*КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, Т. 88. № 4. С. 463–473*

**DOI**: 10.31857/S0023291226040036 Оригинальная статья
УДК 544.77:541.18

# Влияние термической предыстории на теплофизические и вязкоупругие свойства водных гелей сульфированного полифенилхиноксалина

**В.Г. Васильев*, М.И. Бузин, Г.Г. Никифорова, Н.М. Беломоина, Е.Г. Булычева**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация*
**E-mail: viktor@ineos.ac.ru*

*Аннотация*. В работе рассмотрена специфическая реакция водных гелей сульфированного полифенилхиноксалинана на воздействие температурного поля, проявляющаяся в виде экзотермического эффекта, положение которого на температурной шкале зависит от термической предыстории геля. Наблюдаемый экзотермический эффект не связан с фазовым переходом, а для его проявления необходимо наличие пространственной сетчатой структуры, в которой присутствует как свободный, так и связанный растворитель. Вероятно, это явление вызвано наличием обменных процессов между свободным растворителем и сеткой геля, имеющих релаксационный характер. В результате проведенного исследования установлено влияние перераспределения свободного растворителя внутри сетки геля на его теплофизические и вязкоупругие свойства.

*Ключевые слова:* сульфированный полифенилхиноксалин, экзотермический эффект, полимерные гели, пространственная сетчатая структура, свободный растворитель, термическая предыстория, вязкоупругие свойства, модуль накопления, модуль потерь, релаксационные процессы, прыгающий экзотермический эффект

*Финансирование*. Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН.

*Соблюдение этических стандартов*. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

*Конфликт интересов*. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

*Вклад авторов в публикацию*. Концепция исследования — ВГВ, МИБ; эксперименты — ВГВ, МИБ, ГГН, НМБ, ЕГБ; анализ данных литературы и экспериментальных данных — ВГВ, МИБ, ГГН, НМБ; написание рукописи — ВГВ, МИБ, ЕГБ; редактирование — ГГН, МИБ; работа со списком литературы и рисунками — ВГВ, ГГН, НМБ.

*Благодарности*. Авторы выражают глубокую благодарность профессору В.С. Папкову за ценные замечания и советы при обсуждении результатов работы.

*Ссылка для цитирования:* Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г. Влияние термической предыстории на теплофизические и вязкоупругие свойства водных гелей сульфированного полифенилхиноксалина. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 4. С. 463–473. https://doi.org/10.31857/S0023291226040036

© Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., 2026

*КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 4, pp. 463–473*

**DOI**: 10.31857/S0023291226040036 Original Article

# Influence of Thermal Background on the Thermophysical and Viscoelastic Properties of Aqueous Gels of Sulfonated Polyphenylquinoxaline

**V.G. Vasiliev*, M.I. Buzin, G.G. Nikiforova, N.M. Belomoina, E.G. Bulycheva**

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow, Russian Federation*
**E-mail: viktor@ineos.ac.ru*

*Abstract.* This paper examines the specific response of aqueous sulfonated polyphenylquinoxaline gels to temperature field exposure. This response manifests as an exothermic effect, the position of which on the temperature scale depends on the gel's thermal history. The observed exothermic effect is not associated with a phase transition; its manifestation requires the presence of a spatial network structure containing both free and bound solvent. This phenomenon is likely caused by relaxation-type exchange processes between the free solvent and the gel network. The study established the influence of free solvent redistribution within the gel network on its thermophysical and viscoelastic properties.

*Keywords:* sulfonated polyphenylquinoxaline, exothermic effect, polymer gels, spatial network structure, free solvent, thermal background, viscoelastic properties, storage modulus, loss modulus, relaxation processes, jumping exothermic effect

*Funding.* This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Contract No. 075-03-2026-024) and was performed employing the equipment of the Center for Collective Use of INEOS RAS.

*Ethics declarations.* This work does not contain any human or animal studies.

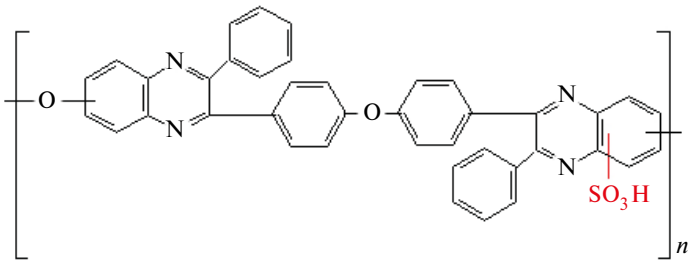
*Conflict of interest.* The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

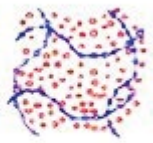
*Authors' contributions.* Study concept — VGV, MIB; experiments — VGV, MIB, GGN, NMB, EGB; analysis of literature and experimental data — VGV, MIB, GGN, NMB; manuscript writing — VGV, MIB, EGB; editing — GGN, MIB; work with the list of references and figures — VGV, GGN, NMB.

*Acknowledgements.* The authors express their deep gratitude to Professor V.S. Papkov for valuable comments and advice during the discussion of the results of the work.

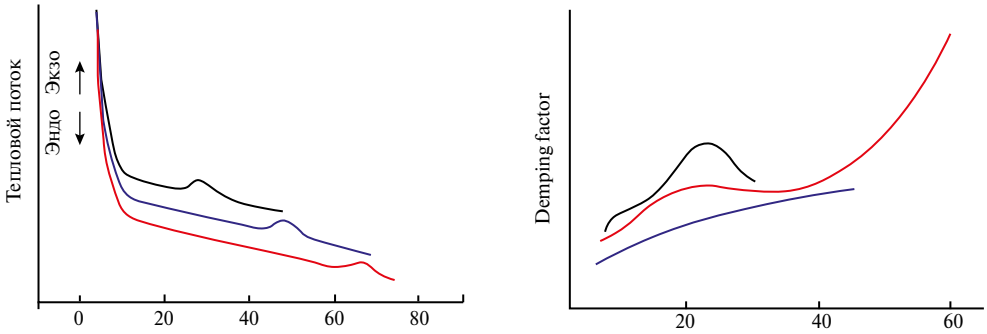
*For Citation:* Vasiliev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G. Influence of Thermal Background on the Thermophysical and Viscoelastic Properties of Aqueous Gels of Sulfonated Polyphenylquinoxaline. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal.* 2026;88(4):463–473. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226040036

© Vasiliev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., 2026



Гель




## ВВЕДЕНИЕ

Впервые специфический экзотермический эффект был обнаружен и описан нами при исследовании методом ДСК водных гелей калиевых иономеров на основе сульфированного полифенилхиноксалина [1] (схема 1).

В результате последующих исследований подобный эффект был обнаружен для многих гелей различной природы и назван «прыгающим экзотермическим эффектом», поскольку положение наблюдаемого экзотермического эффекта не постоянно, а зависит от температурной предыстории гелей [2]. В последние 3–5 лет наблюдается рост интереса к термически управляемым гидрогелям для мягкой робототехники и доставки лекарств, методам *in situ* мониторинга структурной релаксации в сетчатых полимерах; феномену «термической памяти» в мягких материалах [3–5]. Наша работа вносит вклад в эти направления, демонстрируя, что экзотермический эффект может служить: диагностическим маркером наличия пространственной сетки (отличает гель от концентрированного раствора); инструментом контроля степени сольватации в мембранных технологиях; основой для управления реологическими свойствами через термическую предысторию.

Возникновение наблюдаемого экзотермического эффекта, по нашему мнению, связано с перераспределением свободного растворителя в сетке геля в процессе его нагрева, что позволяет считать наличие прыгающего экзотермического эффекта одним из признаков гелеобразного состояния полимеров.

Для большего понимания природы обнаруженного эффекта были необходимы дальнейшие исследования. Представленная работа является первой, в которой изучается взаимосвязь прыгающего экзотермического эффекта с вязкоупругими свойствами гелей.

Целью настоящей работы является изучение влияния температурной предыстории геля на его теплофизические и вязкоупругие свойства.

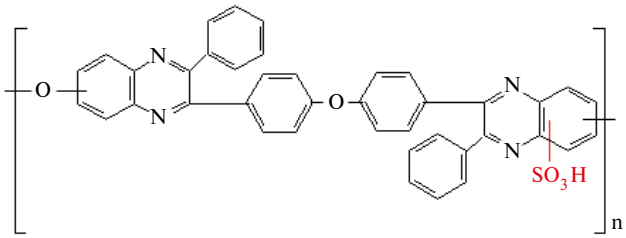



**Схема 1.**
**Scheme 1.**

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельного объекта для решения поставленной задачи был выбран равновесно набухший водный гель сульфированного полифенилхиноксалина (СПФХ). Синтез полимера осуществляли по методикам, описанным в [6]. Следует отметить, что превращение полифенилхиноксалина (ПФХ) в СПФХ сопровождается существенным изменением его физико-химических свойств, в частности, растворимости.

Так, СПФХ, содержащие более 1.7 масс. % S, теряют растворимость в хлороформе, присущую исходному ПФХ, а при содержании более 8 масс. % S начинают растворяться в этаноле и набухать в воде [6]. Выделение СПФХ с 9 масс. % содержанием серы проводили следующим образом. После осаждения в воду образовавшийся осадок желтого цвета отделяли и перекладывали в диализный мешок, который помещали в сосуд с дистиллированной водой и выдерживали в нем при постоянном перемешивании и периодической замене воды до достижения нейтральной реакции. Содержимое диализного мешка высушивали на воздухе при комнатной температуре, затем в вакууме при 80°C до постоянного веса.

Пленку СПФХ, содержащего 9.0 масс. % S, получали из 5% раствора в этаноле, высушивали до постоянного веса и затем выдерживали в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 7 дней. Равновесно набухший водный гель СПФХ имеет степень набухания 5. Температура стеклования СПФХ и иономеров на его основе смещается в сторону высоких температур и превышает температуру начала их деструкции [8], что свидетельствует об отсутствии сегментальной подвижности и деструкции гидрофобных агрегатов, образующих пространственную сетку.

### *Методы исследования*

Термограммы были получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC3 (Mettler-Toledo, Швейцария), скорость нагрева 10°C/мин в герметичных алюминиевых чашечках (40 мкл). Динамические механические свойства изучали с помощью модульного реометра MCR-302 (AntonPaar GmbH, Австрия), измерительный узел плоскость–плоскость, диаметр плоскости 25 мм, измерительный узел оснащен функцией TRUGAP, позволяющей автоматически сохранять постоянную величину зазора между измерительными плоскостями при изменении температуры. Для предотвращения испарения воды применяли специальную насадку, входящую в комплектацию реометра. Амплитуда деформации находилась в области линейной вязкоупругости (предварительно определена амплитудным сканированием).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения прыгающего экзотермического эффекта были получены кривые ДСК при последовательном нагревании одного и того же образца в трех температурных диапазонах: первый диапазон — 5–40°C и последующим охлаждением до 5°C; второй диапазон — 5–60°C и последующим охлаждением до 5°C; третий диапазон — 5–70°C. Результаты эксперимента показаны на рис. 1. Перед каждым циклом нагрев—охлаждение образец выдерживали в приборе ДСК в течение 10 мин при 5°C, после чего нагревали со скоростью 10°C/мин.

Как видно из рис. 1, при первом нагреве экзотермический эффект проявляется в температурном интервале 24–36°C, а положение пика на температурной шкале составляет 27°C, протяженность экзотермического эффекта равна 12°C в условиях эксперимента ДСК, а его максимальная величина ($\Delta H$) составляет 3.8 Дж/г**.** После окончания проявления первого экзотермического эффекта образец, находившийся в закрытой измерительной ячейке, охлаждали со скоростью 10°C/мин до 5°C. В процессе охлаждения не наблюдали никаких тепловых эффектов. Охлажденный образец выдерживали 10 мин при 5°C. Повторный нагрев образца проводили в той же измерительной ячейке (кривая *2*), а экзотермический эффект фиксировали в температурном интервале 42–50°C, т.е. второй экзотермический эффект начинался при температурах, немного превышающих окончание первого наблюдаемого экзотермического эффекта, $\Delta H$ составляет 3.7 Дж/г. При охлаждении образца до начальной температуры 5°C температурные эффекты отсутствовали. При третьем нагреве от 5 до 70°C (кривая *3*) экзотермический эффект начинался при 58°C и заканчивался при 68°C, величина $\Delta H$ составляла 3.1 Дж/г. Таким образом, экзотермический эффект перемещался по температурной шкале в соответствии с температурным интервалом предыдущего цикла нагрев–охлаждение. Согласно с предложенной нами концепцией [2], наблюдаемый экзотермический эффект связан с дополнительной сольватацией полимерной цепи молекулами свободной воды.

Для более полного понимания происходящих в геле процессов мы предлагаем схематическую модель, которая визуализирует гипотезу о релаксационном перераспределении свободной воды в сетке геля СПФХ при нагреве. Схема визуально подтверждает механизм

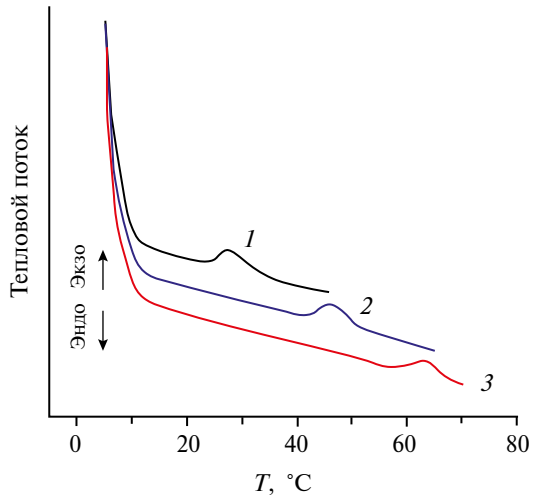



**Рис. 1.** Кривые ДСК гелей СПФХ в температурных интервалах: 5–40 (*1*), 5–60 (*2*) и 5–70°C (*3*)
**Fig. 1.** DSC curves of SPPQ gels in temperature ranges: 5–40 (*1*), 5–60 (*2*), and 5–70°C (*3*)

«прыгающего» экзотермического эффекта, связанного с перераспределением растворителя в сетке геля.

(а) Исходное состояние (5–10°C); плотная упорядоченная сетка с черными полимерными цепями; темные узлы – гидрофобные агрегаты, формирующие физические узлы сшивки; красные кружки с $SO_3H$ – частично сольватированные сульфогруппы, синие кружки – свободная вода в порах сетки.

(б) Нагрев до 40°C: стрелки показывают миграцию свободной воды к полимерным цепям; происходит формирование гидратных оболочек вокруг сульфогрупп

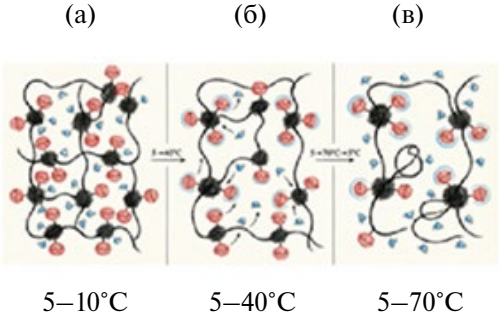



**Рис. 2.** Схематическая модель, которая визуализирует гипотезу о релаксационном перераспределении свободной воды в сетке геля СПФХ при нагреве. (а) Исходное состояние (5–10°C): плотная упорядоченная сетка с черными полимерными цепями; темные узлы – гидрофобные агрегаты, формирующие физические узлы сшивки; красные кружки с $SO_3H$ – частично сольватированные сульфогруппы, синие кружки – свободная вода в порах сетки. (б) Нагрев до 40°C: стрелки показывают миграцию свободной воды к полимерным цепям; происходит формирование гидратных оболочек вокруг сульфогрупп (голубые ореолы), а также частичный разрыв связей, увеличение расстояния между узлами; наблюдается промежуточная структура с начавшейся реорганизацией. (в) Нагрев до 70°C: равномерное распределение связанной воды вдоль макромолекул; сохранение гидрофобных узлов, но меньшее число связей между ними; запутанные клубки цепей указывают на конформационные изменения и более рыхлую структуру сетки

**Fig. 2.** Schematic model visualizing the hypothesis of relaxation-driven redistribution of free water within the SPPQ gel network upon heating. (a) Initial state (5–10°C): dense ordered network with black polymer chains; dark nodes represent hydrophobic aggregates forming physical crosslinking points; red circles with $SO_3H$ denote partially solvated sulfonic groups; blue circles represent free water in the network pores. (б) Heating to 40°C: arrows indicate migration of free water toward polymer chains; formation of hydration shells around sulfonic groups (light blue halos) occurs, along with partial bond breaking and increased distance between nodes; an intermediate structure with ongoing reorganization is observed. (в) Heating to 70°C: uniform distribution of bound water along macromolecules; preservation of hydrophobic nodes but with fewer inter-node connections; entangled chain coils indicate conformational changes and a more loosely structured network

(голубые ореолы), а также частичный разрыв связей, увеличение расстояния между узлами; наблюдается промежуточная структура с начавшейся реорганизацией.

(в) Нагрев до 70°C: равномерное распределение связанной воды вдоль макромолекул; сохранение гидрофобных узлов, но меньшее число связей между ними; запутанные клубки цепей указывают на конформационные изменения и более рыхлую структуру сетки.

Следует обратить внимание на практически одинаковую теплоту экзотермического эффекта при первом и втором нагревании и небольшое снижение величины $\Delta H$ при третьем нагреве. Вероятно, что растворитель сорбируется на участках макромолекул, менее обогащенных водой, на что и указывает практически одинаковая величина $\Delta H$ для первых двух экзотермических эффектов, когда таких участков макромолекул достаточно много, и ее уменьшение при третьем нагревании, когда этих участков становится меньше. Наблюдаемые экзотермические эффекты свидетельствуют о постепенном увеличении в геле количества связанного растворителя, при неизменной степени набухания, вследствие герметичности измерительной ячейки, в которую помещен исследуемый образец.

Таким образом, при нагреве в закрытой ячейке свободная вода диффундирует в домены, образуя специфические водородные связи и ион-дипольные взаимодействия. Процесс экзотермичен. Смещение пика в следующий цикл обусловлено тем, что наиболее доступные участки цепи сольватации уже заняты; для активации оставшихся требуется более высокая температура (эффект «термической памяти»). В процессе каждого цикла нагрев–охлаждение геля СПФХ происходит обогащение межузловых фрагментов сетки свободным растворителем, что может привести к изменению вязкоупругих свойств гелей.

С целью выяснения взаимосвязи теплофизических и вязкоупругих свойств гелей нами были проведены динамические механические исследования в температурных режимах, использованных в экспериментах методом ДСК. В режиме постоянной скорости нагрева (2°C/мин) при частоте 1 Гц были измерены действительная $G'$ (модуль накопления) и мнимая $G''$ (модуль потерь) компоненты комплексного модуля упругости при сдвиге, а также тангенс угла механических потерь ($\mathrm{tg}\delta$). Для идеально упругого тела $\delta$ равен 0 и потери отсутствуют, для вязкой жидкости $\delta = \pi/2$ и потери максимальны.

На рис. 3 показаны температурные зависимости $G'$ и $G''$, соответствующие трем циклам нагрев–охлаждение. Нагрев от 5 до 40 (кривая *1*), от 5 до 60 (кривая *2*) и от 5 до 70°C (кривая *3*). Как видно из рис. 3 величины $G'$ и $G''$ при первом нагреве (кривые *1* и *1'*) практически не меняются вплоть до 10°C, и лишь при более высоких температурах, (соответствующих температурной области проявления экзотермического эффекта), происходит их заметное уменьшение. После охлаждения геля до 5°C и повторном нагреве до 60°C (кривые *2* и *2'*) величины $G'$ и $G''$ не достигают первоначальных значений,

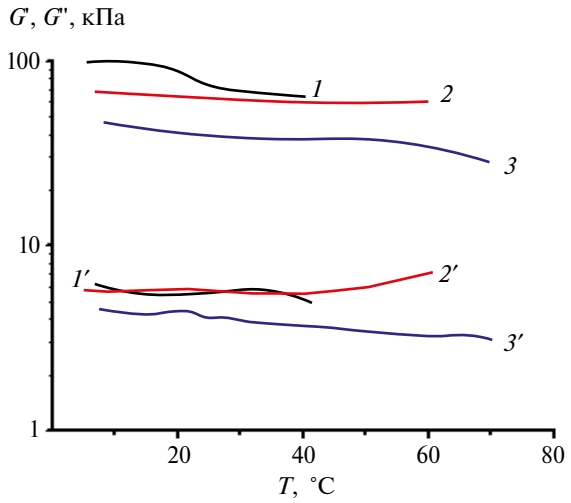



**Рис. 3.** Температурная зависимость $G'$ (*1*–*3*) и $G''$ (*1′*–*3′*) геля СПФХ нагретого в температурных интервалах: 5–40 (*1*, *1′*), 5–60 (*2*, *2′*) и 5–70°C (*3*, *3′*). Частота – 1 Гц
**Fig. 3.** Temperature dependence of $G'$ (*1*–*3*) and $G''$ (*1′*–*3′*) for SPFH gel heated in temperature ranges: 5–40 (*1*, *1′*), 5–60 (*2*, *2′*), and 5–70°C (*3*, *3′*). Frequency: 1 Hz

измеренных в температурном интервале 5–10°C, $G'$ и $G''$ практически не изменяются с ростом температуры вплоть до 60°C. После охлаждения геля до 5°C и третьем нагреве (кривые *3* и *3′*) величины $G'$ и $G''$ уменьшаются по сравнению с первым и вторым нагревом, а дальнейший рост температуры до 70°C приводит к падению $G'$ и $G''$. Наблюдаемое падение модулей упругости обусловлено увеличением доли связанной воды, которая пластифицирует полимерные цепи между узлами, снижает эффективную плотность эластически активных цепей и ослабляет флуктуационную (временную “temporary”) сетку зацеплений. Физические узлы (гидрофобные агрегаты) не разрушаются химически, но их функциональность падает из-за экранирования вследствие гидратации (рис. 2).

Тангенс угла механических потерь ($\mathrm{tg}\delta = G''/G'$) является одним из основных параметров, характеризующих релаксационные и физические переходы, связанные с диссипацией энергии в полимерных системах. Подобные переходы соответствуют максимумам, которые проявляются на температурных или частотных зависимостях tgδ [8].

На рис. 4. показано изменение tgδ геля СПФХ в процессе его нагрева со скоростью 2°C/мин в условиях температурного воздействия аналогичному предыдущему эксперименту. В температурном интервале 5–40°C (кривая *1*) отчетливо проявляется максимум в области 20°C, соответствующий первому пику на кривых ДСК, связанному с процессом сольватации макромолекул свободной водой. Происходящее при этом изменение существующей системы внутри- и межмолекулярных специфических взаимодействий в сетке геля приводит к повышению тепловыделения и, как следствие, к росту механических потерь. На происходящие в сетчатой структуре геля изменения указывают максимумы на кривых ДСК и на температурной зависимости tgδ (рис. 1 и 4).

Последующее охлаждение до 5°C и второй нагрев до 60°C (кривая *2*) приводит к монотонному росту tgδ вплоть до прекращения нагрева. Отсутствие максимума tgδ на температурной зависимости в интервале 5–60°C может быть связано с релаксационными процессами, обусловливающими медленное перераспределение сформированной системы специфических взаимодействий. Кривая *3* соответствует третьему нагреву геля после его охлаждения до 5°C. На кривой можно выделить три участка: первый участок от 5 до 20°C характеризуется ростом tgδ; область нагрева от 20 до 40°C представляет собой зону плато, протяженность которого соответствует температурному интервалу второго нагрева; на третьем участке кривой tgδ растет вплоть до 70°C. Таким образом, максимум tgδ в процессе первого нагрева геля соответствует первому низкотемпературному максимуму на кривой ДСК. При втором и третьем нагревах наблюдается рост tgδ, что связано с продолжающимися конформационными изменениями эластически активных цепей в сетке геля, вызванных как процессом сольватации, так и возрастанием температуры. Отсутствие максимума во втором цикле и появление «плато» в третьем свидетельствуют об изменении механизма релаксации вследствие предварительной сольватации.

Проведенный эксперимент показал, что при нагреве геля наблюдается определенная корреляция между теплофизическими и вязкоупругими характеристиками. Экзотермический пик ДСК и максимум tgδ совпадают по температуре, что указывает на прямую связь

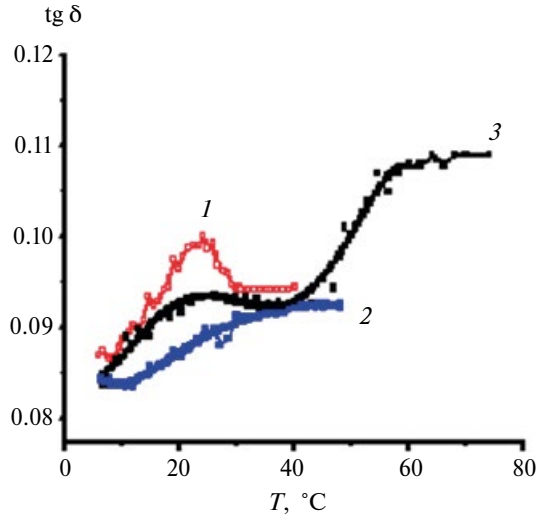



**Рис. 4.** Температурная зависимость tgδ геля СПФХ нагретого в температурных интервалах: 5–40 (*1*), 5–60 (*2*) и 5–70°C (*3*). Частота – 1 Гц
**Fig. 4.** Temperature dependence of tgδ for SPPQ gel heated in temperature ranges: 5–40 (*1*), 5–60 (*2*), and 5–70°C (*3*). Frequency: 1 Hz

диссипации механической энергии с экзотермическим процессом перераспределения растворителя и изменения специфических взаимодействий в сетке. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гель находится в неравновесном термодинамическом состоянии, и его вязкоупругий отклик управляется кинетикой сольватации, а не только сегментальной подвижностью.

Более детально влияние сольватированной воды на вязкоупругие свойства геля изучено путем измерения частотных зависимостей $G'$.

На рис. 5 показаны частотные зависимости $G'$ гелей при 10°C, после которой начинается его интенсивное падение (рис. 3), и 20, 40 и 60°C. Из рис. 5 видно, что $G'$ во всем интервале частот уменьшается с ростом температуры, что обусловлено уменьшением числа эластическиактивных цепей. Уменьшение их числа может быть связано с частичным разрушением флуктуационной сетки зацеплений макромолекул [9]. Узлы сетки геля, которые представляют собой агрегаты гидрофобных участков макромолекул СПФХ, при температурах 10–60°C стабильны и не принимают участия в метаморфозах сетки геля.

В рамках аффинной сетевой модели [8] модуль сдвига $G'$ на плато высокоэластичности связан с плотностью эластическиактивных цепей ν (число цепей в единице объема) следующим соотношением: $G' = \nu kT$, где $G'$ – модуль сдвига на плато высокоэластичности; ν – эффективная плотность эластически активных цепей, $м^{-3}$; $k$ – постоянная Больцмана ($1.380649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); $T$ – абсолютная температура (К).

Из этого уравнения можно выразить плотность эластически активных цепей $\nu = kTG$.

На основании результатов, представленных на рис. 4, нами был проведен расчет ν в гелях СПФХ при различных температурах. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 с ростом температуры от 10 до 60°C $\nu$ уменьшается в 4.7 раза. Это указывает на температурнозависимую динамику сшивок. При низких температурах (10°C) в формировании сетки активно участвуют физические сшивки (водородные связи, гидрофобные взаимодействия специфические взаимодействия), увеличивая эффективную плотность цепей.

Уменьшение их числа может быть связано с частичным разрушением флуктуационной сетки зацеплений макромолекул [9, 11].

При охлаждении до 10°C предварительно нагретых гелей $G'$ возрастает, однако его величина существенно ниже, чем у геля, не подвергнутого предварительному нагреву.

На рис. 6 приведены частотные зависимости $G'$ при 10°C непрогретого геля (кривая *1*) и гелей, прогретых при 40 (кривая *2*) и 60°C (кривая *3*).

На рис. 7 для большей наглядности показан своеобразный гистерезис $G'$ измеренного при частоте 0.1 Гц для гелей, нагретых до 60°C, а затем охлажденных до 40, 20 и 10°C. Как видно из рис. 7, значения $G'$ при одинаковых температурах различны, причем величины $G'$ предварительно нагретого геля всегда меньше $G'$ непрогретых гелей. Вероятной причиной наблюдаемого гистерезиса может быть миграция свободного растворителя, приводящая при нагреве к уменьшению числа эластически активных цепей. При охлаждении гелей до 10°C их сетчатая структура восстанавливается не полностью и сохраняет память о пути достижения конкретной температуры. Полное восстановление $G'$ происходит за несколько суток, что связано с достаточно медленными релаксационными процессами, отвечающими за переход сетки геля в равновесное состояние. Перераспределение

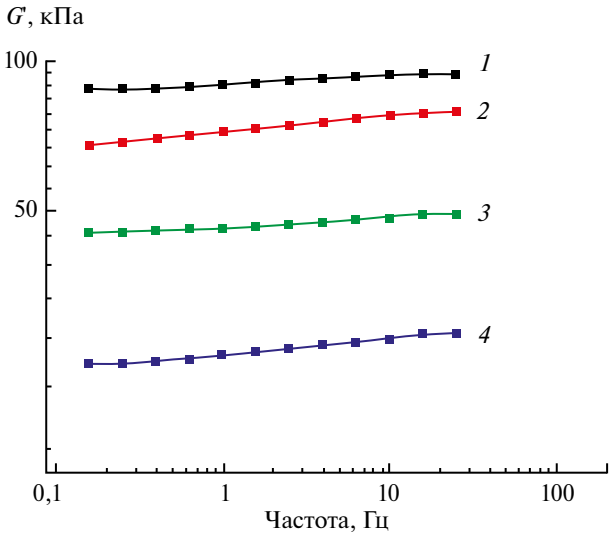



**Рис. 5.** Частотные зависимости $G'$ геля СПФХ при 10 (*1*), 20 (*2*), 40 (*3*) и 60°C (*4*)
**Fig. 5.** Frequency dependence of $G'$ for SPPQ gel at 10 (*1*), 20 (*2*), 40 (*3*), and 60°C (*4*)

**Таблица 1.** Влияние температуры на эффективную плотность эластически активных цепей ν
**Table 1.** Influence of temperature on the effective density of elastically active chains ν

| Температура, °C | $G'$, кПа | $\nu$, $м^{-3}$ |
|---|---|---|
| 10 | 100 | $2.56 \cdot 10^{25}$ |
| 20 | 68 | $1.68 \cdot 10^{25}$ |
| 40 | 44 | $1.02 \cdot 10^{25}$ |
| 60 | 25 | $5.44 \cdot 10^{24}$ |

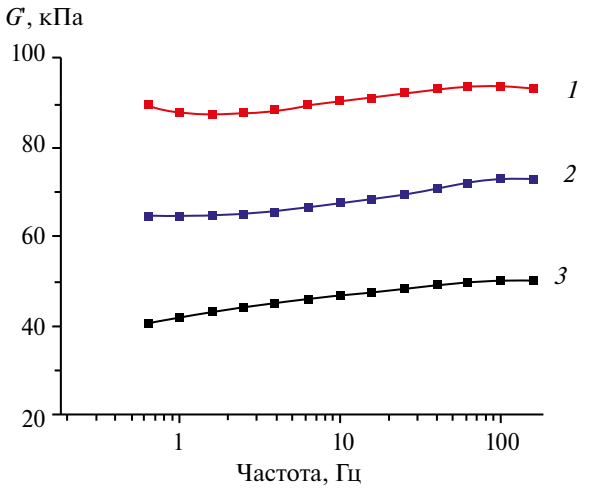



**Рис. 6.** Частотные зависимости $G'$ геля СПФХ при 10°C: непрогретых (*1*), прогретых предварительно до 40 (*2*) и 60°C (*3*)
**Fig. 6.** Frequency dependence of $G'$ for SPPQ gel at 10°C: unheated samples (*1*), samples preheated to 40°C (*2*), and samples preheated to 60°C (*3*)

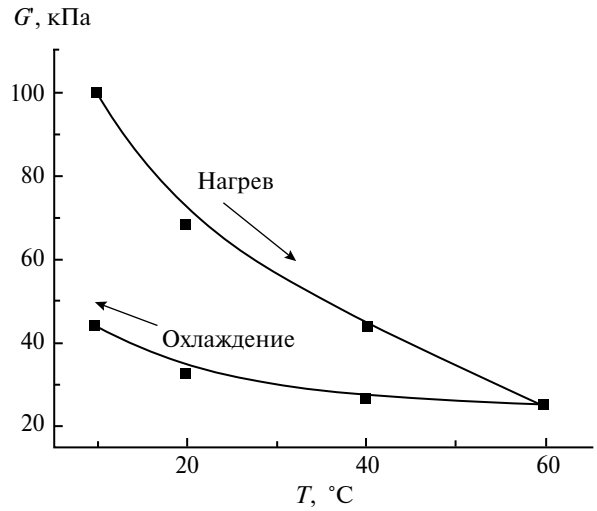



**Рис. 7.** Температурная зависимость $G'$ геля СПФХ при нагреве от 10 до 60°C (*1*) и охлаждении от 60 до 10°C (*2*). Частота — 0.1 Гц
**Fig. 7.** Temperature dependence of $G'$ for SPPQ gel during heating from 10 to 60°C (*1*) and cooling from 60 to 10°C (*2*). Frequency: 0.1 Hz

растворителя и перестройка топологии сетки имеют кинетически ограниченный характер. При охлаждении вода не мгновенно возвращается в исходное распределение; сетка «запоминает» путь деформации/нагрева. Наблюдаемый гистерезис является классическим проявлением релаксационной неоднородности и топологических ограничений в физических гелях. С помощью программного обеспечения реометра AntonPaar на основе измеренных частотных зависимостей $G'$ и $G''$, используя теоретические представления, основанные на регуляризации Тихонова [10], были рассчитаны непрерывные спектры времен релаксации при различных температурах, представленные в виде зависимости $H(\lambda) - \lambda$, где $\lambda$ — время релаксации гелей, а величина $H(\lambda)$ показывает вклад процессов с данным временем релаксации в общие механические свойства материала.

Спектр времен релаксации показывает распределение молекулярных движений по временам, а максимумы в спектрах связаны с релаксационными процессами, каждому из которых соответствует наиболее вероятное значение времени релаксации. На рис. 8 представлены четыре кривые, отражающие релаксационные процессы, происходящие в гелях СПФХ при 10, 20, 40 и 60°C. Как следует из рис. 8, приведенные кривые демонстрируют сложное, немонотонное поведение. Можно выделить три характерные временные области:

1. Область коротких времен ($10^{-4}$–$10^{-3}$ с). Все четыре кривые начинаются с высоких значений $H(\lambda)$ (около $10^5$–$10^6$ Па) и резко падают. Это соответствует быстрым локальным движениям сегментов молекул и при этих временах материал ведет себя как упругое твердое тело.

2. Промежуточная область ($10^{-3}$–$10^{-1}$ с). Здесь кривые сильно различаются. При 60°C (синяя кривая) глубокое падение $H(\lambda)$ (при $\lambda \approx 10^{-2}$ с) до минимума около $10^2$ Па сменяется медленным ростом. Это свидетельствует о том, что в рассмотренном временном диапазоне у данного образца очень мало активных механизмов релаксации Кривые при 10 (красная), 20 (зеленая) и 40°C (черная) после начального спада

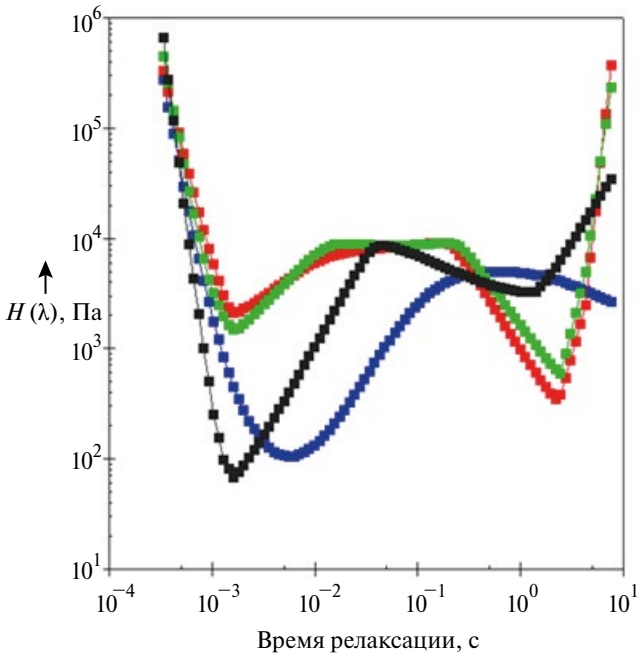



**Рис. 8.** Спектры времен релаксации СПФХ гелей при 10, 20, 40 и 60°C
**Fig. 8.** Relaxation time spectra of SPPQ gels at 10, 20, 40, and 60°C

выходят на своеобразное «плато» или пологий максимум в районе $10^4$ Па. Это характерно для плато физических зацеплений (entanglement) в полимерах.

3. Область длинных времен ($10^0$–$10^1$ с). Для этого температурного интервала характерен резкий рост $H(\lambda)$ (до $10^5$ Па и выше) при 10 и 20°С. Это указывает на наличие очень медленных процессов релаксации. При 40°С (черная кривая) $H(\lambda)$ также растет, но менее интенсивно. При 60°С (синяя кривая) $H(\lambda)$ располагается ниже других кривых.

Широкий диапазон времен (от $10^{-4}$ до 10 с) указывает на полидисперсность гелей, имеющих сложную структуру с множеством разных типов движений, — от быстрого колебания коротких сегментов до медленного движения длинных цепей или крупных агрегатов. Наличие плато (плато около $10^4$ Па) у гелей при 10, 20 и 40°С характерно для сетки зацеплений полимерных расплавов. Высота этого плато ( $G_N^0$ ) связана с плотностью сетки зацеплений [8, 9].

Бимодальная форма графиков (спад, затем подъем или плато, затем снова рост) может указывать на бимодальное распределение или наличие двух разных структурных элементов. Резкий рост $H(\lambda)$ при 10 и 20°С справа (при $t > 1$ с) может свидетельствовать о наличии в материале очень крупных структур (агрегатов, или сверхдлинных цепей), которые релаксируют крайне медленно.

На основании релаксационных спектров, приведенных на рисунке можно оценить влияние температуры в интервале от 10 до 60°С на структурные изменения в гелях СПФХ. При повышении температуры происходит снижение интенсивности пиков, связанное с ослаблением физических взаимодействий между цепями за счет их гидратации; смещение пиков в область меньших времен указывающее на ускорение динамики разрыва связей. Наиболее выражены все три области на спектре при 10°С, а при 60°С происходит сглаживание промежуточного плато за счет увеличения гидратации цепей. В сульфированных полифенилхиноксалинах возможно образование физических узлов сетки за счет ион-ионных взаимодействий, водородных связей и гидрофобных ассоциатов ароматических фрагментов, а также иных специфических взаимодействий. При нагревании происходит ослабление водородных связей, увеличение подвижности цепей (за счет снижения вязкости растворителя), разрушение части ионных ассоциатов, миграция свободного растворителя, приводящая к уменьшению числа эластически активных цепей.

Таким образом, при нагреве гелей СПФХ на кривых ДСК проявляются экзотермические эффекты, связанные с сольватацией свободной водой межузловых фрагментов сетки геля. Изменение сетчатой структуры геля в процессе нагрева приводит к возрастанию tgδ, происходящему в том же температурном интервале, что и наблюдающийся на кривых ДСК экзотермический эффект. Частотные зависимости $G'$ и $G''$ при температурах, соответствующих области проявления экзотермических эффектов, свидетельствуют об уменьшении $G'$ с ростом температуры. Обнаружена взаимосвязь не связанного с фазовым переходом прыгающего экзотермического эффекта с вязкоупругими свойствами гелей. Вероятно, это явление вызвано наличием обменных процессов между свободным растворителем и сеткой геля, имеющих релаксационный характер. Широкий спектр времен релаксации указывает на гетерогенную структуру геля с разнообразными типами физических узлов. Это важно для: протонпроводящих мембран — определяет кинетику транспорта протонов; реологических свойств — тиксотропное поведение и самовосстановление структуры Обратимость физических узлов обеспечивает способность геля к самовосстановлению.

Такие свойства делают СПФХ перспективными материалами для мембран топливных элементов и сенсоров. Изучение влияния ионной силы, pH и концентрации полимера на параметры «прыгающего» эффекта может открыть новые возможности для управления свойствами гидрогелей в прикладных задачах (мембраны, сорбенты, биоматериалы).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г. и др. Иономеры нового типа на основе сульфированных полифенилхиноксалинов. *Доклады академии наук*. 2014. Т. 458. № 4. С. 426–429. https://doi.org/10.7868/S0869565214280147
2. Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Nikiforova G.G. et al. Jumping exothermic effect in polymer gels. *INEOS OPEN*. 2023. Vol. 6. no. 5. Pp. 150–155. https://doi.org/10.32931/io2325a
3. Yadav J., Chahal S., Kumar P. et al. Thermo-responsive smart hydrogels: Molecular engineering, dynamic cross-linking strategies, and therapeutics applications. *Gels*. 2025. Vol. 12. no. 1. P. 12. https://doi.org/10.3390/gels12010012

4. Anggelia M.R., Hui-Yun Cheng, Cheng-Hung Lin. Thermosensitive hydrogels as targeted and controlled drug delivery systems: Potential applications in transplantation. *Macromol. Biosci*. 2024. Vol. 24. no. 10. P. 2400064. https://doi.org/10.1002/mabi.202400064
5. Uredat S., Gujare A., Runge J. et al. A review of stimuli-responsive polymer-based gating membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024. Vol. 26. no. 4. Pp. 2732–2744. https://doi.org/10.1039/D3CP05143A
6. Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G. et al. Preparation and characterization of sulfonated polyphenylquinoxalines. *High Perform. Polym.* 2008. Vol. 20. no. 6. Pp. 627–641. https://doi.org/10.1177/0954008307082446
7. Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г. и др. Иономеры на основе сульфированных полифенилхиноксалинов: синтез и свойства в растворе и блоке. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2020. Т. 62. № 6. С. 416–424. https://doi.org/10.31857/S230811392006011X
8. Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers.* New York: John Wiley and Sons, 1980.
9. Grassley W.W. *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*. *Advances in Polymer Science.* Berlin: Springer-Verlag, 1974. https://doi.org/10.1007/BFb0031036
10. Roths T., Maier D., Friedrich C. et al. Determination of the relaxation time spectrum from dynamic moduli using an edge preserving regularization method. *Rheol. Acta*. 2000. Vol. 39. no. 2. Pp. 163–173. https://doi.org/10.1007/s003970050016
11. Rubinstein M., Colby R.H. *Polymer Physics*. Oxford: Oxford Academic, 2003. https://doi.org/10.1093/oso/9780198520597.001.0001

## REFERENCES

1. Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G. et al. Ionomers of a new type based on sulfonated polyphenylquinoxalines. *Dokl. Phys. Chem.* 2014;**458**(2):149–152. https://doi.org/10.1134/S0012501614100029
2. Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Nikiforova G.G. et al. Jumping exothermic effect in polymer gels. *INEOS OPEN*. 2023;**6**(5):150–155. https://doi.org/10.32931/io2325a
3. Yadav J., Chahal S., Kumar P. et al. Thermo-responsive smart hydrogels: Molecular engineering, dynamic crosslinking strategies, and therapeutics applications. *Gels*. 2025;**12**(1):12. https://doi.org/10.3390/gels12010012
4. Anggelia M.R., Hui-Yun Cheng, Cheng-Hung Lin. Thermosensitive hydrogels as targeted and controlled drug delivery systems: Potential applications in transplantation. *Macromol. Biosci*. 2024;**24**(10):2400064. https://doi.org/10.1002/mabi.202400064
5. Uredat S., Gujare A., Runge J. et al. A review of stimuli-responsive polymer-based gating membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024;**26**(4):2732–2744. https://doi.org/10.1039/D3CP05143A
6. Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G. et al. Preparation and characterization of sulfonated polyphenylquinoxalines. *High Perform. Polym*. 2008;**20**(6):627–641. https://doi.org/10.1177/0954008307082446
7. Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G. et al. Ionomers based on sulfonated polyphenylquinoxalines: Synthesis and properties in solution and block. *Polym. Sci. Ser. B.* 2020;**62**(6):629–637. https://doi.org/10.1134/S1560090420060111
8. Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers.* New York: John Wiley and Sons, 1980.
9. Grassley W.W. *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*. *Advances in Polymer Science.* Berlin: Springer-Verlag, 1974. https://doi.org/10.1007/BFb0031036
10. Roths T., Maier D., Friedrich C. et al. Determination of the relaxation time spectrum from dynamic moduli using an edge preserving regularization method. *Rheol. Acta*. 2000;**39**(2):163–173. https://doi.org/10.1007/s003970050016
11. Rubinstein M., Colby R.H. *Polymer Physics*. Oxford: Oxford Academic, 2003. https://doi.org/10.1093/oso/9780198520597.001.0001

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильев Виктор Георгиевич — д-р хим. наук; вед. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: viktor@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0001-8667-1750

Бузин Михаил Игоревич — канд. хим. наук; вед. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: buzin@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-4390-5999

Никифорова Галина Григорьевна — канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: ggn@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-7713-0415

Беломоина Наталия Михайловна — канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация
E-mail: bel@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0003-3471-1006

Булычева Елена Георгиевна — канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: bhel@list.ru
https://orcid.org/0000-0003-1690-1260

## ABOUT THE AUTHORS

Vasil'ev, Viktor G. — Ph.D. (Chemistry); Leading Researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: viktor@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0001-8667-1750

Buzin, Mikhail I. — Cand. Sc. (Chemistry); Leading Researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: buzin@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-4390-5999

Nikiforova, Galina G. — Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ggn@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-7713-0415

Belomoina, Nataliya M. — Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: bel@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0003-3471-1006

Bulycheva, Elena G. — Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: bhel@list.ru
https://orcid.org/0000-0003-1690-1260

Поступила в редакцию 06.03.2026
После доработки 04.05.2026
Принята к публикации 10.05.2026

Received March 06, 2026
Revised May 04, 2026
Accepted May 10, 2026