

Синтез активного вещества для микрокапсул в полимерном композите с эффектом самозалечивания

Наталья Игоревна Черкашина¹ , Вячеслав Иванович Павленко¹ , Сергей Викторович Серебряков¹ ,
Артём Юрьевич Ручий^{1*} , Юлия Михайловна Самойлова² 

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, Российская Федерация

² Белгородский юридический институт Министерства внутренних дел Российской Федерации имени И.Д. Путилина, 308024, г. Белгород, ул. Горького 71, Российская Федерация

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: artiem.ruchii.99@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Исследование направлено на изучение свойств синтезированного отвердителя для эпоксидной смолы на основе дициклопентадиена и малеинового ангидрида. **Материалы и методы исследования.** Для осуществления синтеза применялись следующие химические реактивы: дициклопентадиен 98%, малеиновый ангидрид (технический), трихлорметан (ХЧ). Исследования проводились с помощью ИК-Фурье спектрометра Sintecor IR 10, термогравиметрического анализатора STA 449 F1 Jupiter. Расчеты велись с помощью пакета программ QChem и IQmol. **Результаты и обсуждение.** Исследование исходных веществ позволило соотнести расчетные и экспериментальные данные. Последующие операции позволили определить структуру полученного аддукта и его термические характеристики. **Заключение.** В результате работы получен отвердитель для эпоксидных смол, выдерживающий широкий спектр температурного воздействия. Синтезированное вещество найдет практическое применение в самозалечивающихся полимерных композитах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дициклопентадиен, малеиновый ангидрид, реакция Дильса-Альдера, полимерный композит, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрия, теория функциональной плотности

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10033 <https://rscf.ru/project/24-79-10033/> с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Черкашина Н.И., Павленко В.И., Серебряков С.В., Ручий А.Ю., Самойлова Ю.М. Синтез активного вещества для микрокапсул в полимерном композите с эффектом самозалечивания. *Нанотехнологии в строительстве*. 2026;18(2):210–231. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2026-18-2-210-231>. – EDN: XWXZHG.

Synthesis of an active substance for microcapsules in a polymer composite with a self-healing effect

Natalia I. Cherkashina¹ , Vyacheslav I. Pavlenko¹ , Sergey V. Serebryakov¹ , Artem Yu. Ruchiy^{1*} ,
Yulia M. Samoylova² 

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 308012, Belgorod, Kostyukova str., 46, Russian Federation

² Belgorod Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation named after I.D. Putilin, 71 Gorky St., Belgorod, 308024, Russian Federation

* Corresponding author: e-mail: artiem.ruchii.99@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. The aim of this study is to examine the properties of a synthesized epoxy resin hardener based on dicyclopentadiene and maleic anhydride. **Materials and methods.** The following chemical reagents were used for synthesis: dicyclopentadiene 98%, maleic anhydride (technical), trichloromethane (C.P.). The research was carried out with the Sintecor IR 10 FTIR spectrometer, the STA 449 F1 Jupiter thermogravimetric analyzer. **Results and discussion.** Studying the initial substances allowed the calculated and experimental data to be correlated. Subsequent operations then revealed the structure and thermal properties of the obtained adduct. **Conclusion.** As a result of this research, an epoxy resin hardener has been obtained that can withstand a wide range of temperature variations. The synthesized substance is expected to find practical application in self-healing polymer composites.

KEYWORDS: dicyclopentadiene, maleic anhydride, Diels-Alder reaction, polymer composite, FT-IR spectroscopy, thermogravimetry, functional density theory

ACKNOWLEDGEMENTS: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No 24-79-10033 <https://rscf.ru/project/24-79-10033/> using equipment on the basis of the Center for High Technologies of BSTU named after V. G. Shukhov.

FOR CITATION:

Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Serebryakov S.V., Ruchiy A.Yu., Samoylova Yu.M. Synthesis of an active substance for microcapsules in a polymer composite with a self-healing effect. *Nanotechnologies in Construction*. 2026; 18(2):210–231. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2026-18-2-210-231>. – EDN: XWXZHG.

ВВЕДЕНИЕ

Современные автономные системы самозалечивания являются одним из ключевых направлений повышения долговечности полимерных композиций, широко применяемых в строительстве, авиации, энергетике, медицине и космической отрасли. В условиях эксплуатации образуются мелкие механические повреждения, которые приводят к снижению эксплуатационных свойств и долговечности материала [1–4]. Микрокапсулированные активные вещества, высвобождаемые локально при повреждении, инициируют реакционные процессы полимеризации, восстанавливая целостность структур и часть прочностных характеристик [5–10].

Самозалечивание (самовосстановление) искусственных материалов представляет собой частичное или полное уменьшение площади повреждений за счет массопереноса и консолидации границ трещин, что приводит к частичному или полному восстановлению функциональных свойств материала. В таких системах консолидация повреждений (самозалечивание) наступает после сведения трещин, обеспечиваемого переносом масс [11, 12]. Процессы могут развиваться автономно (например, за счет течения вещества внутри материала) или неавтономно, когда залечивание инициируется внешними воздействиями, такими как повышение температуры или ультрафиолетовое излучение [13, 14]. По организации самовосстановления их механизмы делят на внешние и внутренние. Внешний механизм опирается на специально внедренные в матрицу восстанавливающие компоненты, напри-

мер, микрокапсулы с залечивающими веществами, тогда как внутренние механизмы не требуют наличия дополнительных восстанавливающих составов [15–22].

Настоящая работа посвящена синтезу активного вещества на основе реакции Дильса–Альдера между дициклопентадиеном (ДЦПД) и малеиновым ангидридом (МА). В результате реакции будет происходить залечивание трещин в полимерных композитах. Данное взаимодействие представляет собой классическое (4+2)-циклоприсоединение, в котором малеиновый ангидрид выступает в роли высокоэффективного диенофила. Благодаря двум электроноакцепторным карбонильным группам, снижающим энергию НСМО, он способен реагировать с широким спектром сопряженных диенов, образуя соответствующие ангидриды.

В частности, малеиновый ангидрид легко вступает в реакцию как с ациклическими диенами (бутадиен, изопрен), так и с циклическими структурами, включая циклопентадиен и полициклические ароматические соединения наподобие антрацена [23, 24]. Именно такая высокая реакционная способность делает его идеальным кандидатом для конструирования молекулярных блоков, необходимых при создании современных функциональных материалов с самозалечивающимися свойствами.

Потребность в подобных синтезах продиктована практическими задачами материаловедения. В условиях, где получение устойчивых двухкомпонентных эпоксидных пластиков затруднено из-за внешних факторов (температуры, влажности), возникает необходимость в предварительно синтезированных стабильных отвердителях.

МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

В ходе работы использовались следующие реактивы: дициклопентадиен ($C_{10}H_{12}$) 98% производства АСМЕС biomechanical Co.ltd Шанхай; трихлорметан ($CHCl_3$) ХЧ производства АО «ЭККОС-1», Москва; малеиновый ангидрид ($C_4H_2O_3$) технический.

Оборудование и методы исследования

DFT-расчеты проводились с помощью программы QChem 6.4 и интерпретировались в программе IQmol 3.1.5.

Съемка ИК-Фурье спектров соединений проводилась на Sintecor IR 10 в диапазоне волновых чисел $470\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Термогравиметрический анализ соединений проводился на приборе STA 449 F1 Jupiter. Образцы нагревались от 20 до 400 °C со скоростью 10 град/мин в следующей атмосфере: $21\% O_2$, $79\% Ar$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Экспериментальная часть

В работе [25], посвященной разработке капсул с залечивающим содержимым для композитов, не было уделено должного внимания веществу, выступающему в роли активного вещества для иницирования химической реакции.

Дициклопентадиен (рис. 1а) представляет собой высоконапряженную молекулу с норборненовым

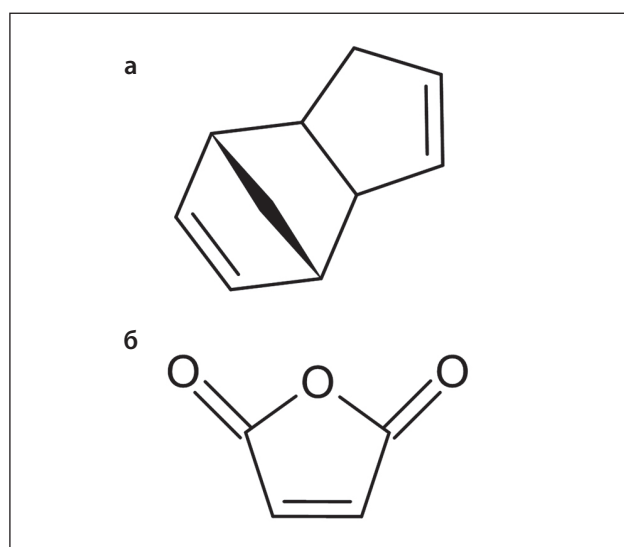


Рис. 1. Структурная формула: а) ДЦПД; б) МА

основанием и прилегающим к нему циклопентеновым кольцом. В нормальных условиях представляет собой вязкую жидкость с резким запахом. В целом, в качестве отвердителей двухкомпонентных эпоксидных систем используются органические ангидриды и амины. В настоящей работе в качестве реакционного радикала выбор остановился на ангидридном окончании молекулы. В качестве прекурсора использовался малеиновый ангидрид (рис. 1б).

В проведении реакции важно соблюдать температурный режим (не превышающий 80 °C), так как при высоких температурах дициклопентадиен распадается на 2 молекулы циклопентадиена. Однако реакция Дильса-Альдера не требует высоких температур.

В ранних работах чаще всего для проведения реакции Дильса-Альдера с применением дициклопентадиена использовались высокие температуры ($160\text{--}200\text{ °C}$) [21].

Реакция Дильса-Альдера строится на способности диенофилов присоединяться к диенам с низкой плотностью молекулярной орбитали. Молекулярные плотности были рассчитаны с помощью программы QChem. Расчеты проводились по методу Хартри-Фока (ХФ), являющемуся приближенным решением уравнения Шредингера. На рисунке 2 представлена модель молекулярных орбиталей малеинового ангидрида.

Параметры молекулы задаются в формате FChk. Пространственные координаты молекулы представлены в таблице 1.

Базис для квантово-химических расчетов — 6-31G, так как данный базис отлично подходит для

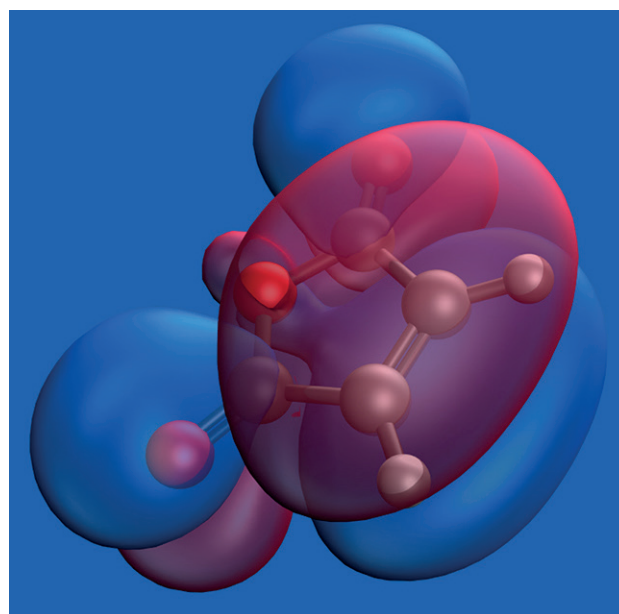


Рис. 2. Модель молекулы малеинового ангидрида с выделенными молекулярными орбиталями

Таблица 1. Пространственные координаты молекулы МА

01*			
Атом	x	y	z
C	0,6623095	-1,2489674	0,0000000
C	-0,6623106	-1,2489670	0,0000000
C	-1,1376593	0,1599721	0,0000000
C	1,1376590	0,1599714	0,0000000
O	0,0000001	0,9570981	0,0000000
O	2,2470393	0,5977750	0,0000000
O	-2,2470392	0,5977764	0,0000000
H	1,3356524	-2,0762104	0,0000000
H	-1,3356540	-2,0762096	0,0000000

* обозначение количества объектов в области координат (0 – свободное пространство, 1 – молекула)

расчетов систем средней сложности, не содержащих тяжелых атомов.

Модель, построенная по методу Хартри-Фока, дает не самое точное представление о структуре и поведении молекулы, так как упрощает ее до совокупности внешних оболочек атомов молекул, игнорируя вклад внутренних электронов. Квантовая система, полученная по методу ХФ, соотносится с экспериментальными данными.

Также произведено моделирование молекулярных орбиталей дициклопентадиена. Результат представлен на рисунке 3.

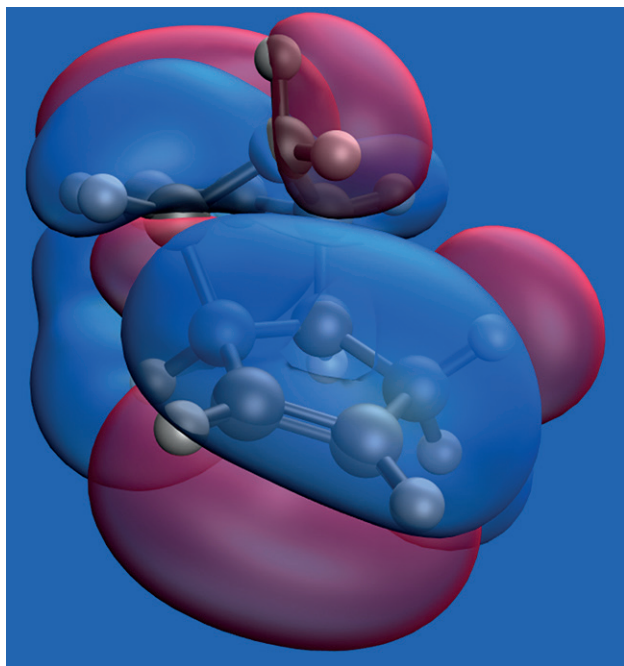


Рис. 3. Модель молекулы дициклопентадиена с выделенными молекулярными орбиталями

Пространственные координаты молекулы дициклопентадиена представлены в таблице 2.

Реакция между дициклопентадиеном и малеиновым ангидридом проводилась в высушенном хлороформе в среде азота. Как предусматривает механизм Дильса-Альдера (рис. 4), реакция проходит без переходных состояний с разрывом двойных связей при низкой энергии активации.

Особенность реакции Дильса-Альдера заключается в том, что она проходит преимущественно с ароматическими циклами. Расчетный ЯМР-спектр дициклопентадиена (рис. 5) указывает на ароматичность данного соединения. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Результаты расчета указывают на смещение спектра в область ~ 8 и ~ 7 ppm, что отвечает условиям ароматичности соединения.

Контроль за ходом реакции проводился с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Анализ проводился с помощью спектрометра Sintecor IR10 в таблетках из бромного калия.

В ИК-Фурье спектрах малеинового ангидрида (рис. 6, табл. 4) прослеживаются моды, характерные для ароматических гетероциклов (~ 1240 и ~ 1059 cm^{-1}), также стоит подчеркнуть, что полученные спектры идентичны указанным в литературном источнике [26].

В ИК-Фурье спектрах дициклопентадиена (рис. 7, табл. 5) прослеживаются колебательные моды, характерные для циклических соединений с наличием двойных связей.

ИК-Фурье спектр аддукта дициклопентадиена и малеинового ангидрида (рис. 8, табл. 6) имеет мало общих мод с начальными соединениями. Это связано со сложной трехмерной геометрией аддукта в совокупности с разнообразием конформаций соединения.

Таблица 2. Пространственные координаты молекулы ДЦПД

01			
Атом	x	y	z
C	2,4796350	0,1410729	-0,0683041
C	1,6804108	1,1941252	0,1057580
C	1,7488112	-1,1630978	0,0926355
C	0,3643315	-0,7244309	0,4318390
C	0,3472054	0,7291123	0,4609470
C	-0,8958314	1,0722448	-0,2545958
C	-0,8628465	-1,0467290	-0,3273888
C	-2,0541842	-0,7067548	0,4813796
C	-2,0739739	0,6378653	0,5295530
C	-0,8910027	0,0509215	-1,3260295
H	3,4853189	0,2129811	-0,2884243
H	1,9620733	2,1817942	0,0047628
H	2,1725093	-1,7477525	0,8822929
H	1,7956651	-1,7857229	-0,7762965
H	0,2584193	-1,3209837	1,3137729
H	0,2439873	1,2754131	1,3751688
H	-0,9388543	2,1120129	-0,5034561
H	-0,8677873	-2,0639699	-0,6591968
H	-2,7252416	-1,3599432	0,9150281
H	-2,7627270	1,2376484	1,0100771
H	-0,0244552	0,0867506	-1,9526967
H	-1,6542394	0,0657942	-2,0757952

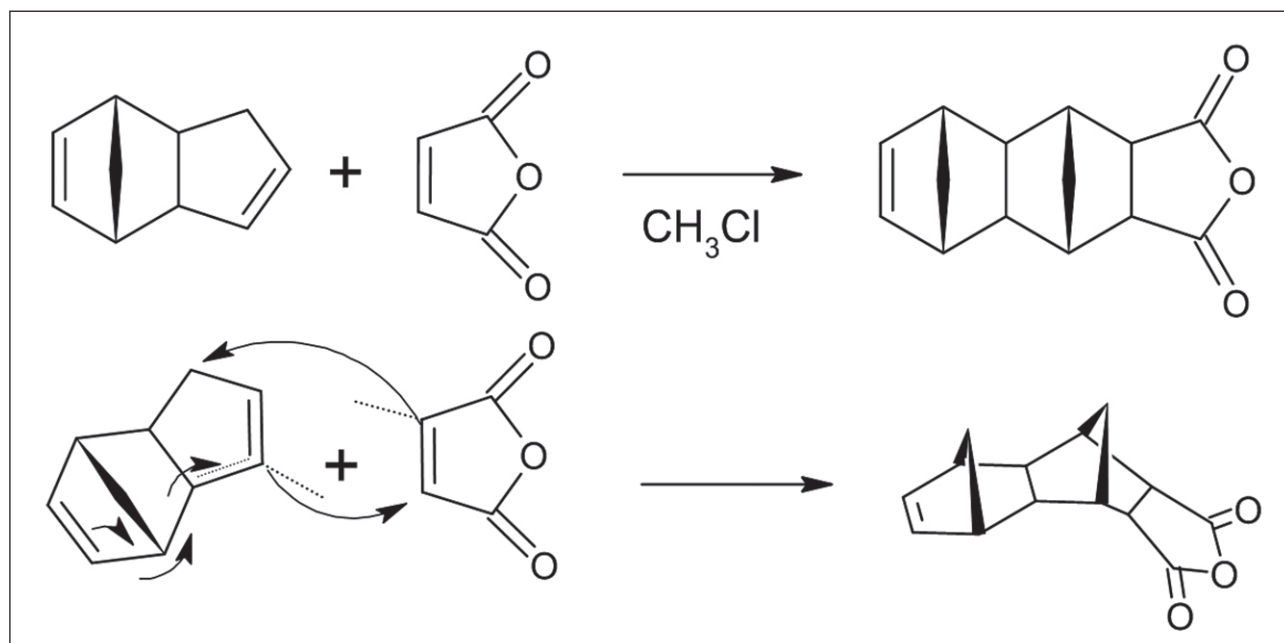
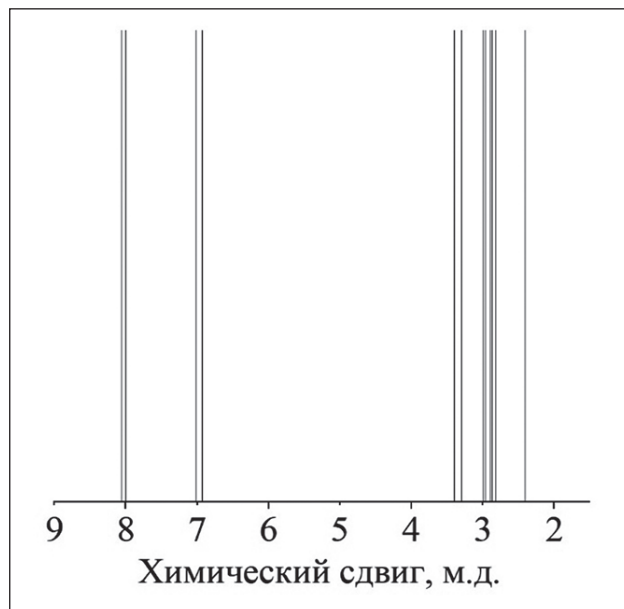


Рис. 4. Механизм реакции Дильса-Альдера для ДЦПД и МА

Таблица 3. Значения магнитного резонанса атомов водорода в ДЦПД

Атом	Химический сдвиг, м.д.											
1H	6,93	7,01	3,30	2,82	2,99	3,40	2,96	2,87	8,06	8,00	2,90	2,41

**Рис. 5.** Рассчитанный ЯМР-спектр ДЦПД

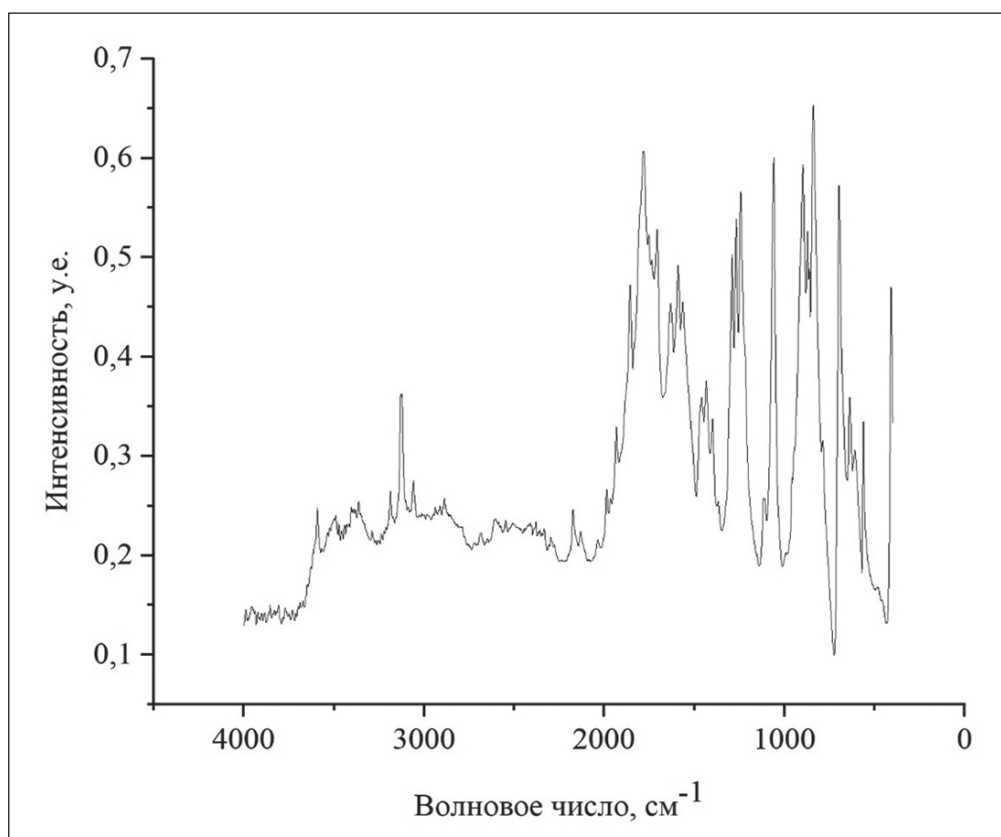
На рисунке 9 наглядно видно несоответствие колебательных мод аддукта и исходных соединений (ДЦПД и МА), что непосредственно указывает на образование нового соединения.

2. Расчетная часть

Для подтверждения результатов синтеза были проведены расчеты частот колебаний молекулярных связей. Известно, что на каждую частоту коле-

Таблица 4. Расшифровка колебательных мод МА

Область поглощения, см ⁻¹	Характеристика
1853	ν C=O (в циклических ангидридах)
1782	ν C=O (в циклических ангидридах)
1632	C=C (сопряженное с C=O)
1240	ароматические и винильные (=C–O–C–)
1059	ароматические и винильные (=C–O–C–)

**Рис. 6.** ИК-Фурье спектр малеинового ангидрида

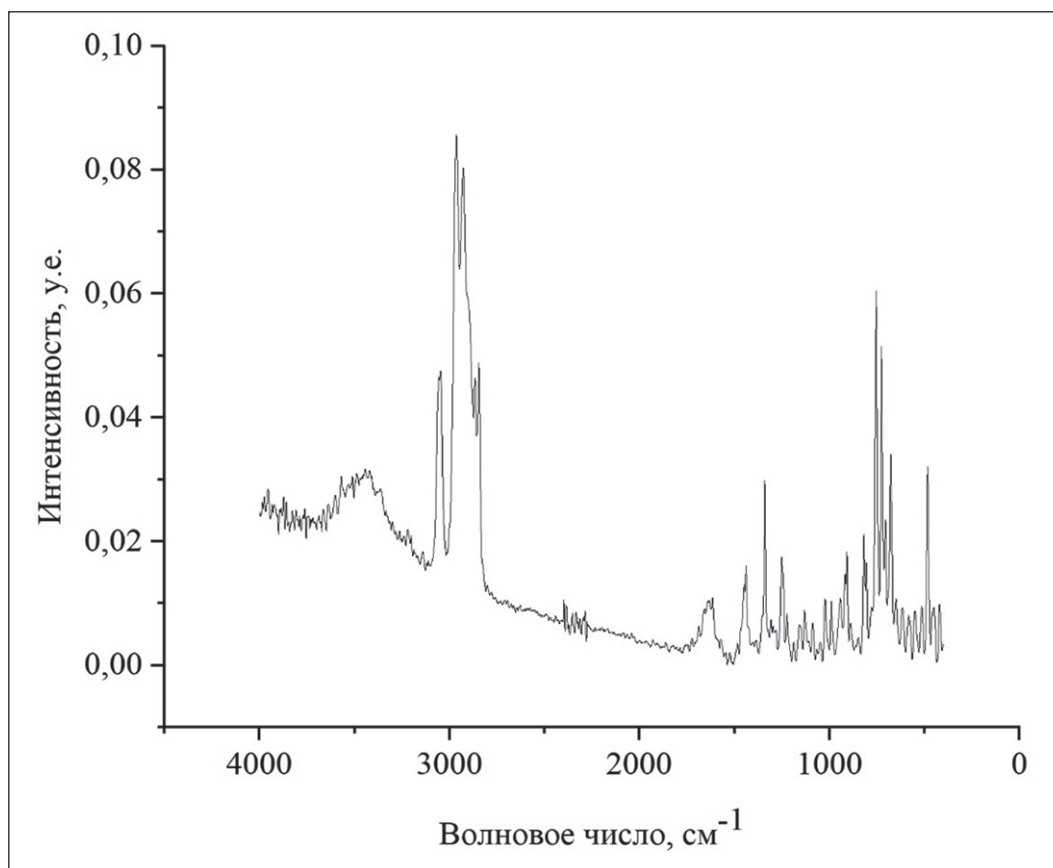
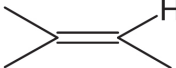


Рис. 7. ИК-Фурье спектр дициклопентадиена

Таблица 5. Расшифровка колебательных мод ДЦПД

Область поглощения, см ⁻¹	Характеристика
3048	ν as HRC=CH ²
2962	-CH ² -
2924	-CH ² -
2844	-CH ² -
1439	-CH ² -
1336	=CH
1250	δ (ar C-H)ip (плоскостное колебание)
912	δ C=C
815, 750, 728, 680	

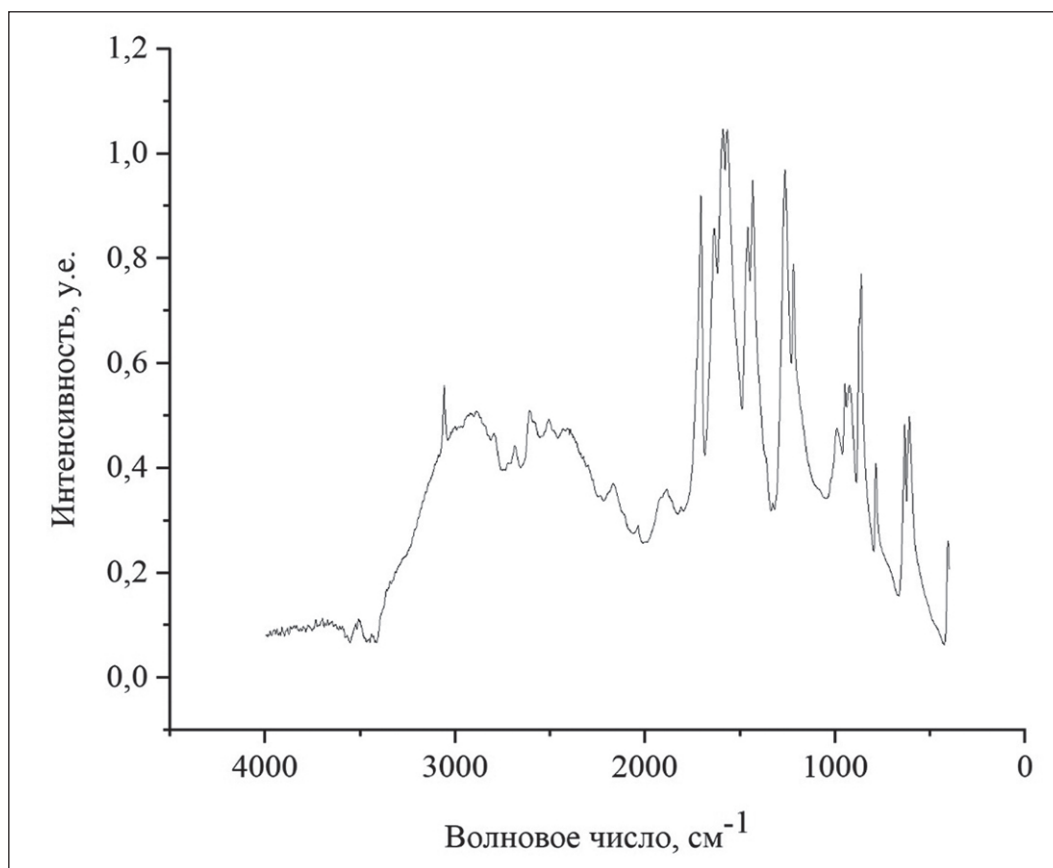


Рис 8. ИК-Фурье спектр аддукта ДЦПД и МА

Таблица 6. Расшифровка колебательных мод аддукта ДЦПД и МА

Область поглощения, см ⁻¹	Характеристика
3062	ν as HRC=CH ₂
1708	Альдегиды ароматические
1585	ν ar
1429	CH ₂ -C=O
1265	Эфир ароматических кислот
1215	ν C-O st

бания связи имеется свой тензор сдвига, зависящий от плотности связей и смещающий частоту излучения. Тензор сдвига подбирался на основе подбора реальных и расчетных данных ИК-Фурье спектров исходных веществ. Полученный коэффициент пропорциональности (scale factor) составил 0,905 как для дициклопентадиена (рис. 10, табл. 7), так и для малеинового ангидрида (рис. 11, табл. 8) и выставился по самым интенсивным модам.

Обращаясь к планированию эксперимента, нужно отметить, что формула полученного соединения должна содержать два совмещенных норборненорвых кольца с ангидридным придатком (рис. 12).

Однако полученные данные ИК-Фурье спектроскопии (рис. 13) не до конца сходятся с расчетными данными (табл. 9–12), что указывает на получение смеси веществ. А именно на наличие в смеси доли гидролизованного до карбоновой кислоты

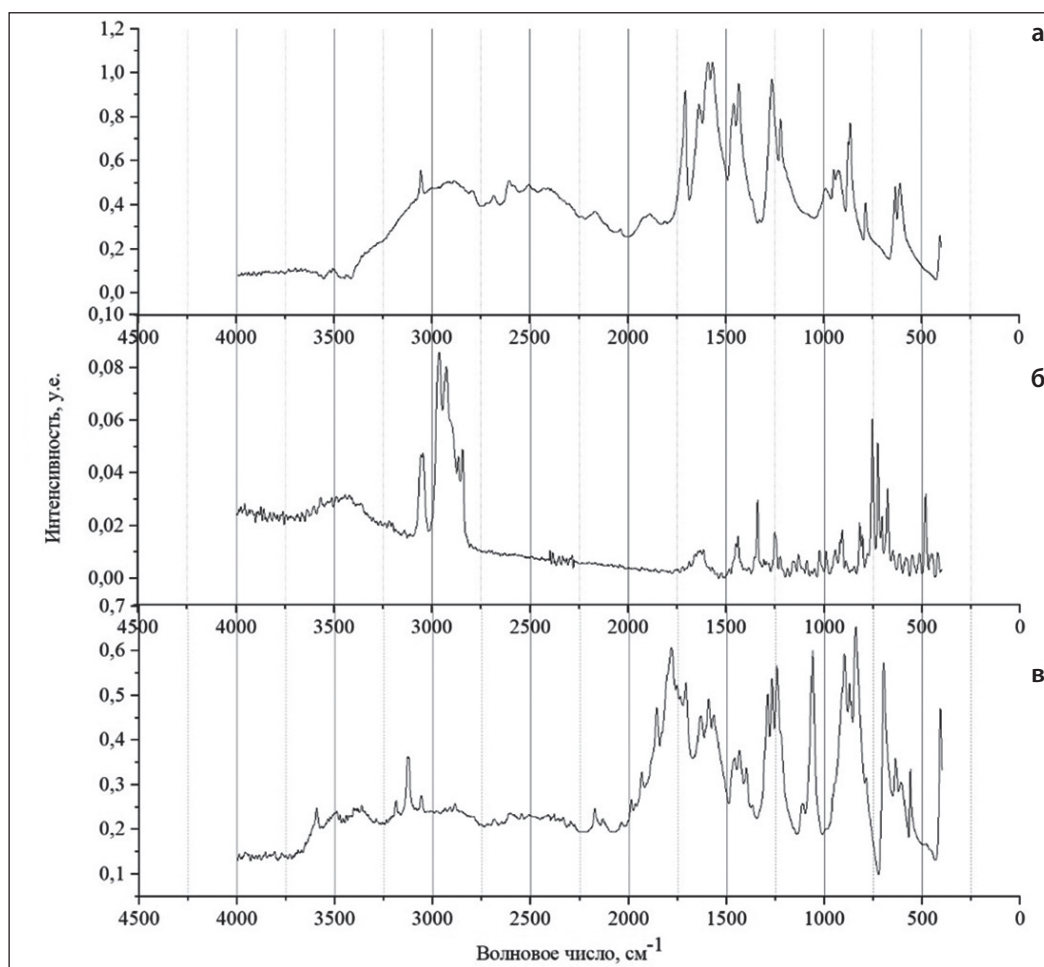


Рис. 9. Сравнение ИК-Фурье спектров: а) аддукт; б) ДЦПД; в) МА

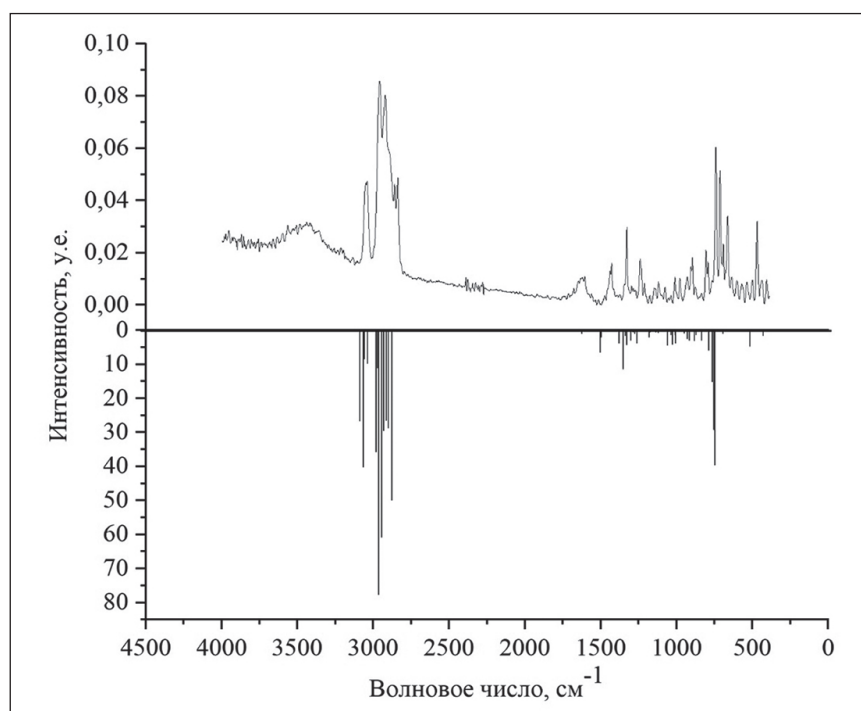


Рис. 10. Наглядное соотношение экспериментальных (сверху) и расчетных (снизу) колебательных мод ДЦПД

Таблица 7. Расчетные значения ИК-Фурье спектроскопии для ДЦПД

Частота, см ⁻¹	Интенсивность, КМ/моль	Частота, Гц
428,05	1,538	12832,61616
443,84	0,256	13305,98846
514,62	4,706	15427,91947
634,13	0,337	19010,73914
691,25	0,952	20723,15366
745,55	39,513	22351,02671
754,86	29,19	22630,13348
763,49	15,155	22888,85438
788,49	5,915	23638,33552
834,86	2,925	25028,47315
871,33	1,31	26121,81624
881,14	3,061	26415,91264
892,25	0,095	26748,98207
915,66	2,874	27450,79621
929,45	2,451	27864,21001
949,67	0,896	28470,39036
975,62	0,096	29248,35179
1004,6	3,812	30117,15033
1008,56	1,351	30235,86814
1023,96	4,053	30697,54853
1034,88	1,31	31024,92189
1037,16	1,296	31093,27457
1058,63	4,365	31736,92898
1118,38	0,705	33528,18892
1125,83	0,311	33751,5343
1138	0,547	34116,38172
1173,75	0,63	35188,13976
1180,26	2,096	35383,30465
1207,66	0,27	36204,73598
1261,29	3,746	37812,52294
1274,11	1,019	38196,85687
1282,7	0,536	38454,37859
1299,4	2,922	38955,03199
1304,4	0,133	39104,92822
1327,05	4,215	39783,95814
1337,37	1,656	40093,34396
1339,31	0,27	40151,50369
1350,23	11,368	40478,87706
1377,01	3,887	41281,72126
1495,96	2,045	44847,75255
1502,75	6,502	45051,31163
1623,81	0,939	48680,59912
1667,57	0,3	49992,49092
2876,06	49,931	86222,10968
2900,43	28,764	86952,7039
2911,82	26,492	87294,16751
2930,43	29,431	87852,08127
2944,63	60,856	88277,78656
2963,09	77,664	88831,20344
2970,26	11,14	89046,15463
2979,99	35,781	89337,85269
3037,22	9,784	91053,56493
3058,85	8,456	91702,01602
3065,99	40,144	91916,06783
3087,53	26,654	92561,82078

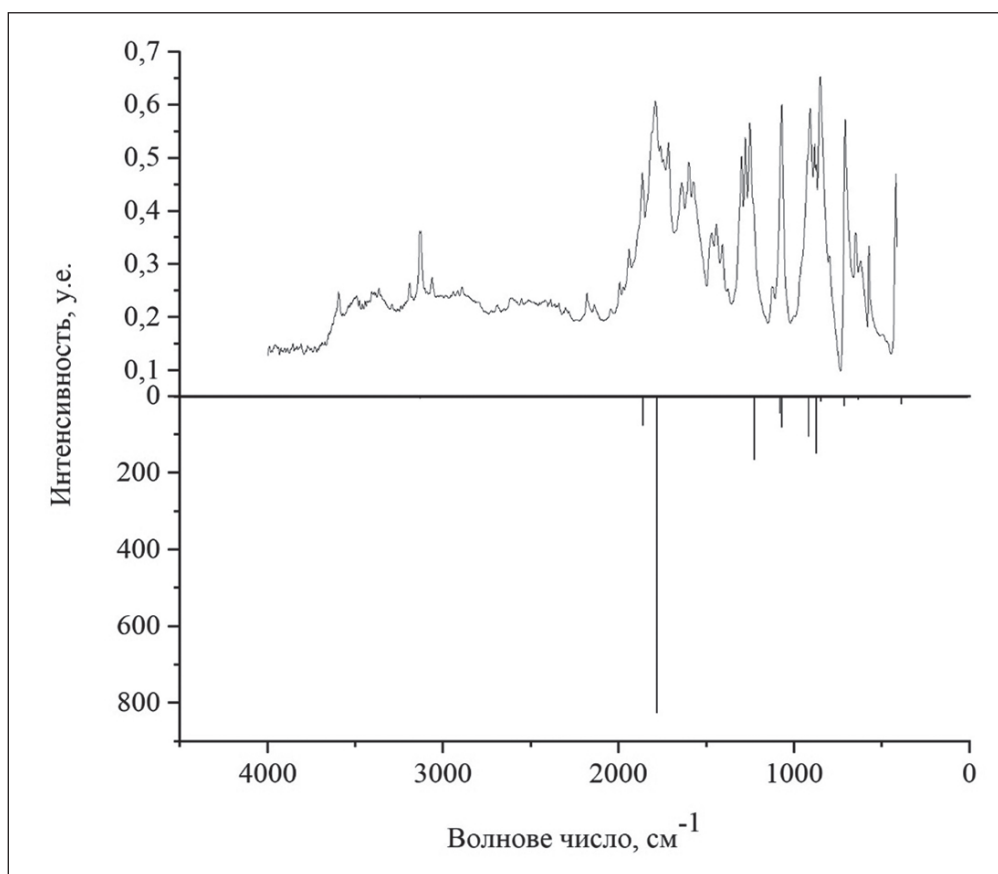


Рис. 11. Наглядное соотношение экспериментальных (сверху) и расчетных (снизу) колебательных мод МА

Таблица 8. Расчетные значения ИК-Фурье спектроскопии для МА

Частота, см ⁻¹	Интенсивность, КМ/моль	Частота, Гц
389,58	20,435	11679,31458
541,85	2,723	16244,25434
624,48	1,143	18721,43942
634,17	8,008	19011,93831
715,12	25,234	21438,75826
848,37	12,421	25433,49276
873,53	148,693	26187,77058
916,46	104,567	27474,77961
1069,96	80,398	32076,59384
1078,17	43,965	32322,72344
1225,12	165,313	36728,17361
1336,65	1,2	40071,7589
1634,12	0,78	48989,68515
1781,76	824,756	53415,821
1860,36	75,998	55772,18972
3132,14	5,095	93899,19494
3153,54	2,576	94540,7508

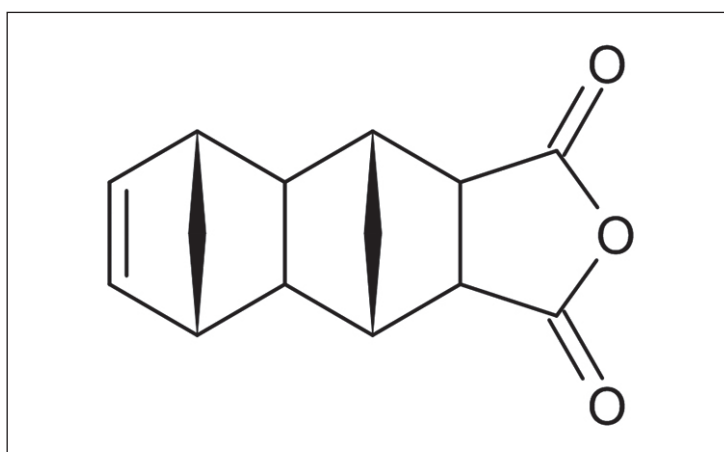


Рис. 12. Структурная формула аддукта

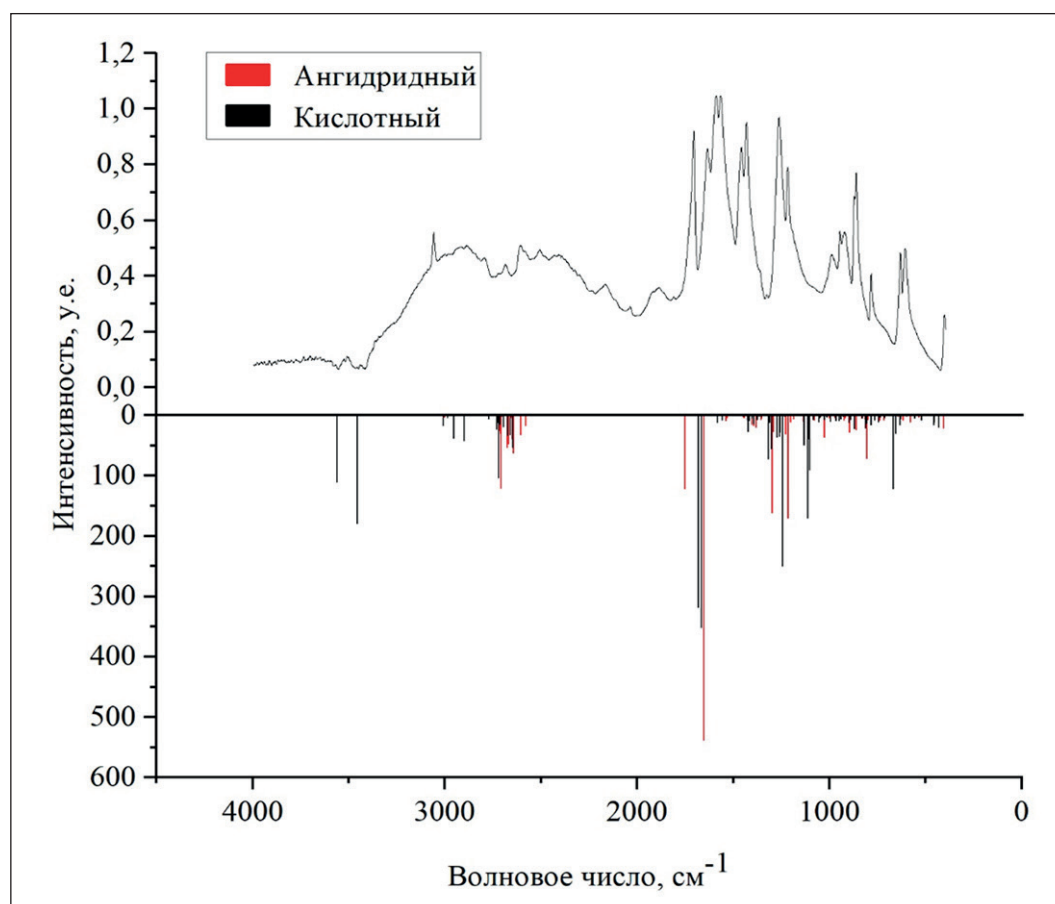


Рис. 13. Наглядное соотношение экспериментальных (сверху) и расчетных (снизу) колебательных мод аддукта

ангидрида, а также на неполную сходимость повлияло наличие различных конформаций соединений.

Молекула кислотного аддукта (рис. 11) представляет собой нелинейную молекулу, значит, количество допустимых мод удовлетворяет формуле $3N-6$ (где N -количество атомов в молекуле).

По моделям, представленным на рис. 14 и 15, прослеживается сложное пространственное строение молекул кислотного и ангидридного аддуктов, что в перспективе увеличит прочность на разрыв и сжатие конечных эпоксидных структур за счет скручивания полимерных цепочек. Также прослеживается

Таблица 9. Пространственные координаты кислотного аддукта

01			
Атом	x	y	z
C	2,9315102	-0,4174406	1,6091419
C	3,0254627	0,9295588	1,3136708
C	2,5569832	1,0810698	-0,1118783
C	2,4354607	-1,0829987	0,3549941
C	1,0075778	0,8395233	-0,0474390
C	0,9366974	-0,6749013	0,1934086
C	3,1804623	-0,2181038	-0,6485449
C	0,0885279	1,0442277	-1,2931481
C	0,1326389	-1,1619874	-1,0557912
C	0,4111278	-0,1415290	-2,1722666
C	-1,3729620	-0,8532875	-0,8165288
C	-1,3983933	0,7122421	-0,9406452
C	-1,9957753	-1,6446249	0,3355181
C	-2,0030276	1,5651346	0,1580316
O	-1,7881948	-2,8468094	0,3722530
O	-2,9465504	2,2957288	-0,1068009
H	3,2705296	-0,8883887	2,5219852
H	3,4448724	1,6890988	1,9595683
H	2,8475685	2,0572784	-0,5530969
H	2,6120350	-2,1790877	0,3454574
H	0,6533427	1,4831682	0,7777780
H	0,4022466	-0,9818845	1,1194377
H	4,2915592	-0,2513373	-0,5230865
H	3,0402717	-0,5105674	-1,6868551
H	0,1937191	2,0531199	-1,7463991
H	0,2912302	-2,2359798	-1,2932265
H	1,3958228	-0,0862649	-2,6267948
H	-0,2666615	-0,2484397	-3,0524763
H	-1,8902733	-1,2555622	-1,7204702
H	-1,9918819	0,9341792	-1,8604735
O	-1,5394470	1,5213264	1,4257724
O	-2,8230620	-1,1274285	1,2703571
H	-1,9304899	2,0635870	2,1254570
H	-3,2036012	-0,2467562	1,2494032

Таблица 10. Расчетные значения ИК-Фурье спектроскопии для кислотного аддукта

Частота, см ⁻¹	Интенсивность, КМ/моль	Частота, Гц
422,57	20,269	12668,3299
447,17	11,099	13405,81934
450,67	16,077	13510,7467
512,86	7,682	15375,156
549,09	5,115	16461,30408
623,69	4,113	18697,75581
624,58	15,528	18724,43734
648,84	29,641	19451,73384
659,62	121,386	19774,91011
705,31	3,605	21144,66186
728,38	2,813	21836,28306
736,44	11,004	22077,91578
758,08	8,117	22726,66666
776,43	16,301	23276,78582
797,25	12,662	23900,95371
803,67	20,553	24093,42047
820,49	4,897	24597,67139
839,18	1,083	25157,98349
860,86	22,029	25807,93354
881,8	6,678	26435,69895
891,52	12,292	26727,09722
918,94	2,097	27549,12814
930,99	5,779	27910,37805
941,31	8,886	28219,76386
957,17	9,116	28695,2347
964,13	0,214	28903,89025
972,71	0,519	29161,11218
978,42	0,533	29332,29368
986,96	9,955	29588,31643
1007,62	2,311	30207,68765
1017,83	6,729	30513,77575
1029,65	0,059	30868,13044
1041,28	3,848	31216,78907
1047,66	10,789	31408,05665
1075,43	7,279	32240,58031
1096,16	90,5	32862,05008
1100,02	38,732	32977,76996
1104,11	170,566	33100,38508
1124,34	48,975	33706,86522
1160,94	1,009	34804,10562
1173,06	0,653	35167,45408
1223,67	1,858	36684,70371
1235,77	250,109	37047,45258
1248,66	27,666	37433,88506
1252,76	34,813	37556,79997
1266,45	36,227	37967,21584
1295,06	55,499	38824,92207
1304,86	11,617	39118,71867
1308,39	72,373	39224,54541
1323,08	0,9	39664,94053
1327,07	1,115	39784,55772
1344,79	0,713	40315,78996
1348,62	1,393	40430,61047
1356,6	1,303	40669,84485

Продолжение таблицы 10

Частота, см ⁻¹	Интенсивность, КМ/моль	Частота, Гц
1366,65	6,555	40971,13627
1382,97	0,399	41460,39756
1385,78	14,103	41544,63924
1396,3	4,341	41860,02091
1408,07	8,986	42212,87663
1414,65	26,854	42410,14007
1419,76	8,025	42563,33402
1441,9	1,849	43227,07452
1472,23	0,511	44136,34504
1548,59	7,743	46425,56025
1576,03	12,235	47248,19076
1658,89	351,456	49732,27107
1674,47	318,638	50199,34771
2641,04	4,868	79176,38733
2641,32	52,917	79184,78152
2652,92	31,788	79532,54077
2665,56	33,243	79911,47843
2687,34	18,641	80564,42641
2705,95	14,62	81122,34017
2712,14	103,301	81307,9117
2715,66	11,926	81413,43865
2721,45	23,145	81587,01848
2765,65	5,958	82912,10115
2893,39	42,332	86741,65001
2946,02	37,782	88319,45771
2979,68	3,343	89328,55913
3001,52	17,068	89983,30585
3447,18	179,288	103343,85654
3553	110,917	106516,26033

Таблица 11. Пространственные координаты ангидридного аддукта

01			
Атом	x	y	z
C	1,3141048	-0,8258545	0,7555059
C	1,8636569	0,5797013	1,1233108
C	1,3136704	-0,8260783	-0,7556297
C	0,9459339	1,6700943	0,6886091
C	0,9453752	1,6699677	-0,6888182
C	1,8627855	0,5794921	-1,1241021
C	2,9091976	0,7381951	-0,0008188
C	-0,0067794	-1,5607134	1,1291011
C	-0,0072583	-1,5613396	-1,1282846
C	0,0056923	-2,6205850	0,0007008
C	-1,3502770	-0,8831259	-0,7584379
C	-1,3499481	-0,8826069	0,7593555
C	-1,6585750	0,5329433	-1,0952327
C	-1,6581462	0,5337199	1,0952492
O	-1,8547783	1,2974647	-0,0002341

Продолжение таблицы 11

01			
Атом	x	y	z
O	-1,7655017	0,9622375	-2,2325926
O	-1,7646851	0,9638282	2,2323242
H	2,1217957	-1,5260150	1,0874806
H	2,1868443	0,6667752	2,1819437
H	2,1212860	-1,5262038	-1,0878534
H	0,4548516	2,4031158	1,3144979
H	0,4537700	2,4029058	-1,3143913
H	2,1851463	0,6664242	-2,1829953
H	3,7010840	-0,0469545	-0,0010657
H	3,4147047	1,7347850	-0,0011056
H	0,0020068	-1,9061375	2,1848889
H	0,0011191	-1,9073439	-2,1838870
H	-0,8832067	-3,2961578	0,0010851
H	0,9121854	-3,2713050	0,0006845
H	-2,1844541	-1,5229043	-1,1293408
H	-2,1840079	-1,5220869	1,1310275

Таблица 12. Расчетные значения ИК-Фурье спектроскопии для ангидридного аддукта

Частота, см ⁻¹	Интенсивность, КМ/моль	Частота, Гц
410,34	20,798	12301,68372
447,04	0,108	13401,92204
452,81	0,34	13574,90229
512,65	0,083	15368,86036
540,11	2,66	16192,09045
583,31	11,284	17487,19387
603,5	2,094	18092,47484
623,11	7,605	18680,36785
634,16	5,53	19011,63852
649,2	2,209	19462,52637
704,06	0,195	21107,1878
722,3	8,026	21654,00924
743,4	7,966	22286,57133
803,65	6,472	24092,82089
812,01	71,561	24343,44738
822,12	5,752	24646,53756
836,74	4,914	25084,83413
850,63	1,196	25501,24585
866,8	23,662	25986,01026
888,17	0,285	26626,66674
900,77	27,931	27004,40524
924,88	3,645	27727,20486
930,61	7,682	27898,98593
943,97	0,001	28299,50866
977,26	3,81	29297,51775
978,09	0,077	29322,40052
1001,16	3,327	30014,02173
1006,85	4,062	30184,60363

Продолжение таблицы 12

Частота, см ⁻¹	Интенсивность, КМ/моль	Частота, Гц
1030,99	35,867	30908,30263
1050,49	1,817	31492,89792
1059,63	8,584	31766,90823
1060,77	1,805	31801,08457
1082,62	7,888	32456,13109
1086,62	2,614	32576,04807
1116,28	0,009	33465,2325
1140,17	9,58	34181,43668
1190,55	2,941	35691,79109
1190,79	5,585	35698,98611
1207,73	11,332	36206,83453
1221,86	170,62	36630,44127
1232,36	30,557	36945,22335
1247,26	0,763	37391,91412
1252,95	0,017	37562,49603
1277,51	6,069	38298,7863
1297,27	26,617	38891,1762
1304,24	160,98	39100,13154
1319,25	2,267	39550,12002
1323,33	9,511	39672,43534
1348,88	0,154	40438,40507
1353,42	0,543	40574,51085
1358,26	4,683	40719,6104
1359,97	6,721	40770,87491
1376,71	0,099	41272,72749
1378,17	0,068	41316,49718
1388,08	20,313	41613,59151
1399,99	16,719	41970,64433
1410	14,426	42270,73658
1428,49	0,831	42825,05283
1449	3,392	43439,92716
1450,76	3,7	43492,69064
1490,06	0,136	44670,875
1538,8	3,651	46132,06344
1542,11	9,08	46231,29474
1659,2	538,551	49741,56463
1757,81	122,141	52697,81806
2585,12	16,98	77499,9479
2612,64	32,105	78324,97675
2650,31	62,449	79454,29494
2655,43	38,88	79607,78867
2659,4	3,407	79726,80628
2674,23	46,842	80171,3985
2676,19	3,902	80230,15782
2683,17	53,369	80439,41295
2711,71	1,28	81295,02063
2714,1	120,37	81366,67103
2717,61	29,596	81471,89818
2721,58	24,989	81590,91578
2986,73	0,033	89539,91281
3006,64	2,433	90136,79959

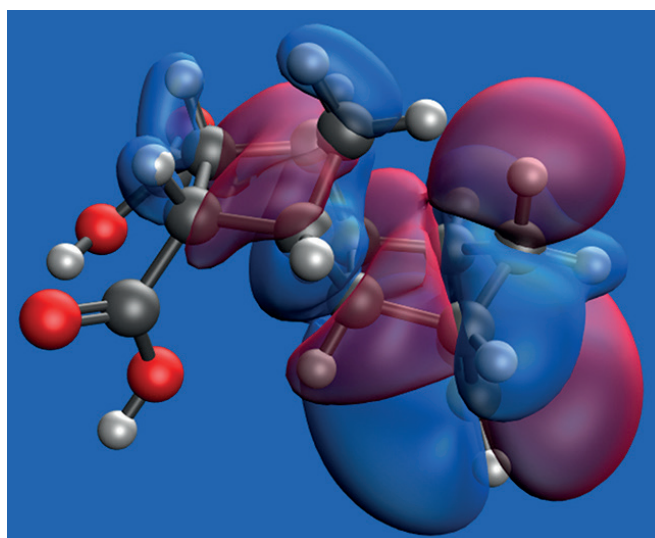


Рис. 14. Модель молекулы кислотного аддукта с выделенными молекулярными орбиталями

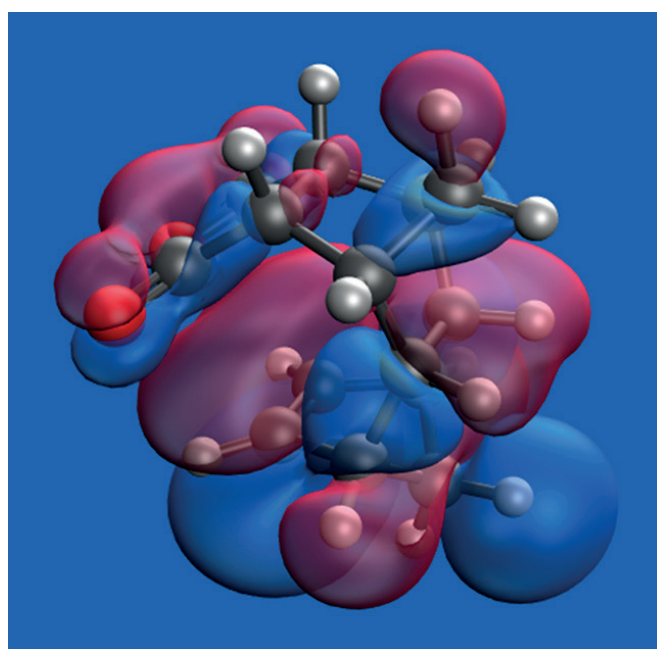


Рис. 15. Модель молекулы ангидридного аддукта с выделенными молекулярными орбиталями

возможности для получения иных конформаций соединений.

Одним из главных эксплуатационных свойств материала является стойкость к повышенным температурам. Как следует из данных рис. 16, МА обладает низкой термостойкостью и подвержен структурным превращениям. Заметная деструкция начинается со 100–110 °С. Исследование проводилось на цельном кристалле МА, это означает, что при уменьшении размера частиц скорость деструкции увеличится.

Результаты ТГА аддукта (рис. 17), наоборот, демонстрируют повышение стойкости к температурам относительно ДЦПД (испаряется при 40–60 °С, не доходит до рабочей температуры измерительного оборудования) и МА, деструкция начинается со 150 °С. Заметные структурные изменения также начинают происходить при 140–150 °С, что удовлетворяет требованиям к полимерным композитам космического назначения.

Дифференцирование показателей ТГ (рис. 18) показывает более плавное изменение течения

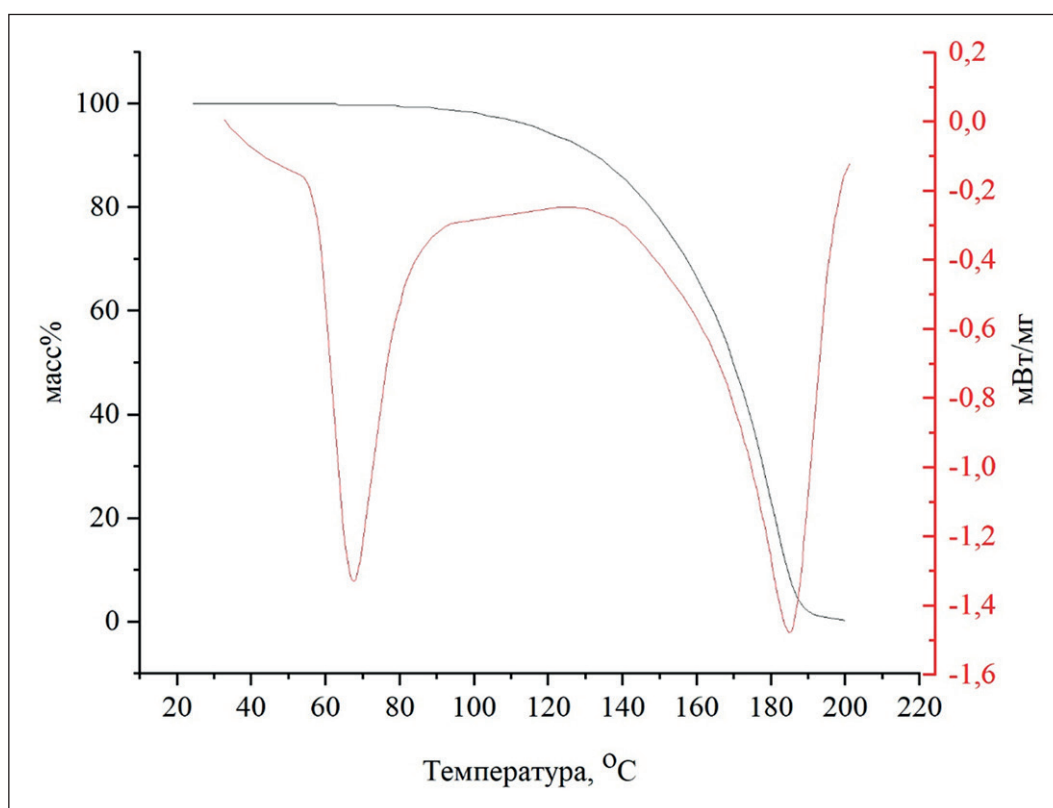


Рис. 16. Термогравиметрический анализ малеинового ангидрида

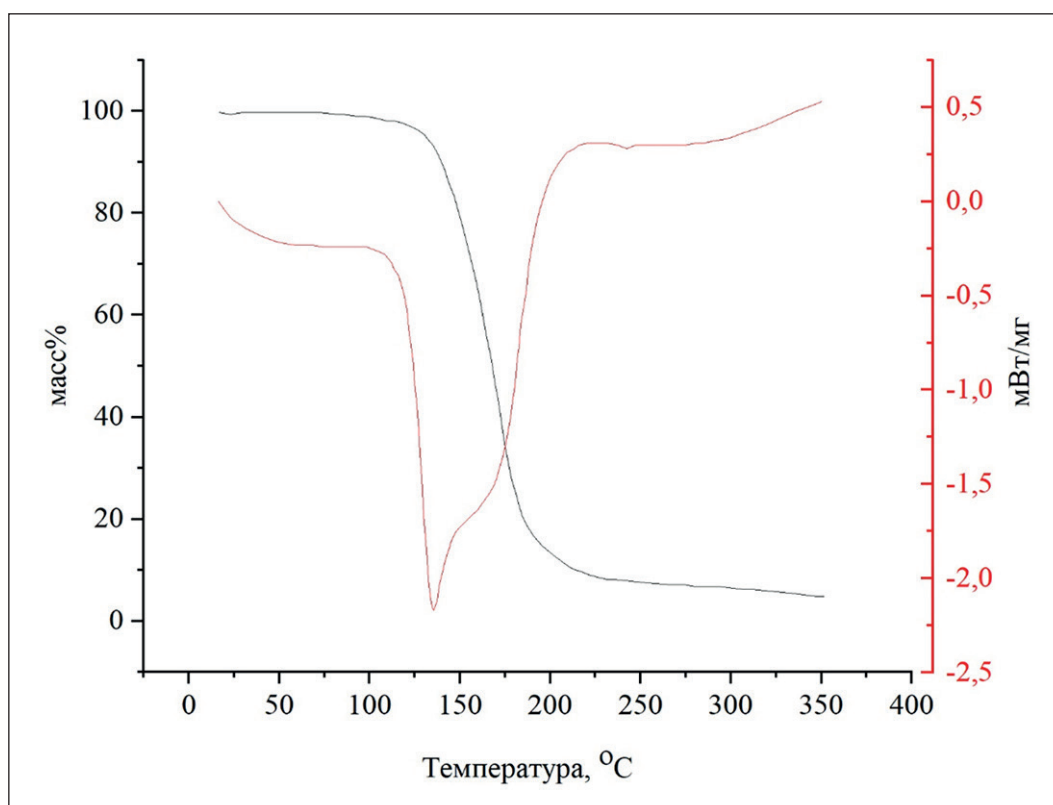


Рис. 17. Термогравиметрический анализ аддукта

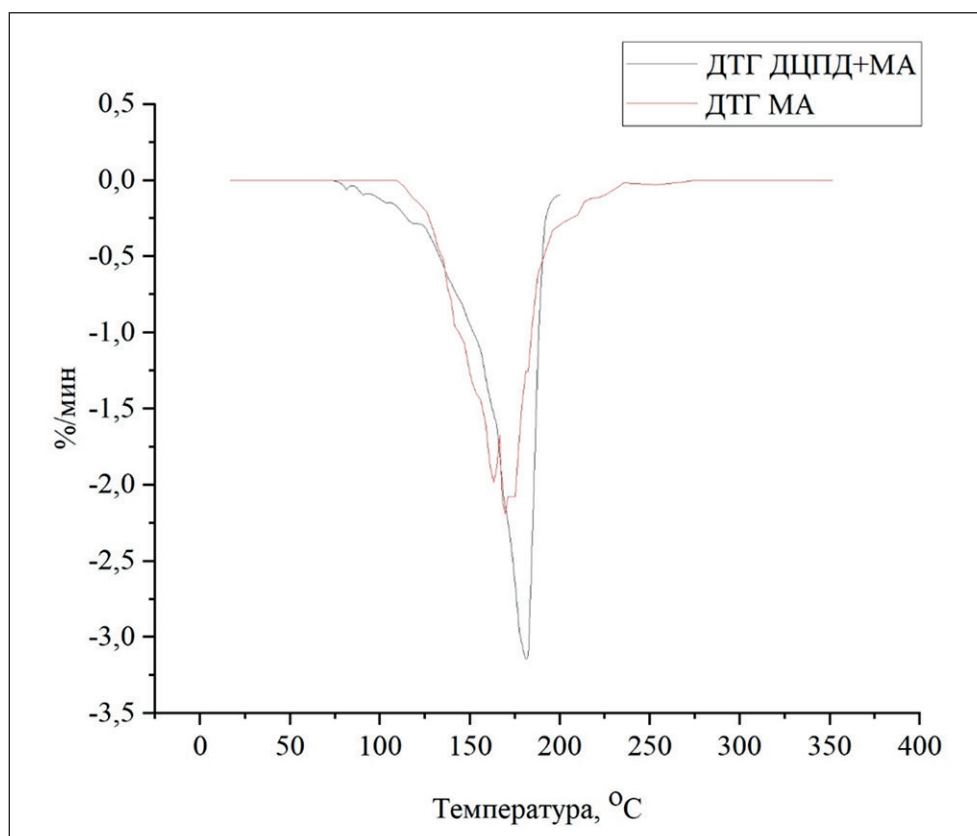


Рис. 18. Кривые ДТГ аддукта и МА

деструкции аддукта относительно малеинового ангидрида, что с инженерной точки зрения облегчает последующее предсказание механических параметров композита при расчете нагрузок на композиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование двухкомпонентных функциональных эпоксидных смол — наиболее перспективный вариант для получения самозалечивающихся материалов. Настраиваемый широкий температурный спектр соединений и разветвленная структура в совокупности с высокой реакционной активностью

предлагают более надежный с инженерной точки зрения конечный материал по сравнению с иными композиционными решениями.

В результате проделанной работы получен стойкий к термическому воздействию (до 150 °С) отвердитель для эпоксидных смол, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа. Расчеты, проведенные по методу функциональной плотности, подтвердили наличие аддуктов реакции ДЦПД и МА. Аддукт, полученный при взаимодействии ДЦПД и МА, пригоден для использования в качестве отвердителя эпоксидных смол в полимерных самозалечивающихся композитах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kanu N.J., Gupta E., Vates U.K., Singh G.K. Self-healing composites: A state-of-the-art review. *Composite Part A*. 2019; 121:474–486. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.012>. — EDN: VWZXCK
2. Priyadarsini M., Sahoo D.R., Biswal T. A new generation self-healing composite materials. *Materials Today: Proceedings*. 2021; 47:1229–1233. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.456>. — EDN: YNPYCU
3. Das R., Melchior C., Karumbaiah K.M. Self-healing composites for aerospace applications. *Advanced composite materials for aerospace engineering*. 2016; 333–364. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100037-3.00011-0>.

4. Kontiza A., Kartsonakis I.A. Smart composite materials with self-healing properties: A review on design and applications. *Polymers*. 2024; 16(15):2115. <https://doi.org/10.3390/polym16152115>. – EDN: COXYEL
5. Hia I.L., Vahedi V., Pasbakhsh P. Self-healing polymer composites: prospects, challenges, and applications. *Polymer Reviews*. 2016; 56(2):225–261. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1106555>
6. Mobaraki M., Ghaffari M., Mozafari M. Basics of self-healing composite materials. *Self-healing composite materials*. 2020; 15–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817354-1.00002-8>
7. Islam S., Bhat G. Progress and challenges in self-healing composite materials. *Materials advances*. 2021; 2(6):1896–1926. <https://doi.org/10.1039/D0MA00873G>. – EDN: QHNMAC
8. Wang Y., Pham D.T., Ji C. Self-healing composites: A review. *Cogent Engineering*. 2015; 2(1): 1075686. <https://doi.org/10.1080/23311916.2015.1075686>. – EDN: XUODAT
9. Adil M. M., Rabbi M. S., Tasnim T. Development of microcapsule-based self-healing composite: A critical review on influencing factors of microencapsulation, healing efficiency, thermal stability and application. *Alexandria Engineering Journal*. 2025; 122:1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2025.02.092>. – EDN: CSNNAR
10. Ramezani M.J., Rahmani O., Ebrahimnezhad-Khaljiri H. Effect of graphene nanoplates in self-healing composite containing urea-formaldehyde microcapsules under tensile and interlaminar shear strength tests. *Results in Engineering*. 2025; 106357. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.106357>. – EDN: KMQDRG
11. Paladugu S.R.M., Sreekanth P.S.R., Sahu S.K., Naresh K., Karthick S.A., Venkateshwaran N., Ramoni M., Mensah R.A., Das O., Shanmugam R. A comprehensive review of self-healing polymer, metal, and ceramic matrix composites and their modeling aspects for aerospace applications. *Materials*. 2022; 15(23):8521. <https://doi.org/10.3390/ma15238521>. – EDN: QFSGNS
12. Kumar E.K., Patel S.S., Kumar V., Panda S.K., Mahmoud S.R., Balubaid M. State of art review on applications and mechanism of self-healing materials and structure. *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2023; 30(2):1041–1055. <https://doi.org/10.1007/s11831-022-09827-3>. – EDN: XCARXF
13. Yao Jialan, Yang Chenpeng, Zhu Chengfei, Hou Baoqing. Preparation Process of Epoxy Resin Microcapsules for Self-healing Coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2019; 132:440–444. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.015>
14. Wenjing Jiang, Gang Zhou, Cunmin Wang, Yifang Xue, Chenxi Niu. Synthesis and self-healing properties of composite microcapsule based on sodium alginate/melamine-phenol-formaldehyde resin. *Construction and Building Materials*. 2021; 271:121541. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121541>
15. Irzhak V.I., Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. Self-healing of polymers and polymer composites. *Polymers*. 2022; 14(24):5404. <https://doi.org/10.3390/polym14245404>. – EDN: XOKPYG
16. Shebaz J.P.A., Meenakshisundaram O., Subramanian P.G. Review of self-healing strategies contributing to sustainable resilience in polymer composite systems. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2026; 1–26. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2025.2611052>
17. Xiuxiu Liu, Hairui Zhang, Jixiao Wang, Zhi Wang, Shichang Wang. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2012; 206(23):4976–4980. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.133>
18. Bekas D.G., Tsirka K., Baltzis D., Paipetis A.S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Composites Part B: Engineering*. 2016; 87:92–119. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057>
19. Navarchian A.H., Najafipour N., Ahangaran F. Surface-modified poly(methyl methacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2019; 132:288–297. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.029>
20. Fei Yu, Hengyu Feng, Linghan Xiao, Yu Liu. Fabrication of graphene oxide microcapsules based on Pickering emulsions for self-healing water-borne epoxy resin coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2021; 155:106221. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106221>
21. K. C. Nicolaou Prof. Dr., Scott A. Snyder, Tamsyn Montagnon Dr., Georgios Vassilikogiannakis Dr. The Diels–Alder Reaction in Total Synthesis. *Angewanted Chemie*. 2002; 41(10):1668–1698. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1668::aid-anie1668>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1668::aid-anie1668>3.0.co;2-z)
22. Huertas D., Florscher M., Dragojlovic V. Solvent-free Diels–Alder reactions of in situ generated cyclopentadiene. *Green Chem*. 2009; 11:91–95. <https://doi.org/10.1039/b813485e>
23. Tianhui Liu, Yuzeng Zhao, Yining Deng, Honghua Ge, Preparation of fully epoxy resin microcapsules and their application in self-healing epoxy anti-corrosion coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2024; 188:108247. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108247>
24. Blaiszik B.J., Sottos N.R., White S.R. Nanocapsules for self-healing materials. *Composites Science and Technology*. 2008; 68(3–4):978–986. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.021>. – EDN: KJOSXF

25. Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Ruchiy A.Yu., Serebryakov S.V., Barinov R.A. Synthesis of self-healing microcapsules based on dicyclopentadiene. *Nanotechnology in Construction*. 2025; 17(2):189–200. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2025-17-2-189-200>. – EDN: XIVHFT

26. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2012;54.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Авторы заявляют о том, что при подготовке статьи не использовались технологии генеративного искусственного интеллекта и технологии, основанные на искусственном интеллекте.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Черкашина Наталья Игоревна – доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник-руководитель научно-исследовательской лаборатории «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья» УНИР, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, Российская Федерация, natalipv13@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0161-3266>

Павленко Вячеслав Иванович – доктор технических наук, профессор, Заслуженный изобретатель РФ, заведующий кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, Российская Федерация, pavlenko.v.i@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3464-1880>

Серебряков Сергей Викторович – ассистент кафедры теоретической и прикладной химии, младший научный сотрудник НИЛ «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья» УНИР, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, Российская Федерация, serebr43@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0284-6647>

Ручий Артём Юрьевич – инженер-исследователь НИЛ «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, Российская Федерация, artiem.ruchii.99@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2617-5624>

Самойлова Юлия Михайловна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры информационно-компьютерных технологий в деятельности органов внутренних дел, Белгородский юридический институт Министерства внутренних дел Российской Федерации имени И.Д. Путилина, 308024, г. Белгород, ул. Горького 71, Российская Федерация, y.samoylova.bel@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-8750-805X>

ВКЛАД АВТОРОВ

Черкашина Наталья Игоревна – научное руководство; постановка целей и задач исследования; анализ результатов исследования; доработка текста статьи.

Павленко Вячеслав Иванович – разработка методологии исследования; анализ результатов исследования; выводы статьи.

Серебряков Сергей Викторович – проведение экспериментальной части исследования; графическое и табличное представление результатов; написание первоначального текста статьи.

Ручий Артём Юрьевич – проведение экспериментальной части исследования; анализ результатов исследований.

Самойлова Юлия Михайловна – проведение литературного обзора; проведение экспериментальной части исследования.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 21.02.2026; одобрена после рецензирования 28.03.2026; принята к публикации 03.04.2026.