

## Синтетические аналоги минералов Хибин в роли наполнителей для полимерных мембран

Калашникова Г. О.<sup>1</sup>, Пулялина А. Ю.<sup>1,2</sup>, Грязнова Д. В.<sup>1</sup>, Яковенчук В. Н.<sup>1</sup>,  
Паниковровский Т. Л.<sup>1</sup>, Бузмарев Г. Д.<sup>3</sup>, Глазунова М. Ю.<sup>1</sup>, Базай А. В.<sup>1</sup>, Селиванова Е. А.<sup>4</sup>,  
Аксенов С. М.<sup>1</sup>, Тананаев И. Г.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, g.kalashnikova@ksc.ru

<sup>2</sup> Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, alexandra.pulyalina@gmail.com

<sup>3</sup> Мурманский арктический университет, Мурманск, fut-boll@mail.ru

<sup>4</sup> Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, e.selivanova@ksc.ru

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, elizarir@yandex.ru

<sup>5</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, i.tananaev@ksc.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрены синтетические аналоги минералов Хибин как перспективные наполнители для полимерных мембран. Актуальность исследования определяется необходимостью разработки новых конкурентоспособных мембранных материалов с улучшенными транспортными, селективными и механическими характеристиками. Показано, что синтетические аналоги редких минералов Кольского полуострова, включая натисит, паранатисит, виноградовит, линтисит и чкаловит, могут быть получены на основе продуктов переработки титаносодержащего сырья региона. Наиболее перспективными для мембранных технологий являются титаносиликатные фазы натисит и линтисит. На примере композиционных мембран на основе сополиимида P84 установлено, что введение синтетического натисита приводит к увеличению плотности мембраны и уменьшению доли свободного объема, что сопровождается снижением проницаемости He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, но, одновременно повышением селективности разделения газовых пар O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и He/N<sub>2</sub>. Показано также, что добавка синтетического аналога натисита в мембраны P84 способствует существенному росту индекса первапорационного разделения для смеси вода–изопропанол. Сделан вывод о высокой перспективности синтетических аналогов минералов Хибин как функциональных наполнителей для создания композиционных мембран нового поколения.

**Ключевые слова:** полимерные мембраны, натисит, линтисит, синтетические аналоги минералов, Хибин, титаносиликаты, сополиимид P84.

## Synthetic analogues of Khibiny minerals as fillers for polymer membranes

Kalashnikova G. O.<sup>1</sup>, Pulyalina A. Yu.<sup>1,2</sup>, Gryaznova D. V.<sup>1</sup>, Yakovenchuk V. N.<sup>1</sup>,  
Panikorovskii T. L.<sup>1</sup>, Buzmarev G. D.<sup>3</sup>, Glazunova M. Yu.<sup>1</sup>, Bazai A. V.<sup>1</sup>, Selivanova E. A.<sup>4</sup>,  
Aksenov S. M.<sup>1</sup>, Tananaev I. G.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Nanomaterials Research Centre, Apatity, g.kalashnikova@ksc.ru

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, alexandra.pulyalina@gmail.com

<sup>3</sup> Murmansk Arctic University, Murmansk, fut-boll@mail.ru

<sup>4</sup> Geological Institute, FRC KSC RAS, Apatity, e.selivanova@ksc.ru

<sup>5</sup> Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, i.tananaev@ksc.ru

**Abstract.** The paper considers synthetic analogs of Khibiny minerals as promising fillers for polymeric membranes. The relevance of the study is determined by the need to develop new competitive membrane materials with improved transport, selectivity, and mechanical characteristics. It is shown that synthetic analogs of rare minerals of the Kola Peninsula, including natisite, paranatisite, vinogradovite, lintisite, and chkalovite, can be obtained from products of processing titanium-bearing raw materials of the region. Titanosilicate phases, primarily natisite and

linitisite, are the most promising for membrane technologies. Using P84 copolyimide-based composite membranes as an example, it is demonstrated that the incorporation of synthetic natisite increases membrane density and decreases the fractional free volume, which results in lower permeability of He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>, but higher selectivity for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, and He/N<sub>2</sub> gas pairs. It is also shown that the addition of synthetic natisite to P84 membranes contributes to a significant increase in the pervaporation separation index for the water–isopropanol mixture. It is concluded that synthetic analogs of Khibiny minerals are highly promising as functional fillers for the development of next-generation composite membranes.

**Keywords:** polymeric membranes, natisite, linitisite, synthetic mineral analogs, Khibiny, titanosilicates, P84 copolyimide.

## Введение

Мембранные технологии рассматриваются как одно из наиболее эффективных направлений разделения веществ благодаря экологичности, энергоэффективности и сравнительно низким затратам по себестоимости продукции. В мембранном газоразделении и процессах перапарации особое значение имеет поиск новых материалов, способных обеспечить оптимальное сочетание проницаемости, селективности и механической устойчивости. В связи с этим модификация известных полимеров неорганическими наполнителями является одним из наиболее перспективных подходов к созданию высокоэффективных мембранных материалов.

Отдельный интерес представляют материалы с кристаллической структурой, близкой к цеолитам или слоистым двойным гидроксидам, поскольку они хорошо зарекомендовали себя в качестве молекулярных сит, сорбентов и катализаторов. В этом ряду заметное место занимают синтетические аналоги редких минералов Кольского полуострова, полученные на основе продуктов переработки титаносодержащего сырья. К таким аналогам относятся натисит, паранатисит, виноградовит, линтисит и чкаловит. Для мембранных технологий особый интерес представляют титаносиликатные фазы натисита и линтисита (Калашникова и др., 2024).

Натисит, Na<sub>2</sub>TiO(SiO<sub>4</sub>) (Пеков и др., 2021), характеризуется кристаллической структурой, образованной вершинно-связанными пирамидами TiO<sub>5</sub> и тетраэдрами SiO<sub>4</sub>, чередующимися со слоями натриевых полиэдров. Для него характерны тетрагональная сингония и пространственная группа P4/nmm. Возможность получения модификаций со стабильной кристаллической структурой, а также относительная простота и воспроизводимость гидротермального синтеза делают натисит перспективным наполнителем для мембранных систем (Мухин и др., 2024).

Линтисит, Na<sub>3</sub>LiTi<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>]·2H<sub>2</sub>O, характеризуется кристаллической структурой с выраженным слоистым мотивом чередующихся между собой Ti - Si цепочками, что является дополнительным параметром для модернизации химических и физических свойств исходного вещества (Pulyalina et al., 2026).

Цель работы – обобщить результаты, представленные в приложенных материалах, и проанализировать роль синтетических аналогов минералов Хибин как наполнителей для полимерных мембран на основе сополиимида P84.

## Материалы и методы

Синтетические аналоги минералов получали на основе продуктов переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова. Установлено, что фазу натисита наиболее целесообразно синтезировать на основе продукта переработки лопаритового концентрата — раствора TiCl<sub>4</sub>, тогда как аналог линтисита хорошо синтезируется на основе соли СТА, получаемого из сфенового концентрата (Калашникова и др., 2024).

Синтез натисита проводили гидротермальным методом в стальных автоклавах с PTFE-вкладышами в течение 4 суток при 230 °С. Полученный продукт промывали, сушили и идентифицировали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Синтез аналога линтисита проводили по схожей для натисита методике за исключением проведения дополнительных стадий охлаждения и нагрева в процессе самого синтеза. Интервал температур для получения градиента соответствовал диапазону 100, 150 и 230 °С (Калашникова и др., 2024).

Композиционный материал Р84/натисит (лентисит) готовили смешением порошков Р84 и натисита (лентисита) в соотношении 95:5 мас. %, затем смесь растворяли в ДМФА до концентрации твердой фазы 15 мас. % и гомогенизировали при перемешивании в течение двух суток. Мембраны формовали методом отлива на силиконизированную стеклянную подложку с последующим испарением растворителя; получали тонкие непористые пленки толщиной около 50 мкм (Мухин и др., 2024).

Газотранспортные свойства измеряли по отношению к He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> барометрическим методом при 30 °С. Дополнительно определяли плотность, долю свободного объема и механические характеристики мембран.

### **Результаты и обсуждение**

Представленные материалы показывают, что синтетические аналоги редких минералов Кольского полуострова могут рассматриваться как самостоятельная группа перспективных функциональных наполнителей. Их важное преимущество состоит в том, что они синтезируются из доступного регионального сырья, а их состав и структура воспроизводимы в лабораторных условиях. Для мембранных технологий это особенно важно, поскольку стабильность фазового состава и морфологии наполнителя напрямую влияет на свойства композитов.

Свойства полимерных мембран с добавлением натисита и линтисита очень близки. Однако наилучшие результаты получены для мембран с наполнителем в виде натисита. Такие мембраны обладают более высокими показателями шероховатости и гидрофильности. Так, например, введение 5 мас. % натисита в сополиимид Р84 приводит к заметному изменению физических характеристик мембраны. Плотность исходной мембраны Р84 составляет 1.323 г/см<sup>3</sup>, тогда как для композита Р84/натисит она возрастает до 1.363 г/см<sup>3</sup>. Одновременно уменьшаются удельный объем и доля свободного объема (Мухин и др., 2024).

Эти изменения указывают на уплотнение структуры композита. Снижение свободного объема означает, что включение титаносиликатного наполнителя влияет на упаковку макромолекул полимера и уменьшает объем пустот, через которые происходит перенос молекул газа. Следовательно, натисит выступает как структурообразующий компонент, способный направленно изменять морфологию мембранной матрицы.

Установлено, что проницаемость всех исследованных газов через мембрану Р84/натисит ниже, чем через немодифицированную мембрану Р84, что объясняется уменьшением свободного объема композита. Вместе с тем введение натисита повышает селективность разделения газовых пар. Для пары O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> селективность возрастает с 6.2 до 7.5, для CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – с 40.4 до 50.2, а для He/N<sub>2</sub> – с 75 до 92. Несмотря на некоторое снижение абсолютной проницаемости, композит демонстрирует более выраженную разделительную способность.

С практической точки зрения важным является сохранение технологичности мембран после введения наполнителя. Для мембраны Р84 прочность при разрыве составляет 90 ± 5 МПа, модуль упругости – 2000 ± 100 МПа, относительное удлинение при разрыве – 4.5 ± 0.9 %. Для композита Р84/натисит эти показатели составляют соответственно 85 ± 4 МПа, 2200 ± 100 МПа и 4.0 ± 0.8 %. Следовательно, введение натисита несколько повышает жесткость материала, при этом изменения прочности и деформационных характеристик не носят критического характера, а физико-механические свойства мембраны отвечают требованиям технологичности (Pulyalina et al., 2026).

Помимо газоразделения, синтетические аналоги минералов Хибин проявляют себя как эффективные наполнители для первапорационных мембран. На основе синтетических аналогов натисита и линтисита экспериментально подтверждено улучшение первапорационных свойств композиционного материала. Особенно важно, что добавка синтетического аналога натисита к мембранам на основе Р84 приводит к увеличению в 3.2 раза индекса первапорационного разделения по отношению к азеотропной смеси вода–изопропанол (Калашникова и др., 2024).

Таким образом, синтетические аналоги минералов Хибин могут рассматриваться как научно обоснованная и практически перспективная основа для создания композиционных мембран нового поколения. Их применение сочетает преимущества региональной сырьевой базы, воспроизводимого синтеза и возможности направленного регулирования транспортных свойств полимерных мембран.

### **Благодарности**

Авторы выражают глубокую благодарность М. Б. Малышевой (ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН) за помощь в определении химического состава исследуемых растворов; руководству ЦПК ГИ ФИЦ КНЦ РАН за предоставление оборудования для определения морфологии синтезируемых образцов; сотрудникам Института химии СПбГУ за взаимную заинтересованность в объектах исследования и возможность проведения настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075–15-2025-585, рук. Тананаев Иван Гундарович, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН).

### **Литература**

1. Калашникова Г. О., Пулялина А. Ю., Грязнова Д. В., Паниковровский Т. Л., Бузмарев Г. Д., Базай А. В., Селиванова Е. А. Аналоги редких минералов Кольского полуострова как перспективный материал для модификации полимерных мембран // *Химия твердого тела и функциональные материалы. Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции с международным участием*. г. Санкт-Петербург. Изд-во: Типография «НОВБИТХИМ», 2024. С. 298.
2. Пеков И. В., Зубкова Н. В., Чуканов Н. В., Япаскурт В. О., Турчкова А. Г., Ксенофонтов Д. А., Пушаровский Д. Ю. Натисит  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  – типоморфный минерал ультраагпаитовых гидротермальных образований ловозерского и Хибинского щелочных массивов (Кольский полуостров): распространенность, кристаллохимия и генетическая специфика // *Записки РМО*. 2021. Т. 150, № 3. С. 1–26. DOI: 10.31857/S0869605521030084.
3. Мухин А. Е., Полоцкая Г. А., Лодонова Е. Б., Курындин И. С., Яковенчук В. Н., Калашникова Г. О., Пулялина А. Ю. Влияние титаносиликатного минерала натисит на газотранспортные свойства сополиимида P84 // *Мембраны и мембранные технологии*. 2024. Т. 14, № 6. С. 484–492. DOI 10.31857/S2218117224060053.
4. Pulyalina A., Polotskaya G., Mukhin A., Godunov M., Lodonova E., Kuryndin I., Sokolova M., Gryaznova D., Panikorovskii T., Yakovenchuk V., Buzmarev G., Pakhomovsky Y., Kalashnikova G. Titanosilicate Minerals as Promising Fillers for Modifying the Structure and Transport Properties of P84 Copolyimide Films // *Polymer Engineering & Science*. 2026. <https://doi.org/10.1002/pen.70414>.