

Ученые записки Казанского университета.

Серия Естественные науки
рецензируемый научный журнал

2025
Т. 167, кн. 4

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ОСНОВАНЫ В 1834 ГОДУ

Редакционная коллегия

Главный редактор

Д.А. Таюрский – д-р физ.-мат. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Члены редколлегии

Г.К. Зиятдинова (зам. гл. ред.) – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

А.Д. Калмыкова (секретарь) – Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Н.И. Акберова – канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

И.С. Антипин – д-р хим. наук, проф., чл.-корр. РАН, Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

А.С. Борисов – д-р геол.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Г.К. Будников – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

А.С. Бяков – д-р геол.-минер. наук, доц., чл.-корр. РАН, Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН, г. Магадан, Россия

А.А. Варнек – канд. наук, д-р теоретической химии, проф., Страсбургский университет, г. Страсбург, Франция

О.П. Ермолаев – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Р.И. Жданов – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

И.Б. Ившина – д-р биол. наук, акад. РАН, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, г. Пермь, Россия

С.В. Костров – д-р биол. наук, проф., чл.-корр. РАН, Институт молекулярной генетики РАН, г. Москва, Россия

Я. Лабуда – д-р наук, проф., Словацкий технологический университет в Братиславе, г. Братислава, Словацкая Республика

М. Либонати – д-р мед. наук, почетный проф., Университет Вероны, г. Верона, Италия

В.В. Малахов – д-р биол. наук, акад. РАН, Московский государственный университет, г. Москва, Россия

А.И. Мелентьев – д-р биол. наук, проф., Институт биологии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

Д.К. Нургалеев – д-р геол.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

А.А. Паутов – д-р биол. наук, проф., Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Ю.П. Переведенцев – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Р.М. Сабиров – канд. биол. наук, доц., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

С.Ю. Селивановская – д-р биол. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

В.В. Силантьев – д-р геол.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

О.Г. Синяшин – д-р хим. наук, акад. РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

Н.Ю. Степанова – д-р биол. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Р.Н. Хазитов – д-р мед. наук, Средиземноморский институт нейробиологии, г. Марсель, Франция; Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Ф. Хеллер – д-р наук, почетный проф., Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, г. Цюрих, Швейцария

Редактор английского текста *А.О. Кармазина*

Учредитель и издатель: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации ПИИ № ФС77-41874 от 27 августа 2010 г.

Журнал реферируется/индексируется в Scopus, DOAJ, EBSCO, eLIBRARY.RU, Emerging Sources Citation Index, Google Scholar, CAB Abstracts and Global Health, CAS Source Index, GeoRef, Sherpa Romeo, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, КиберЛенинка

Подписной индекс 19422. Цена свободная

Адрес издателя и редакции «Ученые записки Казанского университета»:

420008, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Телефон: (843) 233-73-01; e-mail: uz.ku@kpfu.ru; сайт: <https://uzakuesc.elpub.ru>

Дата выхода в свет 24.12.2025. Формат 60×84/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 20,34.

Уч.-изд. л. 11,91. Тираж 300 экз. Заказ 30/12

Отпечатано в типографии Издательства Казанского университета

420008, Российская Федерация, Республика Татарстан,

г. Казань, ул. проф. Нужина, д. 1/37

Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta.

Seriya Estestvennyye Nauki

Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series

Peer-Reviewed Scientific Journal

2025
Vol. 167, No. 4

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA FOUNDED IN 1834

Editorial Board

Editor-in-Chief

Dmitrii A. Tayurskii – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Members of Editorial Board

Guzel K. Ziyatdinova (Deputy Editor-in-Chief) – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Alena D. Kalmykova (Secretary) – Kazan Federal University, Kazan, Russia

Natalya I. Akberova – Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Igor S. Antipin – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Aleksander S. Biakov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute n. a. N.A. Shilo, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Magadan, Russia

Anatolij S. Borisov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Herman C. Budnikov – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Oleg P. Ermolaev – Dr. Sci. (Geography), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Friedrich Heller – Dr. sc. nat., Professor Emeritus, Swiss Federal Institute of Technology in Zürich, Zürich, Switzerland

Irina B. Ivshina – Dr. Sci. (Biology), Member of Russian Academy of Sciences, Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

Roustem N. Khazipov – Dr. Sci. (Medicine), Mediterranean Institute of Neurobiology, Marseille, France; Kazan Federal University, Kazan, Russia

Sergey V. Kostrov – Dr. Sci. (Biology), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Institute of Molecular Genetics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Jan Labuda – DrSc. (Chemical Sciences), Professor, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Slovak Republic

Massimo Libonati – Doctor of Medicine, Professor Emeritus, Verona University, Verona, Italy

Vladimir V. Malakhov – Dr. Sci. (Biology), Member of Russian Academy of Sciences, Moscow State University, Moscow, Russia

Aleksandr I. Melentiev – Dr. Sci. (Biology), Professor, Institute of Biology, Ufa Research Center of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

Danis K. Nurgaliev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Anatolii A. Pautov – Dr. Sci. (Biology), Professor, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Jurij P. Perevedentsev – Dr. Sci. (Geography), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Rushan M. Sabirov – Cand. Sci. (Biology), Associate Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Svetlana Ju. Selivanovskaya – Dr. Sci. (Biology), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Vladimir V. Silantev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Oleg G. Sinyashin – Dr. Sci. (Chemistry), Member of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

Nadezhda Yu. Stepanova – Dr. Sci. (Biology), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Alexandre Varnek – PhD in Physical Chemistry, Habilitation in Theoretical Chemistry, Professor, University of Strasbourg, Strasbourg, France

Renad I. Zhdanov – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

English Editor: *A.O. Karmazina*

Founder and Publisher: Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Kazan (Volga Region) Federal University”

The journal is registered with the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technologies and Mass Media

Registration certificate PI No. FS77-41874 dated August 27, 2010

The journal is abstracted and/or indexed in Scopus, DOAJ, EBSCO, eLIBRARY.RU, Emerging Sources Citation Index, Google Scholar, CAB Abstracts and Global Health, CAS Source Index, GeoRef, Cyberleninka, Sherpa Romeo, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat

Subscription index: 19422. Free price

Contacts: Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta, ul. Kremlevskaya 18, Kazan, Republic of Tatarstan, 420008 Russia

Phone: (843) 233-73-01; e-mail: uz.ku@kpfu.ru; website: <https://uzakuesc.elpub.ru>

Date of publication: December 24, 2025. Page size: 60×84/8.

Offset printing. Conventional printing sheet: 20.34.

Publisher's signature: 11.91. Circulation: 300 copies. Order: 30/12

Printed in KFU Publishing House

ul. Prof. Nuzhina 1/37, Kazan,

Republic of Tatarstan, 420008 Russia

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кузнецова Ю.Л., Гущина К.С., Продаевич В.В., Егорихина М.Н., Смирнова О.Н., Вавилова А.С., Губарева К.С., Чарыкова И.Н., Рубцова Ю.П., Ковылина Т.А., Семенычева Л.Л.</i> Синтез и свойства гидрогелей на основе сополимеров коллаген–пектин–метилметакрилат, синтезированных в присутствии триэтилборана.....	569
<i>Безруков Н.П., Василевский В.П., Матвеев Д.Н., Матвеева Ю.И., Власова А.В., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Антонов С.В.</i> Использование аминных и полиэфираминных отвердителей в компаундах для торцевой герметизации половолоконных мембранных модулей.....	590
<i>Алиалиями Я., Амирова Л.М., Журавлева Ю.И., Амиров Р.Р.</i> Получение градиентных композиционных материалов на основе АБС-пластика методом 3D-печати.....	603
<i>Подложнюк Н.Д., Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В.</i> Влияние элементного состава малослойного графена на прочностные свойства эпоксидной смолы.....	619
<i>Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Анохина Т.С., Волков А.В., Балькаев Д.А., Ахмадуллин Р.М., Антипин И.С., Волков В.В.</i> Новый двухстадийный метод получения пористых мембран на основе полифениленсульфида.....	632
<i>Раева А.Ю., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Волков В.В., Борисов И.Л.</i> Влияние паровой стерилизации на морфологию и механические свойства половолоконных мембран из полифениленсульфона.....	644
<i>Попова Е.И., Кузнецова Ю.С., Лазарева О.Л., Невский Р.Е., Соковичин А.В.</i> Допирование полиэтилентерефталатной конденсаторной пленки: выбор условий.....	658
<i>Небеская А.П., Шворобей Ю.В., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В., Юшкин А.А., Волков А.В.</i> Снижение размера пор мембран из полиакрилонитрила путем введения в формовочный раствор 1,4-диоксана.....	669
<i>Рыжгих В.Е., Никифоров Р.Ю., Башкова Е.В., Ершова Т.О., Анохина Т.С.</i> Температурные зависимости газотранспортных параметров лестничного полифенилсилсесквиоксана.....	689
<i>Французова Ю.В., Неверовская А.Ю., Возняковский А.П., Возняковский А.А.</i> Карбонизированные биополимеры как новый класс экологических термостабилизирующих модификаторов силоксановых резин.....	702
<i>Никитин В.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р.</i> Выбор катализаторов и оптимизация процесса отверждения бензоксазиновых связующих.....	713
<i>Соколов Ю.П., Кулаченков С.А., Ловчиков В.А., Емельянов Г.А., Ильина Н.Н.</i> Оценка композиционной однородности сополимеров методами математического моделирования.....	728
Ретракция статьи «Antioxidant potential and phenolic composition of <i>Cistanche tinctoria</i> : A comparative study of crude, flavonoid, and tannin extracts» [Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. 2025. Т. 167, кн. 2. С. 242–253. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.242-253].....	739

CONTENTS

<i>Kuznetsova Yu.L., Gushchina K.S., Prodaevich V.V., Egorikhina M.N., Smirnova O.N., Vavilova A.S., Gubareva K.S., Charykova I.N., Rubtsova Yu.P., Kovyulina T.A., Semenycheva L.L.</i> Synthesis and properties of hydrogels based on collagen–pectin–methyl methacrylate copolymers synthesized in the presence of triethylborane.....	569
<i>Bezrukov N.P., Vasilevsky V.P., Matveev D.N., Matveeva Yu.I., Vlasova A.V., Anokhina T.S., Borisov I.L., Antonov S.V.</i> The use of amine and polyetheramine hardeners in end sealing compounds for hollow fiber membrane modules.....	590
<i>Alialshami Ya., Amirova L.M., Zhuravleva Yu.I., Amirov R.R.</i> Production of gradient composite materials based on ABS plastic using 3D printing.....	603
<i>Podlozhnyuk N.D., Vozniakovskii A.A., Voznyakovskii A.P., Kidalov S.V.</i> Influence of the elemental composition of few-layer graphene on the strength properties of epoxy resin.....	619
<i>Matveev D.N., Borisov I.L., Anokhina T.S., Volkov A.V., Balkaev D.A., Akhmadullin R.M., Antipin I.S., Volkov V.V.</i> A new two-stage method for producing porous membranes based on polyphenylene sulfide.....	632
<i>Raeva A.Yu., Matveev D.N., Anokhina T.S., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Volkov V.V., Borisov I.L.</i> Effect of steam sterilization on the morphology and mechanical properties of polyphenylene sulfone hollow fiber membranes.....	644
<i>Popova E.I., Kuznetsova Yu.S., Lazareva O.L., Nevskiy R.E., Sokovishin A.V.</i> Polyethylene terephthalate capacitor film doping: Selection of conditions.....	658
<i>Nebesskaya A.P., Shvorobey Yu.V., Lebedeva T.N., Pochivalov K.V., Yushkin A.A., Volkov A.V.</i> Reduction of pore size in polyacrylonitrile membranes by introducing 1,4-dioxane into the casting solution.....	669
<i>Ryzhikh V.E., Nikiforov R.Yu., Bashkova E.V., Ershova T.O., Anokhina T.S.</i> Temperature dependences of gas transport parameters of ladder-like polyphenylsilsequioxane...	689
<i>Frantsuzova Yu.V., Neverovskaya A.Yu., Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A.</i> Carbonized biopolymers as a new class of environmentally friendly thermostabilizing modifiers of siloxane rubbers.....	702
<i>Nikitin V.S., Amirova L.M., Andrianova K.A., Amirov R.R.</i> Catalyst selection and optimization of curing process for benzoxazine binders.....	713
<i>Sokolov Y.P., Kulachenkov S.A., Lovchikov V.A., Emel'yanov G.A., Ilyina N.N.</i> Evaluation of copolymer composition homogeneity using mathematical modeling methods.....	728
Retraction notice to “Antioxidant potential and phenolic composition of <i>Cistanche tinctoria</i> : A comparative study of crude, flavonoid, and tannin extracts” [Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki, 2025, vol. 167, no. 2, pp. 242–253. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.242-253].....	739

Оригинальная статья

УДК 541.64+577.112.4

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.569-589>**Синтез и свойства гидрогелей на основе сополимеров
коллаген–пектин–метилметакрилат, синтезированных
в присутствии триэтилборана**

Ю.Л. Кузнецова¹, К.С. Гущина¹✉, В.В. Продаевич¹, М.Н. Егорихина², О.Н. Смирнова¹,
А.С. Вавилова¹, К.С. Губарева¹, И.Н. Чарыкова², Ю.П. Рубцова², Т.А. Ковылина³,
Л.Л. Семеничева¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия

²Приволжский исследовательский медицинский университет, г. Нижний Новгород, Россия

³Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород, Россия

✉ ksesha.gushchina@gmail.com

Аннотация

Синтезированы сополимеры коллаген–пектин–метилметакрилат в уксуснокислой дисперсии в присутствии аминного комплекса триэтилбора. Установлено, что температура синтеза практически не влияет на состав сополимера, а его морфология претерпевает значительные изменения. Использование аминного комплекса в сочетании с *n*-хиноном в синтезе сополимеров коллаген–пектин–метилметакрилат позволяет варьировать состав сополимера, молекулярную массу привитого полиметилметакрилата и морфологию в зависимости от строения *n*-хинона. В присутствии глутарового альдегида сформированы гидрогели на основе синтезированных сополимеров, поглощающие свойства и устойчивость в буферных растворах которых позволяют считать их перспективной основой материалов для регенеративной медицины. С помощью МТТ-теста установлено, что полученные материалы не обладают цитотоксичностью и оказывают стимулирующий эффект на рост клеток дермальных фибробластов человека. Анализ биосовместимости показал, что гидрогели коллаген–пектин–метилметакрилат могут быть использованы в качестве биостойких бактерицидных материалов.

Ключевые слова: регенеративная медицина, гидрогель, коллаген, пектин, метилметакрилат, *n*-хинон, триэтилбор, цитотоксичность, поглощение.

Закключение Комитета по этике. Выполненные исследования соответствуют этическим принципам, сформулированным в Хельсинской декларации (1964 г.) для исследований с участием людей. Забор биоматериала и получение культуры клеток с последующим их использованием для исследований *in vitro* были одобрены местным этическим комитетом ФГБОУ ВО «Приволжский исследовательский медицинский университет» (Нижний Новгород, Россия) (протокол № 09 от 30 июня 2023 г.). Культуры клеток, использованные в исследовании, получены в лаборатории биотехнологии ФГБОУ ВО «Приволжский исследовательский медицинский университет» и использованы только в лабораторных исследованиях.

Информированное согласие. Биологический материал отобран после получения письменного информированного согласия участников исследования.

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) и Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН». Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Для цитирования: Кузнецова Ю.Л., Гущина К.С., Продаевич В.В., Егорихина М.Н., Смирнова О.Н., Вавилова А.С., Губарева К.С., Чарыкова И.Н., Рубцова Ю.П., Ковылина Т.А., Семенычева Л.Л. Синтез и свойства гидрогелей на основе сополимеров коллаген–пектин–метилметакрилат, синтезированных в присутствии триэтилборана // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 569–589. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.569-589>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.569-589>

Synthesis and properties of hydrogels based on collagen–pectin–methyl methacrylate copolymers synthesized in the presence of triethylborane

Yu.L. Kuznetsova¹, K.S. Gushchina¹✉, V.V. Prodaevich¹, M.N. Egorikhina², O.N. Smirnova¹,
A.S. Vavilova¹, K.S. Gubareva¹, I.N. Charykova², Yu.P. Rubtsova², T.A. Kovylin³,
L.L. Semenycheva¹

¹National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

²Privolzhsky Research Medical University, Nizhny Novgorod, Russia

³G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, Russia

✉ ksesha.gushchina@gmail.com

Abstract

Collagen–pectin–methyl methacrylate copolymers were synthesized in an acetic acid dispersion in the presence of a triethylboron amine complex. The synthesis temperature was found to have little effect on the copolymer composition, while its morphology changed significantly. By using the amine complex in combination with *p*-quinone during the synthesis of collagen–pectin–methyl methacrylate copolymers, it was possible to vary the copolymer composition, the molecular weight of grafted polymethyl methacrylate, and the resulting morphology depending on the structure of the *p*-quinone used. Hydrogels based on the synthesized copolymers were formed in the presence of glutaric aldehyde. Their moisture-absorbing properties and stability in buffer solutions make them promising base materials for regenerative medicine. The absence of cytotoxicity and the stimulatory effect of the obtained materials on the growth of human dermal fibroblasts were demonstrated by the MTT assay. The analysis of biocidal activity indicates that collagen–pectin–methyl methacrylate hydrogels have a clear potential as fungus-resistant bactericidal materials.

Keywords: regenerative medicine, hydrogel, collagen, pectin, methyl methacrylate, *p*-quinone, triethylborane, cytotoxicity, moisture absorption

Institutional Review Board Statement. The studies were conducted in compliance with ethical regulations outlined in the Declaration of Helsinki (1964) for investigations involving humans. The extraction of biomaterial and the preparation of cell cultures for subsequent *in vitro* experiments were approved by the Ethics Committee of Privolzhsky Research Medical University (Nizhny Novgorod, Russia) (protocol no. 09 dated June 30, 2023). All cell cultures were obtained from the Laboratory of Biotechnology of Privolzhsky Research Medical University and used for laboratory research only.

Informed Consent Statement. Informed consent was obtained from all subjects involved in the study before the extraction of biomaterial.

Acknowledgments. The study was performed using the equipment of the Center for Collective Use “New Materials and Resource-Saving Technologies” (National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod) and the Center for Collective Use “Analytical Center of G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences”. Financial support was provided by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (basic part of the state assignment, project no. FSWR-2023-0025).

For citation: Kuznetsova Yu.L., Gushchina K.S., Prodaevich V.V., Egorikhina M.N., Smirnova O.N., Vavilova A.S., Gubareva K.S., Charykova I.N., Rubtsova Yu.P., Kovylina T.A., Semenycheva L.L. Synthesis and properties of hydrogels based on collagen–pectin–methyl methacrylate copolymers synthesized in the presence of triethylborane. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 569–589. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.569-589>. (In Russian)

Введение

Гидрогели на основе природных полимеров являются перспективными материалами в качестве повязок для ран различной этиологии. Они способствуют заживлению поврежденных тканей, благодаря биосовместимости, биоразлагаемости, биологической активности, способности удерживать большое количество влаги, водо- и газопроницаемости, биомиметической структуре, способствующим адгезии, росту и пролиферации клеток [1–4]. Биополимеры природного происхождения чаще всего получают при переработке морепродуктов (коллаген, полисахариды и др.) или растительного сырья (пектин, изолят и др.) [5–8]. Биополимеры проявляют уникальные антиоксидантные, биоцидные, гемостатические свойства [9], которые подчеркивают важность их изучения как потенциальной альтернативы обычным материалам. Необходимым дополнительным этапом при формировании гидрогелей на основе природных полимеров является введение дополнительных модификаторов, позволяющих получить устойчивые трехмерные структуры [10–14].

Как показано ранее [15], представляют интерес сополимеры на основе коллагена, пектина и метилметакрилата (ММА), полученные в присутствии комплекса триэтилбора с гексаметилендиамином (ТЭБ-ГМДА) в уксуснокислой дисперсии, содержащей до 2.5 % природных полимеров. Соплимеры коллаген–пектин–ММА имеют сшитую структуру, формирование которой связано с образованием привитого сополимера двумя путями — «grafting from» и «grafting to». Такие полимеры перспективны для получения скаффолдов. Однако серьезным недостатком получения трехмерных структур в указанных условиях является разделение реакционной массы по окончании синтеза на две фазы: дисперсию и пену на поверхности. Цель настоящей работы состоит в получении однородных дисперсий сополимеров коллаген–пектин–ММА и устойчивых гидрогелей на их основе, а также анализ цитотоксичности

для оценки возможности использования таких гидрогелей в скаффолд-технологиях. Для достижения поставленной цели использованы два подхода: повышение исходной концентрации природных полимеров и введение *n*-хинонов совместно с борорганическими соединениями в состав реакционной смеси полимеризата, заметно влияющих на параметры процесса и конечного продукта, благодаря участию в стадиях полимеризации, как это показано в работе [16].

1. Материалы и методы

1.1. Материалы. Органические растворители и мономеры очищали по общепринятым методикам [17]. ММА квалификации ч.д.а. (Sigma Aldrich, США) отмывали от ингибитора 10 %-ным водным раствором щелочи, затем дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод, сушили сульфатом натрия и перегоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с температурой 25 °С/2.93 кПа. Коллаген выделяли из кожи трески по запатентованной методике [18]. Пектин пищевой («С.Пудовъ», Россия), ТЭБ-ГМДА (АО «Авиабор», Россия) и 50 %-ный водный раствор глутарового альдегида (Русхим, Россия) использовали без предварительной очистки.

1.2. Синтез сополимеров. Для проведения синтеза использовали трехгорлую колбу, в которую на первом этапе помещали 30 мл 3 %-ной уксуснокислой дисперсии, содержащей 0.3–0.9 г коллагена и 0.3–0.9 г пектина, и нагревали на водяной бане до 60–70 °С или оставляли без нагрева в атмосфере аргона. По достижении заданной температуры добавляли комплекс ТЭБ-ГМДА при массовом соотношении борорганическое соединение/природные полимеры, равном 1 : 5 или 1 : 6, выдерживали 0.5 ч и добавляли мономер (0.6–1.8 г ММА или раствор *n*-хинона с концентрацией 0.0025 % мольн. в ММА). Реакционную смесь выдерживали еще 3 ч в атмосфере аргона при постоянном перемешивании. Для формирования гидрогелей добавляли 5 %-ный водный раствор глутарового альдегида.

1.3. Определение остаточного мономера. Количество остаточного мономера определяли бромированием по методу Кноппа [19]. Содержание мономера в % вычисляли по формуле:

$$X, \% = \frac{(a - b)M}{200m},$$

где *a* и *b* – объемы раствора Na₂S₂O₃, затраченного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, мл; *M* – молярная масса ММА, г/моль; *m* – навеска образца сополимера, г.

На основе полученного значения рассчитывали массы непрореагировавшего мономера (*m*_{ост.м.}) и мономера, вошедшего в состав сополимера (*m*_{синт.ч.}):

$$m_{\text{ост.м.}} = \frac{X \times m_{\text{р.с.}}}{100},$$

$$m_{\text{синт.ч.}} = m_{\text{исх.м.}} - m_{\text{ост.м.}},$$

где *X* – содержание остаточного мономера в реакционной смеси, %; *m*_{р.с.} – масса реакционной смеси, г; *m*_{ост.м.} – масса непрореагировавшего мономера, г; *m*_{исх.м.} – начальная масса мономера, использованного в синтезе, г; *m*_{синт.ч.} – масса мономера, вошедшего в состав сополимера, г.

1.4. Определение содержания азота в сополимере определяли методом CHNS-анализа на элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar GmbH, Германия).

1.5. Ферментативный гидролиз сополимеров ММА проводили с использованием коллагеназы и пектиназы. Образцы сополимеров предварительно высушивали. Затем к образцу добавляли коллагеназу (4 % от массы сополимера) и воду (10 мл на 0.1 г сополимера). Смесь выдерживали в течение 1 сут, затем добавляли пектиназу (4 % от массы сополимера) и инкубировали еще в течение суток, а затем отфильтровывали. Оставшийся на фильтре полиметилметакрилат (ПММА) растворяли в хлороформе и концентрировали при пониженном давлении.

1.6. Гель-проникающая хроматография. Определение молекулярно-массовых характеристик уксуснокислой дисперсии сополимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии с использованием “Knauer Smartline” (Германия) системы с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300×7.8 мм), средний диаметр пор 10^4 , 10^5 Å, и рефрактометрическим детектором. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран при скорости потока 2 мл/мин. Температура составляла 40 °С. Для градуировки использованы полистирольные стандарты со значением молекулярных масс в диапазоне от 2700 до 2570000 Да.

1.7. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Изображения поверхности сополимеров после лиофильной сушки получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-IT300LV (Япония) в режиме низкого вакуума с разрешением 4.0 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ и при увеличении от $5\times$ до $2000\times$ в пересчете на размер отпечатка 10×12 см.

1.8. Оценка влагопоглощения. Для анализа влагопоглощения гидрогелевые образцы сушили в вакууме до постоянной массы. Взвешенные образцы гидрогеля помещали в 2.5–5 мл дистиллированной воды и через определенные промежутки времени определяли массу поглощенной воды.

1.9. Оценка устойчивости. Для оценки устойчивости использовали гидрогелевые образцы без предварительного высушивания. Образец помещали в фосфатный буферный раствор с pH 6.8, 7.2 и 7.4, приготовленный из соответствующего стандарт-титра, через сутки извлекали, удаляли излишки влаги фильтровальной бумагой, взвешивали и снова помещали в раствор. Измерения массы проводили через каждые сутки в течение 28 дней.

1.10. МТТ-тест. Образцы гидрогелей предварительно отмывали от остаточных мономеров хлороформом в аппарате Сокслета, высушивали, вымачивали в буферном растворе с pH 7.3 (с контролем постоянства значения pH) в течение нескольких суток. Оценку цитотоксичности образцов гидрогелей проводили с помощью МТТ-теста согласно ГОСТ Р ИСО 10993-5:2009 [20]. Для получения экстракта испытуемые образцы помещали в ростовую среду ДМЕМ/F12 с добавлением антибиотиков и 2 %-ной телячьей эмбриональной сыворотки и инкубировали в CO_2 -инкубаторе в течение 24 ч. Одновременно с началом экстракции клетки тестовой культуры – дермальные фибробласты человека – высевали с концентрацией 100 тыс. кл/мл на лунки 96-луночного планшета в полной ростовой среде (среда ДМЕМ/F12 с добавлением антибиотиков пенициллин/стрептомицин, глутамина и 10 %-ной телячьей эмбриональной сыворотки) и культивировали в CO_2 -инкубаторе в течение 24 ч. Культуры были получены и охарактеризованы в лаборатории биотехнологий ФГБОУ ВО «Приволжский исследовательский медицинский университет». Метод получения культур подробно описан в работе [21]. Полученные экстракты разводили ростовой средой в соотношениях 1:1; 1:2; 1:4; 1:8. Затем экстракты и их разведения раскапывали на подготовленную тестовую культуру в плоскодонном 96-луночном планшете, по 8 лунок

каждый. Через 72 ч культивирования с экстрактами оценивали состояние культуры на поверхности опытных и контрольных лунок с помощью инвертированного микроскопа Leica DMI 3000 B с программным обеспечением LAS v. 4.3 (Leica Microsystems, Германия). Затем в каждую лунку вносили 20 мкл раствора 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид и снова помещали планшет в CO₂-инкубатор. Спустя 3 ч отбирали супернатант, замещали на равный объем раствора диметилсульфоксида и регистрировали оптическую плотность (A , отн. ед) при 540 нм на анализаторе INFINITI F50 (Tecan Austria GmbH, Австрия). Цитотоксичность суточного экстракта и его разведений в сравнении с контрольными образцами оценивали колориметрически по относительной интенсивности роста (OIP) клеток тестовой культуры.

$$OIP, \% = \frac{\bar{A}_{\text{в опытной серии}}}{\bar{A}_{\text{в контрольной серии}}} \times 100\%,$$

где \bar{A} – средняя оптическая плотность.

Для оценки цитотоксичности были выделены следующие ранги: ранг 0 ($OIP = 100\%$) и ранг 1 ($OIP = 99\text{--}70\%$), соответствующие отсутствию цитотоксичности, ранг 2 ($OIP = 69\text{--}50\%$), ранг 3 ($OIP = 49\text{--}25\%$) и ранг 4–5 ($OIP = 24\text{--}0\%$), отвечающие легкой, средней и выраженной степеням цитотоксичности, соответственно.

1.11. Бактерицидную активность определяли по отношению к ассоциации тест-культур бактерий *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Bacillus subtilis*. Наличие бактерицидных свойств устанавливали по величине зоны ингибирования роста бактерий вокруг исследуемого объекта, помещенного на агаризованную среду МПА. Условия культивирования – термостатирование при 37 °С в течение 24 ч.

1.12. Грибостойкость. Испытания на грибостойкость проводили по ГОСТ 9.049-91 [22]. В качестве тест-культур использованы микроскопические грибы – активные деструкторы полимерных материалов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium*, *Trichoderma viride*. Образцы испытуемого материала помещали в чашки Петри и инокулировали суспензией ассоциации спор тест-культур грибов, после чего помещали в термостат на 28 сут при температуре 29 ± 2 °С и влажности $\geq 90\%$. Материал считали грибостойким, если он получал оценку 0–1 балл.

2. Результаты и их обсуждение

Для реализации первого подхода, связанного с увеличением концентраций исходных веществ, в синтезе сополимеров использовали уксуснокислую дисперсию, содержащую 0.75 г коллагена, 0.75 г пектина, 1.5 г ММА и 0.25 г ТЭБ-ГМДА. Увеличение концентрации природных полимеров и мономера с 2.5 [15] до 5 % является достаточно эффективным для получения однородной дисперсии сополимера коллаген–пектин–ММА как при комнатной (СПЛ-1) (рис.1, а), так и при повышенной температуре синтеза (СПЛ-2) (рис.1, б). Для сопоставления важных для скаффолдов свойств гидрогелей с включенным синтетическим фрагментом ПММА получены образцы сополимера коллаген–пектин в присутствии ТЭБ-ГМДА, но без добавления ММА (СПЛ-3). Дисперсия сополимера коллаген–пектин при температуре синтеза 70 °С совершенно иного цвета (рис. 1, в).



Рис. 1. Фото дисперсий сополимеров СПЛ-1 (а), СПЛ-2 (б) и СПЛ-3 (в)

Fig. 1. Photos of copolymer dispersions SPL-1 (a), SPL-2 (b), and SPL-3 (c)

Влияние добавок на структуру и свойства сополимеров контролировали по физико-химическим характеристикам. Исследование содержания азота в полимерном продукте, выделенном из водной фазы синтеза, свидетельствует о том, что коллаген входит в состав сополимера, причем его содержание в сополимерах варьируется в зависимости от условий получения (рис. 2). Так, для сополимеров коллаген–пектин–ММА СПЛ-1 и СПЛ-2, отличающихся температурой синтеза, массовые доли азота и коллагена близки по значениям, но они практически в два раза ниже, чем для сополимера СПЛ-3, не содержащего ПММА, что вполне логично.

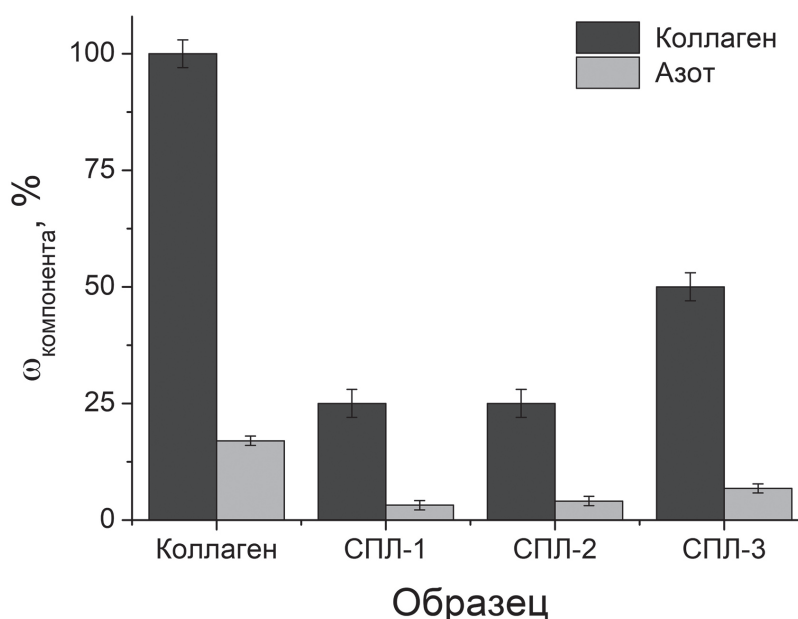


Рис. 2. Содержание азота и коллагена в образцах согласно данным элементного анализа

Fig. 2. Nitrogen and collagen content in the samples according to elemental analysis data

Интересная информация о морфологии лиофильно высушенных сополимеров получена с помощью СЭМ (рис. 3). Если для СПЛ-1, полученного при комнатной температуре, характерна ажурная морфология поверхности (рис. 3, в), которая ближе к таковой для пектина (рис. 3, б), то для СПЛ-2 (рис. 3, г) наблюдается волокнообразное строение поверхности, но с элементами в виде мелких ответвлений, характерных для пектина. Эти различия, вероятно, связаны с известными изменениями строения природных полимеров при повышении температуры. При этом размеры пор для СПЛ-1 (рис. 3, в) и СПЛ-2 (рис. 3, г) сопоставимы. Совершенно иная морфология у сополимера коллаген–пектин СПЛ-3 (рис. 3, д), который представляет собой хаотически сшитый образец с размером пор широкого диапазона.

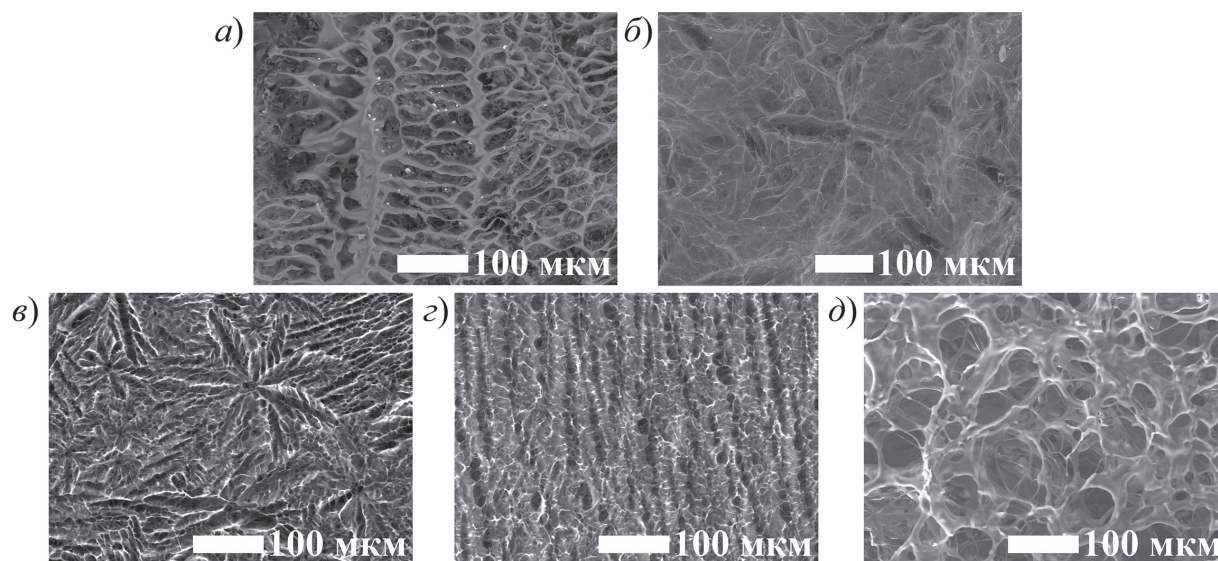
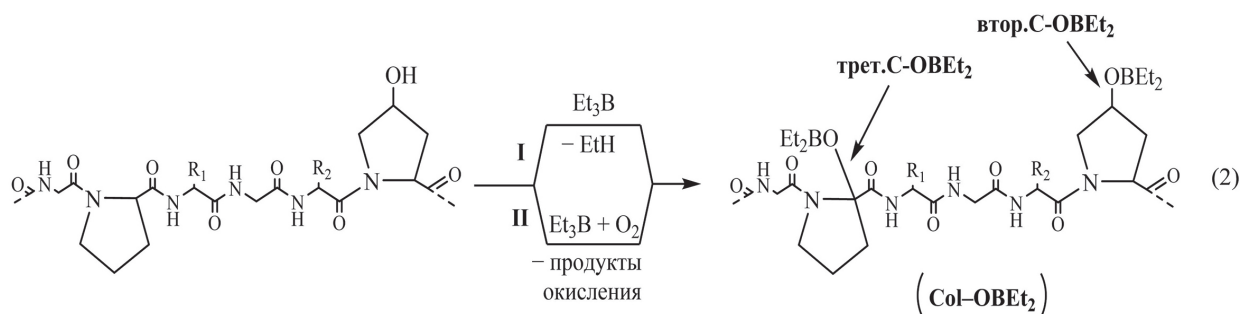


Рис. 3. СЭМ-изображения лиофильно высушенных образцов коллагена (а), пектина (б), сополимеров СПЛ-1 (в), СПЛ-2 (г), СПЛ-3 (д)

Fig. 3. SEM images of the freeze-dried samples of collagen (a), pectin (b), and copolymers SPL-1 (c), SPL-2 (d), and SPL-3 (e)

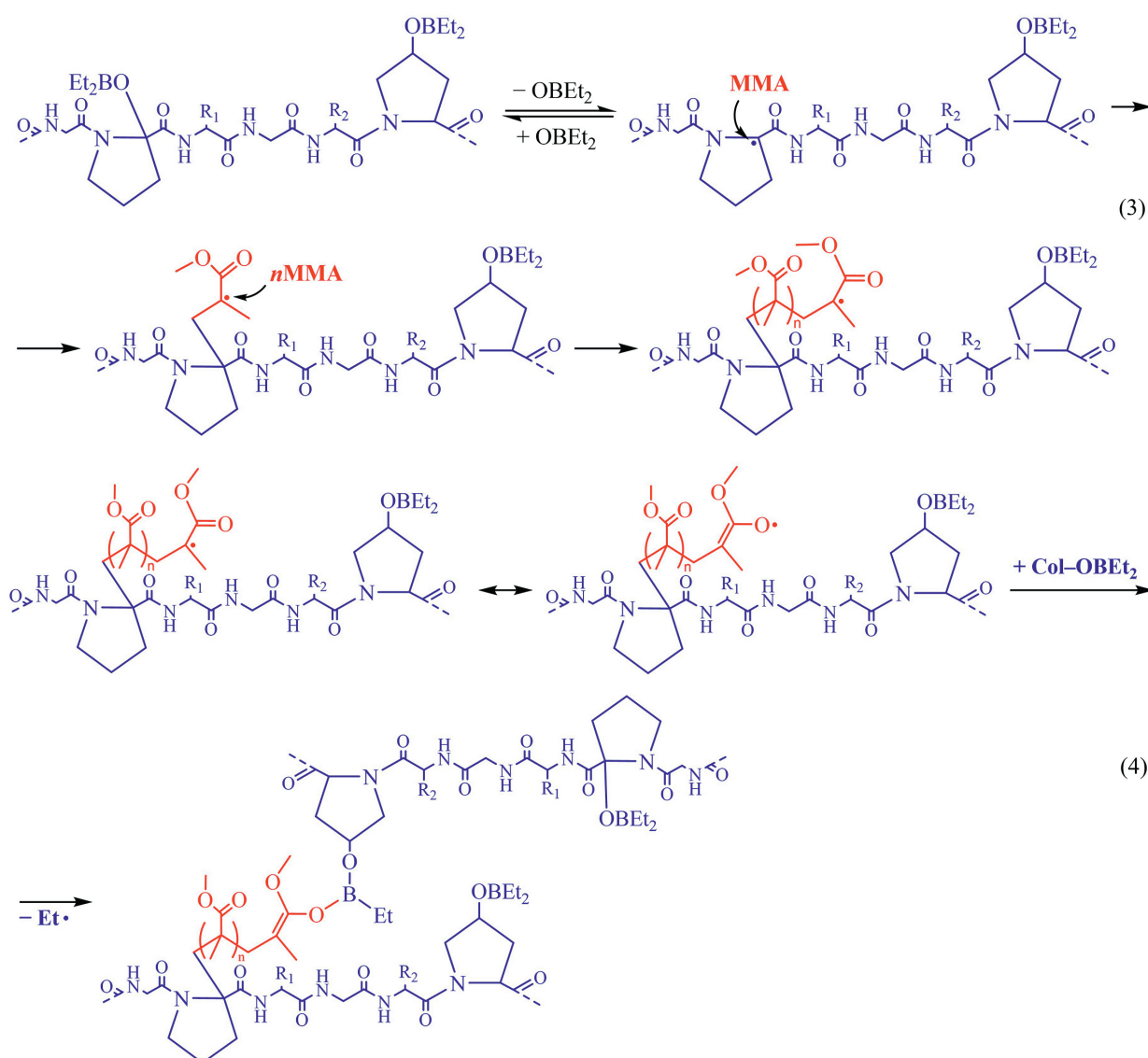
Введение *n*-хинонов совместно с борорганическими соединениями в состав реакционной смеси с акриловыми мономерами также позволило получить однородные дисперсии сополимера коллаген–пектин–ММА даже при концентрации природных полимеров 2–2.5 % [15]. Вероятно, это связано с тем, что хиноны способствуют снижению молекулярной массы акрилового фрагмента [16, 23, 24], поэтому в настоящем исследовании в синтезе сополимеров коллагена–пектина–ММА использованы *n*-хиноны различного строения: бензохинон (БХ), метил-бензохинон (МБХ), 2,6-диметокси-бензохинон (2,6-ДМОБХ), 2,5-ди-*трет*-бутил-бензохинон (2,5-ДТББХ) и дурохинон (ДХ). Предполагается следующая схема образования сополимера. При добавлении ТЭБ-ГМДА в уксуснокислую дисперсию высвобождается ТЭБ из комплекса (схема 1), который борирует коллаген (схема 2) или пектин.



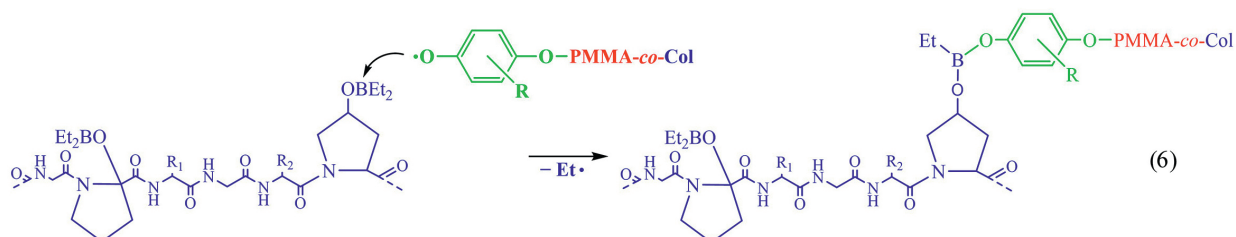
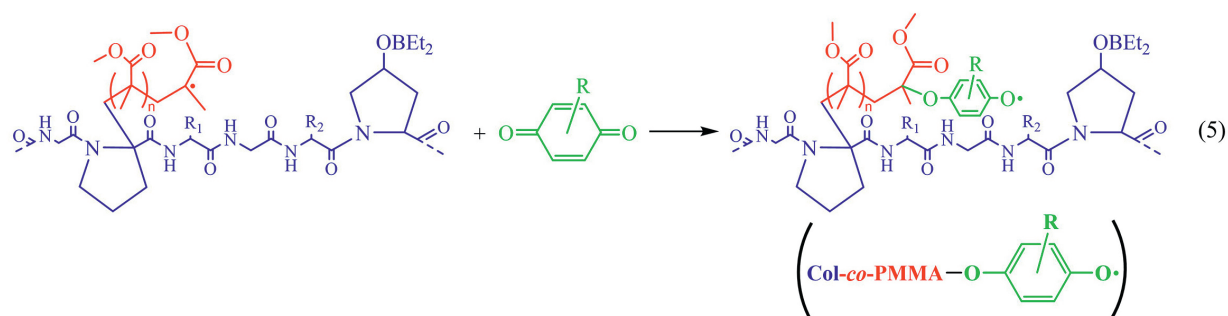
Борирование осуществляется за счет взаимодействия ТЭБ по гидроксильным группам природных полимеров (схема 2, направление I) по известной реакции, катализатором которой выступают карбоновые кислоты [25]. В этом случае группа OBEt_2 располагается при вторичном атоме углерода. Поскольку невозможно полностью исключить присутствие кислорода в реакционной массе, и ввиду исключительной чувствительности борорганических соединений к кислороду, реализуется также и направление II (схема 2), которое связано

с окислением ТЭБ, приводящим к образованию радикалов Et^\bullet , EtO^\bullet , $\text{Et}_2\text{BO}^\bullet$ и др. [26]. Этоксид-радикалы отрывают атом водорода от третичного атома углерода природного полимера [27], а образующийся третичный макрорадикал рекомбинирует с боросильными радикалами. Подобные реакции подтверждены методом ЭПР-спектроскопии для гомополимеризации акриловых мономеров в присутствии системы алкилборан–кислород [28]. Фрагменты трет.С- OBEt_2 , образующиеся за счет направления II (схема 2), являются инициаторами привитой полимеризации (схема 3), а фрагменты втор.С- OBEt_2 , образующиеся за счет направления I (схема 2), выступают передатчиками цепи (схема 4), обрывающими материальную цепь.

Таким образом, борированный природный полимер позволяет осуществлять прививку синтетического полимера двумя путями: «grafting from» (схема 3) и «grafting to» (схема 4), что приводит к образованию сополимера сшитой структуры.



Введение в реакционную массу *n*-хинона добавляет стадию взаимодействия *n*-хинона с радикалом роста (схема 5) и последующее радикальное замещение на борированном природном полимере (схема 6).



Превращения с участием *n*-хинона позволяют регулировать молекулярную массу привитого ПММА в зависимости от строения *n*-хинона.

Для оценки влияния строения *n*-хинона на конверсию ММА и молекулярно-массовые характеристики привитого ПММА синтез сополимеров проводили при 60 °С в уксуснокислой дисперсии, содержащей 1 % коллагена и 1 % пектина (2 % природных полимеров), к которой прибавляли ТЭБ-ГМДА, а затем ММА с растворенным в нем *n*-хиноном. По окончании синтеза в реакционной колбе наблюдали бесцветную однородную дисперсию, более вязкую по сравнению с исходной дисперсией коллагена и пектина. Анализ конечных продуктов показал, что введение *n*-хинона снижает конверсию мономера (табл. 1) по сравнению с сополимерами коллагена и ММА, синтезированными без хинона [16]. Минимальная конверсия наблюдается в случае самого сильного ингибитора – БХ. Для остальных *n*-хинонов не прослеживается строго соответствия ингибирующего действия и конверсии.

Органическую часть из дисперсии после синтеза экстрагировали хлороформом. В хлороформенных вытяжках не был обнаружен гомополимер ПММА, следовательно, весь прореагировавший ММА входил в состав сополимера. Лиофильно высушенные сополимеры обрабатывали последовательно ферментами коллагеназой, а затем пектиназой для удаления фрагментов природных полимеров и анализировали оставшийся синтетический полимер. Как показал анализ ГПХ, введение *n*-хинонов в синтез сополимеров значительно снижает молекулярные массы привитого ПММА в сравнении с таковым без хинона (табл. 1), что обусловлено эффективной передачей цепи за счет системы алкилборан – *n*-хинон [29]. Снижение полидисперсности, вероятно, связано с протеканием контролируемой полимеризации, которая характерна для этой системы [30]. Результаты анализа синтетического фрагмента сополимеров показали, что молекулярно-массовые характеристики зависят и от строения использованного *n*-хинона. Так, в случае более сильных ингибиторов (БХ, МБХ и 2,6-ДМОБХ) молекулярные массы значительно ниже, а полидисперсность выше, чем в случае наиболее слабых ингибиторов (2,5-ДТББХ и ДХ). Это свидетельствует о том, что доля контролируемой полимеризации, видимо, в случае слабых ингибиторов выше, что согласуется с данными, полученными при изучении гомополимеризации ММА [31] и сополимеризации коллагена и ММА [16] в присутствии системы алкилборан–*n*-хинон.

Табл. 1. Конверсия ММА и молекулярно-массовые характеристики сополимеров коллаген–пектин–ММА, синтезированных из 0.12 г ТЭБ–ГМДА, 0.3 г коллагена, 0.3 г пектина, 0.6 г ММА и 0.0016 г БХ, 0.0025 г ДХ, 0.0033 г 2,5-ДТББХ, 0.0018 г МБХ или 0.0025 г 2,6-ДМОБХ (* – данные из работы [27])

Table 1. MMA conversion and molecular weight characteristics of collagen–pectin–MMA copolymers synthesized from 0.12 g TEB-HMDA, 0.3 g collagen, 0.3 g pectin, 0.6 g MMA, as well as 0.0016 g BQ, 0.0025 g DQ, 0.0033 g 2,5-DTBBQ, 0.0018 g MBQ, or 0.0025 g 2,6-DMOBQ (* – data from [27])

Хинон	Конверсия ММА, %	Молекулярно-массовые характеристики привитого ПММА		
		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
—*	100	214.0	570.0	2.7
БХ	87.2	2.5	4.7	1.9
МБХ	96.1	1.3	2.9	2.2
2,6-ДМОБХ	94.7	2.6	4.3	1.7
2,5-ДТББХ	98.2	67.0	110.0	1.6
ДХ	90.7	78.9	100.2	1.3

Морфология полученных лиофильно высушенных образцов сополимеров (рис. 4) отличается от морфологии исходных коллагена и пектина (рис. 3, а и б соответственно) и представляет собой сложную суперпозицию фрагментов полимеров, входящих в их состав. Очевидно, что природа хинона также оказывает влияние на морфологию поверхности, что демонстрирует рис. 4, а–д.

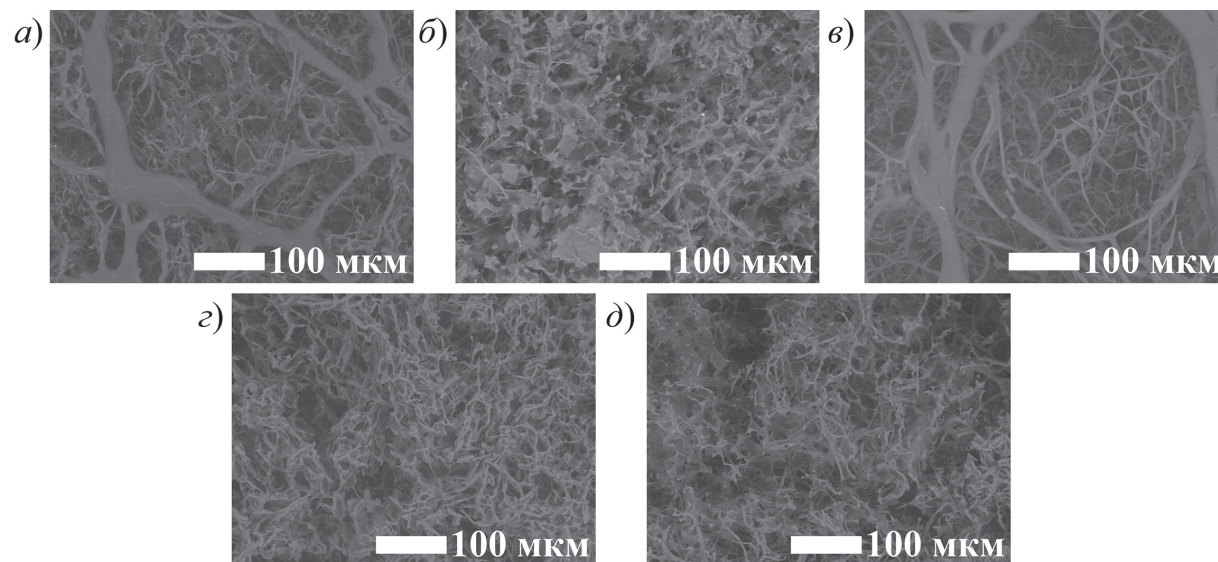


Рис. 4. СЭМ-изображения лиофильно высушенных образцов сополимеров коллаген–пектин–ММА, синтезированных в присутствии *p*-хинонов: БХ (а), МБХ (б), 2,6-ДМОБХ (в), 2,5-ДТББХ (г), ДХ (д)
Fig. 4. SEM images of the freeze-dried samples of collagen–pectin–MMA copolymers synthesized in the presence of *p*-quinones: BQ (a), MBQ (b), 2,6-DMOBQ (c), 2,5-DTBBQ (d), and DQ (e)

Таким образом, строение *p*-хинона не оказывает заметного влияния на конверсию мономера, а молекулярные массы синтетического фрагмента возможно контролировать за счет используемых *p*-хинонов.

Разработанные методики синтеза сополимеров были положены в основу создания материалов для регенеративной медицины. С целью повышения их структурной устойчивости в состав исходной смеси для получения гидрогелей вводили незначительные количества глутарового альдегида, являющегося эффективным сшивающим агентом для белков [32, 33]. Разработанная методика использована для синтеза гидрогелей коллаген–пектин (СПЛ-3Г), коллаген–пектин–ММА при комнатной температуре (СПЛ-1Г) и 70 °С (СПЛ-2Г), содержащих 5 % природных полимеров и 5 % ММА, а также с введением *n*-хинонов (БХГ, МБХГ, 2,6-ДМОБХГ, 2,5-ДТББХГ и ДХГ) при 60 °С в дисперсии, содержащей 6 % природных полимеров и 6 % ММА. Для всех образцов оценивали влагопоглощение и структурную устойчивость – параметры, необходимые для последующей оценки цитотоксичности. Влагопоглощение составляет ≥ 400 % от исходной массы сухого образца (рис. 5, а).

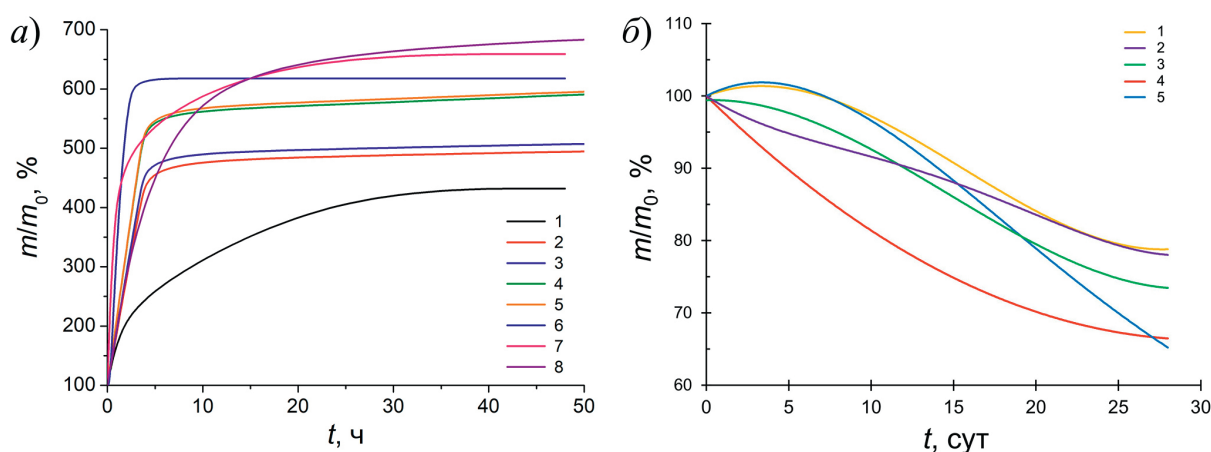


Рис. 5. Влагопоглощение лиофильно высушенных гидрогелей коллаген–пектин–ММА: СПЛ-1Г (1); 2,5-ДТББХГ (2); 2,6-ДМОБХГ (3); ДХГ (4); БХГ (5); СПЛ-2Г (6); СПЛ-3Г (7); МБХГ (8) (а) и устойчивость гидрогелей коллаген–пектин–ММА, содержащих БХГ (1), 2,5-ДТББХГ (2), ДХГ (3), МБХГ (4), 2,6-ДМОБХГ (5), в буферном растворе (m_0 – исходная масса гидрогеля, m – масса гидрогеля в момент времени) (б)

Fig. 5. Moisture absorption of freeze-dried collagen–pectin–MMA hydrogels: SPL-1G (1); 2,5-DTBBQG (2); 2,6-DMOBQG (3); DQG (4); BQG (5); SPL-2G (6); SPL-3G (7); MBQG (8) (a) and stability of collagen–pectin–MMA hydrogels containing BQG (1), 2,5-DTBBQG (2), DQG (3), MBQG (4), 2,6-DMOBQG (5) in buffer solution (m_0 is the initial mass of hydrogel, m is the mass of hydrogel at certain time point) (b)

Наилучшее влагопоглощение демонстрирует гидрогель, полученный при добавлении в реакционную смесь МБХГ. Такой результат, вероятно, обусловлен самой низкой молекулярной массой привитого гидрофобного ПММА (табл. 1). Все образцы успешно прошли испытания на структурную устойчивость при центрифугировании образцов в течение 30 мин при комнатной температуре в буферных растворах с pH 6.8 и 7.2 путем визуальной оценки целостности формы образцов по методике [34].

Поскольку стабильность гидрогелей как материалов для регенерации ткани является одним из ключевых свойств, оценено изменение массы сополимеров с хинонами в буферном растворе с pH 7.4 в течение 30 сут (рис. 5, б). Потеря массы составляет 30 % от исходной массы гидрогеля для МБХГ и 2,6-ДМОБХГ и 40 % для остальных образцов с *n*-хинонами. Наименьшая устойчивость наблюдается у образца МБХГ. Разрушение образцов связано, видимо, с вымыванием части природных полимеров.

Оценены биомедицинские характеристики (цитотоксичность и грибоустойчивость) образца СПЛ-2Г, поскольку, с одной стороны, остатки борсодержащего инициатора могут быть при-

чиной токсичности гидрогелей, а с другой стороны, могут оказывать подавляющее действие на рост плесневых грибов и бактерий. Установлено, что цитотоксичность образца СПЛ-2Г (суточный экстракт и его разведения) соответствуют рангу 0–1 (табл. 2). Следует отметить, что при разведениях экстракта 1 : 2 – 1 : 8 наблюдается незначительная стимуляция роста клеток, о чем свидетельствует повышение *ОИР* в ~1.2 раза по сравнению с контрольным опытом. Это может быть обусловлено известным в биологии эффектом малых доз, заключающемся в различном характере воздействия малой дозы и концентрата вещества на биологические объекты.

Табл. 2. Цитотоксичность суточного экстракта образца СПЛ-2Г и его разведений относительно клеток дермальных фибробластов человека

Table 2. Cytotoxicity of the one-day extract of sample SPL-2G and its dilutions in relation to human dermal fibroblasts

Серия ($n = 8$)	A , отн. ед.	<i>ОИР</i> , %	Уровень цитотоксичности
Контроль	0.54 ± 0.01	100	0
Экстракт	$0.418 \pm 0.006^*$	77	1
Экстракт 1 : 1	0.544 ± 0.005	100	0
Экстракт 1 : 2	$0.64 \pm 0.02^*$	117	0
Экстракт 1 : 4	$0.64 \pm 0.02^*$	118	0
Экстракт 1 : 8	$0.65 \pm 0.02^*$	119	0

* $p < 0.05$ критерий Вилкоксона

Микроскопические исследования демонстрируют наличие на поверхности пластика во всех лунках плотного монослоя, сформированного веретеновидными клетками с выраженными отростками и четкими контурами (рис. 6). Микроскопическая картина согласуется с результатами колориметрического анализа.

Биоцидная активность пленочных материалов обеспечивает безопасность их использования, так как предотвращает размножение бактерий на материале. Грибостойкость полимерной пленки отражает устойчивость материала к биоповреждениям, то есть способность сопротивляться воздействию грибов-деструкторов, которые используют материал в качестве источника питания. Однако при наличии внешних загрязнений, поддерживающих рост грибов-деструкторов, продукты жизнедеятельности микромицетов способны оказывать негативное, разрушающее воздействие на материал. Результаты испытаний показали, что образцы СПЛ-2Г проявляют бактерицидность по отношению к ассоциации тест-культур *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, зона ингибирования роста которых составляет 18 мм. Установлены грибостойкие свойства гидрогелей СПЛ-2Г. Рост грибов на всех вариантах образцов не обнаружен, то есть оценка роста составляет 0 баллов. Таким образом, разработанные составы гидрогелей могут быть использованы в качестве грибостойких и бактерицидных материалов.

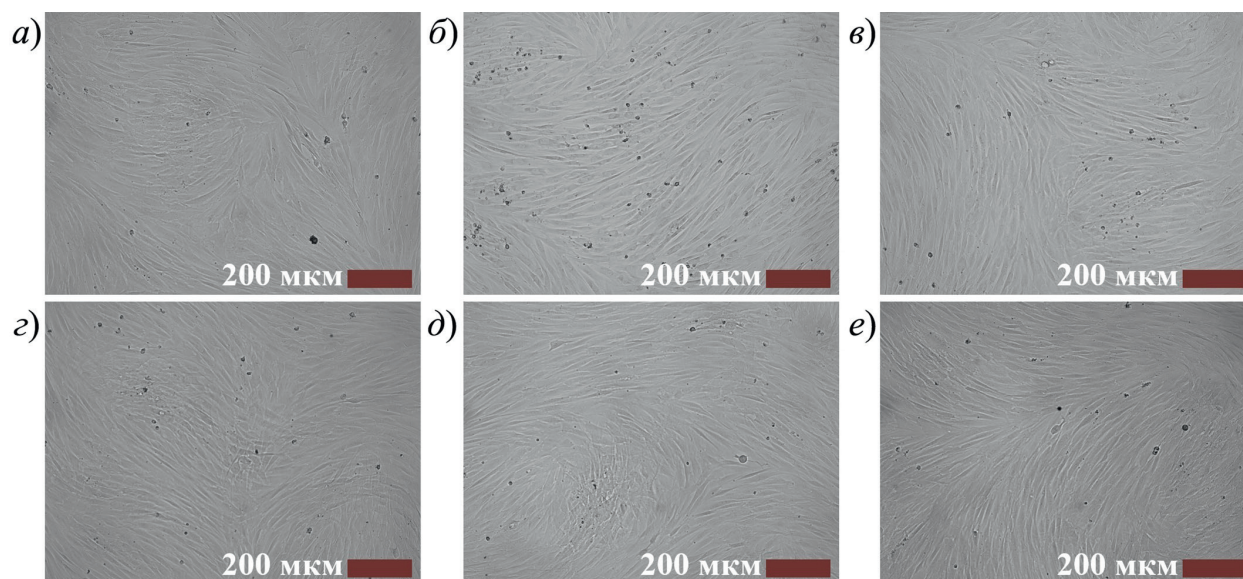


Рис. 6. Состояние культуры дермальных фибробластов человека после культивирования с суточным экстрактом образца СПЛ-2Г: контрольный опыт (а), экстракт (б) и разведения 1 : 1 (в), 1 : 2 (г), 1 : 4 (д), 1 : 8 (е)

Fig. 6. Condition of the cell culture of human dermal fibroblasts after cultivation with the one-day extract of sample SPL-2G: control (a), extract (b), and dilutions 1 : 1 (c), 1 : 2 (d), 1 : 4 (e), and 1 : 8 (f)

Заключение

Разработаны условия получения однородных гидрогелей на основе сополимеров коллаген–пектин–ММА с использованием двух подходов: повышения исходной концентрации природных полимеров и введения *n*-хинонов совместно с борорганическими соединениями в состав реакционной смеси полимеризата, заметно влияющих на параметры процесса и свойства конечного продукта, благодаря участию в стадиях полимеризации. Проведен анализ их физико-химических свойств (молекулярно-массовые параметры, морфология, состав и структура). Новые гидрогели обладают рядом необходимых и востребованных характеристик, в частности, отсутствием цитотоксичности, биоцидными свойствами, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для использования в скаффолд-технологиях.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Liu L., Fan X., Lu Q., Wang P., Wang X., Han Y., Wang R., Zhang C., Han S., Tsuboi T., Dai H., Yeow J., Geng H. Antimicrobial research of carbohydrate polymer- and protein-based hydrogels as reservoirs for the generation of reactive oxygen species: A review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 260, Pt. 1. Art. 129251. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129251>.
2. Zhang R., Liu X., Zhang W., Cui B., Du Y., Huang Y., Li W., Liu Q., Ren C., Tang Z. A review of polysaccharide-based hydrogels: From structural modification to biomedical applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. V. 310, Pt. 4. Art. 143519. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.143519>.
3. Guo Y., Zhao C., Yan C., Cui L. Construction of cellulose/carboxymethyl chitosan hydrogels for potential wound dressing application // *Cellulose.* 2021. V. 28, No 15. P. 10013–10023. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04149-2>.

4. Huang W., Wang Y., Huang Z., Wang X., Chen L., Zhang Y., Zhang L. On-demand dissolvable self-healing hydrogel based on carboxymethyl chitosan and cellulose nanocrystal for deep partial thickness burn wound healing // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10, No 48. P. 41076–41088. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14526>.
5. Espinales C., Romero-Peña M., Calderón G., Vergara K., Cáceres P.J., Castillo P. Collagen, protein hydrolysates and chitin from by-products of fish and shellfish: An overview // *Heliyon*. 2023. V. 9, No 4. Art. e14937. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14937>.
6. Ozogul F., Cagali M., Šimat V., Ozogul Y., Tkaczewska J., Hassoun A., Kaddour A.A., Kuley E., Rathod N.B., Phadke G.G. Recent developments in valorisation of bioactive ingredients in discard/seafood processing by-products // *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 116. P. 559–582. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.007>.
7. Siddiqui S.A., Rahmadhia S.N., Nair S., Sabu S., Ahmad A., Sasidharan A. Unlocking the extraction potential of bionanomaterials from aquatic sources and byproducts – a comprehensive review // *Process Saf. Environ. Prot.* 2024. V. 191, Pt. A. P. 959–982. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.08.035>.
8. Wang M., Cheng Y., Li X., Nian L., Yuan B., Cheng S., Wang S., Cao C. Effects of microgels fabricated by microfluidic on the stability, antioxidant, and immunoenhancing activities of aquatic protein // *J. Future Foods*. 2025. V. 5, No 1. P. 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.jfutfo.2024.01.005>.
9. Mehvari F., Ramezanzade V., An J., Kim J., Dinari M., Kim J.S. Biopolymer-based hydrogels for biomedical applications: Bioactivity and wound healing properties // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 518. Art. 216093. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216093>.
10. Alsalhi A. Applications of selected polysaccharides and proteins in dentistry: A review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 260, Pt. 1. Art. 129215. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129215>.
11. Alqahtani N.F. Functionalized imidazolium ionic liquids-modified chitosan materials: From synthesis approaches to applications // *React. Funct. Polym.* 2024. V. 194. Art. 105779. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105779>.
12. Yang R., Xia C., Mei C., Li J. Integration of biopolymers in polyacrylic acid hydrogels: Innovations and applications in bioresources and bioproducts // *J. Bioresour. Bioprod.* 2025. V. 10, No 2. P. 145–169. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2024.12.005>.
13. Hou X., Lin L., Li K., Jiang F., Qiao D., Zhang B., Xie F. Towards superior biopolymer gels by enabling interpenetrating network structures: A review on types, applications, and gelation strategies // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2024. V. 325. Art. 103113. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103113>.
14. Patel D.K., Jung E., Priya S., Won S.-Y., Han S.S. Recent advances in biopolymer-based hydrogels and their potential biomedical applications // *Carbohydr. Polym.* 2024. V. 323. Art. 121408. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121408>.
15. Кузнецова Ю.Л., Лобанова К.С., Гущина К.С., Ведерникова Н.В., Румянцева В.О., Митин А.В., Хмелевский К.П., Вавилова А.С., Семеньева Л.Л. Особенности формирования 3D-структур для регенеративной медицины на основе коллагена, пектина и акриловых мономеров в присутствии комплекса триэтилбора с гексаметилендиаминном // *Все материалы: Энциклоп. справ.* 2024. Вып. 10. С. 17–26.
16. Kuznetsova Y.L., Gushchina K.S., Lobanova K.S., Chasova V.O., Egorikhina M.N., Grigoreva A.O., Malysheva Y.B., Kuzmina D.A., Farafontova E.A., Linkova D.D., Rubtsova Y.P., Semenicheva L.L. Scaffold chemical model based on collagen–methyl methacrylate graft copolymers // *Polymers*. 2023. V. 15, No 12. Art. 2618. <https://doi.org/10.3390/polym15122618>.
17. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. 7th ed. Waltham, MA: Butterworth-Heinemann, 2013. 1024 p.
18. Семеньева Л.Л., Астанина М.В., Кузнецова Ю.Л., Валетова Н.Б., Гераськина Е.В., Таранкова О.А. Способ получения укусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена // Патент РФ на изобретение № 2567171. 2015. Бюл. ФИПС № 31.
19. Морозов Л.А. *Методы анализа акрилатов и метакрилатов*. М.: Химия, 1972. 232 с.

20. ГОСТ Р ИСО 10993-5:2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследования на цитотоксичность: методы *in vitro*. М.: Стандартиформ, 2010. 10 с.
21. Egorikhina M.N., Kobyakova I.I., Charykova I.N., Linkova D.D., Rubtsova Y.P., Farafontova E.A., Aleynik D.Ya. Application of hydrogel wound dressings in cell therapy—approaches to assessment *in vitro* // *Int. J. Burns Trauma*. 2023. V. 13, No 2. P. 13–32.
22. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Издательство стандартов, 1992. 14 с.
23. Kuznetsova Y., Gushchina K., Sustaeva K., Mitin A., Egorikhina M., Chasova V., Semenycheva L. Grafting of methyl methacrylate onto gelatin initiated by tri-butylborane–2,5-di-tert-butyl-*p*-benzoquinone system // *Polymers*. 2022. V. 14, No 16. Art. 3290. <https://doi.org/10.3390/polym14163290>.
24. Кузнецова Ю.Л., Гущина К.С., Лобанова К.С., Румянцев В.О., Егорихина М.Н., Фарафонтова Е.А., Рубцова Ю.П., Семенычева Л.Л. Синтез привитых сополимеров трескового коллагена и акриламидов в присутствии системы алкилборан – *n*-хинон // *Изв. Вузов. Прикл. хим. биотехнол.* 2024. Т. 14, Вып. 3. С. 305–321. <https://doi.org/10.21285/achb.938>.
25. Köster R., Amen K.-L., Dahlhoff W.V. Borverbindungen, XXX. O-Dialkylborylierungen von sacchariden und polyolen // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975. Bd. 1975, H. 4. S. 752–788. <https://doi.org/10.1002/jlac.197519750417>.
26. Allies P.G., Brindley P.B. Mechanism of autoxidation of trialkylboranes // *J. Chem. Soc., B*. 1969. P. 1126–1131. <https://doi.org/10.1039/J29690001126>.
27. Liu S., Zheng Z., Li M., Wang X. Effect of oxidation progress of tributylborane on the grafting of polyolefins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 125, No 5. P. 3335–3344. <https://doi.org/10.1002/app.34232>.
28. Заремский М.Ю., Одинцова В.В., Плуталова А.В., Гурский М.Е., Бубнов Ю.Н. Реакции инициирования и реинициирования полимеризации под действием систем органоборан-кислород // *Высокомол. соед. Сер. Б*. 2018. Т. 60, Вып. 2. С. 123–133. <https://doi.org/10.7868/S230811391802002X>.
29. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Вилкова А.И., Скучилина А.С., Неводчиков В.И., Белодед Л.Н. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии бутилзамещенных *n*-хинонов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Вып. 6. С. 1119–1122.
30. Додонов В. А., Кузнецова Ю.Л., Лопатин М.А., Скатова А.А. Взаимодействие поли(метилметакрилат)-радикалов с некоторыми *n*-хинонами в присутствии три-*n*-бутилбора при полимеризации метилметакрилата // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Вып. 10. С. 2114–2119.
31. Кузнецова Ю.Л., Чесноков С.А., Зайцев С.Д., Додонов В.А. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон // *Высокомол. соед. Сер. Б*. 2010. Т. 52, вып. 3. С. 498–505.
32. Pegoretti A., Dong Y., Slouf M. Biodegradable matrices and composites // *Front. Mater.* 2020. V. 7. Art. 265. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00265>.
33. Perez-Puyana V., Jiménez-Rosado M., Romero A., Guerrero A. Crosslinking of hybrid scaffolds produced from collagen and chitosan // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 139. P. 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.198>.
34. Муравьев И.А. Биофармацевтические основы технологии лекарств и их использование в деятельности аптечных учреждений ГАПУ МЗ СССР. Пятигорск: ПФИ, 1983. 42 с.

References

1. Liu L., Fan X., Lu Q., Wang P., Wang X., Han Y., Wang R., Zhang C., Han S., Tsuboi T., Dai H., Yeow J., Geng H. Antimicrobial research of carbohydrate polymer- and protein-based hydrogels as reservoirs for the generation of reactive oxygen species: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, vol. 260, pt. 1, art. 129251. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129251>.

2. Zhang R., Liu X., Zhang W., Cui B., Du Y., Huang Y., Li W., Liu Q., Ren C., Tang Z. A review of polysaccharide-based hydrogels: From structural modification to biomedical applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2025, vol. 310, pt. 4, art. 143519. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.143519>.
3. Guo Y., Zhao C., Yan C., Cui L. Construction of cellulose/carboxymethyl chitosan hydrogels for potential wound dressing application. *Cellulose*, 2021, vol. 28, no. 15, pp. 10013–10023. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04149-2>.
4. Huang W., Wang Y., Huang Z., Wang X., Chen L., Zhang Y., Zhang L. On-demand dissolvable self-healing hydrogel based on carboxymethyl chitosan and cellulose nanocrystal for deep partial thickness burn wound healing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 48, pp. 41076–41088. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14526>.
5. Espinales C., Romero-Peña M., Calderón G., Vergara K., Cáceres P.J., Castillo P. Collagen, protein hydrolysates and chitin from by-products of fish and shellfish: An overview. *Heliyon*, 2023, vol. 9, no. 4, art. e14937. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14937>.
6. Ozogul F., Cagalj M., Šimat V., Ozogul Y., Tkaczewska J., Hassoun A., Kaddour A.A., Kuley E., Rathod N.B., Phadke G.G. Recent developments in valorisation of bioactive ingredients in discard/seafood processing by-products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, vol. 116, pp. 559–582. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.007>.
7. Siddiqui S.A., Rahmadhia S.N., Nair S., Sabu S., Ahmad A., Sasidharan A. Unlocking the extraction potential of bionanomaterials from aquatic sources and byproducts – a comprehensive review. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, vol. 191, pt. A, pp. 959–982. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.08.035>.
8. Wang M., Cheng Y., Li X., Nian L., Yuan B., Cheng S., Wang S., Cao C. Effects of microgels fabricated by microfluidic on the stability, antioxidant, and immunoenhancing activities of aquatic protein. *J. Future Foods*, 2025, vol. 5, no. 1, pp. 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.jfutfo.2024.01.005>.
9. Mehvari F., Ramezanzade V., An J., Kim J., Dinari M., Kim J.S. Biopolymer-based hydrogels for biomedical applications: Bioactivity and wound healing properties. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, vol. 518, art. 216093. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216093>.
10. Alsahhi A. Applications of selected polysaccharides and proteins in dentistry: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, vol. 260, pt. 1, art. 129215. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129215>.
11. Alqahtani N.F. Functionalized imidazolium ionic liquids-modified chitosan materials: From synthesis approaches to applications. *React. Funct. Polym.*, 2024, vol. 194, art. 105779. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105779>.
12. Yang R., Xia C., Mei C., Li J. Integration of biopolymers in polyacrylic acid hydrogels: Innovations and applications in bioresources and bioproducts. *J. Bioresour. Bioprod.*, 2025, vol. 10, no. 2, pp. 145–169. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2024.12.005>.
13. Hou X., Lin L., Li K., Jiang F., Qiao D., Zhang B., Xie F. Towards superior biopolymer gels by enabling interpenetrating network structures: A review on types, applications, and gelation strategies. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2024, vol. 325, art. 103113. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103113>.
14. Patel D.K., Jung E., Priya S., Won S.-Y., Han S.S. Recent advances in biopolymer-based hydrogels and their potential biomedical applications. *Carbohydr. Polym.*, 2024, vol. 323, art. 121408. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121408>.
15. Kuznetsova Yu.L., Lobanova K.S., Gushchina K.S., Vedernikova N.V., Rumyantseva V.O., Mitin A.V., Khmelevskiy K.P., Vavilova A.S., Semenycheva L.L. Peculiarities of formation of 3D structures for regenerative medicine based on collagen, pectin, and acrylic monomers in the presence of a triethylboron complex with hexamethylenediamine. *Polym. Sci., Ser. D.*, 2025, vol. 18, no. 1, pp. 190–197. <https://doi.org/10.1134/S1995421224702101>.
16. Kuznetsova Y.L., Gushchina K.S., Lobanova K.S., Chasova V.O., Egorikhina M.N., Grigoreva A.O., Malysheva Y.B., Kuzmina D.A., Farafontova E.A., Linkova D.D., Rubtsova Y.P., Semenycheva L.L.

- Scaffold chemical model based on collagen–methyl methacrylate graft copolymers. *Polymers*, 2023, vol. 15, no. 12, art. 2618. <https://doi.org/10.3390/polym15122618>.
17. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. 7th ed. Waltham, MA, Butterworth-Heinemann, 2013. 1024 p.
 18. Semenycheva L.L., Astanina M.V., Kuznetsova Y.L., Valetova N.B., Geras'kina E.V., Tarankova O.A. Method for production of acetic dispersion of high molecular fish collagen. Patent RF no. 2567171. *Byull. FIPS*, 2015, no. 31. (In Russian)
 19. Morozov L.A. *Metody analiza akrilatov i metakrilatov* [Methods for Analysis of Acrylates and Methacrylates]. Moscow, Khimiya, 1972. 232 p. (In Russian)
 20. State Standard R ISO 10993-5:2009. Medical devices. Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for *in vitro* cytotoxicity. Moscow, Standartinform, 2010. 10 p. (In Russian)
 21. Egorikhina M.N., Kobyakova I.I., Charykova I.N., Linkova D.D., Rubtsova Y.P., Farafontova E.A., Aleynik D.Ya. Application of hydrogel wound dressings in cell therapy—approaches to assessment *in vitro*. *Int. J. Burns Trauma*, 2023, vol. 13, no. 2, pp. 13–32.
 22. State Standard 9.049-91. Unified system of corrosion and ageing protection. Polymer materials and their components. Methods of laboratory tests for mould resistance. Moscow, Izd. Stand., 1992. 14 p. (In Russian)
 23. Kuznetsova Y., Gushchina K., Sustaeva K., Mitin A., Egorikhina M., Chasova V., Semenycheva L. Grafting of methyl methacrylate onto gelatin initiated by tri-butylborane–2,5-di-tert-butyl-*p*-benzoquinone system. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 16, art. 3290. <https://doi.org/10.3390/polym14163290>.
 24. Kuznetsova Yu.L., Gushchina K.S., Lobanova K.S., Rumyantseva V.O., Egorikhina M.N., Farafontova E.A., Rubtsova Yu.P., Semenycheva L.L. Synthesis of grafted copolymers of cod collagen and acrylamides in the presence of alkylborane – *p*-quinone system. *Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol.*, 2024, vol. 14, no. 3, pp. 305–321. <https://doi.org/10.21285/achb.938>. (In Russian)
 25. Köster R., Amen K.-L., Dahlhoff W.V. Borverbindungen, XXX. O-Dialkylborylierungen von sacchariden und polyolen. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1975, Bd. 1975, H. 4, S. 752–788. <https://doi.org/10.1002/jlac.197519750417>.
 26. Allies P.G., Brindley P.B. Mechanism of autoxidation of trialkylboranes. *J. Chem. Soc., B*, 1969, pp. 1126–1131. <https://doi.org/10.1039/J29690001126>.
 27. Liu S., Zheng Z., Li M., Wang X. Effect of oxidation progress of tributylborane on the grafting of polyolefins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, vol. 125, no. 5, pp. 3335–3344. <https://doi.org/10.1002/app.34232>.
 28. Zaremskii M.Yu., Odintsova V.V., Plutalova A.V., Gurskii M.E., Bubnov Yu.N. Reactions of initiation and reinitiation in polymerization mediated by organoborane–oxygen systems. *Polym. Sci., Ser. B*, 2018, vol. 60, no. 2, pp. 162–171. <https://doi.org/10.1134/S1560090418020082>.
 29. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Vilkova A.I., Skuchilina A.S., Nevodchikov V.I., Beloded L.N. Uncontrolled pseudoliving free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of butyl-*p*-benzoquinones // *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol. 56, no. 6, pp. 1162–1165. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0176-z>.
 30. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Lopatin M.A., Skatova A.A. Reactions of poly(methyl methacrylate) radicals with some *p*-quinones in the presence of tri-*n*-butylboron in methyl methacrylate polymerization. *Russ. Chem. Bull.*, 2004, vol. 53, no. 10, pp. 2209–2214. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0101-2>.
 31. Kuznetsova Yu.L., Chesnokov S.A., Zaitsev S.D., Dodonov V.A. Photopolymerization of methyl methacrylate in the presence of the tri-*n*-butyl boron–*p*-quinone system. *Polym. Sci., Ser. B*, 2010, vol. 52, nos. 3–4, pp. 129–135. <https://doi.org/10.1134/S1560090410030024>.
 32. Pegoretti A., Dong Y., Slouf M. Biodegradable matrices and composites. *Front. Mater.*, 2020, vol. 7, art. 265. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00265>.

33. Perez-Puyana V., Jiménez-Rosado M., Romero A., Guerrero A. Crosslinking of hybrid scaffolds produced from collagen and chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, vol. 139, pp. 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.198>.
34. Murav'ev I.A. *Biofarmatsevticheskie osnovy tekhnologii lekarstv i ikh ispol'zovanie v deyatelnosti apteknykh uchrezhdenii GAPU MZ SSSR* [Biopharmaceutical Principles of Drug Technology and Their Use in the Work of Pharmacy Institutions of the Chief Pharmacy Directorate of the Ministry of Health of the USSR]. Pyatigorsk, PFI, 1983. 42 p. (In Russian)

Информация об авторах

Юлия Леонидовна Кузнецова, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: kyul@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4151-9266>

Ксения Сергеевна Гущина, младший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: kshesha.gushchina@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2745-251X>

Вероника Владимировна Продаевич, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8814-5828>

Марфа Николаевна Егорихина, кандидат биологических наук, заведующий научной лабораторией клеточных технологий, Приволжский исследовательский медицинский университет

E-mail: egorihina.marfa@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8815-9651>

Ольга Николаевна Смирнова, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории микробиологического анализа отдела химико-биологических исследований научно-исследовательского института химии, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: biodeg@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1811-8993>

Анна Сергеевна Вавилова, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3602-6523>

Кристина Сергеевна Губарева, студент кафедры органической химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: krisztina.gubareva@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7392-9394>

Ирина Николаевна Чарыкова, биолог лаборатории биотехнологий Университетской клиники, Приволжский исследовательский медицинский университет

E-mail: irina-ch0709@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0866-7857>

Юлия Павловна Рубцова, кандидат биологических наук, научный сотрудник научной лаборатории клеточных технологий, Приволжский исследовательский медицинский университет

E-mail: rubincherry@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2781-6419>

Татьяна Александровна Ковылина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

E-mail: gluhova@iomc.ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9031-0314>

Людмила Леонидовна Семенычева, доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией нефтехимии научно-исследовательского института химии, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: llsem@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3413-2899>

Author Information

Yulia L. Kuznetsova, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: kyul@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4151-9266>

Ksenia S. Gushchina, Junior Researcher, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: ksesha.gushchina@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2745-251X>

Veronika V. Prodaevich, Postgraduate Student, Department of High Molecular Compounds, Faculty of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: prodaevitchnika@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8814-5828>

Marfa N. Egorikhina, Cand. Sci. (Biology), Head of Scientific Laboratory of Cell Technologies, Privolzhsky Research Medical University

E-mail: egorihina.marfa@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8815-9651>

Olga N. Smirnova, Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Laboratory of Microbiological Analysis, Department of Chemical and Biological Research, Research Institute of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: biodeg@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1811-8993>

Anna S. Vavilova, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3602-6523>

Kristina S. Gubareva, Student, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: kristina.gubareva@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7392-9394>

Irina N. Charykova, Biologist, Biotechnology Laboratory, University Clinic, Privolzhsky Research Medical University

E-mail: *irina-ch0709@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0866-7857>

Yulia P. Rubtsova, Cand. Sci. (Biology), Researcher, Scientific Laboratory of Cell Technologies, Privolzhsky Research Medical University

E-mail: *rubincherry@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2781-6419>

Tatyana A. Kovylna, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Physico-Chemical Research, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences

E-mail: *gluhova@iomc.ras.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9031-0314>

Lyudmila L. Semenycheva, Dr. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Head of Petrochemical Research Laboratory, Research Institute of Chemistry, National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

E-mail: *llsem@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3413-2899>

Поступила в редакцию 25.06.2025

Принята к публикации 21.08.2025

Received June 25, 2025

Accepted August 21, 2025

Оригинальная статья

УДК 665.939.5, 66.081.6-278

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.590-602>**Использование аминных и полиэфираминных отвердителей в компаундах для торцевой герметизации половолоконных мембранных модулей****Н.П. Безруков[✉], В.П. Василевский, Д.Н. Матвеев, Ю.И. Матвеева, А.В. Власова, Т.С. Анохина, И.Л. Борисов, С.В. Антонов***Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия*[✉]bezrukov@ips.ac.ru**Аннотация**

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована геометрия и структура половолоконной мембраны, полученной из полисульфона методом сухо-мокрой инверсии фаз. Рассмотрена возможность использования различных аминных отвердителей и бифункционального полиэфирамина в композициях герметизирующих составов. Проведена герметизация полученных половолоконных мембран в модельные мембранные модули эпоксидными герметизирующими составами, которые отличаются отвердителями. По наличию дефектов, возникающих при подаче газов под давлением в месте контакта половолоконная мембрана–эпоксидный состав, оценена практическая применимость этих материалов. Использование полиэфирамина в качестве аминного отвердителя эпоксидных систем не приводит к образованию дефектов в месте контакта половолоконных мембран и эпоксидного состава при подаче давления вплоть до 0.5 атм и позволяет достичь высоких значений селективности по паре газов He/N_2 для получаемых модельных мембранных модулей.

Ключевые слова: половолоконные мембраны, мембранный модуль, герметизация, полисульфон, эпоксидные составы, селективность, газоразделение.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-29-00708, <https://rscf.ru/project/25-29-00708/>).

Для цитирования: Безруков Н.П., Василевский В.П., Матвеев Д.Н., Матвеева Ю.И., Власова А.В., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Антонов С.В. Использование аминных и полиэфираминных отвердителей в компаундах для торцевой герметизации половолоконных мембранных модулей // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 590–602. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.590-602>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.590-602>

The use of amine and polyetheramine hardeners in end sealing compounds for hollow fiber membrane modules

**N.P. Bezrukov[✉], V.P. Vasilevsky, D.N. Matveev, Yu.I. Matveeva, A.V. Vlasova,
T.S. Anokhina, I.L. Borisov, S.V. Antonov**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[✉]bezrukov@ips.ac.ru

Abstract

The geometry and structure of hollow fiber membranes fabricated from polysulfone by the dry-wet phase inversion method were studied with the help of scanning electron microscopy. Various amine hardeners and difunctional polyetheramines were analyzed as potential components of sealing compounds. The fabricated hollow fiber membranes were sealed in model membrane modules using epoxy sealing compounds with different hardeners. The applicability of these materials was assessed based on the presence of defects when gases were supplied under pressure at the contact point between the membrane and the epoxy. The use of polyetheramine as an amine hardener for the epoxy systems caused no defects at the point of contact between the hollow fiber membranes and the epoxy compound, even when pressures up to 0.5 atm were applied. This ensures high selectivity values for the He/N₂ gas pair in the resulting membrane modules.

Keywords: hollow fiber membranes, membrane module, sealing, polysulfone, epoxy compounds, selectivity, gas separation

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 25-29-00708, <https://rscf.ru/project/25-29-00708/>).

For citation: Bezrukov N.P., Vasilevsky V.P., Matveev D.N., Matveeva Yu.I., Vlasova A.V., Anokhina T.S., Borisov I.L., Antonov S.V. The use of amine and polyetheramine hardeners in end sealing compounds for hollow fiber membrane modules. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 590–602. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.590-602>. (In Russian)

Введение

Половолоконные мембраны, впервые разработанные в 1960-х годах для процесса обратного осмоса, широко используются в настоящее время для фильтрационного разделения жидких и газовых сред [1, 2]. Одним из ключевых преимуществ половолоконных мембран по сравнению с плоскими или трубчатыми конфигурациями является высокая плотность упаковки полых волокон в модуле, которая может достигать 10000 м²/м³ и более [1]. Это обеспечивает высокую удельную производительность единицы объема аппарата.

Герметизация торцов мембранных модулей на основе половолоконных мембран является одной из важнейших операций при их изготовлении. Для этих целей используют различные герметизирующие составы, призванные обеспечить фиксацию мембранного материала

внутри корпуса мембранного модуля. К таким составам предъявляются следующие требования: непроницаемость для газов и жидкостей герметизируемых изделий, смачивание материалов мембраны и корпуса модуля, адгезия к материалу корпуса и мембраны, низкая усадка при отверждении, механическая прочность, теплостойкость, определенная эластичность и др. [3, 4].

В качестве основы современных полимерных герметизирующих составов используют эпоксидные смолы, полиэферы, полиуретаны, силиконовые каучуки [5], акриловые герметики (чаще всего полиметилметакрилаты), термопласты (полиолефины, полиэтилены [6], сополимеры полиолефинов, полиамиды, полистиролы, поливинилхлориды), полисульфиды [7]. Герметики также могут содержать теплопроводящие наполнители для улучшения теплоотвода при отверждении, пластификаторы, отвердители, модификаторы и др. [8]. Чаще всего для герметизации полых волокон применяют эпоксидные смолы. Они изначально находятся в форме низковязкой жидкости, которая способна затекать в межволоконное пространство и в поверхностные поры волокна с образованием прочной связи после отверждения материала герметика, происходящего под действием тех или иных веществ (отвердителей) и, зачастую, температуры. Этот тип герметизирующих составов обладает высокими механическими, адгезионными, электроизоляционными характеристиками, небольшой усадкой и способностью отверждаться практически без выделения летучих веществ [9].

В эпоксидных системах используют ангидридные, аминные, амидные отвердители и др., причем чаще выбирают ангидридные и аминные. Ангидридные отвердители, такие как малеиновый ангидрид [10], изометилтетрагидрофталевый ангидрид [11], метилэндиковый ангидрид [12] и др. относятся к так называемым отвердителям «горячего» отверждения. Их преимуществом по сравнению с аминными отвердителями является универсальность (возможность отверждать практически любую эпоксидную смолу), меньшая токсичность, большая жизнеспособность эпоксиангидридных систем при комнатной температуре. Однако отверждение эпоксидных систем этим типом соединений часто является весьма длительным процессом, который протекает при повышенных температурах. С целью сокращения времени отверждения используют ускорители, такие как кислоты [13] и основания [14] Льюиса, аминфенолы и их соли [15] и др., среди которых наиболее широко применяют третичные алифатические амины [16]. Однако они проявляют токсичные свойства. Другой важной группой отвердителей являются вещества, содержащие первичные и/или вторичные аминогруппы. К ним можно отнести алифатические (диэтилететрамин, триэтилететрамин (ТЭТА) [17], полиэтиленполиамин (ПЭПА) [18] и др.), ароматические (4,4'-диаминодифенилсульфон [19], 4,4'-диаминодифенилметан [20] и др.), алициклические (изофорондиамин (ИФДА) [21] и др.), гетероциклические амины (*N*-(аминоэтил)пиперазин [22]) и др. Представители этой группы отвердителей также являются токсичными. Алифатические амины характеризуются наибольшей реакционной способностью, обеспечивающей проведение отверждения при комнатной температуре.

Отверждение эпоксидных смол – это часто экзотермический процесс. При больших объемах заливки и с учетом низкой теплопроводности эпоксидной смолы разогрев реакционной массы может быть значительным, что способно привести к большим внутренним напряжениям, которые, в свою очередь, могут повлечь растрескивание заготовки и повреждение половолоконных мембран. После отверждения эпоксидного связующего производят отрез части отвержденного герметика с формированием торца мембранного модуля. При этой операции может происходить повреждение части полых волокон вследствие слишком вы-

сокой жесткости отвержденного материала. К другим недостаткам эпоксидных компаундов можно отнести низкие ударные характеристики и недостаточную трещиностойкость [23]. Одним из решений этих проблем может быть замедление отверждения или повышение теплопроводности системы. Для этих целей могут быть использованы полиэфирамины, позволяющие проводить отверждение при комнатной температуре и обладающие меньшей токсичностью и реакционной способностью по сравнению со стандартно используемыми алифатическими аминными отвердителями.

Таким образом, задача разработки заливочного компаунда на основе эпоксидных систем для герметизации мембранных модулей сводится к модификации эпоксидных связующих, в том числе, за счет подбора отверждающей системы. Цель работы состоит в разработке компаундов на основе эпоксидных систем для герметизации половолоконных мембран из полисульфона (ПСФ) в мембранном модуле. ПСФ является одним из наиболее часто используемых коммерческих мембранных материалов, что обусловлено его низкой стоимостью, высокой термической и механической стабильностью, а также высокой химической стойкостью [24].

1. Материалы и методы

1.1. Материалы. В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-22 (АО «Химэкс Лимитед», Россия). Для отверждения применяли аминные отвердители: ТЭТА, ПЭПА, Л-20М, ИФДА, а также полиэфирамин Д-230 (ООО «СУПЕРПЛАСТ», Россия). Соотношение между эпоксидной смолой и отвердителями соответствовало стехиометрии отверждения. Показатели вязкости при 25 °С всех представленных выше компонентов согласно данным производителя составляют 11 и 7 Па·с для ЭД-22 и Л-20М, 14, 250, 15 и 12 мПа·с для ТЭТА, ПЭПА, ИФДА и Д-230 соответственно.

Для изготовления половолоконных мембран использовали ПСФ в гранулах марки Ultrason® S 6010 (BASF, Германия) и 99 %-ный (EP) *N*-метил-2-пирролидон (Acros Organics, Бельгия) в качестве основного полимера и растворителя соответственно.

1.2. Получение половолоконных мембран. Перед формованием половолоконной мембраны полимерный раствор фильтровали под давлением азота 1.8–2.0 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4–5 мкм. После процедуры фильтрации раствор полимера охлаждали до комнатной температуры и дегазировали в течение ночи под вакуумом.

Половолоконные мембраны из ПСФ получали на исследовательской установке [25] методом сухо-мокрой инверсии фаз в варианте «свободного прядения», при котором сформованное полое волокно под действием силы тяжести поступает в приемную ванну с водой. В качестве внутреннего осадителя выступала дистиллированная вода. Для получения полых волокон использовали кольцевую формовочную фильеру с внешним и внутренним диаметрами 0.5 и 0.3 мм соответственно. В качестве исходных параметров формования были выбраны давление над раствором 200 кПа, расход внутреннего осадителя 0.45 мл/мин, воздушный зазор 0.5 м. После формования образцы половолоконных мембран помещали в воду на 5 дней, после чего в течение 24 ч сушили на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности 60 %.

1.3. Методы исследования мембран. Геометрию и структуру полученных половолоконных мембран из ПСФ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония).

Сколы образцов получали в атмосфере жидкого азота, затем на них наносили слой золота при помощи напылителя DSR-1 (NSC, Иран), толщина которого составляла 50–100 Å.

1.4. Герметизация половолоконных мембранных модулей. Для приготовления эпоксидных систем все компоненты перед смешением выдерживали в вакуумном шкафу в течение 1 ч при 50 °С для удаления воды и других летучих примесей. Смешение компонентов проводили при комнатной температуре в течение 10 мин на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 7 (IKA, Германия), после чего все смеси дегазировали в вакуумном шкафу в течение 10 мин при 25 °С. Отверждение проводили в течение 24 ч при 25 °С, что соответствует рекомендациям по использованию указанных отвердителей.

Оценку качества герметизации места контакта герметизирующего состава и половолоконных мембран проводили путем изготовления модельных мембранных модулей, состоящих из 10 половолоконных мембран на основе ПСФ (рис. 1, а), при использовании различных эпоксидных составов. Полученные модули присоединяли к системе подачи газа (азот) через цанговый соединитель трубок и погружали в стакан с водой таким образом, чтобы место контакта компаунда и половолоконных мембран оказалось под водой. Качество герметизации оценивали при давлениях 0.1–0.5 бар по наличию и количеству пузырей газа, появляющихся в воде (рис. 1, б).

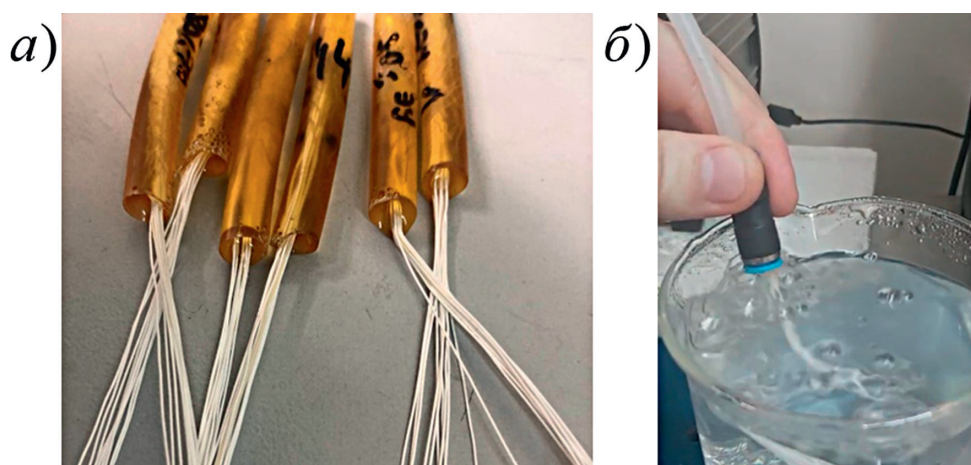


Рис. 1. Фотографии модельных мембранных модулей, используемых для оценки качества герметизации (а), и испытания совместимости эпоксидных составов и полых волокон из ПСФ (б)

Fig. 1. Photographs of the model membrane modules used to assess the quality of sealing (a) and to test the compatibility of epoxy compounds and hollow fibers from PSF (b)

1.5. Оценка газотранспортных свойств мембранных модулей. Для мембранных модулей, прошедших проверку на совместимость эпоксидного состава и половолоконных мембран, проводили оценку газотранспортных свойств волюметрическим методом с использованием индивидуальных газов (N_2 , He) при температуре 25 °С и давлении до 6.5 бар.

Расчет проницаемости проводили по уравнению 1

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{p \times S}, \quad (1)$$

где P – коэффициент проницаемости по индивидуальному газу, (л×м)/(м²×ч×бар), l – толщина разделяющего слоя мембраны, м, Q – объемный расход газа, который прошел через мембрану, м³/ч, p – трансмембранное давление, бар, S – площадь поверхности мембраны, м².

Идеальную селективность α по паре газов He/N_2 рассчитывали по уравнению 2

$$\alpha = \frac{\left(\frac{P}{l}\right)_1}{\left(\frac{P}{l}\right)_2} = \frac{P_1}{P_2}. \quad (2)$$

1.6. Статистическая обработка результатов. При определении проницаемости и идеальной селективности проводили пять независимых испытаний. Результаты представляли как среднее значение и стандартное отклонение, рассчитанные с помощью программного пакета Excel (Microsoft Corp., США).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Половолоконные мембраны из ПСФ. Микрофотография изготовленной из ПСФ половолоконной мембраны, полученная с помощью СЭМ, представлена на рис. 2. Внешний диаметр мембраны составляет 300 мкм, а толщина стенки – 80 мкм.

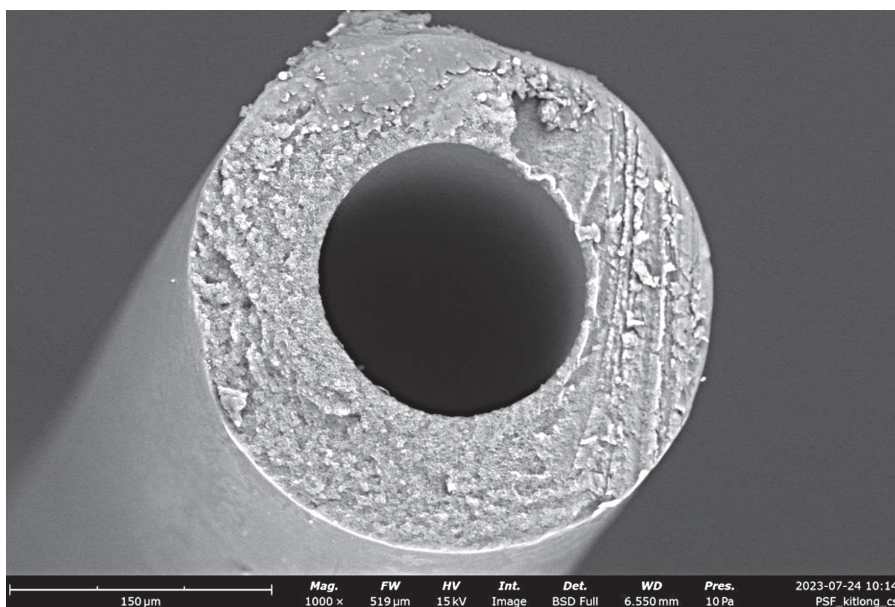


Рис. 2. СЭМ микрофотография исследуемой половолоконной мембраны из ПСФ

Fig. 2. SEM micrograph of the investigated hollow fiber membrane from PSF

2.2. Оценка совместимости эпоксидных систем и половолоконных мембран из ПСФ. Герметизация с использованием исследуемых составов на основе эпоксидной смолы ЭД-22 и различных аминных отвердителей приводит к повреждению половолоконных мембран, о чем свидетельствует наличие большого количества пузырей в месте контакта половолоконных мембран и эпоксидных составов (табл. 1). Только в случае применения в качестве отвердителя полиэфирамина Д-230 при подаче давления до 0.5 атм внутрь модельного мембранного модуля дефекты отсутствуют. Можно предположить, что меньшая активность полиэфирамина в реакции отверждения по сравнению с аминными отвердителями и, соответственно, более долгий период времени до желатинизации обеспечивает возможность устранения части дефектов. Таким образом, возможна дальнейшая оценка селективности половолоконных мембранных модулей, в которых используется герметизирующий состав на основе эпоксидной смолы ЭД-22 и отвердителя Д-230.

Табл. 1. Результаты оценки дефектов в месте контакта эпоксидных составов и полволоконных мембран

Table 1. Assessment of defects at the point of contact between the epoxy compounds and the hollow fiber membranes

Эпоксидный состав	Давление, атм	Наличие дефекта
ЭД-22 + ТЭТА	0.1	+
ЭД-22 + ПЭПА	0.1	+
ЭД-22 + ИФДА	0.1	+
ЭД-22 + Л-20М	0.1	+
ЭД-22 + Д-230	0.1	
	0.5	—

На рис. 3 представлена СЭМ микрофотография полволоконных мембран из ПСФ в эпоксидной системе ЭД-22 + Д-230, подтверждающая совместимость полволоконной мембраны и этого герметизирующего состава. Создание модельных полволоконных модулей с герметизацией на основе эпоксидной смолы ЭД-22 и аминных отвердителей ТЭТА, ПЭПА, ИФДА, Л-20М требует дальнейшей модификации эпоксидных составов.

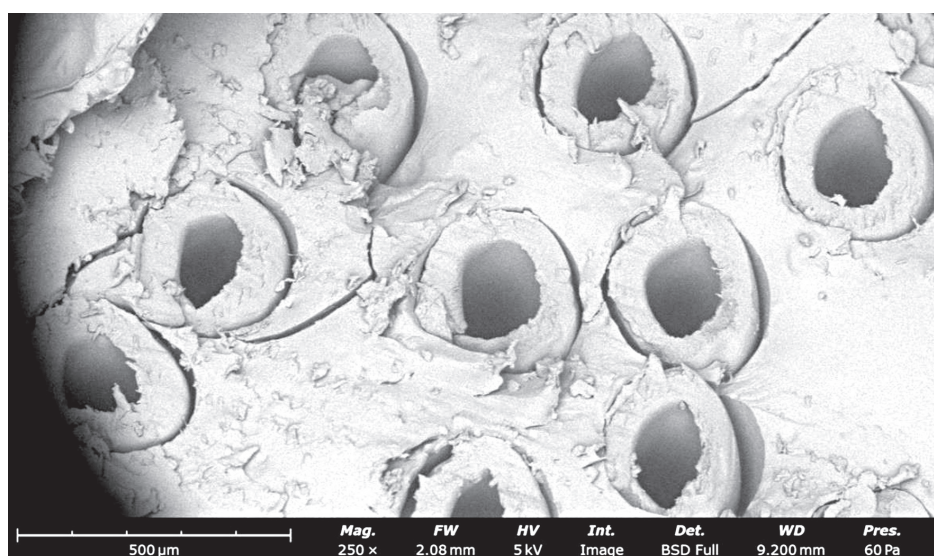


Рис. 3. СЭМ микрофотография полволоконных мембран из ПСФ в эпоксидной системе ЭД-22 + Д-230

Fig. 3. SEM micrograph of the hollow fiber membranes from PSF in the ED-22 + D-230 epoxy system

2.3. Оценка газотранспортных свойств полволоконных модулей. Оценку газотранспортных свойств проводили для полволоконных модулей с герметизацией с использованием состава из эпоксидной смолы ЭД-22 и аминного отвердителя Д-230. В табл. 2 представлены газотранспортные свойства полученного модуля на основе полых волокон из ПСФ и эпоксидного состава ЭД-22 + Д-230. Для сравнения использован полволоконный модуль с герметизацией эпоксидной системой ЭД-22 + ТЭТА, который имеет дефекты, выявленные в ходе предварительных испытаний. Близкие значения идеальных селективностей по паре газов He/N_2 для полученных газоразделительных мембранных модулей с

герметизацией системой ЭД-22 + Д-230 (49) и материала ПСФ (52) [26]) свидетельствуют об отсутствии дефектов у полученного мембранного модуля с рассматриваемой системой герметизации. Отсутствие селективности по паре газов He/N_2 для модуля с герметизацией системой ЭД-22 + ТЭТА подтверждают результаты предварительных испытаний и указывают на наличие дефектов на месте стыка эпоксидного состава с полым волокном из ПСФ.

Табл. 2. Газотранспортные свойства модулей из полых волокон на основе ПСФ и различных герметизирующих составов

Table 2. Gas transport properties of the hollow fiber modules based on PSF and various sealing compounds

Эпоксидный состав	Проницаемость P/l , л/(м ² ×ч×бар)		Идеальная селективность α
	N_2	He	He/N_2
ЭД-22 + ТЭТА	335 ± 30	535 ± 35	1.6 ± 0.3
ЭД-22 + Д-230	5.0 ± 0.4	245 ± 20	49 ± 2

Заключение

В работе исследована возможность использования различных эпоксиаминных составов в качестве герметизирующих при создании модельных половолоконных мембранных модулей на основе половолоконной мембраны из полисульфона. Показано, что модули, для которых в качестве отвердителя выступал полиэфирамин, характеризуются отсутствием дефектов и наибольшей идеальной селективностью по паре газов He/N_2 . Разработанные модули с половолоконными мембранами из ПСФ могут применяться не только для выделения гелия, но и для извлечения водорода из газовых смесей, а также для получения технического азота из атмосферного воздуха.

Таким образом, для создания бездефектных модельных половолоконных мембранных модулей на основе половолоконной мембраны из полисульфона при использовании эпоксиаминных систем можно использовать аминные отвердители, обладающие меньшей реакционной способностью по сравнению со стандартными отвердителями (такими как ТЭТА, ПЭПА, ИФДА). Дальнейшее развитие исследований может быть сфокусировано на использовании активных разбавителей, уменьшающих скорость протекания реакции отверждения эпоксидных смол.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Lau H.S., Lau S.K., Soh L.S., Hong S.U., Gok X.Y., Yi S., Yong W.F. State-of-the-art organic-and inorganic-based hollow fiber membranes in liquid and gas applications: Looking back and beyond // *Membranes*. 2022. V. 12, No 5. Art. 539. <https://doi.org/10.3390/membranes12050539>.
2. Lau H.S., Yong W.F. Recent progress and prospects of polymeric hollow fiber membranes for gas application, water vapor separation and particulate matter removal // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9, No 47. P. 26454–26497. <https://doi.org/10.1039/D1TA07093B>.
3. Skog T.G., Johansen S., Hägg M.-B. Method to prepare lab-sized hollow fiber modules for gas separation testing // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53, No 23. P. 9841–9848. <https://doi.org/10.1021/ie4041059>.

4. Мандрик М.А., Садковский И.А., Антонов С.В. Способ изготовления половолоконного модуля // Патент РФ на изобретение № 2706302. 2019. Бюл. ФИПС № 32.
5. Anzai T., Kido T. Artificial lung and method for manufacturing artificial lung // Patent US 10758658. 2020.
6. Iyer G., Doh C. Blended potting resins and use thereof // Patent US 10981117. 2021.
7. Khakimullin Y.N., Kurkin A.I., Valeev R.R., Petlin I.A. New alternative to liquid thiokol in commercial sealants // Polym. Sci., Ser. D. 2017. V. 10, No 1. P. 1–3. <https://doi.org/10.1134/S1995421217010130>.
8. Bezrukov N.P., Antonov S.V., Smirnova N.M., Vlasova A.V., Melekhina V.Y., Makarova V.V., Tarasov V.N., Ermakov I.O. Adhesive compositions based on epoxy anhydride systems modified with poly alkenyl succinic anhydrides // Polym. Sci., Ser. D. 2025. V. 18, No 1. P. 6–15. <https://doi.org/10.1134/S1995421224701715>.
9. Bezrukov N.P., Smirnova N.M., Vlasova A.V., Melekhina V.Y., Makarova V.V., Antonov S.V. Application of polymers containing tertiary amino groups as curing accelerators and modifiers of epoxy-anhydride systems // Polym. Eng. Sci. 2025. V. 65, No 5. P. 2370–2380. <https://doi.org/10.1002/pen.27155>.
10. Lv J., Zhu C., Qiu H., Zhang J., Gu C., Feng J. Robust icephobic epoxy coating using maleic anhydride as a crosslinking agent // Progr. Org. Coat. 2020. V. 142. Art. 105561. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105561>.
11. Kychkin A., Anan'eva E., Kychkin A., Tuisov A. Research of influence carbon nano tubes on elastic-strength properties of epoxy resin // Procedia Struct. Integr. 2020. V. 30. P. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.12.036>.
12. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F., Tsvetkov R.V., Lysenko S.N., Oshchepkova T.E., Borisova I.A. Enhancement of the heat resistance of polymers and composites by curing of epoxy resins with methylenedic anhydride under the action of imidazoles // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92, No 9. P. 1190–1199. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090027>.
13. Petrova A.P., Isaev A.Y., Smirnov O.I., Emel'yanov A.S. Main components composing domestic epoxy glues (review). Part I // Polym. Sci., Ser. D. 2023. V. 16, No 4. P. 799–809. <https://doi.org/10.1134/S1995421223040251>.
14. Chen S., Xu Y., Wang Z. Thermal analysis of epoxy resin matrix and carbon fiber epoxy laminate cured by imidazole // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147, No 23. P. 13611–13623. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11584-1>.
15. Atyasova E.V., Samoilenko V.V., Blaznov A.N., Firsov V.V., Sakoshev Z.G. Optimizing an EDI epoxy binder using the Pareto method // Polym. Sci., Ser. D. 2022. V. 15, No 3. P. 394–399. <https://doi.org/10.1134/S1995421222030066>.
16. Li J., Aung H.H., Du B. Curing regime-modulating insulation performance of anhydride-cured epoxy resin: A review // Molecules. 2023. V. 28, No 2. Art. 547. <https://doi.org/10.3390/molecules28020547>.
17. Wang Z., Gnanasekar P., Nair S.S., Yi S., Yan N. Curing behavior and thermomechanical performance of bioepoxy resin synthesized from vanillyl alcohol: Effects of the curing agent // Polymers. 2021. V. 13, No 17. Art. 2891. <https://doi.org/10.3390/polym13172891>.
18. Osipova V.A., Gorbunova T.I., Barabanov M.A., Mekhaev A.V., Vichuzhanin D.I., Smirnov S.V., Pestov A.V. New epoxy resin polymerization catalysts based on *N,N*-dimethylaminoalkylamides of perfluoroalkanoic acids // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95, No 1. P. 53–58. <https://doi.org/10.1134/S1070427222010074>.
19. Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Kostina J.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Heavy crude oil asphaltenes as a nanofiller for epoxy resin // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60, No 7. P. 1530–1545. <https://doi.org/10.1002/pen.25399>.
20. Li L., Cai Z. Flame-retardant performance of transparent and tensile-strength-enhanced epoxy resins // Polymers. 2020. V. 12, No 2. Art. 317. <https://doi.org/10.3390/polym12020317>.

21. Tkachuk A.I., Zagora A.G., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Isophorone diamine – a curing agent for epoxy resins: Production, application, prospects. A review // *Polym. Sci., Ser. D*. 2020. V. 15, No 2. P. 171–176. <https://doi.org/10.1134/S1995421222020289>.
22. Mochalova E.N., Galikhanov M.F., Mikryukova Y.K. Electret and strength properties of polymeric materials based on epoxy oligomer and amine curing agents // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92, No 11. P. 1492–1498. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110041>.
23. Zhang J., Zhang Z., Huang R., Tan L. Advances in toughening modification methods for epoxy resins: A comprehensive review // *Polymers*. 2025. V. 17, No 9. Art. 1288. <https://doi.org/10.3390/polym17091288>.
24. Matveev D., Anokhina T., Raeva A., Borisov I., Grushevenko E., Khashirova S., Volkov A., Bazhenov S., Volkov V., Maksimov A. High-performance porous supports based on hydroxyl-terminated polysulfone and CO₂/CO-selective composite membranes // *Polymers*. 2024. V. 16, No 24. Art. 3453. <https://doi.org/10.3390/polym16243453>.
25. Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P. Effect of draw ratio on the morphology of polysulfone hollow fiber membranes // *Membr. Membr. Technol.* 2020. V. 2, No 6. P. 351–356. <https://doi.org/10.1134/S2517751620060074>.
26. Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R. Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones // *Macromolecules*. 1992. V. 25, No 13, P. 3424–3434. <https://doi.org/10.1021/ma00039a018>.

References

1. Lau H.S., Lau S.K., Soh L.S., Hong S.U., Gok X.Y., Yi S., Yong W.F. State-of-the-art organic-and inorganic-based hollow fiber membranes in liquid and gas applications: Looking back and beyond. *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 5, art. 539. <https://doi.org/10.3390/membranes12050539>.
2. Lau H.S., Yong W.F. Recent progress and prospects of polymeric hollow fiber membranes for gas application, water vapor separation and particulate matter removal. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, no. 47, pp. 26454–26497. <https://doi.org/10.1039/D1TA07093B>.
3. Skog T.G., Johansen S., Hägg M.-B. Method to prepare lab-sized hollow fiber modules for gas separation testing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, no. 23, pp. 9841–9848. <https://doi.org/10.1021/ie4041059>.
4. Mandrik M.A., Sadkovskii I.A., Antonov S.V. Method for manufacturing a hollow fiber module. Patent RF no. 2706302. *Byull. FIPS*, 2015, no. 32. (In Russian)
5. Anzai T., Kido T. Artificial lung and method for manufacturing artificial lung. Patent US 10758658. 2020.
6. Iyer G., Doh C. Blended potting resins and use thereof. Patent US 10981117. 2021.
7. Khakimullin Y.N., Kurkin A.I., Valeev R.R., Petlin I.A. New alternative to liquid thiokol in commercial sealants. *Polym. Sci., Ser. D*, 2017, vol. 10, no. 1, pp. 1–3. <https://doi.org/10.1134/S1995421217010130>.
8. Bezrukov N.P., Antonov S.V., Smirnova N.M., Vlasova A.V., Melekhina V.Y., Makarova V.V., Tarasov V.N., Ermakov I.O. Adhesive compositions based on epoxy anhydride systems modified with poly alkenyl succinic anhydrides. *Polym. Sci., Ser. D*, 2025, vol. 18, no. 1, pp. 6–15. <https://doi.org/10.1134/S1995421224701715>.
9. Bezrukov N.P., Smirnova N.M., Vlasova A.V., Melekhina V.Y., Makarova V.V., Antonov S.V. Application of polymers containing tertiary amino groups as curing accelerators and modifiers of epoxy-anhydride systems. *Polym. Eng. Sci.*, 2025, vol. 65, no. 5, pp. 2370–2380. <https://doi.org/10.1002/pen.27155>.
10. Lv J., Zhu C., Qiu H., Zhang J., Gu C., Feng J. Robust icephobic epoxy coating using maleic anhydride as a crosslinking agent. *Progr. Org. Coat.*, 2020, vol. 142, art. 105561. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105561>.

11. Kychkin A., Anan'eva E., Kychkin A., Tuisov A. Research of influence carbon nano tubes on elastic-strength properties of epoxy resin. *Procedia Struct. Integr.*, 2020, vol. 30, pp. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.12.036>.
12. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F., Tsvetkov R.V., Lysenko S.N., Oshchepkova T.E., Borisova I.A. Enhancement of the heat resistance of polymers and composites by curing of epoxy resins with methylenedic anhydride under the action of imidazoles. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2019, vol. 92, no. 9, pp. 1190–1199. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090027>.
13. Petrova A.P., Isaev A.Y., Smirnov O.I., Emel'yanov A.S. Main components composing domestic epoxy glues (review). Part I. *Polym. Sci., Ser. D*, 2023, vol. 16, no. 4, pp. 799–809. <https://doi.org/10.1134/S1995421223040251>.
14. Chen S., Xu Y., Wang Z. Thermal analysis of epoxy resin matrix and carbon fiber epoxy laminate cured by imidazole. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2022, vol. 147, no. 23, pp. 13611–13623. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11584-1>.
15. Atyasova E.V., Samoilenko V.V., Blaznov A.N., Firsov V.V., Sakoshev Z.G. Optimizing an EDI epoxy binder using the Pareto method. *Polym. Sci., Ser. D*, 2022, vol. 15, no. 3, pp. 394–399. <https://doi.org/10.1134/S1995421222030066>.
16. Li J., Aung H.H., Du B. Curing regime-modulating insulation performance of anhydride-cured epoxy resin: A review. *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 2, art. 547. <https://doi.org/10.3390/molecules28020547>.
17. Wang Z., Gnanasekar P., Nair S.S., Yi S., Yan N. Curing behavior and thermomechanical performance of bioepoxy resin synthesized from vanillyl alcohol: Effects of the curing agent. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 17, art. 2891. <https://doi.org/10.3390/polym13172891>.
18. Osipova V.A., Gorbunova T.I., Barabanov M.A., Mekhaev A.V., Vichuzhanin D.I., Smirnov S.V., Pestov A.V. New epoxy resin polymerization catalysts based on *N,N*-dimethylaminoalkylamides of perfluoroalkanoic acids. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 1, pp. 53–58. <https://doi.org/10.1134/S1070427222010074>.
19. Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Kostina J.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Heavy crude oil asphaltene as a nanofiller for epoxy resin. *Polym. Eng. Sci.*, 2020, vol. 60, no. 7, pp. 1530–1545. <https://doi.org/10.1002/pen.25399>.
20. Li L., Cai Z. Flame-retardant performance of transparent and tensile-strength-enhanced epoxy resins. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 2, art. 317. <https://doi.org/10.3390/polym12020317>.
21. Tkachuk A.I., Zagora A.G., Terekhov I.V., Mukhametov R.R. Isophorone diamine – a curing agent for epoxy resins: Production, application, prospects. A review. *Polym. Sci., Ser. D*, 2020, vol. 15, no. 2, pp. 171–176. <https://doi.org/10.1134/S1995421222020289>.
22. Mochalova E.N., Galikhanov M.F., Mikryukova Y.K. Electret and strength properties of polymeric materials based on epoxy oligomer and amine curing agents. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2019, vol. 92, no. 11, pp. 1492–1498. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110041>.
23. Zhang J., Zhang Z., Huang R., Tan L. Advances in toughening modification methods for epoxy resins: A comprehensive review. *Polymers*, 2025, vol. 17, no. 9, art. 1288. <https://doi.org/10.3390/polym17091288>.
24. Matveev D., Anokhina T., Raeva A., Borisov I., Grushevenko E., Khashirova S., Volkov A., Bazhenov S., Volkov V., Maksimov A. High-performance porous supports based on hydroxyl-terminated polysulfone and CO₂/CO-selective composite membranes. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 24, art. 3453. <https://doi.org/10.3390/polym16243453>.
25. Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P. Effect of draw ratio on the morphology of polysulfone hollow fiber membranes. *Membr. Membr. Technol.*, 2020, vol. 2, no. 6, pp. 351–356. <https://doi.org/10.1134/S2517751620060074>.
26. Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R. Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 13, pp. 3424–3434. <https://doi.org/10.1021/ma00039a018>.

Информация об авторах

Николай Петрович Безруков, младший научный сотрудник лаборатории полимерных композитов и адгезивов (№ 27), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: bezrukov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9869-3834>

Владимир Павлович Василевский, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: vasilevskii@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3837-6930>

Дмитрий Николаевич Матвеев, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Юлия Ивановна Матвеева, младший научный сотрудник лаборатории извлечения и утилизации диоксида углерода, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: ymatveeva@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5408-5823>

Анна Владимировна Власова, научный сотрудник лаборатории полимерных композитов и адгезивов (№ 27), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: kostyuk@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5690-6555>

Татьяна Сергеевна Анохина, кандидат химических наук, руководитель лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Илья Леонидович Борисов, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: Boril@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Сергей Вячеславович Антонов, кандидат химических наук, заведующий лабораторией полимерных композитов и адгезивов (№ 27), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: antonov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8966-7906>

Author Information

Nikolay P. Bezrukov, Junior Researcher, Laboratory of Polymer Composites and Adhesives (No. 27), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: bezrukov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9869-3834>

Vladimir P. Vasilevsky, Cand. Sci. (Engineering), Leading Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: vasilevskii@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3837-6930>

Dmitry N. Matveev, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: dmateveev@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Yulia I. Matveeva, Junior Researcher, Laboratory of Carbon Dioxide Extraction and Utilization, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: [ymatveeva@ips.ac.ru](mailto:yumatveeva@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Anna V. Vlasova, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Laboratory of Polymer Composites and Adhesives (No. 27), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: kostyuk@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5690-6555>

Tatyana S. Anokhina, Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Il'ya L. Borisov, Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: Boril@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Sergei V. Antonov, Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory of Polymer Composites and Adhesives (No. 27), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: antonov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8966-7906>

Поступила в редакцию 18.06.2025

Принята к публикации 11.08.2025

Received June 18, 2025

Accepted August 11, 2025

Оригинальная статья

УДК 620.22:620.17

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.603-618>**Получение градиентных композиционных материалов на основе АБС-пластика методом 3D-печати****Я. Алиалшами¹, Л.М. Амирова², Ю.И. Журавлева¹, Р.Р. Амиров¹✉**¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия²Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ
г. Казань, Россия✉ramirov@kpfu.ru**Аннотация**

Изучены возможности и преимущества 3D-печати градиентных материалов при создании слоистых композитов на основе АБС-пластика с добавками углеродных волокон (УВ) и наночастиц оксида железа (НЧ). Методом 3D-печати получены образцы с различным наполнением добавок, а также градиентный образец с постепенным изменением состава (содержание добавок, % (масс.)): 30 УВ, 15 УВ, 0, 5 НЧ, 15 НЧ. Определены теплофизические, механические и магнитные свойства образцов, проанализировано влияние на них качественного и количественного состава. На основе 3D-моделирования и предварительного анализа межслойной адгезии показана необходимость наличия промежуточного слоя чистого полимера между слоями с УВ и НЧ. Выбраны параметры 3D-печати и изготовлена деталь градиентного состава, используемая при создании промышленного робота. В целом, показано, что путем спланированного включения различных материалов или добавок в определенные места в композите можно достичь уникальных комбинаций механических, термических и электрических свойств, адаптированных к конкретным применениям.

Ключевые слова: функционально-градиентный композит, АБС-пластик, углеродные волокна, магнитные наночастицы, 3D-печать, физико-механические свойства, теплофизические свойства, магнитная восприимчивость.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Для цитирования: Алиалшами Я., Амирова Л.М., Журавлева Ю.И., Амиров Р.Р. Получение градиентных композиционных материалов на основе АБС-пластика методом 3D-печати // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 603–618. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.603-618>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.603-618>

Production of gradient composite materials based on ABS plastic using 3D printing

Ya. Alialshami¹, L.M. Amirova², Yu.I. Zhuravleva¹, R.R. Amirov¹ ✉

¹Kazan Federal University, Kazan, Russia

²Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

✉ramirov@kpfu.ru

Abstract

The benefits and advantages of using 3D gradient printing to create ABS plastic-based layered composites reinforced with carbon fibers (CF) and iron oxide nanoparticles (NP) were studied. Samples with different additive contents, as well as a gradient sample with a gradual change in composition (additive content, wt.%: 30 CF, 15 CF, 0, 5 NP, 15 NP), were 3D printed. The thermophysical, mechanical, and magnetic properties of all samples were determined, and the influence of both qualitative and quantitative composition on them was analyzed. Based on the 3D modeling and the preliminary analysis of interlayer adhesion, the need for an intermediate layer of pure polymer between the layers with CF and NPs was shown. Optimal 3D printing settings were selected, and a part with a gradient composition was manufactured and subsequently used to assemble an industrial robot. Overall, the results reveal that deliberate incorporation of various materials or additives into specific regions of a composite offers a way to realize unique combinations of its mechanical, thermal, and electrical properties, tailored to specific applications.

Keywords: functionally graded composite, ABS plastic, carbon fibers, magnetic nanoparticles, 3D printing, physical and mechanical properties, thermophysical properties, magnetic susceptibility

Acknowledgments. This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

For citation: Alialshami Ya., Amirova L.M., Zhuravleva Yu.I., Amirov R.R. Production of gradient composite materials based on ABS plastic using 3D printing. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 603–618. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.603-618>. (In Russian)

Введение

Разработка новых материалов и методов их получения является движущей силой прогресса в науке о материалах [1]. Среди новых решений в этой области можно выделить функционально-градиентные материалы (ФГМ) – класс материалов с пространственным изменением состава, что позволяет адаптировать их под специфические требования [2], благодаря тщательному подбору состава и технологии получения [3]. В природе у различных видов живых организмов в результате адаптации к окружающей среде появились свои уникальные ФГМ [4–6]. Сам термин «функциональный градиентный материал» был

введен в Японии в 1984 г. для теплоизоляционных материалов градиентной структуры [7]. Хотя активные разработки природоподобных ФГМ начались в 1972 г. [8], технологические ограничения замедлили работу [9]. В последнее время интерес к ФГМ растет, благодаря возможности создавать материалы с индивидуальными свойствами для высоких технологий, таких как аэрокосмическая отрасль и биоинженерия. Одним из перспективных путей получения ФГМ является аддитивное производство, методы которого эволюционировали от создания прототипов к производству готовых деталей. Функционально-градиентное аддитивное производство (ФГАП) [10, 11] – это ориентированный на материалы процесс, переходящий от программного моделирования к моделированию производства [12]. Одно из направлений аддитивного производства – 3D-печать – обеспечивает эффективную платформу для создания сложных 3D-объектов из цифровых моделей [13, 14]. Этот метод использует гибкость производства и возможность пространственного распределения составов материалов [15, 16]. Метод экструзии также стал интересным для производства композиционных материалов, таких как армированные волокнами композиты [17, 18]. Технологии аддитивного производства позволяют контролировать плотность и направление осаждения материалов в сложном трехмерном распределении или комбинировать различные материалы для создания бесшовных структур [19]. Регулирование плотности в ФГАП способствует созданию легких конструкций с сохранением прочности [20, 21].

ФГАП основано на концепции мультиматериальности с использованием динамически составленных градиентов и сложной морфологии для управления геометрическим и материальным расположением различных фаз, что определяет функции и свойства конечного компонента [22, 23]. Основная цель ФГАП с несколькими материалами – улучшение межфазной связи между разнородными материалами, чтобы добиться монолитного многослойного дизайна. Это помогает избежать трещин, возникающих из-за поверхностного натяжения в традиционном производстве, за счет внедрения дискретных изменений в структуру материалов [10]. Использование различных коэффициентов расширения в критических местах также уменьшает напряжения и улучшает распределение остаточных напряжений и механические свойства материала [24–26].

Разработка магнитных материалов на полимерной основе способствует повышению гибкости дизайна и расширяет возможности их применения в различных областях, включая робототехнику и интеллектуальные электронные системы. Магнитные материалы играют ключевую роль в проектировании современных роботов, обеспечивая повышение их функциональной эффективности. Например, магнитное поле можно использовать в качестве бесконтактного источника для управления движением и ориентацией магнитных материалов внутри конструкций, что приводит к заметным изменениям механических, электрических, тепловых и оптических свойств после выравнивания. Кроме того, системы со встроенными магнитными компонентами демонстрируют выдающиеся характеристики управляемого движения под воздействием внешнего магнитного поля и могут рассматриваться как перспективное инженерное решение для имитации движений растений и животных. Однако введение магнитных компонентов в состав изделий не должно ухудшать их эксплуатационных характеристик. Использование «градиентного» подхода может позволить сохранить механические характеристики магнитного композита.

В настоящем исследовании рассмотрены возможности 3D-печати градиентных материалов путем разработки слоистых композитов с различными добавками, что позволяет стратегически внедрять материалы в определенные участки композита для достижения

уникальных механических, термических, магнитных и электрических свойств. Получены гранулы полиакрилонитрил–бутадиен–стирольного пластика (АБС), наполненные короткими углеродными волокнами (УВ) или наночастицами оксида железа (НЧ Fe_3O_4), из которых изготовлены нити для 3D-печати. Напечатаны градиентные образцы для исследования свойств материала, а также деталь, применимая в изготовлении промышленных роботов. Представлен анализ теплофизических, магнитных и механических свойств напечатанных градиентных материалов, полезный для понимания их потенциальных приложений и будущих направлений дизайна материалов. Определены параметры технологического процесса производства изделия методом 3D-печати.

1. Материалы и методы

1.1. Объект исследования. Выбранный объект – пластина из градиентного полимерного композита, изготовленная с помощью 3D-печати, что позволяет контролируемо распределять компоненты по толщине (рис. 1, а). Для оптимальных механических свойств и высокой жесткости на изгиб необходимо варьировать содержание углеродных волокон и магнитных частиц, создавая градиентное распределение от поверхностных к центральным слоям. Объект состоит из пяти слоев (рис. 1, б), где нижний слой представляет собой АБС, наполненный на 15 % магнитными НЧ. Следующий за ним слой – это АБС с содержанием магнитных НЧ 5 %. Средний слой состоит из чистого АБС. Затем следует слой АБС, армированного короткими УВ (15 % (масс.)). Верхний слой представляет собой АБС, армированный короткими УВ (30 % (масс.)). Такое сочетание составов улучшает прочностные характеристики и устойчивость к деформациям: более высокое содержание УВ в поверхностных слоях увеличивает прочность и жесткость, а магнитные НЧ в нижних слоях улучшают взаимодействие с магнитными полями и устойчивость к внешним воздействиям, что в итоге создает изделие с оптимальными эксплуатационными характеристиками и повышенным сроком службы.

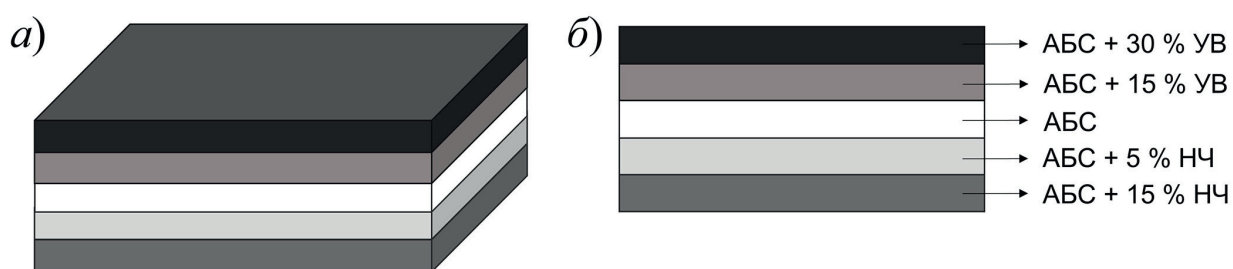


Рис. 1. Объект исследования (а) и распределение в нем градиента по слоям (б)

Fig. 1. The sample under study (а) and the gradient distribution in its layers (b)

1.2. Исследуемые материалы. Для подготовки композитных нитей к 3D-печати использовали гранулы АБС марки Ultramid с размером частиц 3 мм и плотностью 1.04 г/см^3 , наполненные короткими УВ типа Torayca T300 (Toray Industries, Япония) плотностью 1.8 г/см^3 и длиной 5 мм, а также НЧ Fe_3O_4 (Sigma-Aldrich, Германия) плотностью 5.2 г/см^3 и насыщенной магнитной индукцией 450 мТл. Эти компоненты были тщательно смешаны с использованием экструзии в двухшнековом смесителе тип Scientific LCR-300 (Labtech Engineering, Таиланд) при температуре 240°C . Нити для последующей 3D-печати экструдировали из самого АБС, АБС + короткие УВ (30 % масс.), АБС + короткие УВ (15 % масс.), АБС + НЧ Fe_3O_4 (5 % масс.), АБС + НЧ Fe_3O_4 (15 % масс.).

1.3. Методы исследования. Воздействие добавок на термические характеристики АБС исследовано с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия). Для определения термического сопротивления чистых, наполненных, армированных и градиентных полимеров применяли динамический механический анализатор DMA 242 E Artemis (Netzsch, Германия) в соответствии с ASTM E 1640–94 [27], при амплитуде деформации 0.1 %, частоте 1 Гц и скорости нагрева 5 К/мин. Магнитную восприимчивость измеряли с помощью прибора PPMS-9 (Quantum Design, США). Ударную вязкость углепластиков определяли согласно ГОСТ 4647–2015 [28] с использованием маятникового копра ТСКМ-50 (Тест-системы, Россия). Образцы, необходимые для испытаний на ударную вязкость и динамический механический анализ, были напечатаны на 3D-принтере Anycubic Kobra (Anycubic, КНР) в следующих условиях: скорость печати 40 мм/с; высота слоя 0.15 мм; температура сопла 240 °С и плотность заполнения 100 % (рис. 2).

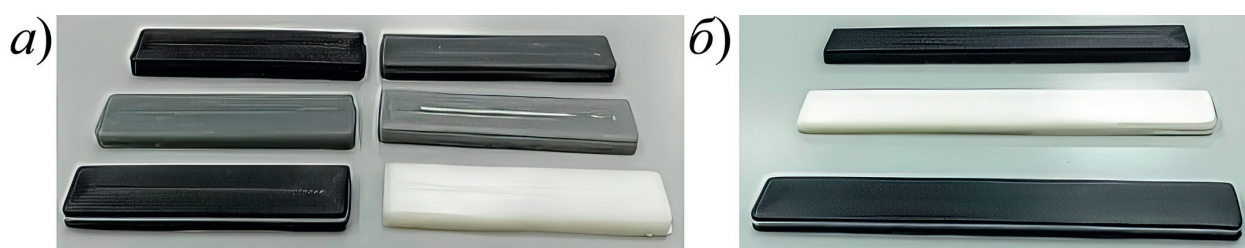


Рис. 2. Образцы для динамического механического анализа (а) и испытаний на ударную вязкость (б)
Fig. 2. The samples for dynamic mechanical analysis (a) and impact testing (b)

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Изготовление нитей функционально градиентных материалов из наполненного АБС. 3D-печать градиентной полимерной композитной пластины осуществляют с использованием гранул АБС-пластика в сочетании с гранулами, наполненными УВ или НЧ Fe_3O_4 . Наполненные гранулы концентрата АБС используют в процессе экструзии для получения однородного композитного материала. После экструзии полученные гранулы концентрата, а также чистые гранулы АБС без наполнителей, загружаются в специальные бункеры, откуда они подаются на печатающее устройство с учетом заранее рассчитанного массового соотношения между концентратом и полимером для каждого слоя. Это позволяет точно контролировать содержание углеродных волокон и наночастиц в конечном продукте. Затем гранулы перемешиваются в смесителе согласно программным настройкам и расплавляются при той же температуре, создавая готовую массу для 3D-печати, что обеспечивает высокую точность и качество получаемых изделий.

2.2. Термический анализ образцов. Термический анализ проведен для пяти различных образцов полимерных материалов. Первый образец, состоящий из АБС с добавлением 30 % (масс.) УВ, позволяет оценить влияние высокой концентрации армирующего наполнителя на термические свойства материала. Второй образец отличается только содержанием УВ (15 % (масс.)) и дает возможность сравнить эффекты при меньшем содержании наполнителя. Третий образец включает 5 % (масс.) магнитных НЧ, что позволяет установить влияние низкой концентрации магнитного наполнителя на термическое поведение материала. Четвертый образец представляет собой АБС с содержанием магнитных НЧ 15 % (масс.), что дает представление о влиянии более высокого содержания магнитного наполнителя на термические характеристики. Пятый образец изготовлен из АБС без добавок и является

реперной точкой для оценки изменений в термических свойствах модифицированных образцов. Соответствующие параметры термического анализа представлены в табл. 1. Кривые плавления образцов показаны на рис. 3.

Табл. 1. Результаты термического анализа образцов АБС

Table 1. Thermal analysis of the ABS samples

Образец	Плавление		Стеклование	
	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{начала}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{середины}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{середины}}, \text{Дж}$
АБС	109.1	98.7	89.9	0.179
АБС + 30 % (масс.) УВ	104.9	96.7	93.8	0.038
АБС + 15 % (масс.) УВ	106.6	96.9	104.5	0.037
АБС + 5 % (масс.) НЧ	112.3	105.7	103.8	0.105
АБС + 15 % (масс.) НЧ	114.1	106.6	104.4	0.133

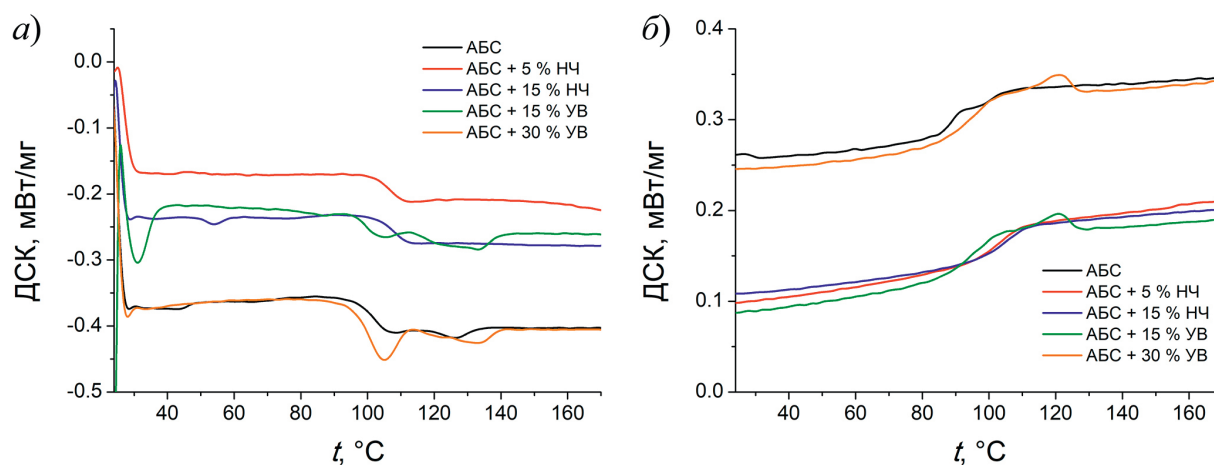


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании (а) и охлаждении (б)
Fig. 3. Differential scanning calorimetry curves during heating (a) and cooling (b)

Результаты термических испытаний образцов, содержащих магнитные НЧ, показывают увеличение температуры пика плавления и температуры стеклования по сравнению с АБС без добавок, что свидетельствует об улучшении тепловых характеристик АБС. Это связано с тем, что магнитные НЧ способствуют более эффективному распределению тепла внутри полимерной матрицы и усиливают межмолекулярные взаимодействия. Поэтому модифицированный магнитными НЧ АБС может применяться в условиях, требующих высокой термической стабильности и устойчивости к деформации при повышенных температурах. Следует отметить, что все образцы, армированные различными наполнителями, также продемонстрировали улучшение температуры стеклования по сравнению с чистым АБС, что свидетельствует о положительном влиянии армирования на термические свойства полимеров в целом.

2.3. Динамический механический анализ образцов. После завершения процесса печати полученные образцы подвергали динамическому механическому анализу. Эта техника позволяет выявить тонкие различия в механических свойствах образцов под воздействием температур. Температурные зависимости модуля упругости для рассматриваемых образцов представлены на рис. 4.

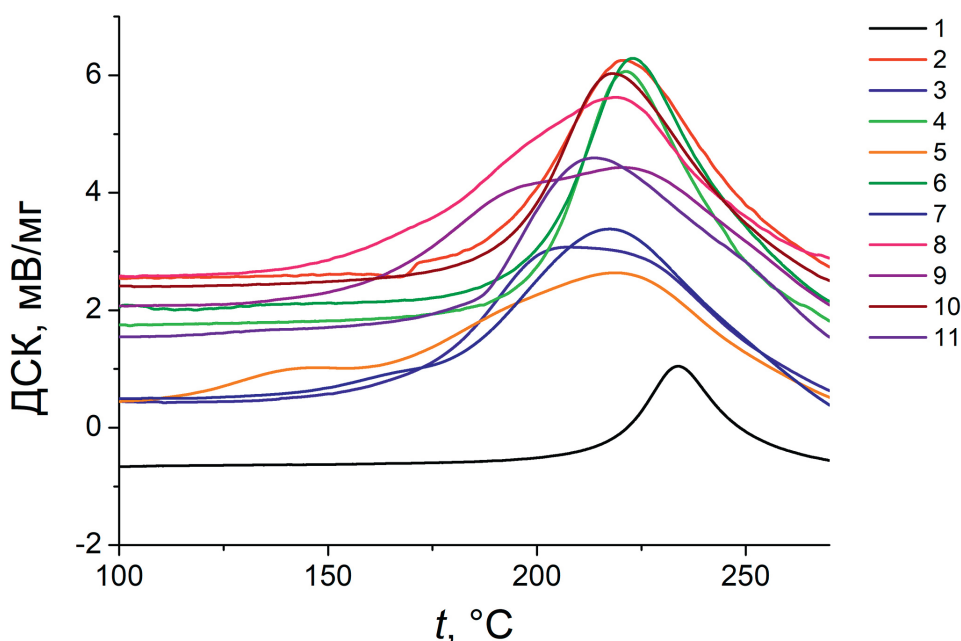


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости

Fig. 4. Temperature dependences of the elastic modulus

Значение модуля упругости определяли при температуре 30 °С (табл. 2).

Табл. 2. Модуль упругости образцов при 30 °С

Table 2. Elastic modulus of the samples at 30 °С

Образец	E , МПа
АБС	1000 ± 40
АБС + 15 % (масс.) УВ	1300 ± 60
АБС + 30 % (масс.) УВ	1750 ± 50
АБС + 5 % (масс.) НЧ	1080 ± 30
АБС + 15 % (масс.) НЧ	850 ± 40
АБС градиентный	1650 ± 70

Результаты испытаний показывают, что модуль упругости образца АБС составляет 1000 ± 40 МПа и будет рассматриваться как базовый уровень для оценки влияния различных добавок и армирующих элементов на механические свойства материала. При добавлении УВ модуль упругости увеличивается в 1.3 и 1.75 раза при 15- и 30 %-ном содержании волокон соответственно, что свидетельствует о значительном улучшении жесткости и устойчивости к динамическим нагрузкам. Армирование образца УВ не только повышает модуль упругости по сравнению с АБС, но и делает материал более подходящим для применения в условиях, требующих высокой прочности и долговечности срока службы материалов, например, в автомобильной и авиационной промышленности. Добавление к АБС 5 % магнитных НЧ практически не влияет на значения модуля упругости ($E = 1080 \pm 30$ МПа), тогда как повышение содержания НЧ до 15 % приводит к снижению значения E до 850 ± 40 МПа. Это подчеркивает важность оптимизации содержания добавок для достижения желаемых

механических свойств. Значение модуля упругости для градиентного образца сопоставимо с таковым для образца с 30 %-ным содержанием УВ и свидетельствует об оптимальном сочетании жесткости и пластичности в нем.

Согласно данным рис. 5, АБС-пластик, армированный 30 % УВ, демонстрирует наивысшее значение пика модуля потерь, достигающий 330 МПа, что свидетельствует о выдающихся динамических механических характеристиках материала и его высокой способности к поглощению энергии и вибраций.

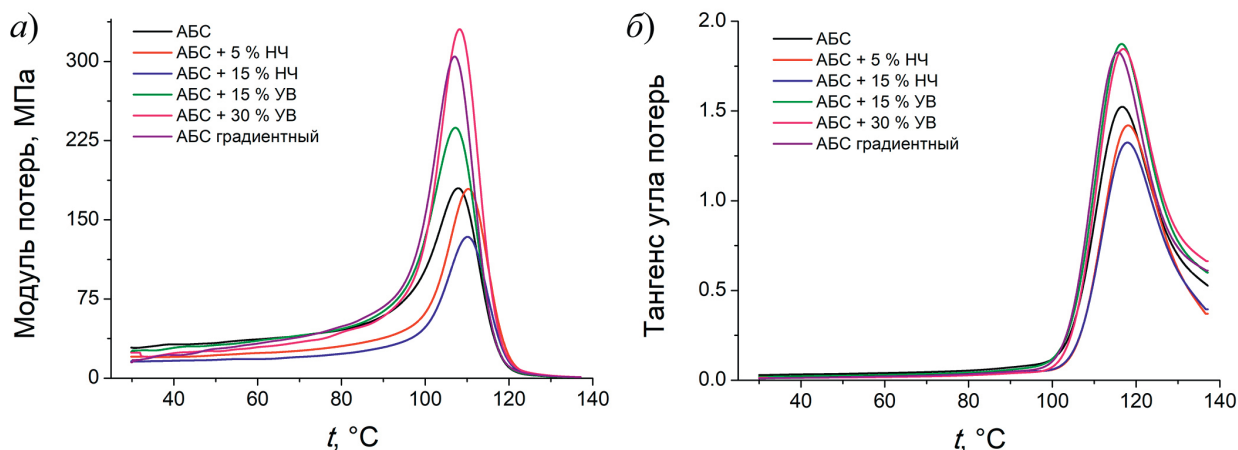


Рис. 5. Модуль потерь (а) и тангенс угла потерь (б) для исследуемых материалов

Fig. 5. Loss modulus (a) and loss tangent (b) for the materials under study

Градиентный материал показывает сопоставимое значение модуля потерь, приблизительно 304 МПа, что указывает на его близость по характеристикам к АБС, армированному 30 % УВ. АБС, армированный 15 % УВ, демонстрирует модуль потерь на уровне 240 МПа, что также подтверждает его хорошие свойства в контексте поглощения энергии и вибраций. В то же время АБС без добавок и полимер с добавлением 5 % НЧ показывают среднее значение модуля потерь 180 МПа, что указывает на отсутствие ухудшения характеристик при добавлении 5 % НЧ по сравнению с чистым материалом. Образец, содержащий 15 % НЧ, демонстрирует самые низкие значения модуля потерь, не превышающие 135 МПа, что указывает на ухудшение свойств поглощения энергии при высоком содержании наночастиц.

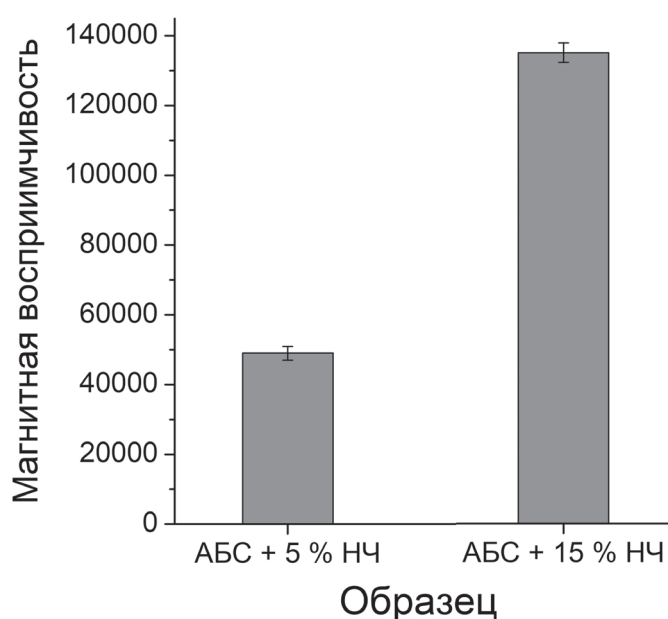
2.4. Определение механических свойств при ударе проводили для трех типов образцов (АБС, АБС, армированного 30 % УВ, и градиентного АБС) согласно ГОСТ 19109-84 [29]. Каждый тип был представлен в количестве шести единиц для обеспечения достаточного объема выборки и получения статистически значимых результатов. Полученные данные (табл. 3), позволяют сделать вывод о прочности и устойчивости различных типов материалов при ударных нагрузках. АБС демонстрирует высокую способность противостоять ударным нагрузкам. Для АБС, армированного 30 % УВ, наблюдается значительное уменьшение работы разрушения и ударной вязкости, что указывает на ухудшение ударопрочности, несмотря на улучшение модуля Юнга. Градиентный АБС показывает промежуточные значения, свидетельствующие об оптимальном сочетании высокой жесткости и хорошей ударопрочности.

Табл. 3. Результаты испытаний образцов на удар

Table 3. Impact testing of the samples

Образец	Работа разрыва, Дж	Ударная вязкость, кДж/м ²
АБС	2.2 ± 0.2	54 ± 1
АБС + 30 % УВ	0.8 ± 0.2	20 ± 1
Градиентный АБС	1.4 ± 0.4	33 ± 1.5

2.5. Магнитная восприимчивость композита. Объемная магнитная восприимчивость является эффективным инструментом для сравнения магнитных свойств различных материалов независимо от их массы или объема. Результаты ее измерения для двух образцов с различным содержанием НЧ Fe_3O_4 представлены на рис. 6.

Рис. 6. Магнитная восприимчивость образцов АБС, содержащих НЧ Fe_3O_4 Fig. 6. Magnetic susceptibility of the ABS samples containing Fe_3O_4 NPs

Увеличение содержания НЧ ожидаемо привело к значительному (на 175 %) росту магнитной восприимчивости, что подчеркивает перспективность использования композитов, усиленных магнитными НЧ в приложениях, которые требуют улучшенных магнитных характеристик, например, в области интеллектуальной робототехники, сенсорных устройств и передовых электронных систем.

После проведения необходимых расчетов стандартного отклонения магнитной восприимчивости образцов и коэффициента вариации, установлено, что стандартное отклонение в случае АБС, наполненного на 5 и 15 % магнитными НЧ, составляет 2369 и 3085 соответственно, а коэффициенты вариации – 4.83 и 2.29 %. Эти результаты подтверждают близость полученных значений параметра в серии испытаний к среднему арифметическому для каждого образца. Величины коэффициентов вариации свидетельствует о большей однородности материала при добавлении 15 % магнитных НЧ.

2.6. Проектирование функционально-градиентной многослойной структуры для интеграции свойств в изделиях, напечатанных на 3D-принтере. С целью объединения магнитных и механических свойств в одной интегрированной системе с использова-

нием 3D-печати был изготовлен образец композита с функционально-градиентной структурой, состоящий из пяти слоев (см. раздел 1.3.). Градиент выбран с учетом межслойной адгезии и поведения материалов при печати. Вследствие различия в микроструктуре и поверхностных характеристиках материалов АБС с магнитными НЧ показывает слабую адгезию при прямом контакте с АБС, армированным УВ. Поэтому в структуру включена промежуточная прослойка из чистого АБС, которая действует как буфер, снижая резкие переходы в свойствах и обеспечивая более однородное межслойное соединение, что улучшает общую структурную стабильность.

Такой подход иллюстрирует концепцию «функционально-градиентных материалов», в которых свойства изменяются постепенно для достижения комплексной функциональности. Подобные конструкции предназначены для создания интеллектуальных многозадачных изделий, пригодных для использования в робототехнике, авиационных конструкциях и сложных инженерных системах. Функциональное распределение свойств в предложенной структуре позволяет объединить магнитные характеристики в нижней части с высокой механической прочностью в верхней, обеспечивая гибкость проектирования и повышенную эксплуатационную эффективность.

2.7. Разработка технологического процесса производства изделия методом 3D-печати. Градиентный многослойный АБС-материал, используемый в проектировании различных частей роботов (рис. 7), таких как ноги, руки и суставы, сочетает преимущества различных слоев, каждый из которых выполняет специфическую функцию для повышения общей эффективности конструкции.

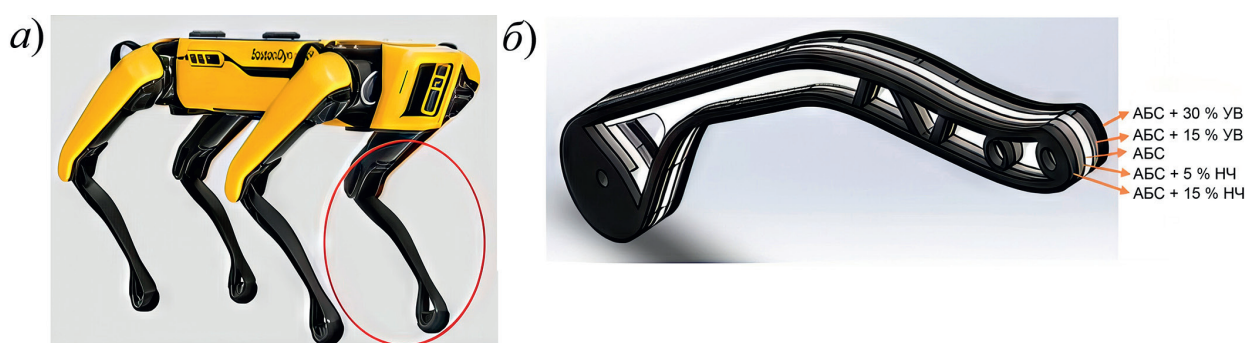


Рис. 7. Робот Boston Dynamics Spot (а), печатаемая деталь и градация слоев в ней (б)

Fig. 7. Boston Dynamics Spot robot (a), printable part and layer gradation in it (b)

Так, два слоя, армированные 30 и 15 % УВ соответственно, обеспечивают прочность и жесткость, что имеет критическое значение для стабильности и выносливости роботизированных конечностей, позволяя им выдерживать большие нагрузки и динамические воздействия. Средний слой из АБС играет ключевую роль в равномерном распределении напряжений и сил по всей детали, что помогает предотвратить локальные повреждения и продлевает срок службы изделия. Слои, содержащие магнитные НЧ в концентрациях 5 и 15 % соответственно, значительно повышают способность робота взаимодействовать с магнитными полями. Это не только улучшает точность его движений, но и открывает новые возможности для выполнения сложных задач в различных условиях эксплуатации. Таким образом, предложенный подход к проектированию структуры деталей позволяет создавать робототехнические устройства, способные адаптироваться к меняющимся требованиям и условиям работы.

Для создания 3D-модели детали использовано программное обеспечение Solidworks, позволяющее формировать серию 2D-срезов, которые являются слоями для 3D-печати. После завершения подготовки модели к печати, деталь (рис. 8) была распечатана на 3D-принтере с использованием параметров, указанных в табл. 4.



Рис. 8. Напечатанная деталь

Fig. 8. Printed part

Табл. 4. Основные настройки 3D-печати

Table 4. Basic 3D printing settings

Параметр настройки	Значение
Диаметр сопла	0.4 мм
Скорость печати	40 мм/с
Температура сопла	240 °C
Температура стола	100 °C
Высота слоя	0.15 мм
Толщина 1 слоя	0.15 мм
Толщина стенки (для полых моделей)	0.8 мм
Плотность заполнения	100 %

Заключение

Проведенное исследование показало возможность использования 3D-печати по технологии ФГМ для получения градиентного материала на основе АБС-пластика с добавлением различных по природе и содержанию функциональных добавок. Введение в полимер коротких УВ приводит, в основном, к заметному повышению механических характеристик, включая твердость и модуль упругости. Несмотря на то, что ударопрочность градиентного материала несколько ниже, чем у АБС, она превосходит таковую у материала с высоким наполнением УВ. Добавление магнитных НЧ увеличивает температуры плавления и стеклования материала, а также придает ему магнитные свойства. Таким образом, несмотря на присутствие ненаполненного слоя в центре слоистой конструкции градиентного материала, его механические характеристики близки к идеальным для армированного материала. Это можно объяснить тем, что упругий слой в центре материала равномерно распределяет напряжения, предотвращая их концентрацию в отдельных точках. В результате для градиентного материала достигается более высокая ударопрочность по сравнению с гомогенно армированными аналогами. Полученные в работе результаты демонстрируют возможность успешного применения использованного подхода к конструированию материалов, для которых имеет значение сочетание механической прочности и ударной вязкости. Такие матери-

алы востребованы в производстве конструкционных элементов для автомобильной, авиационной, медицинской и электротехнической промышленности.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Yadav S., Liu S., Singh R.K., Sharma A.K., Rawat P. A state-of-art review on functionally graded materials (FGMs) manufactured by 3D printing techniques: Advantages, existing challenges, and future scope // J. Manuf. Processes. 2024. V. 131. P. 2051–2072. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.10.026>.
2. Oxman N., Keating S., Tsai E. Functionally graded rapid prototyping // Bártolo P.J., de Lemos A.C.S., Tojeira A.P.O., Pereira A.M.H., Mateus A.J., Mendes A.L.A., dos Santos C., Freitas D.M.F., Bártolo H.M., de Amorim Almeida H., dos Reis I.M., Dias J.R., Domingos M.A.N., Alves N.M.F., Pereira R.F.B., Patrício T.M.F., Ferreira T.M.D. (Eds.) Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. P. 483–489.
3. Kawasaki A., Watanabe R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials // Ceram. Int. 1997. V. 23, No 1. P. 73–83. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00143-3).
4. Studart A.R., Libanori R., Erb R.M. Functional gradients in biological composites // Ruiz-Molina D., Novio F., Roscini C. (Eds.) Bio- and Bioinspired Nanomaterials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2014. P. 335–368. <https://doi.org/10.1002/9783527675821.ch13>.
5. Liu Z., Meyers M.A., Zhang Z., Ritchie R.O. Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 467–498. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.013>.
6. Ren L., Wang Z., Ren L., Han Z., Liu Q., Song Z. Graded biological materials and additive manufacturing technologies for producing bioinspired graded materials: An overview // Composites, Part B. 2022. V. 242. Art. 110086. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110086>.
7. Koizumi M. FGM activities in Japan // Composites, Part B. 1997. V. 28, Nos 1–2. P. 1–4. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(96\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(96)00016-9).
8. Gottron J., Harries K.A., Xu Q. Creep behaviour of bamboo // Constr. Build. Mater. 2014. V. 66. P. 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.024>.
9. Kieback B., Neubrand A., Riedel H. Processing techniques for functionally graded materials // Mater. Sci. Eng.: A. 2003. V. 362, Nos 1–2. P. 81–106. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00578-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00578-1).
10. Loh G.H., Pei E., Harrison D., Monzón M.D. An overview of functionally graded additive manufacturing // Addit. Manuf. 2018. V. 23. P. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.023>.
11. Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lin Y., Liu W., Chen B., Shen Q., Zhang L., Lavernia E.J. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review // Mater. Sci. Eng.: A. 2019. V. 764. Art. 138209. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138209>.
12. Qiu Z., Hu Y., Zhang J., Chen X., Liu J. FGAM: A pluggable light-weight attention module for medical image segmentation // Comput. Biol. Med. 2022. V. 146. Art. 105628. <https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2022.105628>.
13. Vargas J.H., Westerlind H., Silfwerbrand J. Grading material properties in 3D printed concrete structures // Nord. Concr. Res. 2022. V. 66, No 1. P. 73–89. <https://doi.org/10.2478/ncr-2022-0004>.
14. Oxman N. Variable property rapid prototyping: Inspired by nature, where form is characterized by heterogeneous compositions, the paper presents a novel approach to layered manufacturing entitled variable property rapid prototyping // Virtual Phys. Prototyping. 2011. V. 6, No 1. P. 3–31. <https://doi.org/10.1080/17452759.2011.558588>.

15. *Pei E., Loh G.H., Harrison D., Almeida H.D.A., Monzón Verona M.D., Paz R.* A study of 4D printing and functionally graded additive manufacturing // *Assem. Autom.* 2017. V. 37, No 2. P. 147–153. <https://doi.org/10.1108/AA-01-2017-012>.
16. *Compton B.G., Lewis J.A.* 3D-printing of lightweight cellular composites // *Adv. Mater.* 2014. V. 26, No 34. P. 5930–5935. <https://doi.org/10.1002/adma.201401804>.
17. *Dzemko M., Engelmann B., Hartmann J., Schmitt J.* Toward shifted production strategies through additive manufacturing: A technology and market review for changing value chains // *Procedia CIRP.* 2019. V. 86. P. 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.029>.
18. *Fidan I., Imeri A., Gupta A., Hasanov S., Nasirov A., Elliott A., Alifui-Segbaya F., Nanami N.* The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2019. V. 102, Nos 5–8. P. 1801–1818. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-03269-7>.
19. *Liu G., Zhang X., Chen X., He Y., Cheng L., Huo M., Yin J., Hao F., Chen S., Wang P., Yi S., Wan L., Mao Z., Chen Z., Wang X., Cao Z., Lu J.* Additive manufacturing of structural materials // *Mater. Sci. Eng., R.* 2021. V. 145. Art. 100596. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100596>.
20. *Aremu A.O., Brennan-Craddock J.P.J., Panesar A., Ashcroft I.A., Hague R.J.M., Wildman R.D., Tuck C.* A voxel-based method of constructing and skinning conformal and functionally graded lattice structures suitable for additive manufacturing // *Addit. Manuf.* 2017. V. 13. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.10.006>.
21. *Forés-Garriga A., Gómez-Gras G., Pérez M.A.* Mechanical performance of additively manufactured lightweight cellular solids: Influence of cell pattern and relative density on the printing time and compression behavior // *Mater. Des.* 2022. V. 215. Art. 110474. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110474>.
22. *Choi J.-W., Kim H.-C., Wicker R.* Multi-material stereolithography // *J. Mater. Process. Technol.* 2011. V. 211, No 3. P. 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.10.003>.
23. *Hasanov S., Alkunte S., Rajeshirke M., Gupta A., Huseynov O., Fidan I., Alifui-Segbaya F., Rennie A.* Review on additive manufacturing of multi-material parts: Progress and challenges // *J. Manuf. Mater. Process.* 2022. V. 6, No 1. Art. 4. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010004>.
24. *Tammas-Williams S., Todd I.* Design for additive manufacturing with site-specific properties in metals and alloys // *Scr. Mater.* 2017. V. 135. P. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.030>.
25. *Birman V., Byrd L.W.* Modelling and analysis of functionally graded materials and structure // *Appl. Mech. Rev.* 2007. V. 60, No 5. P. 195–216. <https://doi.org/10.1115/1.2777164>.
26. *Shanmugavel P., Bhaskar G.B., Chandrasekaran M., Mani P.S., Srinivasan S.P.* An overview of fracture analysis in functionally graded materials // *Eur. J. Sci. Res.* 2012. V. 68, No 3. P. 412–439.
27. ASTM E1640-94. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis. West Conshohocken, PA: ASTM Int., 1994. 5 p.
28. ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. М.: Стандартинформ, 2017. 18 с.
29. ГОСТ 19109-84. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. М.: Издательство стандартов, 1984. 9 с.

References

1. Yadav S., Liu S., Singh R.K., Sharma A.K., Rawat P. A state-of-art review on functionally graded materials (FGMs) manufactured by 3D printing techniques: Advantages, existing challenges, and future scope. *J. Manuf. Processes*, 2024, vol. 131, pp. 2051–2072. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.10.026>.
2. Oxman N., Keating S., Tsai E. Functionally graded rapid prototyping. In: Bártolo P.J., de Lemos A.C.S., Tojeira A.P.O., Pereira A.M.H., Mateus A.J., Mendes A.L.A., dos Santos C., Freitas D.M.F., Bártolo H.M., de Amorim Almeida H., dos Reis I.M., Dias J.R., Domingos M.A.N.,

- Alves N.M.F., Pereira R.F.B., Patrício T.M.F., Ferreira T.M.D. (Eds.) *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2011, pp. 483–489.
3. Kawasaki A., Watanabe R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials. *Ceram. Int.*, 1997, vol. 23, no. 1, pp. 73–83. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00143-3).
 4. Studart A.R., Libanori R., Erb R.M. Functional gradients in biological composites. In: Ruiz-Molina D., Novio F., Roscini C. (Eds.) *Bio- and Bioinspired Nanomaterials*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2014, pp. 335–368. <https://doi.org/10.1002/9783527675821.ch13>.
 5. Liu Z., Meyers M.A., Zhang Z., Ritchie R.O. Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications. *Prog. Mater. Sci.*, 2017, vol. 88, pp. 467–498. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.013>.
 6. Ren L., Wang Z., Ren L., Han Z., Liu Q., Song Z. Graded biological materials and additive manufacturing technologies for producing bioinspired graded materials: An overview. *Composites, Part B*, 2022, vol. 242, art. 110086. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110086>.
 7. Koizumi M. FGM activities in Japan. *Composites, Part B*, 1997, vol. 28, nos. 1–2, pp. 1–4. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(96\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(96)00016-9).
 8. Gottron J., Harries K.A., Xu Q. Creep behaviour of bamboo. *Constr. Build. Mater.*, 2014, vol. 66, pp. 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.024>.
 9. Kieback B., Neubrand A., Riedel H. Processing techniques for functionally graded materials. *Mater. Sci. Eng.: A*, 2003, vol. 362, nos. 1–2, pp. 81–106. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00578-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00578-1).
 10. Loh G.H., Pei E., Harrison D., Monzón M.D. An overview of functionally graded additive manufacturing. *Addit. Manuf.*, 2018, vol. 23, pp. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.023>.
 11. Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lin Y., Liu W., Chen B., Shen Q., Zhang L., Lavernia E.J. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review. *Mater. Sci. Eng.: A*, 2019, vol. 764, art. 138209. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138209>.
 12. Qiu Z., Hu Y., Zhang J., Chen X., Liu J. FGAM: A pluggable light-weight attention module for medical image segmentation. *Comput. Biol. Med.*, 2022, vol. 146, art. 105628. <https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2022.105628>.
 13. Vargas J.H., Westerlind H., Silfwerbrand J. Grading material properties in 3D printed concrete structures. *Nord. Concr. Res.*, 2022, vol. 66, no. 1, pp. 73–89. <https://doi.org/10.2478/ncr-2022-0004>.
 14. Oxman N. Variable property rapid prototyping: Inspired by nature, where form is characterized by heterogeneous compositions, the paper presents a novel approach to layered manufacturing entitled variable property rapid prototyping. *Virtual Phys. Prototyping*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. 3–31. <https://doi.org/10.1080/17452759.2011.558588>.
 15. Pei E., Loh G.H., Harrison D., Almeida H.D.A., Monzón Verón M.D., Paz R. A study of 4D printing and functionally graded additive manufacturing. *Assem. Autom.*, 2017, vol. 37, no. 2, pp. 147–153. <https://doi.org/10.1108/AA-01-2017-012>.
 16. Compton B.G., Lewis J.A. 3D-printing of lightweight cellular composites. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 34, pp. 5930–5935. <https://doi.org/10.1002/adma.201401804>.
 17. Dzemko M., Engelmann B., Hartmann J., Schmitt J. Toward shifted production strategies through additive manufacturing: A technology and market review for changing value chains. *Procedia CIRP*, 2019, vol. 86, pp. 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.029>.
 18. Fidan I., Imeri A., Gupta A., Hasanov S., Nasirov A., Elliott A., Alifui-Segbaya F., Nanami N. The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2019, vol. 102, nos. 5–8, pp. 1801–1818. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-03269-7>.
 19. Liu G., Zhang X., Chen X., He Y., Cheng L., Huo M., Yin J., Hao F., Chen S., Wang P., Yi S., Wan L., Mao Z., Chen Z., Wang X., Cao Z., Lu J. Additive manufacturing of structural materials. *Mater. Sci. Eng., R*, 2021, vol. 145, art. 100596. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100596>.

20. Aremu A.O., Brennan-Craddock J.P.J., Panesar A., Ashcroft I.A., Hague R.J.M., Wildman R.D., Tuck C. A voxel-based method of constructing and skinning conformal and functionally graded lattice structures suitable for additive manufacturing. *Addit. Manuf.*, 2017, vol. 13, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.10.006>.
21. Forés-Garriga A., Gómez-Gras G., Pérez M.A. Mechanical performance of additively manufactured lightweight cellular solids: Influence of cell pattern and relative density on the printing time and compression behavior. *Mater. Des.*, 2022, vol. 215, art. 110474. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110474>.
22. Choi J.-W., Kim H.-C., Wicker R. Multi-material stereolithography. *J. Mater. Process. Technol.*, 2011, vol. 211, no. 3, pp. 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.10.003>.
23. Hasanov S., Alkunte S., Rajeshirke M., Gupta A., Huseynov O., Fidan I., Alifui-Segbaya F., Rennie A. Review on additive manufacturing of multi-material parts: Progress and challenges. *J. Manuf. Mater. Process.*, 2022, vol. 6, no. 1, art. 4. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010004>.
24. Tamas-Williams S., Todd I. Design for additive manufacturing with site-specific properties in metals and alloys. *Scr. Mater.*, 2017, vol. 135, pp. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.030>.
25. Birman V., Byrd L.W. Modelling and analysis of functionally graded materials and structure. *Appl. Mech. Rev.*, 2007, vol. 60, no. 5, pp. 195–216. <https://doi.org/10.1115/1.2777164>.
26. Shanmugavel P., Bhaskar G.B., Chandrasekaran M., Mani P.S., Srinivasan S.P. An overview of fracture analysis in functionally graded materials. *Eur. J. Sci. Res.*, 2012, vol. 68, no. 3, pp. 412–439.
27. ASTM E1640-94. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis. West Conshohocken, PA, ASTM Int., 1994. 5 p.
28. State Standard 4647-2015. Plastics. A method for determining Charpy impact strength. Moscow, Standartinform, 2017. 18 p. (In Russian)
29. State Standard 19109-84. Plastics. Method for determination of Izod impact strength. Moscow, Izd. Standartov, 1984. 9 p. (In Russian)

Информация об авторах

Яхья Алиалшами, аспирант кафедры неорганической химии, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: yahiaalsami1995@gmail.com

Лилия Миниахмедовна Амирова, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7605-2743>

Юлия Игоревна Журавлева, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: yulialab6@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8756-3778>

Рустэм Рафаэльевич Амиров, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: ramirov@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5096-0451>

Author Information

Yahya Alialshami, Postgraduate Student, Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *yahiaalsami1995@gmail.com*

Liliya M. Amirova, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *amirovaliliyam@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7605-2743>

Yulia I. Zhuravleva, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *yulialab6@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8756-3778>

Rustem R. Amirov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *ramirov@kpfu.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5096-0451>

Поступила в редакцию 28.06.2025

Принята к публикации 30.08.2025

Received June 28, 2025

Accepted August 30, 2025

Оригинальная статья

УДК 546.26:620.22

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.619-631>**Влияние элементного состава малослойного графена
на прочностные свойства эпоксидной смолы****Н.Д. Подложнюк¹, А.А. Возняковский¹✉, А.П. Возняковский², С.В. Кидалов¹**¹*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, Россия*²*Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева,
г. Санкт-Петербург, Россия*✉ alexey_inform@mail.ru**Аннотация**

В работе рассмотрено влияние малослойного графена (МГ) различного состава на прочность, износостойкость и теплопроводность эпоксидной смолы. В качестве прекурсоров при синтезе использованы нитрат аммония и нитрат калия, что позволило варьировать состав МГ. Установлено, что добавление МГ увеличивает прочность на сжатие и износостойкость эпоксидной смолы. Показано, что повышенное число гетероатомов в структуре МГ практически не влияет на изменение прочности на сжатие. Однако износостойкость эпоксидной смолы увеличивается с ростом содержания гетероатомов в структуре МГ.

Ключевые слова: графен, малослойный графен, эпоксидная смола, полимерные композиты.

Благодарности. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-10254, <https://rscf.ru/project/23-79-10254/>).

Для цитирования: Подложнюк Н.Д., Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В. Влияние элементного состава малослойного графена на прочностные свойства эпоксидной смолы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 619–631. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.619-631>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.619-631>

Influence of the elemental composition of few-layer graphene on the strength properties of epoxy resin

N.D. Podlozhnyuk¹, A.A. Vozniakovskii¹ ✉, A.P. Voznyakovskii², S.V. Kidalov¹

¹*Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

²*Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev, St. Petersburg, Russia*

✉ alexey_inform@mail.ru

Abstract

This article examines the effect of few-layer graphene (FLG) at different compositions on the strength, wear resistance, and thermal conductivity of epoxy resin. The FLG composition was varied using ammonium nitrate and potassium nitrate as synthesis precursors. The incorporation of FLG enhanced the compressive strength and wear resistance of epoxy resin. Increasing the number of heteroatoms in the FLG structure had little influence on the compressive strength of epoxy resin but improved its wear resistance.

Keywords: graphene, few-layer graphene, epoxy resin, polymer composites

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-79-10254, <https://rscf.ru/project/23-79-10254/>).

For citation: Podlozhnyuk N.D., Vozniakovskii A.A., Voznyakovskii A.P., Kidalov S.V. Influence of the elemental composition of few-layer graphene on the strength properties of epoxy resin. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 619–631. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.619-631>. (In Russian)

Введение

Эпоксидная смола является одним из наиболее популярных материалов, который нашел широкое применение в промышленности: от клеевых составов до напольных покрытий и авиастроения [1]. Одним из наиболее перспективных способов улучшения свойств изделий из эпоксидной смолы является создание композиционных материалов. При таком подходе удастся сочетать свойства исходной матрицы (в том числе эпоксидной смолы) и наполнителя, что позволяет получать материалы с новыми свойствами [2]. Одними из наиболее перспективных наполнителей при создании композитов на основе эпоксидной смолы являются графеновые наноструктуры (ГНС), интерес к которым обусловлен их характеристиками. Рассматривая свойства однослойного графена, следует отметить его теплопроводность (5000 Вт/(м×К)) [3], модуль Юнга (1 ТПа) [4], удельную поверхность (2630 м²/г) [5].

Использование 0.5 % (масс.) графеновых нанопластин позволяет получить 31 %-ный рост прочности на трехточечный изгиб по сравнению с исходной смолой [6]. Применение

в качестве добавки 0.3 % (масс.) аминированного оксида графена обеспечивает увеличение прочности на растяжение на 67 %, прочности на изгиб на 51 % и ударной вязкости на 152 %, а также незначительное повышение температуры стеклования и термостойкости образцов [7]. В работе [8] показано, что введение в эпоксидную смолу до 2 % (об.) графеновых нанопластин, модифицированных длинноцепочечными поверхностно-активными веществами, приводит к повышению модуля упругости, прочности на разрыв и теплопроводности эпоксидной смолы на 889 %, 163 % и 105 % соответственно. В обзорных статьях [9, 10] также отмечается, что различные типы ГНС являются эффективными добавками при создании полимерных композитов на основе эпоксидных смол.

Однако введение ГНС в состав композитов не позволяет достичь теоретически предсказанных результатов. Среди основных причин несовпадения теоретических ожиданий с экспериментальными данными выделяют дефектность используемых ГНС, а также их склонность к агрегации [11]. Тем не менее ГНС с химически модифицированной поверхностью часто показывают большую эффективность, чем исходные ГНС, хотя подобная модификация может считаться увеличением дефектности ГНС. Кроме того, используемые ГНС имеют слишком высокую себестоимость вследствие несовершенства методик их синтеза по стратегиям «снизу-вверх» и «сверху-вниз» [12]. Поэтому применение ГНС является экономически нерентабельным.

Цель работы состоит в оценке влияния малослойного графена (МГ, не более 5 слоев), синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на свойства эпоксидной смолы. Рассмотрен эффект концентрации МГ и наличия атомов азота в МГ на регистрируемые характеристики композита. Поскольку показана эффективность добавления МГ, содержащего в своей структуре атомы азота, при создании композитов на основе эпоксидной смолы [13], то, исходя из того, что эффективность применения ГНС обратно пропорциональна их дефектности, можно предполагать, что МГ, не содержащий в структуре атомы азота, позволит превзойти ранее полученные результаты.

1. Материалы и методы

1.1. Синтез МГ. МГ получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [14]. Для получения МГ, содержащего азот ((N)МГ), использовали смесь глюкозы и нитрата аммония в массовом соотношении 1 : 1, а для получения не содержащего азот МГ использовали смесь глюкозы и нитрата калия в массовом соотношении 17 : 3. Затем порошки МГ измельчали в барабанной мельнице в течение 20 мин при соотношении массы мелящих тел к массе загрузки, равном 30, скорости вращения мельницы 200 об/мин и диаметре мелящих тел 14 мм. Насыпная плотность образцов МГ и (N)МГ составила 0.08 ± 0.02 г/см³.

1.2. Синтез композитов. Для получения композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной МГ, использовали смолу марки Kex 828 («Kumho P&B Chemicals», Южная Корея) с массовой долей эпоксидных групп 0.53 моль/г, которую смешивали с порошком МГ при температуре 45 °С в течение 30 мин с помощью верхнеприводной мешалки при 50 об/мин. Затем добавляли отвердитель триэтилентетрамин в соотношении 1 : 10 (к эпоксидной смоле), перемешивали смесь еще 5 мин, а после дегазировали с использованием вакуума. Полученную смесь разливали по формам, в которых проходило отверждение композита в течение 24 ч. Затем образцы нагревали в муфельной печи при 110 °С в течение 1 ч до полного отверждения эпоксидной смолы.

1.3. Исследование структуры МГ. Образцы МГ и (N)МГ были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira-3M (TESCAN, Чехия). Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Rigaku, Япония) (CuK_α , $\lambda = 0.154051$ нм). ИК-спектры МГ получены с использованием спектрометра Инфралюм ФТ-08 (ООО «Люмэкс-маркетинг», Россия). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре Confotec NR500 (SOL Instruments, Республика Беларусь) при длине волны лазера 532 нм. Размеры частиц МГ установлены методом лазерной дифракции на анализаторе Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Для этого 50 мг образца МГ диспергировали в 50 мл деионированной воды путем взбалтывания в течение 1 мин. Измерение ζ -потенциала проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

1.4. Исследование свойств композитов. Прочности на изгиб [15], разрыв [16] и сжатие [17] измеряли на универсальной испытательной машине HSL-UT-50PC (Dongguan Hongjin Test Instrument Co., КНР). Скорость нагружения составляла 10 мм/мин. Теплопроводность определяли методом горячей нити на приборе Tempos (METER Group, Inc., США при температуре 25 °С.

Для оценки износостойкости и коэффициента трения (сталь/полимер) использована универсальная машина трения УМТ-200 (НПЦ ООО «КОНВЕРС-РЕСУРС», Россия) согласно схеме трения диск–цилиндр [13]. Верхнее тело вращения прижимается к нижнему телу (испытываемый образец), которое жестко установлено на основании. При вращении верхнего тела начинает вращаться нижнее тело и основание, которое давит на тензодатчик. Из его показаний рассчитывают момент силы M , а затем коэффициент трения согласно уравнению 1

$$\mu = \frac{M}{F} \times \frac{R_1}{R_2}, \quad (1)$$

где M – момент силы, F – сила прижатия верхнего тела к нижнему, R_1 – радиус образца, R_2 – радиус отпечатка трения, оставленного верхним телом вращения. Износостойкость определяли как момент времени, при котором происходит разрушение поверхности образца в ходе трения, сопровождающееся резким скачком значения коэффициента трения. Сила прижатия верхнего тела вращения равна 45 Н, диаметр пятна контакта трения – 10 мм, скорость вращения – 500 об/мин.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Структура МГ. В синтезированных порошках МГ методом СЭМ удается обнаружить полупрозрачные пластинки МГ и (N)МГ (рис. 1, *a* и *б* соответственно). Помимо пластинок присутствуют и более крупные агрегаты частиц неправильной формы. С помощью ЭДС анализа установлен состав образцов (% (ат.)): 85% С и 15 % О для МГ, и 76 % С, 12 % О и 12 % N для (N)МГ. Различия в элементном составе образцов, а именно наличие или отсутствие азота связано с выбором окислителя. Нитрат аммония при нагревании может выделять аммиак, азот и оксиды азота [18], а нитрат калия разлагается с выделением нитрита калия и кислорода [19]. В процессе экзотермической реакции синтеза (N)МГ температуры может быть достаточно для присоединения выделяющихся азота и аммиака.

С помощью рентгенофазового анализа (рис. 1, в и г) установлены межплоскостные расстояния в образцах, составившие 0.42 и 0.37 нм для МГ и (N)МГ соответственно. По формуле Шеррера [20] (уравнение 2) были рассчитаны размеры кристаллитов (d):

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где K – постоянная Шеррера, равная 0.9, λ – длина волны излучения (нм), β – ширина пика на полувысоте (рад), θ – угол дифракции (рад). Размеры кристаллитов МГ и (N)МГ равны 1.13 и 0.99 нм соответственно. Разделив эти значения на соответствующие межплоскостные расстояния, можно заключить, что количество слоев в образцах МГ с учетом всех возможных допущений и погрешностей измерений, не превышает трех.

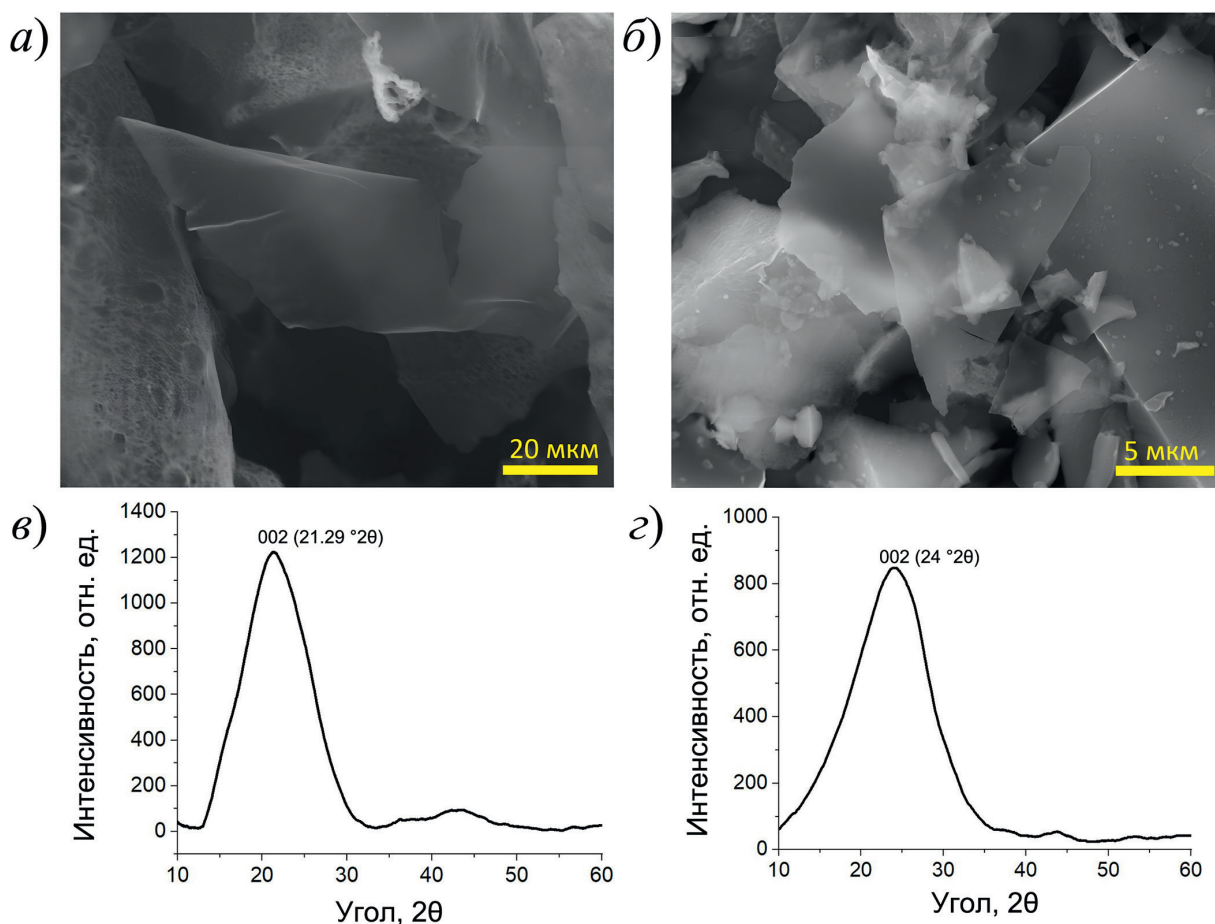


Рис. 1. СЭМ-изображения (а и б) и рентгенограммы (в и г) образцов МГ (а и в) и (N)МГ (б и г)

Fig. 1. SEM images (a and b) and X-ray diffraction patterns (c and d) of FLG (a and c) and (N)FLG (b and d) samples

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие двойных связей в структуре образцов по присутствию характерных полос поглощения при 1577 см^{-1} и 1565 см^{-1} для МГ и (N)МГ соответственно (рис. 2). Также на спектрах присутствуют широкие полосы, отвечающие за колебание связи С–О, однако отнесение их к конкретным функциональным группам затруднительно. Кроме того, в (N)МГ широкая полоса смещена с 1233 до 1300 см^{-1} относительно таковой в образце МГ, что, вероятно, связано с наличием азота и полос колебаний связи С–N.

Спектры комбинационного рассеяния также подтверждают наличие большого числа атомов азота и кислорода в образцах (рис. 2, *в* и *г*). Например, полосы 2D и D+D' настолько уширены, что сливаются в одну полосу при 2800–2900 см^{-1} . Также уширены и частично перекрываются полосы D и G. В данном случае атомы азота и кислорода можно рассматривать как дефекты в ароматической структуре графена, что приводит к уширению полос [21, 22].

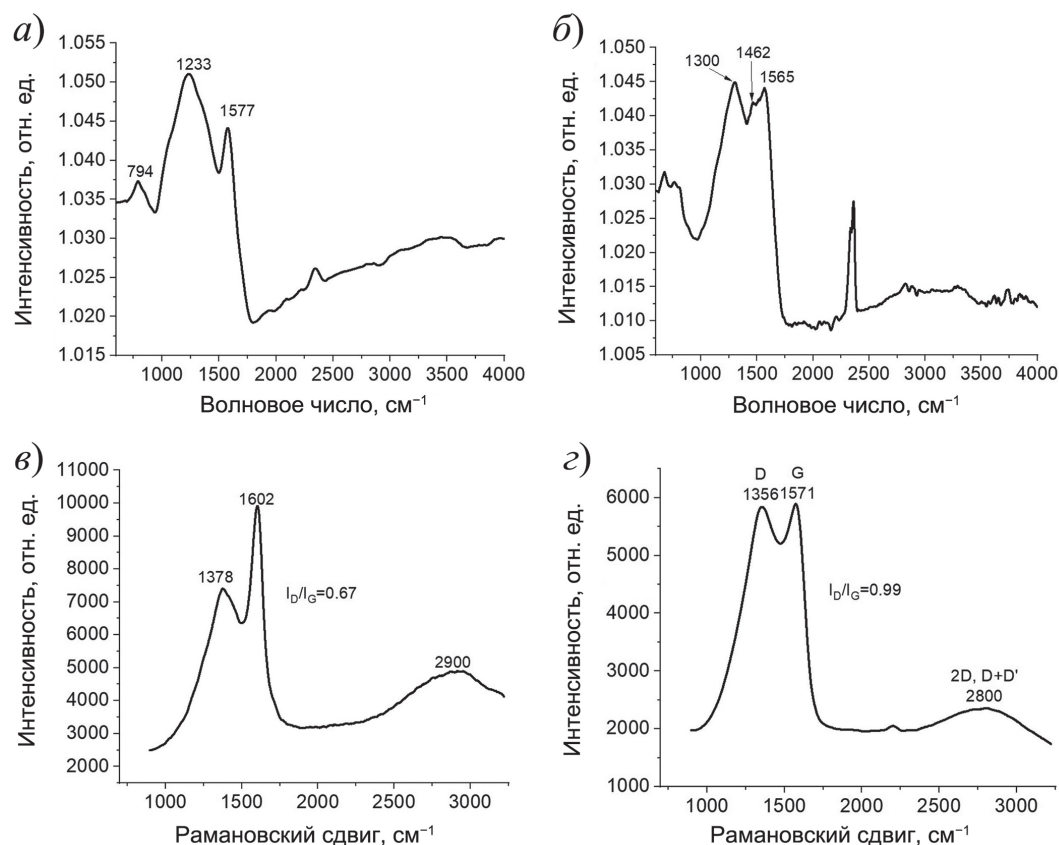


Рис. 2. ИК-спектры (*a* и *б*) и спектры комбинационного рассеяния (*в* и *г*) образцов МГ (*a* и *в*) и (N)МГ (*б* и *г*)

Fig. 2. FTIR (*a* and *b*) and Raman (*c* and *d*) spectra of FLG (*a* and *c*) and (N)FLG (*b* and *d*) samples

Порошки МГ после помола в барабанной мельнице имеют одинаковый средний размер частиц (табл. 1), поэтому влияние размера частиц на регистрируемые характеристики образцов можно не рассматривать. Большее по модулю значение ζ -потенциала демонстрирует МГ (табл. 1), что обусловлено присутствием атомов кислорода, которые имеют большую электроотрицательность по сравнению с атомами азота. Поэтому кислородсодержащие функциональные группы диссоциируют в водном растворе в большей степени. Кроме того, атомы азота в образце (N)МГ могут быть встроены в состав ароматической структуры, что может приводить к уменьшению общей степени диссоциации функциональных групп в составе (N)МГ.

Табл. 1. Средний размер частиц и ζ -потенциал образцов МГ

Table 1. Average particle size and ζ potential of FLG samples

Образец	Средний размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ
МГ	300 ± 25	-46 ± 2
(N)МГ	300 ± 25	-34 ± 2

2.2. Свойства композитов. Введение МГ в эпоксидную смолу приводит к уменьшению прочности на разрыв для обоих рассматриваемых образцов (рис. 3, а). Однако с учетом погрешности измерения его можно считать статистически незначимым.

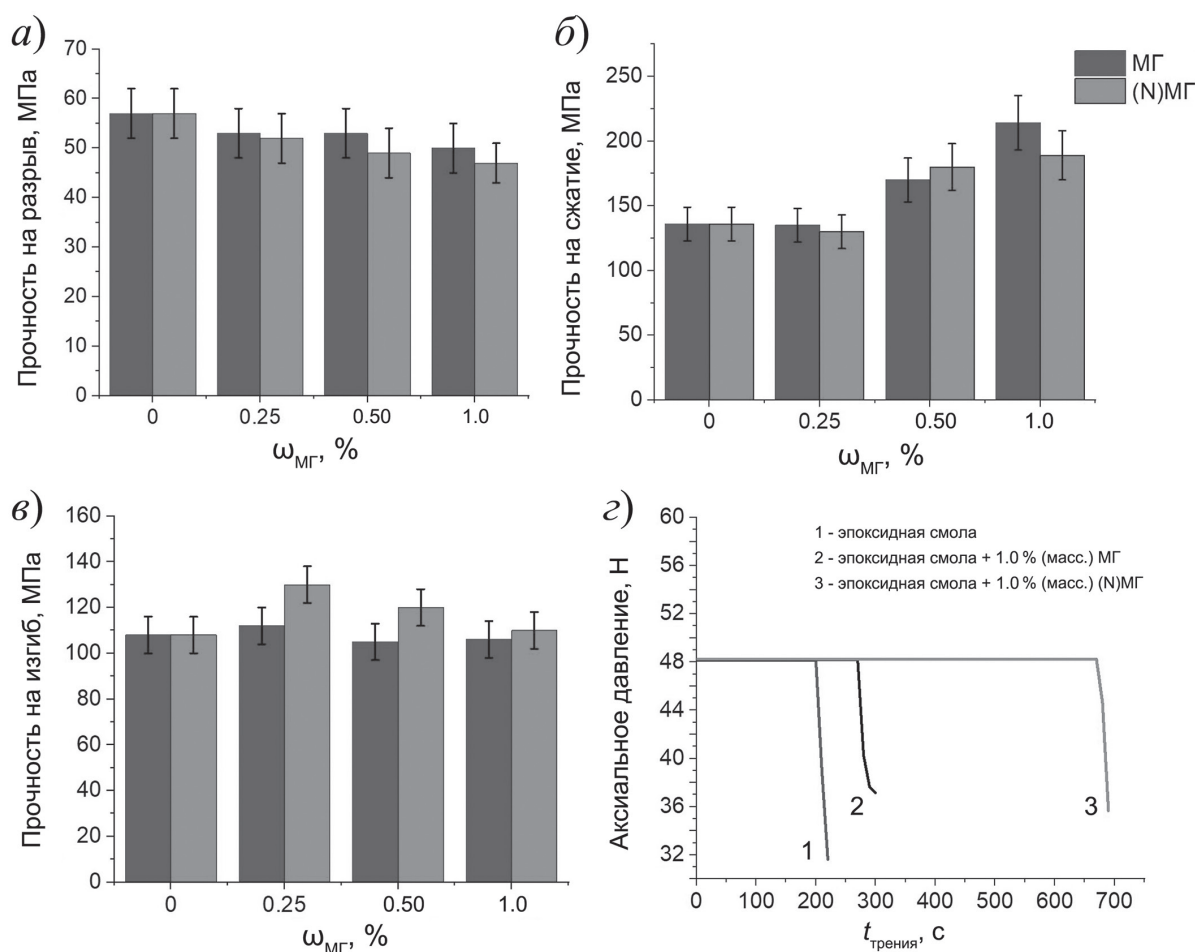


Рис. 3. Влияние содержания МГ и (N)МГ в композите на основе эпоксидной смолы на его прочность на изгиб (а), прочность на сжатие (б) и прочность на разрыв (в). Зависимость аксиального давления при трении композитов на основе эпоксидной смолы стальным цилиндром от времени трения (г)

Fig. 3. Effect of FLG and (N)FLG contents in the epoxy resin-based composite on flexural strength (а), compressive strength (б), and tensile strength (в). Dependence of axial pressure during the friction of the epoxy resin-based composites against a steel cylinder on friction time (д)

Установлено увеличение прочности на сжатие на 55 % и 40 % для композитов на основе эпоксидной смолы и 1.0 % (масс.) МГ или (N)МГ соответственно (рис. 3, б). Этот эффект можно рассмотреть с точки зрения движения дефектов в процессе пластической деформации, при которой в материале возникают дефекты (трещины) и происходит их движение и объединение по мере увеличения напряжения. По достижении определенного числа дефектов наступает разрушение материала. МГ может препятствовать перемещению дефектов и образованию трещин в материале, поэтому для разрушения образца необходимо приложить большее напряжение. Подобный механизм роста прочностных свойств полимерных материалов при добавлении ГНС описан в работе [23].

Прочность на изгиб практически не изменяется при введении МГ и только в композите с 0.25 % (масс.) (N)МГ наблюдается 20 %-ное увеличение, что можно связать с повышенным содержанием гетероатомов в (N)МГ и низкой агрегацией его частиц в этом случае.

Износостойкость композитов определена путем фиксирования разрушения поверхности образцов при трении (вращение на поверхности) стальным цилиндром по типу сверления. На рис. 3, *г* приведены кривые аксиального давления верхнего тела вращения (стального цилиндра) на поверхность образцов чистой эпоксидной смолы и эпоксидной смолы, модифицированной 1.0 % (масс.) МГ и (N)МГ. Для композитов наблюдается увеличение времени, необходимого для разрушения образцов, с 200 с до 260 и 670 с в случае МГ и (N)МГ соответственно. Такая разница в увеличении износостойкости, вероятно, связана с наличием атомов азота в структуре (N)МГ. Как показано ранее [24], наличие функционализированной поверхности важно для достижения хорошей адгезии МГ к эпоксидной смоле. Таким образом, за счет большего числа гетероатомов на поверхности (N)МГ, вероятно, имеет лучшую адгезию к эпоксидной смоле, чем МГ. Следует отметить, что при содержаниях 0.25 и 0.50 % (масс.) увеличение износостойкости не наблюдается. Процесс разрушения при вращении на поверхности можно описать следующим образом. Верхнее тело вращения (стальной цилиндр) неровностями своей поверхности проминает неровности на поверхности эпоксидной смолы, в результате чего в поверхностном слое эпоксидной смолы происходит накопление дефектов и микротрещин. Достижение определенного числа дефектов приводит к разрушению участка поверхности и, как следствие, уменьшению аксиального давления. Как и в случае с прочностными характеристиками композитов, МГ может препятствовать образованию трещин в материале, поэтому требуется большее напряжение для достижения разрушения, то есть увеличивается износостойкость композита.

Естественным побочным эффектом во время трения является нагревание участка трения. Разрушение при трении можно описать с точки зрения теплового разрушения – при нагревании молекулы становятся более подвижны и вероятность разрушения увеличивается. Таким образом, если эффективно отводить тепло из области трения, то время достижения температуры разрушения, то есть износостойкость, можно увеличить. Известно [25], что ГНС могут повышать теплопроводность полимерной матрицы. Однако МГ и (N)МГ практически не увеличивают теплопроводность эпоксидной смолы, так как большое число гетероатомов в составе обоих образцов значительно снижает теплопроводность частиц [26]. Рассматриваемые композиты демонстрируют более высокие значения теплопроводности по сравнению с эпоксидной смолой (табл. 2). Наблюдаемый эффект не объясняет увеличение износостойкости эпоксидной смолы.

Табл. 2. Теплопроводность эпоксидной смолы и ее композитов с МГ и (N)МГ

Table 2. Thermal conductivity of epoxy resin and its composites with FLG and (N)FLG

Образец	$\omega_{\text{МГ}}$, % (масс.)	Теплопроводность, Вт/(м×К)
Эпоксидная смола	0	0.14 ± 0.01
Композит с МГ	0.25	0.17 ± 0.01
	0.50	0.19 ± 0.01
	1.0	0.19 ± 0.01
Композит с (N)МГ	0.25	0.18 ± 0.01
	0.50	0.19 ± 0.01
	1.0	0.20 ± 0.01

Заключение

Показана возможность варьирования состава МГ (соотношение углерода, кислорода и азота в конечном образце), получаемого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза путем использования различных окислителей. Установлено, что МГ может значительно увеличивать прочность на сжатие (до 50 %) конечных композитов на основе эпоксидной смолы, причем эффективность воздействия не зависит от химического состава МГ. В то же время триботехнические свойства композитов, содержащих МГ и (N)МГ, отличаются статистически значимо. Так, рост износостойкости для композитов, содержащих 1.0 % (масс) МГ и (N)МГ, составляет 30 и 235 % соответственно относительно износостойкости исходной эпоксидной смолы.

Анализ полученных данных позволяет высказать предположение, что рост прочностных и триботехнических свойств композитов связан с тем, что частицы МГ препятствуют образованию структурных дефектов (трещин) в образце, которые являются причиной разрушения материала при механической нагрузке.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Jin F.-L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 29. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
2. Bhong M., Khan T.K.H., Devade K., Krishna B.V., Sura S., Eftikhaar H.K., Thethi H.P., Gupta N. Review of composite materials and applications // Mater. Today: Proc. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.026>.
3. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // Nano Lett. 2008. V. 8, No 3. P. 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
4. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. 2008. V. 321, No 5887. P. 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
5. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications // Adv. Mater. 2010. V. 22, No 35. P. 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
6. Parente J.M., Simões R., Reis P.N.B. Effect of graphene nanoparticles on suspension viscosity and mechanical properties of epoxy-based nanocomposites // Procedia Struct. Integr. 2022. V. 37. P. 820–825. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.02.014>.
7. Paraskar P., Bari P., Mishra S. Influence of amine functionalized graphene oxide on mechanical and thermal properties of epoxy matrix composites // Iran. Polym. J. 2020. V. 29, No 1. P. 47–55. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00772-w>.
8. Meng Q., Feng Y., Han S., Yang F., Demiral M., Meng F., Araby S. Developing functional epoxy/graphene composites using facile in-situ mechanochemical approach // J. Appl. Polym. Sci. 2023. V. 140, No 13. Art. e53681. <https://doi.org/10.1002/app.53681>.
9. Osman A., Elhakeem A., Kaytbay S., Ahmed A. A comprehensive review on the thermal, electrical, and mechanical properties of graphene-based multi-functional epoxy composites // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2022. V. 5, No 2. P. 547–605. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00423-4>.

10. Szeluga U., Pusz S., Kumanek B., Olszowska K., Kobylukh A., Trzebicka B. Effect of graphene filler structure on electrical, thermal, mechanical, and fire retardant properties of epoxy-graphene nanocomposites - a review // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2021. V. 46, No 2. P. 152–187. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1708702>.
11. Bhatt M.D., Kim H., Kim G. Various defects in graphene: A review // *RSC Adv.* 2022. V. 12, No 33. P. 21520–21547. <https://doi.org/10.1039/D2RA01436J>.
12. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Few-layer graphene produced by the self-propagating high-temperature process from biopolymers: Synthesis, properties, and application (a review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024. V. 69, No 3. P. 334–340. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603185>.
13. Podlozhnyuk N., Vozniakovskii A., Kidalov S., Voznyakovskii A. Performance properties of epoxy resin modified with few-layer graphene obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis // *Polymers.* 2025. V. 17, No 6. Art. 812. <https://doi.org/10.3390/polym17060812>.
14. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials.* 2022. V. 12, No 4. Art. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.
15. ISO 178:2019. Plastics – Determination of flexural properties. ISO TC 61/SC 2, 2019. 30 p.
16. ISO 527-2:2025. Plastics – Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. ISO TC 61/SC 2, 2025. 19 p.
17. ISO 604:2002. Plastics – Determination of compressive properties. ISO/TC 61/SC 2, 2002. 24 p.
18. Babrauskas V., Leggett D. Thermal decomposition of ammonium nitrate // *Fire Mater.* 2020. V. 44, No 2. P. 250–268. <https://doi.org/10.1002/fam.2797>.
19. Freeman E.S. The kinetics of the thermal decomposition of potassium nitrate and of the reaction between potassium nitrite and oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79, No 4. P. 838–842. <https://doi.org/10.1021/ja01561a015>.
20. Weidenthaler C. Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials // *Nanoscale.* 2011. V. 3, No 3. P. 792–810. <https://doi.org/10.1039/C0NR00561D>.
21. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8, No 4. P. 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
22. Díez-Betriu X., Álvarez-García S., Botas C., Álvarez P., Sánchez-Marcos J., Prieto C., Menéndez R., de Andrés A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1, No 41. P. 6905–6912. <https://doi.org/10.1039/C3TC31124D>.
23. Vozniakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Otvalko J., Neverovskaia A.Yu. Characteristics and mechanical properties of composites based on nitrile butadiene rubber using graphene nanoplatelets // *J. Compos. Mater.* 2020. V. 54, No 23. P. 3351–3364. <https://doi.org/10.1177/0021998320914366>.
24. Подложнюк Н.Д., Возняковский А.А., Кидалов С.В., Возняковский А.П. Прочностные свойства эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном // *Журнал технической физики.* 2025. Т. 95, № 2. С. 239–246. <https://doi.org/0.61011/JTF.2025.02.59714.291-24>.
25. Li A., Zhang C., Zhang Y.-F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications // *Polymers.* 2017. V. 9, No 9. Art. 437. <https://doi.org/10.3390/polym9090437>.
26. Huang X., Zhi C., Lin Y., Bao H., Wu G., Jiang P., Mai Y.-W. Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites // *Mater. Sci. Eng., R.* 2020. V. 142. Art. 100577. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100577>.

References

1. Jin F.-L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 29, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
2. Bhong M., Khan T.K.H., Devade K., Krishna B.V., Sura S., Eftikhaar H.K., Thethi H.P., Gupta N. Review of composite materials and applications. *Mater. Today: Proc.*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.026>.
3. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 3, pp. 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
4. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
5. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
6. Parente J.M., Simões R., Reis P.N.B. Effect of graphene nanoparticles on suspension viscosity and mechanical properties of epoxy-based nanocomposites. *Procedia Struct. Integr.*, 2022, vol. 37, pp. 820–825. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.02.014>.
7. Paraskar P., Bari P., Mishra S. Influence of amine functionalized graphene oxide on mechanical and thermal properties of epoxy matrix composites. *Iran. Polym. J.*, 2020, vol. 29, no. 1, pp. 47–55. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00772-w>.
8. Meng Q., Feng Y., Han S., Yang F., Demiral M., Meng F., Araby S. Developing functional epoxy/graphene composites using facile in-situ mechanochemical approach. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, vol. 140, no. 13, art. e53681. <https://doi.org/10.1002/app.53681>.
9. Osman A., Elhakeem A., Kaytbay S., Ahmed A. A comprehensive review on the thermal, electrical, and mechanical properties of graphene-based multi-functional epoxy composites. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2022, vol. 5, no. 2, pp. 547–605. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00423-4>.
10. Szeluga U., Pusz S., Kumanek B., Olszowska K., Kobylukh A., Trzebicka B. Effect of graphene filler structure on electrical, thermal, mechanical, and fire retardant properties of epoxy-graphene nanocomposites - a review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2021, vol. 46, no. 2, pp. 152–187. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1708702>.
11. Bhatt M.D., Kim H., Kim G. Various defects in graphene: A review. *RSC Adv.*, 2022, vol. 12, no. 33, pp. 21520–21547. <https://doi.org/10.1039/D2RA01436J>.
12. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Few-layer graphene produced by the self-propagating high-temperature process from biopolymers: Synthesis, properties, and application (a review). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 334–340. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603185>.
13. Podlozhnyuk N., Vozniakovskii A., Kidalov S., Voznyakovskii A. Performance properties of epoxy resin modified with few-layer graphene obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis. *Polymers*, 2025, vol. 17, no. 6, art. 812. <https://doi.org/10.3390/polym17060812>.
14. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 4, art. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.
15. ISO 178:2019. Plastics – Determination of flexural properties. ISO TC 61/SC 2, 2019. 30 p.
16. ISO 527-2:2025. Plastics – Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. ISO TC 61/SC 2, 2025. 19 p.
17. ISO 604:2002. Plastics – Determination of compressive properties. ISO/TC 61/SC 2, 2002. 24 p.

18. Babrauskas V., Leggett D. Thermal decomposition of ammonium nitrate. *Fire Mater.*, 2020, vol. 44, no. 2, pp. 250–268. <https://doi.org/10.1002/fam.2797>.
19. Freeman E.S. The kinetics of the thermal decomposition of potassium nitrate and of the reaction between potassium nitrite and oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, no. 4, pp. 838–842. <https://doi.org/10.1021/ja01561a015>.
20. Weidenthaler C. Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no. 3, pp. 792–810. <https://doi.org/10.1039/C0NR00561D>.
21. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, vol. 8, no. 4, pp. 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
22. Díez-Betriu X., Álvarez-García S., Botas C., Álvarez P., Sánchez-Marcos J., Prieto C., Menéndez R., de Andrés A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films. *J. Mater. Chem. C*, 2013, vol. 1, no. 41, pp. 6905–6912. <https://doi.org/10.1039/C3TC31124D>.
23. Vozniakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Otvalko J., Neverovskaia A.Yu. Characteristics and mechanical properties of composites based on nitrile butadiene rubber using graphene nanoplatelets. *J. Compos. Mater.*, 2020, vol. 54, no. 23, pp. 3351–3364. <https://doi.org/10.1177/0021998320914366>.
24. Podlozhnyuk N.D., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V., Voznyakovskii A.P. Strength properties of epoxy resin modified with few-layer graphene. *Tech. Phys.*, 2025, vol. 70, no. 2, pp. 221–227. <https://doi.org/10.61011/TP.2025.02.60817.291-24>.
25. Li A., Zhang C., Zhang Y.-F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications. *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 9, art. 437. <https://doi.org/10.3390/polym9090437>.
26. Huang X., Zhi C., Lin Y., Bao H., Wu G., Jiang P., Mai Y.-W. Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng., R*, 2020, vol. 142, art. 100577. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100577>.

Информация об авторах

Никита Денисович Подложнюк, младший научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур отделения твердотельной электроники, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

E-mail: podloznuknikita@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4414-6066>

Алексей Александрович Возняковский, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур отделения твердотельной электроники, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

E-mail: alexey_inform@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Александр Петрович Возняковский, доктор химических наук, заведующий сектором наногетерогенных полимерных материалов, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: voznar@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Сергей Викторович Кидалов, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур отделения твердотельной электроники, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5685-9899>

Author Information

Nikita D. Podlozhnyuk, Junior Researcher, Laboratory of Physics for Cluster Structures, Department of Solid-State Electronics, Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences

E-mail: *podloznuknikita@gmail.com*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4414-6066>

Aleksei A. Vozniakovskii, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Physics for Cluster Structures, Department of Solid-State Electronics, Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences

E-mail: *alexey_inform@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Alexandr P. Voznyakovskii, Dr. Sci. (Chemistry), Head of Sector of Nanoheterogeneous Polymer Materials, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *voznap@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Sergey V. Kidalov, Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Laboratory of Physics for Cluster Structures, Department of Solid-State Electronics, Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences

E-mail: *Kidalov@mail.ioffe.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5685-9899>

Поступила в редакцию 10.06.2025

Принята к публикации 25.07.2025

Received June 10, 2025

Accepted July 25, 2025

Оригинальная статья

УДК 66.081.6-278

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.632-643>**Новый двухстадийный метод получения пористых мембран на основе полифениленсульфида****Д.Н. Матвеев¹✉, И.Л. Борисов¹✉, Т.С. Анохина¹, А.В. Волков¹, Д.А. Балькаев², Р.М. Ахмадуллин^{2,3}, И.С. Антипин², В.В. Волков¹**¹*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва, Россия*²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*³*ООО НТЦ «Ахмадуллины», г. Казань, Россия*✉ dmatveev@ips.ac.ru, Boril@ips.ac.ru**Аннотация**

Предложен новый двухстадийный способ получения пористой мембраны из полифениленсульфида (ПФС), заключающийся в получении пленок из ПФС с наполнителем на первом этапе и удалении наполнителя из пленки на втором этапе. В качестве наполнителя впервые изучены полиариленсульфоны, в частности полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон и полифениленсульфон (ПФСФ). Содержание порообразующей добавки составляло 30 % (масс.). Удаление наполнителя из пленок осуществляли методом термолиза в течение 12 ч в *N*-метил-2-пирролидоне (НМП) при различных температурах (70, 90 и 202 °С). Экспериментально установлены режимы термолиза, обеспечивающие полную экстракцию ПСФ и ПФСФ из пленки ПФС. Пористая структура полученных мембран из ПФС исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии, жидкостной порометрии и анализа газопроницаемости по индивидуальным газам (He, N₂, CO₂). Получены образцы пористых мембран из ПФС со средним размером пор 160 нм, соответствующим микрофльтрационному диапазону.

Ключевые слова: мембрана, полимер, полифениленсульфид, нефть, отработанное масло, регенерация, разделение вязких жидкостей, размер пор, газопроницаемость.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-63-00026, <https://rscf.ru/project/24-63-00026/>).

Для цитирования: Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Анохина Т.С., Волков А.В., Балькаев Д.А., Ахмадуллин Р.М., Антипин И.С., Волков В.В. Новый двухстадийный метод получения пористых мембран на основе полифениленсульфида // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 632–643. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.632-643>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.632-643>

A new two-stage method for producing porous membranes based on polyphenylene sulfide

D.N. Matveev¹✉, I.L. Borisov¹✉, T.S. Anokhina¹, A.V. Volkov¹, D.A. Balkaev²,
R.M. Akhmadullin^{2,3}, I.S. Antipin², V.V. Volkov¹

¹*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Kazan Federal University, Kazan, Russia*

³*R&D LLC "AkhmadullinS", Kazan, Russia*

✉*dmatveev@ips.ac.ru, Boril@ips.ac.ru*

Abstract

A new two-stage method for the fabrication of a porous membrane from polyphenylene sulfide (PPS) was proposed. The approach involves the production of PPS films with a filler and the subsequent removal of the filler material from the film to form a porous structure. Polyarylene sulfones, such as polysulfone (PSF), polyethersulfone, and polyphenylene sulfone (PPSU), were investigated as fillers for the first time. The concentration of the pore-forming additive was 30 % (wt.). The filler was extracted from the films through thermolysis in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) for 12 h at different temperatures (70, 90, and 202 °C). Thermolysis conditions for the complete removal of PSF and PPSU from the PPS film were found empirically. The porous structure of the resulting PPS membranes was examined using scanning electron microscopy, liquid porometry, and gas permeability testing for specific gases (He, N₂, and CO₂). The samples of porous membranes from PPS with an average pore diameter of 160 nm, corresponding to the range of microfiltration, were obtained.

Keywords: membrane, polymer, polyphenylene sulfide, petroleum, waste oil, regeneration, separation of viscous liquids, pore size, gas permeability

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 24-63-00026, <https://rscf.ru/project/24-63-00026/>).

For citation: Matveev D.N., Borisov I.L., Anokhina T.S., Volkov A.V., Balkaev D.A., Akhmadullin R.M., Antipin I.S., Volkov V.V. A new two-stage method for producing porous membranes based on polyphenylene sulfide. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 632–643. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.632-643>. (In Russian)

Введение

Нефть и природный газ являются основными источниками углеводородов, которые используются в качестве сырья для производства нефтепродуктов, пластмасс и полимеров. Ежедневно нефтеперерабатывающие заводы по всему миру перерабатывают около 90 млн баррелей сырой нефти [1]. Большинство заводов используют атмосферную и вакуумную дистилляцию, которые требуют значительного количества энергии для нагрева и поддер-

жания заданной температуры в ректификационных колоннах для разделения соединений в соответствии с их точками кипения.

В качестве альтернативы дистилляции для разделения сырой нефти исследуются баромембранные процессы, такие как нано- и ультрафильтрация [2]. Мембранная фильтрация может быть более энергоэффективной и экологичной по сравнению с дистилляцией и другими термическими методами, ввиду отсутствия фазовых переходов, так как разделение происходит под действием перепада давления на мембране [1]. Впервые мембранная фильтрация была применена в качестве метода разделения вязких продуктов нефтяной промышленности для деасфальтизации и деметаллизации нефти в 80-годах прошлого века [3–4]. Однако высокая вязкость нефти затрудняет применение баромембранных процессов. В настоящее время существуют два основных способа снижения вязкости фильтруемой среды, которые могут быть использованы для фильтрации нефти и нефтепродуктов. Это повышение температуры разделяемой среды [5–7] и разбавление нефти легкими углеводородами, которые впоследствии могут быть сравнительно просто регенерированы [2–3, 8]. Другой важной задачей, решаемой с помощью баромембранных процессов, является регенерация отработанных пищевых, промышленных и моторных масел, которые используются без разбавления при высоких температурах [9–11].

Для эффективного применения баромембранных процессов при разделении нефти и регенерации отработанных масел необходима разработка мембран, обладающих высокой механической прочностью, термостабильностью, химической стойкостью, проницаемостью и устойчивостью к засорению. Для использования в качестве химически и термически стойких полимерных мембран перспективно применение конструкционного (инженерного) пластика полифениленсульфида (ПФС), благодаря его уникальным свойствам, таким как коррозионная стойкость, химическая и термическая стабильность [12]. Молекулярная структура ПФС характеризуется высокой прочностью, благодаря наличию бензольных колец в его структуре, а встраивание эфирной связи серы придает ему определенную гибкость, что может обуславливать высокие эксплуатационные характеристики [12]. ПФС является одним из наиболее термостойких полимеров среди термопластов. Его температура разложения на воздухе превышает 450 °С, а температура длительной эксплуатации составляет около 200 °С. Он находит широкое применение в автомобилестроении, электронике, машиностроении, химической и фармацевтической промышленности и др. Кроме того, ПФС обладает высокой химической стойкостью к коррозии, поскольку практически отсутствуют растворители, способные его растворить при температуре ниже 200 °С [13]. ПФС имеет высокую устойчивость к воздействию кислот, щелочей и концентрированных растворов солей [14]. Благодаря этому, изделия из ПФС могут быть широко использованы в экстремальных условиях, например, в специальных разделительных мембранах, сепараторах для аккумуляторов и электролитических элементах.

Мембраны на основе ПФС в основном получают методом термически индуцированного разделения фаз (Thermally Induced Phase Separation, TIPS), вследствие его высокой химической стойкости. Метод TIPS заключается в создании гомогенной смеси полимера и растворителя с ее последующим контролируемым охлаждением, которое вызывает разделение фаз полимера и растворителя и создание пористой структуры [15]. Высокий показатель текучести расплава ПФС сильно затрудняет его переработку методами экструзии и литья под давлением. Предварительная сшивка позволяет увеличить молекулярную массу и снизить текучесть расплава за счет термической полимеризации [16]. Под действием кислорода в

молекулярной цепи ПФС образуются многочисленные сульфоксидные и сульфоновые группы и формируется сшитая структура, содержащая арилэфирную связь [17]. Для снижения показателя текучести расплава помимо термической обработки ПФС можно использовать наполнители, например, стекловолокно, способствующее снижению текучести и повышению механической прочности композитов на основе ПФС [18]. Содержание стекловолокна в композитах может достигать 70 % по массе, что значительно улучшает механические свойства композитов [18].

Целью работы является создание пористых химически и термически устойчивых мембран на основе ПФС, которые могут быть использованы для фильтрации нефтепродуктов при высоких температурах. В отличие от распространенных технологических способов получения мембран из ПФС растворным методом, в рамках работы впервые использована термическая деструкция наполнителя полимерной природы, введенного в ПФС при повышенных температурах. В качестве порообразующей добавки впервые рассмотрены полиариленсульфоны (полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС) и полифениленсульфон (ПФСФ)).

1. Материалы и методы

1.1. Материалы. В качестве основы получаемых мембран использован порошок полифениленсульфида линейной структуры с индексом текучести расплава (MFI) 1011 г/10 мин (при 316 °С, 5 кг) производства ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Полимерными наполнителями выступали ПСФ марки Ultrason® S 6010, ПЭС марки Ultrason® E 6020 P и ПФСФ марки Ultrason® P 3010 (BASF, Германия). Исследование термической деструкции наполнителей проводили в N-метил-2-пирролидоне (НМП) марки х.ч. (Компонент-реактив, Россия).

1.2. Экструзия пленок ПФС–наполнитель. Для получения пленочных материалов из системы ПФС с наполнителем проводили грануляцию смеси на двухшнековом экструдере Scientific LTE 16–40 (Labtech Engineering Company LTD, Тайланд) с водяным охлаждением стренги. Температуры зон экструдера составляли (начало–конец) 290–295–300–305–310–310–315–315–320–325 °С. Содержание наполнителя (ПСФ, ПЭС и ПФСФ) в полученном грануляте составляло 30 % (масс.). Затем методом горячего прессования на ротационном реометре Discovery HR-1 (TA Instruments, США) при температурах плоскостей 330 °С и давлении 50 Н из гранулята получали пленочные материалы.

1.3. Получение пористых мембран ПФС. Получение пористых мембран из ПФС осуществляли путем деструкции наполнителя в НМП при температурах 70, 90 и 202 °С. Для этого образец помещали в расположенную на магнитной мешалке с нагревающей платформой колбу с НМП и проводили нагрев системы до заданной температуры. Система была снабжена обратным холодильником, через который пропускали водопроводную воду. Для предотвращения термоокислительных реакций с НМП, пространство в колбе над НМП было заполнено аргоном. Образец выдерживали в течение 12 ч в кипящем НМП, после чего помещали на ночь в дистиллированную воду, а затем на 3 ч в сушильный шкаф, разогретый до 100 °С. До и после вышеописанных операций измеряли массу образца с использованием лабораторных весов SHIMADZU AUW-220 (SHIMADZU, Япония).

1.4. Сканирующая электронная микроскопия. Оценку поверхности и пористой структуры ПФС мембран осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя настольный сканирующий электронный микроскоп Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Сколы

мембран получали путем разламывания их в среде жидкого азота. СЭМ-изображения обрабатывали с использованием программного обеспечения Quantax 70 Microanalysis. Для установления элементного состава использована система энергодисперсионного анализа Bruker Quantax 70 EDS (Bruker, США).

1.5. Порометрия. Размер транспортных пор определяли на жидкостном порометре POROLIQ 1000 ML (Porometer, Бельгия). Принцип действия прибора основан на вытеснении смачивающей жидкости (насыщенный раствор воды в изобутаноле) не смачивающей жидкостью (насыщенный раствор изобутанола в воде). Межфазное поверхностное натяжение в такой системе составляет 2 дин/см. Для определения размера пор из мембраны вырезали образцы диаметром 2 см, которые помещали на 24 ч в изобутанол, насыщенный водой. Вымоченный в изобутаноле образец помещали в ячейку, после чего начинали измерение, в ходе которого наблюдали пошаговое увеличение трансмембранного давления от 0 до появления потока через мембрану, свидетельствующего об открытии пор наибольшего размера. Измерение проводили до стабилизации потока на одном уровне с точностью ± 1 мкл/мин в течение 180 с.

1.6. Измерение газопроницаемости. Для установления транспортной структуры полученных мембран из ПФС исследованы их газотранспортные свойства по индивидуальным газам (He , N_2 , CO_2). Различия в молекулярных массах газов позволяют определить, какой режим течения (кнудсеновский или пуазейлевский) реализуется в порах определенного размера. При кнудсеновском течении размер пор составляет от 2 до 50 нм, а при пуазейлевском – более 50 нм. Это можно сделать на основе значений идеальных селективностей, то есть отношений коэффициентов проницаемости по индивидуальным газам. Газопроницаемость определяли объемным методом при комнатной температуре. На мембрану подавали газы под давлением до 2.0 бар, со стороны пермеата поддерживали атмосферное давление. Предварительное вакуумирование образцов перед измерением не проводили. Площадь рабочей поверхности мембраны в ходе измерений составляла 1.03 см².

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Извлечение наполнителя из пленки ПФС-наполнитель. Изучен процесс получения пористых мембран из ПФС путем деструкции наполнителя (ПСФ, ПЭСФ и ПФСФ) в НМП при различных температурах (70, 90 и 202 °С). Выбор температурных режимов обусловлен стремлением исследовать процесс извлечения наполнителей при температуре ниже температуры стеклования ПФС (70 °С), при температуре, равной температуре стеклования ПФС (90 °С), и при температуре кипения растворителя НМП, равной 202 °С.

В табл. 1 представлены данные по уменьшению массы образцов пленок ПФС-наполнитель при различных температурах экспозиции в течение 12 ч в НМП. Увеличение извлечения наполнителя из пленки ПФС наблюдается в ряду ПЭС < ПСФ < ПФСФ. Так, например, при экспозиции в НМП в течение 12 ч при температуре 90 °С потеря массы образца с наполнителем из ПЭС составила 13.6 %, ПСФ – 18.8 % и ПФСФ – 29.3 %. Следует отметить, что образцы, содержащие наполнитель ПЭС и ПФСФ, после 12 ч экспозиции в НМП при температуре 202 °С частично разрушились. Это может быть связано с механической нестабильностью этих образцов при воздействии на них кипящего НМП. Образец, содержащий в качестве наполнителя ПСФ, проявляет устойчивость при воздействии кипящего НМП (потеря массы составила 29.2 % от первоначальной). Потеря массы, сопоставимая

с содержанием наполнителя в образце ПФС (для ПСФ после 12 ч экспозиции при 202 °С, а для ПФСФ после 12 ч экспозиции при 90 °С), а также изменение окраски образца (рис. 1) могут указывать на вымывание наполнителя из образца ПФС–наполнитель.

Табл. 1. Изменение массы образцов пленок ПФС–наполнитель после 12 ч экспозиции в НМП

Table 1. Weight change of the PPS–filler film samples after 12 h of exposure to NMP

Температура НМП, °С	Наполнитель	Уменьшение массы образца от первоначальной, %		
		ПСФ	ПЭС	ПФСФ
70		10.0	7.8	23,8
90		18.8	13.6	29,3
202		29.2	—*	—*

* – образец частично разрушился

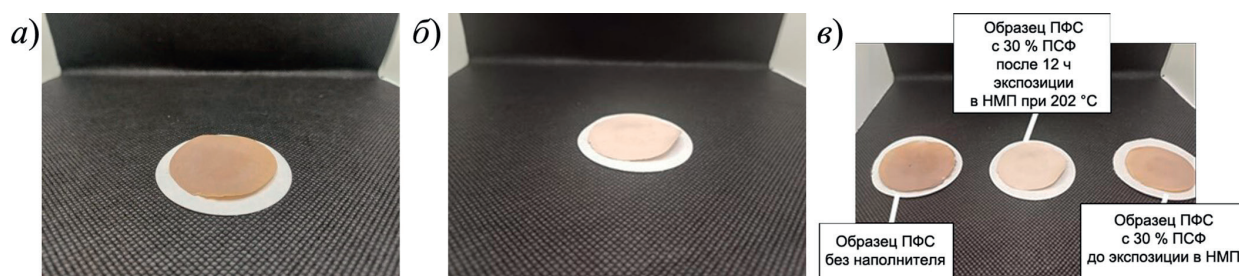


Рис. 1. Фотографии образца ПФС с 30 % ПСФ до экспозиции в НМП (а), после 12 ч экспозиции в НМП при 202 °С (б) и после 12 ч экспозиции в НМП при 202 °С в сравнении с образцом ПФС без наполнителя и образцом до экспозиции в НМП (в)

Fig. 1. Images of the PPS sample with 30 % PSF before exposure to NMP (a), after 12 h of exposure to NMP at 202 °C (b), and after 12 h of exposure to NMP at 202 °C in comparison to the PPS sample without filler and the test sample before exposure to NMP (c)

2.2. Исследование морфологии и пористой структуры. Пористая структура полученных образцов ПФС оценена с использованием СЭМ. На рис. 2 представлен пример пористой структуры образца ПФС с наполнителем ПСФ до и после 12 ч экспозиции в НМП при температуре 202 °С. Как видно из рис. 2, б, после извлечения наполнителя (в данном случае ПСФ) поверхность мембраны приобретает открытую пористость. СЭМ микрофотография скола поперечного сечения позволяет говорить о наличии крупной пористости в толще мембраны из ПФС (рис. 2, в).

Для оценки извлечения наполнителя из образцов ПСФ–наполнитель проведен энерго-дисперсионный анализ поверхности до и после экспозиции в НМП. Анализ проводили по следующим химическим элементам: углерод (С), сера (S), которые присутствуют в ПФС и выбранных наполнителях, а также кислород (О), который содержится в ПСФ, ПЭС и ПФСФ, но отсутствует в ПФС. На рис. 3 представлены результаты ЭДС-анализа образца ПФС с наполнителем ПСФ до и после 12 ч экспозиции в НМП при температуре 202 °С. Установлено, что после 12 ч экспозиции в кипящем НМП содержание кислорода на поверхности образца уменьшается в 1.5 раза. Это подтверждает извлечение ПСФ из образца ПФС при выбранном режиме экспозиции в НМП.

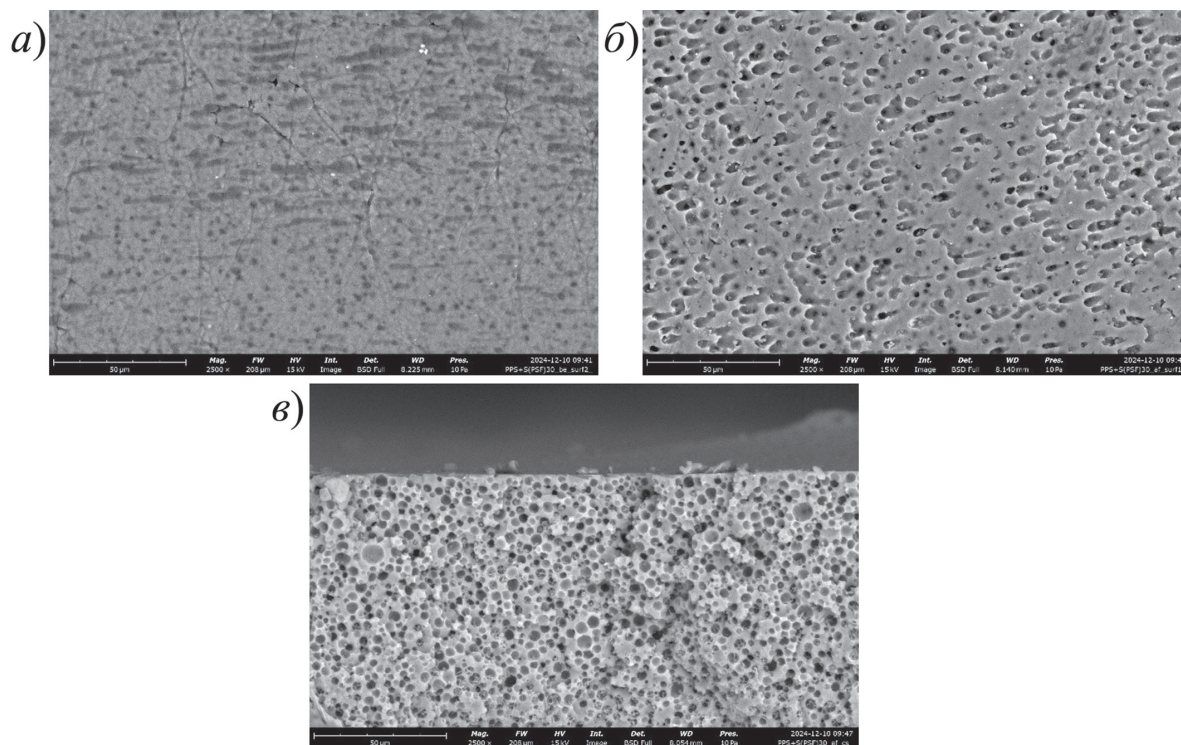


Рис. 2. СЭМ микрофотографии образца ПФС с 30 % ПСФ: поверхность до экспозиции в кипящем НМП (а); поверхность после 12 ч экспозиции в кипящем НМП (б); скол поперечного сечения образца после 12 ч экспозиции в кипящем в НМП (в)

Fig. 2. SEM micrographs of the PPS sample with 30 % PSF: the surface before exposure to boiling NMP (a); the surface after 12 h of exposure to boiling NMP (b); the cross-section of the sample after 12 h of exposure to boiling NMP (c)

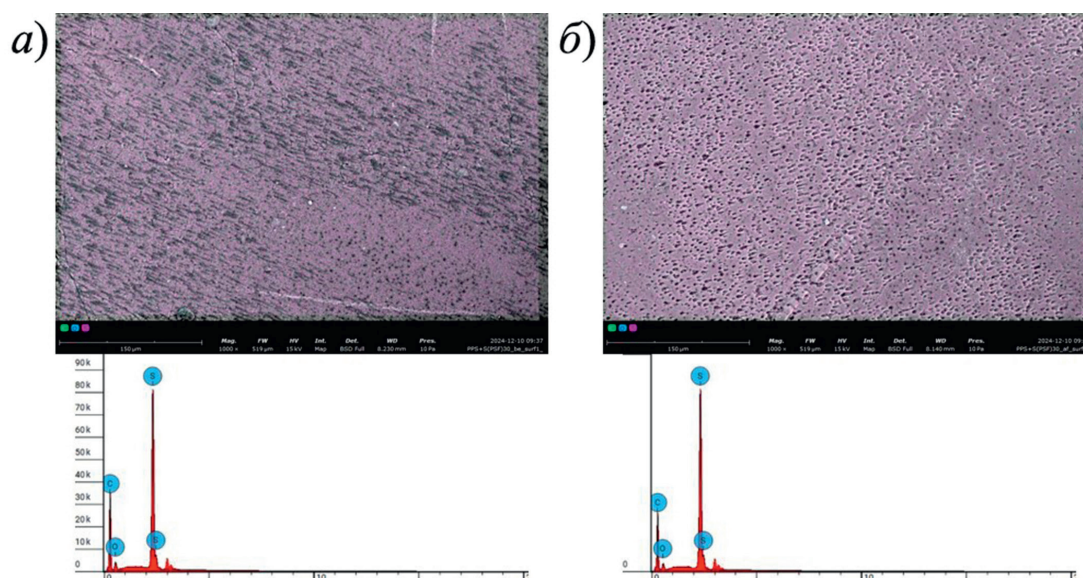


Рис. 3. СЭМ микрофотографии с элементным картированием и ЭДС спектры образца ПФС, содержащего 30 % ПСФ, до (а) и после (б) 12 ч экспозиции в кипящем НМП

Fig. 3. SEM micrographs with elemental mapping and EDS spectra of the PPS sample with 30 % PSF before (a) and after (b) 12 h of exposure to boiling NMP

2.3. Исследование газопроницаемости и размера пор. Для того, чтобы охарактеризовать транспортную пористость полученных мембран из ПФС, исследованы их газотранс-

портные свойства по индивидуальным газам (He, N₂, CO₂). В табл. 2 представлены газотранспортные характеристики пористых мембран из ПФС, в которых наполнитель (ПСФ после 12 ч экспозиции в НМП при 202 °С, а ПФСФ – при 90 °С) был полностью удален. Для сравнения приведены газотранспортные свойства мембраны из ПФС, из которой наполнитель ПСФ был экстрагирован в НМП при температуре 90 °С (потеря массы образца составила 18.8 %).

Табл. 2. Газотранспортные свойства пористых мембран ПФС

Table 2. Gas transport properties of the porous PPS membranes

Экстрагируемый наполнитель	$t_{\text{НМП}}, ^\circ\text{C}$	Уменьшение массы образца ПФС–наполнитель, %	P/l (N ₂), л/(м ² ×ч×атм)	P/l (CO ₂), л/(м ² ×ч×атм)	P/l (He), л/(м ² ×ч×атм)	$\alpha(\text{He}/\text{CO}_2)$
ПСФ	90	18.8	3.5	2.7	4.3	1.6
ПСФ	202	29.2	42	32	54	1.7
ПФСФ	90	29.3	37	30	48	1.6

Из табл. 2 видно, что при полном извлечении наполнителя из ПФС значения газопрооницаемости близки. Например, для N₂ при извлечении наполнителя ПСФ (29.2%) газопрооницаемость составила 32 л/(м²×ч×атм), а при использовании наполнителя ПФСФ (29.3%) – 30 л/(м²×ч×атм). При неполном извлечении наполнителя, например, ПСФ на 18.8%, газопрооницаемость пористой мембраны значительно снижается (газопрооницаемость по азоту составляет 3.5 л/(м²×ч×атм)). Полученные значения идеальной селективности для всех исследуемых образцов ($\alpha(\text{He}/\text{CO}_2) = 1.6\text{--}1.7$) указывают на смешанный режим газового потока, то есть среднее между потоками Пуазейля ($\alpha = 1.0$ для пары газов He/CO₂) и Кнудсена ($\alpha = 3.3$ для пары газов He/CO₂). Эти результаты согласуются с данными жидкостной порометрии, с помощью которой оценены размеры транспортных пор в исследуемых образцах после экспозиции в НМП. Так, например, для образца ПФС с наполнителем ПСФ после 12 ч экспозиции в кипящем НМП размер наибольшей поры составляет 200 нм, а средний размер пор – 160 нм, что соответствует микрофильтрационному диапазону размера пор.

Заключение

В работе впервые реализован новый двухстадийный способ получения пористой мембраны из ПФС, который включает в себя получение пленок из ПФС и наполнителя (ПСФ, ПЭС, ПФСФ) с последующим удалением последнего методом термолиза. Установлено, что эффективность извлечения наполнителя возрастает в ряду ПЭС < ПСФ < ПФСФ. С использованием СЭМ и потоковой порометрии жидкость-жидкость показано, что после извлечения наполнителя поверхность мембраны приобретает открытую пористость. Разработанный метод позволил создать мембраны из ПФС с регулируемой пористостью, которые, благодаря уникальным свойствам ПФС, могут быть использованы в процессах микрофильтрации, в частности, для разделения нефти и регенерации отработанных масел. В рамках дальнейших исследований планируется увеличить значение пористости мембран из ПФС за счет повышения содержания наполнителя в исходном грануляте. Это, в свою очередь, может привести к улучшению транспортных характеристик разрабатываемых мембран.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // *Nature*. 2016. V. 532, No 7600. P. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
2. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation // *Science*. 2022. V. 376, No 6597. P. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>.
3. Kutowy O., Guerin P., Tweddle T.A., Woods J. Use of membranes for oil upgrading // *Proc. 35th Canadian Chemical Engineering Conf. Ottawa: Can. Soc. Chem. Eng.*, 1985. V. 1. P. 241.
4. Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D. Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic hydrocarbon liquids. Patent US 4814088. 1989.
5. Ramirez-Corredores M.M. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. Cambridge, MA: Acad. Press, 2017. 761 p.
6. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes // *J. Pet. Sci. Eng.* 2012. V. 82–83. P. 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>.
7. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiére B., Lobinski R., Lienemann C.-P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 119. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>.
8. Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions // *Energy Fuels*. 2010. V. 24, No 9. P. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/ef100645b>.
9. Sarrade S., Guizard C., Rios G.M. New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 32, Nos 1–3. P. 57–63. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00054-6).
10. Маркелов А.В. Обобщение результатов исследований процессов ультрафильтрации для регенерации отработанных технических масел // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2023. № 3(75). С. 69–76. <https://doi.org/10.6060/snt.20237503.0009>.
11. Widodo S., Ariono D., Khoiruddin K., Hakim A.N., Wenten I.G. Recent advances in waste lube oils processing technologies // *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 2018. V. 37, No 6. P. 1867–1881. <https://doi.org/10.1002/ep.13011>.
12. Lu D., Mai Y.-W., Li R.K.Y., Ye L. Impact strength and crystallization behavior of nano-SiO_x/poly(phenylene sulfide) (PPS) composites with heat-treated PPS // *Macromol. Mater. Eng.* 2003. V. 288, No 9. P. 693–698. <https://doi.org/10.1002/mame.200300088>.
13. Gu J., Du J., Dang J., Geng W., Hu S., Zhang Q. Thermal conductivities, mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites // *RSC Adv.* 2014. V. 4, No 42. P. 22101–22105. <https://doi.org/10.1039/C4RA01761G>.
14. Ma C.-C.M., Lee C.-L., Tai N.-H. Chemical resistance of carbon fiber-reinforced poly(ether ether ketone) and poly(phenylene sulfide) composites // *Polym. Compos.* 1992. V. 13, No 6. P. 435–440. <https://doi.org/10.1002/pc.750130606>.
15. Liu J., Qin J., Mo Y., Wang S., Han D., Xiao M., Meng Y. Polyphenylene sulfide separator for high safety lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166, No 8. P. A1644–A1652. <https://doi.org/10.1149/2.1041908jes>.
16. Brady D.G. The crystallinity of poly(phenylene sulfide) and its effect on polymer properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 1976. V. 20, No 9. P. 2541–2551. <https://doi.org/10.1002/app.1976.070200921>.
17. Yan P., Peng W., Yang F., Cao Y., Xiang M., Wu T., Fu Q. Investigation on thermal degradation mechanism of poly(phenylene sulfide) // *Polym. Degrad. Stab.* 2022. V. 197. Art. 109863. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109863>.

18. Zhao L., Yu Y., Huang H., Yin X., Peng J., Sun J., Huang L., Tang Y., Wang L. High-performance polyphenylene sulfide composites with ultra-high content of glass fiber fabrics // *Composites, Part B*. 2019. V. 174. Art. 106790. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.001>.

References

1. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 2016, vol. 532, no. 7600, pp. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
2. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation. *Science*, 2022, vol. 376, no. 6597, pp. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>.
3. Kutowy O., Guerin P., Tweddle T.A., Woods J. Use of membranes for oil upgrading. *Proc. 35th Canadian Chemical Engineering Conf.* Vol. 1. Ottawa, Can. Soc. Chem. Eng., 1985, p. 241.
4. Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D. Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic hydrocarbon liquids. Patent US 4814088. 1989.
5. Ramirez-Corredores M.M. *The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities*. Cambridge, MA, Acad. Press, 2017. 761 p.
6. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2012, vols. 82–83, pp. 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>.
7. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation. *Fuel Process. Technol.*, 2014, vol. 119, pp. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>.
8. Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 9, pp. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/ef100645b>.
9. Sarrade S., Guizard C., Rios G.M. New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation. *Sep. Purif. Technol.*, 2003, vol. 32, nos. 1–3, pp. 57–63. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00054-6).
10. Markelov A.V. Generalization of the results of studies of ultrafiltration processes for the regeneration of used technical oils. *Modern High Technologies. Regional Application*. 2023, no. 3(75), pp. 69–76. <https://doi.org/10.6060/snt.20237503.0009>. (In Russian)
11. Widodo S., Ariono D., Khoiruddin K., Hakim A.N., Wenten I.G. Recent advances in waste lube oils processing technologies. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 2018, vol. 37, no. 6, pp. 1867–1881. <https://doi.org/10.1002/ep.13011>.
12. Lu D., Mai Y.-W., Li R.K.Y., Ye L. Impact strength and crystallization behavior of nano-SiO_x/poly(phenylene sulfide) (PPS) composites with heat-treated PPS. *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, vol. 288, no. 9, pp. 693–698. <https://doi.org/10.1002/mame.200300088>.
13. Gu J., Du J., Dang J., Geng W., Hu S., Zhang Q. Thermal conductivities, mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, no. 42, pp. 22101–22105. <https://doi.org/10.1039/C4RA01761G>.
14. Ma C.-C.M., Lee C.-L., Tai N.-H. Chemical resistance of carbon fiber-reinforced poly(ether ether ketone) and poly(phenylene sulfide) composites. *Polym. Compos.*, 1992, vol. 13, no. 6, pp. 435–440. <https://doi.org/10.1002/pc.750130606>.
15. Liu J., Qin J., Mo Y., Wang S., Han D., Xiao M., Meng Y. Polyphenylene sulfide separator for high safety lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 8, pp. A1644–A1652. <https://doi.org/10.1149/2.1041908jes>.

16. Brady D.G. The crystallinity of poly(phenylene sulfide) and its effect on polymer properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, vol. 20, no. 9, pp. 2541–2551. <https://doi.org/10.1002/app.1976.070200921>.
17. Yan P., Peng W., Yang F., Cao Y., Xiang M., Wu T., Fu Q. Investigation on thermal degradation mechanism of poly(phenylene sulfide). *Polym. Degrad. Stab.*, 2022, vol. 197, art. 109863. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109863>.
18. Zhao L., Yu Y., Huang H., Yin X., Peng J., Sun J., Huang L., Tang Y., Wang L. High-performance polyphenylene sulfide composites with ultra-high content of glass fiber fabrics. *Composites, Part B*, 2019, vol. 174, art. 106790. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.001>.

Информация об авторах

Дмитрий Николаевич Матвеев, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Илья Леонидович Борисов, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: Boril@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Татьяна Сергеевна Анохина, кандидат химических наук, руководитель лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Алексей Владимирович Волков, доктор химических наук, профессор РАН, советник директора, главный научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Динар Ансарович Балькаев, кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИЛ «Синтетические полимерные материалы и композиты», Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: dinar.balkaev@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7546-7623>

Ренат Маратович Ахмадуллин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ «Синтетические полимерные материалы и композиты», Казанский (Приволжский) федеральный университет; генеральный директор ООО НТЦ «Ахмадуллины»

E-mail: ahmadullinr@gmail.com

Игорь Сергеевич Антипин, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, профессор кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет.

E-mail: iantipin54@yandex.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9882-7035>

Владимир Васильевич Волков, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: vvvolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1106-2947>

Author Information

Dmitry N. Matveev, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: *dmatveev@ips.ac.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Il'ya L. Borisov, Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: *Boril@ips.ac.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Tatyana S. Anokhina, Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: *tsanokhina@ips.ac.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Alexey V. Volkov, Dr. Sci. (Chemistry), Professor of Russian Academy of Sciences, Advisor to the Director, Chief Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: *avolkov@ips.ac.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Dinar A. Balkaev, Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Laboratory of Synthetic Polymeric Materials and Composites, Kazan Federal University

E-mail: *dinar.balkaev@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7546-7623>

Renat M. Akhmadullin, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Synthetic Polymeric Materials and Composites, Kazan Federal University; CEO of R&D LLC "AkhmadullinS"

E-mail: *ahmadullinr@gmail.com*

Igor S. Antipin, Dr. Sci. (Chemistry), Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Professor, Department of Organic and Medicinal Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *iantipin54@yandex.ru*

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9882-7035>

Vladimir V. Volkov, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: *vvvolkov@ips.ac.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1106-2947>

Поступила в редакцию 24.06.2025

Принята к публикации 14.08.2025

Received June 24, 2025

Accepted August 14, 2025

Оригинальная статья

УДК 66.081.6

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.644-657>**Влияние паровой стерилизации на морфологию и механические свойства половолоконных мембран из полифениленсульфона****А.Ю. Раева^{1,2}✉, Д.Н. Матвеев², Т.С. Анохина², А.А. Жанситов¹, С.Ю. Хаширова¹,
В.В. Волков^{1,2}, И.Л. Борисов^{1,2}**¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия*²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва, Россия*✉raevaau@ips.ac.ru**Аннотация**

В работе впервые рассмотрено влияние обработки половолоконных мембран из полифениленсульфона (ПФСФ) и полисульфона (ПСФ) перегретым водяным паром в условиях автоклавирования в течение 270 ч. Исследование направлено на оценку стабильности мембран при многократной паровой стерилизации, что является важным аспектом применения мембран для очистки сред, содержащих, например, патогенные организмы. Установлено, что мембраны на основе ПФСФ характеризуются высокой термо- и гидролитической устойчивостью. Показана возможность многократной стерилизации ПФСФ мембран без потери эксплуатационных характеристик. Полученные данные подтверждают перспективность использования ПФСФ в качестве материала для создания долговечных и надежных половолоконных мембран, применение которых требует проведения частых циклов стерилизации.

Ключевые слова: полифениленсульфон, половолоконная мембрана, стерилизация, автоклавирование, механические свойства, морфология.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-19-00711-П, <https://rscf.ru/project/22-19-00711/>).

Для цитирования: Раева А.Ю., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Волков В.В., Борисов И.Л. Влияние паровой стерилизации на морфологию и механические свойства половолоконных мембран из полифениленсульфона // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 644–657. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.644-657>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.644-657>

Effect of steam sterilization on the morphology and mechanical properties of polyphenylene sulfone hollow fiber membranes

A.Yu. Raeva^{1,2}✉, D.N. Matveev², T.S. Anokhina², A.A. Zhansitov¹, S.Yu. Khashirova¹,
V.V. Volkov^{1,2}, I.L. Borisov^{1,2}

¹Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

✉raevaau@ips.ac.ru

Abstract

The effect of treatment of polyphenylene sulfone (PPSU) and polysulfone (PSU) hollow fiber membranes with superheated water steam under autoclaving conditions for 270 h was investigated for the first time. The resistance of these membranes to repeated steam sterilization, a key parameter for their application in the purification of media that may contain pathogenic organisms, was evaluated. PPSU membranes were found to exhibit high thermal stability and resistance to hydrolysis and retain their functional characteristics after multiple sterilization cycles. The obtained data underscore the potential of PPSU as a promising material for creating durable and reliable hollow fiber membranes to carry out processes that necessitate the use of repeated sterilization.

Keywords: polyphenylene sulfone, hollow fiber membrane, sterilization, autoclaving, mechanical properties, morphology

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-19-00711-P, <https://rscf.ru/project/22-19-00711/>).

For citation: Raeva A.Yu., Matveev D.N., Anokhina T.S., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Volkov V.V., Borisov I.L. Effect of steam sterilization on the morphology and mechanical properties of polyphenylene sulfone hollow fiber membranes. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 644–657. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.644-657>. (In Russian)

Введение

Несмотря на большие запасы воды на планете (водой покрыто около 70 % поверхности Земли), достаточно остро стоит проблема обеспеченности чистой питьевой водой. Согласно докладу Организации Объединенных Наций о состоянии мировых водных ресурсов, к 2030 году почти половина населения планеты будет жить в районах с высоким уровнем дефицита воды [1], причиной которого, в первую очередь, является деятельность человека. В связи с этим необходимы новые и более эффективные способы получения чистой воды.

Все большее распространение в процессах очистки воды получают мембранные процессы, поскольку они просты в использовании, исключают применение химических реагентов,

легко интегрируются в технологические процессы и надежны [2]. Так, процесс ультрафильтрации позволяет эффективно удалять из воды органические молекулы, болезнетворные бактерии и вирусы, а также улучшать ее вкусовые характеристики [3]. Следует отметить, что в случаях удаления патогенов необходимо проводить периодическое обеззараживание очистительных сооружений во избежание биологического засорения [4].

В течение многих лет для стерилизации мембранных систем применяют химические методы, в числе которых обработка формальдегидом, гипохлоритом натрия, каустической содой, перекисью водорода и надуксусной кислотой [4, 5]. Применение этих методов ограничено из-за токсичности реагентов как с экологической, так и с эксплуатационной точки зрения. При этом достижение цели химической стерилизации часто оказывается сложной задачей, поскольку микроорганизмы очень легко приспосабливаются к неблагоприятным условиям. Они вырабатывают новые устойчивые штаммы даже в чрезвычайно жестких химических условиях.

В настоящее время наиболее дешевым и простым способом стерилизации является обработка перегретым паром, так как она обеспечивает уничтожение микроорганизмов за счет высокой степени проникновения в материал. Кроме того, подход характеризуется отсутствием токсичных продуктов, легкостью и быстротой организации процесса [6, 7].

Важным аспектом в использовании мембран для процессов удаления патогенных организмов является их устойчивость к процессу стерилизации. По этой причине возникает проблема выбора мембранного материала, который способен сохранять неизменными свои характеристики в среде насыщенного водяного пара. Несмотря на наличие керамических материалов, современные исследования демонстрируют значительный прогресс в области полимерных мембран [8], что обусловлено их преимуществами, такими, как технологичность производства и низкая стоимость. Поэтому актуальной задачей является создание мембран из полимеров, способных выдерживать многократную обработку перегретым паром.

Среди полимеров специального назначения все большее распространение получает полифениленсульфон (ПФСФ), так как он обладает высокими показателями термической, химической и гидролитической устойчивости. Согласно данным, предоставляемым промышленными производителями полимеров (BASF, Solvay), ПФСФ демонстрирует выдающуюся способность к обработке перегретым паром без потери своих первоначальных механических характеристик в течение длительного времени (не менее 10000 циклов обработки) [9, 10]. Поэтому сейчас ПФСФ активно используют в сфере здравоохранения для изготовления стерилизационных и медицинских приборов. Очевидно, что такой материал перспективен для создания на его основе фильтрационных мембран.

Так, разработана полуволоконная мембрана из ПФСФ с проницаемостью по воде $136 \text{ л}/(\text{м}^2 \times \text{ч} \times \text{атм})$ при коэффициенте задерживания модельного красителя Blue Dextran с молекулярной массой 70 кг/моль 96 % [11]. На данный момент это лучший результат, достигнутый в процессе фильтрационной очистки воды с помощью ультрафильтрационной полуволоконной мембраны из чистого ПФСФ. Увеличения проницаемости удалось добиться путем варьирования величины молекулярной массы матричного полимера. Наилучший результат получен для ПФСФ с молекулярной массой 80 кг/моль . Также выявлена зависимость проницаемости мембран от химической структуры концевых групп. Показано, что преобладание концевых атомов хлора в структуре ПФСФ позволяет получить более разви-

тую пористую структуру с большим количеством пальцеобразных пор в подложечном слое, выходящих к внешней поверхности полого волокна [11].

Целью настоящей работы является оценка влияния насыщенного водяного пара в условиях автоклавирования на морфологию и механические характеристики половолоконных мембран из ПФСФ. В качестве материала сравнения для создания половолоконных мембран был выбран полисульфон (ПСФ), также относящийся к ряду полиариленсульфонов и представляющий собой один из наиболее распространенных материалов для создания ультрафильтрационных мембран, в том числе медицинского назначения [12].

1. Материалы и методы

1.1. Материалы. Синтез ПФСФ проводили согласно методике, описанной в работе [11]. Избыток мономера дихлордифенилсульфона составил 6 % (мол.). Для сравнения эксплуатационных свойств половолоконные мембраны также получали на основе коммерческого полимера полисульфона (ПСФ) марки Ultrason® S 6010 (BASF, Германия), который используют в промышленном производстве мембранных ультрафильтрационных модулей. Растворителем выступал *N*-метилпирролидон марки х.ч. (Химмед, Россия), а в качестве порообразующей добавки – полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400 г/моль (Sigma-Aldrich, США).

1.2. Исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров. Гель-проникающую хроматографию (ГПХ) полимеров проводили на системе Waters (США) (коллонка Chromatopack Microgel-5, элюент – хлороформ, скорость потока 1 мл/мин) с дифференциальным рефрактометром в качестве детектора. Молекулярные массы и полидисперсность образцов рассчитывали по стандартной методике относительно монодисперсных полистирольных стандартов.

Спектры ^1H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения получены на ЯМР-спектрометре AVANCE III HD 400 (Bruker, Германия) для растворов в CDCl_3 по стандартной методике. Среднечисловую молекулярную массу M_N для каждого синтезированного образца вычисляли по данным ЯМР-спектроскопии как отношение площади пика, соответствующего сегменту основной полимерной цепи, к площадям пиков, соответствующих сигналам концевых гидроксильных групп и атомов хлора.

1.3. Приготовление формовочных растворов. В ходе работы были приготовлены формовочные растворы состава полимер/*N*-метилпирролидон/полиэтиленгликоль в массовом соотношении (%) 20 : 50 : 30, выбранного согласно данным, полученным ранее в работе [11]. Растворы для формования перемешивали в течение 20 ч при комнатной температуре до полной гомогенизации. Затем растворы фильтровали под давлением инертного газа 2 атм через сетку из нержавеющей стали с ячейками размера 4–5 мкм.

1.4. Определение динамической вязкости формовочных растворов проводили с помощью ротационного реометра Anton Paar MCR 72 (Австрия), оснащенного измерительным узлом CP60-0.5 типа конус–плоскость. Скорость сдвига составляла 10 с^{-1} , а температура – $23\text{ }^\circ\text{C}$.

1.5. Получение половолоконных мембран. Половолоконные мембраны получали методом сухо-мокрого формования в варианте «свободного прядения». Формовочный раствор под давлением инертного газа 2 бар подавали на формовочную кольцевую фильеру с внешним диаметром 1.0 мм и внутренним диаметром 0.5 мм. Во внутренний канал волокна

в качестве осадителя подавали дистиллированную воду. Величина воздушного зазора в ходе формования составила 0.5 м. Формуемое волокно под действием силы тяжести поступало в осадительную ванну, наполненную водой. После формования полволоконные мембраны выдерживали в дистиллированной воде в течение 20 ч. Методика формования подробно описана в работе [13].

1.6. Сканирующая электронная микроскопия. Структура и морфология мембран охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии на установке Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя Sputter Coater 108 auto (Cressington Scientific Instruments Ltd., Великобритания) на подготовленные в вакуумной камере (~ 0.01 мбар) образцы наносили тонкий (5–10 нм) слой золота. Микрофотографии регистрировали при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Определение геометрических параметров проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.6).

1.7. Обработка полволоконных мембран перегретым водяным паром. Исследование влияния обработки перегретым водяным паром на морфологию, механические и транспортные свойства ПФСФ мембран проводили с помощью бытового автоклава («Домашний стандарт», Россия). Автоклав выполнен из нержавеющей стали, объем емкости составляет 24 л. Автоклав оборудован карманом для термометра, плавающим выпускным клапаном и аварийным клапаном для сброса давления. В качестве стерилизующего агента в автоклаве использовали дистиллированную воду, температура водяного пара составляла 125 °С, давление – 1.3 атм. Общий вид автоклава и вид сверху приведены на рис. 1.

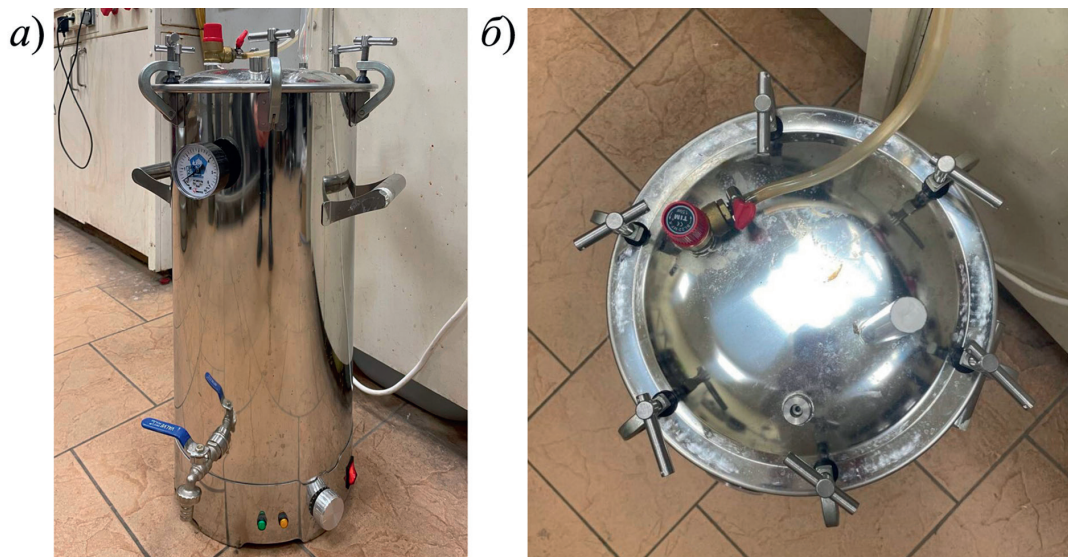


Рис. 1. Общий вид (а) и вид сверху (б) автоклава, используемого для стерилизации полволоконных мембран перегретым водяным паром

Fig. 1. General (a) and top (b) view of the autoclave used for sterilization of hollow fiber membranes by superheated water steam

Половолоконные мембраны из лабораторного образца ПФСФ и коммерческого полимера ПСФ BASF экспонировали в автоклаве в течение 270 ч, отбирая периодически пробные образцы.

1.8. Исследование механических свойств полуволоконных мембран. Механические свойства полуволоконных мембран (модуль упругости и прочность в МПа, а также относительное удлинение при разрыве в %) определяли согласно ГОСТ 11262-2017 [14] на разрывной машине И1140М со скоростью перемещения плунжера 5 мм/мин. Значения модуля упругости определяли как наклон начального (линейного) участка диаграммы напряжение – деформация.

1.9. Статистическая обработка данных. Все результаты представлены как среднее значение для трех параллельных измерений. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета Excel (Microsoft Corp., США).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров методами ГПХ и ЯМР. Число концевых гидроксильных групп и атомов хлора, а также среднечисловую молекулярную массу полимеров оценивали методом ЯМР-спектроскопии. Вид ЯМР-спектра ПСФ приведен на рис. 2.

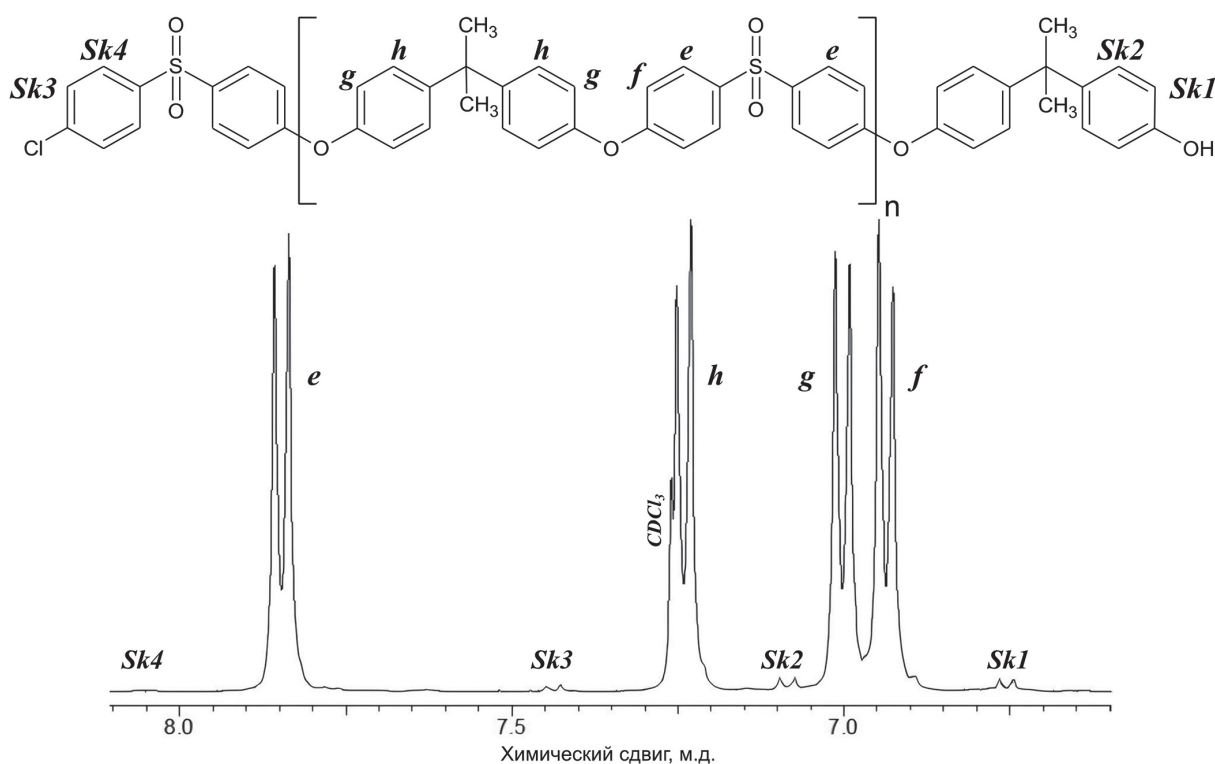


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр ПСФ

Fig. 2. ^1H NMR spectrum of PSU

Дублетные сигналы при значениях химических сдвигов δ 7.85 м.д. Н-е (4Н, d), 6.93 м.д. Н-f (4Н, d), 7.00 м.д. Н-g (4Н, d) и 7.24 м.д. Н-h (4Н, d) соответствуют сигналам протонов ароматических колец основной полимерной цепи. Синглетный пик в области δ 1.69 м.д. (6Н, s) отвечает сигналам протонов метильных групп у четвертичного атома углерода в основной полимерной цепи (на рис. 1 не представлен). Дублетные сигналы с δ 6.75 м.д. Н-Sk1 (2Н, d) и 7.08 м.д. Н-Sk2 (2Н, d) отвечают сигналам протонов ароматических колец, связанных с концевыми гидроксильными группами. Дублетные сигналы с δ 7.46 м.д. Н-Sk3 (2Н, d) и 8.04 м.д. Н-Sk4 (2Н, d) отвечают сигналам протонов ароматических колец, связанных с концевыми атомами хлора.

Для ПФСФ ^1H ЯМР спектр приведен на рис. 3. Сигналы при значениях химического сдвига δ 7.90 м.д. Н-а (4Н, *d*), 7.58 м.д. Н-d (4Н, *d*), 7.11 м.д. Н-с (4Н, *d*) и 7.07 м.д. Н-b (4Н, *d*) отнесены к протонам ароматических колец основной полимерной цепи. Пики Pk1 с δ 7.47 м.д. (2Н, *d*) и Pk2 с δ 7.87 м.д. (2Н, *d*) отнесены к протонам концевых ароматических колец, соединенных с концевыми атомами Cl, а сигналы протонов Pk3 с δ 6.92 м.д. (2Н, *d*) и Pk4 с δ 7.44 м.д. (2Н, *d*) – к протонам ароматических колец, соединенных с концевыми HO-группами.

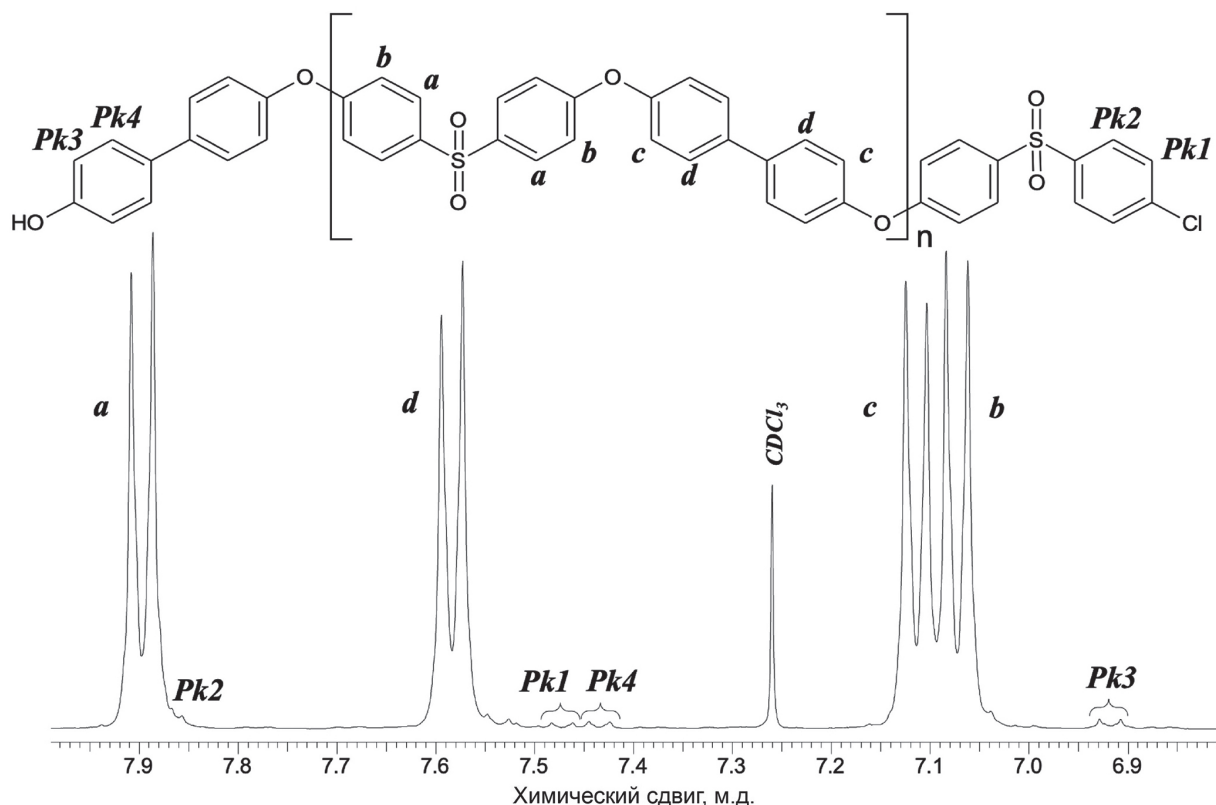


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр ПФСФ

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of PPSU

Данные ЯМР-спектроскопии и ГПХ обобщены в табл. 1, из которых видно, что среднечисловые молекулярные массы, вычисленные по данным ЯМР, примерно вдвое ниже, чем установленные методом ГПХ. Это обусловлено тем, что в ЯМР-спектроскопии молекулярная масса оценивается по числу концевых групп. При этом метод регистрирует и полимер, и олигомерную фракцию, в которой доля концевых групп значительно выше, чем в полимере. Следовательно, ЯМР-спектроскопия дает заниженные значения молекулярной массы. Однако среднечисловая молекулярная масса, определенная методом ЯМР, качественно коррелирует с данными ГПХ.

Табл. 1. Молекулярно-массовые характеристики полиарилсульфонов

Table 1. Molecular weight characteristics of polyarylene sulfones

Образец	$M_p \times 10^{-3}$, г/моль	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	M_n (ЯМР), г/моль	ОН : Cl
ПСФ BASF	93	87	52	1.7	23	1 : 1.9
ПФСФ	75	81	24	3.4	13	1 : 2.3

2.2. Исследование динамической вязкости формовочных растворов. Динамическая вязкость формовочного раствора является одним из ключевых параметров для формования полуволоконных мембран. Поэтому на первом этапе работы исследована динамическая вязкость приготовленных формовочных растворов ПФСФ и ПСФ. Формовочный раствор ПФСФ имеет вязкость 42 Па×с. Динамическая вязкость раствора на основе ПСФ BASF составила 19 Па×с. Известно [15], что для формирования полуволоконных мембран формовочный раствор должен иметь динамическую вязкость от 10 до 60 Па×с. Из представленных данных следует, что приготовленные формовочные растворы характеризуются достаточной для прядения полуволоконных мембран вязкостью.

2.2. Изменение морфологии полуволоконных мембран в ходе автоклавирования. На рис. 4 показаны фрагменты боковых сколов полученных полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ и коммерческого образца ПСФ BASF. Показано, что обе мембраны обладают развитой пальцеобразной структурой в подложечном слое и плотным тонким селективным слоем по внутренней поверхности полого волокна.

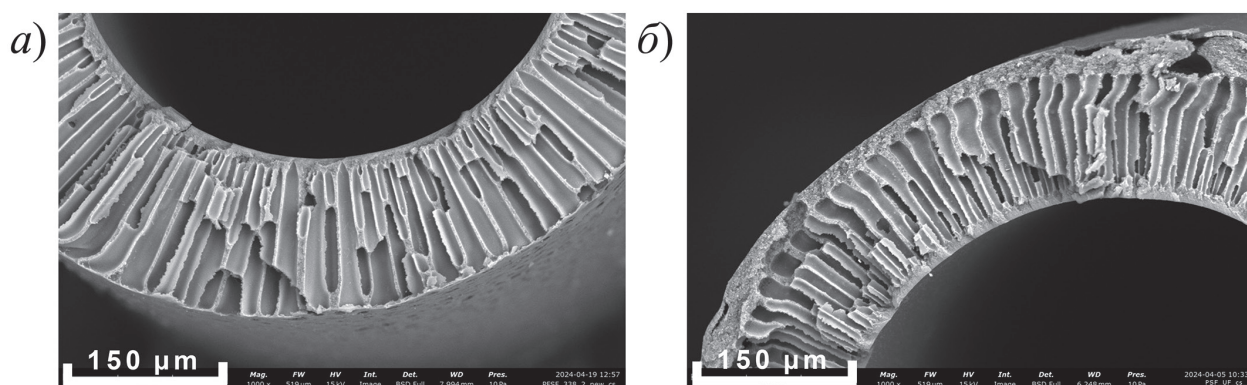


Рис. 4. Изображения сканирующей электронной микроскопии полученных полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ (а) и из коммерческого образца ПСФ BASF (б)

Fig. 4. Scanning electron microscopy images of the hollow fiber membranes synthesized from the laboratory PPSU (a) and commercial PSU BASF (b) samples

Полученные полуволоконные мембраны из ПФСФ и ПСФ помещали в автоклав и экспонировали в перегретых водяных парах в течение 270 ч с периодическим отбором образцов. Изменение геометрических параметров полуволоконных мембран представлено на рис. 5. Для полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ геометрические параметры (внешний диаметр 890 ± 20 мкм, внутренний диаметр 560 ± 10 мкм, толщина стенки 170 ± 10 мкм) оставались постоянными на протяжении всего времени экспозиции. Геометрические параметры полуволоконных ПСФ мембран начали изменяться после 150 ч экспозиции в автоклаве. За 270 ч экспонирования в среде перегретого пара внешний и внутренний диаметр снизились с 900 ± 10 до 700 ± 10 мкм и с 660 ± 10 до 550 ± 10 мкм соответственно, а толщина стенки уменьшилась с 120 ± 10 до 80 ± 10 мкм. Таким образом, мембраны из ПФСФ обладают большей стабильностью к усадке в среде перегретого пара по сравнению с ПСФ аналогами.

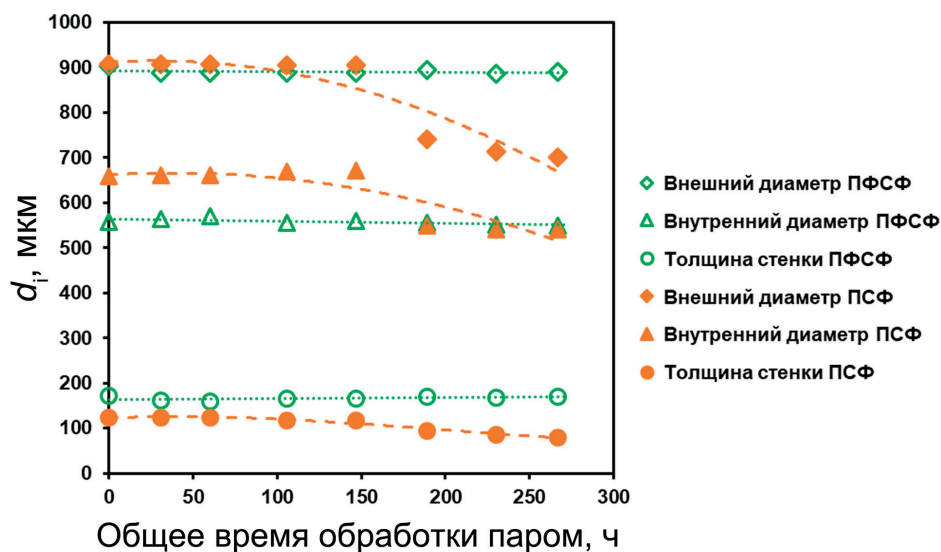


Рис. 5. Зависимость геометрических параметров полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ и коммерческого образца ПСФ BASF от времени экспозиции в среде перегретого водяного пара

Fig. 5. Dependence of the geometric parameters of the hollow fiber membranes from the laboratory PPSU and commercial PSU BASF samples on the exposure time in superheated water steam environment

2.3. Изменение механических свойств полуволоконных мембран в ходе автоклавирования. Результаты оценки механических свойств полуволоконных мембран представлены на рис. 6. Из рис. 6, *а* видно, что прочность (σ) полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ составляет 34–36 МПа в течение всего времени обработки мембран перегретым водяным паром, то есть изменяется в пределах погрешности измерений. Модуль упругости экспонированных мембран (E) постоянен и равен 710 ± 80 МПа в течение 180 ч обработки паром (рис. 6, *б*). Затем величина E постепенно повышается до значения 990 ± 80 МПа. Это говорит о том, что по мере увеличения времени экспонирования полуволоконных мембран из ПФСФ в среде насыщенного водяного пара (по достижении 200 ч) мембранный материал становится несколько жестче, что также подтверждают данные по относительному удлинению (рис. 6, *в*). Величина относительного удлинения полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ после 200 ч обработки мембран паром начинает постепенно снижаться с 30.0 ± 0.6 % до 21.5 ± 0.6 %.

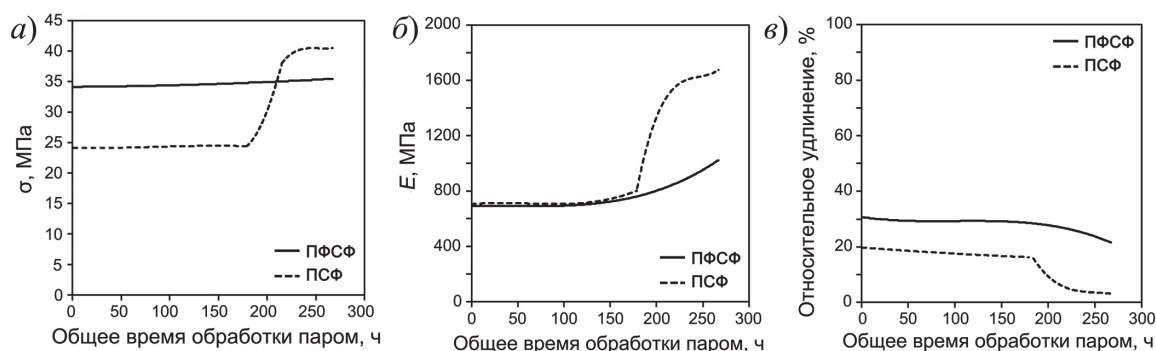


Рис. 6. Зависимость механических свойств (прочность (*а*), модуль упругости (*б*) и относительное удлинение (*в*)) полуволоконных мембран из лабораторного образца ПФСФ и коммерческого ПСФ BASF от времени их обработки паром

Fig. 6. Dependence of the mechanical properties (tensile strength (*a*), tensile modulus (*b*), and elongation at break (*c*)) of the hollow fiber membranes from the laboratory PPSU and commercial PSU BASF samples on the time of steam treatment

Половолоконные мембраны из коммерческого ПСФ BASF демонстрируют прочность 24.5 ± 0.5 МПа при обработке их паром до 180 ч, а затем наблюдается резкое увеличение их прочности в 1.7 раза до значения 41.5 ± 0.5 МПа (рис. 6, б). Такое поведение обусловлено схлопыванием структуры мембран, что подтверждает уменьшение их геометрических параметров. Значения модуля упругости и относительного удлинения (рис. 6, б и в) также свидетельствуют в пользу этого. Модуль упругости остается постоянным (700 ± 80 МПа) в течение 180 ч, и затем возрастает более чем в 2 раза до 1670 МПа при 270 ч. Относительное удлинение при этом закономерно снижается с 20 % до 3.0 % при 270 ч, что говорит об охрупчивании образцов мембран из ПСФ и их деградации.

Заключение

Впервые проведено исследование воздействия перегретого водяного пара в условиях автоклавирования на свойства половолоконных мембран из ПФСФ и ПСФ и оценена их устойчивость при многократных циклах паровой стерилизации. Это имеет критическое значение для дальнейшего применения мембран в процессах очистки водных сред от биологического загрязнения. Половолоконные мембраны из ПФСФ демонстрируют стабильность геометрических параметров после 270 ч обработки водяным паром, а изменения механических характеристик минимальны. Геометрические и механические параметры половолоконных мембран из ПСФ, напротив, претерпевают существенные изменения, указывая на усадку пористой структуры и деструкцию материала мембран.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что половолоконные мембраны на основе ПФСФ проявляют высокую термическую и гидролитическую стабильность, обеспечивающую возможность проведения многократных циклов паровой стерилизации без ухудшения эксплуатационных характеристик. Это обосновывает целесообразность применения ПФСФ в качестве мембранообразующего материала для изготовления долговечных мембранных элементов, предназначенных для эксплуатации в условиях регулярной стерилизационной обработки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. IHP-IX: Strategic Plan of the Intergovernmental Hydrological Programme: Science for a Water Secure World in a Changing Environment, Ninth Phase 2022-2029. Paris: UNESCO/Div. Water Sci., 2022. 51 p.
2. Skoczko I. Energy efficiency analysis of water treatment plants: Current status and future trends // *Energies*. 2025. V. 18, No 5. Art. 1086. <https://doi.org/10.3390/en18051086>.
3. Dharani L., Umapriya R., Rohan J., Surendran G., Gokila M., Infanta M.J. Application of membrane technology for wastewater treatment // Shah M.P. (Ed.) *Microbial Approach of Biofiltration in Industrial Wastewater Treatment for the Sustainability of Environment*. Ser.: Environmental Science and Engineering. Cham: Springer, 2025. P. 37–57. https://doi.org/10.1007/978-3-031-48150-5_3.
4. Regula C., Carretier E., Wyart Y., Gésan-Guiziou G., Vincent A., Boudot D., Moulin P. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review // *Water Res.* 2014. V. 56. P. 325–365. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.050>.
5. Wagner J. *Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints*. Minnetonka, MN: Osmonics, 2001. 129 p.

6. Dai Z., Ronholm J., Tian Y., Sethi B., Cao X. Sterilization techniques for biodegradable scaffolds in tissue engineering applications // *J. Tissue Eng.* 2016. V. 7. Art. 2041731416648810. <https://doi.org/10.1177/2041731416648810>.
7. Kaur J. Chapter 24 – Advances in biomedical waste management technologies // Singh P., Verma P., Singh R., Ahamad A. Batalhão A.C.s. (Eds.) *Waste Management and Resource Recycling in the Developing World*. Amsterdam: Elsevier, 2023. P. 543–573. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90463-6.00024-5>.
8. Geise G.M., Lee H.-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R. Water purification by membranes: The role of polymer science // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2010. V. 48, No 15. P. 1685–1718. <https://doi.org/10.1002/polb.22037>.
9. BASF. Ultrason® Specialty polymers for high-performance products. URL: https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ultrason/ultrasonproductselector.
10. SYENSQO. Radel® PPSU for Healthcare. URL: <https://www.syensqo.com/en/brands/radel-ppsu/healthcare>.
11. Raeva A., Matveev D., Anokhina T., Zhansitov A.A., Khashirova S., Volkov V., Borisov I. Increasing the permeability of polyphenylene sulfone hollow fiber ultrafiltration membranes by switching the polymer end groups // *Polymers*. 2025. V. 17, No 1. Art. 53. <https://doi.org/10.3390/polym17010053>.
12. Wojciechowski C., Wasyleczko M., Lewińska D., Chwojnowski A. A comprehensive review of hollow-fiber membrane fabrication methods across biomedical, biotechnological, and environmental domains // *Molecules*. 2024. V. 29, No 11. Art. 2637. <https://doi.org/10.3390/molecules29112637>.
13. Matveev D.N., Raeva A.Yu., Anokhina T.S., Borisov I.L. Creation of ultrafiltration hollow fiber membranes based on polyphenylene sulfone with different chemical structure of end groups // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2024. V. 97, No 6. P. 1560–1566. <https://doi.org/10.1007/s10891-024-03031-9>.
14. ГОСТ 11262–2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартинформ, 2018. 19 с.
15. Matveev D., Raeva A., Borisov I., Vasilevsky V., Matveeva Y., Zhansitov A., Khashirova S., Volkov V. Effect of molecular weight and chemical structure of terminal groups on the properties of porous hollow fiber polysulfone membranes // *Membranes*. 2023. V. 13, No 4. Art. 412. <https://doi.org/10.3390/membranes13040412>.

References

1. *IHP-IX: Strategic Plan of the Intergovernmental Hydrological Programme: Science for a Water Secure World in a Changing Environment, Ninth Phase 2022-2029*. Paris, UNESCO/Div. Water Sci., 2022. 51 p.
2. Skoczko I. Energy efficiency analysis of water treatment plants: Current status and future trends. *Energies*, 2025, vol. 18, no. 5, art. 1086. <https://doi.org/10.3390/en18051086>.
3. Dharani L., Umapriya R., Rohan J., Surendran G., Gokila M., Infanta M.J. Application of membrane technology for wastewater treatment. In: Shah M.P. (Ed.) *Microbial Approach of Biofiltration in Industrial Wastewater Treatment for the Sustainability of Environment*. Ser.: Environmental Science and Engineering. Cham, Springer, 2025, pp. 37–57. https://doi.org/10.1007/978-3-031-48150-5_3.
4. Regula C., Carretier E., Wyart Y., Gésan-Guizieu G., Vincent A., Boudot D., Moulin P. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. *Water Res.*, 2014, vol. 56, pp. 325–365. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.050>.
5. Wagner J. *Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints*. Minnetonka, MN, Osmonics, 2001. 129 p.
6. Dai Z., Ronholm J., Tian Y., Sethi B., Cao X. Sterilization techniques for biodegradable scaffolds in tissue engineering applications. *J. Tissue Eng.*, 2016, vol. 7, art. 2041731416648810. <https://doi.org/10.1177/2041731416648810>.

7. Kaur J. Chapter 24 – Advances in biomedical waste management technologies. In: Singh P., Verma P., Singh R., Ahamad A. Batalhão A.C.s. (Eds.) *Waste Management and Resource Recycling in the Developing World*. Amsterdam, Elsevier, 2023, pp. 543–573. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90463-6.00024-5>.
8. Geise G.M., Lee H.-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R. Water purification by membranes: The role of polymer science. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2010, vol. 48, no. 15, pp. 1685–1718. <https://doi.org/10.1002/polb.22037>.
9. BASF. Ultrason® Specialty polymers for high-performance products. URL: https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ultrason/ultrasonproductselector.
10. SYENSQO. Radel® PPSU for Healthcare. URL: <https://www.syensqo.com/en/brands/radel-ppsu/healthcare>.
11. Raeva A., Matveev D., Anokhina T., Zhansitov A.A., Khashirova S., Volkov V., Borisov I. Increasing the permeability of polyphenylene sulfone hollow fiber ultrafiltration membranes by switching the polymer end groups. *Polymers*, 2025, vol. 17, no. 1, art. 53. <https://doi.org/10.3390/polym17010053>.
12. Wojciechowski C., Wasyleczko M., Lewińska D., Chwojnowski A. A comprehensive review of hollow-fiber membrane fabrication methods across biomedical, biotechnological, and environmental domains. *Molecules*, 2024, vol. 29, no. 11, art. 2637. <https://doi.org/10.3390/molecules29112637>.
13. Matveev D.N., Raeva A.Yu., Anokhina T.S., Borisov I.L. Creation of ultrafiltration hollow fiber membranes based on polyphenylene sulfone with different chemical structure of end groups. *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 2024, vol. 97, no. 6, pp. 1560–1566. <https://doi.org/10.1007/s10891-024-03031-9>.
14. State Standard 11262–2017. Plastics. Tensile test method. Moscow, Standartinform, 2018. 19 p. (In Russian)
15. Matveev D., Raeva A., Borisov I., Vasilevsky V., Matveeva Y., Zhansitov A., Khashirova S., Volkov V. Effect of molecular weight and chemical structure of terminal groups on the properties of porous hollow fiber polysulfone membranes. *Membranes*, 2023, vol. 13, no. 4, art. 412. <https://doi.org/10.3390/membranes13040412>.

Информация об авторах

Алиса Юрьевна Раева, младший научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова; младший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7613-7156>

Дмитрий Николаевич Матвеев, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Татьяна Сергеевна Анохина, кандидат химических наук, руководитель лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Азамат Асланович Жанситов, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: azamat-z@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0815-6638>

Светлана Юрьевна Хаширова, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, проректор по НИР, Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: sveta_daova@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7210-1252>

Владимир Васильевич Волков, доктор химических наук, профессор, профессор РАН, советник директора, главный научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук; главный научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: vvolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0815-6638>

Илья Леонидович Борисов, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук; ведущий научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: Boril@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Author Information

Alisa Yu. Raeva, Junior Researcher, Center for Progressive Materials and Additive Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov; Junior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7613-7156>

Dmitry N. Matveev, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8549-0886>

Tatyana S. Anokhina, Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Azamat A. Zhansitov, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Center for Progressive Materials and Additive Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

E-mail: azamat-z@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0815-6638>

Svetlana Yu. Khashirova, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Vice-Rector for Research, Center for Progressive Materials and Additive Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

E-mail: sveta_daova@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7210-1252>

Vladimir V. Volkov, Dr. Sci. (Chemistry), Professor of Russian Academy of Sciences, Advisor to the Director, Chief Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Chief Researcher, Center for Progressive Materials and Additive Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

E-mail: vvolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0815-6638>

И'ya L. Borisov, Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Leading Researcher, Center for Progressive Materials and Additive Technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

E-mail: *Boril@ips.ac.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Поступила в редакцию 20.06.2025

Принята к публикации 13.08.2025

Received June 20, 2025

Accepted August 13, 2025

Оригинальная статья

УДК 678.7:539.4.038

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.658-668>**Допирование полиэтилентерефталатной конденсаторной пленки:
выбор условий****Е.И. Попова[✉], Ю.С. Кузнецова, О.Л. Лазарева, Р.Е. Невский, А.В. Соковишин***Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,
г. Москва, Россия*[✉]mailbox75@vniia.ru**Аннотация**

Полиэтилентерефталатная (ПЭТ) пленка обладает хорошими диэлектрическими свойствами, но высокой радиационно-наведенной проводимостью. Создание ПЭТ пленки с низкой радиационно-наведенной проводимостью возможно за счет допирования промышленно выпускаемых электроизоляционных пленок малыми молекулами – ловушками электронов. В работе исследован процесс допирования полиэтилентерефталатной конденсаторной пленки марки ПЭТ-КЭ (ГОСТ 24234-80) допантами на основе флуоренона – 2,7-динитрофлуореноном-9 (ДНФ) и 2,5,7-тринитрофлуореноном-9 (ТНФ) – с учетом роли растворителя (на примере этиленгликоля и бензилового спирта), выбран температурный диапазон процесса допирования, который ограничен температурой стеклования допируемого полимера (88 °С для ПЭТ) снизу и температурой кипения растворителя сверху, а также подобраны растворитель и концентрация допирующих растворов. На основе результатов эксперимента в качестве растворителей для допантов выбраны этиленгликоль для ТНФ и бензиловый спирт для ДНФ. В результате проведенной работы установлены критерии выбора растворителя для допирующей системы. Растворитель должен иметь высокую температуру кипения, обеспечивать хорошую растворимость допанта и проявлять низкое сродство к полимерной матрице.

Ключевые слова: допирование, радиационная стойкость, электронные ловушки, полиэтилентерефталатная пленка, конденсаторная пленка.

Для цитирования: Попова Е.И., Кузнецова Ю.С., Лазарева О.Л., Невский Р.Е., Соковишин А.В. Допирование полиэтилентерефталатной конденсаторной пленки: выбор условий // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 658–668. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.658-668>.


Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.658-668>

**Polyethylene terephthalate capacitor film doping:
Selection of conditions**

E.I. Popova , **Yu.S. Kuznetsova**, **O.L. Lazareva**, **R.E. Nevskiy**, **A.V. Sokovishin**

Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, Russia

 mailbox75@vniia.ru

Abstract

Polyethylene terephthalate (PET) film has good dielectric properties but high radiation-induced conductivity, which can be reduced by doping commercially available electrical insulation films with small electron-trapping molecules. This study investigates the doping process of PET-CE capacitor film (State Standard 24234-80) using fluorenone-based dopants, such as 2,7-dinitro-9-fluorenone (DNF) and 2,5,7-trinitro-9-fluorenone (TNF), and focusing on the role of the solvent (ethylene glycol and benzyl alcohol). The optimal doping temperature range was selected to be between the glass transition temperature of the doping polymer (88 °C for PET, lower limit) and the boiling point of the solvent (upper limit). The appropriate solvent and dopant solution concentrations were determined. Based on the experimental results, ethylene glycol and benzyl alcohol were selected as solvents for TNF and DNF, respectively. The following solvent selection criteria for doping systems were established: high boiling point, high dopant solubility, and low affinity for the polymer matrix.

Keywords: doping, radiation resistance, electron traps, polyethylene terephthalate film, capacitor film

For citation: Popova E.I., Kuznetsova Yu.S., Lazareva O.L., Nevskiy R.E., Sokovishin A.V. Polyethylene terephthalate capacitor film doping: Selection of conditions. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 658–668. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.658-668>. (In Russian)

Введение

Для создания накопителей энергии, устойчивых к воздействию радиации, необходимы соответствующие электроизоляционные материалы. При взаимодействии ионизирующего излучения с полимерным материалом независимо от того, состоит ли излучение из рентгеновских лучей, γ -излучения, протонов или электронов высокой энергии, образуются носители заряда, что приводит к появлению электропроводности [1, 2]. Эта радиационно-наведенная проводимость существенно ограничивает изоляционные свойства полимерных диэлектриков. Физика радиационно-наведенной проводимости в полимерах, в том числе возникновение носителей заряда и перенос заряда, подробно изучена с точки зрения электронных процессов, протекающих в неупорядоченных материалах [2–7]. Падающее на полимер излучение приводит к образованию пар электрон – дырка, которые могут разделиться с образованием мобильных носителей заряда или рекомбинировать.

Электроны и дырки двигаются в материале, перепрыгивая от одного дефекта к другому, при этом подвижность электронов и дырок различна и зависит от природы материала и его морфологии. В большинстве электроизоляционных полимеров дырки более подвижны, чем электроны [3, 8], но вследствие большего времени жизни электронов в электрических полях радиационно-наведенная проводимость сводится преимущественно к электронной проводимости [2, 9].

Существует два подхода к снижению проводимости полимерных диэлектриков под действием радиации: экранирование тяжелыми элементами [10] или допирование ловушками электронов или дырок [2]. Экранирование может быть эффективным, но требует применения объемных и тяжелых защитных слоев. Поэтому лучшим решением является допирование полимерных диэлектриков ловушками электронов или дырок. Этот подход предложен S.R. Kurtz et al. на примере полиэтилентерефталата (ПЭТ) [2] и поливинилиденфторида [11].

В настоящее время увеличивается число публикаций по данной тематике. Так, в работах [12, 13] обсуждается эффективность различных улавливающих электроны допантов для уменьшения радиационно-наведенной проводимости в полимерных материалах. Малые молекулы 2,5,7-тринитрофлуоренона-9 (ТНФ) снижают ее на 98 % при облучении 30 рад/с (Si) в случае применения подходящей концентрации для допирования ПЭТ. Другие электронные ловушки с малыми молекулами, например, тетрацианохинодиметан, нитроаценафтен и динитрофлуоренон, в тех же условиях снижают радиационно-наведенную проводимость на 89–98 % [12]. Фотоактивность и способность удерживать электроны, характерные для флуоренонов, обуславливают использование в качестве допанта ТНФ. В работах [14, 15] рассмотрена эффективность фотогенерации связанного в комплекс с ТНФ поли(*N*-винилкарбазола) под действием видимого света как функции от приложенного электрического поля. При этом допирование проведено простым растворением ТНФ и поли(*N*-винилкарбазола) в подходящем растворителе с последующим его испарением. Оценена также кинетика рекомбинации носителей такого материала [16].

Изучено допирование пленок Mylar® флуоренонами и нитропиреном из растворов в широком диапазоне концентраций допанта и температур, а также длительности экспозиции [17]. Установлено, что допирование происходит в аморфную фазу полимера и является неэффективным при температурах ниже температуры стеклования ПЭТ вследствие ограничения диффузии. При выдерживании пленки в растворе допанта наблюдается одинаковое для всех допантов изменение концентрации в пленке во времени, в частности, регистрируется область быстрого роста с последующим выходом на плато. При температуре > 100 °C концентрация допанта в пленке достигает плато быстрее (коэффициент диффузии увеличивается), однако его равновесная концентрация снижается.

Анализ литературных данных позволяет считать, что создание конденсаторной ПЭТ пленки с низкой радиационно-наведенной проводимостью возможно за счет допирования промышленно выпускаемой пленки ловушками электронов, в качестве которых могут быть использованы нитропроизводные флуоренона. Однако технологические аспекты процесса допирования, например, критерии выбора растворителя для доставки допанта в полимерную матрицу, не рассматриваются. Поэтому цель настоящей работы заключается в оценке влияния растворителя (на примере этиленгликоля и бензилового спирта) на процесс допирования ПЭТ конденсаторной пленки допантами на основе флуоренона (2,7-динитрофлуореноном-9 (ДНФ) и ТНФ).

1. Материалы и методы

Эксперименты проводили на конденсаторной пленке марки ПЭТ-КЭ толщиной 10 ± 1.5 мкм (МРТУ 6-05-1000-67) и 10 ± 1.0 мкм (ГОСТ 24234-80), из которой вырезали образцы прямоугольной формы размером 3×6 см. В качестве допантов рассмотрены ТНФ (ТУ 12-06-79) и ДНФ марки ч. (ТУ 6-09-07-732-85). Растворителями выступали этиленгликоль (сорт высший, ГОСТ 19710-2019) и бензиловый спирт (CAS No 100-51-6).

Содержание допанта в пленке определяли методом УФ-спектроскопии на прецизионном сканирующем спектрофотометре Lambda 1050 WB (PerkinElmer Inc, США) в диапазоне длин волн 300–600 нм. Пленки исследовали с помощью интегрирующей сферы 150 мм InGaAs Int. Sphere, а растворы – в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Спектры градуировочных растворов допантов представлены на рис. 1.

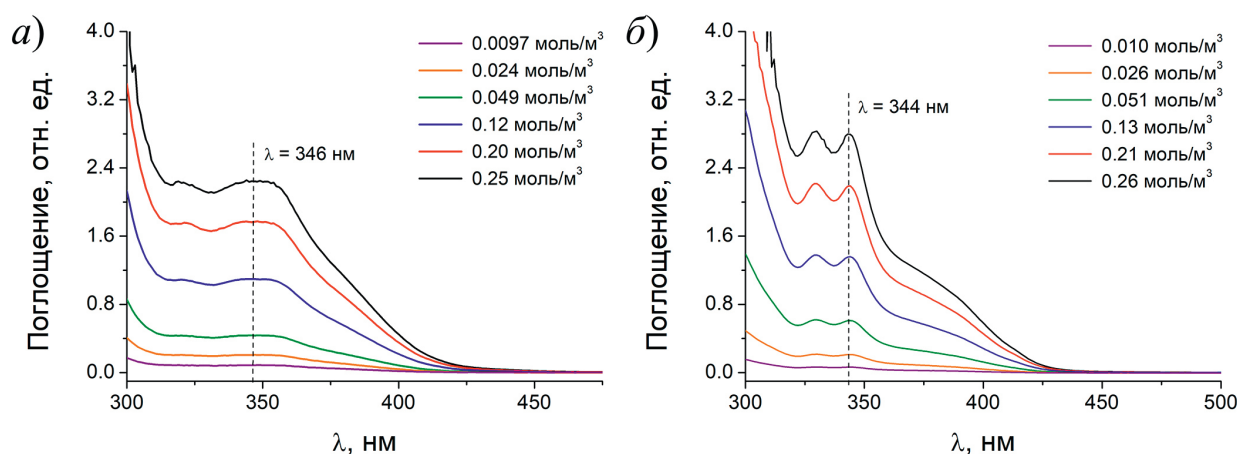


Рис. 1. Спектры поглощения градуировочных растворов ТНФ (а) и ДНФ (б) в этиленгликоле

Fig. 1. Absorption spectra of TNF (a) and DNF (b) calibration solutions in ethylene glycol

Градуировочные зависимости для ТНФ и ДНФ в этиленгликоле описываются уравнениями 1 и 2 соответственно.

$$A = (-0.001 \pm 0.002) + (8.97 \pm 0.02)c_{\text{ТНФ}} [\text{моль/м}^3] \quad r = 0.99999 \quad (1)$$

$$A = (-0.02 \pm 0.03) + (10.7 \pm 0.2)c_{\text{ДНФ}} [\text{моль/м}^3] \quad r = 0.99916 \quad (2)$$

Концентрацию допанта в пленке рассчитывали на основании восьми измерений (по четыре измерения на двух пленках) и представляли как среднее значение и доверительный интервал при доверительной вероятности 95 %.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Выбор температурных условий. Из литературных данных следует, что нижний порог температурного диапазона процесса допирования ограничен температурой стеклования ПЭТ. Для конденсаторной пленки марки ПЭТ-КЭ методом ДСК определена температура стеклования аморфной фазы, равная 88 °С. Кроме того, с учетом удельной теплоты плавления 100 %-но кристаллического ПЭТ (26.9 кДж/моль) [18] оценена степень кристалличности конденсаторной пленки, составившая ~26 %. Таким образом, пленка ПЭТ-КЭ характеризуется содержанием аморфной фазы 74 % с температурой стеклования 88 °С.

Верхний порог температурного диапазона экспериментов по допированию ограничен температурой кипения растворителей (197.6 °С для этиленгликоля и 205 °С для бензинового спирта [19]) или температурой плавления полимера. Поскольку из литературы известна

тенденция к снижению равновесной концентрации допанта в пленке с ростом температуры допирования, для проведения экспериментов были выбраны три температуры (100, 120 и 140 °С) из нижней части указанного выше диапазона от 88 до ~200 °С.

2.2. Выбор растворителя и концентрации допантов. Задача допирования – внедрение в полимерную пленку допанта в концентрации, соответствующей рабочему диапазону, верхняя граница которого равна ~200 моль/м³ [20], а нижняя, согласно минимальным значениям радиационно-наведенной проводимости для допированной ДНФ пленки Mylar® [13], составляет 20 моль/м³. Таким образом, целевой диапазон концентрации допанта в пленке можно принять равным 20–200 моль/м³. Если концентрация допанта будет ниже, то число молекул, улавливающих все возникающие под действием излучения электроны, недостаточно для подавления радиационно-наведенной проводимости. При очень высоких концентрациях допанта электроны могут «просачиваться» сквозь полимерную матрицу за счет туннельного перехода между молекулами допанта.

С учетом диапазона концентраций допанта в пленке, их концентрация в растворах должна составлять от 10 моль/м³. Согласно литературным данным [1, 17], растворителями для нитропроизводных флуоренона являются этиленгликоль и бензиловый спирт, которые и были использованы в настоящем исследовании. Растворимость ТНФ в этиленгликоле при 100 °С составила ~13 моль/м³, а в бензиловом спирте – на два порядка больше. В рамках проводимого эксперимента это эквивалентно неограниченной растворимости, то есть любой из этих растворителей подходит для проведения эксперимента по допированию пленки ПЭТ-КЭ с позиции обеспечения необходимой концентрации допанта в растворе.

Результаты исследования растворимости ДНФ в этиленгликоле и бензиловом спирте представлены на рис. 2. Установлено, что при температуре 100 °С необходимая концентрация ДНФ может быть достигнута только в бензиловом спирте. Таким образом, для дальнейших исследований по допированию ПЭТ-КЭ использовали системы ТНФ в этиленгликоле и ДНФ в бензиловом спирте.

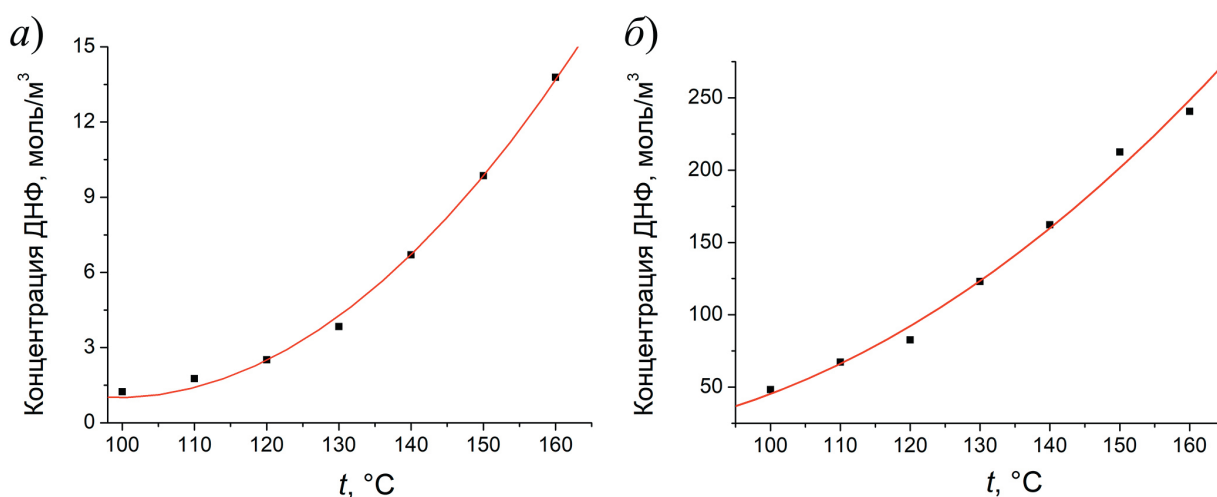


Рис. 2. Изменение концентрации насыщенного раствора ДНФ в этиленгликоле (а) и бензиловом спирте (б) в зависимости от температуры

Fig. 2. Changes in the concentration of saturated DNF solution in ethylene glycol (a) and benzyl alcohol (b) depending on the temperature

2.3. Допирование ПЭТ пленки в системе ТНФ в этиленгликоле. Кривые роста содержания ТНФ в пленке по мере увеличения времени выдерживания при трех температурах представлены на рис. 3. С ростом температуры скорость внедрения допанта на ранних стадиях процесса увеличивается. Так, через 20 мин от начала эксперимента концентрация ТНФ в пленке составляет ~7, ~14 и ~39 моль/м³ для экспериментов при 100, 120 и 140 °С соответственно. В то же время предельно достигаемая (равновесная) концентрация допанта в пленке уменьшается и равна ~150, ~120 и ~90 моль/м³ в случае 100, 120 и 140 °С соответственно. Обе эти тенденции согласуются с литературными данными [17].

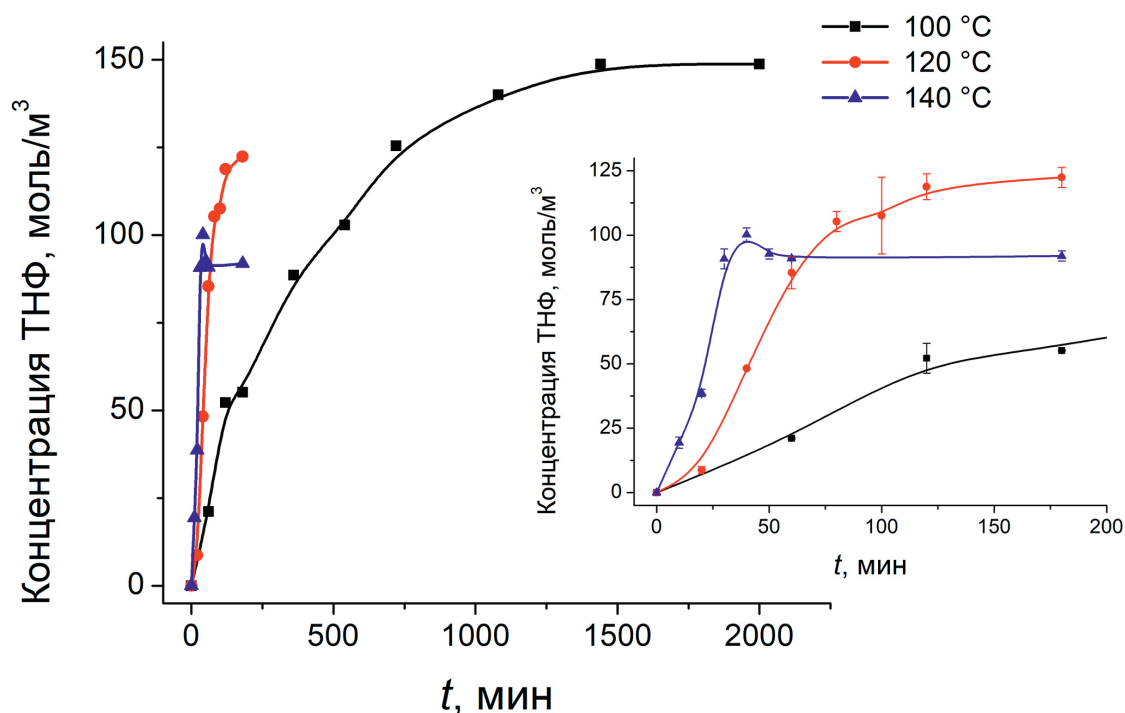


Рис. 3. Зависимость концентрации ТНФ в пленке ПЭТ-КЭ от времени выдерживания в 10.2 моль/м³ допирующем растворе ТНФ в этиленгликоле с концентрацией при различных температурах (вставка –фрагмент зависимости на начальном этапе)

Fig. 3. Dependence of TNF concentration in PET-CE film on the exposure time in 10.2 mol/m³ doping solution of TNF in ethylene glycol at various temperatures (inset shows the fragment of the initial stage of dependence)

Следует отметить, что равновесные концентрации ТНФ в пленке почти на порядок выше, чем концентрация ТНФ в допирующем растворе (10.2 моль/м³) независимо от температуры эксперимента. Максимум на кривой нарастания содержания ТНФ в пленке при температуре эксперимента 140 °С статистически не достоверен. Обобщая серию экспериментов для системы ТНФ в этиленгликоле, можно констатировать, что нижний предел рабочих концентраций ТНФ в пленке (20 моль/м³) может быть достигнут при любой из рассмотренных температур.

2.4. Допирование ПЭТ пленки в системе ДНФ в бензиловом спирте. Учитывая результаты, полученные для системы ТНФ в этиленгликоле, для ДНФ в бензиловом спирте с концентрацией ДНФ 38.8 моль/м³ ожидалось более впечатляющие результаты. Однако как видно из кривой роста содержания ДНФ в пленке от времени выдерживания при температуре 100 °С (рис. 4, а), равновесная концентрация ДНФ в пленке составила всего ~20 моль/м³.

Сопоставление изотерм для систем ДНФ в бензиловом спирте и ТНФ в этиленгликоле (рис. 4, б) показывает близкие скорости роста концентрации допанта в пленке для обеих систем при одной и той же температуре. Однако после достижения концентрации ~ 20 моль/м³ процесс накопления допанта в системе ДНФ в бензиловом спирте останавливается.

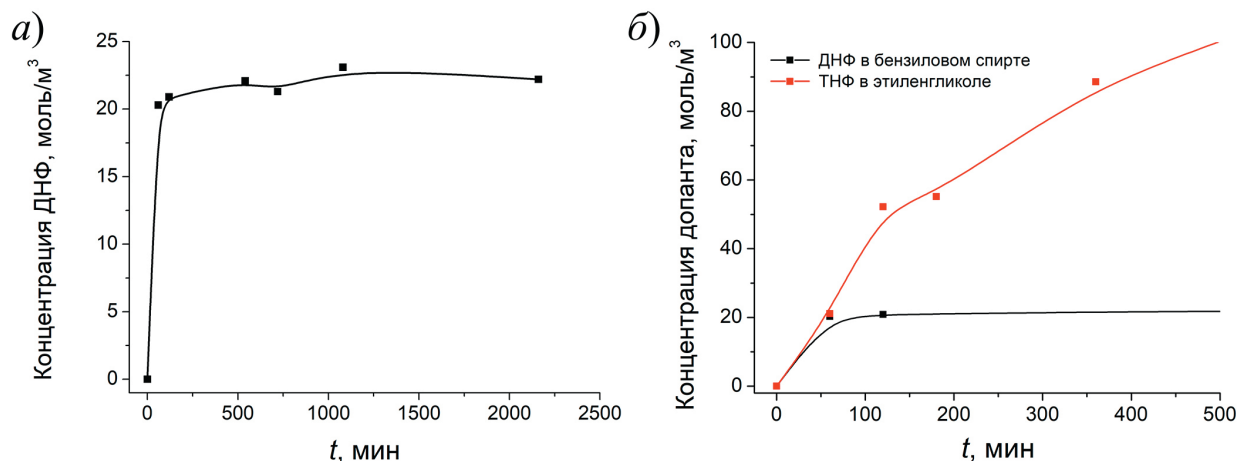


Рис. 4. Зависимость концентрации ДНФ в пленке ПЭТ-КЭ от времени выдерживания в 38.8 моль/м³ допирующем растворе ДНФ в бензиловом спирте при температуре 100 °С (а) и начальный фрагмент зависимостей концентрации допанта в пленке от времени выдерживания для систем ТНФ в этиленгликоле и ДНФ в бензиловом спирте при температуре 100 °С (б)

Fig. 4. Dependence of DNF concentration in PET-CE film on the exposure time in 38.8 mol/m³ doping solution of DNF in benzyl alcohol at 100 °C (a) and the fragment of the initial stage of dependence of the dopant concentration in PET-CE film on the exposure time for TNF in ethylene glycol and DNF in benzyl alcohol at 100 °C (b)

Такое поведение можно объяснить следующим образом. В момент достижения равновесия ПЭТ пленка содержит допант и растворитель. В ходе отдельного эксперимента оценено набухание ПЭТ-КЭ пленок при 100 °С, которое составляет 1.5 % (масс.) в этиленгликоле и 5 % (масс.) в бензиловом спирте. Учитывая степень кристалличности ПЭТ (26 % (масс.)), можно оценочно рассчитать соотношение компонентов в равновесных системах пленка – допант – растворитель, которые равны 500 звеньев ПЭТ (аморфной фазы) : 15 молекул ТНФ : 33 молекулы этиленгликоля и 500 звеньев ПЭТ (аморфной фазы) : 2 молекулы ДНФ : 60 молекул бензинового спирта. По-видимому, в равновесном для данной температуры состоянии систем ПЭТ–допант–растворитель соотношение звеньев ПЭТ к сумме молекул допанта и растворителя приблизительно одинаково (на уровне 50–60 молекул на 500 звеньев аморфной фазы ПЭТ). Если пленка существенно набухает в растворителе, то вакантные места, которые должны быть заняты допантом, оказываются занятыми молекулами растворителя. С этой точки зрения достижение концентраций допанта в пленке, близких к верхнему пределу рабочего диапазона (~ 200 моль/м³), возможно только при использовании растворителя с низким сродством к полимерной матрице. Обсуждая допирование в системе ДНФ в бензиловом спирте, необходимо отметить, что при температуре 100 °С все же возможно достижение концентрации допанта в пленке, близкой к нижнему пределу рабочего диапазона (~ 20 моль/м³). Увеличение температуры приведет к дальнейшему снижению равновесной концентрации ДНФ в пленке.

Заключение

Исследование допирующих систем с различными растворителями позволяет сформулировать критерии выбора растворителя для допанта. Во-первых, растворитель должен иметь высокую температуру кипения. Интервал рабочих температур ограничивается температурой стеклования допируемого полимера (88 °С для ПЭТ) снизу и температурой кипения растворителя сверху. Во-вторых, он должен обеспечивать хорошую растворимость допанта и обладать низким сродством растворителя к полимерной матрице, так как высокое сродство приводит к набуханию полимера и блокированию молекулами растворителя полостей свободного объема в аморфной фазе полимера, что снижает равновесную концентрацию допанта в полимерной пленке.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Kurtz S.R., Arnold C., Jr., Hughes R.C. Effect of chemical doping on the radiation-induced conductivity of polyethylene terephthalate // *Appl. Phys. Lett.* 1983. V. 43, No 12. P. 1132–1134. <https://doi.org/10.1063/1.94257>.
2. Kurtz S.R., Arnold J.C., Jr. Photocarrier transport and trapping processes in doped polyethylene terephthalate films // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57, No 7. P. 2532–2537. <https://doi.org/10.1063/1.335441>.
3. Хатипов С.А. Радиационно-индуцированные процессы переноса электронов в полимерных диэлектриках // *Химия высоких энергий*. 2001. Т. 35, № 5. С. 323–339.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидяев Е.Д. Радиационная электропроводность полимеров при длительном облучении // *Химия высоких энергий*. 2006. Т. 40, № 5. С. 364–375.
5. Zhutayeva Yu.R., Khatipov S.A. Relaxation model of radiation-induced conductivity in polymers // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 1999. V. 151, Nos 1–4. P. 372–376. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00154-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00154-8).
6. Faria R.M., Gross B., Filho R.G. Radiation-induced conductivity of polymers in different gases // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62, No 4. P. 1420–1424. <https://doi.org/10.1063/1.339646>.
7. Yang G.M., Sessler G.M. Radiation-induced conductivity in electron-beam irradiated insulating polymer films // *IEEE Trans. Electr. Insul.* 1992. V. 27, No 4. P. 843–848. <https://doi.org/10.1109/14.155808>.
8. Hayashi K., Yoshino K., Inuishi Y. Carrier mobilities in insulating polymers measured by time of flight method // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1975. V. 14, No 1. P. 39–45. <https://doi.org/10.1143/JJAP.14.39>.
9. Kurtz S.R. Observation of electron transport in polyethylene terephthalate and the radiation hardening of dielectrics // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 46, No 11. P. 1105–1107. <https://doi.org/10.1063/1.95724>.
10. Fan W.C., Drumm C.R., Roeske S.B., Scrivner G.J. Shielding considerations for satellite microelectronics // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1996. V. 43, No 6. P. 2790–2796. <https://doi.org/10.1109/23.556868>.
11. Kurtz S.R., Hughes R.C. Radiation-induced photoconductivity in polymers: Poly(vinylidene fluoride) compared with polyethylene terephthalate // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54, No 1. P. 229–237. <https://doi.org/10.1063/1.331746>.
12. Lenhart J.L., Cole P.J., Cole S.M., Schroeder J.L., Belcher M. Radiation tolerant polymeric films through the incorporation of small molecule dopants in the polymer matrix // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103, No 2. Art. 024908. <https://doi.org/10.1063/1.2832755>.
13. Klein R.J., Schroeder J.L., Cole S.M., Belcher M.E., Cole P.J., Lenhart J.L. Reduction of radiation-induced conductivity in poly(ethylene terephthalate): Effect of dopant structure // *Polymer*. 2008. V. 49, No 11. P. 2632–2635. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.048>.

14. Lardon M., Lell-döller E., Weigl J.W. Charge transfer sensitization of some organic photoconductors based on carbazole // *Mol. Cryst.* 1967. V. 2, No 3. P. 241–266. <https://doi.org/10.1080/15421406708083419>.
15. Melz P.J. Photogeneration in trinitrofluorenone–poly(*N*-vinylcarbazole) // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57, No 4. P. 1694–1699. <https://doi.org/10.1063/1.1678457>.
16. Hughes R.C. Bulk recombination of charge carriers in polymer films: Poly-*N*-vinylcarbazole complexed with trinitrofluorenone // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58, No 6. P. 2212–2219. <https://doi.org/10.1063/1.1679494>.
17. Klein R.J., Cole S.M., Belcher M.E., Schroeder J.L., Cole P.J., Lenhart J.L. Radiation tolerance in polymeric dielectrics by small-molecule doping, part I: Dopant uptake as a function of temperature, time, and chemistry // *Polymer*. 2008. V. 49, No 25. P. 5541–5548. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.067>.
18. Wunderlich B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. xvi, 894 p. <https://doi.org/10.1007/b137476>.
19. Lide D.R. *Basic Laboratory and Industrial Chemicals: A CRC Quick Reference Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993. 384 p. <https://doi.org/10.1201/9780429333026>.
20. Kurtz S.R., Arnold C., Hughes R.C. Development of a radiation hardened polymer dielectric by chemical doping // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1983. V. 30, No 6. P. 4077–4080. <https://doi.org/10.1109/TNS.1983.4333084>.

References

1. Kurtz S.R., Arnold C., Jr., Hughes R.C. Effect of chemical doping on the radiation-induced conductivity of polyethylene terephthalate. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, vol. 43, no. 12, pp. 1132–1134. <https://doi.org/10.1063/1.94257>.
2. Kurtz S.R., Arnold J.C., Jr. Photocarrier transport and trapping processes in doped polyethylene terephthalate films. *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, no. 7, pp. 2532–2537. <https://doi.org/10.1063/1.335441>.
3. Khatipov S.A. Radiation-induced electron transport processes in polymeric dielectrics (a review). *High Energy Chem.*, 2001, vol. 35, no. 5, pp. 291–307. <https://doi.org/10.1023/A:1011914004155>.
4. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Smirnov I.A., Pozhidaev E.D. Radiation-induced conductivity in polymers during long-term irradiation. *High Energy Chem.*, 2006, vol. 40, no. 5, pp. 319–330. <https://doi.org/10.1134/S0018143906050079>.
5. Zhutayeva Yu.R., Khatipov S.A. Relaxation model of radiation-induced conductivity in polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1999, vol. 151, nos. 1–4, pp. 372–376. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00154-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00154-8).
6. Faria R.M., Gross B., Filho R.G. Radiation-induced conductivity of polymers in different gases. *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, no. 4, pp. 1420–1424. <https://doi.org/10.1063/1.339646>.
7. Yang G.M., Sessler G.M. Radiation-induced conductivity in electron-beam irradiated insulating polymer films. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 1992, vol. 27, no. 4, pp. 843–848. <https://doi.org/10.1109/14.155808>.
8. Hayashi K., Yoshino K., Inuishi Y. Carrier mobilities in insulating polymers measured by time of flight method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1975, vol. 14, no. 1, pp. 39–45. <https://doi.org/10.1143/JJAP.14.39>.
9. Kurtz S.R. Observation of electron transport in polyethylene terephthalate and the radiation hardening of dielectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, vol. 46, no. 11, pp. 1105–1107. <https://doi.org/10.1063/1.95724>.
10. Fan W.C., Drumm C.R., Roeske S.B., Scrivner G.J. Shielding considerations for satellite microelectronics. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1996, vol. 43, no. 6, pp. 2790–2796. <https://doi.org/10.1109/23.556868>.
11. Kurtz S.R., Hughes R.C. Radiation-induced photoconductivity in polymers: Poly(vinylidene fluoride) compared with polyethylene terephthalate. *J. Appl. Phys.*, 1983, vol. 54, no. 1, pp. 229–237. <https://doi.org/10.1063/1.331746>.

12. Lenhart J.L., Cole P.J., Cole S.M., Schroeder J.L., Belcher M. Radiation tolerant polymeric films through the incorporation of small molecule dopants in the polymer matrix. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, no. 2, art. 024908. <https://doi.org/10.1063/1.2832755>.
13. Klein R.J., Schroeder J.L., Cole S.M., Belcher M.E., Cole P.J., Lenhart J.L. Reduction of radiation-induced conductivity in poly(ethylene terephthalate): Effect of dopant structure. *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 11, pp. 2632–2635. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.048>.
14. Lardon M., Lell-döller E., Weigl J.W. Charge transfer sensitization of some organic photoconductors based on carbazole. *Mol. Cryst.*, 1967, vol. 2, no. 3, pp. 241–266. <https://doi.org/10.1080/15421406708083419>.
15. Melz P.J. Photogeneration in trinitrofluorenone–poly(*N*-vinylcarbazole). *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 57, no. 4, pp. 1694–1699. <https://doi.org/10.1063/1.1678457>.
16. Hughes R.C. Bulk recombination of charge carriers in polymer films: Poly-*N*-vinylcarbazole complexed with trinitrofluorenone. *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 58, no. 6, pp. 2212–2219. <https://doi.org/10.1063/1.1679494>.
17. Klein R.J., Cole S.M., Belcher M.E., Schroeder J.L., Cole P.J., Lenhart J.L. Radiation tolerance in polymeric dielectrics by small-molecule doping, part I: Dopant uptake as a function of temperature, time, and chemistry. *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 25, pp. 5541–5548. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.067>.
18. Wunderlich B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2005. xvi, 894 p. <https://doi.org/10.1007/b137476>.
19. Lide D.R. *Basic Laboratory and Industrial Chemicals: A CRC Quick Reference Handbook*. Boca Raton, FL, CRC Press, 1993. 384 p. <https://doi.org/10.1201/9780429333026>.
20. Kurtz S.R., Arnold C., Hughes R.C. Development of a radiation hardened polymer dielectric by chemical doping. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1983, vol. 30, no. 6, pp. 4077–4080. <https://doi.org/10.1109/TNS.1983.4333084>.

Информация об авторах

Екатерина Ивановна Попова, доктор технических наук, начальник лаборатории в составе научно-исследовательского отдела, лаборатория полимерных материалов, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

E-mail: mailbox75@vniia.ru

Юлия Семеновна Кузнецова, инженер I категории лаборатории полимерных материалов, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

Ольга Леонидовна Лазарева, кандидат химических наук, ведущий специалист по физико-химическим исследованиям полимерных материалов, лаборатория полимерных материалов, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

Роман Евгеньевич Невский, кандидат технических наук, начальник научно-исследовательского отдела, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3698-0883>

Алексей Владимирович Соковишин, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заместитель главного конструктора – начальник отделения, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8876-9065>

Author Information

Ekaterina I. Popova, Dr. Sci. (Engineering), Head of Laboratory within Research Department, Laboratory of Polymeric Materials, Dukhov Automatics Research Institute

E-mail: *mailbox75@vniia.ru*

Yuliya S. Kuznetsova, First Rank Engineer, Laboratory of Polymeric Materials, Dukhov Automatics Research Institute

Olga L. Lazareva, Cand. Sci. (Chemistry), Leading Specialist in Physical and Chemical Research of Polymeric Materials, Laboratory of Polymeric Materials, Dukhov Automatics Research Institute

Roman E. Nevskiy, Cand. Sci. (Engineering), Head of Research Department, Dukhov Automatics Research Institute

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3698-0883>

Alexey V. Sokovishin, Dr. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Deputy Chief Designer – Head of Division, Dukhov Automatics Research Institute

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8876-9065>

Поступила в редакцию 10.09.2025

Принята к публикации 14.11.2025

Received September 10, 2025

Accepted November 14, 2025

Оригинальная статья

УДК 66.081.63

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>**Снижение размера пор мембран из полиакрилонитрила путем введения в формовочный раствор 1,4-диоксана****А.П. Небеская¹✉, Ю.В. Шворобей¹, Т.Н. Лебедева², К.В. Почивалов², А.А. Юшкин¹,
А.В. Волков¹**¹*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва, Россия*²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия*✉nebesskaya@ips.ac.ru**Аннотация**

В работе исследован эффект добавления 1,4-диоксана в формовочные растворы на основе поли(акрилонитрил-со-метилакрилата) (поли(АН-со-МА)) с использованием растворителей – диметилсульфоксида (ДМСО) и *N*-метилпирролидона (НМП). Показано, что введение мягкого осадителя изменяет реологические свойства растворов: в системе поли(АН-со-МА)/НМП добавление 1,4-диоксана приводит к снижению вязкости, а в поли(АН-со-МА)/ДМСО – к ее повышению. Установлена прямая корреляция между вязкостью раствора и скоростью осаждения полимера при получении мембран методом инверсии фаз. Добавление 1,4-диоксана позволяет целенаправленно регулировать морфологию и фильтрационные свойства мембран, уменьшая средний размер их пор. Причем в случае мембран с НМП уменьшение среднего размера пор проявляется в большей степени, чем в случае мембран с ДМСО (до 11.8 и 19.1 нм соответственно). Показано, что при фильтрации нефти и раствора нефти в толуоле с концентрацией 100 г/л задерживание по асфальтенам обеих мембран составляет > 98 %. Полученные результаты подтверждают перспективность использования 1,4-диоксана при создании мембран с заданными характеристиками для нефтехимической отрасли.

Ключевые слова: ультрафильтрация, полимерные мембраны, поли(акрилонитрил-со-метилакрилат), инверсия фаз, мягкий осадитель, 1,4-диоксан, размер пор, нефть, асфальтены.

Благодарности. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00851, <https://rscf.ru/project/24-29-00851/>).

Для цитирования: Небеская А.П., Шворобей Ю.В., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В., Юшкин А.А., Волков А.В. Снижение размера пор мембран из полиакрилонитрила путем введения в формовочный раствор 1,4-диоксана // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 669–688. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>

Reduction of pore size in membranes from polyacrylonitrile by introducing 1,4-dioxane into the casting solution

A.P. Nebesskaya¹✉, Yu.V. Shvorobey¹, T.N. Lebedeva², K.V. Pochivalov², A.A. Yushkin¹,
A.V. Volkov¹

¹A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

✉nebesskaya@ips.ac.ru

Abstract

The effect of adding 1,4-dioxane to casting solutions based on poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) (poly(AN-co-MA)) using solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO) and *N*-methylpyrrolidone (NMP) was investigated. The introduction of the soft precipitant altered the rheological properties of the studied solutions: it reduced viscosity in the poly(AN-co-MA)/NMP system and caused an opposite change in the poly(AN-co-MA)/DMSO system. A direct correlation was established between the solution viscosity and the deposition rate during membrane formation via phase inversion. The incorporation of 1,4-dioxane enabled controlled modification of the membrane morphology and filtration performance by reducing the average pore size. The reduction in the average pore size was more pronounced in the membranes with NMP than in the membranes with DMSO (up to 11.8 nm and 19.1 nm, respectively). During the filtration of crude oil and 100 g/L oil solution in toluene, the rejection of asphaltenes by the membranes of both types was over 98 %. These findings confirm the potential of 1,4-dioxane in the development of membranes with tailored properties for application in the petrochemical industry.

Keywords: ultrafiltration, polymer membranes, poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate), phase inversion, soft precipitant, 1,4-dioxane, pore size, petroleum, asphaltenes

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 24-29-00851, <https://rscf.ru/project/24-29-00851/>).

For citation: Nebesskaya A.P., Shvorobey Yu.V., Lebedeva T.N., Pochivalov K.V., Yushkin A.A., Volkov A.V. Reduction of pore size in polyacrylonitrile membranes by introducing 1,4-dioxane into the casting solution. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 669–688. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>. (In Russian)

Введение

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность традиционно относится к числу наиболее ресурсоемких отраслей, причем на такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15 % мирового потребления энергии [1–3]. В последние десятилетия все большее внимание уделяется поиску новых методов, альтернативных дистилляции, для переработки нефти и нефтепродуктов, которые позволяют минимизировать

воздействие на окружающую среду и понизить энергозатраты на процесс [3]. Одним из перспективных подходов является использование баромембранных процессов, которые являются энергоэффективными, безопасными и экологически чистыми методами разделения, очистки и концентрирования жидкостных смесей [4–6]. Процессы микро-, ультра- и нано-фильтрации обеспечивают непрерывный режим разделения веществ в сравнительно мягких условиях под действием трансмембранного давления [3].

Несмотря на то, что мембранные технологии являются перспективными для разделения нефтяных сред, научных работ в этой области немного. Это объясняется тем, что исследователи, работающие над ультрафильтрацией углеводородных смесей, сталкиваются с некоторыми проблемами, например, химическим и механическим воздействием на мембрану, которое может привести к изменению структуры полимера, низким потокам и изменению селективности мембраны [6]. Высокая вязкость нефти и темных нефтепродуктов является ограничивающим фактором для применения процессов фильтрации, так как приводит к сильному падению проницаемости мембран. Снижение вязкости исходной смеси может быть достигнуто путем фильтрации при повышенных температурах [7–12] или предварительным разбавлением исходной смеси низковязким растворителем [10–17].

Поскольку фильтрация нефтяных жидкостей на ультрафильтрационных мембранах осложняется подбором подходящего полимерного материала, в качестве полимера был выбран полиакрилонитрил (ПАН), который обладает гидрофильными свойствами, и, как следствие, мембраны на его основе меньше подвержены засорению органическими веществами. Также мембраны из ПАН отличаются высокой устойчивостью к органическим растворителям, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами [13, 18, 19]. Проведенные исследования [15, 20–21] демонстрируют перспективность использования ПАН мембран при разделении сырой нефти и ее растворов в толуоле для выделения высокомолекулярных компонентов – асфальтенов.

Наиболее распространенным методом формирования ПАН-мембран из формовочного раствора является процесс инверсии фаз, индуцированной жидким осадителем (NIPS – nonsolvent-induced phase separation) [21, 22]. Этот подход позволяет получать асимметричные мембраны с пористой подложкой и тонким плотным поверхностным слоем, что обеспечивает узкое распределение пор при высокой проницаемости мембраны. Для получения полимерного раствора из ПАН можно использовать апротонные растворители, например, диметилсульфоксид (ДМСО), *N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид и *N*-метилпирролидон (НМП) [23]. Однако в стандартных условиях получение мембран данным методом не позволяет достичь значений молекулярного веса отсечения ниже 5000–8000 г/моль [24], которые необходимы для эффективного отделения катализаторов нефтехимического синтеза от продуктов реакции, а также для фракционирования нефти и нефтепродуктов. Достижение молекулярного веса отсечения ниже 5000 г/моль с использованием ПАН мембран является нетривиальной задачей и ограничивает их применение для глубокой очистки и фракционирования нефтепродуктов, требующих более узкого распределения пор.

Размер поверхностных пор и пористость мембраны зависят от относительной скорости диффузии растворителя и осадителя [25]. Состав формовочного раствора, условия осаждения и состав коагуляционной ванны влияют на параметры фазового распада, и, как следствие, на свойства получаемых мембран. Для варьирования размера пор мембраны в формовочный раствор и осадительную ванну часто добавляют дополнительный компонент,

который позволяет получить желаемые характеристики. При получении ПАН мембран в формовочный раствор обычно добавляют полиэтиленгликоль [26, 27], поливинилпирролидон [28] или соли [29]. Однако указанные добавки в большинстве случаев позволяют либо увеличить пористость и размер пор, либо получить более предпочтительную с прикладной точки зрения губчатую структуру мембраны, в то время как для снижения размера пор обычно увеличивают концентрацию полимера.

С другой стороны, для получения нанофильтрационных мембран в формовочные растворы часто добавляют легколетучие компоненты – такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран [22, 24, 30]. Перед погружением мембраны в коагуляционную ванну ее выдерживают в течение какого-то времени для частичного испарения легколетучих компонентов с поверхности. Это приводит к увеличению концентрации полимера и формированию более плотного слоя с меньшим молекулярным весом отсечения и размером пор [22, 30]. Однако такой метод имеет ограничения при формовании ПАН мембран, так как указанные компоненты являются мягкими осадителями по отношению к ПАН и при определенных количествах вызывают осаждение полимера в растворе.

Описаны способы получения мембран из формовочных растворов ПАН с добавлением мягкого осадителя – ацетона – с использованием методов NIPS [24] и VIPS (vapor induced phase separation – парами осадителя) [31]. Добавление ацетона позволяет снизить вязкость раствора в 2–3 раза и получить мембраны с более упорядоченной структурой и более выраженным плотным поверхностным слоем. При этом наблюдается уменьшение молекулярного веса отсечения с 58 000 до 1800 г/моль [24], а наибольшее влияние на размер пор оказывает состав раствора, а не степень его испарения [31]. Плоские ПАН-мембраны с молекулярным весом отсечения 1800 г/моль, полученные методом NIPS, применены для ультрафильтрации растворов нефти в толуоле [20]. Их проницаемость по толуолу составила 25.3 ± 1.8 л/(м²×ч×атм). Задерживание асфальтенов зависит от концентрации раствора и составляет 73 % при концентрации 1 г/л и > 95 % при концентрации ≥ 10 г/л. Мембраны характеризуются высокой устойчивостью к засорению, восстанавливая до 99 % исходной проницаемости после прямого промывания толуолом.

В рамках настоящего исследования рассмотрено получение мембран на основе поли(АН-со-МА) методом NIPS с использованием в качестве мягкого осадителя 1,4-диоксана – одного из перспективных легколетучих соединений, отличающегося малой токсичностью и низкой стоимостью. Показано, что введение 1,4-диоксана в формовочный раствор влияет на его реологические свойства и структурообразование, а также фильтрационные характеристики получаемых мембран. Проведена оценка эффективности применения полученных мембран для выделения асфальтенов из нефтяных смесей.

1. Материалы и методы

1.1. Приготовление формовочных растворов. Для получения мембран использовали сополимер поли(АН-со-МА) с соотношением мономеров 92 : 8 от ПО «Оргстекло» ВНИИСВ (Россия). Средневесовая молекулярная масса сополимера M_w составляет 107 кг/моль, степень полидисперсности M_w/M_n – 2.31. В качестве растворителей использовали ДМСО или НМП марки х.ч. (Химмед, Россия). В формовочные растворы также добавляли 1,4-диоксан (х.ч.) от ООО «Компонент» (Россия), который является мягким осадителем для полимера. Для получения формовочного раствора в колбу помещали рассчитанный объем растворите-

ля или смеси растворителей (растворитель/мягкий осадитель), колбу ставили на магнитную мешалку IKA C-MAG HS 10 (IKA®-Werke, Германия) и при скорости перемешивания 50 об/мин добавляли необходимую массу сополимера. Для ускорения процесса растворения полимера раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) (Россия) в течение 30 мин. Затем полученную смесь перемешивали в течение 72 ч со скоростью 50 об/мин при комнатной температуре (20–23 °С). Каждые 12 ч раствор дополнительно обрабатывали ультразвуком. Были приготовлены 4 формовочных раствора с одинаковым содержанием полимера 12 % (масс.): в НМП, ДМСО и в смесях НМП/1,4-диоксан и ДМСО/1,4-диоксан с соотношением 90/10. Полученные растворы хранили в закрытой склянке при комнатной температуре и влажности не более 25 %. Гомогенность полученных формовочных растворов определяли с помощью оптического микроскопа Micromed R-1 (КНР), оснащенного цифровой камерой (HiROCAM MA88, США).

1.2. Исследование кинетики осаждения формовочных растворов. Для исследования кинетики осаждения полимерных растворов использовали методику «ограниченного» слоя [32]. Суть метода заключается в том, что при склеивании двусторонним скотчем двух покровных стекол формируется прямоугольный канал с глубиной 300–400 мкм, открытый к атмосфере с одной стороны. Канал заполняли полимерным раствором, после чего стекла фиксировали на предметном стекле микроскопа. С помощью пипетки Пастера с открытой к атмосфере стороны к полимерному раствору прикапывали осадитель (воду). Затем с помощью подключенной к микроскопу видеокамеры фиксировали развитие процесса фазового распада раствора. Этот способ позволяет моделировать процесс формирования плоской полимерной мембраны заданной толщины и визуализировать процесс образования пор в асимметричной мембране. Кинетику осаждения полимера оценивали с помощью скорости осаждения слоя раствора полимера заданной толщины. Ее находили как отношение общей толщины полимерного слоя (d , мкм) ко времени его осаждения (t , с) согласно уравнению 1

$$v = \frac{d}{t}. \quad (1)$$

Скорость осаждения вычисляли как среднее значение по 5 измерениям для каждого полимерного раствора.

1.3. Измерение динамической вязкости полимерных растворов. Для измерения динамической вязкости формовочных растворов использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV III-Ultra (Brookfield Engineering Labs, США), шпиндель RV-07, скорость вращения которого составляла 100 об/мин. Измерения проводили при комнатной температуре 23 °С. Вязкость каждого полимерного раствора вычисляли как среднее арифметическое для трех измерений.

1.4. Получение мембран методом инверсии фаз. Мембраны получали методом погружения в осадитель (NIPS), в качестве которого выступала вода. На очищенное ацетоном стекло с помощью ракеля наносили слой раствора полимера толщиной 200 мкм. Нанесение осуществляли при температуре 20 °С и влажности 20 %. Стекло с нанесенным раствором быстро погружали в ванну с дистиллированной водой. После завершения процесса формирования мембраны образцы переносили в отмывочную ванну с дистиллированной водой и выдерживали в течение 24 ч. Сформированную мембрану последовательно отмывали этанолом и изобутанолом по 24 ч в каждом. По окончании обработки изобутанолом избыток

жидкости удаляли с поверхности мембраны с помощью фильтровальной бумаги, после чего мембрану оставляли в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20 % до полного высыхания.

1.5. Морфологию и структуру мембран устанавливали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific Inc., США) при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Для получения сколов мембраны предварительно замачивали в изопропанолу и затем разламывали в среде жидкого азота. На подготовленные в вакуумной камере (~0.01 мбар) образцы с использованием установки Sputter Coater 108 auto (Cressington Scientific Instruments Ltd., Великобритания) наносили тонкий слой серебра толщиной 5–10 нм. Толщину плотного скин-слоя и общую толщину мембраны определяли по полученным микрофотографиям с помощью программного обеспечения Gwyddion (version 2.53).

1.6. Определение размера пор мембран проводили методом жидкостной порометрии с использованием порометра POROLIQ 1000 ML (Porometer, Бельгия). Принцип работы устройства основан на вытеснении смачивающей жидкости несмачивающей [24]. В качестве основного параметра рассматривали средний размер пор по потоку (MFP – mean flow pore), который определяли как размер пор, для которого 50 % потока жидкости проходит через поры большего размера, а 50 % – через поры меньшего размера. Кроме MFP, измеряли наибольший размер пор (d_{\max}), который рассчитывали для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин.

1.7. Оценка фильтрационных свойств мембран и их задерживающей способности по асфальтенам. Фильтрационные исследования мембран проводили в тупиковом режиме фильтрации. Активная площадь мембраны составляла 7.9 см², объем жидкости, помещаемой в ячейку, составлял 900 мл. В работе измеряли проницаемость по чистым растворителям – воде и толуолу, а также по нефти и растворам нефти в толуоле с концентрациями 1, 10 и 100 г/л. Для снижения эффекта концентрационной поляризации в процессе фильтрации разделяемых смесей осуществляли постоянное перемешивание со скоростью 600 об/мин. Трансмембранное давление поддерживали на уровне 3 атм для фильтрации чистых растворителей и на уровне 15 атм при разделении нефти и растворов нефти в толуоле. Фильтрацию проводили до достижения постоянного во времени значения проницаемости.

Проницаемость мембраны (P) рассчитывали по уравнению 2

$$P = \frac{m}{\rho \times S \times \Delta t \times \Delta p}, \quad (2)$$

где m – масса пермеата (г), прошедшего через мембрану с площадью S (м²) в течение времени Δt (ч), ρ – плотность жидкости (г/см³), Δp – трансмембранное давление.

Для оценки задерживающей способности мембран регистрировали спектры растворов нефти в толуоле в видимой и УФ областях. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ (PromEcoLab, Китай). В качестве раствора сравнения использовали толуол. По мере увеличения длины волны оптическая плотность растворов монотонно уменьшалась. Задерживающую способность мембраны (R) определяли, исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_f) и пермеате (A_p), согласно уравнению 3

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f} \right) \times 100 \%. \quad (3)$$

Для расчета задерживающей способности использовали значения оптической плотности растворов до и после мембраны при длинах волн 365, 490 и 900 нм в случае исходной концентрации нефти 1, 10 и 100 г/л соответственно. При фильтрации нефти пробы разбавляли толуолом по методике, описанной в работе [20].

1.8. Расчет параметров засорения мембран. Для оценки засорения мембраны использовали четыре параметра: коэффициент общего загрязнения (TFR – total fouling ratio), коэффициент обратимого загрязнения (RFR – reversible fouling ratio), коэффициент необратимого загрязнения (IFR – irreversible fouling ratio) и коэффициент восстановления потока (FRR – flux recovery ratio) [18, 33, 34], которые рассчитывали согласно уравнениям 4–7 соответственно:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_s}{J_1} \right) \times 100 \%;$$
 (4)

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_s}{J_1} \right) \times 100 \%;$$
 (5)

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \times 100 \%;$$
 (6)

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100 \%;$$
 (7)

где J_1 – исходный поток чистого растворителя (толуола); J_s – поток фильтруемого раствора; J_2 – поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации мембрану после ее промывания толуолом.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Реологические свойства и структурообразование формовочных растворов.

В ходе работы получены формовочные растворы, содержащие 12 % (масс.) сополимера поли(АН-со-МА) в растворителе или смесях растворителей с 1,4-диоксаном. Исследована динамическая вязкость растворов, которая непосредственно влияет на скорость осаждения и морфологию получаемых мембран [35, 36]. Кинетику осаждения изучали с помощью оптического микроскопа с непрерывной регистрацией изображения в течение временного периода, обеспечивающего продвижение фронта формирования структуры в направлении от границы раствора с воздухом до противоположной стороны канала.

В табл. 1 представлены значения динамической вязкости и скорости осаждения исследуемых формовочных растворов. Вязкость бинарной системы поли(АН-со-МА)/ДМСО ниже, чем системы поли(АН-со-МА)/НМП, так как по параметрам растворимости Хансена ДМСО имеет более высокое термодинамическое сродство к этому полимеру, чем НМП [24]. Показано, что добавление 1,4-диоксана в систему поли(АН-со-МА)/НМП приводит к снижению динамической вязкости, а добавление в систему поли(АН-со-МА)/ДМСО ведет, наоборот, к ее увеличению. Установлена прямо пропорциональная зависимость скорости осаждения растворов от их вязкости, что, вероятно, связано с термодинамической нестабильностью образующейся при добавлении мягкого осадителя псевдобинарной системы (полимер/раство-

ритель/мягкий осадитель). При высокой вязкости растворов диффузия молекул замедляется, но одновременно увеличивается локальная флуктуация концентрации, что способствует более быстрому фазовому разделению, что приводит к ускорению осаждения.

Табл. 1. Характеристики формовочных растворов

Table 1. Characteristics of the casting solutions

Состав формовочного раствора				Обозначение	Динамическая вязкость, Па×с	Скорость осаднения, мкм/с
Растворитель	Содержание, % (масс.)					
	поли(АН-со-МА)	Растворитель	1,4-диоксан			
ДМСО	12	88.0	0.0	М01	33.0 ± 0.1	20 ± 3
	12	79.2	8.8	М02	37.8 ± 0.1	27 ± 9
НМП	12	88.0	0.0	М03	39.1 ± 0.2	8.4 ± 0.7
	12	79.2	8.8	М04	26.9 ± 0.2	6.7 ± 0.5

Оптические наблюдения в режиме реального времени за исследуемыми составами после контакта с водой представлены на рис. 1. Сравнение фазового разделения в рассматриваемых системах позволяет выделить отличительные особенности. Так, в случае НМП формируется более развитая структура с упорядоченными порами, размер которых плавно увеличивается за счет соединения соседних пор при удалении от поверхности контакта с осадителем (рис. 1, в). При использовании ДМСО в качестве растворителя формируются более крупные структуры, размер которых практически не изменяется по мере удаления от поверхности (рис. 1, а). В случае добавления 1,4-диоксана в формовочные растворы наблюдаемая картина существенно не изменяется, однако наблюдается рост толщины плотного слоя, идентифицируемого на изображениях как более темная область (рис. 1, б и г).

Измерение расстояния, на которое удаляется от поверхности граница структурного образования с течением времени, показывает, что все системы проявляют тенденцию к замедлению (рис. 2, а). Кривые, соответствующие продвижению фронта структурообразования для составов с НМП или НМП/1,4-диоксан, имеют более пологий изгиб, чем у кривых, соответствующих продвижению фронта структурообразования для составов с ДМСО или смеси ДМСО с 1,4-диоксаном, что указывает на снижение скорости движения фронта формирования структуры.

По данным рис. 2, а были рассчитаны скорости распространения фронта структурообразования в зависимости от глубины слоя (рис. 2, б) и установлено, что основное различие этого параметра для исследуемых формовочных растворов наблюдается лишь до достижения толщиной слоя значения 200 мкм, а затем скорости распространения фронта практически выравниваются. В случае растворов НМП/1,4-диоксан регистрируется самая низкая скорость распространения фронта практически по всей толщине, в то время как в случае чистого НМП низкая скорость распространения фронта наблюдается в приповерхностном слое, однако по мере продвижения вглубь мембраны скорость снижается значительно медленнее, чем для других растворов.

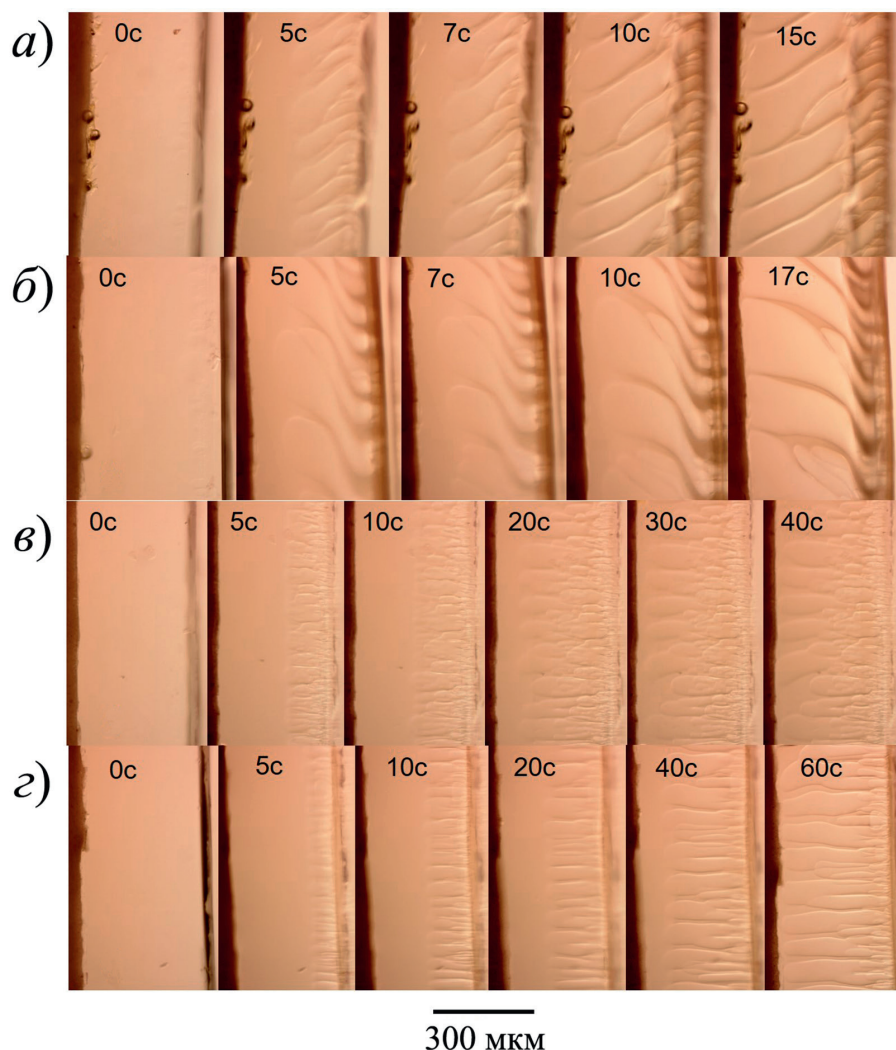


Рис. 1. Эволюция структуры формовочных растворов поли(АН-со-МА) в ДМСО (а), ДМСО/1,4-диоксан (90/10) (б), НМП (в) и НМП/1,4-диоксан (90/10) (г)

Fig. 1. The structure evolution of the casting solutions containing poly(AN-co-MA) in DMSO (a), DMSO/1,4-dioxane (90/10) (b), NMP (c), and NMP/1,4-dioxane (90/10) (d)

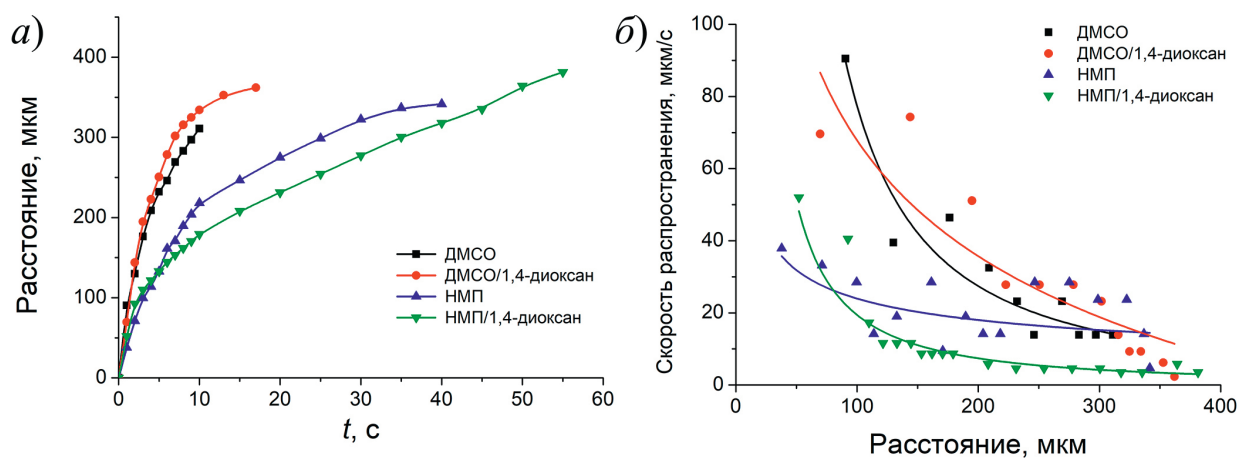


Рис. 2. Зависимости глубины фронта структурообразования от времени (а) и скорости распространения границы структурообразования от глубины слоя (б) для исследуемых формовочных растворов

Fig. 2. Dependence of the depth of structure formation boundary on the time (a) and the spread rate of the structure formation boundary on the layer depth (b) for the casting solutions under study

2.2. Морфология и фильтрационные свойства полученных мембран. Поперечный срез полученных мембран охарактеризован с помощью СЭМ (рис. 3). Все мембраны имеют асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным селективным слоем на поверхности. Из рис. 1 и 3 видно, что морфология, определенная по СЭМ-изображениям, хорошо согласуется с морфологией, наблюдаемой при исследовании кинетики осаждения.

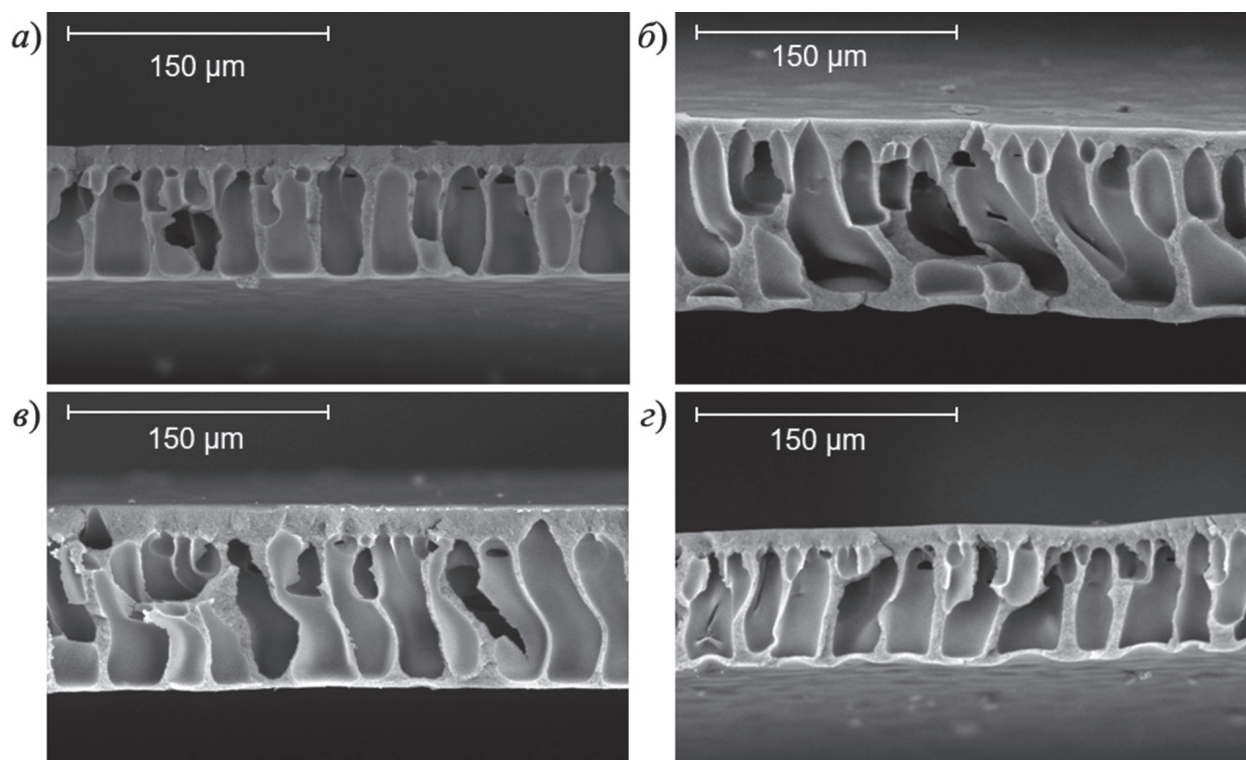


Рис. 3. СЭМ-изображения бокового среза мембран, полученных из формовочных растворов поли(АН-со-МА) в ДМСО (а) ДМСО/1,4-диоксан (90/10) (б), НМП (в) и НМП/1, 4-диоксан (90/10) (г)

Fig. 3. SEM images of the membrane cross-section obtained from the casting solution containing poly(AN-co-MA) in DMSO (a), DMSO/1,4-dioxane (90/10) (b), NMP (c), and NMP/1,4-dioxane (90/10) (d)

На основе данных СЭМ определена толщина плотного слоя для исследованных мембран (табл. 2). Установлено, что добавление 1,4-диоксана приводит к увеличению толщины плотного слоя независимо от природы растворителя. Кроме того, введение 1,4-диоксана в формовочный раствор позволяет получить мембраны с меньшими MFP и d_{max} (табл. 2). Средний размер пор и размер наибольшей поры мембран, полученных с использованием ДМСО, уменьшаются в 1.3 и 1.5 раза соответственно, а у мембран, полученных с использованием НМП – в 2.4 и 2.0 раза соответственно. Добавление мягкого осадителя приводит также к падению проницаемости по воде и толуолу, что непосредственно связано со снижением MFP и d_{max} , причем эффект более выражен для мембран, полученных из составов с НМП (проницаемость по воде и толуолу снижается в 3.6 и 5.4 раз соответственно, тогда как в случае составов с ДМСО аналогичное снижение составляет 1.1 и 1.6 раз).

Табл. 2. Характеристики полученных мембран
Table 2. Characteristics of the obtained membranes

Мембрана	Общая толщина, мкм	Толщина скин-слоя, мкм	Размер пор, нм		Проницаемость, кг/(м ² ×ч×атм)	
			MFP	d_{\max}	вода	толуол
M01	101 ± 12	13 ± 2	25 ± 2	83 ± 6	92 ± 8	52 ± 5
M02	111 ± 12	17 ± 3	19 ± 1	55 ± 15	87 ± 5	32 ± 2
M03	110 ± 9	5 ± 2	29 ± 2	55 ± 20	199 ± 10	118 ± 9
M04	78 ± 6	11 ± 2	12 ± 3	27.0±0.1	55 ± 4	22 ± 2

Сравнение размера пор с данными на рис. 2, б позволяет говорить, что мембраны, полученные из растворов в НМП, характеризуются самым тонким скин-слоем и наибольшим размером пор, что в совокупности обеспечивает их высокую проницаемость (в 2–4 раза больше, чем у остальных полимеров). На большом удалении от поверхности контакта с осадителем скорость распространения фронта структурообразования логичным образом начинает коррелировать с проницаемостью получаемых мембран. То есть, большая скорость распространения фронта связана с тем, что сформированная в приповерхностном слое структура обеспечивает более быстрый приток осадителя в более глубокие слои. В то же время можно предположить, что размер пор получаемых мембран должен коррелировать с вязкостью формовочного раствора, так как вязкость напрямую влияет на скорость массообмена в приповерхностном слое в начальный момент после контакта формовочного раствора с осадителем. Действительно, при нанесении на диаграмму безотносительных к образцу данных (рис. 4) прослеживается корреляция, согласно которой более высокая вязкость приводит к большему размеру пор. Однако при более детальном анализе становится ясно, что это справедливо только в случае НМП, для которого добавление 1,4-диоксана снижает вязкость получаемого раствора. В случае ДМСО добавление указанного осадителя приводит к увеличению вязкости формовочного раствора, однако размер пор все равно снижается. Из этого можно заключить, что влияние добавки 1,4-диоксана на размер пор полученных мембран является более комплексным, то есть включает в себя не только изменение вязкости формовочного раствора, но также связано с изменением природы растворителя и уменьшением количества воды, необходимой для начала процесса фазового распада в системе.

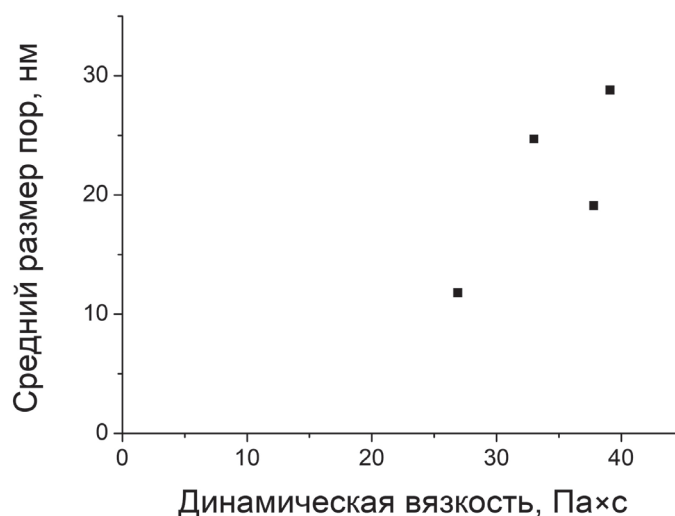


Рис. 4. Корреляция размера пор получаемых мембран и вязкости формовочного раствора

Fig. 4. Correlation between the pore size of the resulting membranes and the viscosity of the casting solution

2.3. Разделительные свойства исследуемых мембран. Для мембран M02 и M04, полученных с использованием 1,4-диоксана (см. табл. 1), исследованы фильтрационные характеристики на примере разделения нефти и растворов нефти в толуоле (1, 10 и 100 г/л) (табл. 3). Для обеих мембран наблюдается закономерное снижение проницаемости с увеличением концентрации нефти в фильтруемом растворе.

Табл. 3. Характеристики мембран в процессе разделения нефти и растворов нефти в толуоле

Table 3. Membrane characteristics during the separation of oil and oil solutions in toluene

Мембрана	Проницаемость, кг/(м ² ×ч×атм)				Задерживание асфальтенов, %			
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть
M02	30.3 ± 0.7	9.0 ± 0.8	0.4 ± 0.1	0.002 ± 0.001	11 ± 2	25 ± 1	98 ± 5	99.3 ± 0.4
M04	20 ± 1	9 ± 2	1.6 ± 0.2	0.017 ± 0.002	13 ± 1	32 ± 4	99 ± 8	98.5 ± 0.2

При фильтрации растворов нефти в толуоле с концентрацией 1 и 10 г/л мембраны демонстрируют высокие значения проницаемости при минимальной величине задерживания асфальтенов. Это указывает на то, что при таких степенях разбавления свойства жидкости близки к толуолу, а содержащиеся в нефти асфальтены находятся в неассоциированном виде, благодаря чему могут свободно проходить через мембрану. При повышении концентрации нефти в фильтруемой смеси до 100 г/л и в случае неразбавленной нефти проницаемость мембран существенно снижается, а задерживание асфальтенов резко возрастает до > 98 %, что связано с формой существования асфальтенов в виде агломератов, которые не могут пройти через мембрану. Это приводит к возникновению эффекта концентрационной поляризации, в результате чего на поверхности мембраны образуется гель-слой из асфальтенов, существенно снижающий ее проницаемость.

2.4. Оценка засорения мембран. Засорение мембран и разработка методов их регенерации являются наиболее важными критериями успешного применения ультрафильтрационных мембран в реальных процессах [18, 37]. Накопление растворенного вещества, удерживаемого на поверхности мембраны, приводит к увеличению сопротивления потоку пермеата, что, в свою очередь, снижает производительность системы [38]. Для оценки склонности мембран к засорению и возможностей последующей регенерации измерены значения *TFR*, *RFR*, *IFR* и *FRR* (рис. 5).

Поток пермеата снижается с ростом концентрации нефти в фильтруемой смеси для обеих мембран, что проявляется в увеличении параметра общего засорения *TFR* в диапазоне от 4.90 до 99.99 % для мембраны M02 и от 7.90 до 99.90 % для мембраны M04 (рис. 5, а). Общее засорение мембраны можно разделить на две составляющие: обратимое и необратимое засорение. Обычно при рассмотрении обратимости подразумевают устойчивость к каким-либо видам очистки [39]. Обратимое засорение – это тип засорения, который можно легко удалить с помощью определенных методов очистки, в то время как необратимое загрязнение полностью устранить невозможно [40]. Рассмотрен наиболее простой способ регенерации – прямое промывание мембран толуолом. Значения параметров обратимого (рис. 5, в) и необратимого (рис. 5, г) засорения показывают, что для разбавленных растворов нефти (1 и 10 г/л) большая часть засорения является обратимой, а для концентрированного раствора нефти (100 г/л) и неразбавленной нефти засорение является необратимым.

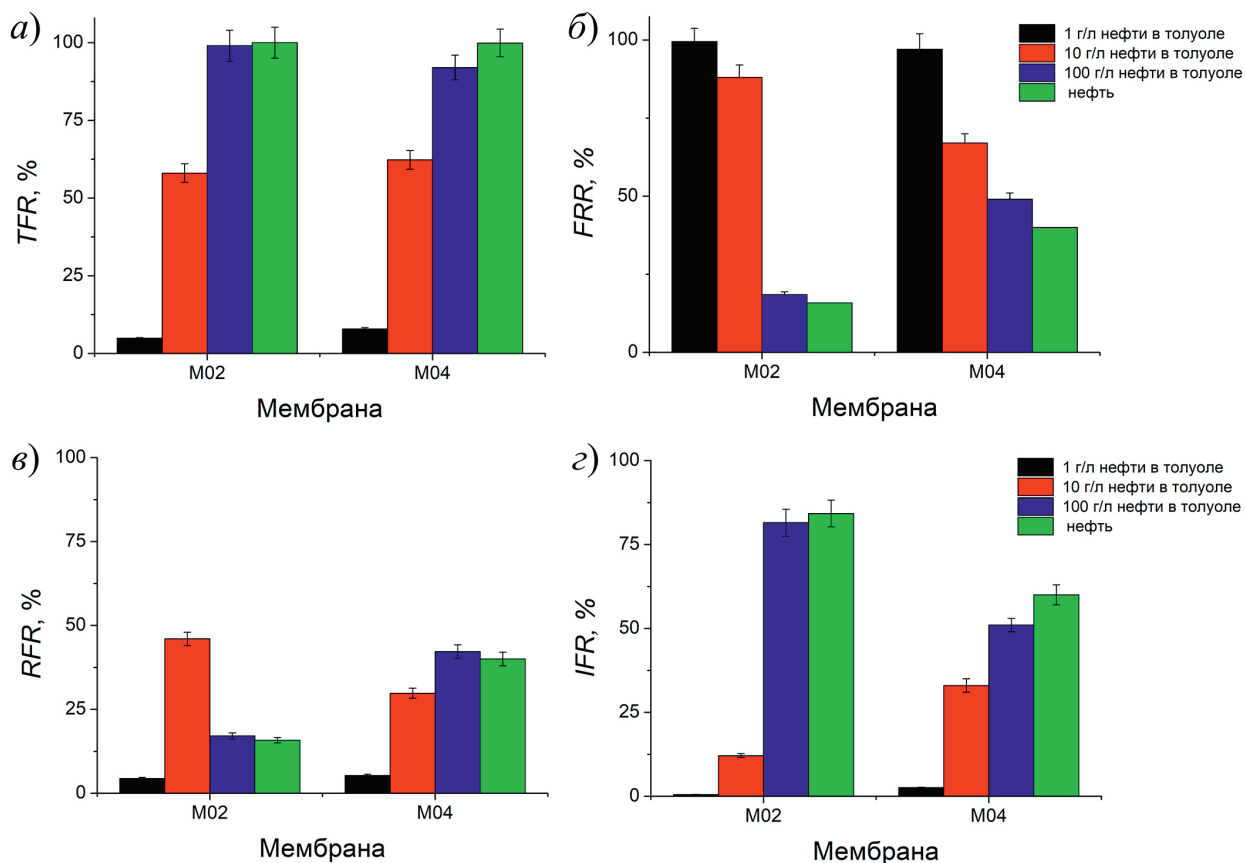


Рис. 5. Параметры засорения мембран (коэффициент общего загрязнения (TFR) (a), коэффициент восстановления потока (FRR) (б), коэффициент обратимого загрязнения (RFR) (в), и коэффициент необратимого загрязнения (IFR) (г)) при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле

Fig. 5. Fouling parameters of the membranes (total fouling ratio (TFR) (a), flux recovery ratio (FRR) (b), reversible fouling ratio (RFR) (c), and irreversible fouling ratio (IFR) (d)) during the filtration of oil and oil solutions in toluene

Закключение

В ходе исследования оценено влияние 1,4-диоксана как мягкого осадителя в формовочные растворы на основе сополимера ПАН-ПМА в смешанных растворителях. Установлено существенное влияние на реологические свойства растворов и процессы фазового разделения при формировании мембран методом инверсии фаз NIPS в присутствии 1,4-диоксана. В системе поли(АН-со-МА)/НМП происходит снижение динамической вязкости раствора с 39.1 до 26.9 Па·с, а в системе поли(АН-со-МА)/ДМСО вязкость раствора возрастает с 33.0 до 37.8 Па·с, что может быть связано с различиями в термодинамическом взаимодействии между компонентами. Проведенный анализ кинетики фазового разделения и визуализация процесса осаждения позволили выявить особенности структурообразования в различных системах и установить прямую корреляцию между скоростью осаждения и вязкостью раствора, что подтверждает важность контроля реологических свойств формовочного раствора для получения мембран с заданными характеристиками.

Изменение состава растворителя и добавление мягкого осадителя позволяют регулировать размер пор мембран, обеспечивая возможность их использования для решения конкретных задач разделения в нефтехимии. Мембраны, полученные с использованием

1,4-диоксана, демонстрируют улучшенные характеристики в разделении нефтяных систем, в частности высокую эффективность выделения асфальтенов (задерживание составляет 98–99 %) при фильтрации как разбавленных, так и концентрированных нефтяных растворов. Полученные мембраны характеризуются стабильной производительностью и высокой степенью восстановления потока (до 99 %), поскольку при фильтрации разбавленных растворов нефти основная часть загрязнения мембран является обратимой и легко устраняется простым промыванием толуолом, что имеет значение для практического применения в условиях многократного использования мембран.

Таким образом, использование 1,4-диоксана в качестве соразтворителя представляет собой технологически простой и эффективный метод управления структурой полимерных мембран, который может быть применен при разработке ультрафильтрационных мембран для разделения нефтяных систем, очистки органических растворов и других процессов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B. A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining // *Fuel*. 2015. V. 157. P. 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038>.
2. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // *Nature*. 2016. V. 532, No 7600. P. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
3. Небесская А.П., Балынин А.В., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Волков В.В. Ультрафильтрационное разделение нефти и отработанных масел // *Мембраны и мембранные технологии*. 2024. Т. 14, № 5. С. 422–430. <https://doi.org/10.31857/S2218117224050073>.
4. Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsufov E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I. Development of composite ultrafiltration membrane from fly ash microspheres and alumina nanofibers for efficient dye removal from aqueous solutions // *Ceram. Int*. 2024. V. 50, No 24, Pt. A. P. 52890–52903. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.141>.
5. Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Nebesskaya A.P. Regeneration of waste motor oils using membranes (a review) // *Pet. Chem*. 2025. V. 65, No 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1134/S0965544124080139>.
6. Sánchez-Arévalo C.M., Vincent-Vela M.C., Luján-Facundo M.-J., Álvarez-Blanco S. Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face // *Process Saf. Environ. Prot*. 2023. V. 177. P. 118–137. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.073>.
7. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes // *Fuel*. 1997. V. 76, No 9. P. 821–828. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4).
8. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation // *Science*. 2022. V. 376, No 6597. P. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>.
9. Lai W.-C., Smith K.J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes // *Fuel*. 2001. V. 80, No 8. P. 1121–1130. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00177-0).
10. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes // *J. Pet. Sci. Eng*. 2012. V. 82–83. P. 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>.

11. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect // *Energy Fuels*. 2011. V. 25, No 1. P. 300–306. <https://doi.org/10.1021/ef100986m>.
12. Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions // *Energy Fuels*. 2010. V. 24, No 9. P. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/ef100645b>.
13. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. Разделение асфальтенов типа «Архипелаг» и «Континент» на ультрафильтрационных мембранах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11, № 2. С. 155–162. <https://doi.org/10.1134/S2218117221020097>.
14. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiére B., Lobinski R., Lienemann C.-P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 119. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>.
15. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P. Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil // *Membranes*. 2023. V. 13, No 9. Art. 775. <https://doi.org/10.3390/membranes13090775>.
16. Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M. Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurised CO₂ // *Desalination*. 2002. V. 144, Nos 1–3. P. 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00308-9).
17. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. Asphaltenes size polydispersity reduction by nano-and ultrafiltration separation methods—comparison with the flocculation method // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2008. V. 63, No 1. P. 139–149. <https://doi.org/10.2516/ogst.2008003>.
18. Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // *Polymers*. 2024. V 16, No 20. Art. 2910. <https://doi.org/10.3390/polym16202910>.
19. Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J. Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling // *Algal Res.* 2016. V. 19. P. 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>.
20. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Деас-фальтизация нефти с использованием ПАН мембран // *Мембраны и мембранные Технологии*. 2023. Т. 13, № 6. С. 521–534. <https://doi.org/10.31857/S2218117223060093>.
21. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю. Получение ультрафильтрационных мембран из композитов ПАН с гидрофильными частицами для выделения тяжелых компонентов нефти // *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13, № 4. С. 331–344. <https://doi.org/10.31857/S2218117223040077>.
22. Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M. Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile–butadiene–styrene–based nanofiltration membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134, No 26. Art. 44993. <https://doi.org/10.1002/app.44993>.
23. Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., Volkov A.V. Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 158. Art. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>.
24. Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A. Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation // *Polymers*. 2022. V. 14, No 21. Art. 4603. <https://doi.org/10.3390/polym14214603>.
25. Kim I.-C., Lee K.-H. Effect of various additives on pore size of polysulfone membrane by phase-inversion process // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89, No 9. P. 2562–2566. <https://doi.org/10.1002/app.12009>.

26. Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H., Suen M.-C., Lai J.-Y. Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 368, Nos 1–2. P. 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.057>.
27. Wu Q.-Y., Liu B.-T., Li M., Wan L.-S., Xu Z.-K. Polyacrylonitrile membranes via thermally induced phase separation: Effects of polyethylene glycol with different molecular weights // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 437. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.018>.
28. Tham H.M., Wang K.Y., Hua D., Japip S., Chung T.-S. From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.024>.
29. Pérez-Álvarez L., Matas J., Gómez-Galván F., Ruiz-Rubio L., León L.M., Vilas-Vilela J.L. Branched and ionic β -cyclodextrins multilayer assembling onto polyacrylonitrile membranes for removal and controlled release of triclosan // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 156. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.020>.
30. Barth C., Gonçalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A. Asymmetric polysulfone and polyether-sulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 169, No 2. P. 287–299. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00344-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00344-0).
31. Yushkin A., Balyin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A. Fabrication of polyacrylonitrile UF membranes by VIPS method with acetone as co-solvent // *Membranes*. 2022. V. 12, No 5. Art. 523. <https://doi.org/10.3390/membranes12050523>.
32. Anokhina T., Borisov I., Yushkin A., Vaganov G., Didenko A., Volkov A. Phase separation within a thin layer of polymer solution as prompt technique to predict membrane morphology and transport properties // *Polymers*. 2020. V. 12, No 12. Art. 2785. <https://doi.org/10.3390/polym12122785>.
33. Saini B., Sinha M.K., Dey A. Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications // *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. V. 161. P. 684–702. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>.
34. Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J. The establishment of PES/AMPS-PAN ultrafiltration membrane with the property of self-repairing both physical and chemical damage // *J. Membr. Sci.* 2023. V. 687. Art. 122051. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122051>.
35. Raeva A., Matveev D., Bezrukov N., Grushevenko E., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Anokhina T., Khashirova S., Borisov I. Highly permeable ultrafiltration membranes based on polyphenylene sulfone with cardo fragments // *Polymers*. 2024. V. 16, No 5. Art. 703. <https://doi.org/10.3390/polym16050703>.
36. Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I. Effect of composition and viscosity of spinning solution on ultrafiltration properties of polyphenylene sulfone hollow-fiber membranes // *Membranes*. 2022. V. 12, No 11. Art. 1113. <https://doi.org/10.3390/membranes12111113>.
37. Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паришина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12, № 2. С. 81–106. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020031>.
38. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Requeena A.M.S. Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. 1184 p. <https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
39. Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G., Ohkuma N. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water // *Water Res.* 2004. V. 38, Nos 14–15. P. 3431–3441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.007>.
40. Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review // *J. Water Process Eng.* 2014. V. 1. P. 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>.

References

1. Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B. A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining. *Fuel*, 2015, vol. 157, pp. 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038>.
2. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 2016, vol. 532, no. 7600, pp. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
3. Nebesskaya A.P., Balynin A.V., Yushkin A.A., Markelov A.V., Volkov V.V. Ultrafiltration separation of crude oil and waste oil. *Membr. Membr. Technol.*, 2024, vol. 6, no. 5, pp. 350–356. <https://doi.org/10.1134/S2517751624600821>.
4. Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsufov E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I. Development of composite ultrafiltration membrane from fly ash microspheres and alumina nanofibers for efficient dye removal from aqueous solutions. *Ceram. Int.*, 2024, vol. 50, no. 24, pt. A, pp. 52890–52903. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.141>.
5. Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Nebesskaya A.P. Regeneration of waste motor oils using membranes (a review). *Pet. Chem.*, 2025, vol. 65, no. 1, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1134/S0965544124080139>.
6. Sánchez-Arévalo C.M., Vincent-Vela M.C., Luján-Facundo M.-J., Álvarez-Blanco S. Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2023, vol. 177, pp. 118–137. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.073>.
7. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes. *Fuel*, 1997, vol. 76, no. 9, pp. 821–828. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4).
8. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation. *Science*, 2022, vol. 376, no. 6597, pp. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>.
9. Lai W.-C., Smith K.J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes. *Fuel*, 2001, vol. 80, no. 8, pp. 1121–1130. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00177-0).
10. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2012, vols. 82–83, pp. 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>.
11. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no. 1, pp. 300–306. <https://doi.org/10.1021/ef100986m>.
12. Tsang Mui Ching M.-J., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 9, pp. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/ef100645b>.
13. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V. Separation of archipelago- and continent-type asphaltenes on ultrafiltration membranes. *Membr. Membr. Technol.*, 2021, vol. 3, no. 2, pp. 139–145. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020098>.
14. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation. *Fuel Process. Technol.*, 2014, vol. 119, pp. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>.
15. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P. Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil. *Membranes*, 2023, vol. 13, no. 9, art. 775. <https://doi.org/10.3390/membranes13090775>.

16. Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M. Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurised CO₂. *Desalination*, 2002, vol. 144, nos. 1–3, pp. 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00308-9).
17. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. Asphaltenes size polydispersity reduction by nano-and ultrafiltration separation methods—comparison with the flocculation method. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP*, 2008, vol. 63, no. 1, pp. 139–149. <https://doi.org/10.2516/ogst:2008003>.
18. Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 20, art. 2910. <https://doi.org/10.3390/polym16202910>.
19. Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J. Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling. *Algal Res.*, 2016, vol. 19, pp. 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>.
20. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P. Oil deasphalting using ultrafiltration pan membranes. *Membr. Membr. Technol.*, 2023, vol. 5, no. 6, pp. 454–466. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060094>.
21. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Bakhtin D.S., Baskakov S.A., Kanatieva A.Yu. Fabrication of ultrafiltration membranes from PAN composites and hydrophilic particles for isolation of heavy oil components. *Membr. Membr. Technol.*, 2023, vol. 5, no. 4, pp. 290–301. <https://doi.org/10.1134/S2517751623040078>.
22. Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M. Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile–butadiene–styrene–based nanofiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, no. 26, art. 44993. <https://doi.org/10.1002/app.44993>.
23. Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., Volkov A.V. Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating. *React. Funct. Polym.*, 2021, vol. 158, art. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>.
24. Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A. Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 21, art. 4603. <https://doi.org/10.3390/polym14214603>.
25. Kim I.-C., Lee K.-H. Effect of various additives on pore size of polysulfone membrane by phase-inversion process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 89, no. 9, pp. 2562–2566. <https://doi.org/10.1002/app.12009>.
26. Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H., Suen M.-C., Lai J.-Y. Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 368, nos. 1–2, pp. 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.057>.
27. Wu Q.-Y., Liu B.-T., Li M., Wan L.-S., Xu Z.-K. Polyacrylonitrile membranes via thermally induced phase separation: Effects of polyethylene glycol with different molecular weights. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 437, pp. 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.018>.
28. Tham H.M., Wang K.Y., Hua D., Japip S., Chung T.-S. From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 542, pp. 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.024>.
29. Pérez-Álvarez L., Matas J., Gómez-Galván F., Ruiz-Rubio L., León L.M., Vilas-Vilela J.L. Branched and ionic β -cyclodextrins multilayer assembling onto polyacrylonitrile membranes for removal and controlled release of triclosan. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 156, pp. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.020>.
30. Barth C., Gonçalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during

- formation on their performance. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 169, no. 2, pp. 287–299. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00344-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00344-0).
31. Yushkin A., Balyin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A. Fabrication of polyacrylonitrile UF membranes by VIPS method with acetone as co-solvent. *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 5, art. 523. <https://doi.org/10.3390/membranes12050523>.
32. Anokhina T., Borisov I., Yushkin A., Vaganov G., Didenko A., Volkov A. Phase separation within a thin layer of polymer solution as prompt technique to predict membrane morphology and transport properties. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. 2785. <https://doi.org/10.3390/polym12122785>.
33. Saini B., Sinha M.K., Dey A. Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2022, vol. 161, pp. 684–702. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>.
34. Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J. The establishment of PES/AMPS-PAN ultrafiltration membrane with the property of self-repairing both physical and chemical damage. *J. Membr. Sci.*, 2023, vol. 687, art. 122051. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122051>.
35. Raeva A., Matveev D., Bezrukov N., Grushevenko E., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Anokhina T., Khashirova S., Borisov I. Highly permeable ultrafiltration membranes based on polyphenylene sulfone with cardo fragments. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 5, art. 703. <https://doi.org/10.3390/polym16050703>.
36. Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I. Effect of composition and viscosity of spinning solution on ultrafiltration properties of polyphenylene sulfone hollow-fiber membranes. *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 11, art. 1113. <https://doi.org/10.3390/membranes12111113>.
37. Apel P. Yu., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavl'tsev A.B. Fouling and membrane degradation in electromembrane and baromembrane processes. *Membr. Membr. Technol.*, 2022, vol. 4, no. 2, pp. 69–92. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>.
38. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Requena A.M.S. *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2008. 1184 p. <https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
39. Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G., Ohkuma N. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Res.*, 2004, vol. 38, nos. 14–15, pp. 3431–3441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.007>.
40. Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *J. Water Process Eng.*, 2014, vol. 1, pp. 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>.

Информация об авторах

Александра Павловна Небесская, младший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

Юлия Вадимовна Шворобей, старший лаборант лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: shvorobeyjulia@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8813-0142>

Татьяна Николаевна Лебедева, кандидат химических наук, научный сотрудник отдела «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

E-mail: ltl@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0537-0927>

Константин Васильевич Почивалов, доктор химических наук, главный научный сотрудник отдела «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокмполитов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: pkv@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4570-0284>

Алексей Александрович Юшкин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: halex@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

Алексей Владимирович Волков, доктор химических наук, профессор РАН, советник директора, главный научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Author Information

Aleksandra P. Nebesskaya, Junior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

Yulia V. Shvorbey, Senior Laboratory Assistant, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: shvorbeyjulia@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8813-0142>

Tatyana N. Lebedeva, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Department of Scientific and Engineering Bases of Obtaining Functional Materials and Nanocomposites, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

E-mail: ltm@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0537-0927>

Konstantin V. Pochivalov, Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Department of Scientific and Engineering Bases of Obtaining Functional Materials and Nanocomposites, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

E-mail: pkv@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4570-0284>

Alexey A. Yushkin, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: halex@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

Alexey V. Volkov, Dr. Sci. (Chemistry), Professor of Russian Academy of Sciences, Advisor to the Director, Chief Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Поступила в редакцию 11.06.2025

Принята к публикации 04.08.2025

Received June 11, 2025

Accepted August 4, 2025

Оригинальная статья

УДК 66.081.6

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>**Температурные зависимости газотранспортных параметров
лестничного полифенилсилсесквиоксана****В.Е. Рыжих¹, Р.Ю. Никифоров¹, Е.В. Башкова^{1, 2, 3}✉, Т.О. Ершова^{1, 2}, Т.С. Анохина¹**¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва, Россия*²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
г. Москва, Россия*³*Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия*✉ evbashkova@gmail.com**Аннотация**

Исследованы температурные зависимости коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости образцов лестничного полифенилсилсесквиоксана (л-ПФСС) с тремя молекулярными массами: 400, 600 и 1000 кДа. Полученные газотранспортные параметры и температурные коэффициенты образцов л-ПФСС сопоставлены с аналогичными характеристиками других кремний-содержащих полимеров. Установлено, что по этим свойствам наиболее близким к исследуемому полимеру является не структурно родственный полидиметилсилоксан (ПДМС), а стеклообразный поливинилтриметилсилан (ПВТМС). Значения полученных по температурным зависимостям теплот сорбции для исследуемых образцов ближе к представленным в литературе данным для поли-триметилсилилпропина (ПТМСП), тогда как значения энергий активации диффузии ближе к таковым для ПДМС и ПВТМС, что может свидетельствовать о наличии в л-ПФСС замкнутых элементов свободного объема, сравнимых по размеру с таковыми для ПТМСП. Тенденция роста коэффициента проницаемости л-ПФСС с температурой показывает преимущественное влияние диффузионной составляющей. Показано отсутствие влияния молекулярной массы л-ПФСС на его газотранспортные свойства в диапазоне 400–1000 кДа. Таким образом, получение асимметричных и композиционных мембран ограничено исключительно механическими свойствами и растворимостью л-ПФСС с различной молекулярной массой.

Ключевые слова: коэффициент проницаемости, коэффициент диффузии, энергия активации диффузии, энергия активации проницаемости, лестничный полифенилсилсесквиоксан.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-10256, <https://rscf.ru/project/23-79-10256/>) и в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Для цитирования: Рыжих В.Е., Никифоров Р.Ю., Башкова Е.В., Ершова Т.О., Анохина Т.С. Температурные зависимости газотранспортных параметров лестничного полифенилсилсесквиоксана // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 689–701. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>

Temperature dependences of gas transport parameters of ladder-like polyphenylsilsesquioxane

V.E. Ryzhikh¹, R.Yu. Nikiforov¹, E.V. Bashkova^{1, 2, 3} ✉, T.O. Ershova^{1, 2}, T.S. Anokhina¹

¹*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

✉ evbashkova@gmail.com

Abstract

The temperature dependences of the diffusion, solubility, and permeability coefficients for ladder-like polyphenylsilsesquioxane (L-PPSQ) samples with molecular weights of 400, 600, and 1000 kDa were analyzed. A comparison, in terms of the gas transport parameters and temperature coefficients, with other silicon-containing polymers revealed that L-PPSQ is most similar to glassy polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) rather than to polydimethylsiloxane (PDMS), which is structurally related to it. The heat of sorption values obtained for the studied samples using the temperature dependences are consistent with those from the literature for polytrimethylsilylpropyne (PTMSP), while their diffusion activation energies are more in agreement with PDMS and PVTMS, which may indicate the presence of enclosed free volume elements in L-PPSQ, comparable in size to the ones in PTMSP. The observed tendency of the permeability coefficient to increase with temperature confirms the dominant contribution of the diffusion component of permeability in L-PPSQ. The molecular weight of L-PPSQ was found to have no influence on its gas transport properties in the range of 400–1000 kDa. Therefore, the production of asymmetric and composite membranes is limited solely by the mechanical properties and solubility of L-PPSQ with different molecular weights.

Keywords: permeability coefficient, diffusion coefficient, diffusion activation energy, permeability activation energy, ladder-like polyphenylsilsesquioxane

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-79-10256, <https://rscf.ru/project/23-79-10256/>) and as part of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. 075-00276-25-00). All experiments were performed using the equipment of the Center for Collective Use of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences.

For citation: Ryzhikh V.E., Nikiforov R.Yu., Bashkova E.V., Ershova T.O., Anokhina T.S. Temperature dependences of gas transport parameters of ladder-like polyphenylsilsesquioxane. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 689–701. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>. (In Russian)

Введение

Кремнийсодержащие полимеры активно исследуются в рамках мембранного материаловедения, так как многие представители таких полимеров обладают набором свойств, позволяющим внедрять эти материалы в промышленные процессы мембранного разделения газов. Они относятся к различным классам полимеров, в том числе высокоэластическим (силоксановые каучуки [1]) и стеклообразным (полинонборнены [2–4], полиацетилены [5–7] и др.). Кроме того, кремнийсодержащие полимеры характеризуются различным уровнем газопроницаемости, что позволяет выделить среди них высокопроницаемые (политриметилсилилпропин (ПТМСП) [7, 8], аддитивные полинонборнены [3, 4]), среднепроницаемые (поливинилтриметилсилан (ПВТМС) [9], метатезисные полинонборнены [2]) и низкопроницаемые (полиимиды с кремнийсодержащими диангидридами [10] или диаминами [11]) полимеры. В промышленных процессах газоразделения широко применяют силоксановые каучуки (например, полидиметилсилоксан (ПДМС)). Как правило, это высокоэластические полимеры, которые за счет особенностей структуры имеют гибкие и подвижные цепи, а также высокий свободный объем, что выгодно для разделения смесей углеводородов, а также других органических смесей.

В отличие от линейных полисилоксанов лестничный полифенилсилсесквиоксан (л-ПФСС) относится к стеклообразным полимерам. Его лестничная структура определяет такие уникальные свойства, как термическая и окислительная стабильность, механическая прочность, а способность растворяться в различных органических растворителях обеспечивает перерабатываемость данного полимера в изделия. Такой набор свойств обусловил интерес к л-ПФСС, поэтому метод синтеза л-ПФСС со времен первого его получения в 1960 году [12] усовершенствовался с целью снижения расхода реагентов и обеспечения стабильности характеристик данного материала [13–16]. В начале 90-х годов XX века в работе [17] проведено исследование коэффициента проницаемости л-ПФСС (образец с $M_w \sim 500\text{--}1000$ кДа) при одной температуре (25 °С для O_2 и N_2 , 35 °С для CO_2 и CH_4). Установлено, что вопреки ожиданиям такой полимер оказался не очень эффективным молекулярным ситом, однако результаты оценки межцепных расстояний показали возможное наличие большого свободного объема в л-ПФСС, что делает его привлекательным для подробного изучения в качестве мембранного материала. В работе [18] были получены образцы л-ПФСС с различной молекулярной массой (400, 600 и 1000 кДа). Настоящая работа является продолжением исследования полученных образцов с точки зрения перспективы их применения в мембранном разделении газов. Основной акцент сделан на оценке газотранспортных свойств л-ПФСС с различной молекулярной массой в зависимости от температуры и получении температурных коэффициентов газотранспортных параметров. Кроме того, изучено влияние молекулярной массы л-ПФСС на характеристики газопереноса, чтобы оценить значимость этого параметра для процессов формирования мембран.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы. Очистку растворителей проводили в соответствии с процедурой, описанной в [19]. Толуол перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона. В работе использовали гидроксид натрия, пиридин, триметилхлорсилан и HCl от Aldrich (Германия), а также безводный аммиак от Spectra Gases Inc. (Канада). *Цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанол получали согласно описанной ранее методике [20].

1.2. Синтез л-ПФСС с молекулярной массой 400 и 600 кДа (л-ПФСС-400 и л-ПФСС-600). Исходный мономер загружали в стальной автоклав ($V = 20$ мл), в который при захлаживании до -50 °С закачивали аммиак. Затем автоклав термостатировали при 100 °С (для л-ПФСС-400) или 150 °С (для л-ПФСС-600) в течение 4 ч, после чего проводили декомпрессию аммиака. В результате были получены полимеры с молекулярной массой 400 кДа ($M_w = 398$ кДа, $M_n = 135$ кДа и $PDI = 2.9$) и 600 кДа ($M_w = 588$ кДа, $M_n = 182$ кДа и $PDI = 3.2$) с выходами 98 и 96 % соответственно.

1.3. Синтез л-ПФСС с молекулярной массой 1000 кДа (л-ПФСС-1000). Если продукт реакции, полученный в ходе синтеза при 150 °С в течение 4 ч, подвергнуть повторной реакции конденсации в тех же условиях, можно получить л-ПФСС с молекулярной массой ~ 1000 кДа (л-ПФСС-1000). Такой эффект достигается за счет удаления воды, выделяющейся в ходе процесса конденсации, из зоны реакции при декомпрессии аммиака. Таким способом был получен полимер с молекулярной массой 1000 кДа ($M_w = 1057$ кДа, $M_n = 344$ кДа и $PDI = 3.1$) с выходом 93 %.

1.4. Характеристики л-ПФСС. Молекулярную массу полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu Corporation, Япония) с рефрактометрическим (RID-20A) и фотодиодным (SPD-M20A) детекторами на колонке Phenogel 10^5 Å (размер 300×7.8 мм) с использованием в качестве элюента тетрагидрофурана. Внутренним стандартом выступал полистирол. Данные по среднемассовой (M_w), среднечисловой (M_n) молекулярной массе исследованных полимеров, а также их индекс полидисперсности (PDI) представлены в разделах 1.2 и 1.3.

Температуру стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo DSC 3+ (Mettler Toledo, США). Показано, что температура стеклования л-ПФСС выше температуры разложения (>500 °С) для всех рассматриваемых образцов.

1.5. Получение сплошных пленок из л-ПФСС и измерение их газотранспортных свойств. Пленки для измерения газотранспортных свойств получали из 2 %-ного (масс.) раствора в хлороформе посредством отливки на коммерческий целлофан. Целлофан растягивали на металлическом кольце диаметром 7.5 см и фиксировали. Кольцо устанавливали на стеклянном столике целлофаном вниз. Затем с помощью пипетки с фильтром из минеральной ваты наносили на целлофан раствор полимера и накрывали металлическое кольцо чашкой Петри, оставляя просвет (~ 0.5 см) между кольцом и чашкой для медленного испарения растворителя. Систему выдерживали несколько дней с последующей сушкой до достижения постоянной массы образца. Затем с помощью дистиллированной воды отделяли пленку от целлофана и дополнительно просушивали и вакуумировали в течение нескольких дней. Толщина полученных пленок составляла 20–30 мкм.

Отсутствие остаточного растворителя доказывали с помощью термогравиметрического анализа на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия) на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 10 °С/мин в диапазоне температур от 35 до 950 °С. Изменение масс образцов в диапазоне температур до 250 °С не превышало 2 %, что свидетельствует о низком содержании остаточного хлороформа в образцах пленок.

Для измерения газотранспортных свойств из полученных пленок вырезали диск диаметром 4.6 см. Коэффициенты проницаемости (P) и диффузии (D) измеряли барометрическим методом на термостатируемой установке с датчиком давления Baratron (MKS Instruments,

США) при температурах около 25, 35 и 45 °С, давлении над мембраной 800–900 Торр и давлении под мембраной 0–5 Торр. Это позволяет исключить проницаемость и диффузию в направлении, обратном направлению потока газа. Для оценки коэффициента диффузии использовали метод Дэйнеса–Баррера (по времени запаздывания) и расчет проводили по уравнению 1

$$D = \frac{d}{6\theta}, \quad (1)$$

где d – толщина исследуемой пленки (см), а θ – время запаздывания (с). Измерения стационарного потока через пленку проводили при времени эксперимента более $(4-6)\theta$.

Коэффициенты растворимости (S) определяли как $S = P/D$.

Изначально измерения проводили на установке с масляным насосом, который позволял достигать глубокого вакуума до 10^{-3} Торр. Однако ошибка линейаризации температурных коэффициентов для л-ПФСС-1000 была достаточно велика, поэтому дальнейшие измерения для л-ПФСС-600 и л-ПФСС-400 проводили на установке с двумя насосами: мембранным (вакуум до 1 Торр) и турбомолекулярным (вакуум до 10^{-3} – 10^{-4} Торр). Сопоставимость значений P , D и S , получаемых на разных установках, проверена на двух пленках л-ПФСС-600, и показано отсутствие статистически значимых отличий параметров с учетом погрешностей.

1.6. Ошибки измерений газотранспортных свойств. Ошибка измерения коэффициента диффузии суммируется из удвоенной погрешности определения толщины пленки и погрешности определения времени запаздывания. Ошибка измерения коэффициента проницаемости складывается из погрешности определения натекания в подмембранный объем, погрешности измерения надмембранного давления, погрешности определения толщины и удвоенной погрешности определения диаметра пленки. Таким образом суммарная ошибка измерения не превышает 5 % для P , 10 % для D и 20 % для расчетного значения S .

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Температурные зависимости газотранспортных параметров л-ПФСС. Установлены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для образцов пленок л-ПФСС с молекулярной массой 1000, 600 и 400 кДа при трех температурах (табл. 1).

Для оценки положения исследованных образцов л-ПФСС среди других кремнийсодержащих полимеров построены зависимости $\ln D$ от эффективного диаметра диффузанта (d^2 [11]) и зависимости $\ln S$ от потенциала парного взаимодействия Леннард-Джонса (ϵ/k [11]), которые представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, а, зависимости $\ln D$ от d^2 для высокопроницаемых ПДМС ($M_w \sim 100$ кДа, $T_g \sim -130$ °С) и ПТМСП ($M_w \sim 1350$ кДа, $T_g \sim 280$ °С) лежат значительно выше, чем для ПВТМС ($M_w \sim 1000$ кДа, $T_g \sim 150$ – 180 °С) и исследуемых образцов л-ПФСС, а также угол наклона данных зависимостей больше для всех рассмотренных стеклообразных полимеров по сравнению с углом наклона зависимости для ПДМС. Это показывает, что исследованные образцы л-ПФСС по величине и характеру диффузии газов схожи со среднепроницаемым стеклообразным полимером ПВТМС.

Табл. 1. Газотранспортные параметры для л-ПФСС при давлении ~1 атм и температурах 25, 35 и 45 °С
Table 1. Gas transport parameters of L-PPSQ at a pressure of ~1 атм and temperatures of 25, 35, and 45 °С

Газ	P , Баррер			$D \times 10^8$, см ² /с			S , см ³ (н.у.)/(см ³ ×атм)		
л-ПФСС, $M_w = 1000$ кДа									
	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С
He	29	28	36	—	—	—	—	—	—
H ₂	49	46	57	—	—	—	—	—	—
O ₂	18	16	19	35	39	55	0.40	0.31	0.27
N ₂	5.2	4.8	6.0	13	17	32	0.30	0.21	0.14
CO ₂	123	111	113	21	26	41	4.5	3.2	2.1
CH ₄	11	11	13	5.5	8.7	15	1.5	1.0	0.67
л-ПФСС, $M_w = 600$ кДа									
	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С
He	33	41	49	—	—	—	—	—	—
H ₂	58	70	82	—	—	—	—	—	—
O ₂	23	26	29	39	51	68	0.45	0.38	0.33
N ₂	7.3	8.1	9.7	17	22	31	0.34	0.28	0.24
CO ₂	173	174	180	33	43	59	4	3	2.4
CH ₄	15	18	21	8.0	12	18	1.3	1.0	0.87
л-ПФСС, $M_w = 400$ кДа									
	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С
He	33	40	47	—	—	—	—	—	—
H ₂	57	66	78	—	—	—	—	—	—
O ₂	20	23	26	36	48	62	0.42	0.36	0.32
N ₂	5.9	7.0	8.5	15	21	31	0.30	0.26	0.21
CO ₂	147	150	158	28	39	53	3.9	2.9	2.3
CH ₄	13	15	19	7.3	11	17	1.3	1.0	0.85

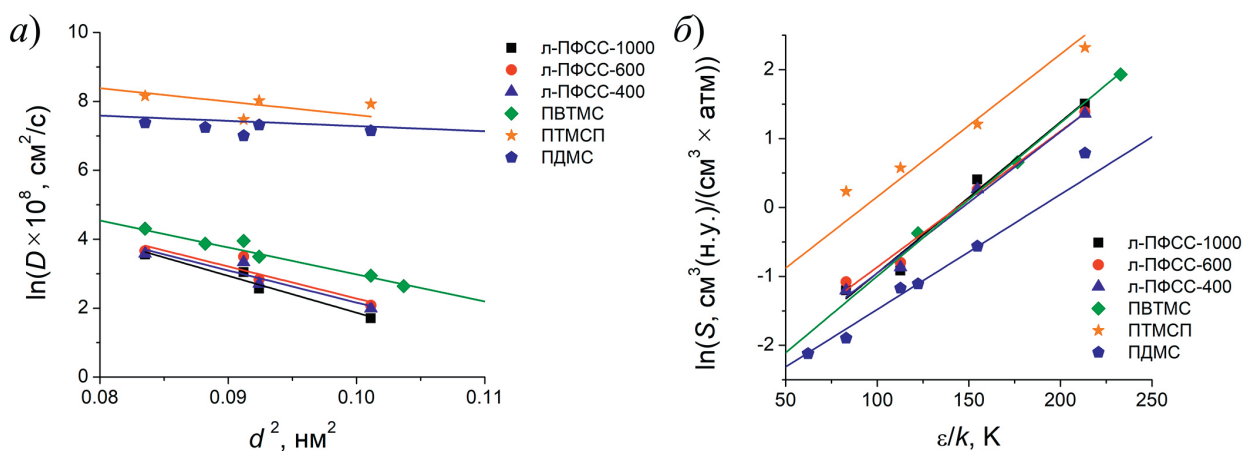


Рис. 1. Зависимости $\ln D$ от d^2 (а) и $\ln S$ от ε/k (б) для ряда кремнийсодержащих полимеров (образцы л-ПФСС с $M_w = 400$ – 1000 кДа при 25 °С, ПВТМС [9], ПТМСП [8] и ПДМС [1])

Fig. 1. Plots $\ln D$ vs. d^2 (a) and $\ln S$ vs. ε/k (b) for some silicon-containing polymers (L-PPSQ samples with $M_w = 400$ – 1000 kDa at 25 °С, PVTMS [9], PTMSP [8], and PDMS [1])

Для зависимостей $\ln S$ от ε/k нижнюю и верхнюю границы на рис. 1, б формируют ПДМС и ПТМСП соответственно. При этом различия между значениями коэффициентов растворимости этих двух полимеров составляют ~ 2 порядка. Исследуемые образцы л-ПФСС, как и ПВТМС, занимают промежуточное положение между ПДМС и ПТМСП. Таким образом, образцы л-ПФСС по величинам коэффициентов растворимости имеют сходство с ПВТМС.

Полученные результаты позволяют считать, что ПФСС, будучи стеклообразным полимером, проявляет свойства, которые сходны со свойствами других кремнийсодержащих стеклообразных полимеров, а не структурно-родственного ПДМС.

Для пленок л-ПФСС построены температурные зависимости для P , D и S (рис. 2).

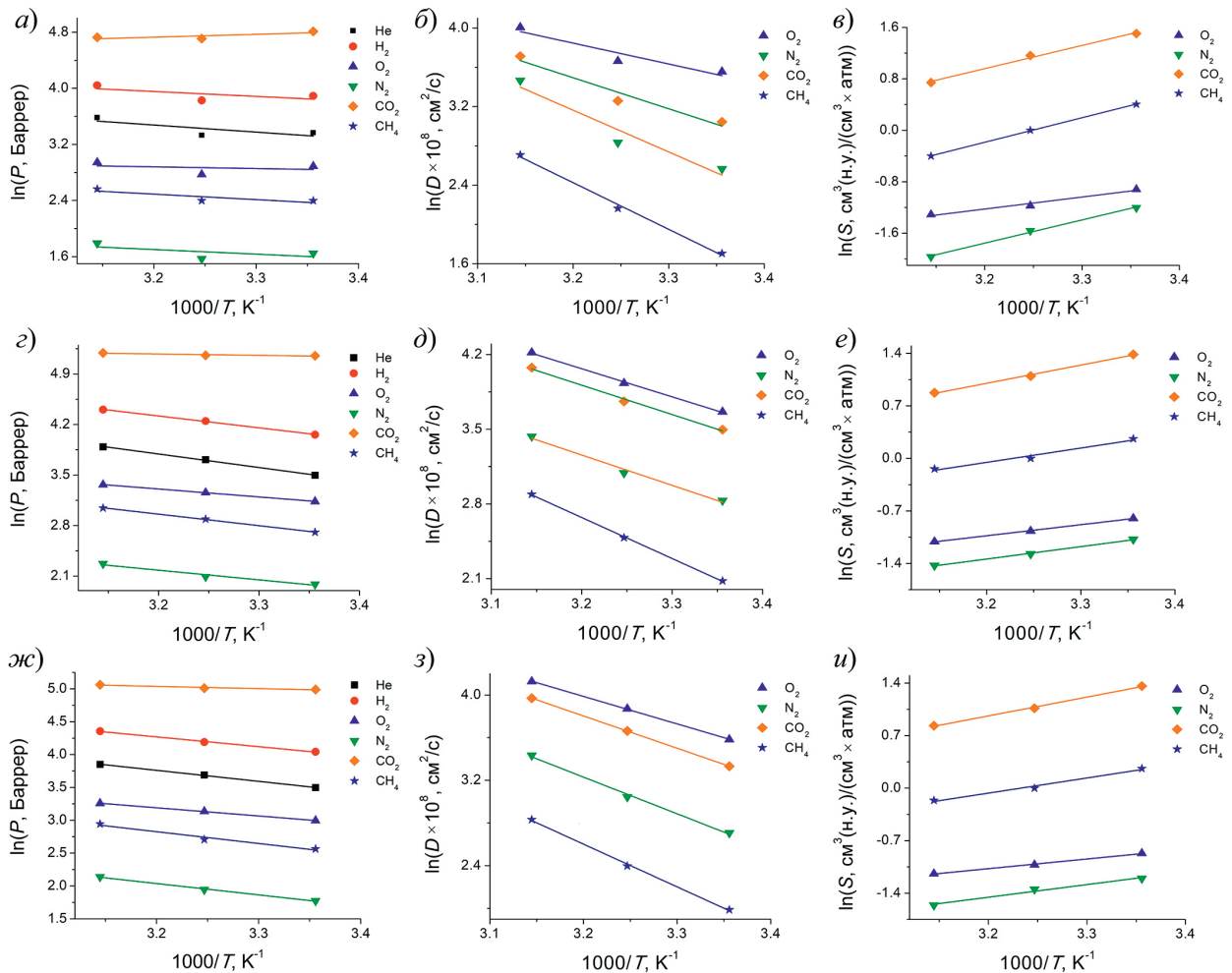


Рис. 2. Температурные зависимости газотранспортных параметров (P (а, г, ж), D (б, д, з), S (в, е, и)) для л-ПФСС-1000 (а–в), л-ПФСС-600 (г–е) и л-ПФСС-400 (ж–и)

Fig. 2. Temperature dependences of gas transport parameters (P (a, d, g), D (b, e, h), S (c, f, i)) for L-PPSQ-1000 (a–c), L-PPSQ-600 (d–f), and L-PPSQ-400 (g–i)

Коэффициенты диффузии возрастают с повышением температуры, а коэффициенты растворимости убывают, что соответствует классическим представлениям о характере зависимостей коэффициентов диффузии и растворимости от температуры. Анализ рис. 2, а, г и ж показывает небольшое возрастание коэффициентов проницаемости с повышением температуры, что может указывать на больший вклад коэффициента диффузии в температурные зависимости проницаемости.

По уравнениям Аррениуса были рассчитаны температурные коэффициенты газотранспортных параметров. Коэффициенты E_p , E_D и ΔH_s представлены в табл. 2.

Табл. 2. Кажущаяся энергия активации проницаемости (E_p), энергия активации диффузии (E_D) и теплота сорбции (ΔH_s) для исследуемых л-ПФСС и ряда других кремнийсодержащих полимеров

Table 2. Apparent permeability activation energy (E_p), diffusion activation energy (E_D), and heat of sorption (ΔH_s) of the studied L-PPSQ and some other silicon-containing polymers

Газ	E_p , кДж/моль					
	л-ПФСС-1000	л-ПФСС-600	л-ПФСС-400	ПДМС [1]	ПВТМС [9]	ПТМСП [8]
He	8.2	14.8	13.8	—	13.4	2.18
H ₂	5.8	13.0	12.0	—	14.7	—
O ₂	2.2	9.8	10.8	8.7	12.6	−6.36
N ₂	5.5	11.6	14.2	10.1	15.9	−4.9
CO ₂	−3.1	1.5	2.8	−0.7	5.9	−10.84
CH ₄	6.3	13.8	14.1	6.8 [21]	13.0	−6.49
	E_D , кДж/моль					
	л-ПФСС-1000	л-ПФСС-600	л-ПФСС-400	ПДМС [1]	ПВТМС [9]	ПТМСП [8]
O ₂	17.0	22.2	21.0	—	18.0	4.9
N ₂	34.0	25.9	28.0	—	18.4	6.1
CO ₂	25.1	22.1	24.7	—	17.6	6.5
CH ₄	37.5	30.7	32.6	12.6	23.9	7.5
	ΔH_s , кДж/моль					
	л-ПФСС-1000	л-ПФСС-600	л-ПФСС-400	ПДМС [1]	ПВТМС [9]	ПТМСП [8]
O ₂	−14.6	−12.4	−10.5	—	−5.4	−11.3
N ₂	−28.0	−14.4	−13.7	—	−2.5	−11.0
CO ₂	−28.5	−19.0	−20.4	—	−11.7	−17.4
CH ₄	−30.1	−15.3	−16.5	−5.8	−10.9	−13.9

Сравнение данных по температурным коэффициентам газотранспортных параметров для образцов л-ПФСС (табл. 2) показывает, что энергии активации проницаемости и диффузии л-ПФСС значительно отличаются от соответствующих значений для высокопроницаемого полимера ПТМСП и существенно приближаются к значениям для ПДМС и ПВТМС. Однако величины теплоты сорбции для исследуемых образцов ближе к значениям, представленным в литературе для ПТМСП. Одним из вероятных объяснений этого может быть образование в л-ПФСС замкнутых (несвязных) элементов свободного объема с размером, сопоставимым с таковым для ПТМСП. Для подтверждения подобной гипотезы требуется проведение дополнительного исследования организации свободного объема в полимере методом спектроскопии времени жизни аннигиляции позитрония либо методами молекулярно-динамического моделирования.

2.2. Зависимости газотранспортных параметров л-ПФСС от молекулярной массы. На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости от молекулярной массы образца при 25 °С. В пределах ошибки эксперимента все три параметра остаются практически постоянными. Таким образом, при получении мембран

из образцов с более низкой молекулярной массой снижения газотранспортных параметров не ожидается. Следовательно, при планировании исследования асимметричных и композиционных мембран на основе л-ПФСС основным фактором, влияющим на выбор молекулярной массы полимера, будет механическая прочность получаемых изделий, а также растворимость полимера. Эти сведения могут помочь в постановке процессов формирования мембран из л-ПФСС с оптимальным сочетанием физико-химических и газоразделительных свойств.

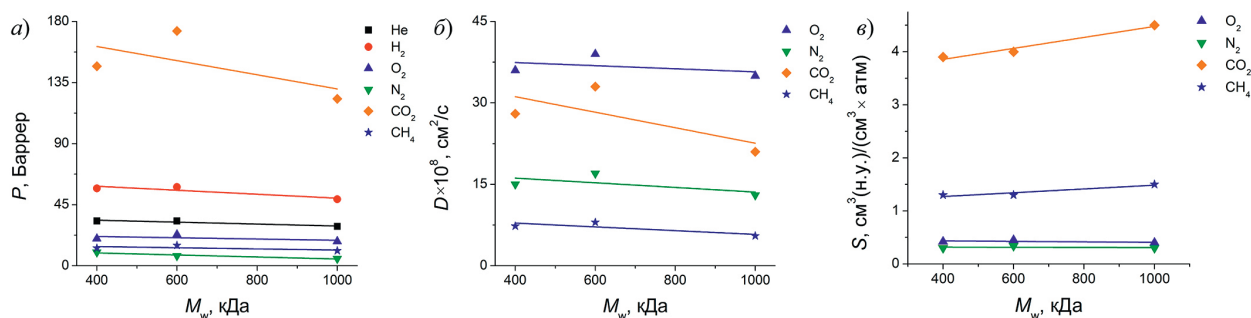


Рис. 3. Зависимости газотранспортных параметров (P (а), D (б), S (в)) при 25 °С от молекулярной массы л-ПФСС

Fig. 3. Dependences of gas transport parameters (P (a), D (b), S (c)) on the molecular weight of L-PPSQ at 25 °C

Закключение

Результаты оценки газотранспортных свойств образцов лестничного полифенилсилсеквиоксана (л-ПФСС) с молекулярными массами 400, 600 и 1000 кДа при температурах 25, 35 и 45 °С демонстрируют перспективность дальнейшего изучения л-ПФСС в качестве мембранного материала. Наблюдаемые температурные зависимости газотранспортных параметров, а также влияние на них молекулярной массы полимера открывают возможности для подбора оптимальных свойств композиционных мембран на основе л-ПФСС для решения конкретных задач газоразделения. Показано, что формирование мембранных изделий будет ограничиваться лишь технологическими параметрами (растворимость, механические свойства). Несмотря на то, что л-ПФСС не является высокопроницаемым полимером, его уникальные свойства (термическая и химическая стабильность) в сочетании с возможностью «тонкой регулировки» газотранспортных характеристик, делают его привлекательным кандидатом для использования в экстремальных условиях или для разделения сложных газовых смесей, то есть в тех случаях, когда стабильность и селективность имеют первостепенное значение. Дальнейшие исследования, направленные на модификацию структуры л-ПФСС и создание композиционных мембран на его основе, могут значительно расширить область применения этого материала в мембранной технологии.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Robb W.L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1968. V. 146, No 1. P. 119–137. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>.
2. Грингольц М.Л., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Роган Ю.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. Синтез и газоразделительные свойства метатезисных полинорборненов с различ-

- ным положением одной и двух групп SiMe_3 в мономерном звене // Высокомолек. соед. Сер. А. 2009. Т. 51, № 11. С. 1970–1977.
3. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh.* Synthesis of high molecular weight poly[3- $\{\text{tris}(\text{trimethylsiloxy})\text{silyl}\}$ tricyclononenes-7] and their gas permeation properties // *Macromolecules*. 2011. V. 44, No 17. P. 6637–6640. <https://doi.org/10.1021/ma201486d>.
 4. *Chapala P., Bermeshev M., Starannikova L., Borisov I., Shantarovich V., Lakhtin V., Volkov V., Finkelshtein E.* Synthesis and gas-transport properties of metathesis polytricyclononenes bearing three Me_3Si groups per monomer unit // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217, No 17. P. 1966–1976. <https://doi.org/10.1002/macp.201600232>.
 5. *Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T.* Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes // *Polymer*. 1988. V. 29, No 11. P. 2041–2049. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90178-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90178-4).
 6. *Sakaguchi T., Takeda A., Hashimoto T.* Highly gas-permeable silanol-functionalized poly(diphenylacetylene)s: Synthesis, characterization, and gas permeation property // *Macromolecules*. 2011. V. 44, No 17. P. 6810–6817. <https://doi.org/10.1021/ma201280s>.
 7. *Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P.* Gas and vapor permeation and sorption in poly (trimethylsilylpropyne) // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 60, No 1. P. 13–24. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80321-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80321-X).
 8. *Старанникова Л.Э., Тепляков В.В.* Газопроницаемость поли[1-(триметилсилил)-1-пропина]: оценка экспериментальных данных и расчетных методов // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1997. Т. 39, № 10. С. 1690–1696.
 9. *Тепляков В.В., Дургарьян С.Г.* Температурные параметры газопроницаемости полимеров // *Высокомол. соед. Сер. А*. 1984. Т. 26, № 10. С. 2159–2164.
 10. *Stern S.A., Vaidyanathan R., Pratt J.R.* Structure/permeability relationships of siliconcontaining polyimides // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 49, No 1. P. 1–14. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)80774-7](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)80774-7).
 11. *Nakagawa T., Nishimura T., Higuchi A.* Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 206, Nos 1–2. P. 149–163. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00775-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00775-X).
 12. *Brown J.F., Jr., Vogt L.H., Jr., Katchman A., Eustance J.W., Kiser K.M., Krantz K.W.* Double chain polymers of phenylsilsesquioxane // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82, No 23. P. 6194–6195. <https://doi.org/10.1021/ja01508a054>.
 13. *Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Levin V.Y.* Some physical properties of organosilicon ladder polymers // *Annu. Rev. Mater. Res.* 1978. V. 8. P. 313–326. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.08.080178.001525>.
 14. *Yang X.-f., Cao C., Chen Z.-h., Liu J., Luo M.-x., Lai G.-q.* Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template // *Chin. J. Polym. Sci.* 2015. V. 33, No 9. P. 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1678-z>.
 15. *Yang X., Cao C., Chen Z., Liu J., Bassindale A.R., Lai G.* Preparation and characterization of a type of ladder-like poly(phenyl silsesquioxane) based hybrid star-shaped copolymer of ϵ -caprolactone // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132, No 31. Art. 42335. <https://doi.org/10.1002/app.42335>.
 16. *Choi S.-S., Lee A.S., Hwang S.S., Baek K.-Y.* Structural control of fully condensed polysilsesquioxanes: Ladderlike vs cage structured polyphenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2015. V. 48, No 17. P. 6063–6070. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01539>.
 17. *Mi Y., Stern S.A.* Gas permeability of a new silicone ring polymer: Isotactic poly(phenyl silsesquioxane) // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1991. V. 29, No 4. P. 389–393. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290401>.
 18. *Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M.* Pervaporation and gas separation properties of high-

- molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes // *Polymers*. 2023. V. 15, No 15. Art. 3277. <https://doi.org/10.3390/polym15153277>.
19. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical data, Techniques, and References. New York, NY: Wiley VCH, 1972. 537 p.
 20. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Molodtsova Y.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. Synthesis and properties of stereoregular cyclic polysilanol: *cis*-[PhSi(O)OH]₄, *cis*-[PhSi(O)OH]₆, and *tris-cis-tris-trans*-[PhSi(O)OH]₁₂ // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41, No 25. P. 6892–6904. <https://doi.org/10.3390/10.1021/ic020546h>.
 21. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. Pure and mixed gas CH₄ and *n*-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane) // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 306, Nos 1–2. P. 75–92. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.014>.

References

1. Robb W.L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1968, vol. 146, no. 1, pp. 119–137. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>.
2. Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Rogan Yu.V., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh. Synthesis and gas separation properties of metathesis polynorbornenes with different positions of one or two SiMe₃ groups in a monomer unit. *Polym. Sci., Ser. A*, 2009, vol. 51, nos. 11–12, art. 1233–1240. <https://doi.org/10.1134/S0965545X0911008X>.
3. Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh. Synthesis of high molecular weight poly[3-{tris(trimethylsiloxy)silyl} tricyclononenes-7] and their gas permeation properties. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 17, pp. 6637–6640. <https://doi.org/10.1021/ma201486d>.
4. Chapala P., Bermeshev M., Starannikova L., Borisov I., Shantarovich V., Lakhtin V., Volkov V., Finkelshtein E. Synthesis and gas-transport properties of metathesis polytricyclononenes bearing three Me₃Si groups per monomer unit. *Macromol. Chem. Phys.*, 2016, vol. 217, no. 17, pp. 1966–1976. <https://doi.org/10.1002/macp.201600232>.
5. Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T. Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes. *Polymer*, 1988, vol. 29, no. 11, pp. 2041–2049. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90178-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90178-4).
6. Sakaguchi T., Takeda A., Hashimoto T. Highly gas-permeable silanol-functionalized poly(diphenylacetylene)s: Synthesis, characterization, and gas permeation property. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 17, pp. 6810–6817. <https://doi.org/10.1021/ma201280s>.
7. Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. Gas and vapor permeation and sorption in poly (trimethylsilylpropyne). *J. Membr. Sci.*, 1991, vol. 60, no. 1, pp. 13–24. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80321-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80321-X).
8. Starannikova L.E., Teplyakov V.V. Gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: Evaluation of experimental data and calculation methods. *Polym. Sci. Ser. A*, 1997, vol. 39, no. 10, pp. 1142–1147.
9. Teplyakov V.V., Durgar'yan S.G. Temperature parameters of the gas permeability of polymers. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1984, vol. 26, no. 10, pp. 2415–2421. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90155-2](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90155-2).
10. Stern S.A., Vaidyanathan R., Pratt J.R. Structure/permeability relationships of siliconcontaining polyimides. *J. Membr. Sci.*, 1990, vol. 49, no. 1, pp. 1–14. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)80774-7](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)80774-7).
11. Nakagawa T., Nishimura T., Higuchi A. Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block. *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 206, nos. 1–2, pp. 149–163. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00775-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00775-X).
12. Brown J.F., Jr., Vogt L.H., Jr., Katchman A., Eustance J.W., Kiser K.M., Krantz K.W. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, no. 23, pp. 6194–6195. <https://doi.org/10.1021/ja01508a054>.

13. Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Levin V.Y. Some physical properties of organosilicon ladder polymers. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 1978, vol. 8, pp. 313–326. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.08.080178.001525>.
14. Yang X.-f., Cao C., Chen Z.-h., Liu J., Luo M.-x., Lai G.-q. Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2015, vol. 33, no. 9, pp. 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1678-z>.
15. Yang X., Cao C., Chen Z., Liu J., Bassindale A.R., Lai G. Preparation and characterization of a type of ladder-like poly(phenyl silsesquioxane) based hybrid star-shaped copolymer of ϵ -caprolactone. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, vol. 132, no. 31, art. 42335. <https://doi.org/10.1002/app.42335>.
16. Choi S.-S., Lee A.S., Hwang S.S., Baek K.-Y. Structural control of fully condensed polysilsesquioxanes: Ladderlike vs cage structured polyphenylsilsesquioxanes. *Macromolecules*, 2015, vol. 48, no. 17, pp. 6063–6070. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01539>.
17. Mi Y., Stern S.A. Gas permeability of a new silicone ring polymer: Isotactic poly(phenyl silsesquioxane). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1991, vol. 29, no. 4, pp. 389–393. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290401>.
18. Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M. Pervaporation and gas separation properties of high-molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes. *Polymers*, 2023, vol. 15, no. 15, art. 3277. <https://doi.org/10.3390/polym15153277>.
19. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. New York, NY, Wiley VCH, 1972. 537 p.
20. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Molodtsova Y.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. Synthesis and properties of stereoregular cyclic polysilanol: *cis*-[PhSi(O)OH]₄, *cis*-[PhSi(O)OH]₆, and *tris-cis-tris-trans*-[PhSi(O)OH]₁₂. *Inorg. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 25, pp. 6892–6904. <https://doi.org/10.3390/10.1021/ic020546h>.
21. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. Pure and mixed gas CH₄ and *n*-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane). *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 306, nos. 1–2, pp. 75–92. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.014>.

Информация об авторах

Виктория Евгеньевна Рыжих, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории мембранного материаловедения (сектор мембранного газоразделения), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: kochenkova@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1338-1231>

Роман Юрьевич Никифоров, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории мембранного материаловедения (сектор мембранного газоразделения), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: nru@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-7279>

Екатерина Васильевна Башкова, инженер-исследователь лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук; младший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук; аспирант кафедры химической физики функциональных материалов, Физтех-школа фотоники, электроники и молекулярной физики, Московский физико-технический институт

E-mail: evbashkova@gmail.com

Татьяна Олеговна Ершова, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

наук; младший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

E-mail: ershovatyana_2995@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5683-9473>

Татьяна Сергеевна Анохина, кандидат химических наук, руководитель лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Author Information

Victoria E. Ryzhikh, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Laboratory of Membrane Material Science (Sector of Membrane Gas Separation), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: kochenkova@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1338-1231>

Roman Yu. Nikiforov, Cand. Sci. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Membrane Material Science (Sector of Membrane Gas Separation), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: nru@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-7279>

Ekaterina V. Bashkova, Research Engineer, Laboratory of Polymer Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Junior Researcher, Laboratory of Organosilicon Compounds, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences; Postgraduate Student, Department of Chemical Physics of Functional Materials, Phystech School of Electronics, Photonics, and Molecular Physics, Moscow Institute of Physics and Technology

E-mail: evbashkova@gmail.com

Tatyana O. Ershova, Cand. Sci. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Junior Researcher, Laboratory of Organosilicon Compounds, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

E-mail: ershovatyana_2995@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5683-9473>

Tatyana S. Anokhina, Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Поступила в редакцию 18.06.2025

Принята к публикации 29.09.2025

Received June 18, 2025

Accepted September 29, 2025

Оригинальная статья

УДК 661.66+678.7

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>**Карбонизированные биополимеры как новый класс экологичных термостабилизирующих модификаторов силоксановых резин****Ю.В. Французова¹✉, А.Ю. Неверовская¹, А.П. Возняковский¹, А.А. Возняковский²**¹*Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева, г. Санкт-Петербург, Россия*²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия*✉ julfran@yandex.ru**Аннотация**

Введение гибридных нанокомпозитов на основе частиц графена, поверхность которого модифицирована нанодисперсными частицами SiO₂, позволяет значительно улучшить термостабильность силоксановых материалов. Карбонизацией рисовой шелухи по разработанному методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен гибридный нанокомпозит – малослойный графен/SiO₂. Установлено, что введение карбонизированного крахмала и карбонизированной рисовой шелухи в резиновые смеси на основе полидиметилсилоксана приводит к незначительному увеличению скорости процесса вулканизации и продолжительности индукционного периода. Оценены упругопрочностные характеристики изготовленных из экспериментальных смесей образцов резины в рамках физико-механических испытаний до и после теплового старения в течение 72 ч при температуре 250 °С. Полученные результаты подтверждают эффективность использования синтезированных добавок в качестве термостабилизаторов силоксановых резин.

Ключевые слова: графеновые нанопластины, карбонизированная рисовая шелуха, силоксановые резиновые смеси, вулканизационные характеристики, упругопрочностные свойства, термоокислительная деструкция.

Для цитирования: Французова Ю.В., Неверовская А.Ю., Возняковский А.П., Возняковский А.А. Карбонизированные биополимеры как новый класс экологичных термостабилизирующих модификаторов силоксановых резин // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 702–712. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>

Carbonized biopolymers as a new class of environmentally friendly thermostabilizing modifiers of siloxane rubbers

Yu.V. Frantsuzova¹✉, A.Yu. Neverovskaya¹, A.P. Voznyakovskii¹, A.A. Vozniakovskii²

¹Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev,
St. Petersburg, Russia

²Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

✉ julfran@yandex.ru

Abstract

The introduction of hybrid nanocomposites with graphene particles in which surfaces are modified by nano-dispersed SiO₂ significantly improves the thermal stability of siloxane materials. By carbonizing rice husk using a tailored method of self-propagating high-temperature synthesis, a hybrid nanocomposite, low-layer graphene/SiO₂, was obtained. Upon the incorporation of carbonized starch and carbonized rice husk into rubber mixtures based on polydimethylsiloxane, the vulcanization proceeded at an increased rate with a longer induction period. The resulting experimental mixtures were used to produce rubber samples subjected to physical and mechanical testing before and after thermal aging for 72 h at 250 °C in order to determine their elastic and strength characteristics. Overall, the outcomes of these tests confirm the effectiveness of the synthesized additives as thermal stabilizers for siloxane rubbers.

Keywords: graphene nanoplatelets, carbonized rice husk, siloxane rubber compounds, vulcanization characteristics, elastic and strength characteristics, thermal aging

For citation: Frantsuzova Yu.V., Neverovskaya A.Yu., Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A. Carbonized biopolymers as a new class of environmentally friendly thermostabilizing modifiers of siloxane rubbers. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 702–712. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>. (In Russian)

Введение

Силоксановые полимеры являются основой наиболее термостойких эластичных материалов [1]. Однако задача повышения термостойкости силоксановых резин не теряет своей актуальности. В качестве термостабилизаторов силоксановых резин используют высокодисперсные оксиды переходных металлов, например, CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂ или их комбинации [2].

Развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к разработке целой группы высокодисперсных веществ, перспективных для использования в качестве модификаторов, придающих материалам ценные качества [3]. Для лабораторных исследований стали доступны аллотропные формы наноглерода: фуллерены, нанотрубки, графен. Показано, что многостенные углеродные нанотрубки и графеновые структуры могут быть использованы в

качестве эффективных термостабилизаторов силоксановых резин [4–6]. Дальнейший поиск эффективных термостабилизаторов эластомерных материалов привел к модификациям 2D углеродных материалов. Установлено, что введение гибридного материала графен/SiO₂ в состав полимерных материалов подавляет процессы термической деструкции и улучшает их огнестойкость [7], а введение гибридного материала, состоящего из частиц графена, поверхность которого модифицирована нанодисперсными частицами SiO₂, позволяет значительно улучшить термостабильность силоксановых материалов [8].

В настоящее время в качестве источника углерода активно используют растительное сырье, которое подвергают карбонизации. Одним из примеров такого сырья является рисовая шелуха, которая содержит до 30 % SiO₂, а ее органическая составляющая представляет собой, в основном, сочетание полисахаридов, целлюлозы и лигнина. Карбонизация рисовой шелухи по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения гибридного материала графен/SiO₂ представляет интерес. Перспективность решения такой задачи обусловлена еще и тем, что карбонизация рисовой шелухи позволит решить проблемы переработки отходов сельскохозяйственной деятельности, связанной с производством многотоннажного продукта [9]. Последнее обстоятельство немаловажно для улучшения экологической обстановки в странах – производителях риса.

Цель работы – оценка влияния карбонизированных по методу СВС рисовой шелухи и крахмала на теплостойкость силоксановых резин.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы и способы их получения. В работе использована шелуха риса, выращенного в Краснодарском крае («АгроМер», Россия). В качестве базового компаунда использована резиновая смесь на основе полидиметилсилоксана ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Германия). Для сравнения теплостойкости полученных в работе резин применяли термостабилизатор ELASTOSIL® AUX H4 (Wacker Chemie AG, Германия) – силоксановая паста с высоким содержанием Fe₂O₃. Также в работе использовали вулканизирующий агент – дикумилпероксид (AkzoNobel, Нидерланды), NH₄NO₃ марки х.ч. и крахмал растворимый марки ч.д.а. («ЛенРеактив», Россия).

Рисовую шелуху измельчали в лабораторной планетарной мельнице LP-1 (HT Machinery, Тайвань) до размеров частиц 100 мкм (± 10 мкм) и доводили до постоянной массы в сушильном шкафу ШС-40-02 (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при 80 °С.

Рисовую шелуху и крахмал использовали в качестве сырья для получения продуктов карбонизации по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [10]. Карбонизацию проводили с использованием лабораторного реактора, представляющего собой кварцевый сосуд (емкость 1 л) с нагревательным элементом в нижней части, обеспечивающим нагрев зоны реакции до 500 °С. Контроль температуры в зоне реакции осуществляли с помощью термопары. Навески подготовленного сырья и NH₄NO₃ в массовом соотношении 1 : 1 механически перемешивали в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 15 мин. Полученную однородную смесь объемом не более 0.3 л помещали в предварительно продутый током сухого аргона (5 мин) и прогретый до 150 °С реактор. Затем поднимали температуру реактора до 200 °С. Продолжительность процесса составляла 5–8 мин. Выход реакции по карбонизированной рисовой шелухе и карбонизированному крахмалу составил 40 и 30 % соответственно.

Синтезированные продукты вводили в резиновую смесь ELASTOSIL® R401/40 S на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 (ООО «Полимермаш Групп», Россия) в течение

3 мин при температуре валков 25–30 °С. Вулканизирующий агент в количестве 0.7 массовых частей (м. ч.) на 100 м. ч. смеси вводили на вальцах сразу после добавок в течение 5 мин. Таким образом, было подготовлено 9 смесей для выпуска вулканизатов, включая базовую смесь без добавок. Вулканизацию заготовок из нескольких отобранных проб каждой смеси проводили через 24 ч после введения вулканизирующего агента. Вулканизацию резиновых смесей проводили в вулканизационном электропрессе под давлением 3.5 МПа при 165 °С в течение 15 мин. Вторую стадию вулканизации (термостатирование) проводили при 200 °С в течение 4 ч. Выдерживание образцов между стадиями вулканизации проводили при температуре окружающей среды в течение 1 ч. Технологический режим вулканизации осуществляли в соответствии с рекомендациями производителя резиновой смеси ELASTOSIL® R401/40 S.

1.2. Методы исследования. Электронные изображения и элементный анализ карбонизированных продуктов были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Mira 3-M (TESCAN, Чехия) с EDX приставкой X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ.

Регистрацию ИК-спектров проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в спектральном диапазоне 4000–600 см⁻¹ с разрешением 0.5 см⁻¹ и числом сканирований, равным четырем.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на безреоторном реометре MDR-2000 (Alpha Technologies, США) при температуре 165 °С в течение 25 мин согласно ГОСТ Р 54547-2011 [11]. Для определения вулканизационных характеристик образцы резиновых смесей помещали в камеру реометра между двух платформ. Изменение крутящего момента, вызываемого колебаниями нижней платформы с определенной частотой и амплитудой, отражает изменение вязкоупругого состояния образца в течение заданного времени. Определяли средние значения показателей по испытаниям трех проб каждой смеси. Расхождение показателей составляло не более 10 %. Определение вулканизационных характеристик (минимальный крутящий момент M_L , максимальный крутящий момент M_H , время индукции t_{s1} (время достижения значения крутящего момента, большего M_L на 1 ед. измерения), время достижения 50 и 90 % вулканизации $t_{50(90)}$) проводили через 24 ч после введения вулканизирующего агента.

Проведение физико-механических испытаний вулканизатов осуществляли в соответствии с ГОСТ 270-75 [12]. Испытания проводили через 24 ч после вулканизации на разрывной машине H10KT (Tinius Olsen, Великобритания). Управление разрывной машиной и математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного комплекса QMAT PRO. Усилие при испытаниях фиксировали датчиком нагрузки до 500 Н (погрешность измерений 1 %), деформацию – лазерным детектором (погрешность измерения ± 0.005 мм). Определение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве до термического старения проводили по 10 параллельным испытаниям образцов (лопаток), вырубленных из пластин, вулканизированных из каждой смеси. За результат испытаний принимали среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов из одной резиновой смеси. При отклонении результатов испытаний от средней величины прочности более чем на ± 10 % их не учитывали, а среднее арифметическое вычисляли из оставшихся образцов, число которых составляло не менее трех. Показатели условной прочности и относительного удлинения представлены как среднее арифметическое показателей 8–10 образцов из одной закладки каждой резиновой смеси.

Испытания стойкости недеформированных резин к термическому старению в воздухе при температуре 250 °С в течение 72 ч проводили согласно ГОСТ 9.024-74 [13]. Ускоренному термическому старению подвергали комплекты из шайбы и 10 лопаток, изготовленных из каждой смеси. Через 24 ч после термического старения оценивали упругопрочностные свойства образцов.

Твердость по Шору А до и после теплового старения определяли с помощью стационарного твердомера ТВР-А (погрешность измерения ± 1 ед.) в соответствии с ГОСТ 263-75 [14]. За результат испытания принимали среднее арифметическое измерений в пяти точках шайбы, округленное до целого числа. Допускаемое отклонение каждого измерения от среднего арифметического значения составляло ± 3 единицы.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Продукты карбонизации. Методом электронной сканирующей микроскопии получены изображения фрагмента частицы карбонизированной рисовой шелухи (рис. 1), которые имеют чешуйчатую форму, характерную для графеновых нанопластин [15].

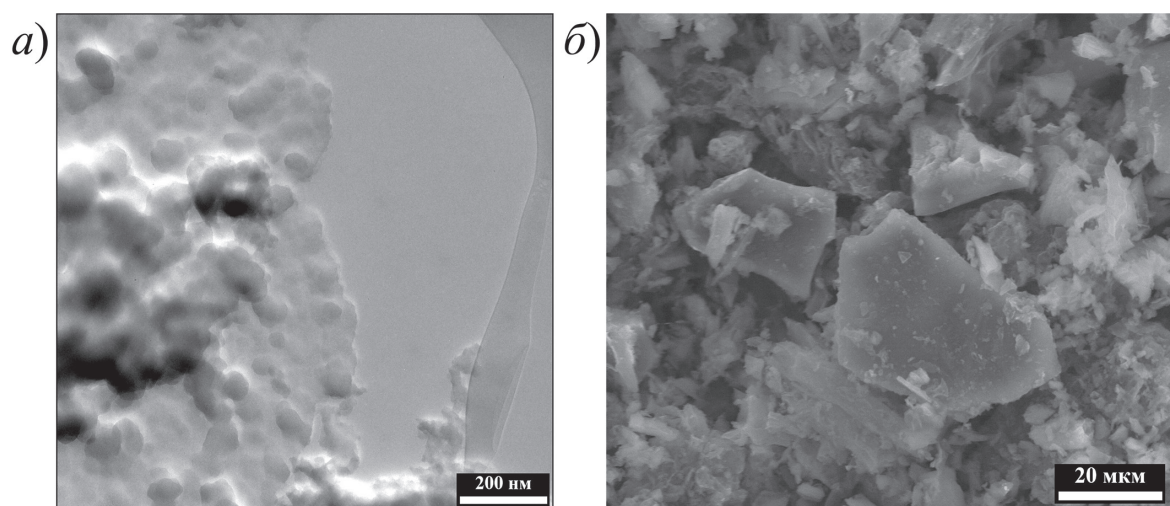


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц карбонизированной рисовой шелухи с разрешением 200 нм (а) и 20 мкм (б)

Fig. 1. Electron micrographs of carbonized rice husk particles at resolutions of 200 nm (a) and 20 μm (b)

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен состав частиц карбонизированной рисовой шелухи (табл. 1). Выдвинуто предположение, что 15.45 % (ат.) кремния приходится на 30.90 % (ат.) кислорода в SiO_2 , остальные атомы кислорода связаны с атомами углерода и азота. Наличие азота в составе частиц обусловлено использованием NH_4NO_3 в ходе синтеза.

Табл. 1. Элементный анализ частиц карбонизированной рисовой шелухи

Table 1. Elemental analysis of carbonized rice husk particles

Элемент	Атомная доля, %	Массовая доля, %
C	37.94	27.99
Si	15.45	26.65
O	43.00	42.26
N	3.60	3.10

Методом ИК-спектроскопии получены данные по химической организации частиц карбонизированной рисовой шелухи (рис. 2, *a*). Для сравнения приведен ИК-спектр частиц карбонизированного крахмала (рис. 2, *б*), 2D углеродная структура (графеновые нанопластины) которых подтверждена различными методами [10]. В ИК-спектре частиц карбонизированной рисовой шелухи наблюдается интенсивный пик, соответствующий связи Si-O, что подтверждает наличие SiO_2 . Таким образом, можно предположить, что карбонизированная рисовая шелуха представляет собой композит малослойного графена и SiO_2 . Массовая доля SiO_2 составляет ~ 60 % (масс.).

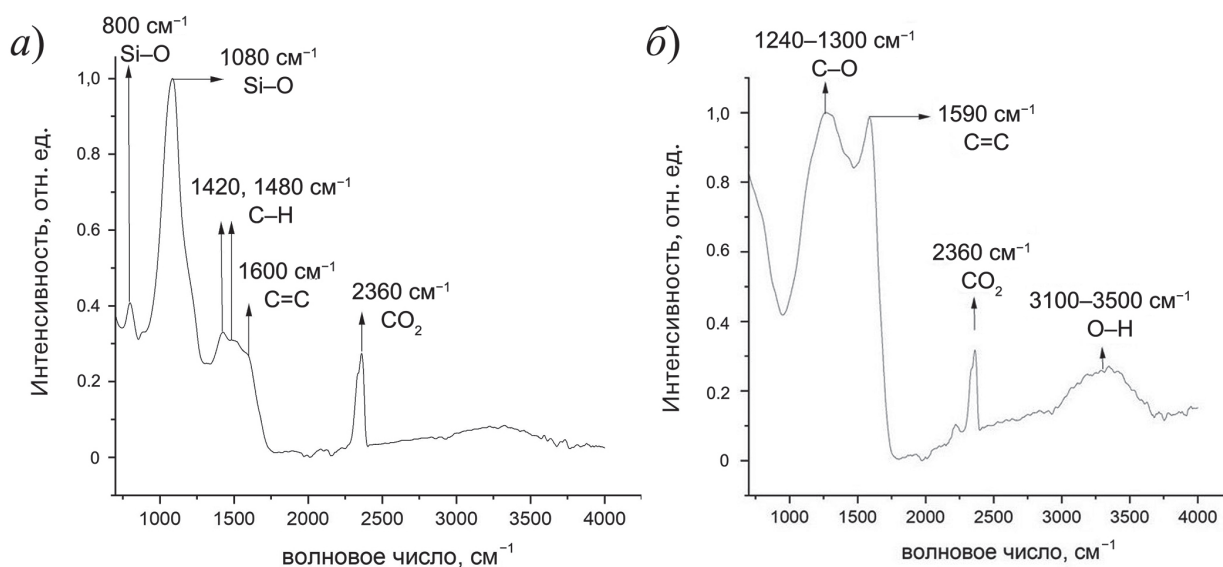


Рис. 2. ИК-спектры порошка карбонизированной рисовой шелухи (*a*) и карбонизированного крахмала (графеновые нанопластины) (*б*)

Fig. 2. IR spectra of carbonized rice husk powder (*a*) and carbonized starch (graphene nanoplatelets) (*b*)

2.2. Резиновые смеси. Резиновая смесь ELASTOSIL® R401/40 S на основе полидиметилсилоксана характеризуется высокой воспроизводимостью физико-механических показателей вулканизатов, что является приоритетом при выборе базовой смеси для оценки эффективности модифицирующих добавок. Изготовлены смеси с введением 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 м. ч. карбонизированной рисовой шелухи и 0.50, 1.0, 2.0, 4.0 м. ч. карбонизированного крахмала в расчете на 100 м. ч. резиновой смеси.

При введении модификаторов в готовые резиновые смеси технологический режим вулканизации не должен существенно меняться. Поэтому оценены вулканизационные характеристики исходной и модифицированных резиновых смесей (табл. 2).

Табл. 2. Вулканизационные характеристики силоксановых резиновых смесей с различным содержанием карбонизированного крахмала и карбонизированной рисовой шелухи**Table 2.** Vulcanization characteristics of siloxane rubber compounds with different contents of carbonized starch and carbonized rice husk

Модификатор	Содержание модификатора, м. ч.	Показатели				
		M_L , дН×м	M_H , дН×м	t_s 1, мин	t_{50} , мин	t_{90} , мин
—	0.00	0.36 ± 0.01	6.77 ± 0.07	0.79 ± 0.01	1.27 ± 0.01	3.74 ± 0.04
Карбонизированный крахмал	0.50	0.38 ± 0.01	6.73 ± 0.07	0.80 ± 0.02	1.24 ± 0.02	2.68 ± 0.03
	1.0	0.37 ± 0.00	6.60 ± 0.07	0.88 ± 0.02	1.35 ± 0.01	2.82 ± 0.03
	2.0	0.36 ± 0.01	6.82 ± 0.07	0.86 ± 0.01	1.33 ± 0.02	2.85 ± 0.03
	4.0	0.37 ± 0.02	7.37 ± 0.07	0.87 ± 0.02	1.38 ± 0.02	3.05 ± 0.03
Карбонизированная рисовая шелуха	1.0	0.32 ± 0.01	6.03 ± 0.06	0.87 ± 0.01	1.38 ± 0.01	3.34 ± 0.03
	2.0	0.37 ± 0.00	6.33 ± 0.06	0.88 ± 0.02	1.36 ± 0.01	3.00 ± 0.03
	3.0	0.33 ± 0.01	6.25 ± 0.06	0.88 ± 0.01	1.35 ± 0.01	3.05 ± 0.03
	4.0	0.38 ± 0.02	6.59 ± 0.07	0.85 ± 0.01	1.31 ± 0.01	2.97 ± 0.03

Можно выделить тенденции некоторых изменений вулканизационных характеристик модифицированных резиновых смесей по сравнению с характеристиками базовой смеси, в частности, увеличение индукционного периода и увеличение скорости вулканизации (t_{90}) при снижении скорости в первом полупериоде (t_{50}). Это, вероятно, связано с хемосорбцией радикалов, образующихся в результате гомолитического расщепления дикумилпероксида, на поверхности частиц, благодаря наличию неспаренного электрона в sp^2 -гибридизированном состоянии атомов углерода графеновой структуры, способного задержать радикал, и/или в доступных дефектах графеновых структур, в которых связи атомов углерода с атомами других элементов обеспечивают химическую активность. При температурном воздействии образовавшиеся связи разрываются, что приводит к резкому увеличению концентрации активных радикалов в матрице и, как следствие, более быстрому завершению процесса. Зафиксированные отклонения вулканизационных характеристик модифицированных смесей незначительны и не требуют изменений параметров технологического режима изготовления вулканизатов, рекомендованных производителем ELASTOSIL® R401/40 S.

2.3. Вулканизаты. Для полученных из резиновых смесей вулканизатов проведены физико-механические испытания. Определены упругопрочностные характеристики вулканизатов до и после термического старения в течение 72 ч при температуре 250 °С (табл. 3). Остаточное удлинение после разрыва образцов до термического старения составляло от 4 до 6 %, что свидетельствует о полноте формирования вулканизационной сетки в матрице.

При увеличении концентрации модификаторов в резиновых смесях прослеживается увеличение твердости вулканизатов. Можно предположить, что увеличение твердости вызвано формированием физической сетки наночастицами, обладающими активной и развитой поверхностью. При увеличении нагрузки материала из-за частиц возникают локальные очаги напряжения, что приводит к разрушению матрицы и, как следствие, снижению прочности на разрыв и относительного удлинения вулканизатов. Однако оба синтезированных продукта (карбонизированные крахмал и рисовая шелуха) проявляют качества термостабилизаторов. Относительное удлинение модифицированных резин после термического старения многократно превышает относительное удлинение образцов без добавок (тепло-

стойкость резин определяют прежде всего по изменению относительного удлинения в результате теплового старения).

Табл. 3. Упругопрочностные характеристики вулканизатов силоксановых резиновых смесей с различным содержанием карбонизированного крахмала и карбонизированной рисовой шелухи

Table 3. Elastic and strength characteristics of vulcanizates of siloxane rubber compounds with different contents of carbonized starch and carbonized rice husk

Модификатор	Содержание модификатора, м. ч.	Показатели до/после термического старения		
		Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость (по Шору А), ед.
—	0.00	9.1 / 1.1	700 / 30	40 / 80
Термостабилизатор ELASTOSIL® AUX H4	3.0 (рекомендуемое производителем)	8.7 / 5.3	690 / 590	42 / 38
Карбонизированный крахмал	0.50	8.7 / 2.5	690 / 210	40 / 68
	1.0	8.8 / 4.1	720 / 470	40 / 38
	2.0	8.5 / 5.1	690 / 570	42 / 38
	4.0	7.6 / 4.2	640 / 480	45 / 38
Карбонизированная рисовая шелуха	1.0	9.0 / 3.2	690 / 400	39 / 34
	2.0	8.6 / 3.3	670 / 470	39 / 30
	3.0	8.5 / 3.4	640 / 490	40 / 33
	4.0	7.6 / 3.4	620 / 480	42 / 33

Сопоставление свойств модифицированных карбонизированным крахмалом и карбонизированной рисовой шелухой вулканизатов после теплового старения показывает, что продукт карбонизации крахмала более эффективно подавляет деструкцию материала при термоокислении. Однако, несмотря на содержание углерода в карбонизированной рисовой шелухе ~28 % (в карбонизированном крахмале оно составляет ~90 % [10]), ее добавление также достаточно эффективно ингибирует термоокислительную деструкцию резины.

Меньшая твердость модифицированных резин после термостарения по сравнению с базовой резиной свидетельствует об отсутствии структурирования, происходящего в результате глубокой деструкции силоксановых цепей вплоть до SiO_2 . Учитывая приведенные выше предположения об участии графеновых структур в процессе вулканизации, можно предположить, что подавление термоокислительной деструкции полимерных цепей в резинах происходит благодаря «захвату» образующихся при расщеплении Si-O-Si связи полимерных радикалов активными центрами дефектов 2D углеродных структур, что препятствует более глубокому разрушению полимерной матрицы. При этом часть активных радикалов может расходоваться на разрушение физической сетки в полимерной матрице, образованной поверхностно активными частицами, что также ослабляет термоокислительную деструкцию материала.

Заключение

На основе проведенных исследований структуры и состава можно предполагать, что продуктом карбонизации рисовой шелухи по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является композит углеродных соединений 2D структуры и SiO_2 . Введение добавок карбонизированной рисовой шелухи и карбонизированного крахмала

в резиновую смесь на основе полидиметилсилоксана приводит к существенному улучшению теплостойкости вулканизатов, что подтверждает перспективность и актуальность работы. Некоторые изменения вулканизационных характеристик и подавление деструкции материала при термоокислении, вероятно, связаны с возможностью хемосорбции радикалов на поверхности и в дефектах графеновых структур. Физическая сетка, образованная в полимерной матрице наночастицами, также вносит вклад в теплостойкость полимерных материалов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Dvornic P.R.* Thermal properties of polysiloxanes // Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. (Eds.) *Silicon-Containing Polymers*. Dordrecht: Springer, 2000. P. 185–212. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3939-7_7.
2. *Han R., Li Y., Zhu Q., Niu K.* Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review // *Compos., Part C: Open Access*. 2022. V. 8. Art. 100249. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100249>.
3. *Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В.* Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии*. 2013. Т. 82, № 4. С. 303–332.
4. *Pradhan B., Srivastava S.K.* Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube–graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber // *Polym. Int.* 2014. V. 63, No 7. P. 1219–1228. <https://doi.org/10.1002/pi.4627>.
5. *Han R., Quan X., Shao Y., Niu K.* Tribological properties of phenyl-silicone rubber composites with nano-CeO₂ and graphene under thermal-oxidative aging // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10, No 7. P. 2129–2138. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01379-x>.
6. *Shimizu T., Kishi R., Kobashi K., Morimoto T., Okazaki T., Yamada T., Hata K.* Improved thermal stability of silicone rubber nanocomposites with low filler content, achieved by well-dispersed carbon nanotubes // *Compos. Commun.* 2020. V. 22. Art. 100482. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100482>.
7. *Li X., Wang Z., Wu L.* Preparation of a silica nanospheres/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foams with improved mechanical strengths, friability and flame retardancy // *RSC Adv.* 2015. V. 5, No 121. P. 99907–99913. <https://doi.org/10.1039/c5ra19830e>.
8. *Yang B., Zhang S.-H., Zou Y.-F., Ma W.-S., Huang G.-J., Li M.-D.* Improving the thermal conductivity and mechanical properties of two-component room temperature vulcanized silicone rubber by filling with hydrophobically modified SiO₂-graphene nanohybrids // *Chin. J. Polym. Sci.* 2019. V. 37, No 2. P. 189–196. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2185-4>.
9. *Matin H.H.A., Syafrudin S., Suherman S.* Rice husk waste: Impact on environmental health and potential as biogas // *Kemas*. 2023. V. 18, No 3. P. 431–436. <http://doi.org/10.15294/kemas.v18i3.42467>.
10. *Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S.* New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, No 4. Art. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.
11. ГОСТ Р 54547-2011. Резиновые смеси. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Стандартинформ, 2015. 25 с.
12. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Издательство стандартов, 1975. 11 с.

13. ГОСТ 9.024-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. М.: Издательство стандартов, 1986. 11 с.
14. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Издательство стандартов, 1989. 7 с.
15. Albers P.W., Leich V., Ramirez-Cuesta A.J., Cheng Y., Hönig J., Parker S.F. The characterization of commercial 2D carbons: Graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide // *Mater. Adv.* 2022. V. 3, No 6. P. 2810–2816. <https://doi.org/10.1039/D1MA01023A>.

References

1. Dvornic P.R. Thermal properties of polysiloxanes. In: Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. (Eds.) *Silicon-Containing Polymers*. Dordrecht, Springer, 2000. pp. 185–212. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3939-7_7.
2. Han R., Li Y., Zhu Q., Niu K. Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review. *Compos. Part C: Open Access*, 2022, vol. 8, art. 100249. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100249>.
3. Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high-tech applications. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, no. 4, pp. 303–332. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>.
4. Pradhan B., Srivastava S.K. Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube–graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber. *Polym. Int.*, 2014, vol. 63, no. 7, pp. 1219–1228. <https://doi.org/10.1002/pi.4627>.
5. Han R., Quan X., Shao Y., Niu K. Tribological properties of phenyl-silicone rubber composites with nano-CeO₂ and graphene under thermal-oxidative aging. *Appl. Nanosci.*, 2020, vol. 10, no. 7, pp. 2129–2138. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01379-x>.
6. Shimizu T., Kishi R., Kobashi K., Morimoto T., Okazaki T., Yamada T., Hata K. Improved thermal stability of silicone rubber nanocomposites with low filler content, achieved by well-dispersed carbon nanotubes. *Compos. Commun.*, 2020, vol. 22, art. 100482. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100482>.
7. Li X., Wang Z., Wu L. Preparation of a silica nanospheres/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foams with improved mechanical strengths, friability and flame retardancy. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, no. 121, pp. 99907–99913. <https://doi.org/10.1039/c5ra19830e>.
8. Yang B., Zhang S.-H., Zou Y.-F., Ma W.-S., Huang G.-J., Li M.-D. Improving the thermal conductivity and mechanical properties of two-component room temperature vulcanized silicone rubber by filling with hydrophobically modified SiO₂-graphene nanohybrids. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2019, vol. 37, no. 2, pp. 189–196. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2185-4>.
9. Matin H.H.A., Syafrudin S., Suherman S. Rice husk waste: Impact on environmental health and potential as biogas. *Kemas*, 2023, vol. 18, no. 3, pp. 431–436. <http://doi.org/10.15294/kemas.v18i3.42467>.
10. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 4, art. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.
11. State Standard R 54547-2011. Rubber compounds. Measurement of vulcanization characteristics using rotorless cure meters. Moscow, Standartinform, 2015. 25 p. (In Russian)
12. State Standard 270-75. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow, Izd. Stand., 1975. 11 p. (In Russian)
13. State Standard 9.024-74. Unified system of corrosion and ageing protection. Rubbers. Methods of heat ageing stability determination. Moscow, Izd. Stand., 1986. 11 p. (In Russian)
14. State Standard 263-75. Rubber. Method for the determination of Shore A hardness. Moscow, Izd. Stand., 1989. 7 p. (In Russian)

15. Albers P.W., Leich V., Ramirez-Cuesta A.J., Cheng Y., Hönig J., Parker S.F. The characterization of commercial 2D carbons: Graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Mater. Adv.*, 2022, vol. 3, no. 6, pp. 2810–2816. <https://doi.org/10.1039/D1MA01023A>.

Информация об авторах

Юлия Валерьевна Французова, научный сотрудник лаборатории силиконовых и фторсиликоновых каучуков, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: julfran@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6794-1919>

Анна Юрьевна Неверовская, кандидат химических наук, старший научный сотрудник сектора наногетерогенных полимерных материалов, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7813-666X>

Александр Петрович Возняковский, доктор химических наук, заведующий сектором наногетерогенных полимерных материалов, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: voznep@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Алексей Александрович Возняковский, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур отделения твердотельной электроники, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

E-mail: alexey_inform@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Author Information

Yulia V. Frantsuzova, Researcher, Laboratory of Siloxane and Fluorosiloxane Rubbers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: julfran@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6794-1919>

Anna Yu. Neverovskaya, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Sector of Nanoheterogeneous Polymer Materials, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7813-666X>

Alexandr P. Voznyakovskii, Dr. Sci. (Chemistry), Head of Sector of Nanoheterogeneous Polymer Materials, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: voznep@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Aleksei A. Vozniakovskii, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Physics for Cluster Structures, Department of Solid-State Electronics, Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences

E-mail: alexey_inform@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Поступила в редакцию 18.06.2025

Принята к публикации 17.08.2025

Received June 18, 2025

Accepted August 17, 2025

Оригинальная статья

УДК 620.22:620.17

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>**Выбор катализаторов и оптимизация процесса отверждения бензоксазиновых связующих****В.С. Никитин¹, Л.М. Амирова¹, К.А. Андрианова¹, Р.Р. Амиров²✉**¹*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань, Россия*²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*✉ramirov@kpfu.ru**Аннотация**

В работе рассмотрен процесс отверждения бензоксазиновой смолы в присутствии различных катализаторов. Проведено сравнительное исследование их каталитической активности и выбран катализатор, позволяющий наиболее эффективно снизить температуру отверждения бензоксазина. Оценено влияние содержания катализатора на отверждение бензоксазиновой смолы и рассчитаны энергии активации процесса, а также кинетические параметры по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью программного пакета Thermokinetics3. Показана возможность управления фронтом температуры и конверсии связующего за счет послойного изменения его состава (варьирование содержания катализатора в бензоксазиновой композиции) по толщине изделия, что обеспечивает изменение реакционной способности связующего. На основе полученных данных подобран одноступенчатый режим отверждения бензоксазинового связующего, позволяющий сократить цикл отверждения изделия за счет формирования композита в режиме динамического нагрева.

Ключевые слова: бензоксазины, катализаторы, дифференциальная сканирующая калориметрия, отверждение, градиент матрицы.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Для цитирования: Никитин В.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р. Выбор катализаторов и оптимизация процесса отверждения бензоксазиновых связующих // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 713–727. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>

Catalyst selection and optimization of curing process for benzoxazine binders

V.S. Nikitin¹, L.M. Amirova¹, K.A. Andrianova¹, R.R. Amirov²✉

¹Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

²Kazan Federal University, Kazan, Russia

✉ramirov@kpfu.ru

Abstract

The process of benzoxazine resin curing in the presence of various catalysts was investigated. The catalytic activities were compared to identify the catalyst that most effectively reduced the benzoxazine curing temperature. The effect of the catalyst content on the curing of benzoxazine was assessed. The activation energies for the curing process were determined. The curing kinetics parameters were calculated from differential scanning calorimetry (DSC) data using Thermokinetics3 software. The possibility to control the temperature front and conversion of the binder through layer-by-layer changing of its composition (by varying the content of the catalyst in the benzoxazine system) across the thickness of the product, and thus altering the binder reactivity, was demonstrated. Based on the results obtained, a single-stage curing mode of benzoxazine binder that shortens the curing cycle through composite molding under dynamic heating conditions was singled out.

Keywords: benzoxazines, catalysts, differential scanning calorimetry, curing, matrix gradient

Acknowledgments. This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

For citation: Nikitin V.S., Amirova L.M., Andrianova K.A., Amirov R.R. Catalyst selection and optimization of curing process for benzoxazine binders. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 713–727. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.713-727>. (In Russian)

Введение

Бензоксазины, благодаря высокой теплостойкости и низкой горючести, являются перспективным классом термореактивных мономеров для разработки связующих армированных композитов [1]. Однако процесс отверждения наиболее многообещающих бензоксазинов происходит при высоких температурах, что значительно затрудняет получение композитов с высокими эксплуатационными характеристиками [2]. При этом предварительная полимеризация бензоксазиновых мономеров не оказывает существенного влияния на процесс последующего отверждения [3]. Увеличение скорости и снижение температуры полимеризации бензоксазиновых смол являются актуальными задачами, для решения которых предложены различные подходы. Так, улучшение реакционной способности выявлено при

отверждении бензоксазина на основе фуриламина с использованием меламина в качестве источника амина [4]. Низкотемпературная сополимеризация между аминогруппой этилендиамина и кольцом бензоксазина приводит к образованию промежуточного продукта, содержащего амин, и композиции, медленно отверждающейся при пониженных температурах [5]. Отверждение бензоксазинов промотируется фенольными нафтоксазинами [6], а для мономера 1,3-бензоксазина на основе дезоксибензоина наблюдается самокатализируемая катионная полимеризация с раскрытием цикла [7].

На примере широкого круга бензоксазинов с различными заместителями установлено, что температура полимеризации зависит от электронного строения заместителей в алкоксифенильном кольце [8]. Для бензоксазиновых смол на основе метазамещенных анилинов показано противоположно направленное влияние электроноакцепторных и электронодонорных заместителей на температуру полимеризации (увеличение и снижение соответственно). Для полибензоксазина с электронодонорным заместителем в структуре наблюдается уменьшение температуры стеклования, а в случае электроноакцепторного заместителя – повышение. Кроме того, показано, что введение заместителей приводит к уменьшению термической стабильности полибензоксазина и изменению механизма его термической деградации [9].

Одним из ключевых факторов, влияющих на температуру отверждения бензоксазинов, является катализатор, используемый в процессе отверждения. Кислоты Льюиса, кислоты Бренстеда, металлоорганические и органические катализаторы и др. влияют на полимеризацию с раскрытием кольца 1,3-бензоксазина. Показана высокая активность кислот Льюиса [10], особенно PCl_5 [11], и катиона лития в контролируемой полимеризации 3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазина [12]. Соли церия [13] и других металлов [14, 15], ацетилацетонат меди(II) [16] и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ [17] также являются эффективными катализаторами отверждения бензоксазина. Описано снижение температуры полимеризации с раскрытием цикла 1,3-бензоксазинов в присутствии алкиламмониевых солей вследствие противоионного эффекта, обусловленного нуклеофильностью противоиона. Значение температуры полимеризации уменьшается в следующем ряду противоионов: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [18].

Особый интерес представляет кислотно-катализируемый синтез полибензоксазинов [19]. Установлено, что *E*- и *Z*-изомеры 3-метоксикоричной кислоты выступают как эффективные органокатализаторы полимеризации бензоксазинов [20]. В работе [21] в качестве кислотных катализаторов рассмотрены бензойная, 4-диметиламинобензойная, 4-нитробензойная, 4-гидроксibenзойная, 4-формилбензойная, дифенил-4-карбоновая, 4-фторбензойная, 4-трифторметилбензойная и галловая кислоты. Наилучшую эффективность показывает галловая кислота (3,4,5-триоксibenзойная кислота или 3,4,5-тригидроксibenзойная кислота), обеспечивающая снижение температуры отверждения бензоксазинов до 130 °С. Представляют интерес пути полимеризации бензоксазина в среде 0.1%-ной муравьиной кислоты по данным микроструктурного анализа [22], что дает информацию о механизме снижения температуры отверждения полимера.

Таким образом, кислотные катализаторы являются эффективными для получения полибензоксазинов. Однако это направление недостаточно изучено, поэтому востребован сравнительный анализ активности различных органических кислот при отверждении бензоксазинов. Использование кислотных катализаторов для ускорения процесса полимеризации бензоксазинов может быть также актуальным при создании так называемых градиентных матриц для полимерных композиционных материалов на основе бензоксазиновых связующих [23, 24]. Для матриц с градиентом состава требуется подбор условий отверждения в

каждом слое композита, а для этого необходимы катализаторы с различной активностью и данные о влиянии содержания катализаторов на процесс отверждения бензоксазинов.

Целью данной работы является сравнительная оценка активности ряда катализаторов полимеризации бензоксазинов, выбор наиболее эффективного катализатора и его содержания, а также установление оптимального режима отверждения бензоксазинов с использованием выбранного катализатора.

1. Материалы и методы

В качестве бензоксазина использовали бензоксазин на основе бисфенола А, параформа и анилина (БА-а) (рис. 1), синтезированный безрастворным методом [25]. Для регистрации масс-спектров реакционных смесей использовали тандемный квадруполь-времяпролетный хромато-масс-спектрометр Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, США). Получены пики, соответствующие целевому соединению $[C_{31}H_{31}N_2O_2]^+$ с m/z 463.2390 (теоретическое значение m/z 463.2380) и димеризованному бисбензоксазину $[C_{62}H_{61}N_4O_4]^+$ с m/z 925.4681.

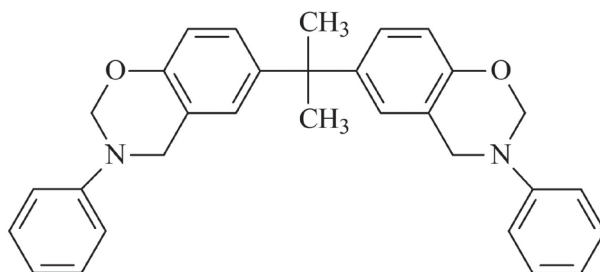


Рис. 1. Структура бензоксазина на основе бисфенола А, параформа и анилина

Fig. 1. Structure of benzoxazine based on bisphenol A, paraform, and aniline

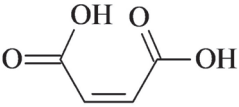
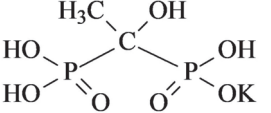
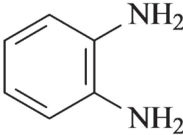
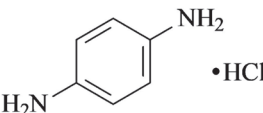
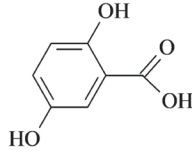
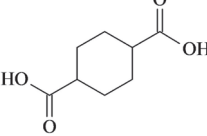
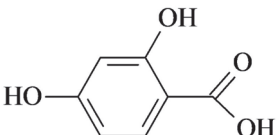
В табл. 1 приведена информация о рассматриваемых в работе катализаторах отверждения бензоксазинов.

Табл. 1. Катализаторы и их характеристики

Table 1. Catalysts and their characteristics

№	Название	Брутто формула	Структурная формула	M , г/моль	$t_{пл}$, °C
1	2	3	4	5	6
1	Винная кислота	$C_4H_6O_6$		150.09	168
2	Янтарная кислота	$C_4H_6O_4$		118.09	183
3	Аминоуксусная кислота	$C_2H_5O_2N$		75.07	234

Окончание табл. 1 / End of Table 1

1	2	3	4	5	6
4	Малеиновая кислота	$C_4H_4O_4$		116.07	135
5	Однозамещенная оксиэтилидендифосфоновая кислота	$C_2H_4KO_7P_2$		206.02	200
6	<i>o</i> -Фенилендиамин	$C_6H_8N_2$		108.14	103
7	<i>n</i> -Фенилендиамина дигидрохлорид	$C_6H_8N_2 \cdot 2HCl$		108.14	146
8	2,5-Дигидроксibenзойная кислота	$C_7H_6O_4$		154.22	205
9	1,4-Циклогександикарбоновая кислота	$C_8H_{12}O_4$		172.18	31
10	2,4-Дигидроксibenзойная кислота	$C_7H_6O_4$		154.12	229

Процесс отверждения связующих изучали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) согласно ISO 11357-5 [26] при скоростях нагрева 1, 2.5 и 5 К/мин. Кинетический анализ проводили на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью программы Thermokinetics 3 (Netzsch, Германия).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Активность катализаторов. Проведена оценка активности рассматриваемых катализаторов в смеси с беноксазином. На рис. 2 приведены ДСК-кривые составов на основе системы БА-а–катализатор с 1 %-ным содержанием последнего и чистого бензоксазина, полученные при нагреве со скоростью 10 К/мин. Номер катализатора указан в табл. 1. Реакционную способность композиций оценивали по начальным ($t_{нач}$), пиковым ($t_{пик}$) и конечным ($t_{кон}$) температурам экзотермических эффектов (табл. 2).

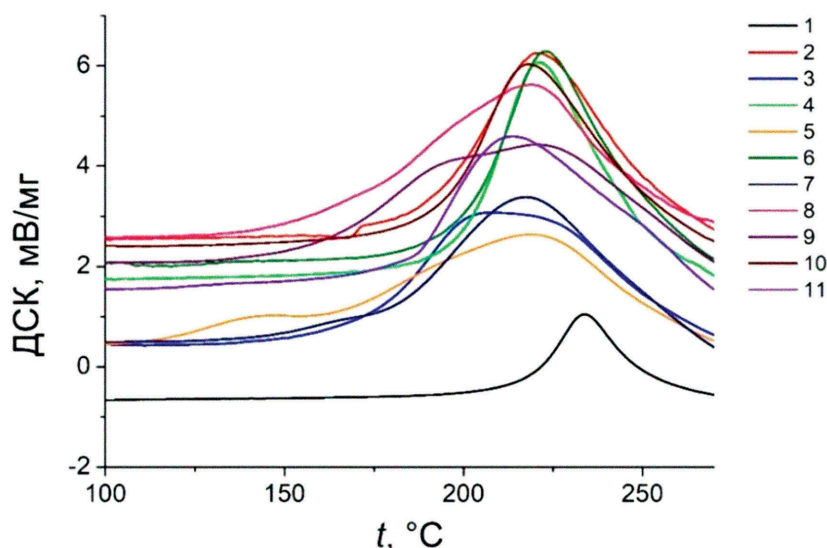


Рис. 2. ДСК кривые отверждения чистого БА-а (кривая 1) и композиций БА-а–винная кислота (кривая 2), БА-а–янтарная кислота (кривая 3), БА-а–аминоуксусная кислота (кривая 4), БА-а–малеиновая кислота (кривая 5), БА-а–однозамещенная оксиэтилидендифосфоновая кислота (кривая 6), БА-а–*o*-фенилендиамин (кривая 7), БА-а–*p*-фенилендиамина дигидрохлорид (кривая 8), БА-а–2,5-дигидроксибензойная кислота (кривая 9), БА-а–1,4-циклогександикарбоновая кислота (кривая 10) и БА-а–2,4-дигидроксибензойная кислота (кривая 11). Содержание катализатора составляет 1 %, скорость нагрева 10 К/мин

Fig. 2. DCS curves of the curing process for pure BA-a (curve 1) and compositions such as BA-a–tartaric acid (curve 2), BA-a–succinic acid (curve 3), BA-a–aminoacetic acid (curve 4), BA-a–maleic acid (curve 5), BA-a–monosubstituted oxyethylidenediphosphonic acid (curve 6), BA-a–*o*-phenylenediamine (curve 7), BA-a–*p*-phenylenediamine dihydrochloride (curve 8), BA-a–2,5-dihydroxybenzoic acid (curve 9), BA-a–1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (curve 10), and BA-a–2,4-dihydroxybenzoic acid (curve 11). Catalyst content 1 %, heating rate 10 K/min

Табл. 2. Данные ДСК анализа чистого БА-а и композиций БА-а–катализатор при скорости нагрева 10 К/мин

Table 2. DSC analysis data for BA-a and BA-a–catalyst compositions at the heating rate of 10 K/min

Образец	$t_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{конеч.}}, ^\circ\text{C}$
БА-а	218.2	234.0	253.0
БА-а–винная кислота	188.9	221.5	249.3
БА-а–янтарная кислота	172.7	207.5	250.3
БА-а–аминоуксусная кислота	198.5	221.4	247.8
БА-а–малеиновая кислота	171.1	219.0	251.4
БА-а–однозамещенная оксиэтилидендифосфоновая кислота	199.0	222.9	245.1
БА-а– <i>o</i> -фенилендиамин	181.3	217.6	251.8
БА-а– <i>p</i> -фенилендиамина дигидрохлорид	167.0	219.0	241.7
БА-а–2,5-дигидроксибензойная кислота	158.7	220.8	269.1
БА-а–1,4-циклогександикарбоновая кислота	193.7	218.0	247.4
БА-а–2,4-дигидроксибензойная кислота	184.9	213.6	258.3

Из данных ДСК видно, что все кислотные катализаторы снижают температуру начала, пика и конца отверждения БА-а. При этом композиция БА-а–2,5-дигидроксибензойная кис-

лота имеет самую низкую температуру начала отверждения, равную 158.7 °С, что указывает на высокую реакционную способность этой смеси. Таким образом, 2,5-дигидроксibenзойная кислота является более перспективным катализатором отверждения БА-а. Поэтому она была использована в дальнейших исследованиях.

2.2. Оценка влияния содержания катализатора. Для оптимизации процесса отверждения композиции БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота необходимо оценить влияние содержания катализатора. С этой целью были подготовлены композиции, содержащие 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 и 4 % катализатора, и получены кривые ДСК при различных скоростях нагрева, по которым были установлены температуры начала, пика и конца отверждения. На рис. 3, а приведены зависимости температуры начала отверждения системы БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота от содержания катализатора, полученные при скоростях нагрева 2.5, 5.0 и 10 К/мин.

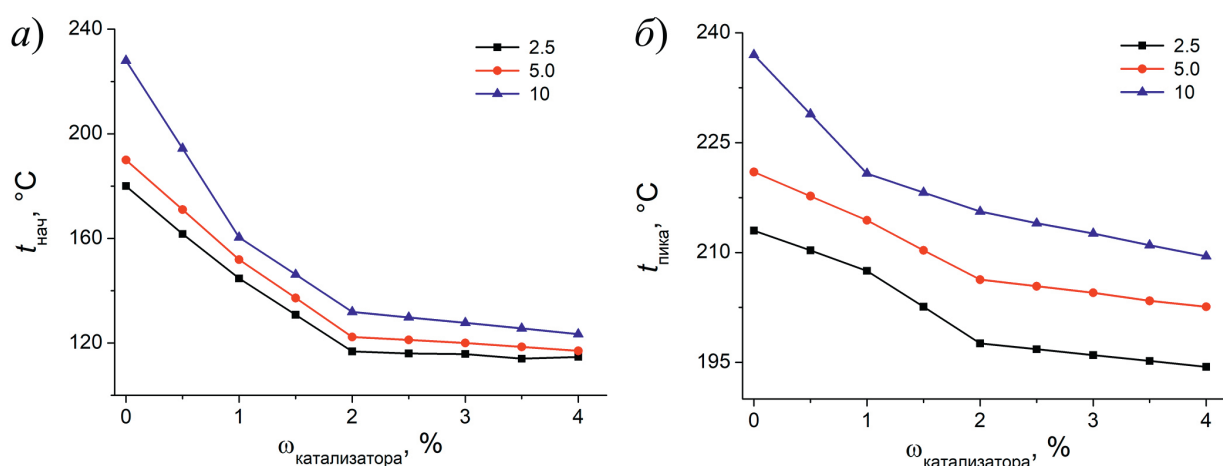


Рис. 3. Зависимость температуры начала отверждения (а) и пика отверждения (б) системы БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота от содержания катализатора при различных скоростях нагрева

Fig. 3. Dependence of the curing onset (a) and peak (b) temperatures of the BA-a–2,5-dihydroxybenzoic acid system on the catalyst content at different heating rates

При всех скоростях нагрева температура начала отверждения существенно снижается с увеличением содержания катализатора до 2 %, а затем влияние практически не проявляется. По достижении 4%-ного содержания катализатора температура начала отверждения практически выходит на предел. Температура пика отверждения системы БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота также уменьшается с ростом содержания катализатора (рис. 3, б), причем при достижении им значений > 2 % скорость снижения падает. Таким образом, 2%-ное содержание катализатора в системе БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота является достаточным.

2.3. Поиск режима отверждения БА-а. Для оценки энергии активации реакций отверждения составов на основе БА-а и 2,5-дигидроксibenзойная кислоты (2 % (масс.)) использован изоконверсионный метод Фридмана на основе данных ДСК-термограмм, полученных при скоростях нагрева 2.5, 5.0 и 10 К/мин. Зависимость энергии активации процесса отверждения БА-а от содержания катализатора представлена на рис. 4. Энергия активации процесса существенно снижается по мере увеличения содержания катализатора до 2 %, а затем остается постоянной. То есть, для эффективного снижения температуры отверждения БА-а достаточно ввести 2 % 2,5-дигидроксibenзойной кислоты.

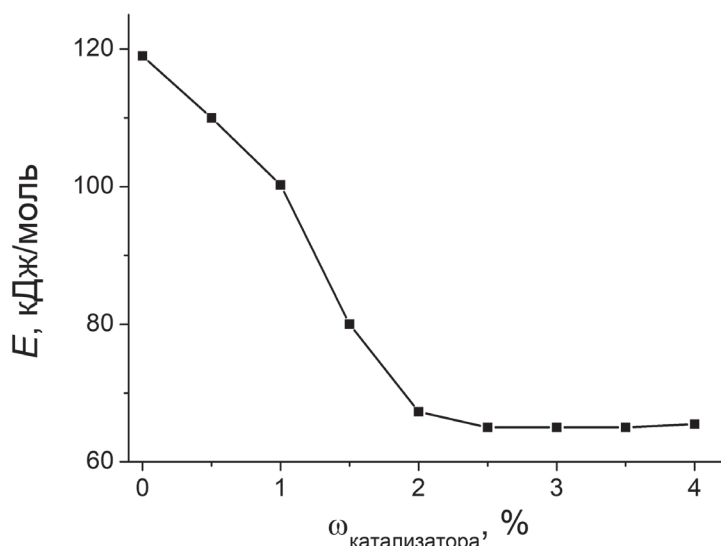


Рис. 4. Зависимость энергии активации процесса отверждения систем БА-а–2,5-дигидроксibenзойная кислота от содержания катализатора

Fig. 4. Dependence of the activation energy of the curing process of the BA-a–2,5-dihydroxybenzoic acid systems on the content of the catalyst

2.3. Управление процессом отверждения бензоксазинового связующего путем создания градиента содержания катализатора. В процессе нагрева реакция отверждения термореактивного связующего начинается в первую очередь во внешнем слое композита и продвигается к центру, в котором из-за плохого теплоотвода начинается перегрев. Во избежание этого явления температура отверждения связующего должна плавно снижаться при переходе от наружного слоя изделия к внутреннему. Как показано на примере эпоксидного связующего, для достижения такого эффекта можно изменять соотношение отличающихся активностью отвердителей [27]. Управление процессом отверждения связующего на основе бензоксазинов возможно путем постепенного изменения содержания катализатора по толщине композитного изделия, то есть за счет создания градиента состава матрицы.

Схема изменения состава бензоксазинового связующего показана на примере образца цилиндрической формы, условно разделенного на 5 слоев (рис. 5, а).

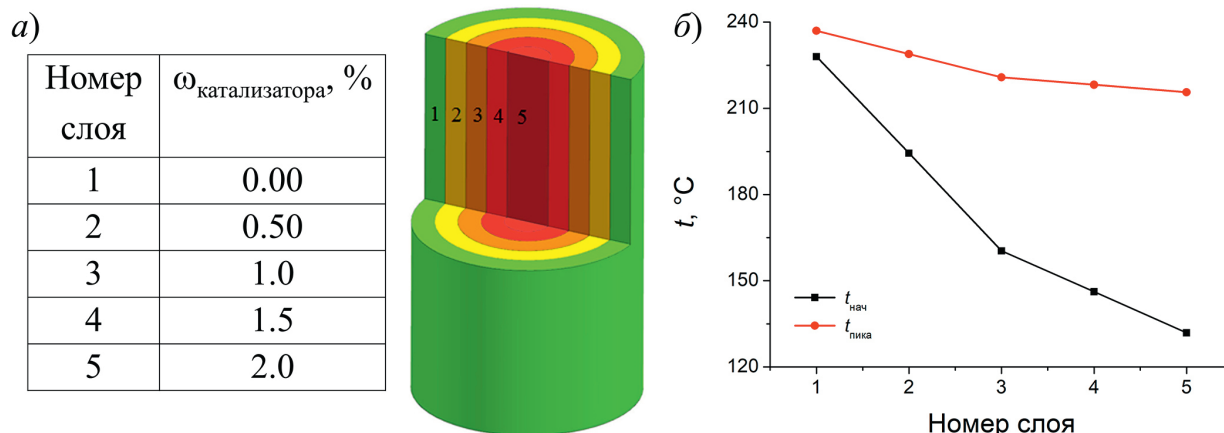


Рис. 5. Схема послойного изменения состава (а) и температуры начала и пика отверждения (б) бензоксазиновых связующих в слоях цилиндрического образца. Скорость нагрева 10 К/мин

Fig. 5. Scheme of the layer-by-layer change in the composition (a) and the onset and peak temperatures of curing (b) for benzoxazine binders in the layers of a cylindrical sample. Heating rate 10 K/min

Выбор состава связующего в каждом слое проводили, исходя из задачи создания направленного от центра образца к наружным слоям фронта полимеризации. Поэтому центральный (пятый) слой градиентного образца состоит из бензоксазиновой композиции с наибольшей реакционной способностью, то есть содержащей 2 % катализатора. Внешний (первый) слой формируется из бензоксазиновой композиции с наименьшей реакционной способностью, то есть бензоксазина без добавления катализатора. При переходе от пятого слоя к первому содержание катализатора в бензоксазиновом связующем плавно снижается. Как видно из данных ДСК на рис. 5, б, при переходе от наружного слоя изделия к внутренним слоям температура начала процесса отверждения и температура пика снижаются.

Расчет изменения температуры и степени конверсии в слоях градиентного образца при нагреве в процессе отверждения проведен путем моделирования теплового баланса в системе с внутренним тепловыделением в рамках модели Томаса [28] с помощью программного обеспечения Thermal Simulations. Процесс отверждения бензоксазиновых связующих с разным содержанием катализатора описан единым уравнением (уравнение 1), определяющим две параллельные реакции согласно модели Праута-Томпкинса и реакции n -ого порядка

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \times e^{\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} \times \alpha^m (1-\alpha)^{n_1} + A_2 \times e^{\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} \times (1-\alpha)^{n_2}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – константы уравнения Аррениуса (с^{-1}), E_1 и E_2 – энергии активации (Дж/моль), T – температура (К), R – универсальная газовая постоянная, (Дж/(моль×К)), n_1 , n_2 и m – порядки реакции. Для аппроксимации процесса отверждения составов использован метод нелинейной регрессии. Полученные результаты представлены на рис. 6 на примере третьего (1 % катализатора) и пятого (2 % катализатора) слоев.

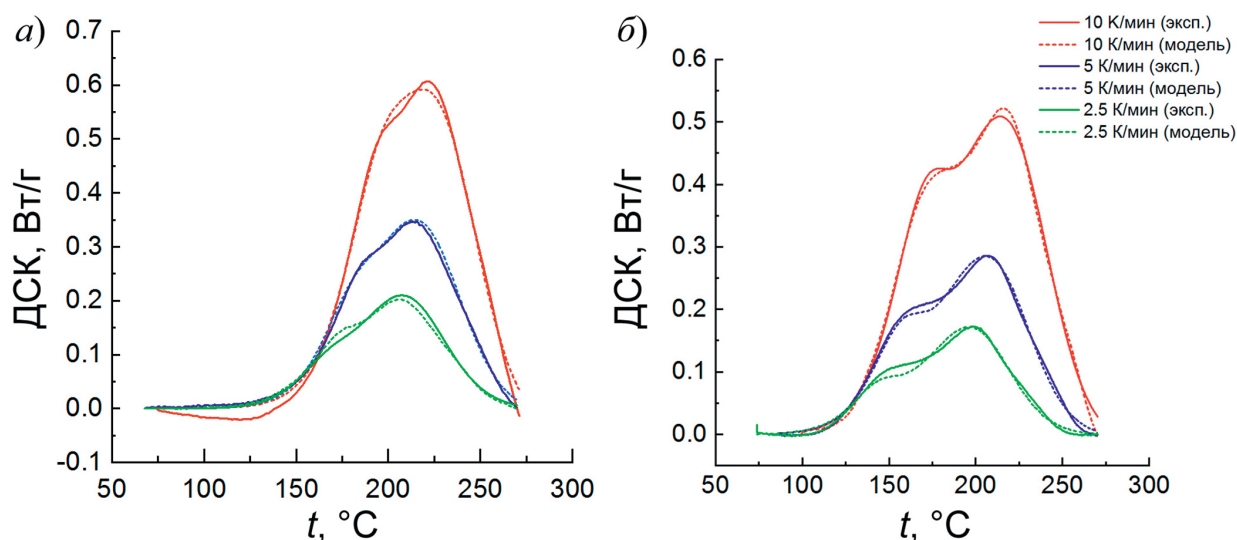


Рис. 6. Экспериментальные и аппроксимированные в рамках кинетической модели данные по отверждению третьего (1 % катализатора) (а) и пятого (2 % катализатора) (б) слоев

Fig. 6. Data, experimental and approximated within the kinetic model, on curing for the third (1 % catalyst) (a) and fifth (2 % catalyst) (b) layers

Изменение степени конверсии бензоксазинового связующего с градиентом состава иллюстрирует рис. 7, а. Фронт полимеризации в каждый момент времени направлен от внутренних слоев цилиндра к внешним, что достигается размещением менее реакционноспособных

собных составов бензоксазиновых связующих в более нагретых наружных слоях. Таким образом, отставание температуры центральных слоев от показаний печи в процессе нагрева компенсировано высокой активностью бензоксазинового связующего в центральных слоях композитного изделия.

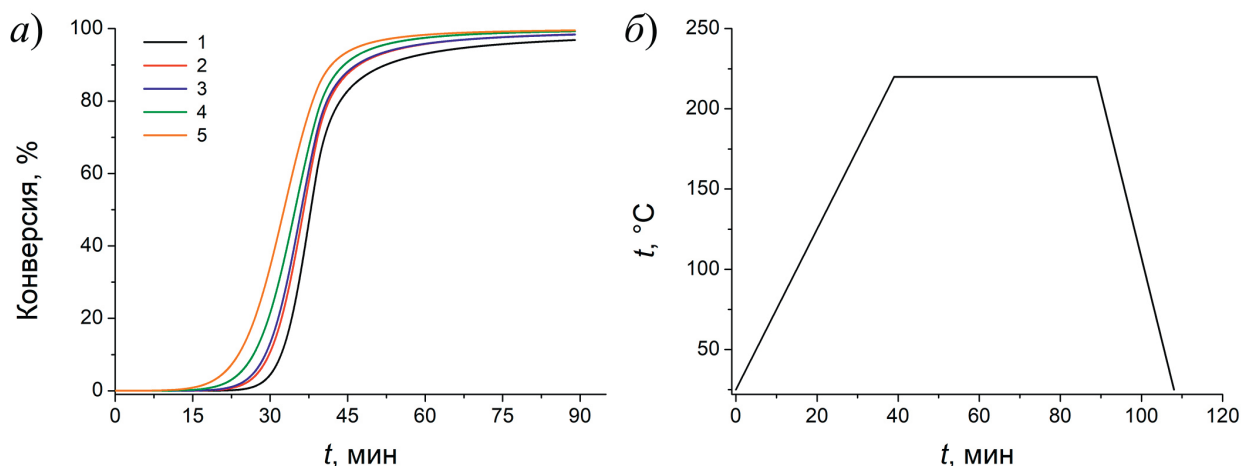


Рис. 7. Конверсия бензоксазинового связующего в концентрических слоях образца (содержание 2,5-дигидроксибензойной кислоты (%) составляет 0.00 (кривая 1), 0.50 (кривая 2), 1.0 (кривая 3), 1.5 (кривая 4) и 2.0 (кривая 5)) (а) и оптимизированный одноступенчатый режим отверждения бензоксазинового связующего с градиентом состава (б)

Fig. 7. Conversion of benzoxazine binder in the concentric layers of the sample (2,5-dihydroxybenzoic acid content (%) 0.00 (curve 1), 0.50 (curve 2), 1.0 (curve 3), 1.5 (curve 4), and 2.0 (curve 5)) (a) and an optimized single-stage curing mode of benzoxazine binder with the composition gradient (b)

На основе кинетических данных, полученных из ДСК термограмм, с помощью программы Thermokinetics установлен режим отверждения бензоксазинового связующего, исходя из условия достижения постоянной скорости отверждения, соответствующей линейному росту степени конверсии. На основе расчетных данных предложен оптимальный (одноступенчатый) режим отверждения системы бензоксазин–катализатор (рис. 7, б).

Закключение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс отверждения бензоксазиновой смолы под действием различных катализаторов, среди которых наиболее эффективным является 2,5-дигидроксибензойная кислота. Показано, что ее добавление обеспечивает снижение температуры отверждения БА-а, причем 2 %-ное содержание катализатора можно считать достаточным для получения удовлетворительных результатов. Градиентное распределение катализатора по толщине изделия позволяет регулировать процесс отверждения изделий из бензоксазинового связующего. Моделирование изменения температуры и степени конверсии во времени для бензоксазинового связующего с градиентом состава в концентрических слоях цилиндрического образца дает возможность исключить перегрев в процессе отверждения за счет градиентного распределения катализатора по толщине изделия. Проведена оптимизация процесса отверждения бензоксазинового связующего и предложен одноступенчатый режим нагрева.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Li X.K., Zhang A.P., Bian J., Ni K.Y., Zhao W., Yang K.C., Lin H.L., Chen D.Q. Progress on the simulation, synthesis, processing and application of high performance thermosetting polybenzoxazine resin and its composites: A review // *Prog. Org. Coat.* 2024. V. 192. Art. 108506. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108506>.
2. Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers // *Polymers*. 2021. V. 13, No 8. Art. 1260. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.
3. Zhang S., Yang A., He P., Wang Y., Liu Y., Li G., Ren J., Han R. How does prepolymerization affect the curing and properties of the thermosetting resins—benzoxazine resin as an example // *Prog. Org. Coat.* 2024. V. 189. Art. 108291. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108291>.
4. Ye J., Fan Z., Zhang S., Liu X. Improved curing reactivity, thermal resistance and mechanical properties of furylamine-based benzoxazine using melamine as an amine source // *Polym. Adv. Technol.* 2023. V. 34, No 4. P. 1253–1264. <https://doi.org/10.1002/pat.5967>.
5. Yang X., Zhu Z., Wang P., Lei W., Zhong F., Li Y., Feng W. Low-temperature gelling phenomenon for a class of slow-curing phthalonitrile-benzoxazine resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2024. V. 141, No 6. Art. e54917. <https://doi.org/10.1002/app.54917>.
6. Kaya G., Kiskan B., Yagci Y. Phenolic naphthoxazines as curing promoters for benzoxazines // *Macromolecules*. 2018. V. 51, No 5. P. 1688–1695. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00218>.
7. Zhang K., Tan X., Wang Y., Ishida H. Unique self-catalyzed cationic ring-opening polymerization of a high performance deoxybenzoin-based 1,3-benzoxazine monomer // *Polymer*. 2019. V. 168. P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.089>.
8. Martos A., Sebastián R.M., Marquet J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 108. P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.025>.
9. Ren S., Tian F., Xiao F., Peng Z., Du Y. Polymerization behaviors and properties of benzoxazine resins based-on meta-substituted anilines // *Thermochim. Acta.* 2024. V. 736. Art. 179743. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179743>.
10. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure // *Polymer*. 2013. V. 54, No 12. P. 2873–2878. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.063>.
11. Zhang S., Ran Q., Fu Q., Gu Y. Controlled polymerization of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its properties tailored by Lewis acids // *React. Funct. Polym.* 2019. V. 139. P. 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.016>.
12. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design // *Macromolecules*. 2011. V. 44, No 12. P. 4616–4622. <https://doi.org/10.1021/ma2007893>.
13. Zhang T., Bonnaud L., Raquez J.-M., Poorteman M., Olivier M., Dubois P. Cerium salts: An efficient curing catalyst for benzoxazine based coatings // *Polymers*. 2020. V. 12, No 2. Art. 415. <https://doi.org/10.3390/polym12020415>.
14. Devaraju S., Eswar P., Gangadhar Reddy T., Ravi Kumar K. Metal salts used as an efficient catalyst to reduce the ring opening polymerization temperature of benzoxazines // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 2022. V. 59, No 8. P. 567–573. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2098144>.
15. Yang W., Xie Y., Chen J., Huang C., Xu Y., Lin Y. Metal ion-catalyzed low-temperature curing of urushiol-based polybenzoxazine // *Front. Chem.* 2022. V. 10. Art. 879605. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.879605>.

16. Zhang X., Mohamed M.G., Xin Z., Kuo S.-W. A tetraphenylethylene-functionalized benzoxazine and copper(II) acetylacetonate form a high-performance polybenzoxazine // *Polymer*. 2020. V. 201. Art. 122552. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122552>.
17. Zhang X., Hu W., Pei L., Zhao S., Zhang C., Wang Z. In(NO₃)₃ catalyzed curing reaction of benzoxazine // *High Perform. Polym.* 2020. V. 32, No 6. P. 702–709. <https://doi.org/10.1177/0954008319899128>.
18. Akkus B., Kiskan B., Yagci Y. Counterion effect of amine salts on ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines // *Macromol. Chem. Phys.* 2019. V. 220, No 1. Art. 1800268. <https://doi.org/10.1002/macp.201800268>.
19. Mahadik-Khanolkar S., Donthula S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Polybenzoxazine aerogels. 1. High-yield room-temperature acid-catalyzed synthesis of robust monoliths, oxidative aromatization, and conversion to microporous carbons // *Chem. Mater.* 2014. V. 26, No 3. P. 1303–1317. <https://doi.org/10.1021/cm403483p>.
20. Rodríguez R.B., Iguchi D., Erra-Balsells R., Salum M.L., Froimowicz P. Design and effects of the cinnamic acids chemical structures as organocatalyst on the polymerization of benzoxazines // *Polymers*. 2020. V. 12, No 7. Art.1527. <https://doi.org/10.3390/polym12071527>.
21. Mydeen K.M., Ramachandran S., Krishanasamy B., Muthukaruppan A. Studies on catalyst assisted low-temperature curing of benzoxazines // *React. Funct. Polym.* 2024. V. 198. Art. 105880. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105880>.
22. Ribeiro F.W.M., Omari I., Thomas G.T., Paul M., Williams P.J.H., McIndoe J.S., Correra T.C. Microstructural analysis of benzoxazine cationic ring-opening polymerization pathways // *Macromol. Rapid Commun.* 2024. V. 45, No 2. Art. 2300470. <https://doi.org/10.1002/marc.202300470>.
23. Амиров Р.Р., Андрианова К.А., Никитин В.С., Антипин И.С., Амирова Л.М. Порошковые эпокси-бензоксазиновые связующие для получения армированных композитов с градиентом матрицы // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2024. Т. 166, кн. 4. С. 590–607. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.590-607>.
24. Андрианова К.А., Никитин В.С., Амиров Р.Р., Антипин И.С., Амирова Л.М. Углепластик с градиентом состава матрицы на основе бензоксазин-фталонитрильных композиций // *Вопросы материаловедения*. 2024. Т. 120, № 4. С. 78–87.
25. Антипин И.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Мадиярова Г.М., Шумилова Т.А., Казымова М.А., Амиров Р.Р. Безрастворный синтез бензоксазиновых мономеров различного строения и полимеры на их основе // *Вестник Технологического университета*. 2023. Т. 26, № 9. С. 17–25. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_9_17.
26. ISO 11357-5:2013. Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. ISO TC 61/SC 5, 2013. 10 p.
27. Khamidullin O.L., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Amirova L.M. The process of curing epoxy–amine resins with a composition gradient in thick-walled cylindrical products // *J. Mater. Sci.* 2025. V. 60, No 11. P. 5267–5279. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10748-2>.
28. Thomas P.H. On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling // *Trans. Faraday Soc.* 1958. V. 54. P. 60–65. <https://doi.org/10.1039/TF9585400060>.

References

1. Li X.K., Zhang A.P., Bian J., Ni K.Y., Zhao W., Yang K.C., Lin H.L., Chen D.Q. Progress on the simulation, synthesis, processing and application of high performance thermosetting polybenzoxazine resin and its composites: A review. *Prog. Org. Coat.*, 2024, vol. 192, art. 108506. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108506>.
2. Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 8, art. 1260. <https://doi.org/10.3390/polym13081260>.

3. Zhang S., Yang A., He P., Wang Y., Liu Y., Li G., Ren J., Han R. How does prepolymerization affect the curing and properties of the thermosetting resins—benzoxazine resin as an example. *Prog. Org. Coat.*, 2024, vol. 189, art. 108291. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108291>.
4. Ye J., Fan Z., Zhang S., Liu X. Improved curing reactivity, thermal resistance and mechanical properties of furylamine-based benzoxazine using melamine as an amine source. *Polym. Adv. Technol.*, 2023, vol. 34, no. 4, pp. 1253–1264. <https://doi.org/10.1002/pat.5967>.
5. Yang X., Zhu Z., Wang P., Lei W., Zhong F., Li Y., Feng W. Low-temperature gelling phenomenon for a class of slow-curing phthalonitrile-benzoxazine resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2024, vol. 141, no. 6, art. e54917. <https://doi.org/10.1002/app.54917>.
6. Kaya G., Kiskan B., Yagci Y. Phenolic naphthoxazines as curing promoters for benzoxazines. *Macromolecules*, 2018, vol. 51, no. 5, pp. 1688–1695. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00218>.
7. Zhang K., Tan X., Wang Y., Ishida H. Unique self-catalyzed cationic ring-opening polymerization of a high performance deoxybenzoin-based 1,3-benzoxazine monomer. *Polymer*, 2019, vol. 168, pp. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.089>.
8. Martos A., Sebastián R.M., Marquet J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents. *Eur. Polym. J.*, 2018, vol. 108, pp. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.025>.
9. Ren S., Tian F., Xiao F., Peng Z., Du Y. Polymerization behaviors and properties of benzoxazine resins based-on meta-substituted anilines. *Thermochim. Acta*, 2024, vol. 736, art. 179743. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179743>.
10. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine and on the polymer structure. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 12, pp. 2873–2878. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.063>.
11. Zhang S., Ran Q., Fu Q., Gu Y. Controlled polymerization of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine and its properties tailored by Lewis acids. *React. Funct. Polym.*, 2019, vol. 139, pp. 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.016>.
12. Liu C., Shen D., Sebastián R.M., Marquet J., Schönfeld R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 12, pp. 4616–4622. <https://doi.org/10.1021/ma2007893>.
13. Zhang T., Bonnaud L., Raquez J.-M., Poorteman M., Olivier M., Dubois P. Cerium salts: An efficient curing catalyst for benzoxazine based coatings. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 2, art. 415. <https://doi.org/10.3390/polym12020415>.
14. Devaraju S., Eswar P., Gangadhar Reddy T., Ravi Kumar K. Metal salts used as an efficient catalyst to reduce the ring opening polymerization temperature of benzoxazines. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 2022, vol. 59, no. 8, pp. 567–573. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2098144>.
15. Yang W., Xie Y., Chen J., Huang C., Xu Y., Lin Y. Metal ion-catalyzed low-temperature curing of urushiol-based polybenzoxazine. *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, art. 879605. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.879605>.
16. Zhang X., Mohamed M.G., Xin Z., Kuo S.-W. A tetraphenylethylene-functionalized benzoxazine and copper(II) acetylacetonate form a high-performance polybenzoxazine. *Polymer*, 2020, vol. 201, art. 122552. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122552>.
17. Zhang X., Hu W., Pei L., Zhao S., Zhang C., Wang Z. $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ catalyzed curing reaction of benzoxazine. *High Perform. Polym.*, 2020, vol. 32, no. 6, pp. 702–709. <https://doi.org/10.1177/0954008319899128>.
18. Akkus B., Kiskan B., Yagci Y. Counterion effect of amine salts on ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines. *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, vol. 220, no. 1, art. 1800268. <https://doi.org/10.1002/macp.201800268>.
19. Mahadik-Khanolkar S., Donthula S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Polybenzoxazine aerogels. 1. High-yield room-temperature acid-catalyzed synthesis of robust monoliths, oxidative aromatization, and conversion to microporous carbons. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 3, pp. 1303–1317. <https://doi.org/10.1021/cm403483p>.

20. Rodríguez R.B., Iguchi D., Erra-Balsells R., Salum M.L., Froimowicz P. Design and effects of the cinnamic acids chemical structures as organocatalyst on the polymerization of benzoxazines. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 7, art.1527. <https://doi.org/10.3390/polym12071527>.
21. Mydeen K.M., Ramachandran S., Krishanasamy B., Muthukaruppan A. Studies on catalyst assisted low-temperature curing of benzoxazines. *React. Funct. Polym.*, 2024, vol. 198, art. 105880. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105880>.
22. Ribeiro F.W.M., Omari I., Thomas G.T., Paul M., Williams P.J.H., McIndoe J.S., Correra T.C. Microstructural analysis of benzoxazine cationic ring-opening polymerization pathways. *Macromol. Rapid Commun.*, 2024, vol. 45, no. 2, art. 2300470. <https://doi.org/10.1002/marc.202300470>.
23. Amirov R.R., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Antipin I.S., Amirova L.M. Epoxy-benzoxazine powder binders for producing reinforced composites with a matrix gradient. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 4, pp. 590–607. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.590-607>. (In Russian)
24. Andrianova K.A., Nikitin V.S., Amirov R.R., Antipin I.S., Amirova L.M. Carbon fiber with a gradient of matrix composition based on benzoxazinephthalonitrile compositions. *Vopr. Materialoved.*, 2024, vol. 120, no. 4, pp. 78–87. (In Russian)
25. Antipin I.S., Amirova L.M., Andrianova K.A., Madiyarova G.M., Shumilova T.A., Kazymova M.A., Amirov R.R. Solutionless synthesis of benzoxazine monomers of different structures and polymers based on them. *Herald Technol. Univ.*, 2023, vol. 26, no. 9, pp. 17–25. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_9_17. (In Russian)
26. ISO 11357-5:2013. Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. ISO TC 61/SC 5, 2013. 10 p.
27. Khamidullin O.L., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Amirova L.M. The process of curing epoxy–amine resins with a composition gradient in thick-walled cylindrical products. *J. Mater. Sci.*, 2025, vol. 60, no. 11, pp. 5267–5279. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10748-2>.
28. Thomas P.H. On the thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling. *Trans. Faraday Soc.*, 1958, vol. 54, pp. 60–65. <https://doi.org/10.1039/TF9585400060>.

Информация об авторах

Вадим Сергеевич Никитин, аспирант кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: vadim98@mail.ru

Лилия Миниахмедовна Амирова, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7605-2743>

Кристина Александровна Андрианова, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ

E-mail: KAAndrianova@kai.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9011-6856>

Рустэм Рафаэлевич Амиров, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: ramirov@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5096-0451>

Author Information

Vadim S. Nikitin, Postgraduate Student, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *vadim98@mail.ru*

Liliya M. Amirova, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *amirovaliliyam@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-7605-2743>

Kristina A. Andrianova, Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI

E-mail: *KAAAndrianova@kai.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9011-6856>

Rustem R. Amirov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University

E-mail: *ramirov@kpfu.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5096-0451>

Поступила в редакцию 25.06.2025

Принята к публикации 31.10.2025

Received June 25, 2025

Accepted October 31, 2025

Оригинальная статья

УДК 66.095.26-922+519.6

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>**Оценка композиционной однородности сополимеров методами математического моделирования****Ю.П. Соколов¹✉, С.А. Кулаченков¹, В.А. Ловчиков¹, Г.А. Емельянов¹, Н.Н. Ильина²**¹*Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева,
г. Санкт-Петербург, Россия*²*Институт проблем транспорта им. Н.С. Соломенко Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, Россия*✉ ypsokolov@mail.ru**Аннотация**

Предложен способ количественной оценки степени композиционной однородности сополимеров с помощью методов математического моделирования. Подход применим к сополимерам, для которых механизм формирования микроструктуры может быть описан в терминах цепей Маркова. Предложенный способ заключается в получении набора долей последовательностей звеньев заданной длины из ЯМР спектра высокого разрешения (набор А) и последующем нахождении переходных вероятностей методами математического моделирования Марковской матрицы, на основании которой можно построить модель полимерной цепи, содержащей набор долей последовательностей звеньев (набор Б), максимально близкий к набору А. В качестве количественного критерия степени композиционной однородности предложено использовать величину дисперсии, полученную при сравнении наборов А и Б.

Ключевые слова: композиционная однородность, микроструктура сополимеров, математическое моделирование, теория цепей Маркова.

Для цитирования: Соколов Ю.П., Кулаченков С.А., Ловчиков В.А., Емельянов Г.А., Ильина Н.Н. Оценка композиционной однородности сополимеров методами математического моделирования // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 728–738. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>

**Evaluation of copolymer composition homogeneity
using mathematical modeling methods**

Y.P. Sokolov¹ ✉, **S.A. Kulachenkov¹**, **V.A. Lovchikov¹**, **G.A. Emel'yanov¹**, **N.N. Ilyina²**

¹*Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev,
St. Petersburg, Russia*

²*Solomenko Institute of Transport Problems, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

✉ ypsokolov@mail.ru

Abstract

This article introduces an innovative method for quantifying the degree of composition homogeneity in copolymers using mathematical modeling techniques. Applicable to copolymers for which the mechanism of microstructure formation can be described in terms of the Markov chains, the method consists in obtaining a set of shares of unit sequences of a given length from a high-resolution NMR spectrum (set A) and then finding, through mathematical modeling of the Markov matrix, transient probabilities in order to build a model of a polymer chain containing such a set of shares of unit sequences (set B) that matches, as close as possible, set A. The dispersion resulting from the comparison of sets A and B is proposed as a quantitative criterion for the degree of composition homogeneity.

Keywords: composition homogeneity, copolymer microstructure, mathematical modeling, Markov chains theory

For citation: Sokolov Y.P., Kulachenkov S.A., Lovchikov V.A., Emel'yanov G.A., Ilyina N.N. Evaluation of copolymer composition homogeneity using mathematical modeling methods. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 728–738. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>. (In Russian)

Введение

Современные методы ЯМР высокого разрешения позволяют надежно определять достаточно длинные последовательности звеньев в полимерных цепях. Поэтому в последние десятилетия появилось большое число работ в области исследования микроструктуры сополимеров и механизмов ее формирования. Помимо традиционного кинетического описания механизма формирования микроструктуры [1, 2], используется стохастическое описание процесса сополимеризации с привлечением теории цепей Маркова [3, 4], теории конечных автоматов [5], и другие подходы [6–8].

Наиболее распространенный аналитический метод исследования механизмов формирования микроструктуры полимеров как для кинетического, так и для стохастического подходов заключается в установлении связей между относительными долями последовательностей мономерных звеньев в полимерной цепи и определенными кинетическими

или стохастическими параметрами процесса полимеризации и последующем решении системы полученных уравнений. Чисто теоретически этот метод является логически непротиворечивым, но на практике существуют два фактора, ограничивающих его применение. Во-первых, относительные доли последовательностей мономерных звеньев могут быть определены лишь с определенной погрешностью, обусловленной точностью интегрирования сигналов в спектрах ЯМР, и, во-вторых, при проведении полимеризации необходимо обеспечить максимальное постоянство кинетических или стохастических параметров процесса, что далеко не всегда осуществимо [9]. Поэтому попытки решения системы уравнений зачастую приводят как к существенному снижению точности расчетов (еще в 70-х годах XX века Келен и Тьюдош [10] отметили, что величины констант сополимеризации, полученных разными исследователями для одних тех же пар мономеров, характеризуются значительным разбросом), так и к некорректным результатам [11]. Кроме того, для успешного применения вышеупомянутого аналитического метода дополнительно требуются полное отнесение сигналов цепи в ЯМР спектрах и их хорошее разрешение, что не всегда достижимо на практике.

Исследование механизмов формирования композиционной неоднородности сополимеров началось во второй половине XX века [12–14], причем под термином «композиционная неоднородность» понималась ширина распределения полимеров как по составу, так и по молекулярной массе. Влияние различных факторов на молекулярно-массовое распределение полимеров к настоящему времени достаточно хорошо изучено. В то же время изучение механизмов влияния различных факторов на распределение молекул сополимеров по составу и их микроструктуру активно продолжается. К настоящему моменту принято выделять две основные причины, приводящие к формированию композиционной неоднородности по составу: статистическую, обусловленную вероятностной природой элементарных реакций роста цепи, и конверсионную, обусловленную любыми факторами, приводящими к изменению относительной активности мономеров [9]. Конверсионную составляющую можно минимизировать, проводя сополимеризацию при небольшой конверсии мономеров или изменяя соответствующим образом условия процесса. Таким образом, максимально достижимая композиционная однородность сополимера по составу определяется именно статистической составляющей.

Судя по количеству публикаций, доля исследований, посвященных изучению стохастических механизмов формирования микроструктуры сополимеров и, соответственно, композиционной неоднородности, достаточно велика. В первую очередь это относится к описанию процесса сополимеризации с помощью теории цепей Маркова [3, 15–22]. Так, например, в работах [15, 18] предложена теория «возмущенных» цепей Маркова для описания механизма формирования композиционной неоднородности, вызванной изменением условий в ходе процесса сополимеризации. Показано, что Марковская матрица переходных вероятностей, определяющая вероятности присоединения мономерных звеньев к растущему макрорадикалу, может изменяться в определенных границах при изменении условий процесса. Для оценки степени изменения Марковской матрицы переходных вероятностей предложен довольно громоздкий математический аппарат, оперирующий многими параметрами, в том числе кинетическими константами. Установлено, что чем выше композиционная неоднородность сополимера по составу, тем в больших пределах изменяется матрица переходных вероятностей [15].

Вместе с тем, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных изучению композиционной однородности сополимеров и факторов, влияющих на нее, общепринятый метод оценки композиционной однородности пока отсутствует, хотя объективные критерии такой оценки могли бы быть востребованы промышленностью как дополнительное средство контроля качества выпускаемых полимеров.

В настоящей работе предложен метод оценки композиционной однородности сополимеров, механизм формирования микроструктуры которых может быть описан с помощью теории цепей Маркова. Оценка производится на основании данных спектров ЯМР высокого разрешения, причем метод позволяет использовать не полностью разрешенные сигналы в спектре, если известно, какие именно последовательности звеньев в них входят. Кроме того, метод не требует использования всех сигналов цепи. Единственное требование к формированию набора исходных данных – включение всех сигналов цепи в область интегрирования.

Применимость метода продемонстрирована на примере двух образцов сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропена (ГФП) с одинаковым составом, но полученных в различных условиях.

1. Материалы и методы

Все расчеты производили с помощью разработанной компьютерной программы, состоящей из двух основных модулей: модуля для генерации модели полимерной цепи на основании заданной Марковской матрицы переходных вероятностей и модуля для расчета долей последовательностей звеньев заданной длины.

Модуль для генерации моделей полимерной цепи включал в себя генератор псевдослучайных чисел, основанный на функции `Rand()`, входящей в набор стандартных библиотек MS Visual Studio 2017. Процедура проверки равномерности последовательности случайных чисел заключалась в генерации чисел в интервале от 0 до 1 и подсчете количества значений в диапазонах 0.000–0.001, 0.001–0.002 и т. д. до 0.999–1.000 включительно. Среднее отклонение от равномерного распределения, как правило, не превышало 1.0–1.5 %. Также испытан генератор случайных чисел для криптографии (класс `RNGCryptoServiceProvider` в MS Visual Studio 2017), но он показал несколько худшую равномерность распределения псевдослучайных чисел.

Программа генерировала множество матриц переходных вероятностей с учетом ограничений, вытекающих из условий нормировки (сумма элементов матрицы в каждой строке равна единице), для каждого элемента множества находила набор относительных долей последовательностей звеньев цепи, сравнивала получившийся набор долей последовательностей с набором, полученным для реального полимера из данных спектра ЯМР и находила методом перебора по сетке матрицу переходных вероятностей, для которой различие между двумя наборами минимально. Расчет осуществляли для последовательностей, состоящих из пяти или семи атомов углерода.

Генерацию модели полимерной цепи производили методом Монте-Карло. Длина сгенерированных цепей составляла 10^6 мономерных звеньев, то есть 2×10^6 атомов углерода. Относительные доли последовательностей заданной длины определяли сканированием полученной модели полимерной цепи со смещением на один атом углерода с последующим подсчетом количества вхождений последовательности и нормировкой.

Сополимеры ВДФ и ГФП (образцы № 1 и № 2) синтезированы методом эмульсионной сополимеризации при 60 °С в присутствии 0.5 % (масс.) натриевой соли перфторпеларгоновой кислоты в качестве эмульгатора и 0.1 % (масс.) персульфат калия как инициатора. Для синтеза использовали следующие реактивы: ВДФ и ГФП марки ч. согласно ТУ 2412-137-05807960–2000 (ООО «ГалоПолимер», Россия), перфторпеларгоновую кислоту марки ч. по ТУ 2431-039-00209409-97 (ООО «Вектон», Россия) и персульфат калия марки ч.д.а. согласно ГОСТ 4146-74 (ООО «Вектон», Россия).

Методики синтеза отличались способом подачи мономеров в зону реакции. Для образца № 1 использовали непрерывную раздельную подачу мономеров, а для образца № 2 – непрерывную подачу заранее приготовленной смеси мономеров. Состав сополимеров определяли по данным ЯМР ^{19}F . Оба сополимера имели состав ВДФ : ГФП 74.9 : 25.1 % (мол.). Погрешность измерения состава составляла ± 0.2 % (мол.). ЯМР спектры растворов сополимеров в ацетоне- d_6 регистрировали на приборе Bruker AM-500 (Bruker, США). В качестве внутреннего стандарта использовали гексафторбензол. Отнесение сигналов последовательностей звеньев выполняли на основе данных, опубликованных в работе [23].

2. Результаты и их обсуждение

В процессе разработки метода оценки композиционной однородности сополимеров были приняты следующие допущения:

- 1) для композиционно неоднородного сополимера методами математического моделирования можно найти «усредненную» матрицу переходных вероятностей, на основе которой можно построить полимерную цепь с набором относительных долей последовательностей, максимально близким к реальному набору относительных долей последовательностей;
- 2) чем выше композиционная неоднородность сополимера по составу, тем сильнее будет расхождение между реальным и рассчитанным на основе «усредненной» матрицы переходных вероятностей наборами относительных долей последовательностей звеньев.

Исходные данные для расчетов были получены из ^{19}F спектров ЯМР двух образцов сополимеров ВДФ и ГФП одинакового состава (рис. 1). Относительные доли последовательностей звеньев цепи, рассчитанные по данным спектров, и результаты расчетов с использованием вышеописанной компьютерной программы приведены в табл. 1. Наборы относительных долей последовательностей звеньев, полученных из спектров ЯМР (набор А) и расчетным путем (набор Б), сравнивали с помощью формулы для дисперсии

$$S = \frac{\sum_i (n_i^A - n_i^B)^2}{N},$$

где n_i^A и n_i^B – относительные доли последовательности i в наборах А и Б соответственно, а N – число последовательностей в наборе. При расчете дисперсии использованы только те последовательности, которые вошли в наборы А и Б. Для удобства представлена не сама величина S , а ее логарифм.

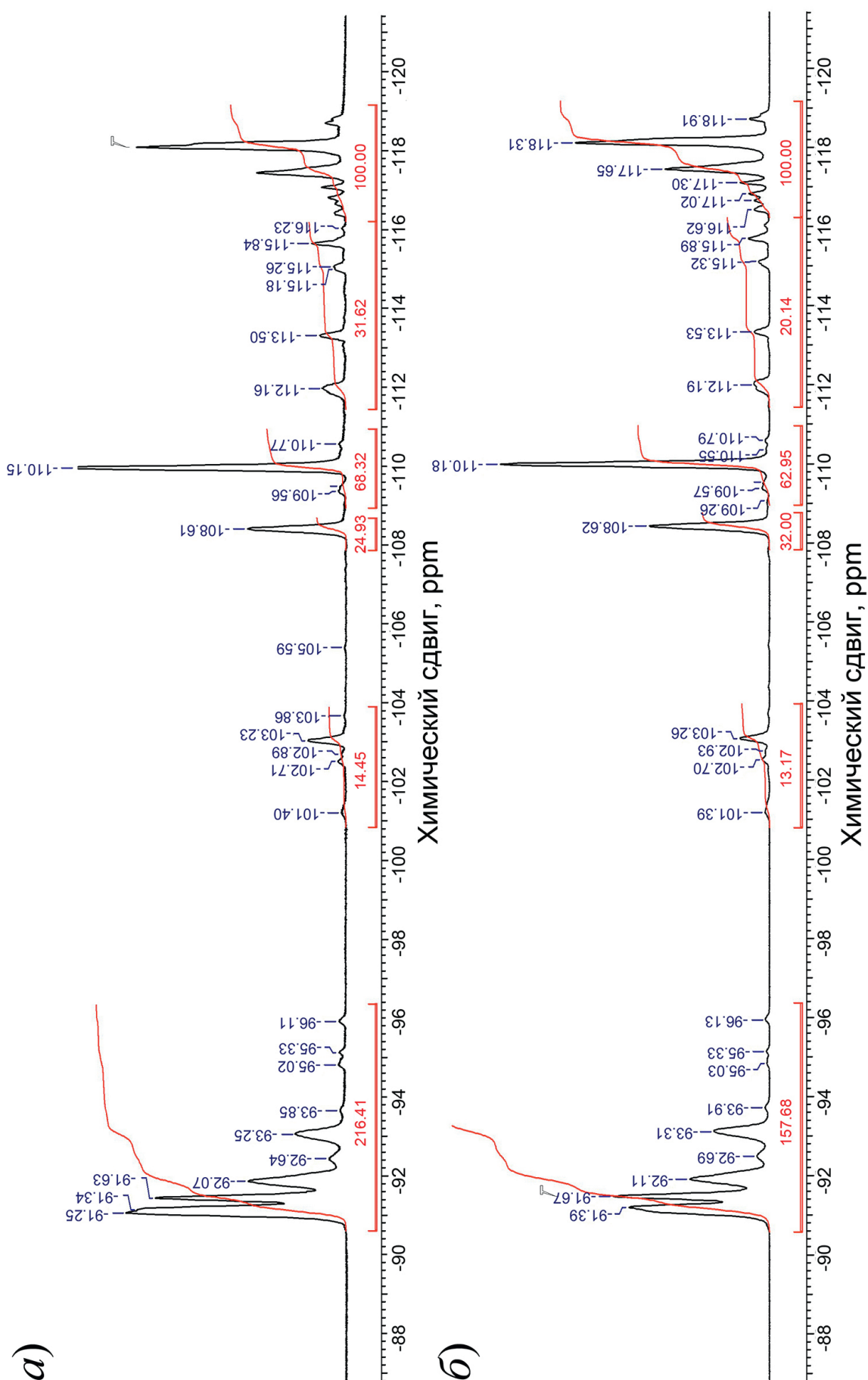


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F сополимеров ВДФ и ГФП (образцы 1 (а) и 2 (б)), полученных при различных условиях подачи мономеров
Fig. 1. ^{19}F NMR spectra of VDF/HFP copolymers (samples 1 (a) and 2 (b)) synthesized under different conditions of monomer feeding

Табл. 1. Относительные доли последовательностей по данным спектров ЯМР ^{19}F (набор А) и расчета (набор Б) образцов сополимеров ВДФ и ГФП (жирным шрифтом выделены резонирующие атомы фтора)

Table 1. Relative shares of unit sequences measured by ^{19}F NMR spectra (set A) and calculated (set B) for VDF/HFP copolymer samples (resonating fluorine atoms highlighted in bold)

Последовательность	Образец № 1		Образец № 2	
	Набор А (ЯМР)	Набор Б (расчет)	Набор А (ЯМР)	Набор Б (расчет)
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.017	0.015	0.023	0.022
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.227	0.230	0.303	0.277
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.005	0.004	0.012	0.011
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF} + \text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.152	0.147	0.163	0.153
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFCH}_2 + \text{CH}_2\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.0004	0.0005	0.0002	0.0002
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	0.012	0.012	0.015	0.010
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF} + \text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	0.012	0.013	0.012	0.016
Прочие последовательности	0.575	0.578	0.472	0.511
$-\lg(S)$	5.24		3.93	

Как видно из данных табл. 1, визуальное сравнение значений в наборах А и Б малоинформативно, однако величины дисперсии, рассчитанные для двух образцов сополимеров, существенно различаются. Как и следовало ожидать, сополимер, полученный в условиях раздельной подачи мономеров, имеет лучшую композиционную однородность.

Однако этих данных недостаточно для объективной оценки степени композиционной однородности сополимеров. Необходима величина, которую можно было бы принять за точку отсчета. В качестве такой величины предлагается дисперсия, рассчитанная для полимерной цепи, построенной в условиях, исключающих влияние конверсионной составляющей. С этой целью проведен ряд расчетов, выполненных по следующей схеме. Выбирали произвольную матрицу переходных вероятностей, в каждой строке которой сумма элементов равна единице, на ее основе строили модель полимерной цепи и рассчитывали относительные доли последовательностей звеньев. Полученный набор долей последовательностей использовали в качестве исходного набора А и производили дальнейший расчет по вышеописанной схеме. В результате неоднократного повторения расчета с различными произвольно выбранными матрицами переходных вероятностей была получена величина дисперсии для модели полимерной цепи, композиционная неоднородность которой обусловлена только статистическими причинами, $-\lg(S) = 9.2 \pm 0.4$. Это значение рекомендуется использовать в качестве максимальной достижимой степени композиционной однородности.

Заключение

На примере образцов сополимеров ВДФ и ГФП с одинаковым составом, но полученных в разных условиях, проведена оценка композиционной однородности сополимеров с использованием методов математического моделирования. Предложен количественный

критерий оценки степени композиционной однородности. В качестве параметра сравнения предложено использовать рассчитанную композиционную однородность модели полимерной цепи, построенной в условиях, исключающих влияние конверсионной составляющей.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Boyer C., Valade D., Lacroix-Desmazes P., Ameduri B., Boutevin B. Kinetics of the iodine transfer polymerization of vinylidene fluoride // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006. V. 44, No 19. P. 5763–5777. <https://doi.org/10.1002/pola.21654>.
2. Kunkel D., Müller A.H.E., Janata M., Lochmann L. The role of association/complexation equilibria in the anionic polymerization of (meth)acrylates // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1992. V. 60, No 1. P. 315–326. <https://doi.org/10.1002/masy.19920600128>.
3. Родин В.М., Кулаченков С.А., Емельянов Г.А. Синтез и определение микроструктуры методом ЯМР ^1H и ^{19}F низкомолекулярных сополимеров этилена с тетрафторэтиленом и гексафторпропиленом // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2018. № 43(69). С. 36–42.
4. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. Направленный синтез стереоблочного полипропилена. Новые тенденции в создании эластомеров // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 1. С. 57–80.
5. Лебедев Н.В., Журавлев М.В., Ловчиков В.А., Беренблит В.В. Статистическое описание формирования структуры сополимеров винилиденфторида с гексафторпропеном по данным ЯМР ^{19}F // *Высокомогл. соед. Сер. Б*. 2012. Т. 54, № 4. С. 661–671.
6. Fazakas-Anca I.S., Modrea A., Vlase S. Determination of reactivity ratios from binary copolymerization using the k-nearest neighbor non-parametric regression // *Polymers*. 2021. V. 13, No 21. Art. 3811. <https://doi.org/10.3390/polym13213811>.
7. Mathew M., Duever T. Reactivity ratio estimation in non-linear polymerization models using Markov Chain Monte Carlo techniques and an error-in-variables framework // *Macromol. Theory Simul.* 2015. V. 24, No 6. P. 566–579. <https://doi.org/10.1002/mats.201500017>.
8. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988. 248 с.
9. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 1975. V. 9, No 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
10. Carman C.J., Harrington R.A., Wilkes C.E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ^{13}C NMR. 3. Use of reaction probability model // *Macromolecules*. 1977. V. 10, No 3. P. 536–544. <https://doi.org/10.1021/ma60057a008>.
11. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1959. 466 с.
12. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965. 267 с.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
14. Cheng H.N. Perturbed Markovian probability models // *Macromolecules*. 1992. V. 25, No 9. P. 2351–2358. <https://doi.org/10.1021/ma00035a011>.
15. Cheng H.N. Compositional heterogeneity of alginates through NMR analysis // *Polym. Bull.* 1999. V. 43, Nos 2–3. P. 247–254. <https://doi.org/10.1007/s002890050559>.
16. Cheng H.N., Asakura T., Suganuma K., Lagaron J.M., Melendez-Rodriguez B., Biswas A. NMR analyses and statistical modeling of biobased polymer microstructures – a selected review // *Polymers*. 2024. V. 16, No 5. Art. 620. <https://doi.org/10.3390/polym16050620>.

17. Cheng H.N. NMR characterization of copolymers that exhibit nonsymmetric compositional heterogeneity // *Macromolecules*. 1997. V. 30, No 14. P. 4117–4125. <https://doi.org/10.1021/ma961744t>.
18. Brar A.S., Hekmatyar S.K. Microstructure determination of the acrylonitrile–styrene–methyl methacrylate terpolymers by NMR spectroscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74, No 13. P. 3026–3032. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991220\)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C).
19. Brar A.S., Malhotra M. Compositional assignments and sequence distribution of vinylidene chloride–methyl acrylate copolymers using one- and two-dimensional NMR spectroscopy // *Macromolecules*. 1996. V. 29, No 23. P. 7470–7476. <https://doi.org/10.1021/ma960363c>.
20. Feng Y., Hay J.N. The measurement of compositional heterogeneity in a propylene–ethylene block copolymer // *Polymer*. 1998. V. 39, No 26. P. 6723–6731. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00129-3).
21. Lebedev N., Juravlev M., Berenblit V., Sokolov J., Lovchikov V., Volkova M., Gubanov V. Analysis of composition and microstructure of copolymers of tetrafluoroethylene with perfluoromethylvinyl ether according to NMR ^{19}F data // *Fluorine Notes*. 2010. No 4(71). P. 18–29.
22. Pianca M., Bonardelli P., Tatò M., Cirillo G., Moggi G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties // *Polymer*. 1987. V. 28, No 2. P. 224–230. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90408-3).

References

1. Boyer C., Valade D., Lacroix-Desmazes P., Ameduri B., Boutevin B. Kinetics of the iodine transfer polymerization of vinylidene fluoride. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, vol. 44, no. 19, pp. 5763–5777. <https://doi.org/10.1002/pola.21654>.
2. Kunkel D., Müller A.H.E., Janata M., Lochmann L. The role of association/complexation equilibria in the anionic polymerization of (meth)acrylates. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1992, vol. 60, no. 1, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1002/masy.19920600128>.
3. Rodin V.M., Kulachenkov S.A., Emelianov G.A. Synthesis and determination of microstructure of low-molecular copolymers of ethylene with tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene by ^1H and ^{19}F NMR. *Bull. St. Petersburg State Inst. Technol. (Tech. Univ.)*, 2018, no. 43(69), pp. 36–42. (In Russian)
4. Bravaya N.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I. Controlled synthesis of stereoblock polypropylene. New trends in the development of elastomers. *Russ. Chem. Rev.*, 2002, vol. 71, no. 1, pp. 49–70. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000698>.
5. Lebedev N.V., Zhuravlev M.V., Lovchikov V.A., Berenblit V.V. A statistical description of the structure formation of vinylidene fluoride–hexafluoropropene copolymers according to ^{19}F NMR spectroscopy. *Polym. Sci., Ser. B*, 2012, vol. 54, nos. 3–4, pp. 259–269. <https://doi.org/10.1134/S1560090412040033>.
6. Fazakas-Anca I.S., Modrea A., Vlase S. Determination of reactivity ratios from binary copolymerization using the k-nearest neighbor non-parametric regression. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 21, art. 3811. <https://doi.org/10.3390/polym13213811>.
7. Mathew M., Duever T. Reactivity ratio estimation in non-linear polymerization models using Markov Chain Monte Carlo techniques and an error-in-variables framework. *Macromol. Theory Simul.*, 2015, vol. 24, no. 6, pp. 566–579. <https://doi.org/10.1002/mats.201500017>.
8. Myagchenkov V.A., Frenkel' S.Ya. *Kompozitsionnaya neodnorodnost' sopolimerov* [Compositional Heterogeneity of Copolymers]. Leningrad, Khimiya, 1988, 248 p. (In Russian)
9. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 1975, vol. 9, no. 1, pp. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
10. Carman C.J., Harrington R.A., Wilkes C.E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ^{13}C NMR. 3. Use of reaction probability model. *Macromolecules*, 1977, vol. 10, no. 3, pp. 536–544. <https://doi.org/10.1021/ma60057a008>.

11. Volkenstein M.V. *Konfiguratsionnaya statistika polimernykh tsepei* [Configurational Statistics of Polymeric Chains]. Moscow, Leningrad, Izd. Akad. Nauk SSSR, 1959. 466 p. (In Russian)
12. Frenkel' S.Ya. *Vvedenie v statisticheskuyu teoriyu polimerizatsii* [Introduction to the Statistical Theory of Polymerization]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1965, 267 p. (In Russian)
13. Flory P.J. *Statisticheskaya mekhanika tsepnnykh molekul* [Statistical Mechanics of Chain Molecules]. Moscow, Mir, 1971. 440 p. (In Russian)
14. Cheng H.N. Perturbed Markovian probability models. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 9, pp. 2351–2358. <https://doi.org/10.1021/ma00035a011>.
15. Cheng H.N. Compositional heterogeneity of alginates through NMR analysis. *Polym. Bull.*, 1999, vol. 43, nos. 2–3, pp. 247–254. <https://doi.org/10.1007/s002890050559>.
16. Cheng H.N., Asakura T., Suganuma K., Lagaron J.M., Melendez-Rodriguez B., Biswas A. NMR analyses and statistical modeling of biobased polymer microstructures – a selected review. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 5, art. 620. <https://doi.org/10.3390/polym16050620>.
17. Cheng H.N. NMR characterization of copolymers that exhibit nonsymmetric compositional heterogeneity. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 14, pp. 4117–4125. <https://doi.org/10.1021/ma961744t>.
18. Brar A.S., Hekmatyar S.K. Microstructure determination of the acrylonitrile–styrene–methyl methacrylate terpolymers by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 74, no. 13, pp. 3026–3032. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991220\)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C).
19. Brar A.S., Malhotra M. Compositional assignments and sequence distribution of vinylidene chloride–methyl acrylate copolymers using one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, no. 23, pp. 7470–7476. <https://doi.org/10.1021/ma960363c>.
20. Feng Y., Hay J.N. The measurement of compositional heterogeneity in a propylene–ethylene block copolymer. *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 26, pp. 6723–6731. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00129-3).
21. Lebedev N., Juravlev M., Berenblit V., Sokolov J., Lovchikov V., Volkova M., Gubanov V. Analysis of composition and microstructure of copolymers of tetrafluoroethylene with perfluoromethylvinyl ether according to NMR ^{19}F data. *Fluorine Notes*, 2010, no. 4(71), pp. 18–29.
22. Pianca M., Bonardelli P., Tatò M., Cirillo G., Moggi G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties. *Polymer*, 1987, vol. 28, no. 2, pp. 224–230. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90408-3).

Информация об авторах

Юрий Петрович Соколов, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фтормономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: ypsokolov@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4038-1437>

Сергей Анатольевич Кулаченков, старший научный сотрудник лаборатории фтормономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: serg643@rambler.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9490-1368>

Владимир Александрович Ловчиков, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории фтормономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: shelishper1955@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9130-7605>

Геннадий Анатольевич Емельянов, доктор химических наук, заведующий лабораторией фторомономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: *emelianovgennadiy@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0099-2316>

Наталья Николаевна Ильина, научный сотрудник лаборатории проблем экологии транспортных систем, Институт проблем транспорта им. Н.С. Соломенко Российской академии наук

E-mail: *innmail@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2490-2151>

Author Information

Yuri P. Sokolov, Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *ypsokolov@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4038-1437>

Sergey A. Kulachenkov, Senior Researcher, Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *serg643@rambler.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9490-1368>

Vladimir A. Lovchikov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Chief Researcher, Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *shelishper1955@gmail.com*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9130-7605>

Gennadii A. Emel'yanov, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *emelianovgennadiy@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0099-2316>

Natalya N. Ilyina, Researcher, Laboratory of Ecology of Transport Systems, Solomenko Institute of Transport Problems, Russian Academy of Sciences

E-mail: *innmail@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2490-2151>

Поступила в редакцию 30.05.2025

Принята к публикации 06.08.2025

Received May 30, 2025

Accepted August 6, 2025

Сообщение о ретракции

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.739>

Ретракция статьи «Antioxidant potential and phenolic composition of *Cistanche tinctoria*: A comparative study of crude, flavonoid, and tannin extracts» [Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. 2025. Т. 167, кн. 2. С. 242–253. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.242-253>]

A. Chouikh, A. Ben Ali, A. Chenguel

El Oued University, El Oued, Algeria

Статья ретрагирована заместителем главного редактора 10 ноября 2025 г.

После публикации статьи в редакцию журнала поступило заявление Ауатеф Шенгель о нарушении авторских прав, послужившее основанием для расследования, в ходе которого выяснилось, что авторы допустили грубое нарушение норм публикационной этики, предоставив недостоверные сведения об их вкладе в проведение исследования и написание статьи. Помимо этого, было установлено, что автор, обладающий исключительными правами на исследовательскую работу, использованную при подготовке статьи, не давал своего согласия на публикацию.

В результате заместитель главного редактора пришел к заключению, что авторство в указанной статье не может считаться достоверным, и принял решение ее ретрагировать. Данное решение согласуется с общей позицией международного научного сообщества по аналогичным вопросам. Читателям журнала приносятся извинения за то, что факт нарушения не был обнаружен в процессе рассмотрения статьи.

Retraction notice

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.739>

Retraction notice to “Antioxidant potential and phenolic composition of *Cistanche tinctoria*: A comparative study of crude, flavonoid, and tannin extracts” [Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki, 2025, vol. 167, no. 2, pp. 242–253. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.2.242-253>]

A. Chouikh, A. Ben Ali, A. Chenguel

El Oued University, El Oued, Algeria

This article has been retracted by Deputy Editor-in-Chief on November 10, 2025.

A post-publication investigation was conducted at the request of Aouatef Chenguel regarding an allegation of authorship misconduct. The investigation has uncovered evidence of inaccuracies in the authorship statement and priority, as well as the lack of permission to publish from the owner of the research work on which the article is based. The journal, adhering to the utmost ethical standards upheld by the scientific community, takes a very strong view on this matter, and apologies are offered to readers that it was not detected during the submission process.