрировании адипонитрила (АДН) при 150–300 атм, большом избытке аммиака и водорода. В статье [140] успешно проведено гидрирование АДН в газовой фазе при давлении 1 атм на аморфном катализаторе Ni-B/SiO₂, который проявил высокую селективность по отношению к 1,6-гександиамину при 100 % конверсии АДН. Найдено, что селективность по 1,6-гександиамину может быть дополнительно повышена за счет добавления MgO. Анализ продуктов показал, что селективность по целевому продукту в основном зависит от содержания 6-аминогексаненитрила и азациклогептана, образующихся в процессе гидрирования АДН.

Исследования реакции гидрирования нитрилов продолжены на никелевых и никель-медных катализаторах, полученных восстановлением осажденных на поверхности различных носителей ионов Ni²⁺ и Cu²⁺ и восстановленных водными растворами боргидрида натрия и (или) гидразингидрата. Катализаторы проявили высокую гидрирующую активность, при этом основными продуктами являлись вторичные амины (до 90 %) [141]. Исследована также побоч-

ная реакция диспропорционирования первичных аминов, приводящая к образованию вторичных аминов, протекающая на данных катализаторах [142].

2.5. Катализ других процессов. Дегидрирование спиртов приводит к получению соответствующих альдегидов или кетонов. В статьях [143–145] приводятся результаты исследований дегидрирования этанола до ацетальдегида на аморфных сплавах катализаторов на основе железа. Катализаторы Fe_{72.8}B_{27.2} и Fe_{89.1}P_{10.9} показали высокую активность и селективность – почти 100 % [143; 144].

Катализаторы с массовым содержанием серебра от 2 до 11 % на силикагеле были получены методом химического восстановления с использованием гипофосфита натрия в качестве нового восстановителя. Каталитическая активность дегидрирования этанола в ацетальдегид изучалась при температуре 300–450 °С и скорости потока водорода 50 мл/мин. Найдено, что дегидрирование этанола зависит главным образом от содержания серебра и взаимодействия металла с носителем [146].

На катализаторе PtCoV/TiO₂ была исследована реакция окисления окиси углерода. Конверсия CO составила 86 %, что значительно выше, чем на PtCo/TiO₂ при тех же условиях реакции – 39 % [147]. Много публикаций посвящено превращению метана в синтез-газ на данном типе катализаторов [148–151], который является сырьем для синтеза Фишера – Тропша и используется для получения метанола [152].

Катализаторы на основе NiB, нанесенного на γ-Al₂O₃, модифицированные кальцием, проявили хорошие показатели активности, сопоставимые с известными катализаторами процесса [153]. При этом, благодаря структурному эффекту бора, на нем наблюдалось снижение скорости закоксовывания по сравнению с традиционными катализаторами.

Никелевые катализаторы, нанесенные на γ-Al₂O₃, получены в присутствии поливинилпирролидона с помощью восстановления гидразином. Они были испытаны в процессе частичного окисления метана для получения синтез-газа в диапазоне температур 600–800 °С при соотношении CH₄ : O₂ равном 2. Достижута степень конверсии метана 88 % и селективность по водороду 90,60 % [154].

Каталитические свойства катализатора NiB/SiO₂ исследованы в модельной реакции гидродесульфирования 4,6-диметилдобензотиофе-

на в сочетании с гидроденитрованием конкурирующего азотсодержащего соединения, карбазола [155]. Распределение продуктов показало, что независимо от режима реакции основным маршрутом превращения 4,6-диметилдбензотиофена было его гидрирование до 3-(3'-метилциклогексил)толуола. Селективность реакции образования диметилбифенила была низкой. В результате сильной адсорбции карбазола на каталитических центрах наблюдается явление замедления превращения 4,6-диметилдбензотиофена. Тем не менее, катализатор NiB/SiO₂ оказался активным в течение примерно 100 часов.

Процесс гидродесульфурзации изучался также на примере тиофена в проточном режиме в работе [156] и бензотиофена [157] на никель- и кобальт-боридных катализаторах.

Катализатор NiP/SiO₂ показал высокую активность в реакции дегидрохлорирования хлорбензола [158]. Также оказался эффективен в данной реакции катализатор Pd/NiB/TiO₂ [159].

С целью удаления остатков фенола в сточных водах и выбросах исследовалась реакция его деоксигенирования. Например, изучены свойства катализаторов NiMoB, NiWB и CoMoB [160]. Катализатор CoMoB оказался эффективен в реакции гидродеоксигенирования фенола, бензальдегида и ацетофенона, степень превращения и селективность реакции деоксигенирования приближались к 100 %, при этом выход бензола оказался низким [161; 162].

Известно также о применении химически восстановленных катализаторов в реакциях кросс-сочетания [163; 164] и в водородных топливных элементах [165] и ряде других процессов. При этом отмечается, что в ряде случаев активность катализаторов на основе благородных металлов или сплавов равна или даже превосходит активность известных катализаторов на основе благородных металлов.

Заключение

Важность исследований в области получения новых, более активных и селективных катализаторов неоспорима. Структура поверхности катализаторов, полученных при низкотемпературном восстановлении активной металлической фазы, содержит частицы металлов с сильным разупорядочением атомарной структуры и высокой концентрацией активных центров, что приводит к большей, по сравнению с традиционными катализаторами, каталитической активности.

Приведенные данные говорят о значительных достижениях проведенных исследований низкотемпературного восстановления активной фазы, позволяющей получать катализаторы, способные проводить промышленные процессы при меньших температурах, зачастую при атмосферном давлении, что в свою очередь приводит к снижению энергозатрат предприятий. Уже к началу XXI века многочисленными учеными была полностью доказана практическая значимость данных исследований, которые продолжают различными научными коллективами и в настоящее время. Эффективность многих катализаторов подчеркивает перспективность и дальнейших работ в этой области катализа.

Основной проблемой рассмотренного метода восстановления активной фазы катализатора, очевидно, является недостаточный анализ ее состава и строения при восстановлении боргидридами металлов, которую до настоящего времени одни исследователи считают боридами металлов, другие – частицами восстановленного металла. Широка также вариабельность свойств катализатора в зависимости от способа подготовки подложки, способа осаждения ионов металлов, наличия промотирующих добавок.

Количество литературных источников, посвященных рассматриваемой проблематике с конца прошлого века и до настоящего времени не снижается, и можно с уверенностью предположить, что дальнейшие исследования дадут много интересного и важного экспериментального материала, обогатив существующие знания в области гетерогенного катализа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Johnson, B. F. G.* Nanoparticles in Catalysis / B. F. G. Johnson // *Top. Catal.* – 2003. – V. 24, № 1–4. – P. 147–159. DOI:10.1023/B:TOCA.0000003086.83434.b6
2. *Panigrahi, S.* General method of synthesis for metal nanoparticles / S. Panigrahi, S. Kundu, S. Ghosh [et al.] // *J. Nanoparticle Res.* – 2004. – V. 6, № 4. – P. 411–414. DOI:10.1007/s11051-004-6575-2
3. *Pal, A.* Preparation of nanosized gold particles in a biopolymer using uv photoactivation / A. Pal, K. Esumi, T. Pal // *J. Colloid interface sci.* – 2005. – V. 288, № 2. – P. 396–401. DOI:10.1016/J.JCIS.2005.03.048
4. *Wang, D.* Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes / D. Wang, C. Song, Z. Hu, X. Zhou // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59, № 14–15. – P. 1760–1763. DOI:10.1016/j.matlet.2005.01.061
5. *Kim, Y.* Synthesis and characterization of Ag and Ag-SiO₂ nanoparticles Y. Y. H. Kim, D. K. Lee, Y. S. Kang // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2005. – V. 257–258, P. 273–276. DOI:10.1016/J.COLSURFA.2004.07.035
6. *Wang, H.* Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method / H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding //

Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 2005. – V. 256, № 2–3. – P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.058>

7. *Chen, D.–H.* Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions / D.–H. Chen, C.–H. Hsieh // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12, № 8. – P. 2412–2415. DOI:10.1039/B200603K

8. *Bokshits, Yu.V.* Formation of Silver and Copper Nanoparticles upon the Reduction of Their Poorly Soluble Precursors in Aqueous Solution / Yu. V. Bokshits, G. P. Shevchenko, A. N. Ponyavina, S. K. Rakhmanov // *Colloid Journal.* – 2004. – V. 66, № 5, P. 517–522. DOI:10.1023/B:COLL.0000043830.66390.72

9. *Henglein, A.* Preparation and Optical Absorption Spectra of AU_{CORE} PT_{SHELL} and PT_{CORE} AU_{SHELL} Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution / A. Henglein // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 10. – P. 2432–2432. DOI:10.1021/JP000682C02/23/2000

10. *Li, Y. D.* Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction / Y. D. Li, L. Q. Li [at al.] // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9, № 10. – P. 2675–2677. DOI:10.1039/A904686K

11. *Kumar, A.* Low temperature crystalline Ag–Ni alloy formation from silver and nickel nanoparticles entrapped in a fatty acid composite film / A. Kumar, Ch. Damle, M. Sastry // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, № 20. – P. 3314–3316. DOI: 10.1063/1.1414298

12. *Poondi, D.* Synthesis of metastable silver–nickel alloys by a novel laser–liquid–solid interaction technique / D. Poondi, J. Singh // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V. 35, № 10. – P. 2467–2476. DOI:10.1023/A:1004765618078

13. *Bala, T.* Phase transfer of oleic acid capped Ni_{core}Ag_{shell} nanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the surface of silver / T. Bala, A. Swami, B. L. V. Prasad, M. Sastry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, № 2. – P. 422–431. DOI:10.1016/j.jcis.2004.09.018

14. *Mikulova, J.* Wet air oxidation of acetic acid over platinum catalysts supported on cerium–based materials: Influence of metal and oxide crystallite size / J. Mikulova, J. Barbier Jr., S. Rossignol, [at al.] // *J. Catal.* – 2007. – V. 251, № 1. – P. 172–181. DOI:10.1016/J.JCAT.2007.07.008

15. *Zielinski, M.* Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon / M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, [at al.] // *Int. J. Hyd. Energy.* – 2007. – V. 32, № 8. – P. 1024–1032. DOI:10.1016/j.ijhydene.2006.07.004

16. *Zeng, J.* More active PtRu/C catalyst for methanol electrooxidation by reversal of mixing sequence in catalyst preparation / J. Zeng, J. Y. Lee // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – V. 104, № 2–3. – P. 336–341. DOI:10.1016/j.matchemphys.2007.03.024

17. *Kim, C.* Preparation of PtRu nanoparticles on various carbon supports using surfactants and their catalytic activities for methanol electro–oxidation / C. Kim, H. –H. Kwon, I. K. Song, [at al.] // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 171, № 2. – P. 404–411. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.05.109

18. *Xiong, L.* Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. / L. Xiong, A. M. Kannan, A. Manthiram // *Electrochem. Commun.* – 2002. – V. 4, № 11. – P. 898–903. DOI:10.1016/S1388–2481(02)00485–X

19. *Brown, H. C.* New, Highly Active Metal Catalysts for the Hydrolysis of Borohydride. / H. C. Brown, C. A. Brown. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V.84, № 8. – P. 1493–1494. DOI:10.1021/JA00867A034

20. *Brown, H. C.* Reaction of Sodium Borohydride with Platinum Metal Salts in the Presence of Decolorizing Carbon–A Supported Platinum Catalyst of Markedly Enhanced Activity for Hydrogenations / H. C. Brown, C. A. Brown // *J. Amer.*

Chem. Soc. – 1962. – V. – 84, № 14. – P. 2827. DOI:10.1021/ja00873A037

21. *Полковников, Б. Д.* О каталитических свойствах боридов металлов платиновой группы / Б. Д. Полковников, А. А. Баландин, А. М. Табер // *ДАН СССР.* – 1962. – Т. 145, № 4. – С. 809–811.

22. *Schlesinger, H. I.* Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen / H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt [at al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75, No. 1. – P. 215–219. DOI:10.1021/ja01097a057

23. *Стерлядкина, З. К.* Катализаторы, полученные восстановлением солей металлов VIII группы боргидридом натрия / З. К. Стерлядкина, Н. Н. Мальцева, Г. Д. Франгулян [at al.] // *Изв. АН СССР, сер.хим.* – 1972. – № 6. – С. 1240–1245.

24. *Glavee, G. N.* Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates / G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen [at al.] // *Langmuir.* – 1992. – V. 8, № 3. – P. 771–773. DOI:10.1021/la00039a008

25. *Glavee, G. N.* Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles / G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen [at al.] // *Langmuir.* – 1994. – V. 10, № 12. – P. 4726–4730. DOI:10.1021/la00024a055

26. *Paul, R.* Catalytic Activity of Nickel Borides / R. Paul, P. Buisson, N. Joseph // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – V. 44, № 5. – P. 1006–1010. DOI:10.1021/ie50509a029

27. *Ganem, B.* Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts / B. Ganem, J. O. Osby // *Chem. Rev.* – 1986. – V. 86, № 5. – P. 763–780. DOI:10.1021/cr00075a003

28. *Chen, Y. Z.* Selective hydrogenation of citral over amorphous NiB and CoB nano–catalysts / Y. Z. Chen, B. J. Liaw, S. J. Chiang // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – V. 284, № 1–2. – P. 97–104. DOI:10.1016/j.apcata.2005.01.023

29. *Lewandowski, M.* Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrogenation of carbazole / Lewandowski, M. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2015. – V. 168–169. – P. 322–332. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.12.04305.01.023

30. *Khurana, J. M.* Nickel Boride–Mediated Cleavage of 1,3–Dithiolanes: A Convenient Approach to Reductive Desulfurization / J. M. Khurana, D. Magoo // *Synth. Commun.* – 2010. – V. 40, № 19. – P. 2908–2913. DOI:10.1080/00397910903340652

31. *Tuan, T. N.* Fe–B catalyst fabricated by hybrid capacitive adsorption–chemical reduction method and its application for hydrogen production from NaBH₄ solution / T. N. Tuan, Y. YI, J. K. Lee, J. Lee // *Catal. Today.* – 2013. – V. 216. – P. 240–245. DOI:10.1016/J.CATTOD.2013.05.024

32. *Wen, H. L.* Preparation and characterization of polymer–supported nano–amorphous Ni–B particles H. L. Wen, K. S. Yao, J. Wei [at al.] // *J. Nanopart. RES.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 499–503. DOI:10.1007/S11051–008–9464–2

33. *Nystrom, R. F.* Reduction of Organic Compounds by Mixed Hydrides. I. Nitriles. / R. F. Nystrom // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77, № 9. – P. 2544–2545. DOI:10.1021/JA01614A053

34. *Caddick, S.* Convenient synthesis of protected primary amines from nitriles / S. Caddick, A. K. de K. Haynes, D. B. Judd, M. R. V. Williams // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41, № 18. – P. 3513–3516. DOI:10.1016/S0040–4039(00)00410–X

35. *Rahman, A.* Swift and Selective Reduction of Nitroaromatics to Aromatic Amines with Ni–Boride–Silica Cata-

- lysts System at Low Temperature / A. Rahman, S. B. Jonnalagadda // *Catalysis Letters*. – 2008. – V. 123, № 3–4. – P. 264–268. DOI:10.1007/s10562-008-9417-5
36. *Rahman, A.* Rapid and selective reduction of aldehydes, ketones, phenol, and alkenes with Ni–boride–silica catalysts system at low temperature / A. Rahman, S. B. Jonnalagadda // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2009. – V. 299, № 1–2. – P. 98–101. DOI:10.1016/J.MOLCAT.2008.10.022
37. *Bettahar, M. M.* NiAg catalysts prepared by reduction of Ni²⁺ ions in aqueous hydrazine II. Support effect / M. M. Bettahar, R. Wojcieszak, S. Monteverdi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 33, № 2. – P. 416–424. DOI:10.1016/j.jcis.2008.12.068
38. *Wojcieszak, R.* Study of Ni–Ag/SiO₂ catalysts prepared by reduction in aqueous hydrazine / R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. M. Bettahar // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 317, № 1. – P. 166–174. DOI:10.1016/j.jcis.2007.09.031
39. *Boudjahem, A.* Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine. A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar // *J. Catal.* – 2004. – V. 221, № 2. – P. 325–334. DOI:10.1016/J.JCAT.2003.08.002
40. *Boudjahem, A. G.* Structural and surface properties of Ni–Cu nanoparticles supported on SiO₂ / A. G. Boudjahem, M. Pietrowski, S. Monteverdi [at al.] // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41, № 7. – P. 2025–2030. DOI:10.1007/s10853-006-2150-9
41. *Chettibi, M.* Synthesis of Ni/SiO₂ nanoparticles for catalytic benzene hydrogenation / M. Chettibi, A. G. Boudjahem, M. Bettahar // *Transit. Met. Chem.* – 2011. – V. 36, № 2. – P. 163–169. DOI:10.1007/s11243-010-9449-8
42. *Shastri, A.* The Influence of Hydrazine Reduction on Metal Dispersion and Support Morphology in Bimetallic Ru–Au/MgO Catalysts / A. G. Shastri, J. Schwank // *Journal of Catalysis*. – 1986. – V. 98, № 1. – P. 191–203. DOI:10.1016/0021-9517(86)90308-8
43. *Oyama, S. T.* Active phase of Ni₂P/SiO₂ in hydroprocessing reactions / S. T. Oyama, X. Wang, Y. K. Lee, W. J. Chun // *J. Catal.* – 2004. – V. 221, № 2. – P. 263–273. DOI:10.1016/S0021-9517(03)00017-4
44. *Shu, Y.* Structure–sensitivity of hydrodesulfurization of 4,6–dimethyldibenzothiophene over silica-supported nickel phosphide catalysts / Y. Shu, Y. Lee, S. Oyama // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 236, № 1. – P. 112–121. DOI:10.1016/j.jcat.2005.08.015
45. *Wang, X.* Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides / X. Wang, P. Clark, S. T. Oyama // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 208, № 2. – P. 321–331. DOI:10.1006/jcat.2002.3604
46. *Berhault, G.* In Situ XRD, XAS, and Magnetic Susceptibility Study of the Reduction of Ammonium Nickel Phosphate NINH₄PO₄·H₂O into Nickel Phosphide. / G. Berhault, P. Afanasiev, H. Loboue [at al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 7. – P. 2985–2992. DOI:10.1021/ic802074K
47. *d'Aquino, A. I.* Highly–active nickel phosphide hydrotreating catalysts prepared in situ using nickel hypophosphite precursors / A. I. d'Aquino, S. J. Danforth, T. R. Clinkingbeard [at al.] // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 335. – P. 204–214. DOI:10.1016/j.jcat.2015.12.006
48. *Song, H.* A novel synthesis of Ni₂P/MCM–41 catalysts by reducing a precursor of ammonium hypophosphite and nickel chloride at low temperature / H. Song, M. Dai, H. Song [at al.] // *Appl. Catal. A – Gen.* – 2013. – V. 462–463. – P. 247–255. DOI:10.1016/j.apcata.2013.05.015
49. *Xue, X.* Novel chemical synthesis of Pt–Ru–P electrocatalysts by hypophosphite deposition for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in direct methanol fuel cell / X. Xue, J. Ge, C. Liu, W. Xing, T. Lu // *Electrochem. Commun.* – 2006. – V. 8, № 8. – P. 1280–1286. DOI:10.1016/j.elecom.2006.06.010
50. *Thakur, S.* Synthesis of Pd/C catalyst using formaldehyde reduction method and application for ultrasound assisted transfer hydrogenation of corn oil / S. Thakur, P. R. Gogate // *Chem. Eng. Process. – Process Intensif.* – 2020. – V. 152. – P. 107939. DOI:10.1016/j.cep.2020.107939
51. *Liao, P. –H.* Preparation of Catalyst Ni–Cu/CNTs by Chemical Reduction with Formaldehyde for Steam Reforming of Methanol / P.–H. Liao, H. –M. Yang // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 121, № 3–4. – P. 274–282. DOI:10.1007/s10562-007-9329-9
52. *Horvath, A.* TPO characterization of ethanol reduced Pd nanoparticles supported on SiO₂ / A. Horvath // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 148, № 1–2. – P. 219–225. DOI:10.1016/S0167-2738(02)00053-X
53. *Prakash, M. G.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on nickel nanoparticles supported on titania: role of catalyst preparation methods / M. G. Prakash, R. Mahalakshmy, K. R. Krishnamurthy [at al.] // *Catal. Sci. Technol.* 2015. – V. 5, № 6. – P. 3313–3321. DOI:10.1039/C4CY01379D
54. *Романников, В. Н.* Каталитическая активность никельсодержащих цеолитов, восстановленных боргидридом натрия / В. Н. Романников, К. Г. Ионе, И. А. Овсянникова [at al.] // *Изв. АН СССР, сер.хим.* – 1980.– № 10. – С. 2241–2248.
55. *Ione, K. G.* The peculiarity of the catalytic action of nickel in zeolites of type Y in hydrogenation reactions / K. G. Ione, V. N. Romannikov, A. A. Davydov, L. B. Orlova // *J. Catal.* – 1979. – T 57, № 1. – P. 126–135. DOI:10.1016/0021-9517(79)90050-2
56. *Jiang, Y. L.* Colloidal nickel boride on rare earth oxides for hydrogenation of olefins / Y. –L. Jiang, X. Y. Wei, S. P. Tang, L. B. Yuan // *Catal. Lett.* – 1995. – V. 34, № 1–2. – P. 19–22. DOI:10.1007/BF00808317
57. *Wang, W. J.* Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous NiB/SiO₂ catalyst / W. J. Wang, M. H. Qiao, J. Yang [at al.] // *Appl. Catal. A – Gen.* – 1997. – V. 163, № 1–2. – P. 101–109. DOI:10.1016/S0926-860X(97)00125-7.
58. *Wang, W. J.* Regeneration of the amorphous NiB/SiO₂ catalyst poisoned by carbon disulfide in cyclopentadiene hydrogenation / W. J. Wang, H. Li, H. X. Li, [at al.] // *Appl. Catal. A – Gen.* – 2000. – V. 203, № 2. – P. 301–306. DOI:10.1016/S0926-860X(00)00502-0
59. *Wang, W. J.* Partial hydrogenation of cyclopentadiene over amorphous NiB alloy on α -alumina and titania-modified α -alumina / W. J. Wang, M. H. Qiao, H. X. Li, [at al.] // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998. – V. 72, № 3. – P. 280–284. DOI:10.1002/(SICI)1097-4660(199807)72:3<3C280::AID-JCTB906%3E3.0.CO;2-9]
60. *Xiong, Z.* A Pd–B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst for hydrogenation of tricyclopentadiene to tetrahydrotricyclopentadiene / Z. Xiong, Z. Mi, X. Zhang // *Catal. Commun.* – 2007. – V. 8, № 3. – P. 571–575 DOI:10.1016/j.catcom.2006.08.009
61. *Chung, H. S.* Recent Developments in High–Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels / H. S. Chung, C. S. H. Chen, R. A. Kremer, [at al.] // *Energy & Fuels*. – 1999. – V. 13, № 3. – P. 641–649. DOI:10.1021/ef980195k
62. *Zou, J. J.* Kinetics of Tricyclopentadiene Hydrogenation over Pd–B/ γ -Al₂O₃ Amorphous Catalyst / J. –J. Zou, Z. Xiong, X. Zhang, G [at al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46, № 13. – P. 4415–4420. DOI:10.1021/IE0700359
63. *Zou J. J.* Preparation of Pd–B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst for the hydrogenation of tricyclopentadiene / J. J. Zou,

- Z. Xiong, L. Wang [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – V. 271, № 1–2. – P. 209–215. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.03.005
64. Попов, Ю. В. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XV. Газофазное гидрирование алкенов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на подложку / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков [at al.] // *ЖОХ.* – 2016. – Т. 86, Вып. 12. – С. 1951–1955.
65. Попов, Ю. В. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XIX. Исследование влияния природы подложки на катализ процессов гидрирования циклоолефинов наночастицами никеля / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков [at al.] // *ЖОХ.* – 2018. – Т. 88, Вып. 1. – С. 23–27.
66. Попов, Ю. В. Гидрирование дициклопентадиена в присутствии нанесенного на катионит никелевого катализатора в реакторе проточного типа / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков [at al.] // *Кинетика и катализ.* – 2018. – Т. 59, № 4. – 435–440.
67. Choi, Y. J. Optimization of the Sulfolane Extraction Plant Based on Modeling and Simulation / Y. J. Choi, K. W. Cho, B. W. Cho, Y. K. Yeo // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41, № 22. – P. 5504–5509. DOI:10.1021/ie010435a
68. Ma, Y. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfolene / Y. F. Ma, W. Li, M. H. Zhang [at al.] // *Appl. Catal. A – Gen.* – 2003. – V. 243, № 2. – P. 215–223. DOI:10.1016/S0926-860X(02)00470-2
69. Wu, Z. J. Controlled Synthesis of Supported Nickel Boride Catalyst Using Electroless Plating / Z. J. Wu, S. H. Ge, M. H. Zhang [at al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, № 24. – P. 8587–8293. DOI:10.1021/JP070096K
70. Ge, S. H. Sulfolene Hydrogenation over an Amorphous Ni–B Alloy Catalyst on MGO / S. H. Ge, Z. J. Wu, M. H. Zhang [at al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – V. 45, № 7. – P. 2229–2234. DOI:10.1021/IE0512542
71. Li, W. Expanded graphite applied in the catalytic process as a catalyst support / W. Li, C. Han, W. Liu [at al.] // *Catal. Today*, 2007, 125, 278–281. <https://doi.org/10.1016/J.cattod.2007.01.035>
72. Wu, Z. J. Synthesis and characterization of a porous amorphous Ni–B catalyst on titania by silver-catalyzed electroless plating / Z. J. Wu, M. H. Zhang, S. H. Ge [at al.] // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 4928–4933. DOI:10.1039/B510975B
73. Xie, S. H. Controlled Synthesis, Characterization, and Crystallization of Ni–P Nanospheres / S. H. Xie, M. H. Qiao, W. Z. Zhou [at al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 51. – P. 24361–24368. DOI:10.1021/jp055068l
74. Li, H. X. Preparation of the Ni–B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity / H. X. Li, H. Li, W. L. Dai, M. H. Qiao // *Appl. Catal. A.* – 2003. – V. 238, № 1. – P. 119–130. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00342-3].
75. Li, H. Influence on the reduction degree of Ni–B/SiO₂ amorphous catalyst and its role in selective hydrogenation of acrylonitrile / H. Li, H. X. Li, J. F. Deng // *Appl. Catal., A.* – 2000. – V. 193, № 1–2, P. 9–15. DOI:10.1016/S0926-860X(99)00422-670-1
76. Boudjahem, A. G. Acetylene Hydrogenation Over Ni–Cu Nanoparticles Supported on Silica Prepared by Aqueous Hydrazine Reduction / A. G. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi [at al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – V. 9. – P. 3546–3554. DOI:10.1166/jnn.2009.NS28
77. Hu, C. Y. Nanoscale Ni–B amorphous alloy catalyst supported on carbon nanotubes. / C. Y. Hu, W. M. Duan, Y. L. Ning [at al.] // *Nonferrous Met. Soc. China.* – 2007. – V. 17. – P. 1103–1106. <https://nmssc.csu.edu.cn/EN/Y2007/V17/ISpecial%201/1103>
78. Lu, S. Low temperature hydrogenation of benzene and cyclohexene: A comparative study between γ -Al₂O₃ supported PtCo and PtNi bimetallic catalysts / S. Lu, W. Lonergan, J. Bosco [at al.] // *J. Catal.* – 2008. – V. 259, № 2. – P. 260–268. DOI:10.1016/j.jcat.2008.08.016
79. Dai, Sh. Kinetics of Liquid–Phase Hydrogenation of Benzene in a Metal Hydride Slurry System Formed by NiNi₅ and Benzene / Sh. Dai, G. Xu, Y. An [at al.] // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2003. – V. 11, № 5. – P. 571. <https://cjche.cip.com.cn/CN/Y2003/V11/I5/571>
80. Liu, S. Study on the Nanosized Amorphous Ru–Fe–B/ZrO₂ Alloy Catalyst for Benzene Selective Hydrogenation to Cyclohexene / S. Liu, Z. Liu, S. Zhao [at al.] // *J. Nat. Gas Chem.* – 2006. – V. 15, № 4. – P. 319–326. DOI:10.1016/S1003-9953(07)60013-9
81. Louludi, A. Hydrogenation of benzene on La–Ni and clay supported La–Ni catalysts / A. Louludi, N. Papayanakos // *Appl. Catal. A – Gen.* – 1998. – V. 175, № 1–2. – P. 21–31. DOI:10.1016/S0926-860X(98)00201-4
82. Qiao, M. H. Ultrafine Ni–Co–W–B amorphous alloys and their activities in benzene hydrogenation to cyclohexane / M. H. Qiao, S. H. Xie, W. L. Dai, J. F. Deng // *Catal. Lett.* – V. 71, № 3–4. – P. 187–192. DOI:10.1023/A:1009047003259
83. Ismagilov, Z. R. Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt–zeolite catalysts / Z. R. Ismagilov, S. A. Yashnik, A. N. Startsev [at al.] // *Catal. Today.* – 2009. – V. 144, № 3–4. – P. 235–250. DOI:10.1016/j.cattod.2009.01.030
84. Takahashi, T. Hydrogenation of Benzene over Catalyst Prepared from Amorphous Pt–Zr Alloy / T. Takahashi, T. Kai, H. Kimura, A. Inoue // *Mater. Trans.* – 2001. – V. 42, № 8. – P. 1599–1602. DOI:10.2320/matertrans.42.1599
85. Li, H. Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni–B amorphous catalysts / H. Li, Y. Xu, H. Li, J. F. Deng // *Appl. Catal. A – Gen.* – 2001. – V. 216, № 1–2. – P. 51–58. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00544-0
86. Song, H. Promoting Effects of Pt on the Catalytic Performance of Supported NiB Amorphous Alloy Catalysts for Benzene Hydrogenation / H. Song, X. Wu, H. Wang, F. Li // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2011. – V. 19, № 4. – P. 698–702. DOI:10.1016/s1004-9541(11)60044-x
87. Boudjahem, A. G. Silica supported nanopalladium prepared by hydrazine reduction / A. G. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel [at al.] // *Comptes Rendus Chimie.* – 2010. – V. 13, № 12. – P. 1433–1439. DOI:10.1016/j.crci.2010.06.022
88. Abu Bakar, N. H. H. PtNi catalysts prepared via borohydride reduction for hydrogenation of benzene / N. H. H. Abu Bakar, M. M. Bettahar, M. Abu Bakar [at al.] // *J. Ismail, M. Alnot // J. Catal.* – 2009. – V. 265, № 1. – P. 63–71. DOI:10.1016/j.jcat.2009.04.011
89. Wojcieszak, R. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts / R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Monteverdi [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 256, № 1–2. – P. 225–233. DOI:10.1016/j.molcata.2006.04.053
90. Li, H. Liquid phase benzene hydrogenation to cyclohexane over modified Ni–P amorphous catalysts / H. X. Li, Y. P. Xu, // *Mater. Lett.* – 2001. – V. 51, № 2. – P. 101–107. DOI:10.1016/S0167-577X(01)00273-7
91. Deng, J. F. Progress in design of new amorphous alloy catalysts / J. F. Deng, H. X. Li, W. J. Wang // *Catal. Today.* – 1999. – V. 51, № 1. – P. 113–125. DOI:10.1016/S0920-5861(99)00013-9
92. Xie, S. A novel Ru–B/SiO₂ amorphous catalyst used in benzene-selective hydrogenation / S. H. Xie, M. H. Qiao, H. X. Li [at al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1999. – V. 176, № 1. – P. 129–134. DOI:10.1016/S0926-860X(98)00232-4

93. Liu, Z. The Effect of Boron on Selective Benzene Hydrogenation to Cyclohexene over Ruthenium Boride Powders / Z. Liu, W. L. Dai, B. Liu, J. F. Deng // *J. Catal.* – 1999. – V. 187, № 1. – P. 253–256. DOI:10.1006/jcat.1999.2597
94. Zhuang, L. Liquid Phase Hydrogenation of Phenol to Cyclohexenone Over A Pd–La–B Amorphous Catalyst / L. Zhuang, H. X. Li, W. L. Dai, M. H. Qiao // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32, № 11. – P. 1072–1073. DOI:10.1246/cl.2003.1072
95. Li, H. Liquid-phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over the Ce-doped Pd–B amorphous alloy catalyst / H. Li, J. L. Liu, H. X. Li // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62, № 2. – P. 297–300. DOI:10.1016/j.matlet.2007.05.015
96. Gallezot, P. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes / P. Gallezot, D. Richard // *Catal. Rev.* – 1998. – V. 40, № 1–2. – P. 81–126. DOI:10.1080/01614949808007106
97. Li, H. A Ce-promoted Ni–B amorphous alloy catalyst (Ni–Ce–B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol / H. X. Li, S. Y. Zhang, H. S. Luo // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58, № 22–23. – P. 2741–2746. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.04.003>
98. Wei, S. Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation / S. Q. Wei, H. Y. Cui, J. H. Wang [at al.] // *Particuology.* – 2011. – V. 9, № 1. – P. 69–74. DOI:10.1016/j.partic.2010.05.009
99. Li, H. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni–B amorphous alloy catalysts / H. X. Li, H. S. Luo, L. Zhuang [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2003. – V. 203, № 1–2. – P. 267–275. DOI:10.1016/S1381-1169(03)00368-6
100. Chen, X. Controlled Formation of Ni–B Amorphous Alloy Nanoarray via Ultrasound-assisted Reductant-infiltration Strategy / X. Y. Chen, Z. Y. Lou, S. H. Xie [at al.] // *Chem. Lett.* – 2006. – V. 35, № 4. – P. 390–391. DOI:10.1246/cl.2006.390
101. Pei, Y. The modification effect of Fe on amorphous CoB alloy catalyst for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde / Y. Pei, P. J. Guo, M. H. Qiao [at al.] // *J. Catal.* – 2007. – V. 248, № 2. – P. 303–310. DOI:10.1016/j.jcat.2007.03.024
102. Chen, X. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co–B amorphous alloy catalysts / X. F. Chen, H. X. Li, H. S. Luo, M. H. Qiao // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. – V. 233, № 1–2. – P. 13–20. DOI:10.1016/S0926-860X(02)00127-8
103. Li, H. Highly active Co–B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion / H. Li, J. Liu, S. H. Xie [at al.] // *J. Catal.* – 2008. – V. 259, № 1. – P. 104–110. DOI:10.1016/j.jcat.2008.07.015
104. Li, H. Ultrasound-assisted preparation of a highly active and selective CO–B amorphous alloy catalyst in uniform spherical nanoparticles / H. X. Li, H. Li, J. Zhang [at al.] // *J. Catal.* – 2007. – V. 246, № 2. – P. 301–307. DOI:10.1016/j.jcat.2006.12.014
105. Tong, D. Preparation and characterization of amorphous Co–B catalysts with mesoporous structure / D. G. Tong, W. Chu, Y. Y. Luo [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – V. 269, № 1–2. – P. 149–157. DOI:10.1016/j.molcata.2007.01.016
106. Pei, Y. Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Sn-promoted amorphous Co–B catalysts / Y. Pei, H. R. Hu, J. Fang [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – V. 211, № 1–2. – P. 243–249. DOI:10.1016/j.molcata.2003.10.023
107. Pei, Y. A non-noble amorphous Co–Fe–B catalyst highly selective in liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol / Y. Pei, J. Q. Wang, Q. Fu [at al.] // *New J. Chem.* – 2005. – V. 29, № 8. – P. 992–994. DOI:10.1039/B505701A
108. Li, H. Ultrasound-assisted Cinnamaldehyde Hydrogenation to Cinnamyl Alcohol at Atmospheric Pressure over Ru–B Amorphous Catalyst / H. Li, C. J. Ma, H. X. Li // *Chin. J. Chem.* – 2006. – V. 24, № 5. – P. 613–619. DOI:10.1002/cjoc.200690118
109. Casagrande, M. Liquid phase acetophenone hydrogenation on Ru/Cr/B catalysts supported on silica / M. Casagrande, L. Storaro, A. Talon [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2002. – V. 188, № 1–2. – P. 133–139. DOI:10.1016/S1381-1169(02)00079-1
110. Ji, H. B. Supported RuB amorphous alloy mediated 1 atm hydrogenation of carbonyl compounds under ambient temperature / H. B. Ji, Y. Y. Huang, L. X. Pei, X. D. Yao // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9, № 1. – P. 27–34. DOI:10.1016/j.catcom.2007.05.012
111. Russell, T. W. Catalytic reduction. 4. Hydrogenation of aldehydes over borohydride reduced nickel and palladium / T. W. Russell, D. M. Duncan, S. C. Hansen // *J. Org. Chem.* – 1977. – V. 42, № 3. – P. 551–552. DOI:10.1021/jo00423A034
112. Razvalyaeva, A. V. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXVII. Hydrogenation of Carbonyl Compounds in the Presence of Supported Nickel Catalysts / A. V. Razvalyaeva, A. O. Sergeev [at al.] // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2024. – VOL. 94, № 2. – P. 267–272. DOI: 10.1134/S1070363224020014.
113. Fang, J. Liquid-phase chemoselective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over chromium-modified nanosized amorphous Ni–B catalysts / J. Fang, X. Y. Chen, B. Liu [at al.] // *J. Catal.* – 2005. – V. 229, № 1. – P. 97–104. DOI:10.1016/j.jcat.2004.10.014
114. Liu, B. Highly selective amorphous Ni–Cr–B catalyst in 2-ethylanthraquinone hydrogenation to 2-ethylanthrahydroquinone / B. Liu, M. H. Qiao, J. Q. Wang, K. N. Fan // *Chem. Commun.* – 2002. – № 11. – P. 1236–1237. DOI:10.1039/B202499N
115. Molvinger, K. Enantioselective borane reduction of ketones with oxazaborolidines boron-bound to nickel boride nanoparticles / K. Molvinger, M. Lopez, J. Court // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40, № 48. – P. 8375–8378. DOI:10.1016/S0040-4039(99)01871-7
116. Cividino, P. New heterogeneous catalyst for enantioselective borane reduction of ketones: phosphinamide anchored to nickel boride / P. Cividino, J. Masson [at al.] // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2000. – V. 11. – P. 3049–3052. DOI:10.1002/chin.200051087
117. Molvinger, K. Asymmetric reduction and hydrogenation over heterogeneous catalysts prepared by reacting nickel-boride with norephedrine / K. Molvinger, M. Lopez, J. Court // *J. Mol. Catal. A.* – 1999. – V. 150, № 1–2. – P. 267–273. DOI:10.1016/S1381-1169(99)00212-5
118. Molvinger, K. Asymmetric reduction of acetophenone over heterogeneous oxazaborolidine catalysts / K. Molvinger, M. Lopez, J. Court. // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2000. – V. 11, № 11. – P. 2263–2266. DOI:10.1016/S0957-4166(00)00191-9
119. Guo, J. Effects of nickel ethylenediamine complex on the preparation of Ni–B amorphous alloy catalyst with ultrasonic assistance / J. Guo, Y. J. Hou, C. H. Yang [at al.] // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 67, № 1. – P. 151–153. DOI:10.1016/j.matlet.2011.09.059
120. Guo, J. Preparation of Ni–B amorphous alloy catalyst from nickel hydrazine complex with ultrasonic assistance / J. Guo, Y. J. Hou, C. H. Yang [At al.] // *Catal. Commun.* – 2011. – V. 16, № 1. – P. 86–89. DOI:10.1016/j.catcom.2011.09.008

121. Guo, H. Liquid phase glucose hydrogenation over Cr-promoted Ru-B amorphous alloy catalysts / H. Guo, H. Li, Y. Xu, M. Wang // Mater. Lett. – 2002. – V. 57, № 2. – P. 392–398. DOI:10.1016/S0167-577X(02)00798-X
122. Heinen, A. W. Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts / A. W. Heinen, J. A. Peters, H. van Bekkum // Carbohydr. Res. – 2000. – V. 328, № 4. – P. 449–457. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)00146-4.
123. Wright, L. W. Sorbitol and mannitol / L. W. Wright // Chemtech, 1974 – P. 42–46. EID: 2-s2.0-8944243252
124. Liaw, B. J. Hydrogenation of fructose over amorphous nano-catalysts of CoNiB and polymer-stabilized CoNiB / B. J. Liaw, C. H. Chen, Y. Z. Chen // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 157, № 1. – P. 140–145. DOI:10.1016/j.cej.2009.11.020
125. Li, H. A Novel Ruthenium-Phosphorus Amorphous Alloy Catalyst for Maltose Hydrogenation to Maltitol / H. Li, D. S. Chu, J. Liu [at al.] // Adv. Synth. Catal. – 2008. – V. 350, № 6. – P. 829–836. DOI:10.1002/ADSC.200700606
126. He, Y. Characterization and catalytic behavior of amorphous Ni-B/AC catalysts prepared in different impregnation sequences / Y. G. He, M. H. Qiao, H. R. Hu [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 2002. – V. 228, № 1–2. – P. 29–37. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00983-8
127. Ma, Z. Preparation of Pd-B/TiO₂ amorphous alloy catalysts and their performance on liquid-phase hydrogenation of p-nitrophenol / Z. Y. Ma, L. X. Zhang, R. Z. Chen [at al.] // Chem. Eng. J. – 2008. – V. 138, № 1–3. – P. 517–522. DOI:10.1016/j.cej.2007.07.028
128. Wen, H. Catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds in presence of polymer-supported nano-amorphous Ni-B catalyst / H. L. Wen, K. S. Yao, Y. D. Zhang [at al.] // Catal. Commun. – 2009. – V. 10, № 8. – P. 1207–1211. DOI:10.1016/j.catcom.2009.01.030
129. Varkolu, M. Nitrobenzene hydrogenation over Ni/TiO₂ catalyst in vapour phase at atmospheric pressure: influence of preparation method / M. Varkolu, V. Velpula, R. Pochamoni [at al.] // Appl. Petrochem. Res. – 2016. – V. 6. – P. 15–23. DOI: 10.1007/s13203-015-0115-0
130. Мохов, В. М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XXI. Восстановление нитроаренов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков [at al.] // ЖОХ. – 2019. – Т. 89, № 8. – С. 1151–1156.
131. Gavroy, D. Continuous hydrogenation of adiponitrile on Raney nickel in a slurry bubble column / D. Gavroy, C. Joly-Vuillemin, G. Cordier [at al.] // Catal. Today. – 1995. – V. 24, № 1–2. – P. 103–109. DOI:10.1016/0920-5861(95)00003-X
132. Coq, B. Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile / B. Coq, D. Tichit, S. Ribet // J. Catal. – 2000. – V. 189, № 1. – P. 117–128. DOI:10.1006/jcat.1999.2694
133. Li, H. Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the Co-B amorphous alloy catalyst / H. X. Li, Y. D. Wu, H. S. Luo [at al.] // J. Catal. – 2003. – V. 214, № 1. – P. 15–25. DOI:10.1016/S0021-9517(02)00038-6
134. Wang, M. Comparative studies on the catalytic behaviors between the Ni-B amorphous alloy and other Ni-based catalysts during liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine / M. H. Wang, H. X. Li, Y. D. Wu, J. Zhang // Mater. Lett. – 2003. – V. 57, № 19. – P. 2954–2964. DOI:10.1016/S0167-577X(02)01404-0
135. Li, H. Comparative studies on catalytic behaviors of various Co- and Ni-based catalysts during liquid phase acetonitrile hydrogenation / H. X. Li, Y. D. Wu, Y. Wan [at al.] // Catal. Today. – 2004. – V. 93–95. – P. 493–503. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.128
136. Li, H. Liquid phase acetonitrile hydrogenation to ethylamine over a highly active and selective Ni-Co-B amorphous alloy catalyst / H. X. Li, Y. D. Wu, J. Zhang [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 2004. – V. 275, № 1–2. – P. 199–206. DOI:10.1016/j.apcata.2004.07.034
137. Dallons, J. L. Second order interactions in unsaturated nitriles hydrogenation / J. L. Dallons, G. Jannes, B. Delmon // Catal. Today, V. 5, № 2, 1989, P. 257–264. DOI:10.1016/0920-5861(89)80030-6
138. Yadav, G. D. Liquid-phase hydrogenation of saturated and unsaturated nitriles: Activities and selectivities of bimetallic nickel-copper and nickel-iron catalysts supported on silica / G. D. Yadav, M. R. Kharkara // Appl. Catal. A: Gen. – 1995. – V. 126, № 1. – P. 115–123. DOI:10.1016/0926-860X(95)00039-9
139. Kukula, P. Selective hydrogenation of unsaturated nitriles to unsaturated amines over amorphous CoB and NiB alloys doped with chromium / P. Kukula, V. Gabova, K. Koprivova, P. Trtik // Catal. Today. – 2007. – V. 121, № 1–2. – P. 27–38. DOI:10.1016/j.cattod.2006.11.009
140. Li, H. Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni-B amorphous catalysts / H. Li, Y. Xu, H. Li, J.F. Deng // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 216. – P. 51–58. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00544-0
141. Попов, Ю. В. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVI. Непрерывное гидрирование карбонитрилов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на подложку / Ю. В. Попов, В. М. Мохов С. Е. Латышова [at al.] // ЖОХ. – 2017. – Т. 87, Вып. 10. – С. 1616–1621.
142. Попов, Ю. В. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVIII. Диспропорционирование и кросс-сочетание аминов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля / Ю. В. Попов, В. М. Мохов С. Е. Латышова [at al.] // ЖОХ. – 2017. – Т. 87, Вып. 12. – С. 1937–1941.
143. Rajesh, B. Effect of Synthesis Parameters on the Characteristics of Fe-B Nanoalloys for Dehydrogenation of Ethanol / B. Rajesh, N. Sasirekha, Y. W. Chen, S. P. Lee // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – V. 46, № 7. – P. 2034–2041. DOI:10.1021/IE061552E
144. Rajesh, B. Physicochemical and catalytic properties of Fe-P ultrafine amorphous catalysts / B. Rajesh, N. Sasirekha, Y. W. Chen // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – V. 275, № 1–2. – P. 174–182. DOI:10.1016/j.molcata.2007.05.027
145. Rajesh, B. Investigation of Fe-P-B ultrafine amorphous nanomaterials: Influence of synthesis parameters on physicochemical and catalytic properties / B. Rajesh, N. Sasirekha, S. P. Lee, H. Y. Kuo [at al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2008. – V. 289, № 1–2. – P. 69–75. DOI:10.1016/j.molcata.2008.04.013
146. Ghattas, M. S. Sodium-hypophosphite as a novel reducing agent in the preparation and characterization of silver/silica gel catalysts / M. S. Ghattas J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – V. 248, № 1–2. – P. 175–180. DOI:10.1016/j.molcata.2005.12.014
147. Ding, Z. Promoted CO oxidation activity in the presence and absence of hydrogen over the TiO₂-supported Pt/Co-B bicomponent catalyst / Z. X. Ding, H. Y. Yang, J. F. Liu [at al.] // Appl. Catal. B: Environ. – 2011. – V. 101, № 3–4. – P. 326–332. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.10.001
148. Miao, Q. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide / Q. Miao, G. Xiong, S. Sheng [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 1997. – V. 154, № 1–2. – P. 17–27. DOI:10.1016/S0926-860X(96)00377-8

149. *Ryu, J. H.* Promotion of palladium-based catalysts on metal monolith for partial oxidation of methane to syngas / *J. H. Ryu, K. Y. Lee, H. J. Kim [at al.] // Appl. Catal. B: Environ.* – 2008. – V. 80, № 3–4. – P. 306–312. DOI:10.1016/j.apcatb.2007.10.010
150. *Mudu, F.* Perovskite-type oxide catalysts for low temperature, anaerobic catalytic partial oxidation of methane to syngas / *F. Mudu, B. Arstad, E. Bakken [at al.] // J. Catal.* – 2010. – V. 275, № 1. – P. 25–33. DOI:10.1016/j.jcat.2010.07.004
151. *Li, K.* Partial oxidation of methane to syngas with air by lattice oxygen transfer over ZrO₂-modified Ce–Fe mixed oxides / *K. Li, H. Wang, Y. Wei, D. Yan // Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 173, № 2. – P. 574–582. DOI:10.1016/j.cej.2011.08.006],
152. *Pena, M.* New catalytic routes for syngas and hydrogen production / *M. Pena, J. Gomez, J. L.G. Fierro // Appl. Catal. A: Gen.* – 1996. – V. 144, № 1–2. – P. 7–57. DOI:10.1016/0926-860X(96)00108-1
153. *Chen, L.* Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated–Al₂O₃-supported Ni and NiB catalysts / *L. Chen, Y. Lu, Q. Hong, J. Lin [at al.] // Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – V. 292. – P. 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.010>
154. *Ates, E. B.* Synthesis of Ni/Al₂O₃ catalysts via alkaline polyol method and hydrazine reduction method for the partial oxidation of methane / *E. B. Ates, T. G. Altincekic, M. A. F. Oksuzomer // Turk J Chem.* – 2021. – V 45, № 4. – P. 967–985. DOI:10.3906/kim-2012-46
155. *Lewandowski, M.* Activity of Amorphous NiB/SiO₂ in Hydrotreating Model Reactions: Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT / *M. Lewandowski, R. Janus, M. Wądrzyk [at al.] // ACS Omega.* – 2025. – V. 10, № 34. – P. 38968–38984. DOI:10.1021/acsomega.5c04966
156. *Skrabalak, S.E.* On the possibility of metal borides for hydrodesulfurization / *S. E. Skrabalak, K. S. Suslick // Chem Mater.* – 2006. – V. 18, № 13. – P. 3103–3107. DOI:10.1021/cm060341x
157. *Back, T. G.* Desulfurization of benzo- and dibenzothiophenes with nickel boride / *T. G. Back, K. X. Yang, H. R. Krous // J Org Chem.* – 1992. – V. 57, № 7. – P. 1986–1990. DOI:10.1021/jo00033a017
158. *Chen, J.* Hydrodechlorination of chlorobenzene over NiB/SiO₂ and NiP/SiO₂ amorphous catalysts after being partially crystallized: A consideration of electronic and geometrical factors / *J. X. Chen, D. H. Ci, R. J. Wang [at al.] // Appl. Surface Sci.* – 2008. – V. 255, № 5. – P. 3300–3309. DOI:10.1016/j.apsusc.2008.09.035
159. *Wu, Z.* Synthesis of a Pd on Ni–B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination / *Z. J. Wu, M. H. Zhang, Z. F. Zhao [at al.] // J. Catal.* – 2008. – V. 256, № 2. – P. 323–330. DOI:10.1016/j.jcat.2008.03.026
160. *Wang, W.* Characterization and catalytic properties of Ni–Mo–B amorphous catalysts for phenol hydride-oxygenation / *W. Y. Wang, Y. Q. Yang, J. G. Bao [at al.] // Catal. Commun.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 100–105. DOI:10.1016/j.catcom.2009.09.003
161. *Wang, W.* Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil / *W. Wang, Y. Yang, H. Luo [at al.] // Catal. Commun.* – 2011. – V. 12, № 6. – P. 436–440. DOI:10.1016/j.catcom.2010.11.001.
162. *Wang, W.* Preparation and hydrodeoxygenation properties of Co–Mo–O–B amorphous catalyst / *W. Wang, Y. Yang, H. A. Luo [at al.] // React. Kinet. Mech. Catal.* – 2011. – V. 102, № 1. – P. 207–217. DOI 10.1007/s11144-010-0253-4
163. *Joung, M. J.* Coupling reaction of alkenes with Bromo-carboxylic acid derivatives using nickel boride and borohydride exchange resin in methanol. / *M. J. Joung, J. H. Ahn, D. W. Lee [at al.] // J Org Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 2755–2757. DOI:10.1021/jo972019z
164. *Sim, T. B.* A new coupling reaction of alkyl iodides with electron deficient alkenes using nickel boride (cat)-borohydride exchange resin in methanol / *T. B. Sim, J. Choi, M. J. Joung [at al.] // J Org Chem.* – 1997. – V. 62, № 8. – P. 2357–2361. DOI:10.1021/jo961751f
165. *Wu, C. A.* Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution / *C. A. Wu, F. Wu, Y. Bai [at al.] // Mater Lett.* – 2005. – V. 59, № 14. – P. 1748–1751. DOI:10.1016/j.matlet.2005.01.058

REFERENCES

1. *Johnson, B. F. G.* Nanoparticles in Catalysis / *B.F.G. Johnson // Top. Catal.* – 2003. – V. 24, № 1–4. – p. 147–159. DOI:10.1023/B:TOCA.0000003086.83434.b6
2. *Panigrahi, S.* General method of synthesis for metal nanoparticles / *S. Panigrahi, S. Kundu, S. Ghosh [at al.] // J. Nanoparticle Res.* – 2004. – V. 6, № 4. – P. 411–414. DOI:10.1007/s11051-004-6575-2
3. *Pal, A.* Preparation of nanosized gold particles in a biopolymer using UV photoactivation / *A. Pal, K. Esumi, T. Pal // J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 288, № 2. – P. 396–401. DOI:10.1016/j.jcis.2005.03.048
4. *Wang, D.* Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes / *D. Wang, C. Song, Z. Hu, X. Zhou // Mater. Lett.* – 2005. – V. 59, № 14–15, P. 1760–1763. DOI:10.1016/j.matlet.2005.01.061
5. *Kim, Y.* Synthesis and characterization of Ag and Ag–SiO₂ nanoparticles *Y. Kim Y.H., Lee D.K., Kang Y.S. // Colloids Surf. A: Physicochem. ENg. Asp.* – 2005. – V. 257–258, P. 273–276. DOI:10.1016/j.colsurfa.2004.07.035
6. *Wang, H.* Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method / *H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2005. – V. 256, № 2–3. – P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.058>
7. *Chen, D.-H.* Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions / *D.-H. Chen, C.-H. Hsieh // J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12, № 8. – P. 2412–2415. DOI:10.1039/B200603K
8. *Bokshits, Yu.V.* Formation of Silver and Copper Nanoparticles upon the Reduction of Their Poorly Soluble Precursors in Aqueous Solution / *Yu.V. Bokshits, G.P. Shevchenko, A.N. Ponyavina, S.K. Rakhmanov // Colloid Journal.* – 2004. – V. 66, № 5, P. 517–522. DOI:10.1023/B:COLL.0000043830.66390.72
9. *Henglein, A.* Preparation and Optical Absorption Spectra of Au_{CORE}Pt_{SHELL} and Pt_{CORE}Au_{SHELL} Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution / *A. Henglein // J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 10, P. 2432–2432. DOI:10.1021/jp000682C02/23/2000
10. *Li, Y.D.* Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction / *Y.D. Li, L.Q. Li [at al.] // J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9, № 10. – P. 2675–2677. DOI:10.1039/A904686K
11. *Kumar, A.* Low temperature crystalline Ag–Ni alloy formation from silver and nickel nanoparticles entrapped in a fatty acid composite film / *A. Kumar, Ch. Damle, M. Sastry // Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, №20. – P. 3314–3316. DOI:10.1063/1.1414298
12. *Poondi, D.* Synthesis of metastable silver–nickel alloys by a novel laser–liquid–solid interaction technique / *D. Poondi, J. Singh // J. Mater. Sci.* – 2000. – V.35, № 10. – P. 2467–2476. DOI:10.1023/A:1004765618078
13. *Bala, T.* Phase transfer of oleic acid capped Ni_{core}Ag_{shell} nanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the sur-

- face of silver / T. Bala, A. Swami, B.L.V. Prasad, M. Sastry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. - V. 283, № 2. – P. 422-431. DOI:10.1016/j.jcis.2004.09.018
14. Mikulova, J. Wet air oxidation of acetic acid over platinum catalysts supported on cerium-based materials: Influence of metal and oxide crystallite size / J. Mikulova, J. Barbier JR., S. Rossignol, [at al.] // *J. Catal.* – 2007. – V. 251, № 1. – P. 172-181. DOI:10.1016/J.JCAT.2007.07.008
15. Zielinski, M. Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon / M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, [at al.] // *Int. J. Hyd. Energy.* – 2007. – V. 32, № 8. - P. 1024-1032. DOI:10.1016/j.ijhydene.2006.07.004
16. Zeng, J. More active PtRu/C catalyst for methanol electrooxidation by reversal of mixing sequence in catalyst preparation / J. Zeng, J.Y. Lee // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – V. 104, № 2-3. – P. 336-341. DOI:10.1016/j.matchemphys.2007.03.024
17. Kim, C. Preparation of PtRu nanoparticles on various carbon supports using surfactants and their catalytic activities for methanol electro-oxidation / C. Kim, H.-H. Kwon, I.K. Song, [at al.] // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 171, № 2. – P. 404-411. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.05.109
18. Xiong, L. Pt-M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. / L. Xiong, A.M. Kannan, A. Manthiram // *Electrochem. Commun.* – 2002. – V. 4, № 11. – P. 898-903. DOI:10.1016/S1388-2481(02)00485-X
19. Brown, H.C. New, Highly Active Metal Catalysts for the Hydrolysis of Borohydride. / H.C. Brown, C.A. Brown. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V.84, № 8. – P. 1493-1494. DOI:10.1021/ja00867a034
20. Brown, H.C. Reaction of Sodium borohydride with Platinum Metal Salts in the Presence of Decolorizing Carbon-A Supported Platinum Catalyst of Markedly Enhanced Activity for Hydrogenations / H.C. Brown, C. A. Brown // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1962. - V. – 84, № 14. – P. 2827. DOI:10.1021/ja00873A037
21. Polkovnikov, B.D. Catalytic properties of the borides of platinum-group metals / B.D. Polkovnikov, A.A. Balandin, A.M. Taber // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, – 1962. – V. 145, № 4. - P. 809-811. <http://mi.mathnet.ru/dan26823>
22. Schlesinger, H.I. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen / H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt [at al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1953. - V. 75, No. 1. - P. 215-219. DOI:10.1021/ja01097a057
23. Sterlyadkina, Z.K. Catalysts produced by the reduction of salts of metals of group VIII with sodium borohydride / Z.K. Sterlyadkina, N.N. Mal'tseva, G.D. Frangulyan et al. // *Russ Chem Bull.* – 1972. – V.21. – P. 1200-1204. DOI: 10.1007/BF00854525
24. Glavee, G.N. Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates / G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen [at al.] // *Langmuir.* – 1992. - V. 8, № 3. - P. 771-773. DOI:10.1021/la00039a008
25. Glavee, G.N. Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles / G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen [at al.] // *Langmuir.* – 1994. -V. 10, № 12. - P. 4726-4730. DOI: 10.1021/la00024a055
26. Paul, R. Catalytic Activity of Nickel Borides / R. Paul, P. Buisson, N. Joseph // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. - V. 44, № 5. - P. 1006-1010. DOI:10.1021/ie50509a029
27. Ganem, B. Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts / B. Ganem, J.O. Osby // *Chem. Rev.* – 1986. – V. 86, № 5. – P. 763-780. DOI:10.1021/cr00075a003
28. Chen, Y.-Z. Selective hydrogenation of citral over amorphous NiB and CoB nano-catalysts / Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, S.-J. Chiang // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – V. 284 № 1-2. – P. 97-104 DOI:10.1016/j.apcata.2005.01.023
29. Lewandowski, M. Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodenitrogenation of carbazole / Lewandowski, M. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2015. – V. 168-169. – P. 322-332. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.12.04305.01.023
30. Khurana, J. M. Nickel Boride-Mediated Cleavage of 1,3-Dithiolanes: A Convenient Approach to Reductive Desulfurization / J.M. Khurana, D. Magoo // *Synth. Commun.* – 2010. – V. 40, № 19. – P. 2908-2913. DOI:10.1080/00397910903340652
31. Tuan, T.N. Fe-B catalyst fabricated by hybrid capacitive adsorption-chemical reduction method and its application for hydrogen production from NaBH₄ solution / T.N. Tuan, Y. Yi, J.K. Lee, J. Lee // *Catal. Today.* – 2013. - V. 216. – P. 240-245. DOI:10.1016/j.cattod.2013.05.024
32. Wen, H.L. Preparation and characterization of polymer-supported nano-amorphous Ni-B particles H.L. Wen, K.S. Yao, J. Wei [at al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 499-503. DOI:10.1007/S11051-008-9464-2
33. Nystrom, R. F. Reduction of Organic Compounds by Mixed Hydrides. I. Nitriles. / R.F. Nystrom // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77, № 9. – P. 2544-2545 DOI:10.1021/JA01614A053
34. Caddick, S. Convenient synthesis of protected primary amines from nitriles / S. Caddick, A.K. de K. Haynes, D.B. Judd, M.R.V. Williams // *Tetrahedron Lett.* – 2000. - V. 41, № 18. - P. 3513-3516. DOI:10.1016/S0040-4039(00)00410-X
35. Rahman, A. Swift and Selective Reduction of Nitroaromatics to Aromatic Amines with Ni-Boride-Silica Catalysts System at Low Temperature / A. Rahman, S.B. Jonnalagadda // *Catalysis Letters.* - 2008. - V. 123, № 3-4. - P. 264-268. DOI:10.1007/s10562-008-9417-5
36. Rahman, A. Rapid and selective reduction of aldehydes, ketones, phenol, and alkenes with Ni-boride-silica catalysts system at low temperature / A. Rahman, S.B. Jonnalagadda // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2009. -V. 299, № 1-2. - P. 98-101. DOI:10.1016/j.molcata.2008.10.022
37. Bettahar, M.M. NiAg catalysts prepared by reduction of Ni²⁺ ions in aqueous hydrazine II. Support effect / M.M. Bettahar, R. Wojcieszak, S. Monteverdi // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2009. – V. 33, № 2. – P. 416-424. DOI:10.1016/j.jcis.2008.12.068
38. Wojcieszak, R. Study of Ni-Ag/SiO₂ catalysts prepared by reduction in aqueous hydrazine / R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M.M. Bettahar // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 317, № 1. – P. 166-174. DOI:10.1016/j.jcis.2007.09.031
39. Boudjahem, A. Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine. A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar // *J. Catal.* – 2004. – V. 221, № 2. – P. 325-334. DOI:10.1016/j.jcat.2003.08.002
40. Boudjahem, A.-G. Structural and surface properties of Ni-Cu nanoparticles supported on SiO₂ / A.-G. Boudjahem, M. Pietrowski, S. Monteverdi [at al.] // *J. Mater.Sci.* – 2006. - V. 41, № 7. - P. 2025-2030. DOI:10.1007/s10853-006-2150-9.
41. Chettibi, M. Synthesis of Ni/SiO₂ nanoparticles for catalytic benzene hydrogenation / M. Chettibi, A.-G. Boudjahem, M. Bettahar // *Transit. Met. Chem.* – 2011. - V. 36, № 2. - P. 163-169. DOI:10.1007/s11243-010-9449-8
42. Shastri, A. The Influence of Hydrazine Reduction on Metal Dispersion and Support Morphology in Bimetallic Ru-

- Au/MgO Catalysts / A.G. Shastry, J. Schwank // *Journal of Catalysis*. – 1986. – V. 98, № 1. – P. 191-203. DOI:10.1016/0021-9517(86)90308-8
43. Oyama, S.T. Active phase of Ni₂P/SiO₂ in hydro-processing reactions / S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, W.-J. Chun // *J. Catal.* – 2004. – V. 221, № 2. – P. 263-273. DOI:10.1016/S0021-9517(03)00017-4
44. Shu, Y. Structure-sensitivity of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over silica-supported nickel phosphide catalysts / Y. Shu, Y. Lee, S. Oyama // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 236, № 1. – P. 112-121. DOI:10.1016/j.jcat.2005.08.015
45. Wang, X. Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides / X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 208, № 2. – P. 321-331. DOI:10.1006/jcat.2002.3604
46. Berhault, G. In Situ XRD, XAS, and Magnetic Susceptibility Study of the Reduction of Ammonium Nickel Phosphate NiNH₄PO₄·H₂O into Nickel Phosphide. / G. Berhault, P. Afanasiev, H. Loboue [at al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, № 7. – P. 2985–2992. DOI:10.1021/ic802074K
47. d'Aquino, A.I. Highly-active nickel phosphide hydrotreating catalysts prepared in situ using nickel hypophosphate precursors / A.I. d'Aquino, S.J. Danforth, T.R. Clinkingbeard [at al.] // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 335. – P. 204-214. DOI:10.1016/j.jcat.2015.12.006
48. Song, H. A novel synthesis of Ni₂P/MCM-41 catalysts by reducing a precursor of ammonium hypophosphate and nickel chloride at low temperature / H. Song, M. Dai, H. Song [at al.] // *Appl. Catal. A - Gen.* – 2013. – V. 462-463. – P. 247-255. DOI:10.1016/j.apcata.2013.05.015
49. Xue, X. Novel chemical synthesis of Pt–Ru–P electrocatalysts by hypophosphate deposition for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in direct methanol fuel cell / X. Xue, J. Ge, C. Liu, W. Xing, T. Lu // *Electrochem. Commun.* – 2006. – V. 8, № 8. – P. 1280-1286. DOI:10.1016/j.elecom.2006.06.010
50. Thakur, S. Synthesis of Pd/C catalyst using formaldehyde reduction method and application for ultrasound assisted transfer hydrogenation of corn oil / S. Thakur, P.R. Gogate // *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* – 2020. – V. 152. – P. 107939. DOI:10.1016/j.cep.2020.107939
51. Liao, P.-H. Preparation of Catalyst Ni–Cu/CNTs by Chemical Reduction with Formaldehyde for Steam Reforming of Methanol / P.-H. Liao, H.-M. Yang // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 121, № 3-4. – P. 274-282. DOI:10.1007/s10562-007-9329-9
52. Horvath, A. TPO characterization of ethanol reduced Pd nanoparticles supported on SiO₂ / A. Horvath // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 148, № 1-2. – P. 219-225. DOI:10.1016/S0167-2738(02)00053-X
53. Prakash, M.G. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on nickel nanoparticles supported on titania: role of catalyst preparation methods / M.G. Prakash, R. Mahalakshmy, K.R. Krishnamurthy [at al.] // *Catal. Sci. Technol.* 2015. – V. 5, № 6. – P. 3313-3321. DOI:10.1039/C4CY01379D
54. Romannikov, V.N. Catalytic activity of nickel-containing zeolites reduced by sodium borohydride / V.N. Romannikov, K.G. Ione, I.A. Ovsyannikova, E.M. Moroz, S.V. Bogdanov // *Russ Chem Bull.* – 1980. – V. 29. – № 10. – P. 1560–1565. <https://doi.org/10.1007/BF00951214>
55. Ione, K.G. The peculiarity of the catalytic action of nickel in zeolites of type Y in hydrogenation reactions / K.G. Ione, V.N. Romannikov, A.A. Davydov, L.B. Orlova // *J. Catal.* – 1979. – T 57, № 1. – P. 126-135. DOI:10.1016/0021-9517(79)90050-2
56. Jiang, Y.-L. Colloidal nickel boride on rare earth oxides for hydrogenation of olefins / Y.-L. Jiang, X.-Y. Wei, S.-P. Tang, L.-B. Yuan // *Catal. Lett.* – 1995. – V. 34, № 1-2. – P. 19-22. DOI:10.1007/BF00808317
57. Wang, W.-J. Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous NiB/SiO₂ catalyst / W.-J. Wang, M.-H. Qiao, J. Yang [at al.] // *Appl. Catal. A - Gen.* – 1997. – V. 163, № 1-2. – P. 101-109. DOI:10.1016/S0926-860X(97)00125-7.
58. Wang, W.-J. Regeneration of the amorphous NiB/SiO₂ catalyst poisoned by carbon disulfide in cyclopentadiene hydrogenation / W.-J. Wang, H. Li, H.-X. Li, [at al.] // *Appl. Catal. A - Gen.* – 2000. – V. 203, № 2. – P. 301-306. DOI:10.1016/S0926-860X(00)00502-0
59. Wang, W.-J. Partial hydrogenation of cyclopentadiene over amorphous NiB alloy on α -alumina and titania-modified α -alumina / W.-J. Wang, M.-H. Qiao, H.-X. Li, [at al.] // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998. – V. 72, № 3. – P. 280-284. DOI:10.1002/(SICI)1097-4660(199807)72:3<3C280::AID-JTB906%3E3.0.CO;2-9
60. Xiong, Z. A Pd–B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst for hydrogenation of tricyclopentadiene to tetrahydrotricyclopentadiene / Z. Xiong, Z. Mi, X. Zhang // *Catal. Commun.* – 2007. – V. 8, № 3. – P. 571-575 DOI:10.1016/j.catcom.2006.08.009
61. Chung, H.S. Recent Developments in High-Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels / H.S. Chung, C.S.H. Chen, R.A. Kremer, [at al.] // *Energy & Fuels*. – 1999. – V. 13, № 3. – P. 641-649. DOI:10.1021/ef980195k
62. Zou, J.-J. Kinetics of Tricyclopentadiene Hydrogenation over Pd-B/ γ -Al₂O₃ Amorphous Catalyst / J.-J. Zou, Z. Xiong, X. Zhang, G [at al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46, № 13. – P. 4415-4420. DOI:10.1021/ie0700359
63. Zou J.-J. Preparation of Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst for the hydrogenation of tricyclopentadiene / J.-J. Zou, Z. Xiong, L. Wang [at al.] // *J. Mol. Catal A: Chem.* – 2007. – V. 271, № 1-2. – P. 209-215. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.03.005
64. Popov, Yu.V. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XV. Gas-Phase Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Supported Nickel Nanoparticles / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov [at al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – Vol. 86, №. 12. – P. 2589–2593. DOI:10.1134/S1070363216120033
65. Popov, Yu.V. Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XIX. Influence of the Support Nature on Hydrogenation Catalysis of Cyclic Olefins by Nickel Nanoparticles / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov [at al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2018. – Vol. 88, №. 1. – P. 20–24. DOI:10.1134/S1070363218010048
66. Popov, Yu.V. Hydrogenation of Dicyclopentadiene in the Presence of a Nickel Catalyst Supported onto a Cation Exchanger in a Flow-Type Reactor / Y.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov [at al.] // *Kinet Catal.* – 2018. – V. 59, №4. – P. 444–449. DOI:10.1134/S0023158418040109
67. Choi, Y.J. Optimization of the Sulfolane Extraction Plant Based on Modeling and Simulation / Y.J. Choi, K.W. Cho, B.W. Cho, Y.-K. Yeo // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41, № 22. – P. 5504-5509. DOI:10.1021/ie010435a
68. Ma, Y. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfolene / Y.F. Ma, W. Li, M. H. Zhang [at al.] // *Appl. Catal. A - Gen.* – 2003. – V. 243, № 2. – P. 215-223. DOI:10.1016/S0926-860X(02)00470-2
69. Wu, Z.J. Controlled Synthesis of Supported Nickel Boride Catalyst Using Electroless Plating / Z.J. Wu, S.H. Ge, M.H. Zhang [at al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111, № 24. – P. 8587-8293. DOI:10.1021/jp070096K
70. Ge, S.H. Sulfolene Hydrogenation over an Amorphous Ni–B ALLOY Catalyst on MgO / S.H. Ge, Z.J. Wu,

- M.H. Zhang [at al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45, № 7. – P. 2229–2234. DOI:10.1021/ie0512542
71. Li, W. Expanded graphite applied in the catalytic process as a catalyst support / W. Li, C. Han, W. Liu [at al.] // Catal. Today, 2007, 125, 278–281. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.035>
72. Wu, Z.J. Synthesis and characterization of a porous amorphous Ni-B catalyst on titania by silver-catalyzed electroless plating / Z.J. Wu, M.H. Zhang, S.H. Ge [at al.] // J Mater Chem. – 2005. – V. 15. – P. 4928–4933. DOI: 10.1039/B510975B
73. Xie, S.H. Controlled Synthesis, Characterization, and Crystallization of Ni-P Nanospheres / S.H. Xie, M.H. Qiao, W.Z. Zhou [at al.] // J Phys Chem B. – 2005. – V. 109, № 51. – P. 24361–24368. DOI:10.1021/jp055068l.
74. Li, H.X. Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity / H.X. Li, H. Li, W.L. Dai, M.H. Qiao // Appl Catal A. – 2003. – V. 238, №1. – P. 119–130. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00342-3].
75. Li, H. Influence on the reduction degree of Ni–B/SiO₂ amorphous catalyst and its role in selective hydrogenation of acrylonitrile / H. Li, H. X. Li, J. F. Deng // Appl. Catal., A. – 2000. –V. 193, № 1-2, P. 9–15. DOI:10.1016/S0926-860X(99)00422-670-1
76. Boudjahem, A.-G. Acetylene Hydrogenation Over Ni-Cu Nanoparticles Supported on Silica Prepared by Aqueous Hydrazine Reduction / A.-G. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi [at al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2009. – V. 9. – P. 3546–3554. DOI:10.1166/jnn.2009.NS28
77. Hu, C.-Y. Nanoscale Ni-B amorphous alloy catalyst supported on carbon nanotubes. / C.-Y. Hu, W.-M. Duan, Y.-L. Ning [at al.] // Nonferrous Met. Soc. China. – 2007. – V. 17. – P. 1103–1106. <https://nmssc.csu.edu.cn/EN/Y2007/V17/ISpecial%201/1103>
78. Lu, S. Low temperature hydrogenation of benzene and cyclohexene: A comparative study between γ -Al₂O₃ supported PtCo and PtNi bimetallic catalysts / S. Lu, W. Lonergan, J. Bosco [at al.] // J. Catal. – 2008. – V. 259, № 2. – P. 260–268. DOI:10.1016/j.jcat.2008.08.016
79. Dai, Sh. Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene in a Metal Hydride Slurry System Formed by MnNi₅ and Benzene / Sh. Dai, G. Xu, Y. An [at al.] // Chin. J. Chem. Eng. – 2003. – V. 11, № 5. – P. 571. <https://cjche.cip.com.cn/CN/Y2003/V11/I5/571>
80. Liu, S. Study on the Nanosized Amorphous Ru-Fe-B/ZrO₂ Alloy Catalyst for Benzene Selective Hydrogenation to Cyclohexene / S. Liu, Z. Liu, S. Zhao [at al.] // J. Nat. Gas Chem. – 2006. – V. 15, № 4. – P. 319–326. DOI:10.1016/S1003-9953(07)60013-9
81. Louloudi, A. Hydrogenation of benzene on La–Ni and clay supported La–Ni catalysts / A. Louloudi, N. Papayanakos // Appl. Catal. A - Gen. – 1998. – V. 175, № 1-2. – P. 21–31. DOI:10.1016/S0926-860X(98)00201-4
82. Qiao, M.H. Ultrafine Ni-Co-W-B amorphous alloys and their activities in benzene hydrogenation to cyclohexane / M.H. Qiao, S.H. Xie, W.L. Dai, J.F. Deng // Catal. Lett. – V. 71, № 3-4. – P. 187–192. DOI:10.1023/A:1009047003259
83. Ismagilov, Z.R. Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt-zeolite catalysts / Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, A.N. Startsev [at al.] // Catal. Today. – 2009. – V. 144, № 3-4. – P. 235–250. DOI:10.1016/j.cattod.2009.01.030
84. Takahashi, T. Hydrogenation of Benzene over Catalyst Prepared from Amorphous Pt-Zr Alloy / T. Takahashi, T. Kai, H. Kimura, A. Inoue // Mater. Trans. – 2001. – V. 42, № 8. – P. 1599–1602. DOI:10.2320/matertrans.42.1599
85. Li, H. Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni-B amorphous catalysts / H. Li, Y. Xu, H. Li, J.F. Deng // Appl. Catal. A - Gen. – 2001. – V. 216, № 1-2. – P. 51–58. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00544-0
86. Song, H. Promoting Effects of Pt on the Catalytic Performance of Supported NiB Amorphous Alloy Catalysts for Benzene Hydrogenation / H. Song, X. Wu, H. Wang, F. Li // Chin. J. Chem. Eng. – 2011. – V. 19, № 4. – P. 698–702. DOI:10.1016/s1004-9541(11)60044-x
87. Boudjahem, A.-G. Silica supported nanopalladium prepared by hydrazine reduction / A.-G. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel [at al.] // Comptes Rendus Chimie. – 2010. – V. 13, № 12. – P. 1433–1439. DOI:10.1016/j.crci.2010.06.022
88. Abu Bakar, N.H.H. PtNi catalysts prepared via borohydride reduction for hydrogenation of benzene / N.H.H. Abu Bakar, M.M. Bettahar, M. Abu Bakar [at al.] // J. Ismail, M. Alnot // J. Catal. – 2009. – V. 265, № 1. – P. 63–71. DOI:10.1016/j.jcat.2009.04.011
89. Wojcieszak, R. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts / R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Monteverdi [at al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – V. 256, № 1-2. – P. 225–233. DOI:10.1016/j.molcata.2006.04.053
90. Li, H. Liquid phase benzene hydrogenation to cyclohexane over modified Ni–P amorphous catalysts / H.X. Li, Y.P. Xu, // Mater. Lett. –2001. – V. 51, № 2. – P. 101–107. DOI:10.1016/S0167-577X(01)00273-7
91. Deng, J.-F. Progress in design of new amorphous alloy catalysts / J. F. Deng, H. X. Li, W. J. Wang // Catal. Today. – 1999. – V. 51, № 1. – P. 113–125. DOI:10.1016/S0920-5861(99)00013-9
92. Xie, S. A novel Ru–B/SiO₂ amorphous catalyst used in benzene-selective hydrogenation / S.H. Xie, M.H. Qiao, H.X. Li [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. – 1999. – V. 176, № 1. – P. 129–134. DOI:10.1016/S0926-860X(98)00232-4
93. Liu, Z. The Effect of Boron on Selective Benzene Hydrogenation to Cyclohexene over Ruthenium Boride Powders / Z. Liu, W.L. Dai, B. Liu, J. F. Deng // J. Catal. – 1999. – V. 187, № 1. – P. 253–256. DOI:10.1006/jcat.1999.2597
94. Zhuang, L. Liquid Phase Hydrogenation of Phenol to Cyclohexenone Over A Pd–La–B Amorphous Catalyst / L. Zhuang, H.X. Li, W.L. Dai, M.H. Qiao // Chem. Lett. – 2003. – V. 32, № 11. – P. 1072–1073. DOI:10.1246/cl.2003.1072
95. Li, H. Liquid-phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over the Ce-doped Pd–B amorphous alloy catalyst / H. Li, J.L. Liu, H.X. Li // Mater. Lett. – 2008. – V. 62, № 2. – P. 297–300. DOI:10.1016/j.matlet.2007.05.015
96. Gallezot, P. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes / P. Gallezot, D. Richard // Catal. Rev. – 1998. – V. 40, № 1-2. – P. 81–126. DOI:10.1080/01614949808007106
97. Li, H. A Ce-promoted Ni–B amorphous alloy catalyst (Ni–Ce–B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol / H.X. Li, S.Y. Zhang, H.S. Luo // Mater. Lett. – 2004. – V. 58, № 22-23. – P. 2741–2746. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.04.003>
98. Wei, S. Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation / S.Q. Wei, H.Y. Cui, J.H. Wang [at al.] // Particology. – 2011. – V. 9, № 1. – P. 69–74. DOI:10.1016/j.partic.2010.05.009
99. Li, H. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts / H.X. Li, H.S. Luo, L. Zhuang [at al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2003. – V. 203, № 1-2. – P. 267–275. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00368-6
100. Chen, X. Controlled Formation of Ni–B Amorphous Alloy Nanoarray via Ultrasound-assisted Reductant-infiltration Strategy / X.Y. Chen, Z.Y. Lou, S.H. Xie [at al.] // Chem. Lett. – 2006. – V. 35, № 4. – P. 390–391. DOI:10.1246/cl.2006.390

101. *Pei, Y.* The modification effect of Fe on amorphous CoB alloy catalyst for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde / Y. Pei, P.J. Guo, M. H. Qiao [at al.] // *J. Catal.* – 2007. - V. 248, № 2. - P. 303-310. DOI:10.1016/j.jcat.2007.03.024
102. *Chen, X.* Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts / X.F. Chen, H.X. Li, H.S. Luo, M.H. Qiao // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. - V. 233, № 1-2. - P. 13-20. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00127-8
103. *Li, H.* Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion / H. Li, J. Liu, S.H. Xie [at al.] // *J. Catal.* – 2008. - V. 259, № 1. - P. 104-110. DOI:10.1016/j.jcat.2008.07.015
104. *Li, H.* Ultrasound-assisted preparation of a highly active and selective Co-B amorphous alloy catalyst in uniform spherical nanoparticles / H.X. Li, H. Li, J. Zhang [at al.] // *J. Catal.* – 2007. - V. 246, № 2. - P. 301-307. DOI:10.1016/j.jcat.2006.12.014
105. *Tong, D.* Preparation and characterization of amorphous Co-B catalysts with mesoporous structure / D.G. Tong, W. Chu, Y.Y. Luo [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. - V. 269, № 1-2. - P. 149-157. DOI:10.1016/j.molcata.2007.01.016
106. *Pei, Y.* Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Sn-promoted amorphous Co-B catalysts / Y. Pei, H.R. Hu, J. Fang [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. - V. 211, № 1-2. - P. 243-249. DOI:10.1016/j.molcata.2003.10.023
107. *Pei, Y.* A non-noble amorphous Co-Fe-B catalyst highly selective in liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol / Y. Pei, J.Q. Wang, Q. Fu [at al.] // *New J. Chem.* – 2005. - V. 29, № 8. - P. 992-994. DOI: 10.1039/B505701A
108. *Li, H.* Ultrasound-assisted Cinnamaldehyde Hydrogenation to Cinnamyl Alcohol at Atmospheric Pressure over Ru-B Amorphous Catalyst / H. Li, C.J. Ma, H.X. Li // *Chin. J. Chem.* – 2006. - V. 24, № 5. - P. 613-619. DOI:10.1002/cjoc.200690118
109. *Casagrande, M.* Liquid phase acetophenone hydrogenation on Ru/Cr/B catalysts supported on silica / M. Casagrande, L. Storaro, A. Talon [at al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2002. - V. 188, № 1-2. - P. 133-139. DOI:10.1016/S1381-1169(02)00079-1
110. *Ji, H.B.* Supported RuB amorphous alloy mediated 1 atm hydrogenation of carbonyl compounds under ambient temperature / H.B. Ji, Y.Y. Huang, L.X. Pei, X.D. Yao // *Catal. Commun.* – 2008. - V. 9, № 1. - P. 27-34. DOI:10.1016/j.catcom.2007.05.012
111. *Russell, T.W.* Catalytic reduction. 4. Hydrogenation of aldehydes over borohydride reduced nickel and palladium / T.W. Russell, D.M. Duncan, S.C. Hansen // *J. Org. Chem.* – 1977. - V. 42, № 3. - P. 551-552. DOI:10.1021/jo00423A034
112. *Razvalyaeva, A.V.* Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXVII. Hydrogenation of Carbonyl Compounds in the Presence of Supported Nickel Catalysts / A.V. Razvalyaeva, A.O. Sergeev [at al.] // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2024. - VOL. 94, № 2. - P. 267-272. DOI: 10.1134/S1070363224020014.
113. *Fang, J.* Liquid-phase chemoselective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over chromium-modified nanosized amorphous Ni-B Catalysts / J. Fang, X.Y. Chen, B. Liu [at al.] // *J. Catal.* – 2005. - V. 229, № 1. - P. 97-104. DOI:10.1016/j.jcat.2004.10.014
114. *Liu, B.* Highly selective amorphous Ni-Cr-B catalyst in 2-ethylanthraquinone hydrogenation to 2-ethylanthrahydroquinone / B. Liu, M.H. Qiao, J.Q. Wang, K.N. Fan // *Chem. Commun.* – 2002. - № 11. - P. 1236-1237. DOI: 10.1039/B202499N
115. *Moltinger, K.* Enantioselective borane reduction of ketones with oxazaborolidines boron-bound to nickel boride nanoparticles / K. Moltinger, M. Lopez, J. Court // *Tetrahedron Lett.* – 1999. - V. 40, № 48. - P. 8375-8378. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)01871-7
116. *Cividino, P.* New heterogeneous catalyst for enantioselective borane reduction of ketones: phosphinamide anchored to nickel boride / P. Cividino, J. Masson [at al.] // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2000. - V. 11. - P. 3049-3052. DOI: 10.1002/chin.200051087
117. *Moltinger, K.* Asymmetric reduction and hydrogenation over heterogeneous catalysts prepared by reacting nickel boride with norephedrine / K. Moltinger, M. Lopez, J. Court // *J. Mol. Catal. A.* – 1999. - V. 150, № 1-2. - P. 267-273. DOI:10.1016/S1381-1169(99)00212-5
118. *Moltinger, K.* Asymmetric reduction of acetophenone over heterogeneous oxazaborolidine catalysts / K. Moltinger, M. Lopez, J. Court // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2000. - V. 11, № 11. - P. 2263-2266. DOI:10.1016/S0957-4166(00)00191-9
119. *Guo, J.* Effects of nickel ethylenediamine complex on the preparation of Ni-B amorphous alloy catalyst with ultrasonic assistance / J. Guo, Y.J. Hou, C.H. Yang [at al.] // *Mater. Lett.* – 2012. - V. 67, № 1. - P. 151-153. DOI:10.1016/j.matlet.2011.09.059
120. *Guo, J.* Preparation of Ni-B amorphous alloy catalyst from nickel hydrazine complex with ultrasonic assistance / J. Guo, Y.J. Hou, C.H. Yang [at al.] // *Catal. Commun.* – 2011. - V. 16, № 1. - P. 86-89. DOI:10.1016/j.catcom.2011.09.008
121. *Guo, H.* Liquid phase glucose hydrogenation over Cr-promoted Ru-B amorphous alloy catalysts / H. Guo, H. Li, Y. Xu, M. Wang // *Mater. Lett.* – 2002. - V. 57, № 2. - P. 392-398. DOI:10.1016/S0167-577X(02)00798-X
122. *Heinen, A.W.* Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts / A.W. Heinen, J.A. Peters, H. Van Bekkum // *Carbohydr. Res.* – 2000. - V. 328, № 4. - P. 449-457. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)00146-4.
123. *Wright, L.W.* Sorbitol and mannitol / L.W. Wright // *Chemtech*, 1974 - P. 42-46. EID: 2-s2.0-8944243252
124. *Liaw, B.J.* Hydrogenation of fructose over amorphous nano-catalysts of CoNiB and polymer-stabilized CoNiB / B.J. Liaw, C.H. Chen, Y.Z. Chen // *Chem. Eng. J.* – 2010. - V. 157, № 1. - P. 140-145. DOI:10.1016/j.cej.2009.11.020
125. *Li, H.* A Novel Ruthenium-Phosphorus Amorphous Alloy Catalyst for Maltose Hydrogenation to Maltitol / H. Li, D.S. Chu, J. Liu [at al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2008. - V. 350, № 6. - P. 829-836. DOI:10.1002/adsc.200700606
126. *He, Y.* Characterization and catalytic behavior of amorphous Ni-B/AC catalysts prepared in different impregnation sequences / Y.G. He, M.H. Qiao, H.R. Hu [at al.] // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. - V. 228, № 1-2. - P. 29-37. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00983-8
127. *Ma, Z.* Preparation of Pd-B/TiO₂ amorphous alloy catalysts and their performance on liquid-phase hydrogenation of p-nitrophenol / Z.Y. Ma, L.X. Zhang, R.Z. Chen [at al.] // *Chem. Eng. J.* – 2008. - V. 138, № 1-3. - P. 517-522. DOI:10.1016/j.cej.2007.07.028
128. *Wen, H.* Catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds in presence of polymer-supported nano-amorphous Ni-B catalyst / H.L. Wen, K.S. Yao, Y.D. Zhang [at al.] // *Catal. Commun.* – 2009. - V. 10, № 8. - P. 1207-1211. DOI:10.1016/j.catcom.2009.01.030
129. *Varkolu, M.* Nitrobenzene hydrogenation over Ni/TiO₂ catalyst in vapour phase at atmospheric pressure: influence of preparation method / M. Varkolu, V. Velpula, R. Pochamoni [at al.] // *Appl. Petrochem. Res.* – 2016. - V. 6. - P. 15-23. DOI: 10.1007/s13203-015-0115-0

130. *Mokhov, V.M.* Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXI. Reduction of Nitroarenes Catalyzed by Immobilized Nickel Nanoparticles / V.M. Mokhov, Yu.V. Popov, D.N. Nebykov [at al.] // Russ. J. Gen. Chem. - 2019. - Vol. 89, Issue 8. - P. 1549-1553. DOI:10.1134/S1070363219080012
131. *Gavroy, D.* Continuous hydrogenation of adiponitrile on Raney nickel in a slurry bubble column / D. Gavroy, C. Joly-Vuillemin, G. Cordier [at al.] // Catal. Today. - 1995. - V. 24, № 1-2. - P. 103-109. DOI:10.1016/0920-5861(95)00003-X
132. *Coq, B.* Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile / B. Coq, D. Tichit, S. Ribet // J. Catal. - 2000. - V. 189, № 1. - P. 117-128. DOI:10.1006/jcat.1999.2694
133. *Li, H.* Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the Co-B amorphous alloy catalyst / H.X. Li, Y.D. Wu, H.S. Luo [at al.] // J. Catal. - 2003. - V. 214, № 1. - P. 15-25. DOI:10.1016/S0021-9517(02)00038-6
134. *Wang, M.* Comparative studies on the catalytic behaviors between the Ni-B amorphous alloy and other Ni-based catalysts during liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine / M.H. Wang, H.X. Li, Y.D. Wu, J. Zhang // Mater. Lett. - 2003. - V. 57, № 19. - P. 2954-2964. DOI:10.1016/S0167-577X(02)01404-0
135. *Li, H.* Comparative studies on catalytic behaviors of various Co- and Ni-based catalysts during liquid phase acetonitrile hydrogenation / H. X. Li, Y. D. Wu, Y. Wan [at al.] // Catal. Today. - 2004. - V. 93-95. - P. 493-503. DOI:10.1016/j.cattod.2004.06.128
136. *Li, H.* Liquid phase acetonitrile hydrogenation to ethylamine over a highly active and selective Ni-Co-B amorphous alloy catalyst / H.X. Li, Y.D. Wu, J. Zhang [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. - 2004. - V. 275, № 1-2. - P. 199-206. DOI:10.1016/j.apcata.2004.07.034
137. *Dallons, J.L.* Second order interactions in unsaturated nitriles hydrogenation / J.L. Dallons, G. Jannes, B. Delmon // Catal. Today. - V. 5, № 2, 1989, P. 257-264. DOI:10.1016/0920-5861(89)80030-6
138. *Yadav, G.D.* Liquid-phase hydrogenation of saturated and unsaturated nitriles: Activities and selectivities of bimetallic nickel-copper and nickel-iron catalysts supported on silica / G.D. Yadav, M.R. Kharkara // Appl. Catal. A: Gen. - 1995. - V. 126, № 1. - P. 115-123. DOI:10.1016/0926-860X(95)00039-9
139. *Kukula, P.* Selective hydrogenation of unsaturated nitriles to unsaturated amines over amorphous CoB and NiB alloys doped with chromium / P. Kukula, V. Gabova, K. Koprivova, P. Trtik // Catal. Today. - 2007. - V. 121, № 1-2. - P. 27-38. DOI:10.1016/j.cattod.2006.11.009
140. *Li, H.* Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni-B amorphous catalysts / H. Li, Y.Xu, H. Li, J.F. Deng // Appl. Catal. A: Gen. - 2001. - V. 216. - P. 51-58. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00544-0
141. *Popov, Yu.V.* Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XVI. Continuous Hydrogenation of Carbonitriles Catalyzed by Supported Nickel Nanoparticles / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, S.E. Latyshova [at al.] // Russ. J. Gen. Chem. - 2017.-Vol. 87, №. 10. - P. 2276-2281. DOI:10.1134/S107036321710005X
142. *Popov, Yu.V.* Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XVIII. Disproportionation and Cross-Coupling of Amines Catalyzed by Immobilized Nickel Nanoparticles / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, S.E. Latyshova [at al.] // Russ. J. Gen. Chem. - 2017. - V. 87, №. 12. - P. 2757-2761. DOI:10.1134/S1070363217120015
143. *Rajesh, B.* Effect of Synthesis Parameters on the Characteristics of Fe-B Nanoalloys for Dehydrogenation of Ethanol / B. Rajesh, N. Sasirekha, Y.W. Chen, S.P. Lee // Ind. Eng. Chem. Res. - 2007. - V. 46, № 7. - P. 2034-2041. DOI:10.1021/ie061552E
144. *Rajesh, B.* Physicochemical and catalytic properties of Fe-P ultrafine amorphous catalysts / B. Rajesh, N. Sasirekha, Y. W. Chen // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2007. - V. 275, № 1-2. - P. 174-182. DOI:10.1016/j.molcata.2007.05.027
145. *Rajesh, B.* Investigation of Fe-P-B ultrafine amorphous nanomaterials: Influence of synthesis parameters on physicochemical and catalytic properties / B. Rajesh, N. Sasirekha, S. P. Lee, H. Y. Kuo [at al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2008. - V. 289, № 1-2. - P. 69-75. DOI:10.1016/j.molcata.2008.04.013
146. *Ghattas, M.S.* Sodium-hypophosphite as a novel reducing agent in the preparation and characterization of silver/silica gel catalysts / M.S. Ghattas J. Mol. Catal. A: Chem. - 2006. - V. 248, № 1-2. - P. 175-180. DOI:10.1016/j.molcata.2005.12.014
147. *Ding, Z.* Promoted CO oxidation activity in the presence and absence of hydrogen over the TiO₂-supported Pt/Co-B bicomponent catalyst / Z.X. Ding, H.Y. Yang, J.F. Liu [at al.] // Appl. Catal. B: Environ. - 2011. - V. 101, № 3-4. - P. 326-332. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.10.001
148. *Miao, Q.* Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide / Q. Miao, G. Xiong, S. Sheng [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. - 1997. - V. 154, № 1-2. - P. 17-27. DOI:10.1016/S0926-860X(96)00377-8
149. *Ryu, J.H.* Promotion of palladium-based catalysts on metal monolith for partial oxidation of methane to syngas / J.H. Ryu, K.Y. Lee, H.J. Kim [at al.] // Appl. Catal. B: Environ. - 2008. - V. 80, № 3-4. - P. 306-312. DOI:10.1016/j.apcatb.2007.10.010
150. *Mudu, F.* Perovskite-type oxide catalysts for low temperature, anaerobic catalytic partial oxidation of methane to syngas / F. Mudu, B. Arstad, E. Bakken [at al.] // J. Catal. - 2010. - V. 275, № 1. - P. 25-33. DOI:10.1016/j.jcat.2010.07.004
151. *Li, K.* Partial oxidation of methane to syngas with air by lattice oxygen transfer over ZrO₂-modified Ce-Fe mixed oxides / K. Li, H. Wang, Y. Wei, D. Yan // Chem. Eng. J. - 2011. - V. 173, № 2. - P. 574-582. DOI:10.1016/j.cej.2011.08.006]
152. *Pena, M.* New catalytic routes for syngas and hydrogen production / M. Pena, J. Gomez, J.L.G. Fierro // Appl. Catal. A: Gen. - 1996. - V. 144, № 1-2. - P. 7-57. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00108-1
153. *Chen, L.* Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated-Al₂O₃-supported Ni and NiB catalysts / L. Chen, Y. Lu, Q. Hong, J. Lin [at al.] // Appl. Catal. A: Gen. - 2005. - V. 292. - P. 295-304 https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.010
154. *Ates, E.B.* Synthesis of Ni/Al₂O₃ catalysts via alkaline polyol method and hydrazine reduction method for the partial oxidation of methane / E.B. Ates, T.G. Altincekic, M.A.F. Oksuzomer // Turk J Chem. - 2021. - V 45, №4. - P. 967-985. DOI:10.3906/kim-2012-46
155. *Lewandowski, M.* Activity of Amorphous NiB/SiO₂ in Hydrotreating Model Reactions: Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT / M. Lewandowski, R. Janus, M. Wądrzyk [at al.] // ACS Omega. - 2025. - V. 10, № 34. - P. 38968-38984. DOI:10.1021/acsomega.5c04966
156. *Skrabalak, S.E.* On the possibility of metal borides for hydrodesulfurization / S.E. Skrabalak, K.S. Suslick // Chem Mater. - 2006.- V. 18, № 13. - P. 3103-3107. DOI: 10.1021/cm060341x

157. *Back, T.G.* Desulfurization of benzo- and dibenzothiophenes with nickel boride / T.G. Back, K.X. Yang, H.R. Krous // *J Org Chem.* – 1992. – V. 57, №7. – P. 1986–1990. DOI:10.1021/jo00033a017
158. *Chen, J.* Hydrodechlorination of chlorobenzene over NiB/SiO₂ and NiP/SiO₂ amorphous catalysts after being partially crystallized: A consideration of electronic and geometrical factors / J. X. Chen, D. H. Ci, R. J. Wang [at al.] // *Appl. Surface Sci.* – 2008. – V. 255, № 5. – P. 3300–3309 DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.09.035
159. *Wu, Z.* Synthesis of a Pd on Ni–B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination / Z.J. Wu, M.H. Zhang, Z.F. Zhao [at al.] // *J. Catal.* – 2008. – V. 256, № 2. – P. 323–330. DOI:10.1016/j.jcat.2008.03.026
160. *Wang, W.* Characterization and catalytic properties of Ni–Mo–B amorphous catalysts for phenol hydrodeoxygenation / W.Y. Wang, Y.Q. Yang, J.G. Bao [at al.] // *Catal. Commun.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 100–105. DOI:10.1016/j.catcom.2009.09.003
161. *Wang, W.* Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil / W. Wang, Y. Yang, H. Luo [at al.] // *Catal. Commun.* – 2011. – V. 12, № 6. – P. 436–440. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.11.001.
162. *Wang, W.* Preparation and hydrodeoxygenation properties of Co–Mo–O–B amorphous catalyst / W. Wang, Y. Yang, H.A. Luo [at al.] // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2011. – V. 102, № 1. – P. 207–217. DOI 10.1007/s11144-010-0253-4
163. *Joung, M.J.* Coupling reaction of alkenes with Bromo- carboxylic acid derivatives using nickel boride and borohydride exchange resin in methanol. / M J. Joung, J.H. Ahn, D.W. Lee [at al.] // *J Org Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 2755–2757. DOI:10.1021/jo972019z
164. *Sim, T.B.* A new coupling reaction of alkyl iodides with electron deficient alkenes using nickel boride (cat.)-borohydride exchange resin in methanol / T.B. Sim, J. Choi, M.J. Joung [at al.] // *J Org Chem.* – 1997. – V. 62, № 8. – P. 2357–2361. DOI:10.1021/jo961751f
165. *Wu, C.A.* Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution / C.A. Wu, F. Wu, Y. Bai [at al.] // *Mater Lett.* – 2005. – V. 59, № 14. – P.1748–1751. DOI:10.1016/j.matlet.2005.01.058

A. O. Sergeev, D. V. Nosulya, A. V. Cherikov, V. M. Mokhov

LOW-TEMPERATURE REDUCTION OF THE ACTIVE PHASE OF CATALYSTS: HISTORY AND PROSPECTS

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Vladimir M. Mokhov, mvtons@yandex.ru

Abstract. This review focuses on the low-temperature method for catalysts activation, which not only simplifies their production conditions but also significantly increases their catalytic activity and stability. The information about methods of chemical reduction of the active phase of the catalyst, as well as about the achievements in their application in catalysis of hydrogenation, dehydrogenation, oxidation and other processes, carried out from XX century up to nowadays is provided.

Keywords: catalysis, organic synthesis technology, low-temperature chemical activation, hydrazine, sodium borohydride

For citation: Sergeev A. O., Nosulya D. V., Cherikov A. V., Mokhov V. M. Low-temperature reduction of the active phase of catalysts: history and prospects. *Izvestiya VSTU.* 2026; 5(312): 6–30. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-6-30.

Information about the authors:

Alexander O. Sergeev – a post graduate student in the Department of TONS VSTU

e-mail: segeew@yandex.ru

Denis V. Nosulya – a magister's student in the Department of TONS VSTU

e-mail: d.nosulya@yandex.ru

Alexander V. Cherikov – is a post graduate student in the Department of TONS VSTU

e-mail: cherikov2000@mail.ru

Vladimir M. Mokhov – Dr. Sci. (Chem.), associate professor of the Department of TONS VSTU

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

e-mail: mvtons@yandex.ru

Contribution of the authors:

Alexander O. Sergeev – writing the article on reactions involving supported catalysts (sections 2.1–2.2).

Denis V. Nosulya – writing the article on reactions involving supported catalysts (sections 2.3–2.5).

Alexander V. Cherikov – writing the article on methods for producing supported catalysts (section 1).

Vladimir M. Mokhov – formulating the review objective, collecting and studying literature sources, and compiling the review material.

Статья поступила в редакцию – 25.02.2026, доработана – 03.04.2026, подписана в печать – 15.04.2026

The article was submitted – 25.02.2026, revised – 03.04.2026, accepted for publication – 15.04.2026

УДК 547.41
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-31-44

Обзорная статья
Review article

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

С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ АЦЕТАМИДИНЫ: СИНТЕЗ, СН-КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА И СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Оксана Витальевна Анищенко, anishchenko@vstu.ru

Авторы посвящают эту работу светлой памяти профессора В. Е. Шишкина – основателя научной школы химии фосфорорганических соединений Волгоградского государственного технического университета, под руководством которого были выполнены основополагающие исследования, обобщенные в данном обзоре.

Аннотация. Обобщены результаты систематических исследований в области химии С-фосфорилированных ацетамидинов, проведенных за последние двадцать лет в Волгоградском государственном техническом университете. Рассмотрены методы синтеза фосфорорганических ацетамидинов, включая классический подход на основе N-замещенных имидатов и усовершенствованный одnoreакторный синтез из гидроксидов имидатов. Установлено, что электроноакцепторные свойства диалкоксифосфорильной и N-замещенной амидиновой групп обуславливают подвижность протонов и выраженные СН-кислотные свойства метиленовой группы в структуре ацетамидинов, что позволяет получать соответствующие натриевые производные фосфорорганических ацетамидинов. Показано, что образующиеся карбанионы вступают в реакции с широким кругом электрофилов: алкилгалогенидами (алкилирование), ацилгалогенидами (С-ацилирование), диалкилхлорфосфатами и фенилдихлорфосфатом (фосфорилирование), триметилхлорсиланом (силилирование), бензолсульфонилхлоридом (бензолсульфонилирование), а также с акрилонитрилом (присоединение по Михаэлю). Это открывает возможности для синтеза большого разнообразия фосфорорганических соединений, включая структуры с двумя фосфорильными группами, фосфор-кремнийорганические амидины и полифункциональные производные. Отдельно рассмотрены реакции незамещенных по иминогруппе амидинов с ацетальдегидом, приводящие к устойчивым продуктам присоединения. На основе компьютерного прогноза PASS для синтезированных соединений предсказан широкий спектр биологической активности, что определяет перспективы их практического применения.

Ключевые слова: С-фосфорилированные ацетамидины, СН-кислотность, карбанионы, алкилирование, ацилирование, фосфорилирование, силилирование, бензолсульфонилирование, реакция Михаэля, биологическая активность

Для цитирования: Шишкин Е. В., Анищенко О. В., Шевченко М. А. С-фосфорилированные ацетамидины: синтез, СН-кислотные свойства и синтетический потенциал. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 31–44. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-31-44.

Информация об авторах:

Евгений Вениаминович Шишкин – д-р хим. наук, заведующий кафедрой ТОНС ВолгГТУ

Scopus ID: 7003414557

e-mail: shishkin@vstu.ru

Оксана Витальевна Анищенко – канд. хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ

Scopus ID: 36910931800

e-mail: anishchenko@vstu.ru

Мария Александровна Шевченко – канд. хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ

Scopus ID: 7007161336

e-mail: shevchenkomasha82@rambler.ru

Вклад авторов:

Е. В. Шишкин – разработка общей концепции исследования.

О. В. Анищенко – разработка идеи и проектирование методологии, написание статьи, редактирование.

М. А. Шевченко – разработка идеи и проектирование методологии, написание статьи.

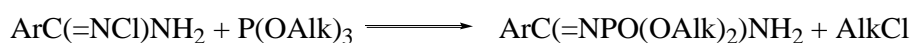
Введение

Амидины представляют собой важный класс органических соединений, находящихся широкое применение как промежуточные продукты

в органическом синтезе, в частности для получения гетероциклических систем, а также как целевые биологически активные вещества, используемые в медицине и сельском хозяйстве [1; 2].

Фундаментальные основы химии амидинов были заложены в классической монографии под редакцией S. Patai, где обобщены методы синтеза, физико-химические свойства и биологическая активность этого класса соединений [3].

Введение фосфорсодержащих фрагментов в структуру амидинов позволяет существенно расширить спектр их практического применения. Фосфорорганические соединения (ФОС) представляют собой один из наиболее практически значимых классов органических соединений. Благодаря уникальному сочетанию свойств и высокой биологической активности, они нашли широкое применение в различных



Практически одновременно за рубежом был запатентован способ получения фосфорилированных амидинов алкилированием тионофосфатов, и также была подтверждена их высокая пестицидная активность [7]. В последующие годы было показано, что фосфорсодержащие амидины проявляют фунгицидную, бактерицидную и другие виды активностей [8; 9].

Интерес к фосфорсодержащим амидинам и родственным структурам, таким как амидофосфаты, не ослабевает в мировой науке. Как подчеркивается в недавнем обзоре [10], поиск новых функционально замещенных производных в этом ряду и изучение их свойств является актуальной задачей, что обусловлено широким спектром их биологической активности – от пестицидов до противоопухолевых препаратов. Среди фосфорсодержащих амидинов и родственных им амидофосфатов особый интерес представляют соединения, проявляющие антивирусную, антибактериальную, антималярийную активность, а также ингибирующую активность в отношении ряда ферментов (уреазы, ацетил- и бутирилхолинэстеразы) [11; 12]. Систематизация данных по фосфорсодержащим соединениям с азотными функциями была проведена в классическом обзоре Забирова и соавторов, где обобщены методы синтеза и свойства N-фосфорилированных амидов [13].

Несмотря на то, что химия амидинов в целом хорошо изучена, вопросы, связанные с проявлением СН-кислотных свойств в ряду фосфорилированных ацетамидинов, долгое время оставались вне поля зрения исследователей. Между тем, наличие активированной метиленовой группы открывает широкие возможности для функционализации таких соединений и создания на их основе новых классов фосфорорганических ве-

областях: в сельском хозяйстве – как пестициды (инсектициды, фунгициды и гербициды и др.); в промышленности – как компоненты смазочных материалов, гидравлических жидкостей и пластиков; в медицине – как противоопухолевые, противовирусные препараты и средства для лечения остеопороза [4; 5].

Интерес к фосфорсодержащим амидинам возник еще в начале 1960-х годов. В пионерской работе Г. И. Деркача и А. В. Кирсанова был предложен первый метод их синтеза – взаимодействие N-хлорамидинов с соединениями трехвалентного фосфора, и уже тогда была отмечена их высокая инсектицидная активность [6]:

шество, включая биологически активные соединения и ценные синтетические интермедиаты.

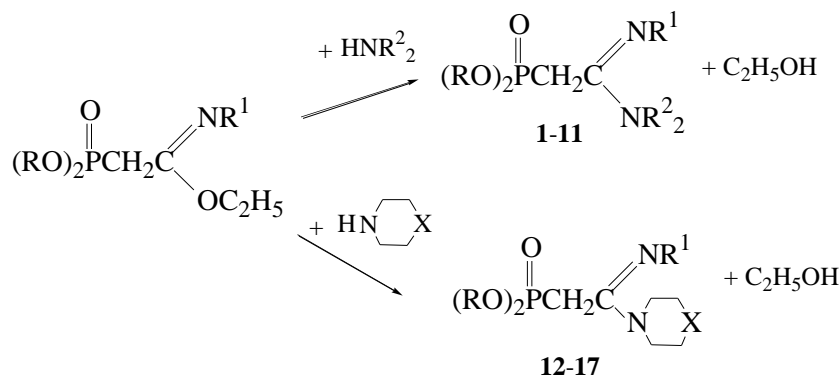
Настоящий обзор обобщает результаты цикла работ, выполненных на кафедре «Технология основного органического и нефтехимического синтеза» Волгоградского государственного технического университета в период с 2005 по 2025 гг. Эти исследования были направлены на разработку методов синтеза С-фосфорилированных ацетамидинов, изучение их СН-кислотных свойств и систематическое исследование реакций их карбанионных производных с различными электрофилами, а также изучение реакционной способности по атому азота амидиновой группы.

1. Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов

Синтез на основе N-замещенных С-фосфорилированных ацетимидатов

Первоначально для получения целевых С-фосфорилированных ацетамидинов был использован подход, основанный на реакции амидирования соответствующих N-замещенных С-фосфорилированных ацетимидатов вторичными аминами [14;15]. Наличие электроноакцепторных заместителей у атома азота иминогруппы существенно повышает электрофильность углеродного атома имидазной группы, что облегчает ее атаку нуклеофильными реагентами – вторичными аминами.

Данным методом была синтезирована широкая серия С-фосфорилированных ацетамидинов с варьируемыми алкоксильными радикалами у атома фосфора ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$), заместителями при имино-атоме азота ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NC}_6\text{H}_5$) и различными амидными фрагментами (диэтил-, дипропил-, дибутиламино, морфолино, пиперидино) [14; 15].



R = i-C₃H₇ (4, 5, 9-11, 15), C₄H₉ (1-3, 6-8, 12-14, 16-17);

R¹ = CH₃C(O) (1-5, 14), C₆H₅C(O) (6-12, 15), Si(CH₃)₃ (13), C(C₆H₅)=NC₆H₅ (16, 17);

R² = C₂H₅ (1, 4, 8, 11), C₃H₇ (2, 5, 6, 9), C₄H₉ (7, 10), i-C₄H₉ (3); X = O (12-15), CH₂ (16-17);

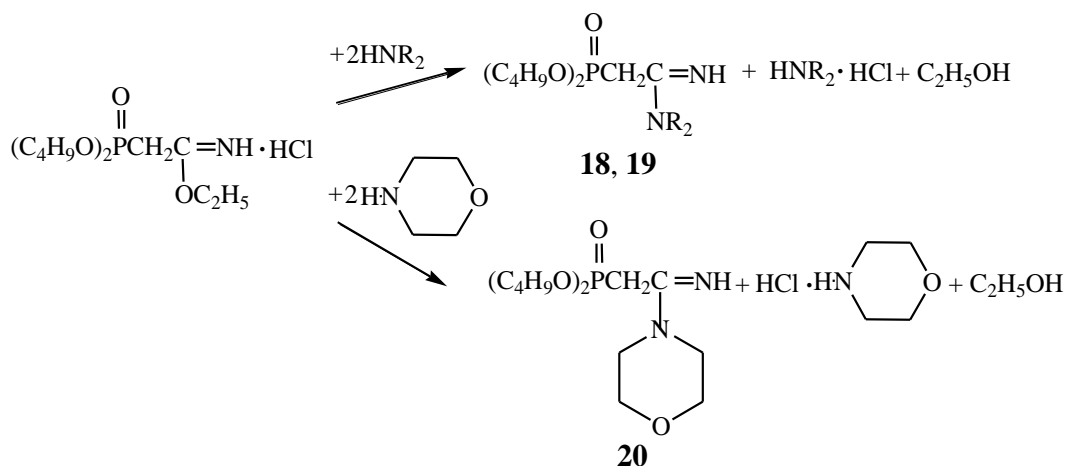
Установлено, что реакция с алифатическими аминами (диэтил-, дипропил-, дибутил-, диизобутиламин) протекает до полного завершения при температуре 50–60 °С в течение трех часов без растворителя. При использовании менее основного морфолина (его основность ниже на 2–3 порядка по сравнению с алифатическими аминами) для завершения процесса требуется более длительное нагревание (семь часов). Синтезы проводили при мольном соотношении имидат : амин = 1 : 1.5.

Выделение целевых продуктов (1-17) осуществляли удалением в вакууме образующегося этанола и избытка амина, с последующей очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлороформ : диэтиловый эфир : гексан = 1 : 2 : 1). Синтезированные соединения представляют собой вязкие светло-желтые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. Их состав и структура подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии, а также молекулярной рефракции [14].

Важно отметить, что использование N-замещенных имидатов и вторичных аминов исключает образование дополнительных NH-кислотных центров в образующихся амидинах, которые могли бы осложнять изучение СН-кислотных свойств метиленовой группы.

Оптимизированный метод синтеза из гидрохлоридов имидатов

С целью сокращения числа стадий и упрощения технологического оформления процесса был разработан метод получения фосфорилированных амидинов непосредственно из гидрохлоридов C-фосфорилированных имидатов, минуя стадию выделения свободных иминоэфиров [16; 17]. В этом случае гидрохлорид имидата вводили в реакцию с избытком вторичного амина, который выполняет роль как нуклеофильного реагента, так и акцептора хлористого водорода. Реакцию проводили в среде безводного диоксана при температуре 5–10 °С с последующим выдерживанием реакционной смеси при 60 °С. Выходы целевых продуктов (18-20) составили 85–90 %.



R = C₂H₅ (18), C₄H₉ (19);

По реакционной способности в реакции с натрием С-фосфорилированные ацетамидины сходны с ранее изученными N-замещенными С-фосфорилированными ацетимидатами [23], однако уступают малоновому эфиру. Образующиеся натриевые производные представляют собой удобные синтоны, поскольку атом натрия может быть легко замещен на различные функциональные группы или галогены при взаимодействии с соответствующими электрофилами.

Реакции натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с электрофилами (С-функционализация)

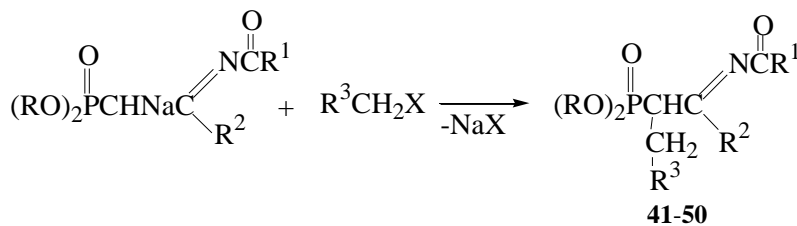
Наличие высокореакционноспособного карбанионного центра в натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов открывает широкие возможности для их функционализации. В рамках проведенных исследований было изучено взаимодействие этих интерме-

диатов с различными классами электрофильных реагентов.

Реакции алкилирования

В ряду фосфорорганических соединений алкилирование позволяет не только удлинять углеродный скелет, но и вводить функциональные группы, определяющие биологическую активность конечных продуктов. Так, наличие алкильных, бензильных или карбоксилатных заместителей в α-положении к фосфорильной группе часто коррелирует с ингибирующей активностью в отношении протеаз и эстераз [24].

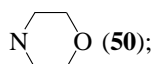
Была исследована реакция натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с алкилгалогенидами, различающимися по электрофильным свойствам: иодистый метил, бромистый этил, иодистый бутил, а также с функционально замещенными галогенидами – этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты и хлористым бензилом [21]:



R=i-C₃H₇ (42, 47, 49), C₄H₉ (41, 43-46, 48, 50);

R¹=CH₃ (42-45, 47-49), C₆H₅ (41, 46, 50);

R²=N(C₂H₅)₂ (44, 47), N(C₃H₇)₂ (41, 42, 45, 46, 48, 49), N(i-C₄H₉)₂ (43),



R³=H (41, 42, 50), CH₃(43), C₃H₇(44), C₆H₅ (48-49), COOC₂H₅ (45-47);

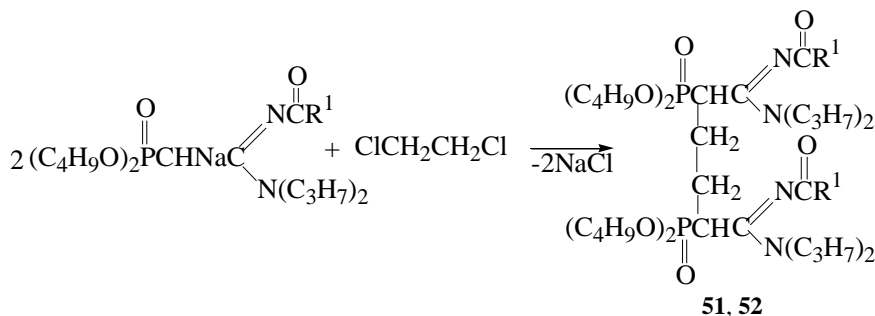
X=J (41, 42, 44, 50), Br (43), Cl (45-49);

Синтезы проводили в среде диоксана, добавляя алкилгалогенид к раствору натриевого производного, полученного «in situ».

Условия реакции варьируют в зависимости от активности галогенида: с наиболее активным иодистым метилом реакция завершается за 3 ч при 40 °С, в то время как с малоактивным хло-

ристым бензилом требуется 9 ч при 50 °С.

При использовании в качестве алкилирующего реагента 1,2-дихлорэтана при мольном соотношении натриевое производное С-фосфорилированного ацетамидина : 1,2-дихлорэтан = 2:1 образуются соответствующие бисамидины:



R¹=CH₃ (51) ;R¹=C₆H₅ (52);

Выходы продуктов С-алкилирования (**41-52**) составили 78–87 %.

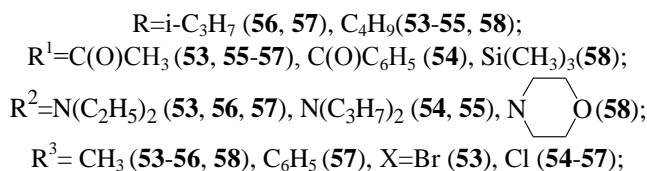
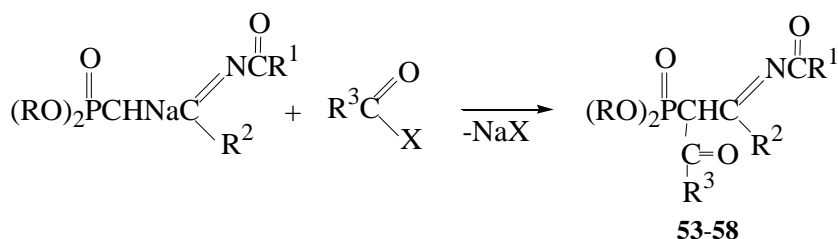
Реакция предположительно протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N2) и приводит к образованию С-фосфорилированных алкиламидинов, содержащих различные заместители (алкильные, бензильный, карбэтоксиметильный) у бывшего метиленового углерода. Строение продуктов подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии [22].

Реакции ацилирования

Ацилирование используется для синтеза β-кетофосфонатов и родственных структур, ко-

торые проявляют разнообразную биологическую активность, включая ингибирование ферментов и противоопухолевые свойства, и служат удобными промежуточными соединениями в синтезе гетероциклов [25].

Взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с хлорангидридами и бромангидридами карбоновых кислот (ацетилбромидом, ацетилхлоридом, бензоилхлоридом) протекает селективно с образованием продуктов С-ацилирования – фосфорорганических кетонов (**53-58**) [26].



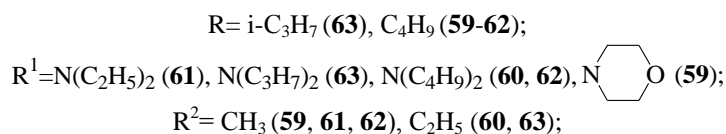
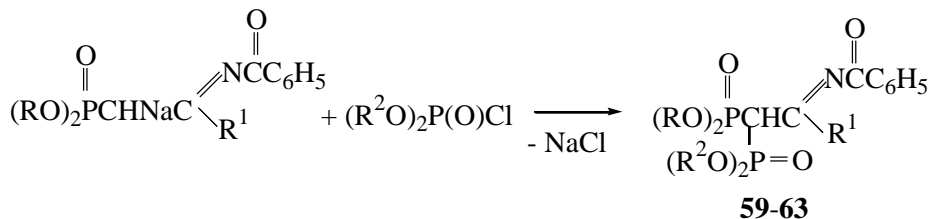
Наиболее активным ацилирующим агентом является бромистый ацетил, реакция с которым завершается за 1 ч при 50–60 °С. Для завершения реакции с хлористым бензоилом требуется нагревание в течение 4 ч.

Выходы С-ацилированных производных составили 80–86 %. Процесс сопровождается образованием соответствующих галогенидов натрия, выход которых близок к количественному, что свидетельствует о высокой степени превращения.

Реакции фосфорилирования

Соединения с двумя фосфорильными группами представляют интерес как лиганды для катализа и потенциальные ингибиторы фосфатаз [27].

Взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с диалкилхлорфосфатами (диметил- и диэтилхлорфосфатами) приводит к образованию N-замещенных бис(диалкоксифосфорил)ацетамидинов (**59-63**) – соединений, содержащих в своей структуре две фосфорильные группы [28; 29].



Реакцию проводили при мольном соотношении реагентов 1 : 1 при 50 °С в течение 3 ч. Более активным фосфорилирующим агентом

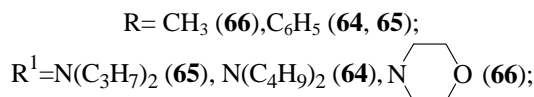
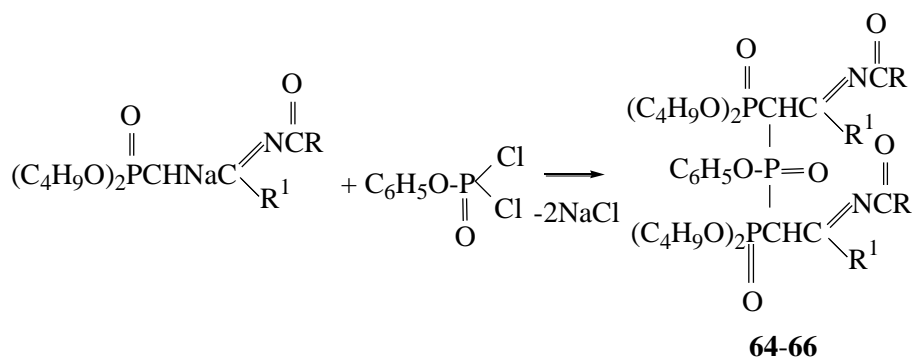
является диметилхлорфосфат. Выходы целевых продуктов составили более 80 %.

Бифункциональные фосфорилирующие аген-

ты позволяют получать симметричные структуры с двумя амидиновыми группами, перспективные для создания хелатирующих лигандов [30].

При использовании бифункционального электрофила – фенилдихлорфосфата – реакцию с С-фосфорилированными амидинами проводили при мольном соотношении натриевое

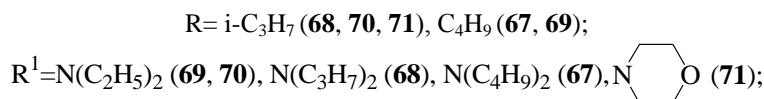
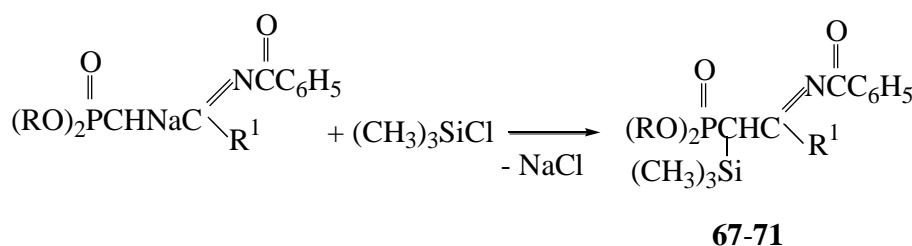
производное : фенилдихлорфосфат = 2 : 1 [31]. В этом случае образуются фенилди[N-замещенные(2-диалкоксифосфорил)ацетамидин]фосфонаты (**64-66**) – соединения, содержащие две амидиновые группы, связанные через центральный атом фосфора. Выходы продуктов составили 83–85 %.



Реакции синтеза кремнийсодержащих фосфорорганических амидинов

Введение триметилсилильной группы повышает липофильность соединений и используется для создания гибридных фосфор-кремнийорганических структур, перспективных в медицинской химии [32].

Реакция натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с триметилхлорсиланом протекает в мягких условиях (50 °С, 3 ч) с образованием нового класса гибридных фосфор-кремнийорганических соединений – 2-триметилсилил-замещенных С-фосфорилированных ацетамидинов (**67-71**) [33]:

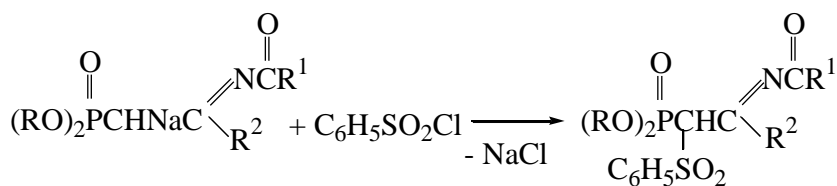


Выходы продуктов силилирования составили 82–87 %. Наличие связи С–Si подтверждается в ИК-спектрах появлением полос поглощения в области 750–890 см⁻¹.


Еще одним направлением функционализации натриевых производных С-фосфорилиро-

ванных ацетамидинов является их взаимодействие с бензолсульфохлоридом [34].

Сульфонильные производные фосфорорганических соединений проявляют ингибирующую активность в отношении ферментов и представляют интерес для медицинской химии [35].



72-76

R = i-C₃H₇ (73, 75), C₄H₉ (72, 74, 76);R¹ = CH₃ (74), C₆H₅ (72, 73, 75, 76);R¹ = N(C₃H₇)₂ (72, 74), N(C₄H₉)₂ (73), N  O (75, 76);

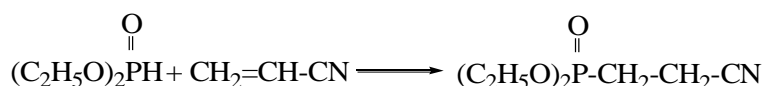
Реакция протекает селективно при комнатной температуре и мольном соотношении реагентов 1 : 1,02 с образованием соответствующих бензолсульфонильных производных (72-76).

Для завершения процесса реакцию необходимо нагревать до 50–60 °С в течение 5 ч. Выходы целевых продуктов составили 85–89 %.

Присоединение по Михаэлю (цианэтилирование)

Нитрильная группа служит удобным синтоном для дальнейших превращений, включая синтез аминокислот и гетероциклов, что делает цианэтилированные производные ценными прекурсорами [36].

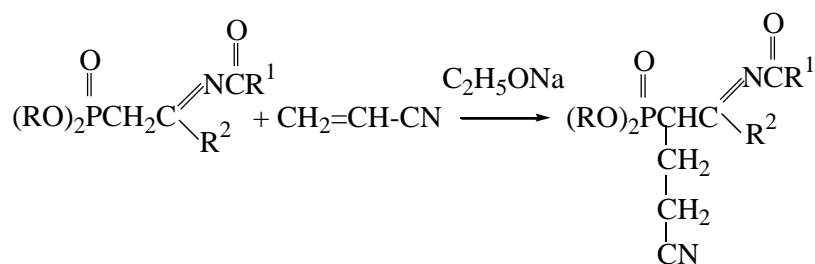
Развивая подход, предложенный в классических работах А. Н. Пудовика и Н. М. Лебедевой по присоединению диалкилфосфитов к акрилонитрилу [20; 21]:




мы применили аналогичную методологию к С-фосфорилированным ацетамидинам.

Изучено взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов с акрилонитрилом в присутствии каталитических количеств этилата на-

трия [37]. Реакция нуклеофильного присоединения по Михаэлю протекает через стадию образования карбаниона и приводит к С-цианэтилированным производным (77-81):



77-81

R = i-C₃H₇ (77), C₄H₉ (78-81);R¹ = CH₃ (77, 78, 81), C₆H₅ (79, 80);R¹ = N(C₂H₅)₂ (77), N(C₃H₇)₂ (78, 79), N  O (80, 81);

Процесс проводили при комнатной температуре с последующим нагреванием до 60 °С в течение 2 ч. Выходы целевых продуктов составили 73–82 %.

В ИК-спектрах полученных соединений присутствует характерная полоса поглощения нитрильной группы при 2248 см⁻¹.

Реакции С-фосфорилированных ацетамидинов по атому азота (конденсация с карбонильными соединениями)

Реакции с карбонильными соединениями широко используются в синтезе азотсодержащих гетероциклов и биоактивных молекул [38].

Наличие нуклеофильного центра – атома азо-

ментов согласуется с известными данными для родственных фосфорорганических структур. Так, в обзоре Oliveira и соавторов [11] показано, что фосфорамилаты проявляют ингибирующую активность в отношении ацетил- и бутирилхолинэстеразы, а также уреазы, что подтверждает перспективность поиска биоактивных молекул в ряду фосфорсодержащих амидинов. Кроме того, для некоторых синтезированных соединений прогнозируется дерматологическая активность [16] и способность выступать в роли маточных релаксантов [33] или стимуляторов роста растений [17].

Столь широкий спектр потенциальной биологической активности делает синтезированные С-фосфорилированные ацетамидины и их производные перспективными объектами для углубленных биологических испытаний и последующей разработки на их основе новых фармакологических и агрохимических препаратов.

Заключение

Проведенные исследования показали, что С-фосфорилированные ацетамидины являются удобными и перспективными синтонами в химии фосфорорганических соединений. Благодаря выраженным СН-кислотным свойствам, они могут быть легко функционализированы по метиленовой группе, что открывает доступ к широкому кругу новых структур: продуктам алкилирования, ацилирования, фосфорилирования, силилирования, а также цианэтилированным и сульфонилированным производным. Показана возможность получения соединений с двумя фосфорильными группами и гибридных фосфор-кремнийорганических структур. Дальнейшие исследования в этой области, помимо экспериментальной проверки прогнозируемых видов активности, должны быть направлены на расширение круга электрофильных реагентов. Перспективным представляется также изучение комплексообразующих свойств синтезированных амидинов с ионами металлов, что активно исследуется в мировой практике для создания новых диагностических и терапевтических агентов [41; 42]. Кроме того, синтезированные нами соединения с несколькими фосфорильными группами могут найти применение не только как потенциальные лекарственные средства, но и как компоненты для создания новых материалов, что соответствует современным тенденциям использования ФОС в промышленности [5; 43].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Граник, В. Г. Успехи химии амидинов / В. Г. Граник // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 4. – С. 669–703.
2. Гатауллин, Р. Р. Синтез амидинов из о-алкениланилинов и их циклизация в полифосфорной кислоте / Р. Р. Гатауллин, И. С. Афонькин, И. Б. Абдрахманов, Г. А. Толстикова // Известия РАН. Серия химическая. – 2001. – № 3. – С. 522–524.
3. Patai, S. The chemistry of Amidines and Imidates / S. Patai. – London: Interscience, 1975. – 562 p.
4. Corbridge, D. E. C. Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology / D. E. C. Corbridge. – 6th ed. – CRC Press, 2016. – 1401 p.
5. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. – 16-е изд. – М.: Новая волна, 2016. – 1216 с.
6. А. с. 151685 СССР, МПК С 07 с. Способ получения фосфорилированных амидинов / Г. И. Деркач, А. В. Кирсанов. – №741770/23-4; заявл. 02.08.1961; опубл. 15.11.1962, Бюл. № 22. – 2 с.
7. Пат. 3632646 США, МПК С 07 F 9/00. Phosphorylated amidines and their use as insecticides and acaricides / F. M. Pallos. – Заявл. 29.08.69; опубл. 04.01.72.
8. Шишкин, В. Е. Синтез и реакции С-фосфорилированных имидатов и фосфорилированных гидроксимидатов : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.08 / В. Е. Шишкин. – Казань, 1986. – 473 с.
9. Шишкин, В. Е. Фосфорилированные иминоэфиры в реакциях с аммиаком и аминами / В. Е. Шишкин, Ю. Л. Зотов, Б. И. Но // Журнал общей химии. – 1978. – Т. 48. – С. 78–82.
10. Куандыкова, А. Б. Синтез, молекулярные и кристаллические структуры тетраэтил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) и тетрапропил 1,3-фениленбис(фосфорамидата) / А. Б. Куандыкова [и др.] // Academic Scientific Journal of Chemistry. – 2024. – № 1. – С. 70–82.
11. Oliveira, F. M. The diverse pharmacology and medicinal chemistry of phosphoramidates – a review / F. M. Oliveira, L. C. A. Barbosa, F. M. D. Ismail // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 18998–19012.
12. Recent advances in the synthesis of phosphoramidate derivatives: A comprehensive review and analysis // Synthetic Communications. – 2024. – Vol. 54, № 22. – P. 1909–1939.
13. Забиров, Н. Г. N-Фосфорилированные амиды и тиоамиды / Н. Г. Забиров, Ф. М. Шамсвалеев, Р. А. Черкасов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 10. – С. 2189–2219.
14. Шишкин, В. Е. Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, обладающих СН-кислотностью / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 56–59.
15. Шишкин, В. Е. Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих СН-кислотную метиленовую группу / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Ю. В. Попов, Е. В. Гурба, Нят Банг Чау // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 1. – С. 64–68.
16. Шишкин, В. Е. Новый малостадийный способ получения фосфорорганических амидинов / В. Е. Шишкин, О. В. Анищенко, М. А. Шевченко, И. А. Кошелева, Н. А. Соколов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 18–21.

17. Шишкин, Е. В. Синтез фосфорилированных ацетамидинов и их конденсация с ацетальдегидом / Е. В. Шишкин, О. В. Анищенко, М. А. Шевченко, А. В. Чериков, А. О. Сергеев // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2025. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 32–35.
18. Гурба, Е. В. Синтез фосфорорганических соединений реакциями СН-кислотных амидинов: дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Гурба – Волгоград, 2012. – 125 с.
19. Медников, Е. В. Синтез N-замещенных фосфорсодержащих иминоэфиров и их свойства: дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Медников. – Волгоград, 1982. – 211 с.
20. Пудовик, А. Н. Реакции присоединения эфиров фосфористой кислоты к непредельным соединениям / А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева // Журнал общей химии. – 1952. – Т. 22, № 12. – С. 2128–2135.
21. Пудовик, А. Н. Взаимодействие эфиров фосфорилуксусной кислоты с акрилонитрилом / А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева // Журнал общей химии. – 1955. – Т. 25. – С. 1920–1926, 2235–2240.
22. Шишкин, В. Е. Алкилирование С-фосфорилированных ацетамидинов, основанное на подвижности атомов водорода метиленовой группы / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 60–63.
23. Шишкин, В. Е. С-фосфорилированные ацетимидаты – новый класс фосфорорганических СН-кислотных соединений / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, О. В. Анищенко, Б. И. Но // Доклады академии наук. – 2001. – Т. 380, № 5. – С. 645–648.
24. Mucha, A. Remarkable potential of the α -aminophosphonate/phosphinate structural motif in medicinal chemistry / A. Mucha, P. Kafarski, L. Berlicki // Journal of Medicinal Chemistry. – 2011. – Vol. 54, № 17. – P. 5955–5980.
25. Abdou, W. M. Recent advances in the chemistry of β -ketophosphonates and their applications / W. M. Abdou, R. F. Barghash, M. S. Bekheit // Synthetic Communications. – 2012. – Vol. 42, № 21. – P. 3081–3112.
26. Шишкин, В. Е. С-фосфорилированные ацетамидины с активированной метиленовой группой в реакции ацилирования / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 56–58.
27. Mucha, A. Synthesis and modifications of phosphonic acid derivatives / A. Mucha // Molecules. – 2017. – Vol. 22, № 3. – P. 432–458.
28. Шишкин, В. Е. Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих две фосфорильные группы / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Е. В. Гурба, Нят Банг Чау // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 27–30.
29. Шишкин, В. Е. Взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов с диалкилхлорфосфатами / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Е. В. Гурба, Ч. Н. Банг, Б. Д. Еменка // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, № 4. – С. 546–548.
30. Orsini, F. Aminophosphonic acids and derivatives. Synthesis and biological applications / F. Orsini, G. Sello, M. Sisti // Current Medicinal Chemistry. – 2010. – Vol. 17, № 3. – P. 264–289.
31. Шишкин, В. Е. Взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов с фенилдихлорфосфатом / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Е. В. Гурба // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 66–68.
32. Showell, G. A. Chemistry challenges in lead optimization: silicon isosteres in drug discovery / G. A. Showell, J. S. Mills // Drug Discovery Today. – 2003. – Vol. 8, № 12. – P. 551–556.
33. Шишкин, В. Е. Взаимодействие СН-кислотных С-фосфорилированных ацетамидинов с триметилхлорсиланом / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Ю. В. Попов, Е. В. Гурба, Б. Д. Еменка // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 2. – С. 221–224.
34. Шишкин, В. Е. Синтез С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих бензолсульфонильную группу / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Ю. В. Попов, Е. В. Гурба // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 6. – С. 948–951.
35. Supuran, C. T. Carbonic anhydrase inhibitors and their therapeutic potential / C. T. Supuran, A. Scozzafava // Expert Opinion on Therapeutic Patents. – 2000. – Vol. 10, № 5. – P. 575–600.
36. Kukhar, V. P. Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids / V. P. Kukhar, H. R. Hudson. – Chichester: John Wiley & Sons, 2000. – 634 p.
37. Шишкин, В. Е. Взаимодействие С-фосфорилированных ацетамидинов с акрилонитрилом / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко, Е. В. Гурба // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 30–32.
38. Patai, S. The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond / S. Patai. – London: Interscience Publishers, 1970. – 794 p.
39. Поройков, В. В. Компьютерный прогноз спектров биологической активности органических соединений: возможности и ограничения / В. В. Поройков, Д. А. Филимонов, Т. А. Глориозова [и др.] // Известия Академии Наук. – 2019. – С. 2143–2154.
40. Tkachuk, D. O. Biological Activity Calculated by the PASS Method and Experimental Assessment of the Acidity of NH Groups in Sulphonamide Polychloroethylated Arenes and Glycine derivatives in Dimethyl Sulfoxide Medium / D. O. Tkachuk, Y. A. Aizina, N. S. Shaglaeva // Chemistry for Sustainable Development. – 2024. – Vol. 32, № 3. – P. 303–309.
41. Прищенко, А. А. Синтез функционализированных фосфорсодержащих аминокислот на основе кремнийорганической методологии / А. А. Прищенко, М. В. Ливанцов, О. П. Новикова [и др.] // Третий Международный Симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2024 : тез. докл. – 2024.
42. Bubnov, Yu. N. Enamine-based synthesis of functionalized aminoalkyl compounds bearing 3-, 4- or 5-coordinated phosphorus atom / Yu. N. Bubnov, A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – № 7. – P. 1953–1961.
43. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. – Ч. 1 : Пестициды. – М., 2023. – 889 с.

REFERENCES

1. Granik V. G. Uspekhi khimii amidinov / V. G. Granik // Uspekhi khimii. – 1983. – T. 52, vyp. 4. – S. 669–703.
2. Gataullin, R. R., Sintez amidinov iz o-alkenilanilinov i ikh tsiklizatsiya v polifosfornoy kislyote / R. R. Gataullin, I. S. Afon'kin, I. B. Abdrakhmanov, G. A. Tolstikov // Izvestiya RAN. Seriya khimicheskaya. – 2001. – № 3. – S. 522–524.
3. Patai, S. The chemistry of Amidines and Imidates / S. Patai. – London: Interscience, 1975. – 562 p.
4. Corbridge, D. E. C. Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology / D. E. C. Corbridge. – 6th ed. – CRC Press, 2016. – 1401 p.
5. Mashkovskiy, M. D. Lekarstvennye sredstva / M. D. Mashkovskiy. – 16-e izd. – M.: Novaya volna, 2016. – 1216 s.
6. A. s. 151685 SSSR, MPK S 07 s. Sposob polucheniya fosforilirovannykh amidinov / G. I. Derkach, A. V. Kirsanov. – № 741770/23-4; zayavl. 02.08.1961 ; opubl. 15.11.1962, Byul. № 22. – 2 s.
7. Pat. 3632646 USA, IPC C 07 F 9/00. Phosphorylated amidines and their use as insecticides and acaricides / F. M. Pallos. – Appl. 29.08.69 ; publ. 04.01.72.
8. Shishkin, V. E. Sintez i reaktzii S-fosforilirovannykh imidatov i fosforilirovannykh gidroksiimidatov : diss. ... d-ra khim. nauk. – Kazan, 1986. – 473 s.
9. Shishkin, V. E. Fosforilirovannyye iminoefiry v reaktsiyakh s ammiakom i aminami / V. E. Shishkin, Yu. L. Zotov, B. I. No // Zhurnal obshchey khimii. – 1978. – T. 48. – S. 78–82.
10. Kuandykova, A. B. Sintez, molekulyarnyye i kristallicheskie struktury tetraetil 1,3-fenilenbis(fosforamidata) i tetrapropil 1,3-fenilenbis(fosforamidata) / A. B. Kuandykova [i dr.] // Academic Scientific Journal of Chemistry. – 2024. – № 1. – S. 70–82.
11. Oliveira, F. M. The diverse pharmacology and medicinal chemistry of phosphoramidates – a review / F. M. Oliveira, L. C. A. Barbosa, F. M. D. Ismail // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 18998–19012.
12. Recent advances in the synthesis of phosphoramidate derivatives: A comprehensive review and analysis // Synthetic Communications. – 2024. – Vol. 54, № 22. – P. 1909–1939.
13. Zabiroy, N. G. N-Fosforilirovannyye amidyy i tioamidyy / N. G. Zabiroy, F. M. Shamsevaleev, R. A. Cherkasov // Uspekhi khimii. – 1991. – T. 60, № 10. – S. 2189–2219.
14. Shishkin, V. E. Sintez S-fosforilirovannykh atsetamidinov, obladayushchikh SN-kislotsnost'yu / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov., Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 1 / VolgGTU. – Volgograd, 2008. – S. 56–59. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov; vyp. 5).
15. Shishkin, V. E. Synthesis of C-phosphorylated acetamidines containing CH-acidic methylene group / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko, Yu. V. Popov, E. V. Gurba, C. N. Bang // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80, № 1. – P. 60–64.
16. Shishkin V. E. Novyy malostadiynnyy sposob polucheniya fosfororganicheskikh amidinov / V. E. Shishkin, O. V. Anishchenko, M. A. Shevchenko, I. A. Kosheleva, N. A. Sokolov // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2018. – S. 18–21. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov; vyp. 8).
17. Shishkin, E. V. Sintez fosforilirovannykh atsetamidinov i ikh kondensatsiya s atsetal'degidom / E. V. Shishkin, O. V. Anishchenko, M. A. Shevchenko, A. V. Cherkov, A. O. Sergeev // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU. – Volgograd, 2025. – S. 32–35. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov; vyp. 9).
18. Gyrba, E. V. Sintez fosfororganicheskikh soedineniy reaktziymi S-H-kislotsnuh amidinov. diss. ... kand. khim. nauk. – Volgograd, 2012. – 125 s.
19. Mednikov, E. V. Sintez N-zameshchennykh fosforsoederzhashchikh iminoefirov i ikh svoystva: diss. ... kand. khim. nauk. – Volgograd, 1982. – 211 s.
20. Pudovik, A. N. Reaktzii prisoedineniya efirov fosforistoy kisloty k nepredel'nym soedineniyam / A. N. Pudovik, N. M. Lebedeva // Zhurnal obshchey khimii. – 1952. – T. 22, № 12. – S. 2128–2135.
21. Pudovik, A. N. Vzaimodeystvie efirov fosforiluk-susnoy kisloty s akrilonitrilom / A. N. Pudovik, N. M. Lebedeva // Zhurnal obshchey khimii. – 1955. – T. 25. – S. 1920–1926, 2235–2240.
22. Shishkin, V. E. Alkilirovanie S-fosforilirovannykh atsetamidinov, osnovannoe na podvizhnosti atomov vodoroda metilenovoy gruppy / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 1 / VolgGTU. – Volgograd, 2008. – S. 60–63. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov; vyp. 5).
23. Shishkin, V. E. C-phosphorylated acetimidates, a new class of organophosphorus C-H acidic compounds / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, O. V. Anishchenko, B. I. No // Doklady Chemistry. – 2001. – Vol. 380, № 4-6. – P. 290–292.
24. Mucha, A. Remarkable potential of the α -amino-phosphonate/phosphinate structural motif in medicinal chemistry / A. Mucha, P. Kafarski, Ł. Berlicki // Journal of Medicinal Chemistry. – 2011. – Vol. 54, № 17. – P. 5955–5980.
25. Abdou, W. M. Recent advances in the chemistry of β -ketophosphonates and their applications / W. M. Abdou, R. F. Barghash, M. S. Bekheit // Synthetic Communications. – 2012. – Vol. 42, № 21. – P. 3081–3112.
26. Shishkin, V. E. C-fosforilirovannyye atsetamidiny s aktivirovannoy metilenovoy grupпой v reaktsiyakh atsilirovaniya / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – S. 56–58. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov; vyp. 6).
27. Mucha, A. Synthesis and modifications of phosphonic acid derivatives / A. Mucha // Molecules. – 2017. – Vol. 22, № 3. – P. 432–458.
28. Shishkin, V. E. Sintez C-fosforilirovannykh atsetamidinov, sodержashchikh dve fosforil'nye gruppy / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko., E. V. Gurba, C. N. Bang // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 27–30. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov; vyp. 7).
29. Shishkin, V. E. Reactions of C-phosphorylated acetamidines with dialkylchlorophosphates / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko, E. V. Gurba, C. N. Bang., B. D. Emenka // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – Vol. 81, № 4. – P. 639–641.

30. *Orsini, F.* Aminophosphonic acids and derivatives. Synthesis and biological applications / F. Orsini, G. Sello, M. Sisti // *Current Medicinal Chemistry*. – 2010. – Vol. 17, № 3. – P. 264–289.
31. *Shishkin, V. E.* Vzaimodeystvie C-fosforilirovannykh acetamidinov s fenildikhlorfosfatom / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko, E. V. Gurba // *Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU*. – Volgograd, 2012. – S. 66–68. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomero-*v* i polimernykh materialov ; vyp. 7).
32. *Showell, G. A.* Chemistry challenges in lead optimization: silicon isosteres in drug discovery / G. A. Showell, J. S. Mills // *Drug Discovery Today*. – 2003. – Vol. 8, № 12. – P. 551–556.
33. *Shishkin, V. E.* Reaction of CH-acidic phosphorylated acetamidines with chlorotrimethylsilane / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko, Yu. V. Popov, E. V. Gurba, B. D. Emenka // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2012. – Vol. 82, № 2. – P. 217–219.
34. *Shishkin, V. E.* Synthesis of C-phosphorylated benzenesulfonyl-containing acetamidines / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov., M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko, E. V. Gurba // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2014. – Vol. 84, № 6. – P. 1130–1132.
35. *Supuran, C. T.* Carbonic anhydrase inhibitors and their therapeutic potential / C. T. Supuran, A. Scozzafava // *Expert Opinion on Therapeutic Patents*. – 2000. – Vol. 10, № 5. – P. 575–600.
36. *Kukhar, V. P.* Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids / V. P. Kukhar, H. R. Hudson. – Chichester: John Wiley & Sons, 2000. – 634 p.
37. *Shishkin, V. E.* Vzaimodeystvie C-fosforilirovannykh atsetamidinov s akrilonitrilom / V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. V. Popov., M. A. Shevchenko, O. V. Anishchenko, E. V. Gurba // *Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU*. – Volgograd, 2010. – S. 30–32. – (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomero-*v* i polimernykh materialov; vyp. 7).
38. *Patai, S.* The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond / S. Patai. – London: Interscience Publishers, 1970. – 794 p.
39. *Poroikov, V. V.* Komp'yuternyy prognoz spektrov biologicheskoy aktivnosti organicheskikh soedineniy: vozmozhnosti i ogranicheniya / V. V. Poroikov, D. A. Filimonov, T. A. Glorizova [i dr.] // *Izvestiya Akademii Nauk*. – 2019. – S. 2143–2154.
40. *Tkachuk, D. O.* Biological Activity Calculated by the PASS Method and Experimental Assessment of the Acidity of NH Groups in Sulphonamide Polychloroethylated Arenes and Glycine derivatives in Dimethyl Sulfoxide Medium / D. O. Tkachuk, Y. A. Aizina, N. S. Shaglaeva // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2024. – Vol. 32, № 3. – P. 303–309.
41. *Prishchenko, A. A.* Sintez funktsionalizirovannykh fosforsoderzhashchikh aminokislot na osnove kremniyorganicheskoy metodologii / A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, O. P. Novikova [i dr.] // *Trety Mezhdunarodny Simpozium «Khimiya dlya biologii, meditsiny, ekologii i sel'skogo khozyaystva» ISCHEM 2024*. – 2024.
42. *Bubnov, Yu. N.* Enamine-based synthesis of functionalized aminoalkyl compounds bearing 3-, 4- or 5-coordinated phosphorus atom / Yu. N. Bubnov, A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov [i dr.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2024. – № 7. – P. 1953–1961.
43. Gosudarstvennyy katalog pestitsidov i agrokhimikato-*v*, razreshennykh k primeneniyu na territorii Rossiyskoy Federatsii. – Part 1: Pesticides. – M, 2023. – 889 s.

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

C-PHOSPHORYLATED ACETAMIDINES: SYNTHESIS, CH-ACIDIC PROPERTIES AND SYNTHETIC POTENTIAL

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Oksana V. Anishchenko, anishchenko@vstu.ru

The authors dedicate this work to the blessed memory of Professor V. E. Shishkin – the founder of the scientific school of organophosphorus chemistry at Volgograd State Technical University, under whose supervision the fundamental studies summarized in this review were carried out.

Abstract. This review summarizes the results of systematic research in the chemistry of C-phosphorylated acetamidines carried out in the period 2005–2025. Methods for the synthesis of the starting acetamidines are considered, including the classical approach based on N-substituted imidates and an improved one-pot synthesis from imidate hydrochlorides. The methylene group located between the electron-withdrawing dialkoxyphosphoryl and substituted amidine moieties was found to exhibit pronounced CH-acidic properties, enabling the preparation of the corresponding sodium derivatives in quantitative yields. The resulting carbanions react with a wide range of electrophiles: alkyl halides (alkylation), acyl halides (C-acylation), dialkyl chlorophosphates and phenyl dichlorophosphate (phosphorylation), trimethylchlorosilane (silylation), benzenesulfonyl chloride (benzenesulfonylation), and acrylonitrile (Michael addition). These transformations provide convenient preparative approaches to diverse organophosphorus structures, including compounds with two phosphoryl groups, phosphorus-silicon hybrid amidines, and polyfunctional derivatives. Reactions of imino-unsubstituted amidines with acetaldehyde, leading to stable carbonyl addition products, are also considered. A computer-aided PASS prediction for the synthesized compounds revealed a broad spectrum of biological activity, indicating their potential for practical applications.

Keywords: C-phosphorylated acetamidines, CH-acidity, carbanions, alkylation, acylation, phosphorylation, silylation, benzenesulfonylation, Michael reaction, biological activity

For citation: Shishkin E. V., Anishchenko O. V., Shevchenko M. A. C-phosphorylated acetamidines: synthesis, CH-acidic properties and synthetic potential. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 31–44. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-31-44.

Information about the authors:

Evgeny V. Shishkin – D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of TONS VSTU

Scopus ID: 7003414557

e-mail: shishkin@vstu.ru

Oksana V. Anishchenko – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor at the Department of TONS VSTU

Scopus ID: 36910931800

e-mail: anishchenko@vstu.ru

Maria A. Shevchenko – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor at the Department of TONS VSTU

Scopus ID: 7007161336

e-mail: shevchenkomasha82@rambler.ru

Contribution of the authors:

Evgeny V. Shishkin – development of the general research concept.

Oksana V. Anishchenko – idea development and methodology design, manuscript writing, editing.

Maria A. Shevchenko – idea development and methodology design, manuscript writing.

Статья поступила в редакцию 02.04.2026, доработана 13.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 02.04.2026, revised 13.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.789
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-45-50

Научная статья
Original article

В. М. Орлянский¹, Т. П. Алейникова², В. А. Навроцкий²

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТЕХНОЛОГИИ 2,5- ДИМЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

¹ Научно-производственное предприятие «КФ», г. Волжский,
Волгоградская область, Россия

² Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Тамара Петровна Алейникова, aleynikova_tp@vstu.ru

Аннотация. Впервые представлена технология 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола с учетом квалификации исходных реагентов, основанная на балансе между ними. На основании термодинамического анализа, установлено, что реакция сероуглерода с гидразингидратом в присутствии гидроксида натрия проходит с поглощением тепла ($\Delta_r H^\circ(298) = 156 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Ключевые слова: 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол, ДМТД, сероуглерод, гидразингидрат, технология

Благодарности: авторы выражают благодарность Д. С. Быкову – инженеру-исследователю центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» ВолгГТУ за проведенные исследования термоокислительной устойчивости образцов 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

Для цитирования: Орлянский В. М., Алейникова Т. П., Навроцкий В. А. Особенности структуры и технологии 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 45–50. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-45-50.

Информация об авторах:

Василий Михайлович Орлянский – руководитель отдела исследований и разработок научно-производственного предприятия «КФ»

<https://orcid.org/0009-0007-3392-5121>

e-mail: vm@rosfloc.ru

Тамара Петровна Алейникова – канд. хим. наук, доцент кафедры ТВВМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0009-0002-5123-4600>

e-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Валентин Александрович Навроцкий – д-р хим. наук, профессор кафедры ТВВМ ВолгГТУ

Scopus ID: 7003640845

e-mail: navrotskiy_va@vstu.ru

Вклад авторов:

В. М. Орлянский – синтез ДМТД на промышленной установке, обсуждение эксперимента.

Т. П. Алейникова – термодинамический анализ реакции сероуглерода с гидразингидратом, подготовка электронного текста.

В. А. Навроцкий – формулировка цели и задач исследования, редактирование текста статьи.

Введение

2,5-Димеркапто-1,3,4-тиадиазол (ДМТД) впервые был получен [1] по реакции сероуглерода с гидразином в щелочной среде с образованием

пятичленного гетероцикла, сопровождающимся выделением сероводорода с последующей нейтрализацией натриевой соли серной кислотой (схема 1):

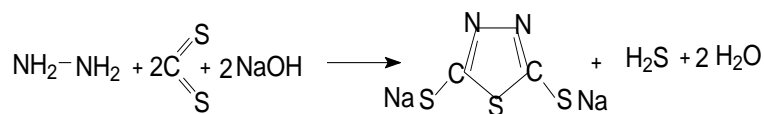
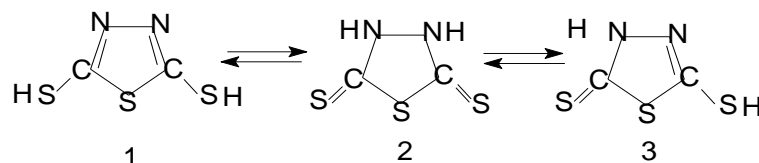


Схема 1

Авторы [2; 3], которые изучали свойства образующихся пятичленных гетероциклов пред-

полагали, что ДМТД существует в виде трех изомеров (1; 2; 3):



Однако наши исследования опровергли гипотезу о независимом существовании этих изомеров. Оказалось [4], что все три изомера объединяются в один ассоциат, образуя трехосновную SH – кислоту Бренстеда, с участием четырех атомов азота, трех атомов серы и шести

атомов водорода. На рис. 1 представлена кристаллическая структура ассоциата, образованная за счет водородных связей с участием эндоциклических атомов азота ($1,7296 \pm 0,0322 \text{ \AA}$ и $2,6912 \pm 0,0368 \text{ \AA}$) и экзоциклических атомов серы ($1,7059 \pm 0,0192 \text{ \AA}$) всех трех изомеров.

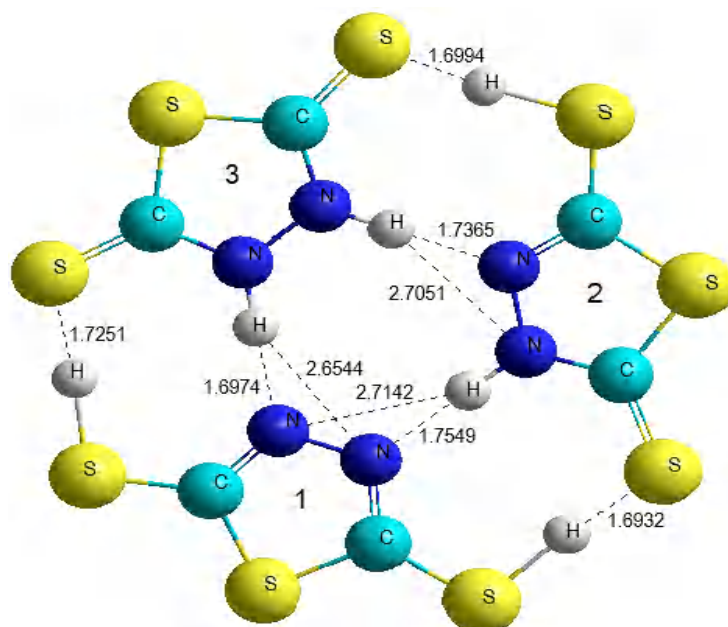


Рис. 1. Кристаллическая структура ассоциата ДМТД

Ассоциат неожиданно оказался устойчивым к термическому воздействию и не разрушается до $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Реакционная система, включающая гидразингидрат, сероуглерод и водный раствор гидроксида натрия, представляется достаточно сложной. Обе молекулы реагентов (сероуглерод и гидразин) можно характеризовать как относительно инертные с точки зрения реакционной способности. Однако их реакционная активность зависит от разных причин. Сероуглерод представляется симметричной молекулой ($\text{S}=\text{C}=\text{S}$) с нулевым дипольным моментом [5]. Молекулы гидразингидрата сильно ассоциированы, особенно в водном растворе, причем ассоциат включает и воду, и гидразингидрат [6]. Об ассоциированном состоянии гидразина сви-

детельствуют его физические свойства [6]: молекула с молекулярной массой 32 находится в твердом состоянии до $2 \text{ }^\circ\text{C}$, а кипит при $113,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.). Физические свойства реагентов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, реагенты являются очень опасными продуктами с низкой температурой вспышки, поэтому синтез ДМТД осуществляется в воде, в атмосфере азота. Гидразин и его гидрат представляют собой слабые основания, и, чтобы они реагировали с сероуглеродом, их нужно активировать. Это удается только с использованием гидроксида натрия. Сложность реакционной системы подтверждается также фактом ассоциированного состояния гидразина и возможностью эмульгирования сероводорода в воде.

Таблица 1

Свойства реагентов

Наименование показателя	Значение показателя		
	Сероуглерод	Гидразин	Гидразин гидрат
Молекулярная масса	76	32	50
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	Бесцветная прозрачная жидкость	Бесцветная прозрачная жидкость
Т кип., °С	46,25	113,5	120
Т пл., °С	–	2	–51
Плотность, г·см ⁻³	1,263	1,035	1,030
Растворимость в воде, % масс.	0,179	Смешивается в любых соотношениях	Смешивается в любых соотношениях
Водородный показатель, рН	7,0	> 7,0	> 7,0
Т вспышки, °С	–30	37,2	74
Класс опасности	1	1	1

На основании вышеизложенного, цель работы заключается в оценке энергетического соотношения проходящих реакций с одновременным установлением баланса между реагентами и продуктами.

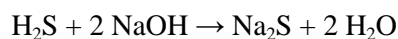
Экспериментальная часть

Для синтеза ДМТД использовали сероуглерод CAS 75-15-0 (Россия), гидразингидрат CAS 7803-57-8 (КНР), гидроксид натрия CAS 1310-73-2 (Россия). Деионизированную воду получали на установке обратного осмоса «Вагнер-500».

Синтез ДМТД проводили на предприятии ООО НПП «КФ» на промышленной установке в стальном эмалированном аппарате объемом 6,3 м³, снабженным якорной мешалкой и рубашкой согласно [7]. Загрузки исходных реагентов представлены в табл. 2. Выход ДМТД 710 кг (94,4 % от теор.), $T_{пл}$ 162 °С.

Температуру плавления ДМТД определяли на автоматическом измерителе Stuart SMP-50. Количество выделившегося сероводорода определяли по количеству сульфида натрия, обра-

зующегося в результате его реакции с гидроксидом натрия:



Анализ содержания сульфида натрия проводили йодометрическим методом [8].

Контроль температуры в реакторе осуществляли с помощью термосопротивления ТПТ-1-2-В3-Рt100, модуля ввода данных МВ110-224-8А и контроллера ПЛК 160.

Тепловые эффекты реакций (схемы 1 и 2) были рассчитаны в соответствии с законом Гесса по разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных веществ, используя данные [5; 6; 9].

Термическую стабильность ДМТД определяли термогравиметрическим методом в среде воздуха на дериватографе Q-1500 D (Paulik-Erdey, Венгрия), модель 2008 года в динамическом режиме нагрева (10 °С·мин⁻¹) в интервале температур 20–300 °С (рис. 2).

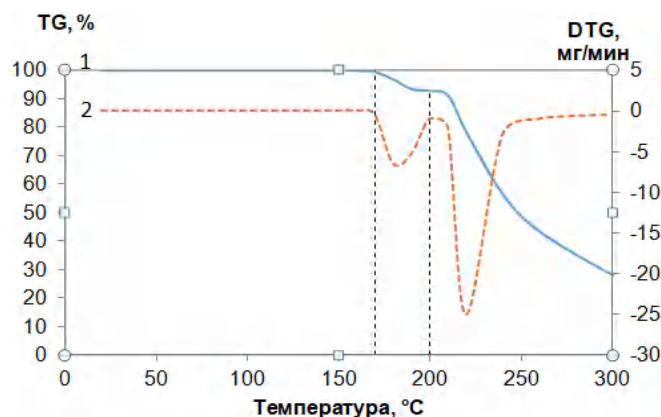


Рис. 2. Термогравиметрический анализ ДМТД:
1 – изменение массы образца в зависимости от температуры (TG);
2 – скорость изменения массы образца от температуры (DTG)

Обсуждение результатов

Синтез ДМТД проходит в водном растворе и начинается с нуклеофильного присоединения гидроксида натрия к сероуглероду по C=S связи с образованием натриевой соли дитиоугольной кислоты (схема 2):

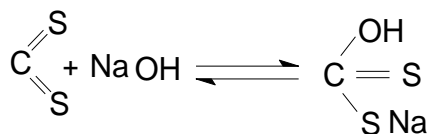


Схема 2

В результате реакция система представляется достаточно сложной не только по энергетической характеристике, например, реакция присоединения гидроксида натрия к сероуглероду (схема 2) априори проходит с выделением тепла $\Delta_r H^\circ(298) = -145 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, однако брутто-реакция синтеза натриевой соли ДМТД (схема 1) оказалась эндотермической $\Delta_r H^\circ(298) = 156 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В то же время гидразин легко подвергается окислению кислородом воздуха как и SH-связь в ДМТД. Именно поэтому загрузка в реактор раствора гидроксида натрия сопровождается одновременной его продувкой азотом для удаления растворенного кислорода и только после этого загружается гидразингидрат.

По зависимости изменения температуры в реакторе во времени (рис. 3) в процессе синтеза ДМТД можно судить о последовательности проходящих реакций. Действительно, синтез начинается взаимодействием сероуглерода с гидроксидом натрия и сопровождается ростом температуры до 43°C за счет теплового эффекта этой реакции (схема 2). После достижения равновесия в системе рост температуры прекращается вплоть до ее понижения. Для продолжения реакции возникает необходимость в повышении температуры, поэтому реакционную массу необходимо нагревать до 65°C в течение 420 минут. На рис. 3 отмечено начало нагрева реакционной массы.

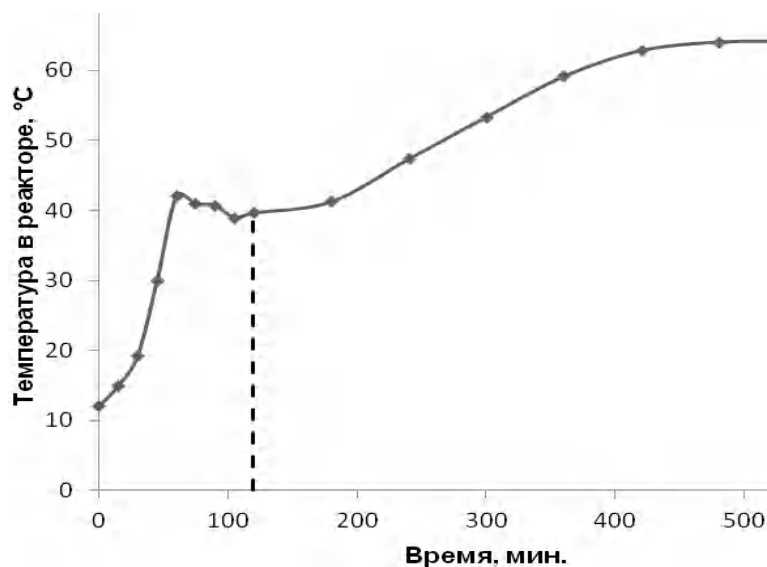


Рис. 3. Изменение температуры в реакторе во времени процесса

После нейтрализации реакционной массы серной кислотой целевой продукт (ДМТД) выпадает в осадок и выделяется из реакционной массы на друк-филт্রে. При необходимости сульфид натрия может быть выделен после испарения воды. Непрореагировавший гидразин реагирует с серной кислотой с образованием соответствующей соли растворимой в воде.

Эффективность ДМТД и его производных в качестве многофункциональных присадок к смазочным материалам [10] вызвало необходимость организации его промышленного производства [7] по реакции (схема 1). Для реализации технологии необходим баланс между исходными реагентами и продуктами, который представлен в табл. 2.

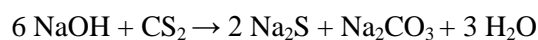
Таблица 2

Баланс между исходными реагентами и продуктами в синтезе ДМТД

Реагенты	Кг	Кмоль	Продукты	Кг	Кмоль
Раствор NaOH, в т. ч.:	724	8,50	ДМТД	710	4,72
– NaOH	340		Сульфид натрия	213	6,27
– Вода	384				
Гидразингидрат, в т. ч.:	250	5,00	Сульфаты, в т. ч.:	610,4	
– Гидразин	160		– натрия	567,4	4,02
– Вода	90		– гидразина	43,0	0,28
Сероуглерод	851	11,2	Вода	1133	
Раствор H ₂ SO ₄ , в т. ч.:	843	4,30			
– H ₂ SO ₄	421,4				
– Вода	421,6				
Итого	2668			2666,4	

Как видно из табл. 2, соотношение исходных реагентов сформировано таким образом, чтобы обеспечить максимальное превращение гидразина. Поэтому гидроксид натрия и сероуглерод используются в избытке. В результате большая часть гидразина (4,72 кмоль) расходуется на образование целевого продукта, который получается с выходом 94,4 %. Однако часть гидразина (0,28 кмоль) не вступает в реакцию с сероуглеродом, а в виде соответствующего сульфата остается в воде. Гидроксид натрия нейтрализует выделяющийся сероводород с образованием соответствующего сульфида.

В то же время сероводорода, определенного по количеству сульфида натрия в продуктах оказывается на 1,27 кмоль больше ожидаемого. Это можно объяснить превращением сероуглерода в сульфид и карбонат натрия по его реакции с гидроксидом натрия [5]:



На основании вышеизложенного, количество продуктов реакции с учетом их химического превращения в основном балансируется с исходными реагентами.

Выводы

1. На основании термодинамического анализа, реакция сероуглерода с гидразином в присутствии гидроксида натрия проходит с поглощением тепла $\Delta_r H^\circ(298) = 156 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Баланс между исходными и продуктами в синтезе ДМТД свидетельствует о согласованности технологических параметров и может использоваться для усовершенствования процесса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Busch, M. About a new reaction between carbon disulfide and primary hydrazines / M. Busch // Chemische Berichte. – 1894. – V. 27. – P. 2507–2520.
2. Kuodis, Z. Salts of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole / Z. Kuodis, A. Rutavichyus, S. Valiulene // Chemistry of Heterocyclic compounds. – 2000. – V. 36. № 5. – P. 682–687. – DOI: 10.1007/BF02256923.
3. Штефан, Е. Д. Таутомерия гетероциклических тиолов. Пятичленные гетероциклы / Е. Д. Штефан, В. Ю. Введенский // Успехи химии. – 1996. – Т. – 65. – № 4. – С. 326–333. – DOI: 10.1070/RC 1996V065N04ABEN000212.
4. Алейникова, Т. П. Особенности структуры 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола / Т. П. Алейникова, В. М. Орлянский, В. Н. Арисова, В. А. Навроцкий, И. А. Новаков // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. – 2025. – Т. 522. – С. 14–18. – DOI: 10.31857/S2686953525030021.
5. Химия и технология сероуглерода. / А. А. Пеликс, Б. С. Аранович, Е. А. Петров, Р. В. Котомкина. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
6. Одрит, Л. Химия гидразина. / Л. Одрит, В. Огг; пер. с англ. Е. А. Яковлевой. – М.: ИИЛ., 1954. – 237 с.
7. Пат. 2743164 РФ, МПК С 07 D 285/125. Способ получения 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола (ДМТД) / В. М. Орлянский, М. В. Орлянский. – Заявл. 24.04.2020; опубл. 15.02.2021. Бюлл. № 5.
8. Ахметов, Т. Г. Аналитические методы контроля производства бариевых и сульфитных солей / Т. Г. Ахметов, Н. В. Лисина. – М.: Химия, 1974. – 200 с.
9. Коваль, И. С. Стандартные энтальпии сгорания и образования 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола в кристаллическом состоянии / И. С. Коваль, А. В. Волков, Т. В. Кудаярова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 10. – С. 43–47.
10. Налетова, А. В. Производные 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам / А. В. Налетова, Д. В. Давыдов, В. Н. Бакунин // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – № 5. – С. 45–52. DOI: 10.32935/0023-1169-2021-627-5-45-52.

REFERENCES

1. Busch, M. About a new reaction between carbon disulfide and primary hydrazines / M. Busch // Chemische Berichte. – 1894. – V. 27. – S. 2507–2520.

2. Kuodis, Z.; Rutavichyus, A.; Valiulene, S. Salts of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole / Z. Kuodis, A. Rutavichyus, S. Valiulene // Chemistry of Heterocyclic compounds. - 2000. - V. 36. № 5. - S. 682-687. – DOI: 10.1007/BF02256923.
3. Shtefan, E. D., Tautomeriya geterociklicheskih tiolov. Pyatichlenny'e geterocikly / E. D. Shtefan, V. Yu. Vvedenskii // Uspexi ximii. - 1996. - V. 65. - № 4, - S. 326-333. DOI: 10.1070/RC 1996V065N04ABEH000212.
4. Alejnikova, T. P. Osobennosti struktury 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazola / T. P. Aleinikova, V. M. Orlyanskii, V. N. Arisova, V. A. Navrotskii, I. A. Novakov // Doklady RAN. Khimiya, nauki o materialah. 2025. - T. 522. S. 14-18.
5. Khimiya i texnologiya serougleroda / A. A. Peliks, B. S. Aranovich, E. A. Petrov, R. V. Kotomkina. – L.: Ximiya, 1986. 224 s.
6. Odrin, L. Khimiya gidrazina / L. Odrin., V. Ogg. - M: IIL, 1954. - 237 s.
7. Pat. 2743164 RF, MPK S 07 D 285/125. Spособ polucheniya 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazola (DMTD) / V. M. Orlyanskii, M. V. Orlyanskii. – Zayavl. 24.04.2020; opubl. 15.02.2021. Byull. № 5.
8. Akhmetov, T. G. Analiticheskie metodi kontrolya proizvodstva barievikh i sulfimikh soli / T. G. Akhmetov, N. V. Lisina. - M.: Khimiya, 1974. - 200 s.
9. Koval I. S., Volkov A. V., Kudayarova T. V. Standartnie entalpii sgoraniya i obrazovaniya 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazola i 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazola v kristallicheskom sostoyanii // Izvestiya visshikh uchebnikh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2014. T. 57. № 10. S. 43-47.
10. Naletova, A. V. Proizvodnie 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazola v kachestve mnogofunktsionalnikh prisadok k smazochnim maslam / A. V. Naletova, D. V. Davidov, V. N. Bakunin // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel. - 2021. - № 5. - S. 45-52. DOI: 10.32935/0023-1169-2021-627-5-45-52.

V. M. Orlyanskiy¹, T. P. Aleinikova², V. A. Navrotskii²

FEATURES OF THE STRUCTURE AND TECHNOLOGY
OF 2,5-DIMERCAPTO-1,3,4-THIADIAZOLE

¹ Scientific and production enterprise "KF", Volzhskiy, Volgograd region, Russia

² Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Tamara P. Aleinikova, aleynikova_tp@vstu.ru

Abstract. For the first time, the technology of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole is presented, taking into account the qualification of the starting reagents, based on the balance between them. Based on thermodynamic analysis, it was established that the reaction of carbon disulfide with hydrazinehydrate in the presence of sodium hydroxide proceeds with the absorption of heat ($\Delta_r H^\circ(298) = 156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Keywords: 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, DMTD, carbon disulfide, hydrazinehydrate, technology

Acknowledgements: the authors express their gratitude to D. S. Bykov, a research engineer at the Physical and Chemical Methods of Analysis Center of Volgograd State Technical University, for his research on the thermooxidative stability of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole samples.

For citation: Orlyanskiy V. M., Aleinikova T. P., Navrotskii V. A. Features of the structure and technology of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. Izvestiya VSTU. 2026; 5(312): 45–50. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-45-50.

Information about the authors:

Vasily M. Orlyanskiy – Head of Research and Development Department of the Scientific and Production Enterprise "KF"

<https://orcid.org/0009-0007-3392-5121>

e-mail: vm@rosfloc.ru

Tamara P. Aleinikova – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of TVVM, VSTU

<https://orcid.org/0009-0002-5123-4600>

e-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Valentin A. Navrotskii – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of TVVM, VSTU

Scopus ID: 7003640845

e-mail: navrotskiy_va@vstu.ru

Contribution of the authors:

Vasily M. Orlyanskiy – synthesis of DMTD on an industrial installation, discussion of the experiment.

Tamara P. Aleinikova – thermodynamic analysis of the reaction between carbon disulfide and hydrazine, preparation of the electronic text.

Valentin A. Navrotskii – formulation of the goal and objectives and editing the text of the article.

Статья поступила в редакцию 05.03.26, доработана 12.03.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 05.03.26, revised 12.03.2026, accepted for publication 15.04.2026

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-51-58

Научная статья

Original article

М. А. Ваниев¹, Н. В. Сидоренко¹, Ю. М. Мкртчян¹, Ю. А. Зими́на²
Д. А. Нилидин¹, Гок Ту Фан³, Нгуен Хоанг Тхань⁴

**ВЛИЯНИЕ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ
НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКА БНКС-40**

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

² ООО «Константа-2», Волгоград, Россия

³ Южное отделение, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический
научно-исследовательский и технологический центр, г. Хошимин, Вьетнам

⁴ Институт тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский
Тропический научно-исследовательский и технологический центр, г. Ханой, Вьетнам

✉ Марат Абдурахманович Ваниев, vaniev@vstu.ru

Аннотация. С использованием синтезированных эпоксиметакрилатов получены резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40. Определены упруго-прочностные характеристики эластомеров до и после экспозиции в тропическом климате. Выявлено, что синтезированные эпоксиметакрилаты могут быть использованы в качестве временных пластификаторов и соагентов пероксидной вулканизации в эластомер-олигомерных композициях.

Ключевые слова: глицидиловые эфиры, эпоксиметакрилаты, бутадиен-нитрильный каучук, соагенты вулканизации, натурные тесты в тропическом климате

Благодарности: исследование выполнено в рамках проекта «Разработка, исследование свойств и прогнозирование срока эксплуатации новых эластомерных и композиционных полимерных материалов с повышенной стойкостью к воздействию атмосферы тропиков и морской среды». Авторы и исполнители проекта выражают благодарность сотрудникам Совместного Российско-Вьетнамского Тропического Центра за помощь в ходе выполнения данного исследования.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования ВолгГТУ.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2025-450 от 17.01.2025 с изменениями).

Для цитирования: Ваниев М. А., Сидоренко Н. В., Мкртчян Ю. М., Зими́на Ю. А., Нилидин Д. А., Гок Ту Фан, Нгуен Хоанг Тхань. Влияние метакриловых производных глицидиловых эфиров на свойства резин на основе каучука БНКС-40. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 51–58. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-51-58.

Информация об авторах:

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ

ORCID: 0000-0001-6511-5835

WOS Research ID: M-8797-2015

Scopus Author ID: 14063995400

ID РИНЦ: 284975

e-mail: vaniev@vstu.ru

Нина Владимировна Сидоренко – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

ORCID: 0000-0002-6113-290X

WOS Research ID: A-9544-2014

Scopus Author ID: 16308435400

ID РИНЦ: 614036

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Юрий Мушегович Мкртчян – ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

WOS Research ID: JWA-5032-2024

ORCID: 0009-0008-6119-8125

e-mail: m.sc.yuri@bk.ru

Юлиана Алексеевна Зимина – инженер-конструктор ООО «Константа-2»

e-mail: merelylimerence@ya.ru

Дмитрий Андреевич Нилидин – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

Scopus Author ID 57210897476

ORCID: 0009-0002-6088-2132

e-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Гок Ту Фан – научный ассистент Южного отделения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр

e-mail: phantu85@gmail.com

Нгуен Хоанг Тхань – канд. техн. наук, научный ассистент Института тропического материаловедения, Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр

SciProfiles: 2609602

ORCID: 0000-0002-0541-0434

e-mail: hongthanhtropical@gmail.com

Вклад авторов:

М. А. Ваниев – постановка задачи, обсуждение результатов и корректировка плана эксперимента.

Н. В. Сидоренко – определение температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, подготовка текста статьи.

Ю. М. Мкртчян – ИК-спектроскопия.

Ю. А. Зимина – синтез эпоксиметакрилатов.

Д. А. Нилидин – определение упруго-прочностных свойств.

Гок Ту Фан – проведение натурных испытаний на климатической испытательной станции Конзо, Южный Вьетнам.

Нгуен Хоанг Тхань – анализ результатов проведения натурных испытаний на климатической испытательной станции Конзо, Южный Вьетнам.

Большая часть исследований в области применения соагентов вулканизации в составе резин в настоящее время посвящена использованию производных цинка [1], многоатомных спиртов, триаллилизотиоцианурата [2; 3], модифицированных природных соединений [4; 5]. За рубежом производится обширная номенклатура добавок указанного назначения, при этом отечественное производство ограничено дифункциональными олигоэфиракрилатами ТГМ-3 (диметакрилат триэтиленгликоля) и МГФ-9 (продукт теломеризации метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталевого андигрида), использование которых описано, например, в [6; 7].

Ранее нами была показана применимость эпокси(мет)акрилатов (ЭМА) отечественных глицидиловых эфиров в качестве компонентов резиновых смесей на основе гидрированных бутadiен-нитрильных каучуков [8]. Цель данной работы – оценка эффективности использования ЭМА в резинах на основе бутadiен-нитрильного каучука пероксидной вулканизации, а также исследование влияния атмосферных факторов тропического климата на свойства эластомеров.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов резиновых смесей использовали эпоксиметакрилаты, полученные на основе глицидиловых эфиров производства ОАО «Макромер: лапроксид 702 (диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола), лапроксид ТМП (триглицидиловый эфира триметилпропана), лапроксид ЭФГ (фенилглицидиловый эфир). Полученные на их основе продукты далее обозначаются как ЭМА-702, ЭМА-ТМП и ЭМА-ЭФГ соответственно.

Эпоксиметакрилаты на основе лапроксидов и метакриловой кислоты (МАК) синтезировали без использования растворителя в условиях нагревания с постоянным перемешиванием. Расчетное количество глицидилового эфира и катализатора 2-этилимидазола загружали в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником. Полученную смесь нагревали до 60 °С при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки до полного растворения катализатора. Затем в колбу вводили эквивалентное количество метакриловой кислоты и повышали

температуру до 90 °С. Процесс контролировали по данным ИК-спектроскопии и значению кислотного числа (КЧ, ГОСТ 22304-2015).

Для сравнения пластифицирующего эффекта использовали диоктиладипинат (ДОА), а для оценки влияния на свойства в сравнении с импортным трифункциональным модификатором – ТМПТА-70 (триметилпропантриметакрилат на носителе (мел), 70 % основного вещества). Рецептуры резин приведены в табл. 1.

Реометрические данные получали на реометре Montech MDR3000 (Montech, Германия) в соответствии с ГОСТ 34751-2021.

Температуру стеклования резин определяли в соответствии с ГОСТ Р 55135-2012 с помо-

щью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC204F1 Phoenix. Измерения проводились в атмосфере инертного газа (аргон, 90 мл/мин), в стандартных алюминиевых тиглях (крышка с проколом) в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 К/мин, навеска образца составляла 15 – 20 мг.

Физико-механические свойства определяли с помощью универсальной испытательной машины фирмы Zwick/Roell марки Zwicki Z5.0 в соответствии с ГОСТ 270-75.

Твердость материалов по Шору А определяли аналоговым твердомером Zwick/Roell. Измерения производились в соответствии с ГОСТ 24621-2015.

Таблица 1

Влияние эпоксиметакрилатов на вулканизацию резиновых смесей

Ингредиент	Шифр рецептуры*															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ТМПТА-70		4	8	16												
ЭМА-702					4	8	16									
ЭМА-ТМП								4	8	16						
ДОА											4	8	16			
ЭМА-ЭФГ														4	8	16
Минимальный крутящий момент, Н*м		1,67	1,60	1,19	1,49	1,24	0,86	1,68	1,36	0,97	1,65	1,31	0,76	1,73	1,30	0,93
Максимальный крутящий момент, Н*м		26,0	36,65	57,93	15,13	16,07	16,19	18,85	22,77	31,49	15,21	13,01	10,26	16,38	16,57	16,59
Время до начала подвулканизации, мин		0,83	0,69	0,62	1,40	1,37	1,36	1,26	1,07	0,73	1,21	1,29	1,69	1,32	1,33	1,34
Оптимальное время вулканизации, мин		21,21	24,24	26,13	21,06	21,56	22,50	22,33	23,55	26,27	19,69	18,65	19,25	21,82	23,79	24,04

Примечание * – содержание ингредиентов в рецептурах 0 – 15, масс. ч.: каучук БНКС-40 АМН – 100,0; ацетонанил – 1,0; стеариновая кислота – 1,0; белила цинковые – 4,0; технический углерод П803 – 40,0; технический углерод П324 – 30,0; перкадокс 14/40 – 3,5.

Приготовление, смешение и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ГОСТ 30263-96.

Обсуждение результатов

Типовые спектры на примере синтеза ЭМА-702 приведены на рис. 1.

Можно наблюдать увеличение интенсивности полос поглощения –О–С– (1189 и 1179 см⁻¹) и –О–С–С (1091 см⁻¹) групп. Интенсивность колебаний оксиановых групп, которым соответствуют полосы С–О связей при 838 см⁻¹ уменьшаются, что подтверждает раскрытие оксианового цикла.

Следует отметить, что полоса при 1696 см⁻¹, обусловленная наличием карбонильной группы в МАК, в результате реакции становится менее интенсивной и, в конечном счете, неразличимой. Дополнительная полоса при 1718 см⁻¹, соответствующая карбонильной группе, позволяет предположить, что новые связи возникают вследствие взаимодействия карбоксильных групп МАК и эпоксидных групп. О ходе реакции свидетельствует также увеличение интенсивности полосы в диапазоне 3600–3000 см⁻¹, обусловленное образованием гидроксильных групп, возникающих в результате раскрытия эпоксидного кольца.

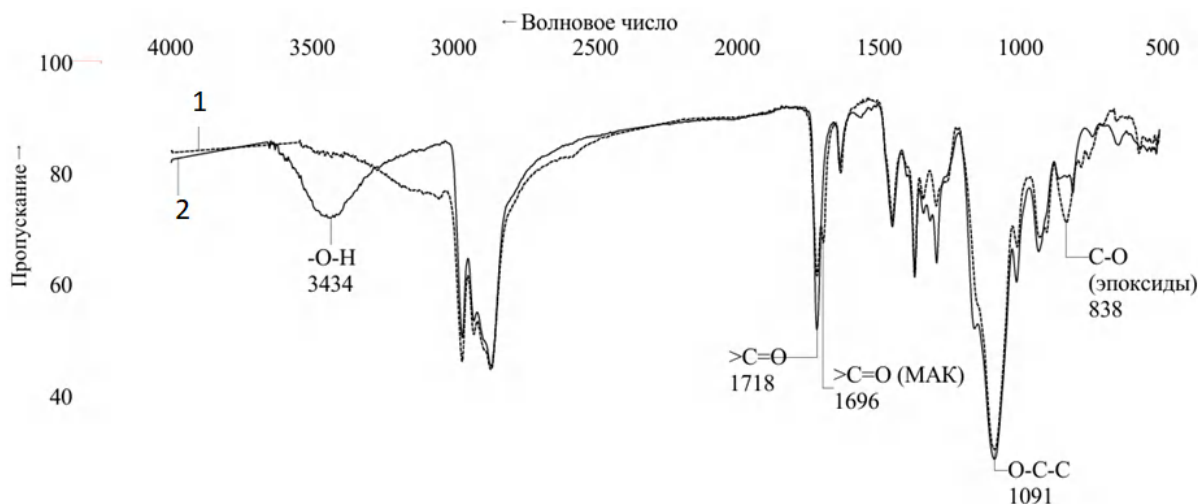


Рис. 1. ИК-спектры реакционной массы лапроксид-702 и МАК (1) и продукта ЭМА-702 (2)

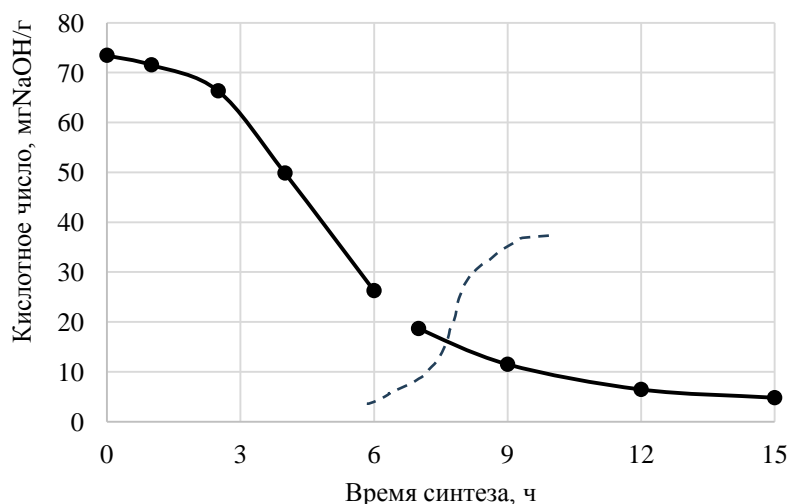


Рис. 2. Зависимость кислотного числа реакционной массы от времени синтеза ЭМА-702

Пример кривой, получаемой при определении КЧ, представлен на рис. 2.

Контроль процесса синтеза остальных ЭМА осуществляли аналогичным образом, результаты определения КЧ продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кислотное число синтезированных ЭМА

Наименование ЭМА	Кислотное число, мг NaOH/г
ЭМА-702	5,0
ЭМА-ТМП	7,5
ЭМА-ЭФГ	1,6

Метакриловые олигомеры, помимо изменения свойств вулканизатов, способны влиять

на перерабатываемость резиновых смесей. Как видно из табл. 1, минимальный крутящий момент с использованием метакриловых производных рассматриваемых глицидиловых эфиров может регулироваться в широких пределах; так, например, использование 16 масс. ч. ЭМА-702 приводит к результату, близкому к получаемому при добавлении в рецептуру 16 масс. ч. ДОО (0,86 Н*м и 0,76 Н*м, соответственно). Максимальный крутящий момент закономерно выше для резин, содержащих трифункциональные соагенты (ТМПА-70 и ЭМА-ТМП). При этом более технологичны смеси с ЭМА-ТМП. Общая выявленная закономерность заключается в том, что все смеси, содержащие ЭМА, характеризуются *большим* временем подвулканизации по сравнению с резинами с ТМПА-70.

Физико-механические свойства ожидаемо зависят от структуры ЭМА – как видно из табл. 3, наибольшие значения твердости свойственны эластомерам, модифицированным трехфункциональным ЭМА-ТМП. Максимальное относительное удлинение фиксируется при модификации резин дифункциональным производным с олигопропиленоксидным спейсером ЭМА-702. Влияние монофункционального ЭМА-ЭФГ на комплекс свойств вызвано, оче-

видно, не изменением степени сшивки, а введением объемного заместителя, что отражается, например, на значениях температуры стеклования. Безусловно, участвующие в процессе вулканизации соагенты не предполагают получения эластомеров с температурой стеклования, близкой к таковой у резин, пластифицированных ДОА, однако выбор ЭМА с длинным спейсером позволяет достичь $-20,3$ °С при дозировке 16 масс. ч.

Таблица 3

Результаты определения исходных свойств резин и их изменение после года экспозиции в тропическом климате (климатическая испытательная станция Конзо, Южный Вьетнам)

Свойства резин	Номер рецептуры															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Исходные свойства резин																
Условная прочность при растяжении, МПа	18,5	19,6	19,3	19,8	18,8	18,4	17,8	19,3	19,2	19,4	17,1	16,4	15,8	18,8	19,0	19,1
Относительное удлинение при разрыве, %	317	204	147	99	332	306	266	252	198	157	361	357	382	320	310	306
Остаточное удлинение, %	8	4	4	4	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	12
Твердость по Шору А, усл. ед.	78	81	85	90	74	73	71	76	80	82	69	67	62	74	72	70
Температура стеклования, °С	-17,7	-17,5	-18,1	-17,7	-19,3	-19,2	-20,3	-18,3	-17,3	-17,3	-23,1	-27,4	-29,5	-17,9	-17,4	-18,5
Изменение свойств резин после года экспозиции на открытой площадке с травяным покрытием под углом 45° к югу																
Изменение условной прочности при растяжении, %	+8,6	+8,7	+9,8	+8,1	+6,4	+7,1	+12,4	+6,2	+8,9	+4,6	+8,8	+13,4	+10,8	+6,4	+7,4	+4,7
Изменение относительного удлинения при разрыве, %	-11,4	-8,3	-10,2	-6,1	-9,3	-8,2	+0,4	-6,0	-1,5	-7,0	-11,9	-3,1	-9,2	-11,3	-4,5	-7,2
Изменение остаточного удлинения, %	-25,0	0	-50,0	-25,0	-25,0	-25,0	-12,5	-25,0	-25,0	-25,0	-12,5	-50,0	-25,0	-25,0	-12,5	-33,3
Изменение твердости по Шору А, усл. ед.	+3	+3	+2	+3	+3	+3	+5	+5	+4	+6	+6	+7	+8	+3	+7	+8
Изменение температуры стеклования, °С	1,0	2,2	2,8	3	4,5	2,0	3,4	3,0	1,6	2,3	1,4	2,7	1,7	2,6	2,5	4,7

Полученные после экспозиции в течение года в условиях тропического климата данные свидетельствуют, что для всех образцов фиксируется сравнительно незначительное изменение свойств. В частности, увеличение условной прочности составляет от 4,6 до 12,4 %, что меньше, чем при использовании ДОА. Относительное удлинение изменяется в пределах

от + 0,4 до -11,3 % в зависимости от типа эпоксиакрилата и его количества. Во всех случаях в результате воздействия тропического климата твердость образцов увеличивается на 3–8 усл. ед. Шор А, что, в целом, характерно для резин на основе полярного бутадиеннитрильного каучука, подвергнутых длительному термоокислительному старению.

Таким образом, с учетом полученных данных по технологичности, комплексу свойств до и после воздействия факторов старения в тропическом климате, синтезированные ЭМА могут быть использованы в качестве временных пластификаторов и соагентов пероксидной вулканизации в эластомер-олигомерных композициях на основе бутадиен-нитрильного каучука.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang, M. Wear Behavior of CNT/ZDMA/Rubber Composites for Tire Applications / M. Wang, D. Han, Y. Xu, S. Wang, F. Yu, H. Yin, C. Wang // Journal of Applied Polymer Science. – 2026. – Article e58193. – DOI: 10.1002/app.58193
2. Gül, G. Co-Agent Assisted Peroxide Vulcanization of Halogen-Free Flame Retardant EPDM Compounds for Cable Sheathing / G. Gül, C. Gözlü, Ş. Öncel, B. Karaağaç // Macromolecular Symposia. – 2025. – Vol. 414, No. 4. – Article e70074. – DOI: 10.1002/masy.70074.
3. Zhu, B. Interfacial bonding mechanism in HNBR reinforced by in-situ generated organic-inorganic hybrid network for synergistic mechanical reinforcement / B. Zhu, A. Xue, X. Xiao, W. Chi, D. Liu // Polymer. – 2025. – Vol. 333. – Article 128696. – DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128696.
4. Ghosh, R. Rheological Behavior and Mechanical Performance of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Natural Rubber Blends Modified with Coffee Oil Epoxide for Sustainable Packaging Applications / R. Ghosh, X. Zhao, Y. Vodovotz // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 10. – Article 1324. – DOI: 10.3390/polym17101324.
5. Hayichelaeh, C. Enhancement of the properties of carbon-black-filled natural rubber compounds containing soybean oil cured with peroxide through the addition of coagents / C. Hayichelaeh, K. Boonkerd // Industrial Crops and Products. – 2022. – Vol. 187. – Article 115306. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115306.
6. Егоров, Е. Н. Технологические добавки для маслостойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Е. Н. Егоров, Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 6. – С. 41–46. – DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6169
7. Спиридонов, И. С. Влияние модифицирующих композиций на базе многостенных углеродных нанотрубок на свойства термоагрессивостойкой резины / И. С. Спиридонов, Н. Ф. Ушмарин, Н. А. Семенова, А. Н. Алексева, Н. И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69, № 1. – С. 108–113. – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-1-108.

8. Сидоренко, Н. В. Акриловые производные глицидиловых эфиров как соагенты пероксидной вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Н. В. Сидоренко, Ю. А. Зимина, Ю. М. Мкртчян, Д. В. Демидов, Г. В. Коробейников, М. А. Ваниев // Каучук и резина. – 2025. – Т. 84, № 1. – С. 40–44. – DOI: 10.47664/0022-9466-2025-84-1-40-44.

REFERENCES

1. Wang M., Han D., Xu Y., Wang S., Yu F., Yin H., Wang C. Wear Behavior of CNT/ZDMA/Rubber Composites for Tire Applications // Journal of Applied Polymer Science. – 2026. – Article e58193. – DOI: 10.1002/app.58193
2. Gül G., Gözlü C., Öncel Ş., Karaağaç B. Co-Agent Assisted Peroxide Vulcanization of Halogen-Free Flame Retardant EPDM Compounds for Cable Sheathing // Macromolecular Symposia. – 2025. – Vol. 414, No. 4. – Article e70074. – DOI: 10.1002/masy.70074.
3. Zhu B., Xue A., Xiao X., Chi W., Liu D. Interfacial bonding mechanism in HNBR reinforced by in-situ generated organic-inorganic hybrid network for synergistic mechanical reinforcement // Polymer. – 2025. – Vol. 333. – Article 128696. – DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128696.
4. Ghosh R., Zhao X., Vodovotz Y. Rheological Behavior and Mechanical Performance of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Natural Rubber Blends Modified with Coffee Oil Epoxide for Sustainable Packaging Applications // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 10. – Article 1324. – DOI: 10.3390/polym17101324.
5. Hayichelaeh C., Boonkerd K. Enhancement of the properties of carbon-black-filled natural rubber compounds containing soybean oil cured with peroxide through the addition of coagents // Industrial Crops and Products. – 2022. – Vol. 187. – Article 115306. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115306.
6. Egorov E.N., Ushmarin N.F., Koltsov N.I. Technological additives for oil and petrol resistant rubbers based on butadiene-nitrile rubbers // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2021. – Vol. 64, No. 6. – P. 41–46. – DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6169
7. Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Semenova N.A., Alekseeva A.N., Koltsov N.I. Influence of modifying compositions based on multi-walled carbon nanotubes on the properties of heat-aggressive resistant rubber // Butlerov Communications. – 2022. – Vol. 69, No. 1. – P. 108–113. – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-1-108.
8. Sidorenko N.V., Zimina Yu.A., Mkrtychyan Yu.M., Demidov D.V., Korobeinikov G.V., Vaniev M.A. Acrylic derivatives of glycidyl ethers as co-agents for peroxide vulcanization of hydrogenated butadiene-nitrile rubber // Kauchuk i Rezina. – 2025. – Vol. 84, No. 1. – P. 40–44. – DOI: 10.47664/0022-9466-2025-84-1-40-44.

M. A. Vaniev¹, N. V. Sidorenko¹, I. M. Mkrtchian¹, Yu. A. Zimina²
D. A. Nilidin¹, Gok Tu Phan³, Nguyen Hoang Thanh⁴

INFLUENCE OF METHACRYLATE DERIVATIVES
OF GLYCIDYL ETHERS ON THE PROPERTIES
OF RUBBERS BASED ON NITRILE BUTADIENE RUBBER BNKS-40

¹Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

²LLC "Konstanta-2", Volgograd, Russia

³Southern Department, Joint Russian-Vietnamese Tropical Research
and Technological Center, Ho Chi Minh, Vietnam

⁴Institute of Tropical Material Science, Joint Russian-Vietnamese Tropical Research
and Technological Center, Hanoi, Vietnam

✉ Marat A. Vaniev, vaniev@vstu.ru

Abstract. Rubbers based on nitrile butadiene rubber BNKS-40 were obtained using synthesized epoxy methacrylates. The elastic-strength characteristics of the elastomers before and after exposure in a tropical climate were determined. It was shown that the synthesized epoxy methacrylates can be used as temporary plasticizers and co-agents for peroxide vulcanization in elastomer-oligomer compositions.

Keywords: glycidyl ethers, epoxy methacrylates, nitrile butadiene rubber, vulcanization co-agents, natural tests in tropical climate

Acknowledgments: this study was conducted as part of the project "Development, Study of Properties, and Service Life Prediction of New Elastomeric and Composite Polymer Materials with Enhanced Resistance to Tropical and Marine Atmospheres." The authors and project team would like to thank the staff of the Joint Russian-Vietnamese Tropical Research Center for their assistance during this study.

The study was conducted using equipment from the Volgograd State Technical University Shared Use Center.

Funding: the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007 under Agreement No. 075-03-2025-450 dated January 17, 2025, as amended).

For citation: Vaniev M. A., Sidorenko N. V., Mkrtchian I. M., Zimina Yu. A., Nilidin D. A., Gok Tu Phan, Nguyen Hoang Thanh. Influence of methacrylate derivatives of glycidyl ethers on the properties of rubbers based on nitrile butadiene rubber BNKS-40. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 51–58. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-51-58.

Information about the authors:

Marat A. Vaniev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of ChTPE VSTU

ORCID: 0000-0001-6511-5835

WOS Research ID: M-8797-2015

Scopus Author ID: 14063995400

ID РИНЦ: 284975

e-mail: vaniev@vstu.ru

Nina V. Sidorenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of ChTPE VSTU

ORCID: 0000-0002-6113-290X

WOS Research ID: A-9544-2014

Scopus Author ID: 16308435400

ID РИНЦ: 614036

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Iurii M. Mkrtchian – Assistant, Department of ChTPE VSTU

WOS Research ID: JWA-5032-2024

ORCID: 0009-0008-6119-8125

e-mail: m.sc.yuri@bk.ru

Yuliana A. Zimina – Design Engineer, LLC "Konstanta-2"

e-mail: merelylimerence@ya.ru

Dmitry A. Nilidin – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of ChTPE VSTU

Scopus Author ID 57210897476

ORCID: 0009-0002-6088-2132

Gok Tu Phan – Assistant, Southern Department, Joint Russian-Vietnamese Tropical Research and Technological Center

e-mail: phantu85@gmail.com

Nguyen Hong Thanh – Assistant, Institute of Tropical Material Science, Joint Russian-Vietnamese Tropical Research and Technological Center
SciProfiles: 2609602
ORCID: 0000-0002-0541-0434
e-mail: hongthanhtrropical@gmail.com

Contribution of the authors:

Marat A. Vaniev – problem statement, discussion of results, and correction of the experimental plan.

Nina V. Sidorenko – determination of glass transition temperature by differential scanning calorimetry, manuscript preparation.

Iurii M. Mkrtchian – FTIR spectroscopy.

Yuliana A. Zimina – synthesis of epoxy methacrylates.

Dmitry A. Nilidin – determination of elastic-strength properties.

Gok Tu Phan – implementation natural tests at the Konzo climatic test station, South Vietnam.

Nguyen Hoang Thanh – analysis of field test results at the Konzo climatic testing station, South Vietnam.

Статья поступила в редакцию 01.04.2026, доработана 09.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 01.04.2026, revised 09.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-58-66

Научная статья

Original article

И. Д. Иванов, Т. Б. Чентемиров, А. Р. Ревенков, В. В. Климов, А. Н. Гайдадин, А. В. Навроцкий

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Илья Дмитриевич Иванов, iliu2000@inbox.ru

Аннотация. Исследовано влияние состава бинарной системы растворителей диметилформамида и тетрагидрофурана (ДМФ:ТГФ) на формирование пористых пленок из поливинилиденфторида (ПВДФ) и свойства твердых полимерных электролитов на их основе. Установлено, что состав бинарной смеси влияет на свойства пленок – увеличение доли ТГФ в бинарной смеси до 70 масс. % сокращает время сушки в два раза. Зависимость степени пористости получаемых пленок меняется от состава бинарной смеси растворителей от 43 % при 100:0 (ДМФ:ТГФ) и до 23 % при соотношении 30:70. Методом СЭМ показано, что при увеличении содержания ТГФ морфология меняется от структурированных сферических образований с открытыми порами до гладкой аморфной поверхности. Из полученных пленок способом погружения в раствор соли готовили твердые полимерные электролиты, значения ионной проводимости которых составляют $(1,24-2,10) \cdot 10^{-5}$ См/см.

Ключевые слова: твердые полимерные электролиты, поливинилиденфторид, ионная проводимость, диметилформамид, тетрагидрофуран, морфология, пористость, степень набухания, литиевые источники тока

Для цитирования: Иванов И. Д., Чентемиров Т. Б., Ревенков А. Р., Климов В. В., Гайдадин А. Н., Навроцкий А. В. Влияние условий формирования на свойства твердых полимерных электролитов на основе поливинилиденфторида. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 58–66. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-58-66.

Информация об авторах:

Илья Дмитриевич Иванов – аспирант кафедры ТВВМ ВолгГТУ

e-mail: iliu2000@inbox.ru

Тимофей Борисович Чентемиров – студент группы ХТ-444 ВолгГТУ

e-mail: 67398chent.ru@mail.ru

Артем Романович Ревенков – аспирант кафедры ТВВМ ВолгГТУ

e-mail: ar-rev1@mail.ru

Виктор Викторович Климов – канд. хим. наук, доцент кафедры ТВВМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-3468-7528>

WOS Research ID K-7485-2015

Scopus Author ID 56427609000

e-mail: vicklimov@gmail.com

Алексей Николаевич Гайдадин – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>

Scopus Author ID 6504726753

e-mail: lit@vstu.ru

Александр Валентинович Навроцкий – д-р хим. наук, профессор, член-корреспондент РАН, и. о. ректора ВолгГТУ

<http://orcid.org/0000-0001-9500-3607>

Scopus Author ID 6602180318

WOS Research ID N-4097-2015

e-mail: navrotsky@vstu.ru

Вклад авторов:

И. Д. Иванов – концептуализация, исследование, обработка данных, написание оригинального текста статьи.

Т. Б. Чентемиров – исследование.

А. Р. Ревенков – обработка данных.

В. В. Климов – концептуализация, рецензирование и редактирование статьи.

А. Н. Гайдадин – концептуализация, рецензирование и редактирование статьи.

А. В. Навроцкий – рецензирование и редактирование статьи, администрирование проекта, привлечение финансирования.

Введение

Создание химических источников тока (ХИТ) с повышенной удельной мощностью и безопасностью является приоритетной задачей современной энергетики, особенно в связи с развитием электротранспорта. Одним из перспективных систем являются литиевые ХИТ, позволяющие получать дешевые и мощные источники тока [1]. Однако дальнейшее повышение мощности сопровождалось ростом числа инцидентов с возгоранием и взрывом литий-ионных аккумуляторов, что сдерживает прогресс в этой области [2]. Причиной этих проблем является использование в качестве электролита растворов солей лития в органических апротонных жидкостях, которые провоцируют интенсивный рост дендритов лития на аноде, приводящих к короткому замыканию.

Перспективным вариантом решения данной проблемы является переход от жидких к твердым полимерным электролитам (ТПЭ) [3]. Такая замена сопровождается не только повышением безопасности, но и увеличением удельной мощности в 10 раз благодаря возможности использования анода из металлического лития [4]. Необходимо отметить, что низкая ионная проводимость ТПЭ (10^{-7} – 10^{-5} См/см) не позволяет им составить достойную конкуренцию жидким электролитам (ионная проводимость достигает 10^{-2} См/см).

Общепризнанным полимером для таких систем является полиэтиленоксид (ПЭО). Он считается традиционным благодаря своей способности эффективно сольватировать ионы лития и хорошей химической стабильности. Однако его применение ограничено низкой ди-

электрической проницаемостью ($\epsilon \approx 5$ – 8), что приводит к неполной диссоциации солей, а также склонностью к кристаллизации при комнатной температуре, ухудшающей ионную проводимость. В этой связи перспективной альтернативой выступает поливинилиденфторид (ПВДФ), который характеризуется значительно более высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 10$ – 12) и пониженной степенью кристалличности. Эти свойства делают ПВДФ предпочтительным материалом для высокопроизводительных систем [5].

Наиболее распространенным для ТПЭ является растворный способ получения, при котором полимер и соль смешивают в растворителе, затем полученный раствор наносят на инертную подложку для формирования полимерной пленки [6]. Такой подход уместен для подавляющего числа полимеров и солей, однако он имеет ряд недостатков, одним из главных является образование при растворении устойчивых сольватационных комплексов соли с полимером и растворителем, которые препятствуют полному удалению растворителя при любых условиях сушки [7]. В случае использования ПВДФ «хорошим» растворителем считается диметилформамид (ДМФ), однако он обладает плохим сродством к литиевому аноду и может взаимодействовать с анодом и вызывает его деструкцию [8]. Вместе с этим растворитель выполняет важную функцию поддержания соли лития в ионной форме, что является необходимым условием работы электролита [9]. Поэтому при подборе системы растворителей важно учитывать ее влияние на металлический анод.

Одним из перспективных способов изготовления ТПЭ является диффузионное наполнение раствором соли полимерной пленки, который включает формирование полимерной матрицы необходимой морфологии с последующим допированием жидким электролитом [10]. Данный способ позволит вводить в полимерную пленку раствор соли в растворителях, инертных по отношению к электродам, тем самым повышая стабильность ТПЭ.

Природа растворителя оказывает влияние на морфологии получаемых твердых полимерных электролитов. Авторы [11] исследовали влияние типа растворителя на морфологию и электрохимические свойства получаемых ТПЭ на основе ПВДФ. Использование ДМФ в качестве растворителя способствует формированию ТПЭ с более гладкой поверхностью, что влияет на площадь контакта электролита с электродом и, как следствие, увеличивает ионную проводимость. Одним из способов влияния на морфологию полимерных пленок является использование бинарной системы растворителей, которая за счет введения легколетучего компонента позволяет контролировать данный параметр, однако широкого изучения влияния такого подхода на эксплуатационные свойства ТПЭ не проводилось [12; 13].

В связи с вышеизложенным можно сказать, что исследование влияния морфологии пленок на ионную проводимость ТПЭ является важным для понимания процессов сольватации. Разделение процесса создания ТПЭ на два этапа – формирование полимерной пленки с последующим допированием раствором соли – позволит контролировать морфологию поверхности электролита и состав растворителя, сольватирующего соль лития, что, в свою очередь, позволит добиться высокой ионной проводимости и безопасности электролита. Таким образом, целью работы является изучение особенностей формирования и ионной проводимости твердых полимерных электролитов на основе ПВДФ в зависимости от соотношения растворителей ДМФ:ТГФ.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали ПВДФ марки Solef 5130 (Solvey, Бельгия). Для приготовления растворов ПВДФ использовали диметилформамид (ДМФ, ГОСТ 20289-74) и тетрагидрофуран (ТГФ, ТУ 2631-125-44493179-08). Для приготовления раствора соли использовали пропиленкарбонат (ПК, Acros Organics,

Бельгия, CAS: 108-32-7) и бис(трифторметансульфонил)имид лития LiTFSI (Ossila, Великобритания).

Для формирования пленок готовили раствор ПВДФ в смеси растворителей ДМФ:ТГФ при варьировании массового соотношения: 100:0 (ПВДФ-1); 70:30 (ПВДФ-2); 50:50 (ПВДФ-3); 30:70 (ПВДФ-4) и с массовой концентрацией полимера 10 масс. %. После гомогенизации на магнитной мешалке при 50 °С в течение 24 ч, растворы наливали на инертную стеклянную подложку, калибровали толщину налива аппликатором с толщиной зазора 300 мкм и помещали в термостат при 30 °С. В процессе сушки фиксировали изменение массы образца. После стабилизации массы измеряли толщину образца при помощи микрометра минимум в 10 точках.

Степень пористости определяли гидростатическим взвешиванием: из пленки вырезали образцы площадью 1 см², погружали в бутанол-1 на 30 мин и снова взвешивали. Степень пористости (П) рассчитывали по формуле:

$$П = \frac{V_{\text{обр.}+\text{бут}} - V_{\text{обр.}}}{V_{\text{обр.}}} \cdot 100;$$

где $V_{\text{обр.}+\text{бут}}$ – объем пропитанного образца, см³; $V_{\text{обр.}}$ – изначальный объем образца, см³. Объем образцов рассчитывали на основе массы и плотность образца.

Исследование морфологии поверхности покрытий проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Versa 3D (FEI, США) в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па, ускоряющем напряжении от 10 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА. Элементный состав поверхности определяли с использованием системы энерго-дисперсионного анализа Oxford 51N1286 AZtecLive Expert с детектором Ultim Max 65.

Для получения ТПЭ готовили 1М растворы LiTFSI в ПК в перчаточном боксе (VBOX PRO 1500, Вилитек) с аргонной атмосферой, после чего в растворы соли погружали заранее взвешенные полимерные пленки, через 24 часа образцы повторно взвешивали для определения степени набухания (w), которая рассчитывали по формуле:

$$w = \frac{m_n - m_d}{m_d} \cdot 100 \%,$$

где m_d – масса образца до погружения в раствор, а m_n – масса образца после погружения.

Для определения ионной проводимости использовали метод импедансной спектроскопии, исследования проводили на потенциостате/гальваностате PS-50, оснащенного модулем измерения импеданса FRA2. Для определения ионной проводимости из пропитанных пленок вырубали образцы, которые помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, затем проводили измерения при частотах сканирования от 10 кГц до 10 Гц при температуре 25 °С. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{S \cdot R'}$$

где l – толщина образца, см; S – площадь поперечного сечения ячейки, См^2 ; R – сопротивление, Ом.

Обсуждение результатов

Формирование полимерных пленок из раствора является сложным процессом, на который влияет множество факторов. Наиболее важными из них являются температура сушки, тип растворителя и концентрация полимера. Для исследования динамики испарения растворителя установлена температура сушки, равная 30 °С.

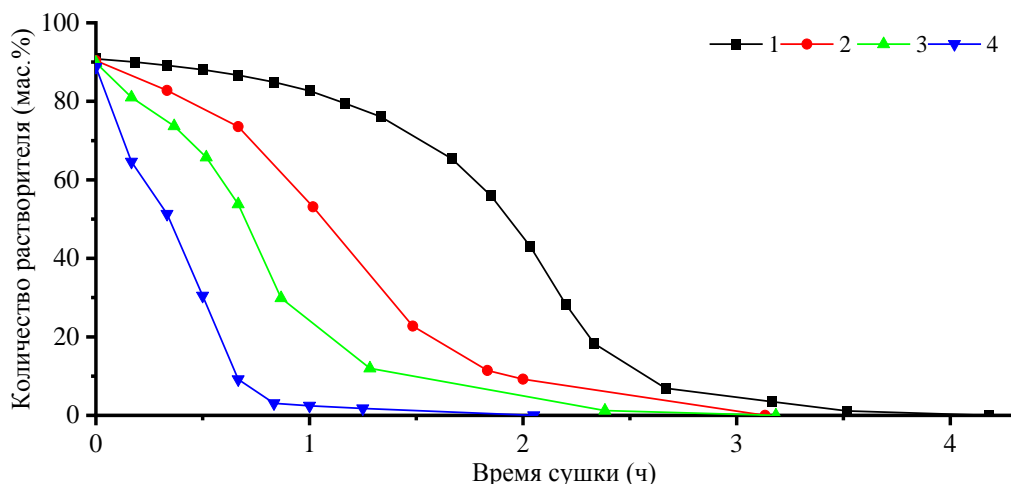


Рис. 1. Динамика испарения растворителя из образца ПВДФ с разным соотношением ДМФ:ТГФ: 1 – 100:0 (ПВДФ-1); 2 – 70:30 (ПВДФ-2); 3 – 50:50 (ПВДФ-3); 4 – 30:70 (ПВДФ-4)

Анализ динамики испарения в зависимости от соотношения бинарной смеси растворителей (рис. 1) подтверждает закономерное уменьшение времени сушки при использовании низкокипящего растворителя: с 4-х (ПВДФ-1) до 2-х часов (ПВДФ-4).

Можно заметить, что во всех представленных зависимостях нет четко выделенных участков, характеризующих испарение каждого из растворителей. Данный факт позволяет предположить о совместном испарении растворителей.

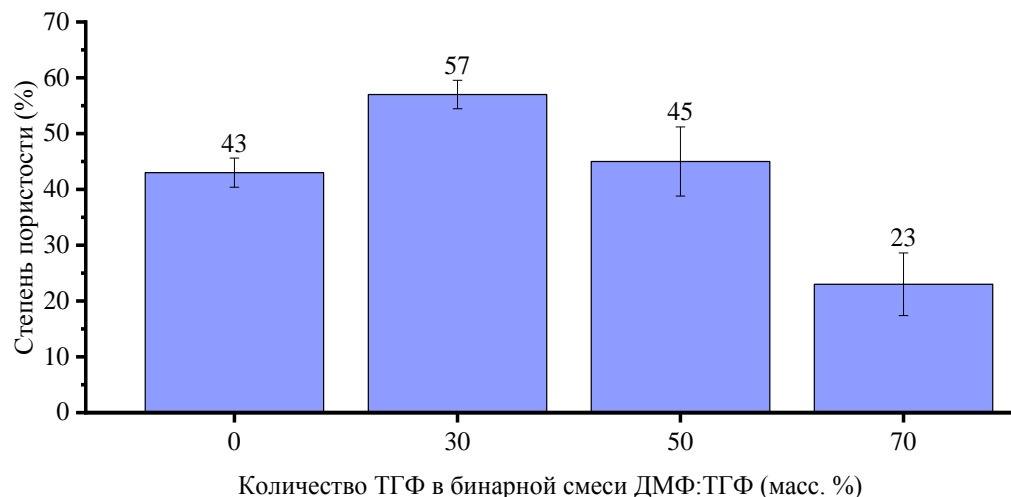


Рис. 2. Зависимость степени пористости от количества ТГФ в бинарной смеси ДМФ:ТГФ

Важно отметить, что варьирование состава бинарной смеси растворителей позволяет регулировать толщину формируемых пленок. Использование в качестве растворителя только ДМФ позволяет получать пленки толщиной 63 ± 3 мкм, тогда как использование бинарной системы ДМФ:ТГФ позволяет получать образцы меньшей толщины – 35–40 мкм.

Для оценки влияния соотношения растворителей на морфологию поверхности рассмот-

рим результаты исследования степени пористости (рис. 2) и СЭМ-поверхности (рис. 3). Стоит отметить, что для определения степени пористости гидростатическим взвешиванием обычно используется растворитель с высокой смачиваемостью к полимеру и не растворяющий его. Для ПВДФ такими растворителями являются спирты, например, бутанол-1, который не растворяет полимер, но хорошо смачивает его поверхность [16].

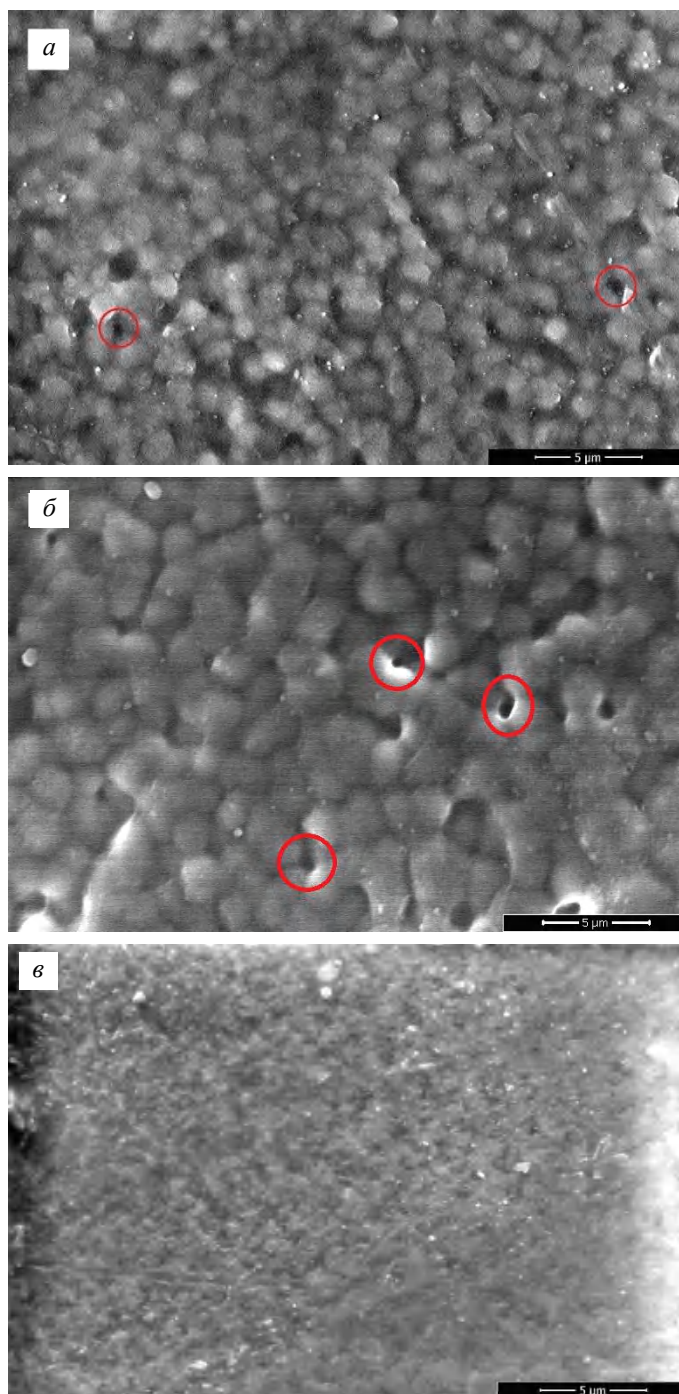


Рис. 3. СЭМ-анализ поверхности образцов ПВДФ-1 (а), ПВДФ-2 (б), ПВДФ-4 (в)

Формирование структуры пленок ПВДФ из растворов соответствует механизму испарение-индуцированное фазовое разделение [14]. При нанесении раствора на подложку испарение летучего компонента приводит к образованию пор. Ключевыми факторами являются термодинамическое сродство растворителя с полимером и кинетика его испарения, где ДМФ выступает как высококипящий «хороший» растворитель, а ТГФ – как летучий и термодинамически более «плохой», так как он в меньшей степени растворяет ПВДФ [15].

В случае использования в качестве растворителя только ДМФ (образец ПВДФ-1) пористость пленки составляет 43 ± 3 %. Высокая растворяющая способность и низкая летучесть ДМФ ($T_{\text{кип}} = 153$ °С) смещают момент расслоения налива в область высоких концентраций полимера в растворе. Медленное испарение обеспечивает полимерным цепям достаточно времени для релаксации и формирования плотной структуры. Микроснимки поверхности пленки подтверждают данную гипотезу: наблюдается формирование сферических образований размером до 1,7 мкм, а также пор диаметром от 0,5 до 1,3 мкм (рис. 3, а, выделено красными кругами).

Использование бинарной системы растворителей в соотношении 70:30 (ПВДФ-2) повышает степень пористости пленки до 57 ± 3 %. Высокая летучесть ТГФ инициирует раннее «фазовое расслоение», а оставшийся ДМФ выполняет функцию пластификатора и сохраняет

подвижность цепей, позволяя формировать порам развитую структуру. На рис. 3, б можно наблюдать, что на поверхности образца формируется более развитая структура с плотно упакованными сферическими структурами размером от 1,2 до 2,4 мкм. Исходя из этого, можно предположить об изменении степени кристалличности пленки в случае использования бинарной смеси растворителей. Вместе с этим можно видеть образование более выраженных пор с диаметром 0,7–1,3 мкм (выделено красными кругами).

Дальнейшее увеличение доли ТГФ в бинарной смеси растворителей приводит к уменьшению пористости, сначала до 45 ± 6 % при использовании ДМФ:ТГФ в соотношении 50:50 (ПВДФ-3), а при увеличении содержания ТГФ до 70 масс. % (ПВДФ-4) можно получить пленку с наименьшей степенью пористости, равной 23 ± 6 %. Низкая растворяющая способность и высокая летучесть бинарной смеси может вызвать быстрое «фазовое расслоение» раствора с образованием плотного поверхностного слоя, блокирующего дальнейшее испарение и формирующего преимущественно закрытые поры. На рис. 3, в не наблюдается открытых пор, что согласуется с приведенными выше данными. Таким образом, наблюдается немонотонная зависимость степени пористости пленок от состава бинарной смеси растворителей, обусловленная конкуренцией между скоростью расслоения раствора (определяемой ТГФ) и временем формирования пор (обеспечиваемым ДМФ).

Таблица 1

Сравнение свойств пленок на ионную проводимость ТПЭ на их основе

Шифр образца	Степень пористости, %	Диаметр пор, мкм	Степень набухания, масс. %	Ионная проводимость $\cdot 10^5$, См/см
ПВДФ-1	43 ± 3	0,5–1,3	56	1,40
ПВДФ-2	57 ± 3	0,7–1,3	108	2,50
ПВДФ-4	24 ± 6	–	69	1,24

Изготовление полимерных электролитов проводили способом пропитки в растворе соли. Благодаря малой толщине, образцы достигали максимальной степени набухания уже через 30 минут после погружения, однако для обеспечения более полной диффузии было принято решение выдерживать их в растворе в течение 24 часов. Как видно из табл. 1, прослеживается корреляция между пористостью и степенью набухания: образец с наибольшей пористостью (ПВДФ-2, 57 %) показал высокую степень на-

бухания (108 масс. %). Несмотря на это образец ПВДФ-4, обладающий наименьшей пористостью, достигает большей степени набухания, чем образец ПВДФ-1, имеющий большую пористость (69 масс. %, против 56 масс. %). Данный эффект можно связать с тем, что пористый образец удерживает раствор в порах, в то время как менее пористый образец набирает массу за счет набухания самого полимера, в связи с чем в менее пористом образце раствор удерживается эффективнее.

При этом можно заметить корреляцию между размерами пор и степенью набухания образцов, так, при получении образцов с крупными порами (0,7–1,3 мкм) позволяет допировать образец на 108 масс. %, в то время как у образца с узкими порами (0,5–1,3 мкм) степень набухания ниже и составляет 56 масс. %. Ионная проводимость коррелирует со степенью набухания, показывая значения в пределах $1,24\text{--}2,50 \cdot 10^{-5}$ См/см. Несмотря на то, что ионная проводимость достигает верхней границы принятого диапазона показателей, она все же не достигает конкурентоспособного уровня.

Выводы

Таким образом, в работе исследовано влияние морфологии поверхности, степени пористости и толщины полимерной пленки на ионную проводимость ТПЭ на основе ПВДФ. Установлено, что использование бинарной системы растворителей ДМФ:ТГФ позволяет сократить время сушки пленок в два раза, получить образцы как с высокой (57 %), так и низкой степенью пористости (24 %), а также снизить получаемую толщину пленок с 63 мкм до 35 мкм. Изготовление ТПЭ методом пропитки позволило достичь показателей ионной проводимости $(1,24\text{--}2,50) \cdot 10^{-5}$ См/см, при этом регулируя степень пористости, можно контролировать степень набухания и показатели ионной проводимости (для образца со степенью пористости 57 % степень набухания составляет 108 масс. %, для образца с 24 % – 69 масс. %).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zhang, Y. Pathways to next-generation fire-safe alkali-ion batteries / Y. Zhang et al. // *Advanced Science*. – 2023. – Т. 10. – №. 24. – С. 2301056.
2. Han, X. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle / Han X. et al. // *ETransportation*. – 2019. – Т. 1. – С. 100005.
3. Choudhury, S. Solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium metal batteries / S. Choudhury et al. // *Nature communications*. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 4398.
4. Chattopadhyay, J. Applications of polymer electrolytes in lithium-ion batteries: A review / J. Chattopadhyay, T. S. Pathak, D. M. F. Santos // *Polymers*. – 2023. – Т. 15. – №. 19. – С. 3907.
5. Subhabrata, S. Polyvinylidene Fluoride/Hydrogenated Nitrile Rubber-Based Flexible Electroactive Polymer Blend and Its Nanocomposites with Improved Actuated Strain: Characterization and Analysis of Electrostrictive Behavior / S. Subhabrata, K. Kumar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – № 59. – P. 3413–3424.
6. Chang, C. W. A strategy for preparing solid polymer electrolytes via the electrospinning process / C. W. Chang, Lai W. C. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2020. – Т. 116. – С. 279–285.

7. Cuisinier, M. Radical or Not Radical: Revisiting Lithium-Sulfur Electrochemistry in Nonaqueous Electrolytes / M. Cuisinier et al. // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – Т. 5. – №. 16.

8. Li, Z. Solvent-mediated Li₂S electrodeposition: a critical manipulator in lithium-sulfur batteries / Z. Li et al. // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 1802207.

9. Lu, Y. H. A Study on the Effects of Porous Structures of Polymer Matrixes on the Properties of Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries / Y. H. Lu, Y. L. Liu // *ACS Applied Energy Materials*. – 2025. – Т. 8. – №. 5. – С. 3048–3057.

10. Liang, X. Preparation and performance study of a PVDF-LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries / X. Liang et al. // *RSC advances*. – 2018. – Т. 8. – №. 71. – С. 40498–40504.

11. 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*. – 2020. – Vol. 167. – №. 7. – P. 070552

12. Nuamcharoen, P. Influence of volatile solvents and mixing ratios of binary solvent systems on morphology and performance of electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers / P. Nuamcharoen, T. Kobayashi, P. Potiyaraj // *Polymer International*. – 2021. – Т. 70. – №. 10. – С. 1465–1477.

13. Wang, Z. Bicontinuous and cellular structure design of PVDF membranes by using binary solvents for the membrane distillation process / Z. Wang, Y. Tang, B. Li // *RSC advances*. – 2018. – Т. 8. – №. 44. – С. 25159–25167.

14. Manzanarez, H. Modeling the interplay between solvent evaporation and phase separation dynamics during membrane / H. Manzanarez et al. // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Т. 620. – С. 118941.

15. Yadav, M. Enhancing the hydrophobicity and surface roughness of synthesized PVDF membrane using evaporation and non-solvent-induced phase separation / M. Yadav, S. Upadhyaya, K. Singh // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2024. – Т. 49. – №. 6. – С. 8189–8200.

16. Prasanth, R. Effect of poly(ethylene oxide) on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based polymer gel electrolytes prepared by electrospinning for lithium ion batteries / R. Prasanth et al. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Т. 245. – С. 283–291.

REFERENCES

1. Zhang Y. et al. Pathways to next-generation fire-safe alkali-ion batteries // *Advanced Science*. – 2023. – Т. 10. – №. 24. – С. 2301056.
2. Han X. et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle // *ETransportation*. – 2019. – Т. 1. – С. 100005.
3. Choudhury S. et al. Solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium metal batteries // *Nature communications*. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 4398.
4. Chattopadhyay J., Pathak T. S., Santos D. M. F. Applications of polymer electrolytes in lithium-ion batteries: A review // *Polymers*. – 2023. – Т. 15. – №. 19. – С. 3907.
5. Polyvinylidene Fluoride/Hydrogenated Nitrile Rubber-Based Flexible Electroactive Polymer Blend and Its Nanocomposites with Improved Actuated Strain: Characterization and Analysis of Electrostrictive Behavior / S. Subhabrata, K. Kumar. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. - № 59. - P. 3413–3424.

6. Chang C. W., Lai W. C. A strategy for preparing solid polymer electrolytes via the electrospinning process // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2020. – Т. 116. – С. 279-285.
7. Cuisinier M. et al. Radical or Not Radical: Revisiting Lithium-Sulfur Electrochemistry in Nonaqueous Electrolytes // Advanced Energy Materials. – 2015. – Т. 5. – №. 16.
8. Li Z. et al. Solvent-mediated Li₂S electrodeposition: a critical manipulator in lithium-sulfur batteries // Advanced Energy Materials. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 1802207.
9. Lu Y. H., Liu Y. L. A Study on the Effects of Porous Structures of Polymer Matrixes on the Properties of Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries // ACS Applied Energy Materials. – 2025. – Т. 8. – №. 5. – С. 3048-3057.
10. Liang X. et al. Preparation and performance study of a PVDF-LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries // RSC advances. – 2018. – Т. 8. – №. 71. – С. 40498-40504.
11. 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. – 2020. – Vol. 167. – №. 7. – P. 070552.
12. Nuamcharoen P., Kobayashi T., Potiyaraj P. Influence of volatile solvents and mixing ratios of binary solvent systems on morphology and performance of electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers // Polymer International. – 2021. – Т. 70. – №. 10. – С. 1465-1477.
13. Wang Z., Tang Y., Li B. Bicontinuous and cellular structure design of PVDF membranes by using binary solvents for the membrane distillation process // RSC advances. – 2018. – Т. 8. – №. 44. – С. 25159-25167.
14. Manzanarez H. et al. Modeling the interplay between solvent evaporation and phase separation dynamics during membrane // Journal of Membrane Science. – 2021. – Т. 620. – С. 118941.
15. Yadav M., Upadhyaya S., Singh K. Enhancing the hydrophobicity and surface roughness of synthesized PVDF membrane using evaporation and non-solvent-induced phase separation // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2024. – Т. 49. – №. 6. – С. 8189-8200.
16. Prasanth R. et al. Effect of poly(ethylene oxide) on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based polymer gel electrolytes prepared by electrospinning for lithium ion batteries // Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 245. – С. 283-291.

*I. D. Ivanov, T. B. Chentemirov, A. R. Revenkov
V. V. Klimov, A. N. Gaydadin, A. V. Navrotsky*

INFLUENCE OF FORMATION CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF SOLID POLYMER ELECTROLYTES BASED ON POLYVINYLIDENE FLUORIDE

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Ilya D. Ivanov, iliu2000@inbox.ru

Abstract. The influence of the composition of a binary solvent system of dimethylformamide and tetrahydrofuran (DMF:THF) on the formation of porous polyvinylidene fluoride (PVDF) films and the properties of solid polymer electrolytes based on them was investigated. It was found that the composition of the binary mixture affects the film properties: increasing the THF content in the binary mixture to 70 wt. % reduces the drying time by half. The porosity degree of the resulting films varies with the composition of the binary solvent mixture from 43 % at 100:0 (DMF:THF) to 23 % at a ratio of 30:70. SEM analysis showed that with increasing THF content, the morphology changes from structured spherical formations with open pores to a smooth amorphous surface. Solid polymer electrolytes were prepared from the obtained films by immersion in a salt solution, and their ionic conductivity values were $(1.24-2.10) \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Keywords: solid polymer electrolytes, polyvinylidene fluoride, ionic conductivity, dimethylformamide, tetrahydrofuran, morphology, porosity, swelling degree, lithium power sources

For citation: Ivanov I. D., Chentemirov T. B., Revenkov A. R., Klimov V. V., Gaydadin A. N., Navrotsky A. V. Influence of formation conditions on the properties of solid polymer electrolytes based on polyvinylidene fluoride. Izvestiya VSTU. 2026; 5(312): 58–66. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-58-66.

Information about the authors:

Ilya D. Ivanov – postgraduate student of the Department of TVVM VSTU
e-mail: iliu2000@inbox.ru

Timofey B. Chentemirov – bachelor of group XT-444 VSTU
e-mail: 67398chent.ru@mail.ru

Artyom R. Revenkov – postgraduate student of the Department of TVVM VSTU
e-mail: ar-rev1@mail.ru

Viktor V. Klimov – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, of the Department of TVVM VSTU
<http://orcid.org/0000-0003-3468-7528>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 56427609000

e-mail: vicklimov@gmail.com

Alexei N. Gaydadin – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Department of CTPE VSTU
<https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>

WOS Research ID L-9379-2015

Scopus Author ID 6504726753

e-mail: lit@vstu.ru

Alexander V. Navrotsky – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Acting Rector of VSTU
http://orcid.org/0000-0001-9500-3607
Scopus Author ID 6602180318
WOS Research ID N-4097-2015
e-mail: navrotsky@vstu.ru

Contribution of the authors:

Pyra D. Ivanov – conceptualization, research, data processing, writing the original text of the article.

Timofey B. Chentemirov – research.

Artyom R. Revenkov – data processing.

Viktor V. Klimov – conceptualization, review, and editing of the article.

Alexei N. Gaydadin – conceptualization, review, and editing of the article.

Alexander V. Navrotsky – review and editing of the article, project administration, and funding.

Статья поступила в редакцию 16.03.2026, доработана 10.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 16.03.2026, revised 10.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 544.527

DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-66-70

Научная статья
Original article

*Ю. М. Мкртчян, В. В. Косова, А. В. Землякова
К. А. Вобликова, С. А. Миллер, Н. Б. Коновалов*

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ 3D-DLP-ПЕЧАТИ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Юрий Мушегович Мкртчян, m.sc.yuri@vstu.ru

Аннотация. Исследовано влияние содержания гидроксида алюминия (0, 15, 30, 45 масс. %) на реологические свойства композиций и физико-механические характеристики материалов, полученных методом 3D-DLP-печати. Установлено, что в исследованном интервале концентраций максимальная прочность при изгибе достигается при введении 15 % наполнителя. Показано, что увеличение содержания наполнителя способствует росту плотности и твердости изделий, однако сопровождается снижением ударной вязкости. Данный эффект обусловлен увеличением количества границ раздела фаз «полимер – наполнитель», которые выступают концентраторами напряжений и инициируют зарождение микротрещин при ударном нагружении.

Ключевые слова: фотополимеризующиеся композиции, гидроксид алюминия, 3D-печать, аддитивные технологии, DLP

Благодарности: исследование выполнено с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования ВолгГТУ.

Для цитирования: Мкртчян Ю. М., Косова В. В., Землякова А. В., Вобликова К. А., Миллер С. А., Коновалов Н. Б. Влияние содержания гидроксида алюминия на реологические свойства фотополимеризующихся композиций и прочностные характеристики материалов на их основе, получаемых методом 3D-DLP-печати. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 66–70. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-66-70.

Информация об авторах:

Юрий Мушегович Мкртчян – ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

WOS Research ID: JWA-5032-2024

ORCID: 0009-0008-6119-8125

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

Валентина Владимировна Косова – студент группы ХТМАП-2 ВолгГТУ

e-mail: vkosova26@gmail.com

Алина Витальевна Землякова – студент группы ХТМАП-2 ВолгГТУ

e-mail: zemlakovaalina@icloud.com

Ксения Алексеевна Вобликова – студент группы ХТ-444 ВолгГТУ

e-mail: Voblikova.ks@gmail.com

Софья Александровна Миллер – студент группы ХТ-444 ВолгГТУ

e-mail: sofua.miller@gmail.com

Николай Борисович Коновалов – студент группы ХТ-444 ВолгГТУ

e-mail: aizake.altair@yandex.ru

Вклад авторов:

Ю. М. Мкртчян – разработка рецептур, постановка задачи, обсуждение результатов и корректировка плана эксперимента

В. В. Косова – анализ результатов и подготовка текста статьи

А. В. Землякова – определение ударной вязкости получаемых материалов

К. А. Вобликова – 3D-печать и пост-обработка.

С. А. Миллер – определение прочностных свойств получаемых материалов

Н. Б. Коновалов – определение реологических характеристик композиций

Аддитивные технологии, основанные на фотохимическом инициировании радикальной полимеризации, открывают широкие возможности для создания трехмерных объектов сложной геометрии с минимальными отходами производства. Среди различных методов фотополимерной 3D-печати технология Digital Light Processing (DLP) занимает особое место благодаря использованию цифрового микрозеркального устройства (DMD), которое проецирует изображение целого слоя, обеспечивая высокую скорость изготовления изделий [1].

Эффективность DLP-печати существенно зависит от параметров процесса (толщина слоя, время экспозиции, ориентация построения), которые определяют степень отверждения и межслойную адгезию, а следовательно – итоговые свойства изделий [2]. На качество печати также влияют факторы, определяющие силу отрыва изделия от поверхности пленки ванны: время экспозиции, площадь изображения и форма поперечного сечения [3].

Использование усиливающих частиц является перспективным подходом к повышению механических свойств фотополимерных материалов. Однако, как отмечается в работе [4], добавление наполнителя оказывает существенное влияние на параметры процесса, такие как коэффициент ослабления света, вязкость и седиментация. Авторами [4; 5] было показано, что существует оптимальное содержание (10 масс. %), при котором наблюдается максимальное улучшение свойств получаемых изделий, тогда как дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к снижению характеристик вследствие достижения предела наполнения. Высокое содержание наполнителя при сохранении технологичности фотополимера требует комплексного подхода, включающего оптимизацию гранулометрического состава и поверхностной модификации частиц [6].

В работе [7] было установлено, что введение гидроксида алюминия в жидкую фотополимеризующуюся композицию приводит к заметному увеличению вязкости при 25 °С, а так-

же позволяет улучшить физико-механические и термомеханические свойства отвержденных образцов. Положительное влияние гидроксида алюминия на прочностные характеристики связывают с его усиливающим действием и способностью равномерно распределяться в полимерной матрице при оптимальных содержаниях [8].

Принимая во внимание вышеизложенное, цель настоящей работы заключается в установлении закономерностей влияния концентрации гидроксида алюминия на реологические свойства фотополимеризующихся композиций и прочностные характеристики изделий, получаемых методом 3D-DLP-печати.

Экспериментальная часть

В качестве основных компонентов фотополимеризующихся композиций (ФПК) использовали метакриловые олигомеры: олигоуретан-метакрилат марки ОУМА 2002Т и диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), совместимые во всем диапазоне концентраций.

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

В качестве наполнителя применяли гидроксид алюминия марки МГЗ-042-019 (ООО «КлэйТрэйд»).

Содержание олигомеров принято за 100 %, гидроксид алюминия добавляли в количестве 0, 15, 30 и 45 % от массы олигомеров. Фотоинициатор ВАРО вводили во все композиции в количестве 3 % от массы олигомеров.

Разработанные рецептуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых ФПК

Компоненты	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
	Содержание, %			
ТГМ-3	60	60	60	60
ОУМА-2002Т	40	40	40	40
Al(OH) ₃	0	15	30	45
ВАРО	3	3	3	3

Вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре «Brookfield DV-II+Pro(LV)» (США) в соответствии с ГОСТ 25276-82. Измерительная геометрия – цилиндр в цилиндре, ротор (шпиндель) 21, объем образца 8 мл, температура 25 °С, температура поддерживалась с помощью термостатирующего устройства.

Печать стандартных образцов осуществляли на DLP 3D-принтере Minicube Ultra (ООО «Миникуб», Россия) (источник излучения – светодиод 405 нм). Толщина слоя при печати 37,5 микрон, длительность печати 8 часов.

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 отсутствие доступа света.

Досветку образцов осуществляли на УФ-лабораторной камере Total-Cure High Intensity UV Exposure Lab Chamber (CureUV, США).

Испытания на статический изгиб проводили по ГОСТ 4648-2014 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z5.0. Образцы представляли собой бруски размером 80x10x4 мм, соответствующие рекомендуемому типу образца. Скорость нагружения составляла 2 мм/мин, преднагрузка – 0,5 Н.

Твердость измеряли с помощью портативного твердомера TH210 (TIME Group Inc, Китай) в соответствии с ГОСТ 24621-2015.

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

Ударную вязкость определяли на маятниковом копре GOTECH GT-7045-HML по методу Шарпи (ГОСТ 4647-2015) на образцах без надреза.

Обсуждение результатов

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

Испытание проводилось при скорости 10 об/мин. Предполагалось, что введение гидроксида алюминия приведет к закономерному росту вязкости композиций. Согласно полученным данным (табл. 2), с увеличением содержания наполнителя вязкость возрастает, однако все исследованные составы сохраняют технологичность и пригодны для DLP-печати. В табл. 2 представлены результаты измерения вязкости.

Таблица 2

Результаты определения динамической вязкости композиций

Номер рецептуры			
1	2	3	4
Динамическая вязкость при 25 °С, мПа·с			
175	237	318	468

Были определены физико-механические характеристики образцов при статическом изгибе. В результате эксперимента установлен различный характер влияния степени наполнения на прочностные и деформационные свойства композиций. Как видно из данных табл. 3, максимальная прочность при изгибе среди исследованных составов достигается при содержании 15 % Al(OH)₃, тогда как наибольший модуль упругости среди исследованных составов соответствует концентрации 30 % наполнителя. При увеличении содержания Al(OH)₃ до 45 % наблюдается снижение обоих показателей, однако модуль упругости при данной концентрации остается выше, чем у композиции с 15 % Al(OH)₃. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний на статический изгиб

Номер рецептуры			
1	2	3	4
Модуль упругости, ГПа			
0,3	0,9	1,0	0,9
Прочность при изгибе, МПа			
18,6	33,6	27,6	20,7
Величина прогиба образца, %			
11,3	6,8	3,5	3,0

Кроме того, были определены плотность и твердость напечатанных образцов. Предполагалось, что с увеличением концентрации гидроксида алюминия эти показатели будут возрастать вследствие замещения легкой полимерной матрицы более тяжелым наполнителем, что должно приводить к увеличению плотности. Полученные результаты подтвердили данное предположение (табл. 4).

Предполагалось, что с увеличением содержания гидроксида алюминия ударная вязкость будет снижаться вследствие роста числа границ

Таблица 4

Результаты определения твердости и плотности получаемых образцов

Номер рецептуры			
1	2	3	4
Твердость, Шор D			
67	79	80	81
Плотность г/см ³			
1,0	1,2	1,3	1,4

раздела фаз, которые выступают концентраторами напряжений. Полученные результаты (табл. 5) подтвердили данное предположение: ударная вязкость закономерно уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. Это коррелирует с данными испытаний на статический изгиб, где величина прогиба образцов снижается по мере роста степени наполнения, что указывает на переход к более хрупкому характеру разрушения.

Таблица 5

Результаты определения ударной вязкости по Шарпи

Номер рецептуры			
1	2	3	4
Ударная вязкость, Дж/м ²			
41878	10348	6395	3742

Таким образом, среди изученных составов установлено, что максимальная прочность при изгибе достигается при введении 15 % Al(OH)₃. Наибольшие значения модуля упругости, твердости и плотности зафиксированы при 30 % наполнителя. Дальнейшее увеличение концентрации до 45 % приводит к снижению прочностных характеристик при незначительном приросте плотности и твердости.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Chaudhary, R. Additive manufacturing by digital light processing: a review / R. Chaudhary et al. // Progress in Additive Manufacturing. – 2023. – Т. 8. – №. 2. – С. 331–351.
2. Zhang, K. A systematic insight into the DLP process of additive manufactured Al₂O₃ ceramic green body / K. Zhang, Q. Meng, Z. Qu, R. He // Ceramics International. – 2026. – Vol. 52, Iss. 7. – P. 8464–8470.
3. Современное состояние исследований в области конструкций устройств для 3D-печати с использованием фотополимерных композиций (обзор) / Е. С. Бочкарев,

И. С. Торубаров, Ю. М. Мкртчян, Н. В. Сидоренко, А. В. Дроботов, М. А. Ваниев // Пластические массы. – 2024. – № 5. – С. 42–48. – DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-42-48.

4. Bonada, J. Analysis of the Compression Behaviour of Reinforced Photocurable Materials Used in Additive Manufacturing Processes Based on a Mask Image Projection System / J. Bonada et al. // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 16. – P. 4605.

5. Compton, B. G. 3D-Printing of Lightweight Cellular Composites / B. G. Compton, J. A. Lewis // Advanced Materials. – 2014. – Vol. 26, Iss. 34. – P. 5930–5935.

6. Qin, Q. Additive manufacturing of silicon nitride ceramics via DLP: A synergistic engineering strategy for achieving ultra-high solid loading slurries / Q. Qin, Z. Guo, R. Liu et al. // Chemical Engineering Journal. – 2026.

7. Cherebylo, S. A. Influence of Aluminum Hydroxide Concentration in a Liquid Photocuring Resin on the Properties of Cured Specimens / S. A. Cherebylo et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024.

8. Головченко, И. В. Анализ механических свойств наполненных фотополимеров в области аддитивных технологий / И. В. Головченко, Д. Ю. Финогеев, О. П. Решетникова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2023. – №. 1 (96). – С. 31–42.

REFERENCES

1. Chaudhary, R. et al. Additive manufacturing by digital light processing: a review //Progress in Additive Manufacturing. – 2023. – Т. 8. – №. 2. – С. 331-351.
2. Zhang, K., Meng Q., Qu Z., He R. A systematic insight into the DLP process of additive manufactured Al₂O₃ ceramic green body // Ceramics International. – 2026. – Vol. 52, Iss. 7. – P. 8464–8470.
3. Bochkarev, E. S., Torubarov I.S., Mkrтчyan Yu.M., Sidorenko N.V., Drobotov A.V., Vaniev M.A. Current state of research in the field of 3D printing device designs using photopolymer composites (review). Plasticheskie massy, 2024, no. 5, pp. 42–48. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-42-48. (In Russian).
4. Bonada, J. et al. Analysis of the Compression Behaviour of Reinforced Photocurable Materials Used in Additive Manufacturing Processes Based on a Mask Image Projection System // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 16. – P. 4605.
5. Compton, B. G., Lewis J. A. 3D-Printing of Lightweight Cellular Composites // Advanced Materials. – 2014. – Vol. 26, Iss. 34. – P. 5930–5935.
6. Qin, Q., Guo Z., Liu R. et al. Additive manufacturing of silicon nitride ceramics via DLP: A synergistic engineering strategy for achieving ultra-high solid loading slurries // Chemical Engineering Journal. – 2026.
7. Cherebylo, S. A. et al. Influence of Aluminum Hydroxide Concentration in a Liquid Photocuring Resin on the Properties of Cured Specimens // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024.
8. Golovchenko, I. V., Finogeev D.Yu., Reshetnikova O.P. Analysis of the mechanical properties of filled photopolymers in the field of additive technologies. Bulletin of Saratov State Technical University, 2023, no. 1 (96), pp. 31–42. (In Russian).

*I. M. Mkrtchian, V. V. Kosova, A. V. Zemlyakova
K. A. Voblikova, S. A. Miller, N. B. Kononov*

**INFLUENCE OF ALUMINUM HYDROXIDE CONTENT ON THE RHEOLOGICAL
PROPERTIES OF OLIGOMER COMPOSITIONS AND THE STRENGTH CHARACTERISTICS
OF MATERIALS BASED ON THEM OBTAINED BY 3D-DLP-PRINTING**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Iurii M. Mkrtchian, m.sc.yuri@vstu.ru

Abstract. The influence of aluminum hydroxide content (0, 15, 30, 45 wt. %) on the rheological properties of the compositions and the physical and mechanical characteristics of materials obtained by 3D-DLP-printing was studied. It was found that within the investigated concentration range, the maximum flexural strength is achieved with the introduction of 15 % filler. It was shown that an increase in filler content contributes to an increase in the density and hardness of the products, but is accompanied by a decrease in impact strength. This effect is due to an increase in the number of polymer–filler interfaces, which act as stress concentrators and initiate the formation of microcracks under impact loading.

Keywords: photopolymerizable compositions, aluminum hydroxide, 3D-printing, additive technologies, DLP

Acknowledgements: the study was conducted using equipment from the Volgograd State Technical University Shared Use Center.

For citation: Mkrtchian I. M., Kosova V. V., Zemlyakova A. V., Voblikova K. A., Miller S. A., Kononov N. B. Influence of aluminum hydroxide content on the rheological properties of oligomer compositions and the strength characteristics of materials based on them obtained by 3d-dlp-printing. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 66–70. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-66-70.

Information about the authors:

Iurii M. Mkrtchian – assistant, Department of ChTPE VSTU

WOS Research ID: JWA-5032-2024

ORCID: 0009-0008-6119-8125

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

Valentina V. Kosova – student, group HTMAP-2, VSTU

e-mail: vkosova26@gmail.com

Alina V. Zemlyakova – student, group HTMAP-2, VSTU

e-mail: zemlakovaalina@icloud.com

Ksenia A. Voblikova – student, group HT-444, VSTU

e-mail: Voblikova.ks@gmail.com

Sofia A. Miller – student, group HT-444, VSTU

e-mail: sofua.miller@gmail.com

Nikolay B. Kononov – student, group HT-444, VSTU

e-mail: aizake.altair@yandex.ru

Contribution of the authors:

Iurii M. Mkrtchian – formulation development, problem statement, discussion of results, and correction of the experimental plan.

Valentina V. Kosova – analysis of results and manuscript preparation.

Alina V. Zemlyakova – determination of impact strength of the obtained materials.

Ksenia A. Voblikova – 3D-printing and post-processing.

Sofia A. Miller – determination of strength properties of the obtained materials.

Nikolay B. Kononov – determination of rheological properties of the compositions.

Статья поступила в редакцию 01.04.2026, доработана 09.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 01.04.2026, revised 09.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 544.527
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-71-77

Научная статья
Original article

Ю. М. Мкртчян, В. В. Косова, А. В. Землякова, Н. В. Сидоренко, М. А. Ваниев
ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-DLP-ПЕЧАТИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МОЛОТЫМ УГЛЕВОЛОКНОМ

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Юрий Мушегович Мкртчян, m.sc.yuri@vstu.ru

Аннотация. Разработаны фотополимеризующиеся композиции для 3D-DLP-печати, модифицированные молотым углеволокном марки UFM-HD. Выявлено, что введение модификатора позволяет повысить температуру изгиба под нагрузкой (HDT) на 9–15 %, модуль упругости при изгибе возрастает включительно до 20 %, а твердость на 8 % при содержании 6 % углеволокна. Максимальная прочность при изгибе среди наполненных составов достигается при содержании 4 % углеволокна. Установлено, что увеличение содержания модификатора приводит к росту вязкости композиций и модуля упругости изделий. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых фотополимеризующихся композиций для аддитивных технологий.

Ключевые слова: 3D-DLP-печать, фотополимеризующаяся композиция, молотое углеволокно, аддитивные технологии

Благодарности: исследование выполнено с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования ВолгГТУ.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2025-450 от 17.01.2025 с изменениями).

Для цитирования: Мкртчян Ю. М., Косова В. В., Землякова А. В., Сидоренко Н. В., Ваниев М. А. Фотополимеризующиеся композиции для 3d-dlp-печати, модифицированные молотым углеволокном. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 71–77. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-71-77.

Информация об авторах:

Юрий Мушегович Мкртчян – ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

WOS Research ID: JWA-5032-2024

ORCID: 0009-0008-6119-8125

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

Валентина Владимировна Косова – студент группы ХТМАП-2 ВолгГТУ

e-mail: vkosova26@gmail.com

Алина Витальевна Землякова – студент группы ХТМАП-2 ВолгГТУ

e-mail: zemlakovaalina@icloud.com

Нина Владимировна Сидоренко – канд. тех. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

ORCID: 0000-0002-6113-290X

WOS Research ID: A-9544-2014

Scopus Author ID: 16308435400

ID РИНЦ: 614036

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ

ORCID: 0000-0001-6511-5835

WOS Research ID: M-8797-2015

Scopus Author ID: 14063995400

ID РИНЦ: 284975

e-mail: vaniev@vstu.ru

Вклад авторов:

Ю. М. Мкртчян – разработка рецептур, анализ результатов и подготовка текста статьи.

В. В. Косова – 3D-печать, пост-обработка, определение температуры изгиба под нагрузкой (HDT).

А. В. Землякова – определение физико-механических характеристик материалов.

Н. В. Сидоренко – обоснование компонентного состава и условий 3D-печати, корректировка текста статьи.

М. А. Ваниев – постановка задачи, обсуждение результатов и корректировка плана эксперимента.

Аддитивные технологии, в основе которых лежат процессы фотохимического инициирования полимеризации, позволяют получать изделия сложной формы с высокой детализацией. Среди различных методов печати, основанных на фотополимеризации, особое место занимает DLP-печать благодаря использованию цифрового микрозеркального устройства (DMD), которое проецирует изображение целого слоя, обеспечивая высокую скорость изготовления изделий [1–4].

Применение ненаполненных ФПК для изготовления высоконагруженных конструкций ограничено из-за недостаточной прочности и теплостойкости. Одним из перспективных решений данной проблемы является модификация композиций углеволокном, которое способно решить обе проблемы [3; 5–7].

Введение молотых углеволокон в ФПК сопровождается технологическими сложностями, к которым можно отнести седиментацию модификатора во время печати, резкое повышение вязкости композиции, а также снижение светопропускания [8; 9]. Необходимо учитывать, что пост-отверждение образцов значительно влияет на физико-механические характеристики и температуру изгиба под нагрузкой [10–12].

С учетом вышеизложенного, цель настоящей работы – разработка ФПК для 3D-печати с использованием молотого углеволокна и исследование влияния его содержания на вязкость композиций и комплекс свойств получаемых материалов.

Экспериментальная часть

Основные компоненты ФПК включают в себя метакриловые олигомеры (ООО «Химтранс», Россия): олигоуретанметакрилат марки ОУМА МТМ, бисфенол А-глицидилметакрилат (Бис-ГМА), диметилакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3). В качестве фотоинициатора использовался фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфин-оксид (ВАРО) марки Omnirad 819 (IGM Resins, Нидерланды). Модификатором является молотое углеволокно марки UFM-HD (ООО «ЗУКМ», плотность $\geq 1,65$ г/см³).

Содержание олигомеров принято за 100 %, модификатор добавляли в количестве от 0 до 8 % от массы олигомеров. Фотоинициатор ВАРО вводили во все композиции в количестве 4 % от массы олигомеров.

Рецептуры композиций приведены в табл. 1. В качестве объекта сравнения рассматривалась рецептура без углеволокна.

Таблица 1

Рецептуры исследованных ФПК

Ингредиент	Номер рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
	Содержание, %					
МТМ	33	33	33	33	33	33
ТГМ-3	33	33	33	33	33	33
Бис-ГМА	34	34	34	34	34	34
ВАРО	4	4	4	4	4	4
УВ UFM-HD	0	0,5	2	4	6	8

Фиксируемое время осаждения УВ в композициях 2–6 составляло более 12 часов, что превышает время печати стандартных брусков 8 часов при толщине слоя 0,03 мм.

Для 3D-печати использовали DLP-принтер Minicube Ultra (ООО «Миникуб», Россия).

В табл. 2 приведены характеристики принтера.

Таблица 2

Характеристики Minicube Ultra

Область печати, мм	130x73
Разрешение по X/Y, микрон	от 23
Толщина слоя по Z, микрон	от 15
Высота печати, мм	до 100
Средняя скорость выращивания, мм/час	16-24
Источник света ,	светодиод УФ ($\lambda = 405$ нм) профессионального класса
Время жизни источника света, не менее час	15000
Механическая часть 3D-принтера	прецизионные шарико-винтовые пары

После печати образцов проводилась постобработка. Первый этап постобработки представляет собой отмывку образцов изопропиловым спиртом (ч.д.а.) АО «Экос-1» в течение 20 минут, после чего образцы сушились без доступа света. Следующий этап постобработки включал в себя досветку образцов и удаление поддержек. Пост-отверждение осуществляли в двух режимах: режим 1 – 60 °С, 1 час с каждой стороны; режим 2 – 70 °С, 2 часа с каждой стороны. Досветка осуществлялась на установке Formlabs FormCure (Formlabs, США), снабженной светодиодными источниками излучения с длиной волны 405 нм.

Данным способом изготавливались стандартные бруски с размерами 80x10x4 мм для испытаний на статический изгиб, определение деформационной теплостойкости (HDT), плотности и твердости.

Реологические характеристики определяли на ротационном вискозиметре «Brookfield DV-П+Pro(LV)» (США). Измерительная геометрия – цилиндр в цилиндре, использовался шпиндель SC4-27 для вязких композиций, объемом образца 10,5 мл. Измерения осуществлялись при температуре 25 °С, температуру поддерживали с помощью термостатирующего устройства Thermosel.

Определение критической глубины отверждения (КГО) проводилось для нахождения оптимальной толщины слоя и применимости ФПК для 3D-печати в целом. Испытание осуществлялось на 3D-принтере Anycubic Photon Ultra (Китай). Время засветки для всех компо-

зиций составляло 5–30 секунд. После засветки снимали слой заподимеризованной композиции, промывали в изопропиловом спирте в течение 20 минут, после чего измеряли его толщину с точностью $\pm 0,01$ мм.

Определение физико-механических характеристик при статическом изгибе проводилось на испытательной машине Zwick/Roell Z5.0 по ГОСТ 4648-2014. Скорость испытания составляет 2 мм/мин, преднагрузка 0,5 Н.

Определение деформационной теплостойкости (HDT) проводилось по ГОСТ 12021-2017 по методу А и В. Испытание проводилось на приборе HDT/VICAT Tester HV-2000-M3W, использовались стандартные образцы в виде брусков размерами 80x10x4 мм.

Плотность определяли по ГОСТ 15139-69 (метод гидростатического взвешивания) на плотномере Н-300 S (Hildebrand, Германия).

Твердость измеряли с помощью портативного интегрального твердомера TH210 (TIME Group Inc, Китай) по ГОСТ 24621-2015.

Обсуждение результатов

Первичный отбор композиций для печати образцов методом DLP основан на вязкости. Высокая вязкость приводит к появлению дефектов или невозможности печати, поскольку слишком вязкая композиция не успевает затечь между формирующими слой поверхностями. Определение динамической вязкости проводилось при скорости 20 об/мин.

В табл. 3 представлены результаты испытаний.

Таблица 3

Результаты измерения динамической вязкости

Номер рецептуры	1	2	3	4	5	6
Содержание модификатора, %	0	0,5	2	4	6	8
Динамическая вязкость при 25 °С, мПа·с	504	575	595	658	667	682

Вязкость закономерно возрастает с увеличением содержания молотого углеволокна, несмотря на это все разработанные композиции могут применяться для печати методом DLP [13].

Для подбора параметров печати определяли критическую глубину отверждения (КГО). Предполагалось, что с ростом содержания модификатора КГО будет уменьшаться: частицы молотого углеволокна поглощают УФ-излучение, ограничивая его проникновение

в композицию. Как видно из данных табл. 4, с увеличением содержания углеволокна толщина отверждаемого слоя снижается во всем исследованном диапазоне времени засветки. Все разработанные композиции пригодны для 3D-DLP-печати.

Для оптимизации режима досветки была выбрана рецептура, содержащая 2 % молотого углеволокна. Часть образцов была досвечена при 60 °С по часу с каждой стороны, другая часть при 70 °С 2 часа с двух сторон.

Таблица 4

Результаты измерения критической глубины отверждения

Номер рецептуры	1	2	3	4	5	6
Содержание модификатора, %	0	0,5	2	4	6	8
Время, сек	Толщина слоя, мм					
5	0,19	0,18	0,17	0,16	0,14	-
10	0,31	0,27	0,21	0,20	0,16	0,13
15	0,35	0,32	0,24	0,22	0,19	0,15
20	0,42	0,39	0,32	0,25	0,20	0,16
25	0,46	0,43	0,35	0,26	0,22	0,18
30	0,51	0,45	0,37	0,27	0,24	0,19

Приведены результаты измерения физико-механических характеристик, деформационной теплостойкости, плотности и твердости для серий образцов с разным режимом постобработки.

В табл. 5 приведены результаты измерений физико-механических характеристик с указанием метода постобработки.

Таблица 5

Физико-механические характеристики для образцов с содержанием 2 % углеволокна

Метод постобработки	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Величина прогиба образца, %
60 °С, 1 час	87,4	3,3	2,7
70 °С, 2 часа	95,7	3,7	2,6

В табл. 6 приведены результаты измерений деформационной теплостойкости по мето-

ду А и В (ГОСТ 12021-2017), а также плотности и твердости.

Таблица 6

Деформационная теплостойкость, плотность и твердость для образцов с содержанием 2 % углеволокна

Метод постобработки	Температура изгиба под нагрузкой (НДТ), °С		Твердость, Шор D	Плотность г/см ³
	Метод А	Метод В		
60 °С, 1 час	76,5	103,6	86	1,233
70 °С, 2 часа	95,5	132,2	89	1,239

В результате проведенных испытаний для постотверждения образцов выбран режим 70 °С в течение 2 ч с каждой стороны, поскольку увеличение температуры и времени досветки приводит к значительному росту модуля упругости и прочности при изгибе. Снижение величины прогиба образцов при этом может быть связано с устранением пластифицирующего эффекта недоотвержденных компонентов ФПК. Все последующие образцы подвергали пост-отверждению по выбранному режиму.

В табл. 7 представлены результаты испытаний при статическом изгибе.

По данным табл. 7, максимальная прочность при изгибе среди материалов, содержащих углеволокно, достигается при добавлении 4 % модификатора.

При дальнейшем добавлении молотого углеволокна прочность при изгибе падает, однако растет модуль упругости. Величина прогиба образца падает с увеличением содержания модификатора, так как изменяется характер разрушения образцов.

Далее в табл. 8 представлены результаты определения деформационной теплостойкости.

Таблица 7

Результаты испытаний на статический изгиб

Номер рецептуры	Содержание УВ, %	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Величина прогиба образца, %
1	0	123,3	3,5	4,0
2	0,5	96,9	4,2	2,3
3	2	95,7	3,7	2,6
4	4	101,0	3,40	2,9
5	6	91,4	4,21	2,2
6	8	88,7	3,9	2,3

Таблица 8

Результаты определения деформационной теплостойкости (HDT)

Номер рецептуры	Содержание УВ, %	Температура изгиба под нагрузкой (HDT), °С	
		Метод А	Метод В
1	0	87,3	118,2
2	0,5	93,4	125,5
3	2	95,5	132,2
4	4	96,3	133,8
5	6	86,0	115,0
6	8	77,5	104,9

Из полученных данных следует, что при добавлении УВ до 4 %, деформационная теплостойкость плавно возрастает. Добавление 6 % и 8 % молотого углеволокна значитель-

но снижает температуру изгиба под нагрузкой.

В табл. 9 представлены результаты измерения твердости и плотности напечатанных образцов.

Таблица 9

Результаты определения твердости и плотности получаемых образцов

Номер рецептуры	Содержание УВ, %	Твердость, Шор D	Плотность г/см ³
1	0	83	1,236
2	0,5	85	1,235
3	2	89	1,239
4	4	90	1,236
5	6	92	1,226
6	8	93	1,225

Полученные результаты показывают стабильное увеличение твердости с увеличением содержания модификатора. Плотность меняется незначительно.

Снижение прочности при изгибе с увеличением содержания углеволокна (табл. 7) объясняется тем, что частицы наполнителя выступают концентраторами напряжений. При низких содержаниях (до 4 %) усиливающий эффект частично компенсирует этот недостаток, обес-

печивая достаточно высокие значения прочности (101,0 МПа). Дальнейшее увеличение содержания углеволокна до 6–8 % приводит к агломерации частиц и ухудшению смачиваемости полимерной матрицей, что вызывает падение прочности. В то же время модуль упругости и твердость продолжают расти, так как эти характеристики в большей степени определяются жесткостью наполнителя, чем качеством межфазных границ.

Таким образом, установлено, что использование углеволокна марки UFM-HD в качестве модификатора, несмотря на повышение вязкости ФПК, позволяет при содержании 4 % достичь оптимального сочетания эксплуатационных характеристик. Прочность при изгибе составляет 101,0 МПа, что ниже показателя неуплотненного состава (123,3 МПа), однако является достаточно высоким значением для наполненных систем. При этом наблюдается значительный прирост других свойств: деформационная теплостойкость возрастает на 9–15 °С, твердость – на 7 ед., модуль упругости в зависимости от содержания углеволокна увеличивается до 20 %, а величина прогиба образцов снижается, что свидетельствует о повышении жесткости и стабильности геометрических параметров изделий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sano, Y. 3D printing of discontinuous and continuous fibre composites using stereolithography / Y. Sano, R. Matsuzakia, M. Ueda // Additive Manufacturing. – 2018. – № 24. – P. 521–527.
2. Bonada, J. Analysis of the Compression Behaviour of Reinforced Photocurable Materials Used in Additive Manufacturing Processes Based on a Mask Image Projection System / J. Bonada et al. // Materials. – 2021. – Т. 14. – № 16. – С. 4605.
3. Invernizzi, M. UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites / M. Invernizzi, G. Natale, M. Levi // Materials. – 2016. – № 9. – P. 2–12.
4. Sahrir, C. D. Effects of 3D-printers and manufacturer-specified post-curing units on the dimensional accuracy, compressive strength, and degree of conversion of resin for fixed dental prostheses / C. D. Sahrir, W. S. Lin, C. S. Wang // Journal of Dental Sciences. – 2025. – Vol. 20. – P. 1699–1708.
5. Minga, Y. Investigation on process parameters of 3D printed continuous carbon fiberreinforced thermosetting epoxy composites / Y. Minga, S. Zhangb, W. Han // Additive Manufacturing. – 2020. – № 33. – P. 2–8.
6. Zhang, X. UV stepwise cured fabrication of glass fiber/acrylate composites: Effects of exposure dose on curing uniformity and interlaminar shear strength / X. Zhang, Y. Duan, X. Zhao // Journal of Composite Materials. – 2015. – № 10. – P. 4–15.
7. Tsorta, P. Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites / P. Tsotra, K. Friedrich // Composites. – 2003. – № 34. – P. 75–82.
8. Gad, M. M. Factors affecting flexural strength of 3D-printed resins: a systematic review / M. M. Gad, S. M. Fouda // Prosthodont. – 2023. – Vol. 32. – P. 96–110.
9. Štaffová, M. 3D printing and post-curing optimization of photopolymerized structures: Basic concepts and effective tools for improved thermomechanical properties / M. Štaffová, F. Ondreáš, J. Svatík // Polymer Testing. – 2022. – Vol. 108.
10. Qiu, X. Post-polymerization of 3D-printed denture base polymer: Impact of post-curing light wavelength and intensity on surface characteristics, flexural strength, degree of conversion, and cytotoxicity / X. Qiu, Z. Mou, Z. Fang // Dental Materials. – 2026. – Vol. 42. – P. 596–606.
11. Chaudhary, R. Additive manufacturing by digital light processing: a review / Chaudhary R., Fabbri P., Leoni E. et al. // Progress in Additive Manufacturing. – 2023. – Vol. 8. – P. 331–351. – DOI: 10.1007/s40964-022-00336-0.
12. Patent 102012214888B4 Germany, IPC C08J 5/06 (2006.01). A method of treating carbon fibers, treated carbon fibers, fiber reinforced resins, and methods of making the fiber reinforced resins : № 102012214888 : declared 22.08.2012 : published 23.03.2017 / H. Xiaosong. – 11 p.
13. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. И. А. Лавыгина; под ред. В. Г. Куличихина. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

REFERENCES

1. 3D-printing of discontinuous and continuous fibre composites using stereolithography / Y. Sano, R. Matsuzakia, M. Ueda // Additive Manufacturing. – 2018. – № 24. – P. 521–527.
2. Bonada, J. et al. Analysis of the Compression Behaviour of Reinforced Photocurable Materials Used in Additive Manufacturing Processes Based on a Mask Image Projection System // Materials. – 2021. – Т. 14. – № 16. – С. 4605.
3. Invernizzi, M. UV-Assisted 3D Printing of Glass and Carbon Fiber-Reinforced Dual-Cure Polymer Composites / M. Invernizzi, G. Natale, M. Levi // Materials. – 2016. – № 9. – P. 2–12.
4. Effects of 3D-printers and manufacturer-specified post-curing units on the dimensional accuracy, compressive strength, and degree of conversion of resin for fixed dental prostheses / C. D. Sahrir, W. S. Lin, C. S. Wang // Journal of Dental Sciences. – 2025. – Vol. 20. – P. 1699–1708.
5. Investigation on process parameters of 3D printed continuous carbon fiberreinforced thermosetting epoxy composites / Y. Minga, S. Zhangb, W. Han // Additive Manufacturing. – 2020. – № 33. – P. 2–8.
6. UV stepwise cured fabrication of glass fiber/acrylate composites: Effects of exposure dose on curing uniformity and interlaminar shear strength / X. Zhang, Y. Duan, X. Zhao // Journal of Composite Materials. – 2015. – № 10. – P. 4–15.
7. Tsorta, P. Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites / P. Tsotra, K. Friedrich // Composites. – 2003. – № 34. – P. 75–82.
8. Gad, M. M. Factors affecting flexural strength of 3D-printed resins: a systematic review / M. M. Gad, S. M. Fouda // Prosthodont. – 2023. – Vol. 32. – P. 96–110.
9. 3D printing and post-curing optimization of photopolymerized structures: Basic concepts and effective tools for improved thermomechanical properties / M. Štaffová, F. Ondreáš, J. Svatík // Polymer Testing. – 2022. – Vol. 108.
10. Post-polymerization of 3D-printed denture base polymer: Impact of post-curing light wavelength and intensity on surface characteristics, flexural strength, degree of conversion, and cytotoxicity / X. Qiu, Z. Mou, Z. Fang // Dental Materials. – 2026. – Vol. 42. – P. 596–606.
11. 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.
12. Patent 102012214888B4 Germany, IPC C08J 5/06 (2006.01). A method of treating carbon fibers, treated carbon fibers, fiber reinforced resins, and methods of making the fiber reinforced resins : № 102012214888 : declared 22.08.2012 : published 23.03.2017 / H. Xiaosong. – 11 p.
13. Schramm, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Moscow: KolosS, 2003. 312 p. (In Russian)

I. M. Mkrtchian, V. V. Kosova, A. V. Zemlyakova, N. V. Sidorenko, M. A. Vaniev

**PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITIONS FOR 3D-PRINTING
MODIFIED WITH GROUND CARBON FIBER**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Iurii M. Mkrtchian, m.sc.yuri@vstu.ru

Abstract. Photopolymerizable compositions for 3D-DLP-printing modified with ground carbon fiber (UFM-HD grade) have been developed. It was found that the introduction of the modifier allows increasing the heat deflection temperature (HDT) by 9–15 %, the elastic modulus by up to 20 %, and the hardness by 8 %. The maximum flexural strength among the filled compositions is achieved at a carbon fiber content of 4 %. It was established that an increase in the modifier concentration leads to an increase in the viscosity of the compositions and the elastic modulus of the products. The obtained results can be used in the development of new photopolymerizable compositions for additive technologies.

Keywords: 3D-DLP-printing, photopolymerizable composition, ground carbon fiber, additive technologies

Acknowledgements: the study was conducted using equipment from the Volgograd State Technical University Shared Use Center.

Funding: the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007 under Agreement No. 075-03-2025-450 dated January 17, 2025, as amended).

For citation: Mkrtchian I. M., Kosova V. V., Zemlyakova A. V., Sidorenko N. V., Vaniev M. A. Photopolymerizable compositions for 3D-printing modified with ground carbon fiber. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 71–77. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-71-77.

Information about the authors:

Iurii M. Mkrtchian – assistant, Department of ChTPE VSTU

WOS Research ID: JWA-5032-2024

ORCID: 0009-0008-6119-8125

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

Valentina V. Kosova – student, group HTMAP-2, VSTU

e-mail: vkosova26@gmail.com

Alina V. Zemlyakova – student, group HTMAP-2, VSTU

e-mail: zemlakovaalina@icloud.com

Nina V. Sidorenko – PhD, Associate Professor of the Department of ChTPE VSTU

ORCID: 0000-0002-6113-290X

WOS Research ID: A-9544-2014

Scopus Author ID: 16308435400

ID РИНЦ: 614036

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Marat A. Vaniev – Doctor of Technical Sciences, Professor Head of the Department of ChTPE VSTU

ORCID: 0000-0001-6511-5835

WOS Research ID: M-8797-2015

Scopus Author ID: 14063995400

ID РИНЦ: 284975

e-mail: vaniev@vstu.ru

Contribution of the authors:

Iurii M. Mkrtchian – formulation development, analysis of results, and manuscript preparation.

Valentina V. Kosova – 3D-printing, post-processing, determination of heat deflection temperature (HDT).

Alina V. Zemlyakova – determination of physical and mechanical properties of materials.

Nina V. Sidorenko – justification of component composition and 3D-printing conditions, manuscript editing.

Marat A. Vaniev – problem statement, discussion of results, and correction of the experimental plan.

Статья поступила в редакцию 01.04.2026, доработана 09.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 01.04.2026, revised 09.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 544.527; 66.085.3; 661.742.24
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-78-84

Научная статья
Original article

Ю. М. Мкртчян, Н. В. Сидоренко, Д. А. Карабанов, М. А. Ваниев

**РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОМ
ОЛИГОМЕРНЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ
ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ 3D-DLP-ПЕЧАТИ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Юрий Мушегович Мкртчян, m.sc.yuri@vstu.ru

Аннотация. Показана возможность создания фотополимеризующихся композиций для прецизионной 3D-DLP-печати посредством модификации растворимым ароматическим полисульфоном марки ПСК-1. Выявлено, что введение полисульфона позволяет регулировать реологические свойства композиций, обеспечивает повышение детализации и точности при печати изделий. Определено оптимальное содержание полисульфона, при котором достигается сочетание технологичности композиций и высокого качества печати. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых фотополимеризующихся композиций для аддитивных технологий.

Ключевые слова: 3D-DLP-печать, фотополимеризующаяся композиция, полисульфон, детализация

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2025-450 от 17.01.2025 с изменениями).

Для цитирования: Мкртчян Ю. М., Сидоренко Н. В., Карабанов Д. А., Ваниев М. А. Разработка модифицированных полисульфоном олигомерных фотополимеризующихся композиций для прецизионной 3d-dlp-печати. Известия ВолГГУ. 2026; 5(312): 78–84. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-78-84.

Информация об авторах:

Юрий Мушегович Мкртчян – ассистент кафедры ХТПЭ ВолГГУ

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

Нина Владимировна Сидоренко – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолГГУ

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Данил Алексеевич Карабанов – студент группы ХТ-444 ВолГГУ

e-mail: karabanov90000@gmail.com

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолГГУ

e-mail: vaniev@vstu.ru

Вклад авторов:

Ю. М. Мкртчян – разработка рецептур, 3D-печать, пост-обработка, определение свойств, оценка детализации, анализ результатов и подготовка текста статьи.

Н. В. Сидоренко – обоснование компонентного состава и условий 3D-печати, корректировка текста статьи.

Д. А. Карабанов – определение физико-механических характеристик материалов.

М. А. Ваниев – постановка задачи, обсуждение результатов и корректировка плана эксперимента.

Аддитивное производство, основанное на принципе послойного формирования изделий, открывает возможности для создания сложных трехмерных объектов и конструкций, труднодоступных или вовсе нереализуемых при использовании традиционных технологий. К числу его неоспоримых преимуществ также относится минимизация отходов материалов. Одним из наиболее перспективных методов аддитивного производства является технология цифро-

вой обработки света (Digital Light Processing, DLP), в которой отверждение жидкой фотополимеризующейся композиции происходит под действием излучения, проецируемого на всю площадь слоя одновременно [1].

Ассортимент фотополимеризующихся композиций определяется олигомерным составом и модификаторами. Использование в качестве модификаторов высокомолекулярных соединений, способных растворяться в олигомер-моно-

мерных композициях и влиять на свойства конечного материала, является перспективным, поскольку способствует увеличению вариативности характеристик без необходимости применения экзотических олигомеров. Особый интерес в этом контексте представляют ароматические полисульфоны, обладающие высокой термической и химической стойкостью, хорошими механическими характеристиками и способностью растворяться в полярных органических растворителях и некоторых олигомерах. Хорошо известны работы в области модификации эпоксидных смол классического отверждения полисульфоном [2–4].

Кроме того, ранее была показана возможность получения методом катионной фотополимеризации покрытий на основе полисульфона, растворенного в ароматическом глицидиловом эфире с добавкой эпоксидиановой смолы [5]. Известны также фотополимеризующиеся композиции на основе полисульфона с использованием стирола в качестве полимеризационноспособного растворителя и ди(мет)акрилатов [6]. Использование в 3D-печати описанных композиций невозможно – в первом случае недостаточна скорость фотополимеризации, во втором – реакционноспособный растворитель летуч.

Значительное число исследований посвящено химической модификации полисульфона для придания ему реакционной способности в условиях фотоиницированной полимеризации. Так, в работе Dizman с соавторами синтезированы полисульфоны с (мет)акрилатными концевыми группами; авторы подробно охарактеризовали структуру полученных олигомеров, кинетику фотополимеризации и термостабильность конечных материалов [7]. В [8] приводится информация о реакционноспособных полисульфонах с варьируемой молекулярной массой и акрилатными группами. Развитие этого подхода привело к созданию композиций на основе функционализированных полисульфонов, пригодных для печати в условиях фотоиницированной полимеризации, что продемонстрировано в ряде работ: с использованием многокомпонентных растворов получены детали сложной геометрии с высокой точностью [8], фотополимеризационноспособный полисульфон с метакрилатными концевыми группами использовали для создания стоматологических смол для DLP-печати [9], в [10] и [11] описаны функционализированные поли(арилэфирсульфоны), отверждаемые УФ-излучением в процессах 3D-печати и обеспечивающие вы-

сокие термические и механические свойства конечных изделий.

Наличие ароматических фрагментов в структуре полисульфона обуславливает поглощение УФ-излучения, что в технологиях послойного отверждения не является недостатком, а напротив, способствует повышению детализации печати за счет ограничения глубины проникновения света и формирования более четких границ слоя [12; 13].

Вместе с тем, вопросы, связанные с оценкой влияния растворенного в количествах, достаточных для улучшения детализации при печати полисульфона на свойства получаемых в условиях фотохимически инициированной радикальной полимеризации материалов ранее в научно-технических источниках информации не рассматривались.

В связи с вышеизложенным, представлялась целесообразной разработка фотополимеризующихся композиций, модифицированных полисульфоном и исследование влияния малого количества растворенного высокомолекулярного соединения на свойства получаемых 3D-DLP-печатью материалов.

Экспериментальная часть

В качестве основных компонентов композиции использовали следующие олигомеры: олигоэфиракрилат ТГМ-3, олигоуретанметакрилат ОУМА МТМ, бисфенол А-глицидилметакрилат – бис-ГМА, диакрилат этоксилированного (4) бисфенола А – марки SR601. Указанные олигомеры при нормальных условиях совместимы при любых соотношениях.

В качестве высокомолекулярного соединения для модификации композиции был выбран полисульфон марки ПСК-1.

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

Стандартные образцы печатали на 3D-принтере MiniCube PRO (источник излучения – светодиод 405 нм, производитель – ООО «Миникуб», Россия). Толщина слоя при печати 37,5 микрон, длительность печати 9 часов.

Образцы, не содержащие полисульфона, после печати отмывали изопропанолом (ч.д.а.) в течение 20 минут; поддерживающие элементы удаляли механически, затем образцы сушили 24 часа в отсутствие доступа света.

Досветку образцов осуществляли на УФ-лабораторной камере Total-Cure High Intensity UV Exposure Lab Chamber (CureUV, США).

Физико-механические характеристики определяли с использованием универсальной испытательной машины фирмы Zwick/Roell (Германия) 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.

Количество гель-фракции определяли не-

прерывной экстракцией в толуоле в течение 24 часов с использованием аппарата Сокслета.

Обсуждение результатов

В качестве исходных компонентов для разработки фотополимеризующихся композиций были выбраны выпускаемые в России олигомеры: ТГМ-3, ОУМА МТМ, бис-ГМА. Фотоинициатор ВАРО вводили во все композиции в количестве 2 % от массы олигомеров.

На их основе в соответствии с матрицей эксперимента с рецептурами в табл. 1 был получен массив данных, результаты обработки которого приведены в табл. 2.

Таблица 1

Рецептуры композиций

Состав/№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ТГМ-3	40	50	30	42,5	45	47,5	37,5	50	50	35	35	50	45	60	50
ОУМА МТМ	40	30	50	42,5	45	47,5	37,5	25	20	60	35	20	35	30	40
Бис-ГМА	20	20	20	15	10	5	25	25	30	5	30	30	20	10	10

Таблица 2

Физико-механические показатели полученных материалов

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Прочность при растяжении, МПа														
64,1	25,3	71	82,2	76,4	74,5	57,1	71,1	76,7	47,6	76,9	72,8	61,5	73,7	57
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа														
115,7	99	97	107	114	118	108	99,6	119	111,8	123	112	104	125	124
Твердость, усл. ед. по Шор D														
82	84	84	84	84	85	84	86	86	88	88	90	87	89	90

В качестве базового состава была выбрана композиция под номером 14 (далее – ФПК-1). При выборе учитывали как прочностные характеристики материала, так и его предполагаемую вязкость, исходя из компонентного состава. Поскольку ожидалось, что введение полисульфона будет приводить к увеличению вязкости, предпочтение было отдано композиции с максимальным содержанием низковязкого олигоэфиракрилата ТГМ-3, что позволяет обеспечить технологический запас для последующего модифицирования.

В России выпускается несколько марок полисульфона. Для исследования была выбрана марка ПСК-1 («полисульфон клеевой»), отличающаяся улучшенной растворимостью в органических средах, однако в ходе предварительных экспериментов было установлено, что полисульфон не растворяется в выбранных исход-

ных олигомерах даже при нагревании до 60 °С. Поскольку использование более высоких температур нецелесообразно, потребовался подбор полимеризационноспособного растворителя, в котором полисульфон демонстрирует хорошую растворимость.

Известны исследования, подтверждающие совместимость полисульфона с ди(мет)акрилатами, а также с диакрилатом этоксилированного бисфенола А [3; 6; 7]. С учетом вышеизложенного представлялось целесообразным использовать диакрилат этоксилированного бисфенола А в качестве олигомера-растворителя для введения полисульфона в состав фотополимеризующейся композиции. Для введения полисульфона в композицию предварительно готовили его раствор в этоксилированном (4) диакрилате бисфенола А, который выступает в качестве реакционноспособного растворителя. Далее оп-

ределяли пределы совместимости полученного раствора ПСФ в SR601 с выбранной базовой композицией ФПК-1. Для этого раствор ПСФ смешивали с ФПК-1 в различных соотношениях. Установлено, что при высоком содержании ФПК-1 в смеси достаточно быстро происходило фазовое разделение. В композициях с малым количеством ФПК-1 после смешения наблюда-

лось помутнение, что также свидетельствует о неполной совместимости компонентов.

На основе анализа стабильности смесей был выбран состав с соотношением раствор ПСФ в SR601:ФПК-1 = 60:40, при котором система оставалась гомогенной и стабильной во времени. Разработанные рецептуры представлены в табл. 3.

Таблица 3

Рецептуры разработанных композиций

Компоненты фотополимеризующихся композиций	Содержание, %			
SR 601	60	60	60	60
ТГМ-3	24	24	24	24
ОУМА МТМ	12	12	12	12
бис-ГМА	4	4	4	4
ВАРО*	2	2	2	2
ПСК-1*	0	0,1	0,5	1

*Содержание указано в процентах от суммы олигомеров

На основе разработанных рецептур методом 3D-печати были изготовлены образцы для оценки детализации, а также для определения физико-механических свойств.

Печать образцов осуществляли на 3D-принтере Minicube PRO с источником излучения 405 нм при толщине слоя 37,5 мкм. В ходе предварительных экспериментов были подобраны следующие параметры печати: количество базовых слоев – 2; толщина базовых слоев – 0,2 мм; время засветки базовых слоев – 12 с; время засветки основных слоев – 5 с; толщина основного слоя – 37,5 мкм. Продолжительность печати для каждой рецептуры составляла 9 часов.

После завершения печати образцы подвергали постобработке, которая включала удаление незаполимеризовавшейся композиции путем отмывки в растворителе, последующую сушку и дополнительное УФ-отверждение в камере при температуре 60 °С.

Учитывая, что полисульфон нерастворим в традиционно используемом для этих целей изопропанол, отмывку образцов проводили в циклогексаноне.

Результаты определения физико-механических свойств образцов в зависимости от содержания полисульфона представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние содержания ПСФ на свойства фотополимерных материалов

Содержание ПСФ, %	Прочность при растяжении, МПа	Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	Деформационная теплостойкость, °С	Твердость, усл. ед. по Шор D	Гель-фракция, %
0	77,8	113,2	90	85	99,1
0,1	64,1	103,7	87	86	98,8
0,5	66,7	104,6	89	89	99,6
1	71,2	111,2	93	96	99,9

Как видно из полученных данных, введение полисульфона в фотополимеризующуюся композицию оказывает неоднозначное влияние на комплекс физико-механических характеристик.

При малом содержании ПСФ (0,1–0,5 %) наблюдается снижение прочностных показателей. Прочность при растяжении уменьшается

с 77,8 МПа (для немодифицированного состава) до 64,1–66,7 МПа, а прочность при изгибе – со 113,2 до 103,7–104,6 МПа.

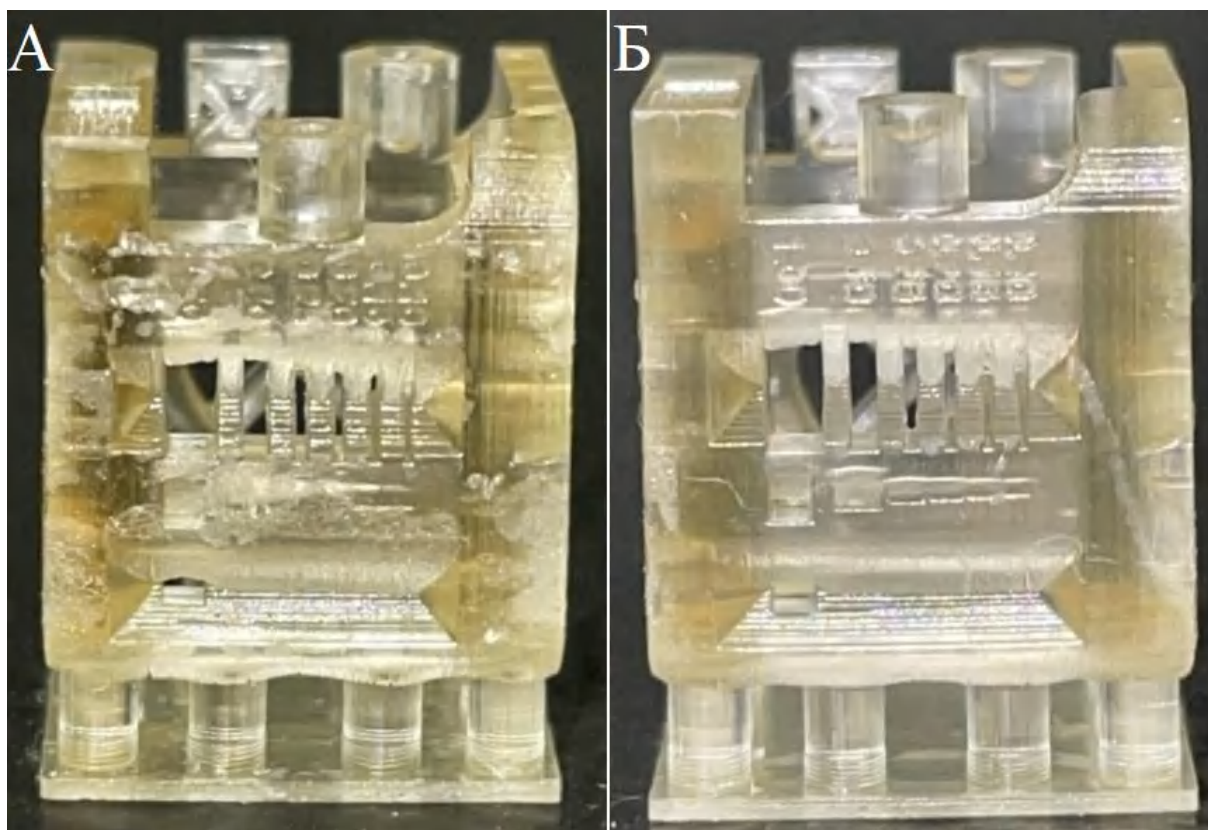
Вероятно, это связано с тем, что введение высокомолекулярного полимера нарушает регулярность формируемой сетки на начальном этапе ее формирования.

При увеличении количества ПСФ до 1 % прочность при растяжении возрастает до 71,2 МПа, а прочность при изгибе достигает 111,2 МПа, что лишь незначительно уступает этому показателю для немодифицированного состава (113,2 МПа). Твердость образцов закономерно возрастает с увеличением количества полисульфона с 85 до 96 единиц, что свидетельствует о повышении сопротивления материала локальной пластической деформации. Значения деформационной теплостойкости имеют минимум при 0,1 % ПСФ (87 °С), однако при дальнейшем увеличении количества до 1 % она незначительно превышает исходный уровень (93 °С против 90 °С у немодифицированного состава). Это указывает на то, что полисульфон при оптимальном содержании способствует сохранению жесткости полимерной матрицы при повышенных температурах.

Данные гель-золь-анализа показывают, что все исследуемые композиции характеризуются высокой степенью сшивки: содержание гелевой фракции составляет не менее 98,8 % для всех образцов. Максимальное значение (99,9 %) достигается при содержании ПСФ 1 %, что свидетельствует о практически полном завершении процессов полимеризации и отсутствии значительного количества непрореагировавших компонентов.

Детализацию получаемых образцов оценивали визуально по принятой в отрасли экспресс-методологии (рис. 1).

Как видно на фотографии Б, модель кубика, напечатанная из содержащей 1 % ПСК-1 композиции, не имеет наплывов и искажений в отличие от модели, полученной без использования модификатора.



А – без ПСФ; Б – 1 % ПСФ

Образцы для оценки детализации

Таким образом, введение полисульфона в количестве 1 % улучшает детализацию печати, сохраняя прочностные характеристики на уровне, близком к материалу сравнения, одновременно незначительно повышая твердость и теплостойкость материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Chaudhary, R. Additive manufacturing by digital light processing: a review / R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni, F. Mazzanti, R. Akbari, C. Antonini. – Progress in Additive Manufacturing, 2023, vol. 8, no. 2. – Pp. 331–351.
2. Чалых, А. Е. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпокси-

сидные олигомеры / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, А. Е. Бухтеев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1148–1159.

3. Шапагин, А. В. Регулирование фазовой структуры на межфазной границе в системе эпоксидная смола-полисульфон / А. В. Шапагин, Н. Ю. Будылин, А. Е. Чалых // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 12. – С. 2172–2177.

4. Солодилов, В. И. Свойства намоточных органоэластиков на основе эпокси-полисульфоновых матриц и арамидных волокон Армос и Русар / В. И. Солодилов, Ю. А. Горбаткина, Р. А. Корохин, А. М. Куперман // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 2. – С. 2–7.

5. Пат. 2592597 С1 Российская Федерация, МПК C08L 81/06, C08F 291/18, C08F 2/48. Фотополимеризующая композиция для покрытий защитного назначения : № 2015131237/05 ; заявл. 27.07.2015 ; опубл. 27.07.2016 / Сидоренко Н. В., Широкова В. В., Новаков И. А. ; заявитель Волгоградский государственный технический университет.

6. Пат. 2394856 С1 Российская Федерация, МПК C08L 55/00, C08F 2/48, C08G 75/20. Фотополимеризующая композиция : № 2008151475/04 ; заявл. 24.12.2008 ; опубл. 20.07.2010 / Ваниев М. А., Сидоренко Н. В., Лукасик В. А. [и др.] ; заявитель Волгоградский государственный технический университет.

7. Dizman, C. Synthesis, characterization and photoinduced curing of polysulfones with (meth)acrylate functionalities / C. Dizman, S. Ates, L. Torun, Y. Yagci. – Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2010, vol. 6, no. 1. – P. 56. DOI: 10.3762/bjoc.6.56.

8. Weyhrich, C. W. 3D-Printing of Poly(arylene ether sulfone)s: Functional High-Performance Polymers for Vat Photopolymerization / C. W. Weyhrich, J. W. Will, K. V. Heiferson, J. R. Brown, C. B. Arrington, V. Meenakshisundaram, C. B. Williams, T. E. Long. – Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, vol. 224, no. 1. – P. 2200240. DOI: 10.1002/macp.202200240.

9. Lee, S. J. Synthesis and Characterization of 3D Printable Dental Resin based on Photocurable Poly(Phenyl Sulfone) / S. J. Lee, I. D. ung, J. M. Lee. – Abstracts of the Korea Society of Molecular Science, 2025, vol. 50, no. 2, p. 998.

10. Pollino, J. Photocurable polymers, photocurable polymer compositions and lithographic processes including the same / J. Pollino, S. Jeol. – US Patent 11866582, 2024.

11. Pollino, J. Photocurable polymers, photocurable polymer compositions and lithographic processes including the same / J. Pollino, K. S. Kwan, T. Long, C. Williams, V. Meenakshisundaram, C. Weyhrich. – US Patent 12473254, 2025.

12. Мкртчян, Ю. М. Разработка модифицированной термопластом фотополимеризующей композиции для 3D-печати / Ю. М. Мкртчян, И. А. Гришанков // Конкурс научно-исследовательских работ студентов Волгоградского государственного технического университета. – 2022. – С. 100–100.

13. Мкртчян, Ю. М. Разработка фотополимеризующей композиции для прецизионной 3D-печати / Ю. М. Мкртчян, Н. В. Сидоренко, М. А. Ваниев // Олигомеры-2022. – 2022. – С. 74–74.

REFERENCES

1. Chaudhary, R., Fabbri P., Leoni E., Mazzanti F., Akbari R., Antonini C. Additive manufacturing by digital light processing: a review. Progress in Additive Manufacturing, 2023, vol. 8, no. 2, pp. 331–351.

2. Chalykh, A. E., Gerasimov V.K., Bukhteev A.E., et al. Compatibility and evolution of the phase structure of polysulfone-curing epoxy oligomer mixtures. Polymer Science. Series A, 2003, vol. 45, no. 7, pp. 1148–1159. (In Russian)

3. Shapagin, A. V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E. Control of the phase structure at the interface in the epoxy resin-polysulfone system. Russian Chemical Bulletin, 2018, no. 12, pp. 2172–2177. (In Russian)

4. Solodilov, V. I., Gorbatkina Yu.A., Korokhin R.A., Kuperman A.M. Properties of filament-wound organoplastics based on epoxy-polysulfone matrices and Armos and Rusar aramid fibers. Adhesives. Sealants. Technologies, 2018, no. 2, pp. 2–7. (In Russian)

5. Sidorenko, N. V., Shirokova V.V., Novakov I.A. Photopolymerizable composition for protective coatings. Russian Patent RU 2592597 C1, 2016.

6. Vaniev, M. A., Sidorenko N.V., Lukasik V.A., et al. Photopolymerizable composition. Russian Patent RU 2394856 C1, 2010.

7. Dizman, C., Ates S., Torun L., Yagci Y. Synthesis, characterization and photoinduced curing of polysulfones with (meth)acrylate functionalities. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2010, vol. 6, no. 1, p. 56. DOI: 10.3762/bjoc.6.56.

8. Weyhrich, C. W., Will J.W., Heiferson K.V., Brown J.R., Arrington C.B., Meenakshisundaram V., Williams C.B., Long T.E. 3D-Printing of Poly(arylene ether sulfone)s: Functional High-Performance Polymers for Vat Photopolymerization. Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, vol. 224, no. 1, p. 2200240. DOI: 10.1002/macp.202200240.

9. Lee, S. J., Jung I.D., Lee J.M. Synthesis and Characterization of 3D Printable Dental Resin based on Photocurable Poly(Phenyl Sulfone). Abstracts of the Korea Society of Molecular Science, 2025, vol. 50, no. 2, p. 998.

10. Pollino, J., Jeol S. Photocurable polymers, photocurable polymer compositions and lithographic processes including the same. US Patent 11866582, 2024.

11. Pollino, J., Kwan K.S., Long T., Williams C., Meenakshisundaram V., Weyhrich C. Photocurable polymers, photocurable polymer compositions and lithographic processes including the same. US Patent 12473254, 2025.

12. Mkrтчян, Yu. M., Grishankov I.A. Development of a thermoplastic-modified photocurable composition for 3D printing. In: Competition of Research Works of Students of Volgograd State Technical University. Volgograd, 2022, pp. 100–101. (In Russian)

13. Mkrтчян, Yu. M., Sidorenko N.V., Vaniev M.A. Development of a photocurable composition for precision 3D printing. In: *Oligomers-2022: Proceedings of the XIX International Conference on Chemistry and Physical Chemistry of Oligomers*. Suzdal, 2022, vol. 2, p. 74. (In Russian)

I. M. Mkrtchian, N. V. Sidorenko, D. A. Karabanov, M. A. Vaniev

DEVELOPMENT OF POLYSULFONE-MODIFIED OLIGOMERIC PHOTOPOLYMERIZING COMPOSITIONS FOR PRECISION 3D-DLP-PRINTING

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Iurii M. Mkrtchian, m.sc.yuri@vstu.ru

Abstract. The possibility of creating photocurable compositions modified with aromatic polysulfone (PSK-1 grade) for high-precision 3D-DLP-printing has been studied. It is shown that the introduction of polysulfone into the oligomer matrix makes it possible to control the rheological properties of the compositions. It has been established that the modified compositions provide enhanced detail and accuracy of the fabricated products. The optimal polysulfone concentrations were determined, at which a combination of processability of the compositions and high printing quality is achieved. The obtained results can be used in the development of new photocurable compositions for additive technologies.

Keywords: 3D-DLP-printing, photocurable composition, polysulfone, detailing

Funding: the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007 under Agreement No. 075-03-2025-450 dated January 17, 2025, as amended).

For citation: Mkrtchian I. M., Sidorenko N. V., Karabanov D. A., Vaniev M. A. Development of polysulfone-modified oligomeric photopolymerizing compositions for precision 3D-DLP-printing. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 78–84. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-78-84.

Information about the authors:

Iurii M. Mkrtchian – assistant Department of ChTPE VSTU.

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

Nina V. Sidorenko – candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of ChTPE VSTU.

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Danil A. Karabanov – student group XT-444, VSTU.

e-mail: karabanov90000@gmail.com

Marat A. Vaniev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of ChTPE VSTU.

e-mail: vaniev@vstu.ru

Contribution of the authors:

Iurii M. Mkrtchian – formulation development, 3D-printing, post-processing, property determination, detailing assessment, result analysis, and manuscript preparation.

Nina V. Sidorenko – justification of component composition and 3D-printing conditions, manuscript editing.

Danil A. Karabanov – determination of physical and mechanical properties of materials.

Marat A. Vaniev – problem statement, discussion of results, and correction of the experimental plan.

Статья поступила в редакцию 25.03.2026, доработана 09.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 25.03.2026, revised 09.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-84-90

Научная статья

Original article

*Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков
Д. А. Крюкова, Ю. А. Нарыжная, Ю. А. Ситникова*

**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОВОЛОКОН
В СОСТАВЕ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
Волжский, Волгоградская область, Россия**

✉ Наталья Александровна Кейбал, keibal@mail.ru

Аннотация. В работе приведены результаты исследования клеевых композиций на основе полихлоропрена, содержащих в качестве модифицирующей добавки углеродные микроволокна МУМВ. Установлено, что МУМВ повышают адгезионные свойства композиции, стойкость к термоокислительной деструкции, а также термостойкость клеевого соединения вулканизованных резин.

Ключевые слова: полихлоропреновый клей, адгезия, микроуглеродные волокна, термостойкость

Для цитирования: Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Нарыжная Ю. А., Ситникова Ю. А. Применение углеродных микроволокон в составе клеевых композиций на основе полихлоропрена для повышения термостойкости. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 84–90. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-84-90.

Информация об авторах:

Наталья Александровна Кейбал – доцент, д-р техн. наук, заведующий кафедрой ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>

e-mail: keibal@mail.ru

Виктор Федорович Каблов – д-р техн. наук, профессор кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>

e-mail: vkablov5@gmail.com

Владимир Григорьевич Кочетков – канд. техн. наук, доцент кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

e-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Дарья Алексеевна Крюкова – канд. техн. наук, доцент кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>

e-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Юлия Александровна Нарыжная – студент ВТПЭ-2 ВПИ (филиал) ВолгГТУ

e-mail: julia_gunko8414@mail.ru

Юлия Алексеевна Ситникова – студент ВТПЭ-1 ВПИ (филиал) ВолгГТУ

e-mail: julia.sitnikovaa@gmail.com

Вклад авторов:

Н. А. Кейбал – разработка общей концепции исследования.

В. Ф. Каблов – разработка общей концепции исследования.

В. Г. Кочетков – разработка идеи и проектирование методологии.

Д. А. Крюкова – написание статьи, редактирование.

Ю. А. Нарыжная – проведение экспериментов, сбор данных.

Ю. А. Ситникова – проведение экспериментов.

Введение

Усиление требований к эксплуатационным характеристикам современных резинотехнических конструкционных изделий затрагивает вопросы повышения уровня технических характеристик клеевых соединений в их составе.

Представленный на рынке ассортимент клеев достаточно разнообразен [1] и выбор типа клея определяется сферой применения изделий, в которых он рекомендуется к использованию.

Повышенные требования к современным адгезивам диктуют необходимость исследований и разработок в области различных способов увеличения прочности клеевого соединения полимерных материалов, в том числе за счет применения новых модификаторов. Стойкость к термодеструкции и долговечность клеевого соединения также зависит от характера добавок и модифицирующих агентов.

Отличительной особенностью большинства резиновых клеев холодного отверждения является их универсальность. Однако низкая термостойкость (не более 50–80 °С) препятствует их применению для изделий, работающих в высокотемпературных условиях.

Основными задачами введения модификаторов и целевых добавок в состав адгезионных

композиций является повышение когезионной прочности клеевой пленки, адгезионной прочности и термостойкости клеевого соединения.

Для решения указанной задачи определенный интерес представляют микроуглеродные волокна (МУМВ).

Известно, что МУМВ часто используются для модификации различных технических материалов с целью улучшения эксплуатационных характеристик – повышения теплозащитных свойств, прочности, твердости, электропроводности [2].

Наличие в составе клеев углеродных волокон обеспечивает армирование клеевой пленки и тем самым повышает ее физико-механические характеристики.

Исходя из вышеизложенного, цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности применения МУМВ в качестве модификаторов клеевых композиций на основе полихлоропрена.

Экспериментальная часть

В качестве основы применялся полихлоропреновый клей марки 88СА (ТУ 381051760–89) холодного отверждения, который отличается своей универсальностью, качеством и способ-

ностью прочно соединять разнородные поверхности. Однако имеет низкую термостойкость клеевого соединения (не более + 60 °С).

Модифицирующая добавка представлена в виде микродисперсного наполнителя – углеродных микроволокон (ТУ 2013-003-34675695-2022). МУМВ представляет собой волокнистый порошок черного цвета, состоящий из смеси волокон различной длины – от 100 до 200 мкм. Основные свойства МУМВ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства МУМВ

Свойство	Значение
Прочность, ГПа	3,8–4
Модуль упругости, ГПа	230
Диаметр, мкм	7
Плотность, г/см ³	1,8
Содержание аггрета, %	0
Средневзвешенная длина, мкм	100–200
Аспектное соотношение порядка	30

Варьируя процентное содержание МУМВ (0,1–1,0 % масс.) в составе клея, можно наблюдать изменение различных характеристик.

Рецептуры клеевых композиций представлены в табл. 2.

Клеевые составы равномерно наносились на подложки в два слоя с последующим плотным прижатием образцов друг к другу. Затем помещались под груз (2,5 кг) на 24 ч при комнатной температуре, нахлест составлял 1 см.

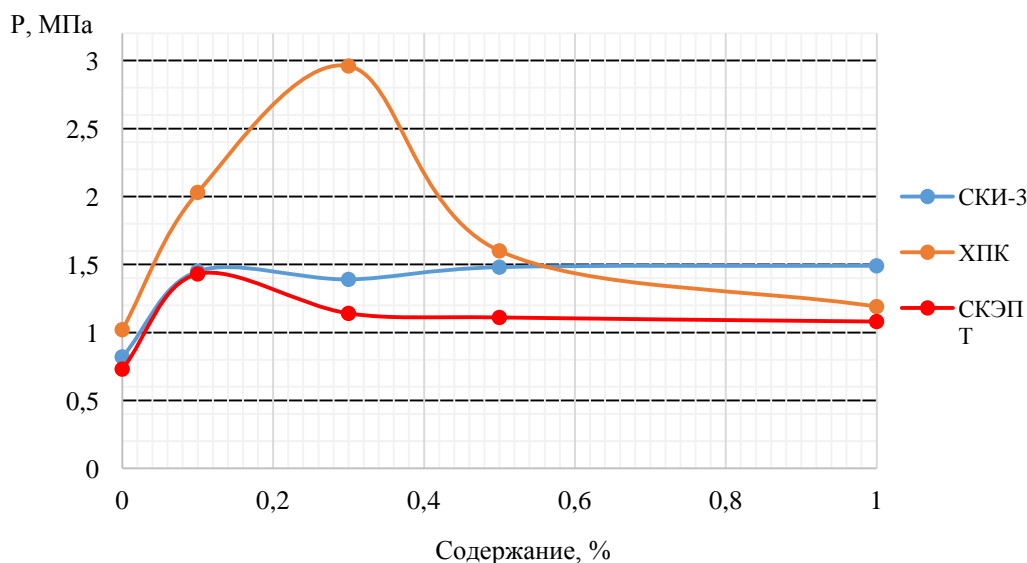


Рис. 1. Влияние содержания МУМВ на показатели адгезионной прочности склеивания резин на основе различных каучуков

Таблица 2

Рецептура клеевых пленок

Компонент	Содержание компонентов, %				
	№ композиции				
	1	2	3	4	5
Клей 88СА	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Модификатор (МУМВ)	0	0,1	0,3	0,5	1,0

В качестве подложек были использованы резины на основе СИИ-3, СКЭПТ-50, и хлоропренового каучука (ХПК) стандартных рецептур.

Оценка прочности клеевого соединения резин проводилась методом сдвига по ОСТ 1 90331-82.

Исследование стойкости к термоокислительной деструкции образцов оценивали по величине коксового остатка под воздействием повышенных температур с течением времени. Исследование проводили при температурах 200–400 °С и времени выдержки образцов – 30 минут (ГОСТ 32332-2013).

Обсуждение результатов

Одной из важнейших свойств для клеев является адгезионная прочность связи с подложкой, которая определяется многими факторами: свойствами клеевой композиции, природой склеиваемых материалов, степенью шероховатости поверхности.

Результаты оценки влияния содержания модифицирующей добавки МУМВ на прочность связи вулканизированных резин при склеивании клеем марки 88СА представлены на рис. 1.

В ходе проведенных испытаний установлена традиционно экстремальная зависимость между величиной адгезионной прочности и содержанием МУМВ в клеевой композиции, которая достигала своего максимального значения при содержании модификатора 0,1–0,3 % от массы клея. При этом наиболее значительное повышение адгезионной прочности клеевого крепления наблюдалось для вулканизатов на основе ХПК – прочность склеивания возрастала в среднем в 3 раза, тогда как для остальных вулканизатов указанный показатель не превышал 40–50 %.

Увеличение показателей прочности связи адгезива с подложкой, по-видимому, связано с армированием пленки за счет введения волокон. Указанное предположение связано со сме-

шанным характером разрушения адгезионного соединения и возможным ростом когезионной прочности пленки покрытия.

Меньшее содержание волокон в составе клея не обеспечивает должного уровня адгезионной прочности связи, а добавление большего количества волокон снижает когезионные свойства клеевой пленки, за счет ухудшения равномерности распределения МУМВ.

На рис. 2 представлены микрофотографии клеевых пленок, содержащие различное количество МУМВ. Из микрофотографий видно, что увеличение содержания МУМВ более 0,5 % приводит к неравномерности их распределения с образованием агломератов, из-за чего значительно снижается когезионная прочность пленки.

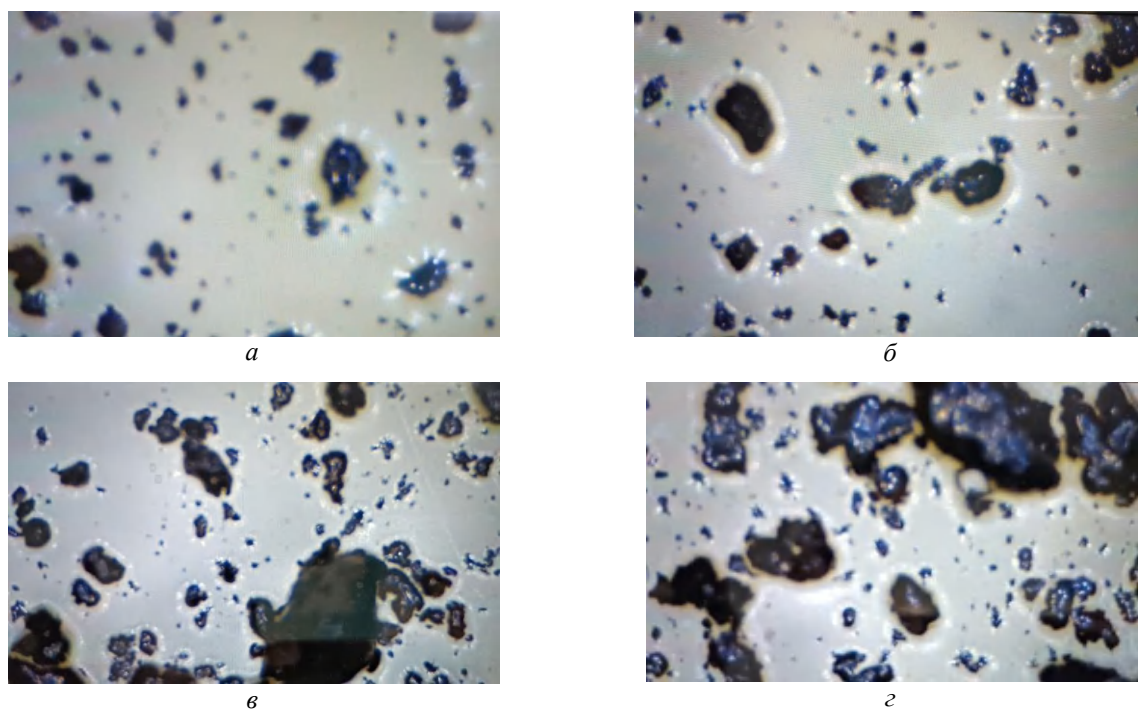


Рис. 2. Микрофотографии клеевых пленок (50-кратное увеличение):
а – 0,1 %, б – 0,3 %, в – 0,5 %, з – 1,0 %

Ввиду того, что МУМВ обладает функцией термостабилизации [3], представляло определенный интерес оценить их влияние на изменение термостойкости клеевого состава.

Оценка стойкости к термоокислительной деструкции по величине коксового остатка, как известно, является одним из показателей термостойкости полимерных материалов. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3.

При оценке стойкости к термоокислительной деструкции, установлено, что с увеличени-

ем содержания МУМВ в клеевой пленке растет и ее термостойкость. Так, при $T=400$ °С (30 мин) клеевая пленка, содержащая 0,3–1,0 % МУМВ сохраняет 74–75 % от первоначальной массы, что на 15 % выше показателя исходной клеевой пленки.

Тем не менее, данный вид исследования клеевых пленок может только косвенно подтвердить изменение термостойкости клеевых составов. Необходимо было оценить способность клеевого соединения выдерживать повышенные температуры.

Таблица 3

Исследование влияния содержания модификатора в клеевых пленках на величину коксового остатка под воздействием повышенных температур с течением времени*

Содержание модификатора, %	Температура, °С		
	200	300	400
	КО, %		
0	94,2	93,0	63,8
0,1	95,0	94,0	66,8
0,3	95,9	95,1	73,6
0,5	96,2	95,4	74,1
1,0	96,8	96,5	74,8

* $\tau = 30$ мин.

Поведение клеевых соединений при высокотемпературном воздействии обычно оценивается временем, в течение которого соединение способно выдерживать расчетную нагрузку [4–5].

Для подтверждения изменений термостойкости клеевых составов были проведены исследования по оценке прочности клеевого соединения в режиме повышенных температур. При выборе клеевых составов для оценки свойств

склеивания подложек друг с другом при температуре эксплуатации исходили из полученных результатов по оценке адгезионной прочности склеивания и стойкости к термоокислительной деструкции.

На рис. 3 приведены данные по склеиванию вулканизатов СКЭПТ-50 клеем 88СА исходным и модифицированным микроуглеродными волокнами с содержанием 0,3 %.

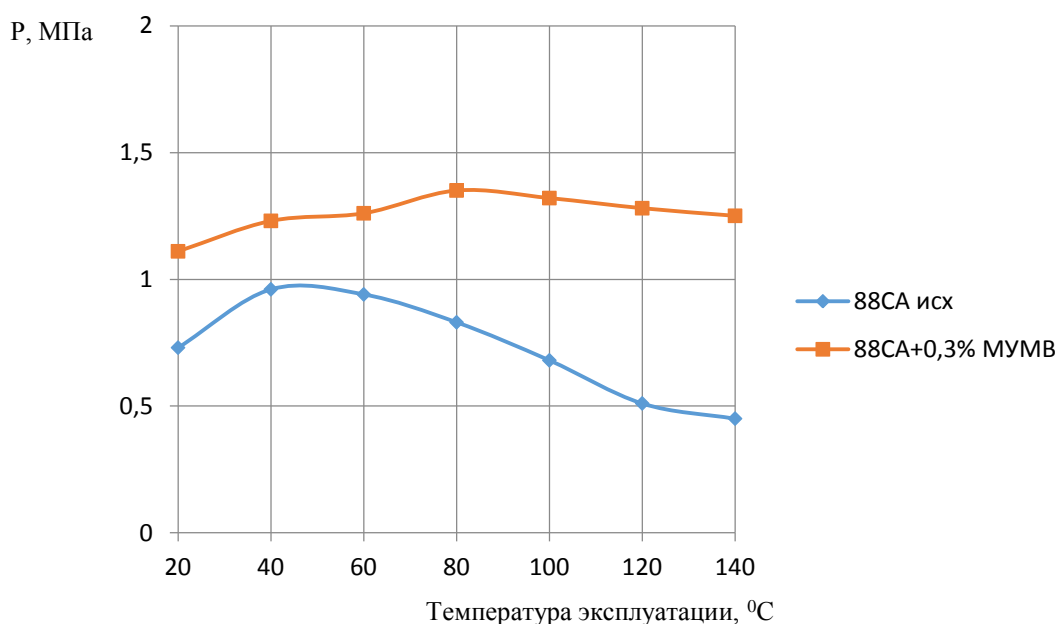


Рис. 3. Зависимость показателей прочности клеевого соединения резины СКЭПТ-50 и клея 88СА модифицированного МУМВ от температуры эксплуатации

Оценка термостойкости полихлоропренового клея проводилась по результатам испытаний клеевого крепления резин на основе СКЭПТ-50 в термокамере при температурах 40–140 °С. Выбор подложки обусловлен высокой термостойкостью резин на основе СКЭПТ-50, что по-

зволяет их использовать в ответственных изделиях, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Для проверки адгезионных свойств при повышенной температуре эксплуатации предварительно склеенные образцы помещали на

2 часа в термокамеру. По истечении указанного времени проводили испытания.

Первоначально, с ростом температуры прочность клеевого соединения повышается, что, по-видимому, связано с дополнительным протеканием процессов кристаллизации и сшиванием пленки. Однако, после достижения температуры 80 °С, процесс деструкции начинает протекать более интенсивно.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к существенному снижению адгезионных показателей клеевого соединения, особенно не содержащего МУМВ, а также изменению цвета клеевой пленки, характерного для протекания процесса деструкции

Тем не менее, клеевое соединение, модифицированное МУМВ, проявляет большую термостабильность, что подтверждается сохранением высоких показателей прочности склеивания при температурах 80–140 °С.

Отмеченное позволяет говорить о способности модифицированной клеевой композиции сохранять удовлетворительные эксплуатационные свойства при повышенной температуре.

Таким образом, в ходе исследования доказана термостабилизирующая функция модифицирующей добавки МУМВ. Исследовано влияние содержания МУМВ на адгезионные свойства клеевого состава на основе хлоропренового каучука при склеивании резин друг с другом.

Установлено, что наибольшие показатели адгезионной прочности достигаются при введении МУМВ в клеевые составы в количестве 0,1–0,3 %.

Усиление адгезионных свойств клеевого соединения, по-видимому, связано с ростом когезионной прочности клеевой пленки.

Выявлено, что разработанный модифицированный клеевой состав обладает высокой тер-

мостойкостью, что проявляется в большей стойкости к термоокислительной деструкции, а также в способности сохранять удовлетворительную прочность клеевого соединения при повышенных температурах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Петрова, А. П. Клеящие материалы: справ. / А. П. Петрова. – М.: Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. 196 с.
2. Tibbets, G.G., Lake, M.L., Strong, K.L., and Rice, B.P. "A Review of the Fabrication and Properties of Vapor-Grown Carbon Nanofiber/Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, 67(7–8) (2007):1709–1718.
3. Влияние аппретированных углеродных микроволокон на огнетеплозащитные и адгезионные свойства эластомерных материалов / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, А. О. Мотченко, Ю. М. Антонов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2021. – № 2. – С. 8–11.
4. Думанский, А. М. Проблемы материаловедения в машиностроении / А. М. Думанский. – 2015. – М. Ижевск: Институт компьютерных исследований. – 52 с.
5. 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. Petrova, A. P. Adhesive Materials: Handbook. Moscow: Rubber and Rubber Products Magazine, 2002. 196 p.
2. Tibbets, G.G., Lake, M.L., Strong, K.L., and Rice, B.P. "A Review of the Fabrication and Properties of Vapor-Grown Carbon Nanofiber/Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, 67(7-8) (2007):1709-1718.
3. Influence of Appreted Carbon Microfibers on Fire-Heat-Protective and Adhesive Properties of Elastomeric Materials / V.F. Kablov, N.A. Keibal, A.O. Motchenko, Yu.M. Antonov // *Adhesives. Sealants. Technologies*. - 2021. - No. 2. - Pp. 8-11.
4. Dumansky, A. M. Problems of Materials Science in Mechanical Engineering. 2015. – M. Izhevsk: Institute of Computer Research – 52 p.
5. Prokhorov, V. T., Maltsev I.M., Kovalenko E.I. Improvement of technology of gluing of leather products: Monograph. – Shakhty: YURGUES, 2002 – 345 p.

*N. A. Keibal, V. F. Kablov, V. G. Kochetkov
D. A. Kryukova, Yu. A. Naryzhnaya, Yu. A. Sitnikova*

APPLICATION OF CARBON MICROFIBERS IN ADHESIVE COMPOSITIONS BASED ON POLYCHLOROPRENE TO INCREASE THERMAL RESISTANCE

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

✉ Natalia A. Keibal, keibal@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of a study of adhesive compositions based on polychloroprene, which contain microcarbon fibers as a modifying additive. It has been established that microcarbon fibers increase the adhesive properties of the composition, its resistance to thermo-oxidative degradation, and the thermal resistance of the adhesive joint of vulcanized rubber.

Keywords: polychloroprene adhesive, adhesion, microcarbon fibers, thermal resistance

For citation: Keibal N. A., Kablov V. F., Kochetkov V. G., Kryukova D. A., Naryzhnaya Yu. A., Sitnikova Yu. A. Application of carbon microfibers in adhesive compositions based on polychloroprene to increase thermal resistance. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 84–90. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-84-90.

Information about the authors:

Natalia A. Keibal – Associate Professor, Dr. of Technical Sciences, Head of the Department of VTPE VPI (branch) of VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>

e-mail: keibal@mail.ru

Viktor F. Kablov – Dr. of Technical Sciences, Professor of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>

e-mail: vkablov5@gmail.com

Vladimir G. Kochetkov – PhD of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

e-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Daria A. Kryukova – PhD, Associate Professor of the Department of VTEV VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>

e-mail: dasha.antarius@yandex.ru

Yulia A. Naryzhnaya – student of VTEV-2 VPI (branch) VSTU

e-mail: julia_gunko8414@mail.ru

Yulia A. Sitnikova – student of VTEV-1 VPI (branch) VSTU

e-mail: julia.sitnikovaa@gmail.com

Contribution of the authors:

Natalia A. Keibal – development of the general concept of the study.

Viktor F. Kablov – development of the general concept of the study.

Vladimir G. Kochetkov – development of the idea and design of the methodology.

Daria A. Kryukova – writing the article, editing.

Yulia A. Naryzhnaya – conducting experiments, collecting data.

Yulia A. Sitnikova – conducting experiments.

Статья поступила в редакцию 25.03.2026, доработана 10.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 25.03.2026, revised 10.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 665.775.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-90-97

Научная статья

Original article

В. Ф. Каблов, И. Н. Хлобжева, И. В. Скулкин, А. С. Дородникова

**РАЗРАБОТКА БИТУМНО-ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОТХОДОВ ГАЗООЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
ДЛЯ РЕМОНТА ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
Волжский, Волгоградская область, Россия**

✉ Инна Николаевна Хлобжева, innanic.i@yandex.ru

Аннотация. Исследование направлено на разработку полимерного состава для заполнения трещин и швов дорожного покрытия на основе битумной смеси, блок-сополимера бутадиена и стирола, а также пыли газоочистки металлургического производства. Практическое внедрение предложенной технологии позволит не только повысить качество ремонта дорог и снизить расходы на их ремонт, но и решить проблему утилизации промышленных отходов.

Ключевые слова: битумные смеси, модификация битума, дорожно-строительная отрасль, блок-сополимер бутадиена и стирола, пыль газоочистки

Для цитирования: Каблов В. Ф., Хлобжева И. Н., Скулкин И. В., Дородникова А. С. Разработка битумно-полимерного связующего с использованием отходов газоочистки металлургического производства для ремонта дорожных покрытий. *Известия ВолгГТУ*. 2026; 5(312): 90–97. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-90-97.

Информация об авторах:

Виктор Федорович Каблов – д-р техн. наук, профессор кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>

e-mail: vkablov5@gmail.com

Инна Николаевна Хлобжева – канд. сель.-хоз. наук, доцент, профессор кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0068-9667>

e-mail: innanic.i@yandex.ru

Иван Владимирович Скулкин – студент ВТПЭ-2 ВПИ (филиал) ВолгГТУ

e-mail: vanya_skulkin@mail.ru

Алиса Сергеевна Дородникова – студент ВТПЭ-1 ВПИ (филиал) ВолгГТУ

e-mail: alisa.dorodnikova@mail.ru

Вклад авторов:

В. Ф. Каблов – разработка общей концепции исследования.

И. Н. Хлобжева – написание статьи, редактирование.

И. В. Скулкин – проведение экспериментов, сбор данных.

А. С. Дородникова – проведение экспериментов.

На производствах нефтеперерабатывающей отрасли страны, получают значительное количество битумных вяжущих материалов. Наиболее широкой сферой применения битума и композиций на его основе является дорожное строительство.

В последнее время асфальтобетонные покрытия дорог не обеспечивают требуемую стойкость при постоянном увеличении транспортных, техногенных и климатических нагрузок.

Температурный диапазон пластичности нефтяных битумов находится в пределах 60...65 °С, что недостаточно для строительства верхних слоев дорожных покрытий в большинстве российских климатических зон. Кроме того, данные вяжущие материалы не имеют выраженных упругих характеристик. Именно от этих свойств зависит способность асфальтобетона противостоять разрушению под действием повторяющихся нагрузок [1].

Классические битумные материалы характеризуются существенными эксплуатационными недостатками. Например, термическим и фотоокислительным старением, что особенно актуально в регионах с резко континентальным климатом и значительными суточными перепадами температур. В результате нагрузки битумная пленка претерпевает пластические деформации (сдвиги, наплывы), причем с постоянным накоплением дефектов ввиду их необратимости.

Актуальность работы – разработка битумных композиций для заделывания дорожных трещин, что обусловлено необходимостью предотвращения разрушения, защиты основания от влаги и повышения долговечности покрытий.

Целью исследования является разработка оптимального состава битумных покрытий для заполнения трещин с высокими эксплуатационными свойствами.

Одним из стратегических путей повышения эксплуатационных характеристик битумов является их модификация с использованием промышленных отходов.

В большинстве случаев требуемое качество дорожных покрытий достигается путем введения в смеси нескольких веществ, каждое из которых улучшает определенные показатели в многокомпонентной системе за счет синергетического эффекта. При этом качество конечного продукта зависит от характеристик каждого отдельного компонента.

Основными компонентами разрабатываемого вяжущего состава выбраны: битум дорожный БНД 100/130, смесь дорожного битума с нефтешламом.

В качестве модификаторов применяли: керосин НХП, ПАВ (жидкое мыло), технический углерод П-803, блок-сополимер бутадиена и стирола KRATON D-1101, с содержанием стирола 31 % масс, а также пыль газоочистки СТО 53570464.04-2017, получаемая при очистке выбросов металлургических предприятий и содержащая диоксид кремния более 90 %.

Физические свойства пыли газоочистки (ПГО) характеризуются высокой дисперсностью (размер частиц от 10 до 100 мкм), сыпучестью и большой удельной поверхностью, что дает возможность ее применения в качестве минерального наполнителя в смесях для дорожного строительства. Наиболее перспективной признана интеграция ПГО в составе битумно-полимерных композиций для ремонта

и строительства дорог, способствующая достижению высокой адгезии к основанию и подавлению трещинообразования при термоциклировании [2].

Минеральные наполнители, включая ПГО, требуют предварительной подготовки – сушки и, в ряде случаев, прогрева до температур, близких к температуре битумной основы, что минимизирует термический шок и предотвращает агломерацию частиц при введении.

Введение ПГО в дорожные смеси позволяет достичь синергетического эффекта, заключающегося в одновременном улучшении физико-механических показателей и снижении себестоимости.

При введении ПГО в разрабатываемый композит дополнительно учитывался обоснованный подбор гранулометрического состава с учетом фракционного распределения и гигроскопичности пыли.

Введение блок-сополимеров на основе стирола и бутадиена (блок-сополимеров типа стирол-бутадиен-стирол (СБС)) в нефтяной дорожный битум повышает физико-механические свойства полимерно-битумных вяжущих [3].

Установлено, что модификация битумной композиции путем введения СБС обеспечивает увеличение эластичности и гибкости материала, в том числе при низких температурах. Кроме этого, при увеличении содержания сополимера в нефтяном дорожном битуме динамическая вязкость и значение растяжимости композиции возрастают, а температура его хрупкости понижается [4]. Наличие эластичных бутадиеновых и жестких полистирольных блоков в макромолекулах сополимера СБС обеспечивает эластичность при низких температурах и повышенную теплостойкость полимерно-битумных вяжущих по сравнению с исходным битумом [5].

Существенное влияние на качество битумных составов оказывает введение в композицию отработанного масла, что позволяет регулировать адгезионные свойства битума и обеспечивать стабильность асфальтобетонной смеси при высоких температурах. Состав отработанных масел значительно отличается от первоначального за счет накопления продуктов окисления, разложения, примесей, что соответственно приводит к изменению их свойств: зольность возрастает, а индекс вязкости и температура вспышки снижаются.

Отработанное масло способствует равномерному распределению компонентов битума,

отвечающих за вязкостно-эластические свойства материала, например таких как асфальтены и смолы. Масла, как более низкомолекулярные компоненты нефти, способствуют поддержанию дисперсности асфальтенов, предотвращая их агрегацию при нагреве. В результате, асфальтобетонная смесь проявляет повышенную устойчивость к размягчению и ползучести при высоких температурах, обеспечивая долговечность дорожного покрытия и его сопротивляемость деформациям под статической и динамической нагрузкой.

Добавление поверхностно-активных веществ в связующее способствует улучшению однородности и равномерности распределения компонентов. Кроме этого, ПАВ облегчает обработку и формование, позволяет создавать стабильные эмульсии, обеспечивающие оптимальное распределение всех ингредиентов в процессе смешивания [6].

Для повышения эксплуатационных свойств и придания черной окраски в битумные композиции вводят технический углерод, который повышает сопротивление к истиранию и твердость конечного продукта.

Смешивание битумной и минеральной частей осуществлялось с помощью смесителя принудительного действия ЛС-АБ-10 для асфальтобетонных смесей с контролем температуры до 140...160 °С. Контролируемый температурный режим необходим не только для снижения вязкости и активации поверхностных взаимодействий компонентов, но и для равномерного распределения ПГО в объеме связующего и воспроизводимости необходимых свойств конечного продукта.

Полимерные модификаторы вводили в разогретый битум при интенсивном механическом перемешивании до достижения гомогенности композиции. Растворители и поверхностно-активные вещества добавляли поэтапно для плавной регуляции вязкости и улучшения совместимости компонентов.

На выходе получали однородные битумно-полимерные смеси с минеральной добавкой, готовые к упаковке, транспортировке или непосредственному использованию.

Получены два вида экспериментальных составов: КБМ, содержащий в различных вариантных концентрациях – битум, отработанное масло, керосин, ПАВ, воду; и КБС, содержащий битум дорожный, блок-сополимер СБС, керосин, ПАВ, воду. Рецептурный состав, отличающийся образцы серий КБМ и КБС, обуславливает

закономерности в изменениях физико-механических свойств, проявляющиеся даже в пределах одной серии рецептурных образцов.

Исследовались свойства полученных рабочих образцов битумных композиций в условиях, имитирующих эксплуатационные условия

показатели качества, такие как: температура размягчения, адгезия методом отрыва по методикам, представленным в [7–9].

Результаты испытаний температуры размягчения для образцов на основе дорожного битума представлены на рис. 1.

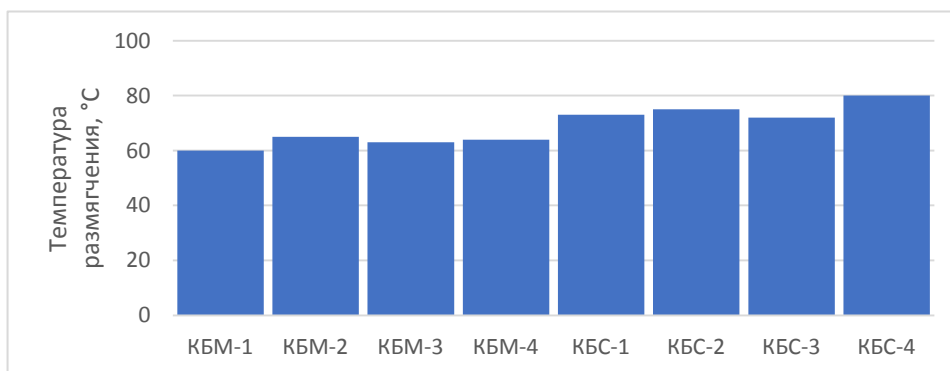


Рис. 1. Результаты испытаний температуры размягчения для образцов на основе дорожного битума

Как показано на рис. 1, экспериментальные составы КБМ (КБМ-1, КБМ-2, КБМ-3, КБМ-4) характеризуются узким интервалом температуры размягчения, находящимся в диапазоне от 60 до 65 °С. Другими словами, полученные без специальных добавок образцы обладают характерной для традиционных дорожных битумов сравнительно невысокой температурой размягчения [10].

Составы КБС (КБС-1, КБС-2, КБС-3, КБС-4), характеризуются заметным значением повышения температуры размягчения составов, которые находятся в интервале 70...80 °С, что свидетельствует о существенном улучшении высокотемпературных свойств битумных составов.

Таким образом, наиболее высокой температурой размягчения до 80 °С характеризуется состав № 8 (КБС-4), содержащий СБС.

Ключевым показателем оценки эффективности ремонтных и герметизирующих составов в реальных условиях эксплуатации дорожных покрытий является прочность сцепления битумной смеси с поверхностью дорожного покрытия.

Испытание проводилось по методу отрыва: к поверхности отвержденного образца приклеивался металлический штамп, после чего с помощью испытательной машины определялось максимальное усилие, необходимое для разрушения соединения. Рабочие образцы битумных смесей отлиты в керамические формы размерами 75:9:8 мм.

Результаты испытаний адгезии методом отрыва для образцов на основе дорожного битума представлены на рис. 2.

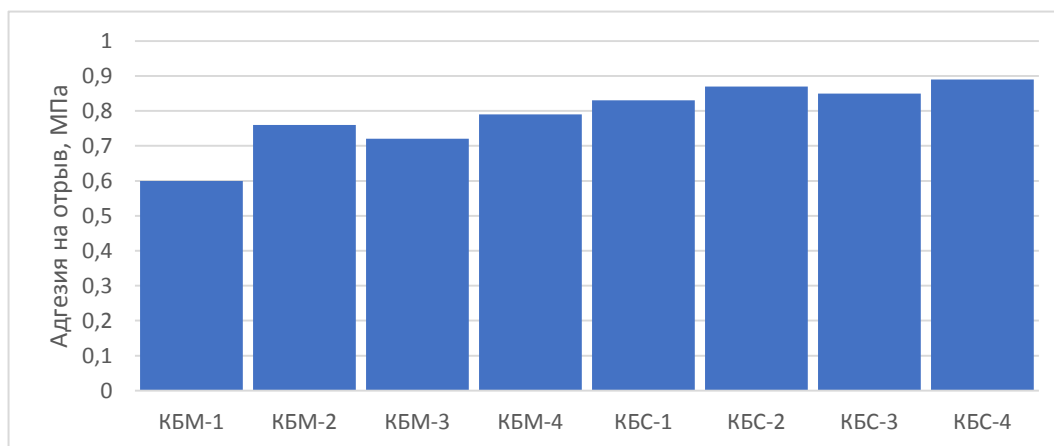


Рис. 2. Результаты испытаний адгезии методом отрыва для образцов на основе дорожного битума

Согласно данным, представленным на рис. 2, можно сделать вывод, что состав КБМ-1 характеризуется минимальным показателем адгезии среди представленных составов (около 0,6 МПа). Составы (КБМ-2, КБМ-3, КБМ-4) сопровождаются увеличением адгезионных показателей до 0,2 МПа.

Среди всех рассмотренных составов высокими адгезионными показателями характеризуется образец № 8 – состав КБС-4, имеющий максимальную адгезию, близкую к 0,9 МПа. Высокий показатель объясняется оптимальным сочетанием компонентов, позволяющим достичь максимальной прочности сцепления битума с минеральными элементами покрытия.

По завершении периода отверждения проводились комплексные физико-механические ис-

пытания полученных образцов по методике [11].

На основе результатов лабораторных исследований выявлено, что состав КБС-4 является наиболее пригодным для проведения дальнейших работ – эксплуатационные показатели находятся либо на уровне нормы, либо ее превышают.

Для дальнейшего проведения натурных испытаний на выбранном участке искусственно созданы специальные технологические швы в дорожном полотне, которые располагались на месте естественных трещин и увеличивались в процессе эксплуатации дорожного покрытия. Глубина дефектов составляла от 25 до 30 мм. После очистки и удаления излишков влаги произведено заполнение технологических полостей разработанной смесью, что показано на рис. 3.



Рис. 3. Этапы проведения работ на объекте:
а – начальный этап проведения работ, б – заключительный

После заполнения технологических швов движение транспорта по участку дороги было возобновлено практически незамедлительно, что позволило оценить поведение материала в условиях реальной эксплуатации без длительного ожидания набора прочности.

В ходе мониторинга состояния дорожного покрытия проведены регулярные обследования отремонтированного участка. Особое внимание уделено таким показателям, как устойчивость ремонтного материала в швах, отсутствие его выдавливания из технологических полостей, а также характер возможных деформаций.

Наблюдения за состоянием покрытия в течение года показали, что применяемая композиция КБС-4 выдержала сезонный перепад температур, осталась однородной, цельной по заполняемости швов, трещиностойкой, не выкрашивалась под действием интенсивных транспортных нагрузок. Отремонтирован-

ное асфальтобетонное покрытие сохранилось ровным.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана ремонтная композиция смесь КБС-4 на основе битума марки БНД 100/130, модифицированного блок-сополимером СБС, дополненного поверхностно-активными веществами, отработанным маслом и тонкодисперсной пылью газоочистки.

Для качественной оценки эффективности смеси КБС-4 проведен сравнительный анализ с широко используемыми промышленными аналогами: битумной мастикой ПБМ-1 и гидроизоляционной битумной мастикой «Битум-ПРОДУКТ ВР-1». Битумно-полимерные аналоги применяют в работах по герметизации стыков и мест примыкания, заполнению деформационных швов и трещин.

Типичные регламентируемые характеристики для битумных мастик приведены в таблице.

Сравнение характеристик смеси КБС-4 с коммерческими аналогами [12; 13]

Параметр	КБС-4	ПБМ-1	Битум ПРОДУКТ ВР-1
Температура размягчения, °С	80	-	-
Водопоглощение, %	1,8–2,0	≤ 2 %,	≤ 2 %,
Рабочая/эксплуатационная темп., °С	–20...+50	от –30	от –20 (холодное нанесение)
Эксплуатационные свойства	высокая адгезия, высокая температура размягчения, влагостойкая	влагостойкая, морозоустойчивая, но абразивоустойкость критична	гидроизоляционная, готова к применению
Срок хранения	≥ 12 мес	6 мес	-
Стоимость, Р/кг (ориентир)	28–32Р/кг	~250 Р/кг)	~ 175 Р/кг

На основании данных, приведенных в таблице, можно сказать, что разрабатываемая смесь КБС-4 характеризуется температурой размягчения до 80 °С, что превышает значения обычных битумных мастик и делает ее менее подверженной деформации при высоких температурах в летний период. Водопоглощение КБС-4 находится в диапазоне до 1,8...2,0 %, что соответствует гидроизоляционным требованиям (≤ 2), при этом аналогичные параметры для ПБМ-1 остаются менее регламентированными.

Диапазон рабочих температур КБС-4 находится от –20 °С до +170 °С, что значительно превышает показатели аналогов, особенно учитывая, что для «Битум ПРОДУКТ ВР-1» верхний предел не указан, а нижний – минус 20 °С.

Продолжительный срок хранения КБС-4 не менее 12 месяцев ощутимо превосходит 6-месячный гарантийный период ПБМ-1 и отсутствует в технических описаниях аналога ВР-1.

Таким образом, в ходе проведенных исследований разработана битумно-полимерная композиция для ремонта дорожных покрытий на основе дорожного битума БНД 100/130 с использованием блок-сополимера стирола и бутадиена (СБС), поверхностно-активных веществ, технического углерода, отработанного масла и пыли газоочистки металлургического производства. Использование данных компонентов позволило сформировать многокомпонентную систему, обладающую улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

В результате экспериментальных исследований установлено, что введение пыли газоочистки в состав битумной композиции способствует повышению плотности структуры материала, улучшению его водостойкости и прочности. Благодаря высокой дисперсности и значительной удельной поверхности, данный на-

полнитель обеспечивает эффективное взаимодействие с битумной матрицей, что положительно влияет на долговечность и устойчивость материала к воздействию внешних факторов.

Проведенные испытания показали, что модифицированные составы серии КБС обладают более высокими показателями температуры размягчения и адгезии по сравнению с базовыми битумными композициями. Наиболее эффективным является состав КБС-4, с максимальной температурой размягчения около 80 °С и наибольшей адгезией при отрыве до 0,9 МПа. Полученные результаты свидетельствуют о значительном повышении теплостойкости и прочности сцепления материала с минеральной основой дорожного покрытия.

Натурные испытания на участке дорожного полотна подтвердили технологическую пригодность разработанного материала для заполнения трещин и швов дорожного покрытия. Полученный состав КБС-4 имеет хорошую удобоукладываемость, высокую адгезию к основанию и устойчивость к воздействию влаги и температурных колебаний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сибгатуллина, Р. И. Изучение свойств нефтяных дорожных битумов, модифицированных резиновой крошкой / Р. И. Сибгатуллина, А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – № 1. – URL: <https://cyberleninka.ru>
2. ГОСТ Р 58406.2-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Смеси горячие асфальтобетонные и асфальтобетон. – Введ. 2021-01-01. – М.: Стандартинформ, 2020. – 12 с.
3. Кривошеин, А. А. Влияние состава блок-сополимеров на основе стирола и бутадиена на свойства полимерных битумных вяжущих / А. А. Кривошеин, Н. С. Шаглаева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2025. – № 2(53). – URL: <https://cyberleninka.ru>
4. Пыль газоочистки в составе асфальтобетонных смесей / ООО «Научно-производственное предприятие „ПИЛ“». – URL: <http://pilegazoochistka.ru>. Текст: электронный.

5. SBS-полимеры. Информация о строении и характеристиках стирол-бутадиен-стирольных блок-сополимеров // Научно-популярный портал PSLC. – URL: <https://www.pslc.ws/russian/sbs.htm> (дата обращения: 06.03.2026). Текст: электронный.
6. Поверхностно-активные вещества (ПАВ): свойства, виды и применение // Информационно-аналитический портал «Росхимпром». – URL: <https://roshimprom.ru>. Текст: электронный.
7. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – Введ. 1979-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 6с.
8. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – Введ. 1974-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 6 с.
9. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. – Введ. 1999-01-01. – М.: Стандартинформ, 1998. – 40 с. – URL: <https://ural.rosavtodor.gov.ru>
10. ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия». – М.: Стандартинформ, 1990. – 8с
11. TransGazIzolyatsia: Мастика битумно-резиновая ГОСТ 15836-79. – URL: <https://tgizolyatsia.ru/mb>
12. Мастика ПБМ-1: технические характеристики и область применения // Трансгазремонт. – Электрон. дан. – [Москва], 2025. – URL: <https://www.transgazremont.ru>. Текст: электронный.
13. Vseinstrumenti.ru // Битумная гидроизоляционная мастика Битум ПРОДУКТ ВР-1. – URL: <https://vseinstrumenti.ru>. Текст: электронный.
2. GOST R 58406.2-2020. Public Roads. Hot Asphalt Concrete Mixes and Asphalt Concrete. – Introduction. 2021-01-01. – Moscow: Standartinform, 2020. – 12 p.
3. Krivoshein, A.A. Influence of the Composition of Styrene-Butadiene Block Copolymers on the Properties of Polymer Bitumen Binders / A.A. Krivoshein, N.S. Shaglaeva // News of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. - 2025. - No. 2 (53). - URL: <https://cyberleninka.ru>
4. Gas Cleaning Dust in Asphalt Concrete Mixtures: [electronic resource] / LLC Scientific and Production Enterprise PIL. - URL: <http://pilegazoochistka.ru>
5. SBS Polymers. Information on the Structure and Characteristics of Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymers: [electronic resource] // Popular Science Portal PSLC. – URL: <https://www.pslc.ws/russian/sbs.htm> (accessed: 06.03.2026).
6. Surface-active substances (surfactants): properties, types, and applications: [electronic resource] // Information and analytical portal "Roskhimprom". – URL: <https://roshimprom.ru>
7. GOST 11501-78. Petroleum bitumens. Method for determining the depth of needle penetration. – Introduced on 1979-01-01. – Moscow: Publishing house of standards, 1978. – 6 p.
8. GOST 11506-73. Petroleum bitumens. Method for determining the ring and ball softening point. – Introduced on 1974-07-01. – Moscow: Publishing house of standards, 1973. – 6 p.
9. GOST 12801-98. Materials based on organic binders for road and airfield construction. Test methods. – Introduced on 1999-01-01. – Moscow: Standartinform, 1998. – 40 p. – URL: <https://ural.rosavtodor.gov.ru>
10. GOST 22245-90 "Viscous Petroleum Road Bitumen. Specifications" – Moscow: Standartinform, 1990. – 8 p.
11. TransGazIzolyatsia: Bitumen-Rubber Mastic GOST 15836-79. – URL: <https://tgizolyatsia.ru/mbr>
12. PBM-1 mastic: technical characteristics and application: [online resource] // Transgazremont. – Online data. – [Moscow], 2025. – URL: <https://www.transgazremont.ru/dorozhnye-mastiki-i-germetiki/mastiki-pbv/mastika-pbm-1/>
13. Vseinstrumenti.ru: [online resource] // Bitumen waterproofing mastic Bitum PRODUCT ВР-1. – URL: <https://vseinstrumenti.ru/product/bitum-produkt-bp->

REFERENCES

V. F. Kablov, I. N. Khlobzheva, I. V. Skulkin, A. S. Dorodnikova
DEVELOPMENT OF A BITUMEN-POLYMER BINDING AGENT
USING WASTE FROM GAS CLEANING IN METALLURGICAL
PRODUCTION FOR ROAD PAVEMENT REPAIR

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

✉ Inna N. Khlobzheva, innanic.i@yandex.ru

Abstract. This work aims to develop a polymer composition for filling cracks and joints in road surfaces. The composition was obtained from a bitumen mixture, a block copolymer of butadiene and styrene, and dust from gas cleaning at a metallurgical plant. Practical implementation of the proposed technology will not only improve the quality of road repairs and reduce repair costs, but also solve the problem of industrial waste disposal.

Keywords: bitumen mixtures, bitumen modification, road construction industry, butadiene-styrene block copolymer, gas cleaning dust

For citation: Kablov V. F., Khlobzheva I. N., Skulkin I. V., Dorodnikova A. S. Development of a bitumen-polymer binding agent using waste from gas cleaning in metallurgical production for road pavement repair. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 90–97. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-90-97.

Information about the authors:

Viktor F. Kablov – Doctor of Engineering, Sciences, Professor of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU <https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>
 e-mail: vkablov5@gmail.com

Inna N. Khlobzheva – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor of the Department of VTPE VPI (branch) VSTU

<https://orcid.org/0000-0002-0068-9667>

e-mail: innanic.i@yandex.ru

Ivan V. Skulkin – student of VTPE-2 VPI (branch) VSTU

e-mail: vanya_skulkin@mail.ru

Alisa S. Dorodnikova – student of VTPE-2 VPI (branch) VSTU

e-mail: alisa.dorodnikova@mail.ru

Contribution of the authors:

Viktor F. Kablov – development of the general research concept.

Inna N. Khlobzheva – article writing and editing.

Ivan V. Skulkin – experiments, data collection.

Alisa S. Dorodnikova – experiments.

Статья поступила в редакцию 20.03.2026, доработана 10.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 20.03.2026, revised 10.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 678.019.31; 620.178.74; 691.175
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-97-105

Научная статья
Original article

*О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Н. Х. Гричишкина, С. М. Соломахин
К. О. Хапчаева, М. С. Тарапатин, К. Е. Шевченко, Г. В. Булыгин, О. И. Тужиков*

НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ. ЧАСТЬ 2

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Олег Олегович Тужиков, tuzhikovoleg@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано модифицирующее влияние вторичного поливинилхлорида на свойства отвержденного материала на основе эпоксидной смолы. Для полученных образцов определены показатели прочности на изгиб, ударной вязкости и термической стабильности. Показано, что введение вторичного поливинилхлорида (ПВХ) приводит к повышению сопротивления материала изгибающим и ударным воздействиям, а также к улучшению его термической стабильности.

Ключевые слова: поливинилхлорид (ПВХ), раствор в эпоксидной смоле, гидроксисиликаты, полувзаимопроникающие сетки (полу-ВПС), переработка полимерных композиционных материалов (переработка ПКМ), утилизация ПВХ

Благодарности: при выполнении работы использовано оборудование Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» (ЦКП «ФХМИ») Волгоградского государственного технического университета.

Для цитирования: Тужиков О. О., Буравов Б. А., Гаджиев Р. Б., Гричишкина Н. Х., Соломахин С. М., Хапчаева К. О., Тарапатин М. С., Шевченко К. Е., Булыгин Г. В., Тужиков О. И. Наполненные полимер-олигомерные материалы с повышенным сопротивлением ударным нагрузкам. Часть 2. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 97–105. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-97-105.

Информация об авторах:

Олег Олегович Тужиков – д-р техн. наук, доцент заведующий кафедрой ОиНХ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Борис Андреевич Буравов – канд. хим. наук, доцент кафедры ОиНХ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

e-mail: byravov@ya.ru

Рашид Бахман Оглы Гаджиев – старший преподаватель кафедры ОиНХ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-2658-7682>

e-mail: rbgadgiev@mail.ru

Назмия Хуршид-кызы Гричишкина – старший преподаватель ОиНХ ВолгГТУ

e-mail: nazmija3545@mail.ru

Семен Михайлович Соломахин – ассистент кафедры ОиНХ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0009-0007-5040-3683>

e-mail: solomakhin-sim@mail.ru

Кристина Олеговна Хапчаева – студент-бакалавр 4-го курса ХТФ ВолгГТУ

e-mail: kristina.harshaeva@mail.ru

Михаил Сергеевич Тарапатин – студент-бакалавр 4-го курса ХТФ ВолгГТУ

e-mail: taras3200@mail.ru

Ксения Евгеньевна Шевченко – студент-бакалавр 4-го курса ХТФ ВолгГТУ

e-mail: KarbonToxic@yandex.ru

Григорий Вячеславович Булыгин – студент-бакалавр 2-го курса ХТФ ВолгГТУ

e-mail: gbulyggin@gmail.com

Олег Иванович Тужиков – д-р хим. наук, профессор кафедры ТВВМ ВолгГТУ

e-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru

Вклад авторов:

О. О. Тужиков – идея исследования, руководство проектом, концептуализация, методология, финальное редактирование текста.

Б. А. Бураков – концептуализация, методология, анализ, написание исходного текста, редактирование.

Р. Б. Гаджиев – методология, проведение экспериментов, формальный анализ.

Н. Х. Гричишкина – анализ литературы, визуализация результатов, формализация списка литературы.

С. М. Соломахин – участие в экспериментах, анализ, обработка данных.

К. О. Хапчаева – участие в экспериментах, обработка данных, визуализация.

М. С. Тарапатин – участие в экспериментах, обработка данных, визуализация.

К. Е. Шевченко – участие в экспериментах, обработка данных, визуализация.

Г. В. Булыгин – участие в экспериментах, обработка данных, визуализация.

О. И. Тужиков – концептуализация, формальный анализ, научное руководство, методология и планирование исследования, финальное редактирование.

Введение

Существует актуальная и обостряющаяся проблема утилизации полимеров и изделий из них. Разработка технологий их вторичной переработки обусловлена как требованиями охраны окружающей среды, например, Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ, так и потенциалом снижения себестоимости продукции, изготовленной из рециклятов [1].

Согласно статистическим данным на 2019 год, среди пластиковых отходов материалы на основе ПВХ, составляют около 10 % и являются третьими по списку после полипропилена и полиэтилена [2]. Указанные обстоятельства подчеркивают важность разработки методов рециклинга пластиковых отходов, в особенности ПВХ. Следует отметить, что в Российской Федерации в 2022 году был инициирован проект «Экономика замкнутого цикла», ключевыми задачами которого к 2030 году являются обеспечение 100 %-ной сортировки твердых коммунальных отходов (ТКО), сокращение доли их захоронения до уровня не более 50 % и вовлечение в хозяйственный оборот не менее 25 % ТКО в качестве вторичных ресурсов. Поскольку к ТКО относятся и отходы изделий из ПВХ, разработка технологий их переработки приобретает дополнительную актуальность [3].

На данный момент существует ряд методов вторичной переработки отходов ПВХ, в том числе, путем их применения в качестве модифицирующих добавок для композиционных материалов [4; 5]. Стратегия введения термопластичной фазы в матрицу реактопласта в настоящее время достаточно широко распространена благодаря открывающейся вариативности комбинаций. Известны трудногорючие материалы на основе олигоэфирметакрилатов, содержащие растворенные полиацетали [6; 7]. В последние десятилетия большое внимание уделяется модификации эпоксидных смол высокотеплостойкими [8–10] и морозостойкими термопластами [11; 12].

В предыдущем исследовании нашей группы [5] было изучено влияние введения первичного ПВХ на свойства композитов на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20. Результаты показали рост ударной вязкости модифицированных материалов в 40 раз по сравнению с составом сравнения. Представляло интерес использование вторичного (отходов) ПВХ в качестве модифицирующей добавки.

Целью работы являлось определение модифицирующего воздействия вторичного ПВХ на свойства отвержденных эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20, дополнительно наполненной гидроксисиликатом магния.

Экспериментальная часть

В работе использовали:

– смолу эпоксидную ЭД-20 (АО «ХИМЭКС Лимитед») – ГОСТ 10587-84;

– вторичный ПВХ в виде стружки оконного профиля компании ARtec (НТООО «Инфодейт», Россия);

– первичный ПВХ марки ПВХ-С-58,68 ПЖ $K_{\phi} = 57,6$ (АО «Каустик», Россия);

– полиэтиленполиамин, ПЭПА («РусХим», Россия) – ТУ 2413-646-11131395-2007;

– дибутилфталат, ДБФ («РусХим», Россия) – ГОСТ 8728-88;

– гидроксисиликат магния (ГС-магния), синтезированный при 23 ± 2 °С по методике [13], использовали в роли наполнителя для изготовления эпоксидных композиций.

Оборудование:

Для растворения ПВХ в смесях эпоксидной смолы и пластификатора использовали СВЧ-излучатель с магнетроном Samsung OM75S (Китай) мощностью 750 Вт с частотой волны равной 2,4 ГГц;

– Для лучшей однородности и диспергированности компонентов приготовляемых смесей использовали вакуумную ловушку для смолы CM-92-01 (СКБ-077, Россия) и УЗ-ванну Ultrasonic Cleaner CD-4800 (Codyson, Китай) с рабочей частотой генератора 42 кГц;

– Термогравиметрические исследования полученных образцов проводили на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия);

– Определение ударной вязкости проводились на ударной машине GT-7045-NML (Gotech, Тайвань), в соответствии с требова-

ниями ГОСТ 4647-2015. Параметры испытаний: скорость удара 2,9 м/с, угол подъема маятника $135 \pm 5^\circ$. Все образцы показали полный тип разрушения (С);

– Разрушающее напряжение, модуль упругости и относительную деформацию при статическом изгибе определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 4648-2014 с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG). Скорость движения верхней траверсы составила 2 мм/мин, предварительная нагрузка 0,5 Н;

– Экстракцию по Сокслету проводили в соответствии с ГОСТ Р 56782-2015, а в качестве экстрагента выбрали – этиловый спирт, в котором растворимы пластификаторы фталатного типа.

Результаты и обсуждение

Перед приготовлением смесей, в отличие от прошлого исследования, необходимо учесть содержание неорганических наполнителей и пластификатора во вторичном ПВХ для корректировки рецептур. Содержание неорганических наполнителей во вторичном ПВХ определяли по массе коксового остатка, а содержание пластификатора – экстракцией по Сокслету. По результатам эксперимента было количественно определено содержание пластификатора в исследуемом вторичном ПВХ – оно составило 3,25 масс. %.

Термогравиметрический анализ проводили для первичного ПВХ и стружки вторичного ПВХ. Кривые приведены на рис. 1. Массы коксового остатков, температуры потерь 5, 10 и 50 масс. % образцами приведены в табл. 1.

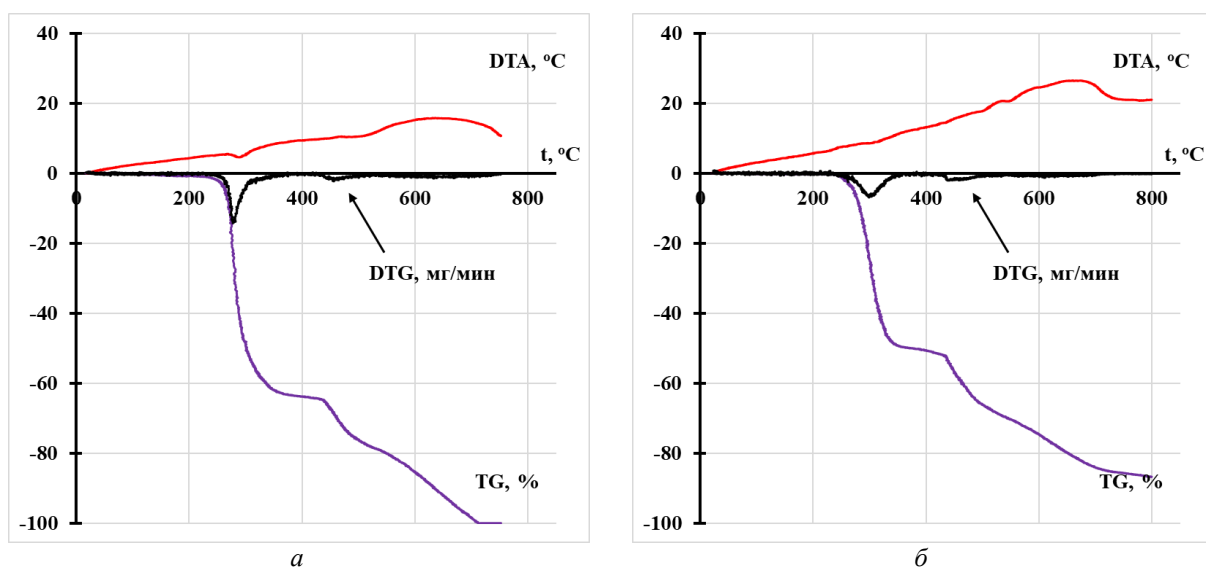


Рис. 1. Результат термогравиметрического анализа ПВХ:
а – первичного; б – вторичного

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа первичного и вторичного ПВХ

Показатель	Образец ПВХ	
	Первичный	Вторичный
Температура (°C) потери:		
• 5 масс. %	265	275
• 10 масс. %	275	285
• 50 масс. %	300	380
Масса коксового остатка, масс. %	0	15,6

Помимо наполнителя в смеси добавляли пластификатор дибutilфталат (ДБФ) для улучшения подвижности полимер-олигомерной смеси, что привело к более лучшему растворению вторичного ПВХ в процессе приготовления

смеси. В качестве аминного отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА). Рецептуры смесей, скорректированные с учетом результатов термогравиметрии и экстракции, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Рецептура смесей

Ингредиент	Содержание компонентов в смесях, м.ч.	
	База	1
ЭД-20	100	100
ДБФ	10	9,96
ПВХ	0	1,23
ГС Mg	30	29,84
ПЭПА	10	10

Процесс приготовления смесей состоял из последовательного добавления стружки вторичного ПВХ в пластификатор. Под действием СВЧ-излучения в химическом стакане растворяли ПВХ в ДБФ при этом нагрев смеси контролировали так, чтобы ее температура не превышала 90 °C. Готовый раствор охлаждали до комнатной температуры (23±2 °C) и к нему при тщательном перемешивании последовательно прибавляли рассчитанные количества эпоксидной смолы и наполнителя с диспергированием в УЗ-ванне. В полученную однородную смесь вводили отвердитель и для выведения из массы воздуха использовали вакуумную ловушку в течение 5 минут.

Образцы полимерных композиционных материалов (ПКМ) получали свободным литьем в силиконовые формы размером 80x10x4 мм для определения значений ударной вязкости отвержденных материалов по Изоду (ГОСТ 19109-84) и модуля упругости и прочности при изгибе (ГОСТ 4648-2014). Отверждение образцов проводили при комнатной температуре в течение 24 ч с последующим термостатирова-

нием при 80 °C в течение 2 ч и кондиционированием при 23±2 °C в течение 24 ч.

Базовые образцы показали средний модуль упругости 2,71 ГПа, напряжение при максимальной нагрузке 24,8 МПа и разрушающее напряжение 24,6 МПа. Образцы с добавкой 1 м.ч. ПВХ продемонстрировали модуль упругости 2,29 ГПа, напряжение при максимальной нагрузке 28,4 МПа и разрушающее напряжение 27,5 МПа. Относительная деформация при разрушении составила 1,0 % для базового состава и 1,4 % для образцов с ПВХ.

Результаты испытаний образцов базовой и модифицированной смесей на изгиб графически представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 заметно падение модуля упругости на 0,42 ГПа (15,5 %), что соответствует результатам прошлого исследования смесей с добавлением чистого ПВХ. Данное снижение связано, как уже было сказано ранее [5], с формированием полувзаимопроникающих сеток. Снижение модуля упругости свидетельствует о пластифицирующем влиянии ПВХ на эпоксидную матрицу.

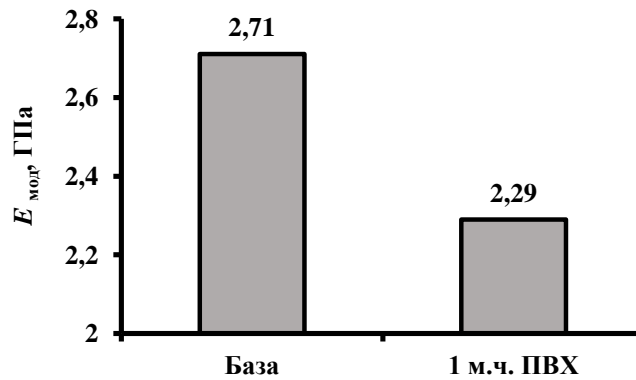


Рис. 2. Модуль упругости образцов отвержденных смесей базовой и с содержанием 1 м.ч. ПВХ

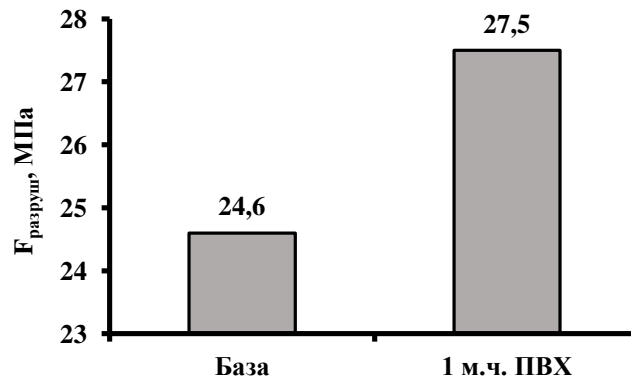


Рис. 3. Разрушающие напряжения образцов отвержденных смесей базовой и с содержанием 1 м.ч. ПВХ при испытании

Из рис. 3 видно увеличение разрушающего напряжения на 2,9 МПа (11,8 %) образцов с добавлением вторичного ПВХ. Результаты подтверждают положительное влияние на прочностные характеристики модифицированных смесей при испытаниях на изгиб.

Результаты испытаний отвержденных материалов показывают (см. рис. 4), что образцы с 1 м.ч. ПВХ повышает ударную вязкость материала на 24,7 % по сравнению с образцами, где ПВХ отсутствует.

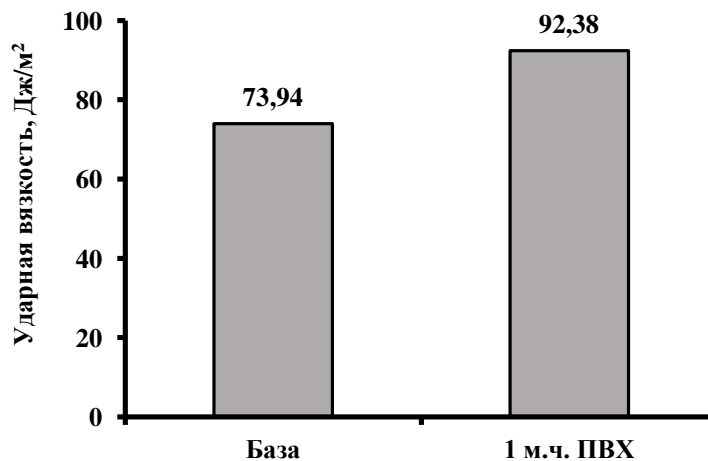


Рис. 4. Значения ударной вязкости образцов отвержденных смесей базовой и с содержанием 1 м.ч. ПВХ при испытании

Для более полного представления об эксплуатационных свойствах созданных материалов был проведен термогравиметрический

анализ. Кривые тепловых эффектов и изменения массы в процессе испытания приведены на рис. 5 и табл. 3.

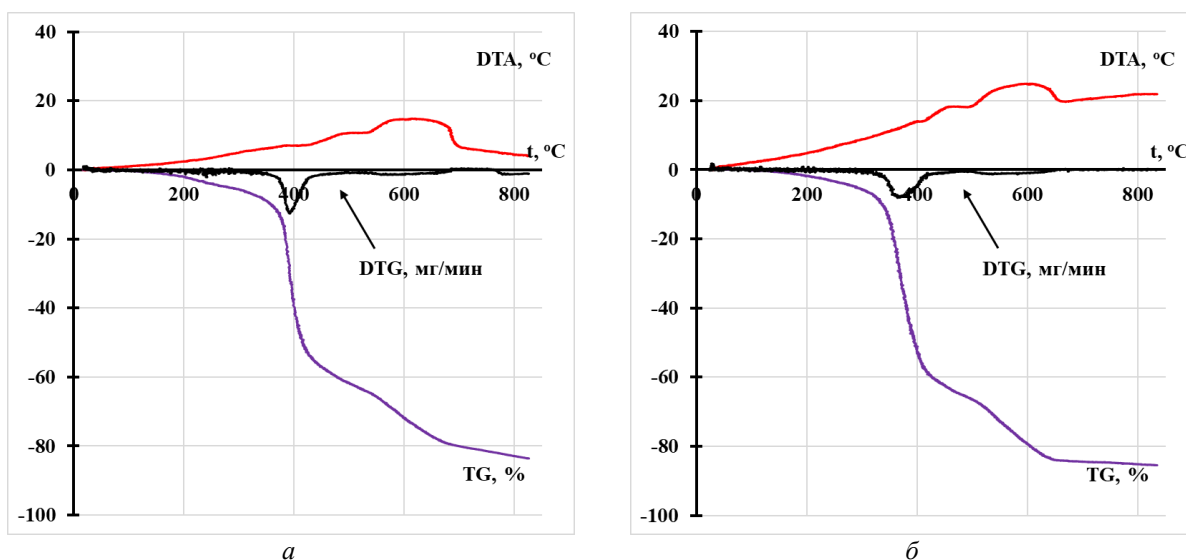


Рис. 5. Результат дериватографического анализа отвержденных образцов:
а – база; б – ПВХ 1 м.ч.

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа отвержденных образцов

Показатель	Образец	
	База	1 м.ч. ПВХ
Температура (°C) потери:		
• 5 масс. %	280	290
• 10 масс. %	355	335
• 50 масс. %	415	400
Масса коксового остатка, масс. %	17,0	14,5

Из рис. 5 заметно повышение тепловых эффектов при термической деструкции образцов по кривой ДТА.

Отмечено, что температура потери 5 масс. % у модифицированного композита выше, чем у образца сравнения, однако противоположное явление наблюдается у температур потери 10 и 50 масс. % (см. табл. 3).

Ускорение потери массы у модифицированных образцов после 300 °C вызвано совокупностью параллельно протекающих процессов. Прежде всего термическая деструкция ПВХ сопровождается дегидрохлорированием с выделением хлороводорода HCl, реакциями образования полисопряженных систем и межмолекулярных химических связей [14]. Также выделяющийся HCl может приводить к разрыву эфирных связей эпоксидной смолы. Описанные химические процессы сопровождаются эк-

зотермическим эффектом, что заметно при сравнении кривых ДТА.

Наличие гидроксисиликата магния предположительно оказывает положительный эффект на термическую стабильность образца.

Ранее [15] был отмечен факт снижения газовыделения при термической деструкции хлорсодержащих материалов, наполненных ГС-магния. Возможно, это связано с тем, что происходит разложение ГС-магния на оксид магния, оксид кремния и воду, которые протекают с эндотермическим эффектом, а также их одновременным взаимодействием с хлорсодержащими газообразными продуктами разложения.

Заключение

По результатам проведенных испытаний материалов на основе отвержденной эпоксидной смолы, наполненной гидроксисиликатом магния и вторичным ПВХ, можно заключить,

что добавление отработанного пластикового отхода оказывает положительный эффект на физико-механические свойства изделия, но понижает его термическую стабильность.

Отвержденные композиции со вторичным ПВХ отличаются пониженным модулем упругости (–15,5 %), повышенными значениями разрушающего напряжения (+11,8 %), а также большим сопротивлением ударным нагрузкам (+24,7 %).

При термогравиметрическом анализе ПКМ и отдельно добавки ПВХ замечено понижение термической стабильности композиций по ускорению потери массы после 300 °С, увеличению тепловых эффектов при термодеструкции и уменьшению коксового остатка.

Таким образом, результаты исследования демонстрируют, что предлагаемый метод служит не только эффективным способом утилизации отходов ПВХ, но и перспективным направлением модификации эпоксидных композитов, улучшая их прочностные и термические характеристики.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования / В. Н. Шахова, А. А. Воробьева, И. А. Виткалова [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 11–2. – С. 320–325.
2. Current technologies for plastic waste treatment: A review / F. Zhang, Y. Zhao, D. Wang, M. Yan, J. Zhang, P. Zhang, T. Ding, L. Chen, C. Chen // Journal of Cleaner Production. – 2021 – V. 282. – P.1–101. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.124523
3. Рациональные запатентованные технологии переработки и утилизации твердых промышленных отходов. Обзор. Часть 3 / С. И. Иванков, Л. Я. Шубов, А. В. Троицкий, А. И. Каплин // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2022. – № 9. – С. 3–116.
4. Министерство природных ресурсов и экологии РФ : Федеральный проект «Экономика замкнутого цикла» [официальный сайт] URL: https://www.mnr.gov.ru/activity/environmental_well-being/federalnyy-proekt-ekonomika-zamknutogo-tsikla/ (дата обращения: 13.01.2026).
5. Наполненные полимер-олигомерные материалы с повышенным сопротивлением ударным нагрузкам. Часть 1 / Б. А. Бураков, Л. Ю. Донецкова, С. М. Соломахин [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12(283) / ВолгГТУ. – 2023. – С. 113–117. – DOI 10.35211/1990-5297-2023-12-283-113-117.
6. Связующие на основе растворов поливинилбутирила в ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонате и 2-гидроксиэтилметакрилате для трудногорючих стеклопластиков / С. В. Борисов, Д. Р. Кувшинова, Д. А. Кудрявцева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 1. – С. 43–52. – DOI 10.31857/S0044461823010061.
7. Связующие на основе растворов поливинилбутирила в три-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)-фосфате и глицидилметакрилате для полимеров пониженной горючести / С. В. Борисов, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов [и др.] // Клеи.

Герметики. Технологии. – 2022. – № 3. – С. 29–34. – DOI 10.31044/1813-7008-2022-0-3-29-34.

8. Deng, Shiqiang, et al. "Thermoplastic–epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures—A review." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 68 (2015): 121–132.

9. Magniez, Kevin, Thomas Chaffraix, and Bronwyn Fox. "Toughening of a carbon-fibre composite using electrospon poly (hydroxyether of bisphenol A) nanofibrous membranes through inverse phase separation and inter-domain etherification." *Materials* 4.11 (2011): 1967–1984.

10. Shundo, Atsuomi, Satoru Yamamoto, and Keiji Tanaka. "Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications." *Jacs Au* 2.7 (2022): 1522–1542.

11. Влияние термопластичного полиуретана на морфологию и свойства материалов на основе эпоксициановой смолы и триэтилентетрамина / Д. А. Шаповалова, С. В. Борисов, Н. В. Сидоренко [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5(288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 102–108. – DOI 10.35211/1990-5297-2024-5-288-102-108.

12. Разработка связующих на основе эпоксициановой смолы и триэтилентетрамина, модифицированного термопластичным полиуретаном / Д. А. Шаповалова, С. В. Борисов, М. А. Ваниев, И. А. Новаков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2024. – № 8. – С. 42–48. – DOI 10.31044/1813-7008-2024-0-8-42-48.

13. Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов / О. О. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Бураков, Е. С. Бочкарев, В. Н. Арисова, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017 – С. 75–82.

14. О механизме деструкции поливинилхлорида / Н. А. Лавров, К. Колерт, В. Г. Ксенофонтов [и др.] // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 16(42). – С. 031–035.

15. Бураков, Б. А. Синтез и свойства полимеризационноспособных фосфорсодержащих олигомеров со спейсером в структуре : специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Бураков Борис Андреевич; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 161 – Текст : непосредственный.

REFERENCES

1. Shakhova, V. N., Vorobyeva A. A., Vitkalova I. A., et al. Modern technologies for processing polymer waste and problems of their use. *Modern High Technologies*. 2016; (11-2): 320–325
2. Zhang, F., Zhao Y., Wang D., Yan M., Zhang J., Zhang P., Ding T., Chen L., Chen C. Current technologies for plastic waste treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 282: 1–101. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124523
3. Ivankov, S. I., Shubov L. Ya., Troitsky A. V., Kaplin A. I. Rational patented technologies for processing and disposal of solid industrial waste. Review. Part 3. Problems of the Environment and Natural Resources. 2022; (9): 3–116. (In Russ.)
4. Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation. Federal project "Circular Economy". [official website]. URL: https://www.mnr.gov.ru/activity/environmental_well-being/federalnyy-proekt-ekonomika-zamknutogo-tsikla/ (accessed 13.01.2026). (In Russ.)

5. *Buravov, B. A., Donetskova L. Yu., Solomakhin S. M., et al.* Filled polymer-oligomer materials with increased impact resistance. Part 1. *Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta.* 2023; (12(283)): 113–117. DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-113-117
6. *Borisov, S. V., Kuvshinova D. R., Kudryavtseva D. A., et al.* Binders based on solutions of polyvinyl butyral in di-(1-methacryloxy-3-chloro-2-propyl)methylphosphonate and 2-hydroxyethyl methacrylate for flame-retardant fiberglass plastics. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2023; 96(1): 43–52. DOI: 10.31857/S0044461823010061
7. *Borisov, S. V., Vaniev M. A., Kochnov A. B., et al.* Binders based on solutions of polyvinyl butyral in tri-(1-methacryloxy-3-chloro-2-propyl)phosphate and glycidyl met-hacrylate for polymers of reduced flammability. *Adhesives. Sealants. Technologies.* 2022; (3): 29–34. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-29-34
8. *Deng, S., et al.* Thermoplastic–epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures—A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2015; 68: 121–132.
9. *Magniez, K., Chaffraix T., Fox B.* Toughening of a carbon-fibre composite using electrospun poly (hydroxyether of bisphenol A) nanofibrous membranes through inverse phase separation and inter-domain etherification. *Materials.* 2011; 4(11): 1967–1984.
10. *Shund, A., Yamamoto S., Tanaka K.* Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications. *JACS Au.* 2022; 2(7): 1522–1542.
11. *Shapovalova, D. A., Borisov S. V., Sidorenko N. V., et al.* Effect of thermoplastic polyurethane on the morphology and properties of materials based on epoxy-diane resin and triethylenetetramine. *Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta.* 2024; (5(288)): 102–108. DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-102-108
12. *Shapovalova, D. A., Borisov S. V., Vaniev M. A., Novakov I. A.* Development of binders based on epoxy-diane resin and triethylenetetramine modified with thermoplastic polyurethane. *Adhesives. Sealants. Technologies.* 2024; (8): 42–48. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-8-42-48
13. *Tuzhikov, O. O., Gadzhiev R. B., Buravov B. A., Bochkarev E. S., Arisova V. N., Tuzhikov O. I.* Influence of synthesis temperature on the structure and properties of transition metal silicates. *Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta.* 2017; (4(199)): 75–82.
14. *Lavrov, N. A., Kollert K., Ksenofontov V. G., et al.* On the mechanism of polyvinyl chloride degradation. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Tekhnologicheskogo Instituta (Tekhnicheskogo Universiteta).* 2012; (16(42)): 31–35. (In Russ.)
15. *Buravov, B. A.* Synthesis and properties of polymerizable phosphorus-containing oligomers with a spacer in the structure: dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Volgograd: Volgograd State Technical University; 2020. 161 p. (In Russ.)

*O. O. Tuzhikov, B. A. Buravov, R. B. Gadzhiev, N. Kh. Grichishkina, S. M. Solomakhin
K. O. Khapchaeva, M. S. Tarapatin, K. E. Shevchenko, G. V. Bulygin, O. I. Tuzhikov*

POLYMER-OLIGOMERIC MATERIALS WITH INCREASED RESISTANCE TO IMPACT LOADS. PART 2.

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Oleg O. Tuzhikov, tuzhikovoleg@mail.ru

Abstract. The modifying effect of secondary polyvinyl chloride on the properties of a cured material based on an epoxy resin was studied. The flexural strength, impact strength and thermal stability of the obtained samples were determined. It was shown that the introduction of secondary polyvinyl chloride leads to an increase in the material's resistance to bending and impact loads, as well as to an improvement in its thermal stability.

Keywords: PVC, solution in epoxy resin, hydroxosilicates, semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPN), PCM processing, PVC recycling

Acknowledgments: the study was performed using the equipment of the Shared Use Center "Physicochemical Research Methods" of Volgograd State Technical University.

For citation: Tuzhikov O. O., Buravov B. A., Gadzhiev R. B., Grichishkina N. Kh., Solomakhin S. M., Khapchaeva K. O., Tarapatin M. S., Shevchenko K. E., Bulygin G. V., Tuzhikov O. I. Polymer-oligomeric materials with increased resistance to impact loads. Part 2. *Izvestiya VSTU.* 2026; 5(312): 97–105. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-97-105.

Information about the authors:

Oleg O. Tuzhikov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry VSTU

<https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Boris A. Buravov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry VSTU

<https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

e-mail: buravov@ya.ru

Rashid B. Gadzhiev – Senior Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry VSTU

<https://orcid.org/0000-0003-2658-7682>

e-mail: rbgadgiev@mail.ru

Nazmiya Kh. Grichishkina – Senior Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry VSTU

e-mail: nazmija3545@mail.ru

Semyon M. Solomakhin – Assistant, Department of General and Inorganic Chemistry VSTU

<https://orcid.org/0009-0007-5040-3683>

e-mail: solomakhin-sim@mail.ru

Kristina O. Khapchaeva – 4th-year Bachelor Student, Faculty of Chemical Technology VSTU

e-mail: kristina.khapchaeva@mail.ru

Mikhail S. Tarapatin – 4th-year Bachelor Student, Faculty of Chemical Technology VSTU

e-mail: taras3200@mail.ru

Ksenia E. Shevchenko – 4th-year Bachelor Student, Faculty of Chemical Technology VSTU

e-mail: KarbonToxic@yandex.ru

Grigory V. Bulygin – 2nd-year Bachelor Student, Faculty of Chemical Technology VSTU

e-mail: gbulyggin@gmail.com

Oleg I. Tuzhikov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department TVVM VSTU

e-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru

Contribution of the authors:

Oleg O. Tuzhikov – research idea, project supervision, conceptualization, methodology, final editing of the text.

Boris A. Buravov – conceptualization, methodology, analysis, writing the original text, editing.

Rashid B. Gadzhiev – methodology, conducting experiments, formal analysis.

Nazmiya Kh. Grichishkina – literature analysis, visualization of results, formalization of the reference list.

Semyon M. Solomakhin – participation in experiments, analysis, data processing.

Kristina O. Khapchaeva – participation in experiments, data processing, visualization

Mikhail S. Tarapatin – participation in experiments, data processing, visualization.

Ksenia E. Shevchenko – participation in experiments, data processing, visualization.

Grigory V. Bulygin – participation in experiments, data processing, visualization.

Oleg I. Tuzhikov – conceptualization, formal analysis, scientific supervision, methodology and research planning, final editing.

Статья поступила в редакцию 25.03.2026, доработана 13.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 25.02.2026, revised 13.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 541.64

DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-105-108

Научная статья

Original article

В. С. Виноградов, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СОЛИ НА ХАРАКТЕР ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С ПРИМЕСЬЮ ДОДЕЦИЛОВОГО СПИРТА

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград Россия

✉ Филипп Станиславович Радченко, radchenko@vstu.ru

Аннотация. Исследовано влияние концентрации хлорида натрия на характер изотерм поверхностного натяжения растворов додецилсульфата натрия с примесью додецилового спирта. Наличие примеси додецилового спирта в додецилсульфате натрия приводит к тому, что в отсутствии низкомолекулярного электролита на кривой изотермы поверхностного натяжения наблюдается минимум, обусловленный более высокой поверхностной активностью додецилового спирта по сравнению с додецилсульфатом натрия. Увеличение концентрации NaCl до 0,01 моль/л не оказывает существенного влияния на характер кривых изотерм поверхностного натяжения и приводит лишь к закономерному снижению величины критической концентрации мицеллообразования. При концентрации NaCl равной 0,05 моль/л наблюдается существенное изменение характера кривой изотермы поверхностного натяжения, которое, по-видимому, не связано с существенным изменением доли додецилового спирта в поверхностном слое, а обусловлено маскирующим эффектом возросшей поверхностной активности додецилсульфата натрия.

Ключевые слова: критическая концентрация мицеллообразования, додецилсульфат натрия, поверхностное натяжение

Для цитирования: Виноградов В. С., Озерин А. С., Радченко Ф. С. Влияние концентрации низкомолекулярной соли на характер изотерм поверхностного натяжения растворов додецилсульфата натрия с примесью додецилового спирта. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 105–108. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-105-108.

Информация об авторах:**Владислав Сергеевич Виноградов** – магистрант 1 курса, группы ВМС-1н ВолгГТУ

e-mail: vlad1171vin@gmail.com

Александр Сергеевич Озерин – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: asozerin@vstu.ru

Филипп Станиславович Радченко – д-р хим. наук, профессор кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: radchenko@vstu.ru

Вклад авторов:**В. С. Виноградов** – выполнение эксперимента, анализ экспериментальных данных.**А. С. Озерин** – участие в обсуждении, написание текста статьи.**Ф. С. Радченко** – определение цели работы, участие в обсуждении.**Введение**

Додецилсульфат натрия (ДДСН) находит широкое применение в различных отраслях промышленности и медицине. В частности, в виде добавок в стиральных порошках и других чистящих средствах: зубных пастах, кремах, мылах для бритья. В пищевой промышленности и в фармацевтике ДДСН применяют для стабилизации дисперсий [1]. В научных исследованиях ДДСН также нашел широкое применение. В частности, в качестве компонента при изучении закономерностей образования комплексов полимер-ПАВ [2–4].

ДДСН получают из додецилового спирта (ДДС) путем его сульфатирования хлорсульфоновой кислотой. Полученный продукт помимо целевого вещества содержит небольшое количество непрореагировавшего ДДС, очистка от которого весьма затратная и, как правило, не проводится. Наличие примеси ДДС оказывает влияние как на характер изотермы поверхностного натяжения, так и на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [5].

Добавление низкомолекулярного электролита к раствору ДДСН, содержащего примесь ДДС, должно приводить к снижению диэлектрической проницаемости среды и, как следствие, к снижению электростатического взаимодействия между заряженными гидрофильными группами ПАВ, что сопровождается ростом поверхностной активности ДДСН. В то же время, для незаряженных гидрофильных групп ДДС снижение диэлектрической проницаемости среды не должно оказывать значительного влияния на его поверхностную активность. Поэтому присутствие низкомолекулярного электролита может оказать существенное влияние на состав адсорбционного слоя раствора ДДСН с примесью ДДС.

Экспериментальная часть

Додецилсульфат натрия (Amresco, США) использовали без дополнительной очистки.

Хлорид натрия 99,998 % (Alfa Aesar, США).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, полученная путем кипячения в стандартных условиях, и дополнительно очищенная с помощью системы водоподготовки «Аквариус» (ООО «НПП «Химэлектроника», Россия).

Определение ККМ водных и водно-солевых растворов додецилсульфата натрия методом измерения поверхностного натяжения

Водный раствор ДДСН концентрацией 0,02 моль/л готовили путем растворения навески ДДСН, равной 1,152 г, в 200 мл дистиллированной воды.

Водные растворы ДДСН с концентрациями 0,011; 0,01; 0,009; 0,008; 0,007; 0,006; 0,005; 0,004; 0,003; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002 и 0,0001 моль/л готовили путем последовательного разбавления исходного раствора ДДСН дистиллированной водной в колбах на 50 мл.

Водно-солевой раствор ДДСН концентрации 0,02 моль/л и концентрацией NaCl 0,005; 0,01 и 0,05 моль/л готовили путем растворения навесок NaCl равных 0,0585; 0,117; 0,585 г. соответственно в водном растворе ДДСН концентрацией 0,02 моль/л в мерной колбе на 200 мл.

Водно-солевые растворы ДДСН с концентрациями 0,011; 0,01; 0,009; 0,008; 0,007; 0,006; 0,005; 0,004; 0,003; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002 и 0,0001 моль/л готовили последовательным разбавлением исходного раствора ДДСН водно-солевыми растворами с концентрациями NaCl, равными 0,005; 0,01 и 0,05 моль/л соответственно в колбах на 50 мл.

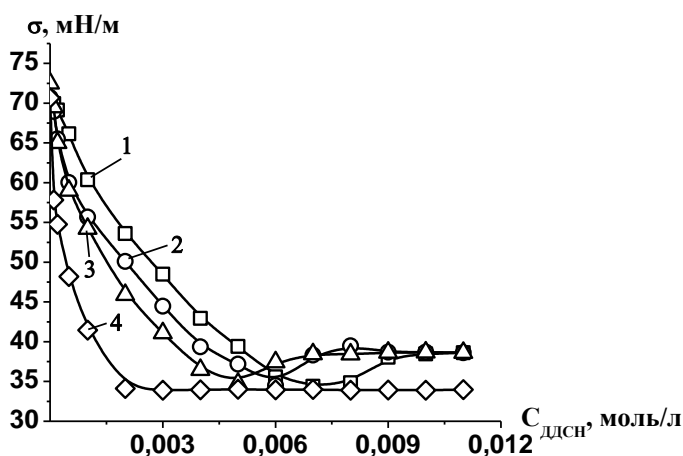
Поверхностное натяжение водных и водно-солевых растворов ДДСН определяли с использованием пластины (метод Вильгельми), для построения зависимостей использовали равновесное значение поверхностного натяжения. Эксперимент проводили при помощи ванны Ленгмюра марки KSV NIMA (Biolin Scientific, Германия). Исследования проводили при 25 °С.

Перед каждым измерением пластину многократно промывали этиловым спиртом, дистиллированной водой и обжигали в пламени горелки до красного свечения.

Обсуждение результатов

На рисунке представлены изотермы поверхностного натяжения растворов ДДСН при различных концентрациях NaCl. Изотерма поверхностного натяжения, полученная при нулевой концентрации хлорида натрия (кривая 1), характеризуется наличием минимума, характерного для ДДСН с примесью ДДС [5]. Наличие минимума связано с более высокой по-

верхностной активностью ДДС по сравнению с ДДСН. В результате этого поверхностный слой насыщается молекулами ДДС. Это приводит к тому, что в точке, соответствующей ККМ, значение поверхностного натяжения смеси ДДСН и ДДС существенно ниже, чем для чистого ДДСН. Увеличение концентрации ПАВ свыше ККМ сопровождается образованием мицелл и ДДС с поверхности мигрирует в мицеллы, так как ему термодинамически более выгодно расположить гидрофобные хвосты в углеводородной среде мицелл, образованных ДДСН, чем в воздушной среде [6].



Зависимость поверхностного натяжения растворов ДДСН при различной концентрации NaCl: 0 моль/л (1); 0,005 моль/л (2); 0,01 моль/л (3); 0,05 моль/л (4)

При концентрациях NaCl в растворах, равных 0,005 и 0,01 моль/л, характер кривых не изменяется (кривые 2; 3), но наблюдается смещение минимумов изотерм поверхностного натяжения (значения ККМ) в сторону меньших концентраций ПАВ, обусловленное известным влиянием ионной силы на величину ККМ ионогенных ПАВ [7]. В то же время, величины поверхностного натяжения в минимумах кривых изотерм имеют примерно одинаковые значения. Полученный результат позволяет полагать, что увеличение ионной силы раствора не оказывает существенного влияния на долю ДДС в поверхностном слое.

Увеличение концентрации NaCl до 0,05 моль/л приводит к тому, что на кривой изотермы поверхностного натяжения (кривая 4) минимум, обусловленный наличием в поверхностном слое молекул ДДС, полностью исчезает и изотерма принимает вид, характерный для чистого ПАВ. Следует отметить, что значение величины поверхностного натяжения соответствующего ККМ для раствора с концентрацией NaCl

0,05 моль/л получилось равным величине поверхностного натяжения в точке минимума для раствора ПАВ в отсутствие низкомолекулярной соли. Поэтому можно предположить, что изменение характера кривой изотермы поверхностного натяжения не связано с изменением доли ДДС в поверхностном слое, а обусловлено увеличением поверхностной активности молекул ДДСН, которое закономерно приводит к снижению величины поверхностного натяжения. И, в случае, когда величина поверхностного натяжения, соответствующая ККМ раствора чистого ДДСН, сравнивается с аналогичной величиной раствора ДДСН с примесью ДДС минимум, обусловленный наличием ДДС, маскируется на фоне возросшей активности ДДСН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; пер. с англ. Л. П. Зайченко. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 243 с.
2. Взаимодействие додецилсульфата натрия с ионогенными производными полиакриламида в водных растворах / А. В. Биладов, А. А. Бабаев, А. Я. Третьякова

[и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47, № 11 – С. 1942–1955.

3. Комплексообразование в системе додецилсульфат натрия-хитозан / Г. А. Вихорева, В. Г. Бабак, Е. Ф. Галич [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 947–952.

4. *Пышкина, О. А.* Полиэлектролиты: свойства и применение. Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения» / О. А. Пышкина, О. А. Новоскольцева, А. А. Ярославов. – Москва : МГУ, 2024. – 139 с.

5. *Абрамзон, А. А.* Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой. – Ленинград: Химия, 1979. – 376 с.

6. *Русанов, А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – Санкт-Петербург : Химия, 1992. – 280 с.

7. Агрегационные и каталитические свойства мицеллярных растворов в присутствии фторид-иона / И. С. Разина, Р. Ф. Бакеева, Э. М. Косачева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – № 5. – С. 42–48.

REFERENCES

1. *Lange, K. R.* Surfactants: Synthesis, Properties, Analysis, and Application / K. R. Lange ; translated from English by L. P. Zaychenko. – Saint Petersburg: Professiya, 2007. – 243 p.

2. Interaction of sodium dodecyl sulfate with ionogenic polyacrylamide derivatives in aqueous solutions / A. V. Biladov, A. A. Babaev, A. Ya. Tretyakova [et al.] // High-Molecular-Weight Compounds. Series A. – 2005. – V. 47, No. 11 – P. 1942-1955.

3. Complex formation in the system sodium dodecyl sulfate-chitosan / G. A. Vikhoreva, V. G. Babak, E. F. Galich [et al.] // High-molecular-weight compounds. Series A. – 1997. – V. 39, No. 6. – P. 947-952.

4. *Pyshkina, O. A.* Polyelectrolytes: Properties and Application. Methodological Guide for Students and Postgraduate Students of the Faculty of Chemistry at Lomonosov Moscow State University, Studying in the Specialty "High-Molecular-Weight Compounds" / O.A. Pyshkina, O.A. Novoskol'tseva, A. A. Yaroslavov. – Moscow: Moscow State University, 2024 – 139 p.

5. *Abramzon, A. A.* Surfactants / A.A. Abramzon, V.V. Bocharov, G.M. Gaevoy. – Leningrad: Chemistry, 1979. – 376 p.

6. *Rusanov, A. I.* Micellization in Surfactant Solutions / A. I. Rusanov. – St. Petersburg: Chemistry, 1992. – 280 p.

7. Aggregation and catalytic properties of micellar solutions in the presence of fluoride ion / I. S. Razina, R. F. Bakeeva, E. M. Kosacheva [et al.] // Bulletin of Kazan Technological University. - 2007. – No. 5. – P. 42-48.

V. S. Vinogradov, A. S. Ozerin, F. S. Radchenko

INFLUENCE OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT SALTS CONCENTRATION ON THE CHARACTER OF SURFACE TENSION ISOTHERMS OF SODIUM DODECYL SULFATE SOLUTIONS WITH ADDITION OF DODECYL ALCOHOL

Volgograd State Technical University, Volgograd Russia

✉ Filipp S. Radchenko, radchenko@vstu.ru

Abstract. The effect of sodium chloride concentration on the nature of the surface tension isotherms of sodium dodecyl sulfate solutions with an admixture of dodecyl alcohol has been studied. The presence of an admixture of dodecyl alcohol in sodium dodecyl sulfate leads to the fact that in the absence of a low-molecular-weight electrolyte, a minimum is observed on the adsorption isotherm curve due to the higher surface activity of dodecyl alcohol compared to sodium dodecyl sulfate. An increase in the NaCl concentration to 0,01 mol/L does not have a significant effect on the nature of the surface tension isotherm curves and only leads to a regular decrease in the critical micellization concentration. At a NaCl concentration of 0,05 mol/L, there is a significant change in the nature of the surface tension isotherm curve, which does not seem to be related to a significant change in the proportion of dodecyl alcohol in the surface layer, but rather to the masking effect of the increased surface activity of sodium dodecyl sulfate.

Keywords: critical micelle formation concentration, sodium dodecyl sulfate, surface tension

For citation: Vinogradov V. S., Ozerin A. S., Radchenko F. S. Influence of low-molecular-weight salts concentration on the character of surface tension isotherms of sodium dodecyl sulfate solutions with addition of dodecyl alcohol. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 105–108. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-105-108

Information about the authors:

Vladislav S. Vinogradov – 1nd-year master's degree student, group VMS-1 VSTU

e-mail: vlad1171vin@gmail.com

Alexander S. Ozerin – candidate of Chemical Sciences, Associate Professor APCPCP of VSTU

e-mail: asozerin@vstu.ru

Filipp S. Radchenko – Doctor Of Chemical Sciences, Professor APCPCP of VSTU

e-mail: radchenko@vstu.ru

Contribution of the authors:

Vladislav S. Vinogradov – execution of the experiment, analysis of experimental data.

Alexander S. Ozerin – participation in the discussion, writing the text of the article.

Filipp S. Radchenko – definition of the purpose of the work, participation in the discussion.

Статья поступила в редакцию 03.04.2026г., доработана 19.04.2026г., подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 03.04.2026, revised 19.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

УДК 678.7
DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-109-114

Научная статья
Original article

В. В. Синютина, И. А. Колиев, Д. В. Демидов, М. А. Ваниев

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Виктория Валерьевна Синютина, min.vika2016@yandex.ru

Аннотация. Исследованы резиновые смеси на основе синтезированных авторами опытных образцов гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК), в сравнении с его негидрированным аналогом – синтетическим каучуком нитрильным (СКН-2665) и промышленными марками ГБНК – Therban 3406 и Zhanber 35056. Проведенное исследование подтверждает эффективность выбранного метода гидрирования для модификации бутадиен-нитрильных каучуков (БНК). Особое внимание в работе уделено сравнению резин на основе исходного каучука СКН-2665 и его гидрированного аналога. Ключевой вывод заключается в том, что резина на основе синтезированного авторами ГБНК характеризуется улучшенными свойствами, превосходя исходный для гидрирования СКН-2665 по термической и химической стойкости, а также по физико-механическим показателям.

Ключевые слова: гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, бутадиен-нитрильный каучук, резина, резиновая смесь

Благодарности: исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «ФХМА» ВолгГТУ.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2025-450 от 17.01.2025 с изменениями).

Для цитирования: Синютина В. В., Колиев И. А., Демидов Д. В., Ваниев М. А. Сравнительный анализ резин на основе различных марок гидрированного бутадиен-нитрильного каучука. Известия ВолгГТУ. 2026; 5(312): 109–114. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-109-114.

Информация об авторах:

Виктория Валерьевна Синютина – студент-магистрант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: min.vika2016@yandex.ru

Игорь Аланович Колиев – аспирант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: igorkoliev24@gmail.com

Дмитрий Владимирович Демидов – старший преподаватель кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: d_demidov@vstu.ru

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ

ORCID: 0000-0001-6511-5835

WOS Research ID: M-8797-2015

Scopus Author ID: 14063995400

ID РИНЦ: 284975

e-mail: vaniev@vstu.ru

Вклад авторов:

В. В. Синютина – проведение экспериментальной части исследования, написание статьи.

И. А. Колиев – проведение экспериментальной части исследования, написание статьи.

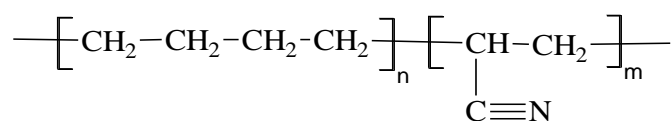
Д. В. Демидов – вулканизация резиновой смеси, изготовление образцов.

М. А. Ваниев – определение цели работы, координирование всех исследований.

Введение

Бутадиен-нитрильный каучук – масло- и бензостойкий каучук благодаря полярной группе – C≡N в составе макромолекулы устойчив к неполярным растворителям и обладает повышенной

теплостойкостью [1]. Модификация таких каучуков методом гидрирования – насыщения кратных связей в углеводородной цепи приводит к получению нового класса каучуков, называемых гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки:



ГБНК, по сравнению с БНК, имеют повышенную химическую стабильность, улучшенные механические свойства, устойчивость к озону, сероводороду и нефтепродуктам, а также повышенную термическую стойкость [2–3].

Согласно [4], процесс модификации можно проводить каталитическим и некаталитическим способом. Каталитическое гидрирование осуществляется с использованием гомогенных или гетерогенных катализаторов под действием водорода. Например, работа [5] посвящена гидрированию с использованием гомогенного родиевого катализатора в растворе монохлорбензола. Согласно патенту [6] существует также способ гидрирования без использования органического растворителя на родиевых гомогенных катализаторах. Примером использования гетерогенного катализатора может считаться работа [7]. В качестве катализатора используются наночастицы родия, нанесенные на углеродные нанотрубки.

Некаталитическое гидрирование БНК осуществляется с помощью гидрирующих агентов [4]. К примеру, работа [8] связана со способом гидрирования в среде латекса. В качестве гидрирующего агента используется гидразингидрат и пероксид.

Несмотря на наличие на мировом рынке ряда зарубежных производителей гидрированного бутадиен-нитрильного каучука [4], собственное промышленное производство данного материала в России до сих пор не налажено. Одновременно с этим существует потребность в подобных материалах для применения во многих отраслях, включая нефтегазодобычу и военно-промышленный комплекс. В связи с этим, разработка отечественной конкурентоспособной технологии гидрирования является актуальной научно-технической задачей.

Ранее установлено [9], что в лабораторных условиях получен ГБНК с высокой степенью гидрирования. Нами проведен ряд синтезов, идентичных по условиям проведения (начальная температура, давление водорода, время гидрирования). На данном этапе основной целью является оценка практической значимости полученного продукта в составе резиновых смесей.

Экспериментальная часть

В данной работе проводился сравнительный анализ резин на основе каучуков СКН-2665 производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука» со средним содержанием нитрила акриловой кислоты 27–30 % согласно ТУ 38.30314-2006 и гидрированных каучуков марок Therban 3406 производства «ARLANXEO»

с содержанием нитрила акриловой кислоты 34 % и степенью гидрирования 99 % и Zhanber 35056 производства Zansheng New Material Co. Ltd. с содержанием нитрила акриловой кислоты 36 % и степенью гидрирования 99 %.

Дополнительно в работе исследовались свойства резин на основе опытных образцов ГБНК, полученных авторами настоящей работы. Гомогенное гидрирование проводилось в реакторе высокого давления под действием каталитической системы, состоящей из катализатора Уилкинсона (трис-(трифенилфосфин)родийхлорид), изготовленного совместно с ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова» РАН, и сокатализатора – трифенилфосфин. В качестве растворителя использовался хлорбензол производства «Компонент-реактив» (CAS № 108-90-7).

Степень гидрирования каучука определялась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии согласно стандарту ISO 14558:2016 на ИК-Фурье-спектрометре Simex FT-801 (Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле ZnSe в диапазоне длин волн $\lambda = 550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Полученные в ходе опытов образцы каучука имели степень гидрирования от 92 до 100 %. Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектры получены в ИНХС РАН им. А. В. Топчиева на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD с разрешением 400 МГц.

Образцы каучука, полученные в ходе серии опытов, объединены в общую смесь. Для предварительной оценки и прогнозирования свойств степень гидрирования смеси каучуков рассчитана методом взвешенного среднего и составила 96 %, что является достаточно высоким значением и соответствует некоторым импортным маркам ГБНК. Исходя из полученного значения, принято решение о получении на основе данного смесового каучука резиновой смеси и проведении ряда испытаний

Для проведения испытаний предложены следующие рецептуры резиновых смесей, представленные в табл. 1.

Вулканизация резиновых смесей осуществлялась под действием пероксидной вулканизирующей системы, включающей триметилпропантриметакрилат (ТМППМА-70 производства Lehvoss Group) и пероксид Luperox F40 (производства Arkema). Для активации процесса вулканизации вводили 5 масс. ч. оксида цинка и 0,5 масс. ч. стеариновой кислоты. В качестве активного наполнителя использовался технический углерод марки N330 производства «ОмскТехУглерод».

Таблица 1

Исследуемые рецептуры резиновых смесей

Ингредиент	Содержание, масс.ч.			
	1	2	3	4
Therban 3406	100	–	–	
Zhanber 35056	–	100	–	
СКН-2665	–	–	100	
Опытные образцы ГБНК	–	–	–	100
ТУ N330	30	30	30	30
Оксид цинка	5	5	5	5
Стеариновая кислота	0,5	0,5	0,5	0,5
1,3-бис-(третбутилперокси-изопропилбензол)	6	6	6	6
ТМПТМА-70	2	2	2	2
Итого	143,5	143,5	143,5	143,5

На основании представленных выше рецептов на лабораторных вальцах получены резиновые смеси. С помощью вулканизационного пресса изготовлены стандартные резиновые пластины. Температура вулканизации составила 160 °С, время вулканизации – 20 минут. Полученные резиновые пластины были термостатированы при двух различных режимах: 1 – стандартный режим термостатирования для ГБНК перекисной вулканизации – 4 часа при температуре 160 °С; 2 – «экстремальный» режим термостатирования – 4 часа при 200 °С.

Упруго-прочностные свойства определялись в соответствии с ГОСТ 270-75 с использованием разрывной машины Zwick 5,0 kN. Твердость стандартных образцов эластомеров по

Шор А определялись при помощи твердомера согласно ГОСТ 263-75.

Образцы после термостатирования по первому режиму подвергнуты термоокислительному старению в течение 72 часов при 150 °С в соответствии с ГОСТ 9.024-74. Дополнительно проведено исследование стойкости резин к действию жидких агрессивных сред согласно ГОСТ 9.030-74. В качестве испытательных сред выбраны стандартные испытательные жидкости СЖР-1, СЖР-3 и растворитель типа В (изооктан: толуол (50:50)).

Обсуждение результатов

В табл.2 приведены упруго-прочностные свойства и твердость резин до и после термостатирования при двух режимах.

Таблица 2

Упруго-прочностные свойства и твердость исследуемых резин до и после термостатирования

Шифр резиновой смеси	1	2	3	4
Значение до термостатирования				
Условная прочность при растяжении, МПа	23,1	28,6	11,2	23,5
Относительное удлинение при разрыве, %	318,0	461,0	119,0	265,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	5,6	14,4	2,0	4,0
Твердость по Шору А, усл. ед.	69	70	77	71
Значение после термостатирования (160°С 4 часа)				
Условная прочность при растяжении, МПа	28,0	29,9	7,0	19,4
Относительное удлинение при разрыве, %	340,0	462,0	72,0	223,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	6,4	14,7	0	3,6
Твердость по Шору А, усл. ед.	71	71	82	73
Значение после термостатирования (200°С 4 часа)				
Условная прочность при растяжении, МПа	10,4	23,6	*	3,5
Относительное удлинение при разрыве, %	181,0	328,0	*	90,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	2	8	*	2
Твердость по Шору А, усл. ед.	73	71	*	77

* Резиновые пластины после термостатирования стали непригодны для проведения испытаний из-за потери эластичности и частичного разрушения

Анализ влияния термостатирования на физико-механические свойства резин позволил сделать следующие выводы. Резины на основе промышленных каучуков (1 и 2) характеризуются увеличением прочности при разрыве при сохранении или небольшом росте относительного удлинения, что указывает на процесс дополнительной сшивки. В отличие от них, резины на основе СКН-2665 (3) и опытных образцов ГБНК, синтезированных авторами, (4) показывают снижение данных показателей, что объясняется процессом термической деструкции. Эта деструкция происходит по двойным связям (C=C) в полимерных цепях: резина 3 на основе негидрированного СКН-2665 изначально содержит их большое количество, поэтому процесс деструкции более ярко выражен именно для этого образца. Резина 4, хотя и является гидрированным аналогом, все же сохраняет остаточное количество двойных связей, что также делает ее подверженной термической деструкции при повышенных температурах.

Второй режим термостатирования (200 °С, 4 часа) приводит к резкому снижению свойств. Резина 3 становится полностью непригодной для дальнейшего исследования, а у остальных образцов наблюдается снижение прочности при растяжении и относительного удлинения.

Таким образом, резины на основе промышленных каучуков показывают лучшие свойства после термостатирования. Резина на основе полученных авторами образцов ГБНК занимает промежуточное положение и обладает лучшими по сравнению с исходным для гидрирования каучуком СКН-2665 свойствами.

Для образцов после термостатирования по первому режиму проведен ряд дополнительных испытаний.

В табл. 3 приведены упруго-прочностные свойства и твердость исследуемых резин после термоокислительного старения (150 °С, 72 часа) и после экспозиции в ненапряженном состоянии в агрессивных средах (72 часа).

Таблица 3

Упруго-прочностные свойства и твердость исследуемых резин после термоокислительного старения (150 °С, 72 часа) и после старения в агрессивных жидкостях (72 часа)

Шифр резиновой смеси	1	2	3	4
Значение после термоокислительного старения (150 °С, 72 часа)				
Условная прочность при растяжении, МПа	21,2	28,9	9,0	9,5
Относительное удлинение при разрыве, %	262,0	436,0	3,0	105,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	4,0	13,2	0	2,4
Твердость по Шору А, усл. ед.	75	72	93	76
Значение после экспозиции в СЖР-1 (комнатная температура, 72 часа)				
Условная прочность при растяжении, МПа	26,8	27,8	7,1	19,0
Относительное удлинение при разрыве, %	323,0	460,0	73,0	221,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	4,0	7,5	0	2,0
Твердость по Шору А, усл. ед.	70	71	80	70
Значение после экспозиции в СЖР-3, (комнатная температура, 72 часа)				
Условная прочность при растяжении, МПа	26,0	29,9	7,0	19,4
Относительное удлинение при разрыве, %	322,0	462,0	72,0	223,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	4,4	5,6	1,0	3,5
Твердость по Шору А, усл. ед.	70	70	81	70
Значение после экспозиции в растворителе типа В (изооктан: толуол (50:50)), (комнатная температура, 72 часа)				
Условная прочность при растяжении, МПа	4,1	6,3	2,5	3,3
Относительное удлинение при разрыве, %	109,0	198,2	31,0	79,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	2,0	5,6	1,0	3,5
Твердость по Шору А, усл. ед.	57	50	68	74

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что термоокислительное старение вызывает значительное снижение эластичности у всех испытуемых эластомеров. Наименее термостойкой является резина на основе СКН-2665. Резины на основе промышленных каучуков характеризуются лучшим сохранением упруго-прочностных свойств после термоокислительного старения по сравнению с резиной на основе синтезированных авторами образцов ГБНК. Твердость заметно увеличивается у всех материалов.

Как показали исследования, синтезированный авторами гидрированный каучук обладает более высокой стабильностью в условиях высоких температур и контакта с кислородом воздуха по сравнению с исходным каучуком СКН-2665. Обоснование этого эффекта заключается в механизме термоокислительной деструкции, которая преимущественно идет по ненасыщенным двойным связям С=С в полимерной цепи бутадиен-нитрильного каучука. Эти связи служат активными центрами для атаки кислорода и последующей деградации полимерной цепи.

Гидрирование, насыщая эти связи, превращает их в более устойчивые связи С-С. В результате полимерная матрица становится менее восприимчивой к окислению, что приводит к повышению термоокислительной стойкости материала.

В результате воздействия стандартных жидкостей (СЖР-1 и СЖР-3) не наблюдается значительного ухудшения свойств для всех исследуемых материалов, что говорит о высокой стойкости к данным средам. Экспозиция в ненапряженном состоянии в смесевом растворителе типа В (изооктан: толуол (50:50)) приводит к резкому ухудшению всех свойств. Резины на основе промышленных каучуков характеризуются несколько лучшим сохранением свойств после проведения испытания. По результатам испытания видно, что резины на основе синтезированных авторами образцов ГБНК занимает промежуточное положение между промышленными марками и негидрированным СКН-2665 по термостабильности и химической стойкости.

Заключение

Таким образом, экспериментально подтверждено, что в результате гидрирования отечественной марки каучука СКН-2665 удается достичь повышения термической стабильности резин на его основе, что проявляется в лучшем сохранении прочностных и эластических свойств

после термоокислительного старения. Сравнение с более высокогидрированными марками промышленных импортных каучуков показывает, что необходимы дальнейшие исследования, направленные на повышение общей степени гидрирования исследуемых БНК.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Резниченко, С. В.* Большой справочник резинщика : в 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – Москва : Техинформ, 2012. – 735 с.
2. *Котова, С. В.* Ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков : учебное пособие / С. В. Котова, Ю. А. Наумова, Л. Р. Люсова. – Москва : РТУ МИРЭА, 2023. – 32 с.
3. *Петрухина, Н. Н.* Получение и применение гидрированных полимеров (обзор) / Н. Н. Петрухина, М. А. Голубева, А. Л. Максимов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 6. – С. 55–65.
4. *Ваниев, М. А.* Современное состояние исследований в области получения гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков / М. А. Ваниев [и др.] // Каучук и резина. – 2023. – Т. 82, № 2. – С. 84–94.
5. Пат. 1217009А1 Европейское патентное ведомство, МПК C08C 19/02, C08C 2/00. Process for the production of hydrogenated nitrile rubber : № 01129211/7 : заявл. 10.12.2001 : опубл. 26.06.2002 / Р. Т. Nguyen, С. W. von Hellens ; заявитель и патентообладатель Bayer Inc.
6. Пат. 7345115В2 United States, МПК C08C 19/02, C08F 8/04. Organic solvent-free hydrogenation of diene-based polymers : № 371400/11 : заявл. 9.03.2006 : опубл. 18.03.2008 / G. L. Rempel, Waterloo, Q. Pan, J. Wu, ; заявитель и патентообладатель Lanxess Inc.
7. *Zou, R.* Selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber (NBR) with rhodium nanoparticles supported on carbon nanotubes at room temperature / R. Zou, C. Li, L. Zhang, et al // Catalysis Communications. – 2016. – № 81(4–9). – С. 1566.
8. Пат. 2470942 Российская Федерация, МПК C08C 19/02. Способ гидрирования бутадиен-нитрильного каучука : № 2011125754/05 : заявл. 22.06.2011 : опубл. 27.12.2012 / В. Д. Колесник, Н. М. Щеглова, Д. А. Максимов, Ю. Р. Насибуллина, А. А. Слипенко ; заявитель и патентообладатель ОАО «СИБУР Холдинг».
9. Особенности гидрирования БНК в зависимости от типа растворителя и содержания звеньев нитрила акриловой кислоты / Н. В. Ребров, И. А. Колиев, А. В. Зосимов [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 6. – С. 304–308.

REFERENCES

1. *Reznichenko, S. V.* The big rubber man's handbook : in 2 hours 1. Rubbers and ingredients / S. V. Reznichenko, Yu. L. Morozova. Moscow : Techninform, 2012. 735 p.
2. *Kotova, S. V.* Assortment of butadiene-nitrile rubbers : a textbook / S. V. Kotova, Yu. A. Naumova, L. R. Lyusova. – Moscow : RTU MIREA, 2023. – 32 p.
3. *Petrukhina, N. N.* Preparation and application of hydrogenated polymers (review) / N. N. Petrukhina, M. A. Golubeva, A. L. Maksimov // Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92, No. 6. – pp. 55–65.
4. The current state of research in the field of hydrogenated butadiene-nitrile rubbers / M. A. Vaniev [et al.] // Rubber and rubber. – 2023. – Vol. 82, No. 2. – С. 84–94.

5. Pat. 1217009A1 European Patent Office, IPC C08C 19/02, C08C 2/00. Process for the production of hydrogenated nitrile rubber : No. 01129211/7 : application 10.12.2001 : published 26.06.2002 / P. T. Nguyen, C.W. von Hellens ; applicant and patent holder Bayer Inc.

6. Pat. 7345115B2 United States, IPC C08C 19/02, C08F 8/04. Organic solvent-free hydrogenation of diene-based polymers : No. 371400/11 : application 9.03.2006 : published 18.03.2008 / G. L. Rempel, Waterloo, Q. Pan, J. Wu, ; applicant and patent holder Lanxess Inc.

7. *Zou, R.* Selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber (NBR) with rhodium nanoparticles supported on carbon

nanotubes at room temperature / R. Zou, S. Li, L. Zhang, et al // Catalysis Communications. – 2016. – № 81(4-9). – P. 1566.

8. Pat. 2470942 Russian Federation, IPC C08C 19/02. Method of hydrogenation of butadiene-nitrile rubber : No. 2011125754/05 : application 22.06.2011 : published 27.12.2012 / V. D. Kolesnik, N. M. Shcheglova, D. A. Maksimov, Yu. R. Nasibullina, A. A. Slipchenko ; applicant and patent holder of JSC SIBUR Holding.

9. Features of NBR hydrogenation depending on the type of solvent and the content of acrylic acid nitrile units / N. V. Rebrov, I. A. Koliev, A.V. Zosimov [et al.] // Rubber and rubber. - 2024. – Vol. 83, No. 6. – P. 304-308.

V. V. Sinyutina, I. A. Koliev, D. V. Demidov, M. A. Vaniev

COMPARATIVE ANALYSIS OF RUBBERS BASED ON DIFFERENT GRADES OF HYDROGENATED BUTADIENE-NITRILE RUBBER

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Victoria V. Sinyutina, min.vika2016@yandex.ru

Abstract. Rubber compounds based on experimental samples of hydrogenated butadiene-nitrile rubber (HNBR) synthesized by the authors were studied in comparison with its non-hydrogenated analogue – synthetic nitrile rubber (CKH-2665) and commercial grades of HNBR – Therban 3406 and Zhanber 35056. The conducted study confirms the effectiveness of the chosen hydrogenation method for the modification of butadiene-nitrile rubbers (NBR). Special attention is paid to comparing vulcanizates based on the original CKH-2665 rubber and its hydrogenated analogue. The key conclusion is that the vulcanizate based on the HNBR synthesized by the authors exhibits improved properties, surpassing the original CKH-2665 (used for hydrogenation) in terms of thermal and chemical resistance, as well as in physical and mechanical performance.

Keywords: hydrogenated nitrile butadiene rubber, butadiene-nitrile rubber, rubber, rubber compound

Acknowledgments: the study was performed using the equipment of the Shared Use Center "Physicochemical Research Methods" of Volgograd State Technical University.

Funding: the study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007 under Agreement No. 075-03-2025-450 dated January 17, 2025, as amended).

For citation: Sinyutina V. V., Koliev I. A., Demidov D. V., Vaniev M. A. Comparative analysis of rubbers based on different grades of hydrogenated butadiene-nitrile rubber. *Izvestiya VSTU*. 2026; 5(312): 109–114. DOI: 10.35211/1990-5297-2026-5-312-109-114.

Information about the authors:

Victoria V. Sinyutina – master's student of the Department of CTEP of VSTU

e-mail: min.vika2016@yandex.ru

Igor A. Koliev – research engineer of the Department of CTEP of VSTU

e-mail: igorkoliev24@gmail.com

Dmitry V. Demidov – senior Lecturer at the Department of CTEP of VSTU

e-mail: d_demidov@vstu.ru

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

e-mail: vaniev@vstu.ru

Contribution of the authors:

Victoria V. Sinyutina – conducting the experimental part of the study, writing an article.

Igor A. Koliev – conducting the experimental part of the study, writing the article.

Dmitry V. Demidov – vulcanization of rubber mixtures, production of samples.

Marat A. Vaniev – defining the purpose of the work, coordinating all research.

Статья поступила в редакцию 02.04.2026, доработана 13.04.2026, подписана в печать 15.04.2026

The article was submitted 02.04.2026, revised 13.04.2026, accepted for publication 15.04.2026

CONTENTS

Part I. REVIEW

- Sergeev A. O., Nosulya D. V., Cherikov A. V., Mokhov V. M.*
Low-temperature reduction of the active phase of catalysts:
history and prospects..... 6
- Shishkin E. V., Anishchenko O. V., Shevchenko M. A.*
C-Phosphorylated acetamidines: synthesis, CH-acidic properties
and synthetic potential..... 31

Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

- Orlyanskii V. M., Aleinikova T. P., Navrotskii V. A.*
Features of the structure and technology
of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole..... 45

Part III. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

- Vaniev M. A., Sidorenko N. V., Mkrtchian I. M., Zimina Yu. A., Nilidin D. A.,
Gok Tu Phan, Nguyen Hoang Thanh*
Influence of methacrylate derivatives of glycidyl ethers
on the properties of rubbers based on nitrile butadiene rubber BNKS-40..... 51
- Ivanov I. D., Chentemirov T. B., Revenkov A. R., Klimov V. V., Gaydadin A. N.,
Navrotsky A. V.*
Influence of formation conditions on the properties
of solid polymer electrolytes based on polyvinylidene fluoride..... 58
- Mkrtchian I. M., Kosova V. V., Zemlyakova A. V., Voblikova K. A., Miller S. A.,
Konovalov N. B.*
Influence of aluminum hydroxide content on the rheological properties
of oligomer compositions and the strength characteristics of materials based
on them obtained by 3D-DLP-printing..... 66
- Mkrtchian I. M., Kosova V. V., Zemlyakova A. V., Sidorenko N. V., Vaniev M. A.*
Photopolymerizable compositions for 3D-printing modified
with ground carbon fiber..... 71
- Mkrtchian I. M., Sidorenko N. V., Karabanov D. A., Vaniev M. A.*
Development of polysulfone-modified oligomeric photopolymerizing
compositions for precision 3D-DLP-printing..... 78
- Keibal N. A., Kablov V. F., Kochetkov V. G., Kryukova D. A., Naryzhnaya Yu. A.,
Sitnikova Yu. A.*
Application of carbon microfibers in adhesive compositions based
on polychloroprene to increase thermal resistance..... 84
- Kablov V. F., Khlobzheva I. N., Skulkin I. V., Dorodnikova A. S.*
Development of a bitumen-polymer binding agent using waste from
gas cleaning in metallurgical production for road pavement repair..... 90
- Tuzhikov O. O., Buravov B. A., Gadzhiev R. B., Grichishkina N. Kh, Solomakhin S. M.,
Khapchaeva K. O., Tarapatin M. S., Shevchenko K. E., Bulygin G. V., Tuzhikov O. I.*
Polymer-oligomeric materials with increased resistance to impact loads.
Part 2..... 97
- Vinogradov V. S., Ozerin A. S., Radchenko F. S.*
Influence of low-molecular-weight salts concentration
on the character of surface tension isotherms
of sodium dodecyl sulfate solutions with addition of dodecyl alcohol..... 105
- Sinyutina V. V., Koliev I. A., Demidov D. V., Vaniev M. A.*
Comparative analysis of rubbers based on different grades
of hydrogenated butadiene-nitrile rubber..... 109

Ответственный за выпуск Елена Александровна ЗАУЭР

Оригинал-макет и электронная версия издания
подготовлены редакционно-издательским отделом
Издательства ВолГТУ

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» (ВолГТУ)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: ianovakov@vstu.ru

Темплан 2026 г. Поз. № 10ж. Дата выхода в свет 13.05.2026 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,48. Уч.-изд. л. 13,20.
Тираж 100 экз. Свободная цена. Заказ № 204.

Отпечатано в типографии Издательства ВолГТУ
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

ISSN 1990-5297



9 771990 529000 >