

*И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Рогожкина
Р. В. Брунилин, А. А. Бурко, В. Д. Иванова*

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРИМИДА НА ОСНОВЕ
2,2-БИС(4-(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНОКСИ)ФЕНИЛ)ПРОПАНА
И 4,4'-(1,3-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)ДИАНИЛИНА В СУЛЬФОЛАНЕ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Мария Александровна Рогожкина, w_marika_w@mail.ru

Аннотация. Показано, что методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе с азеотропной отгонкой воды (система сульфолан: толуол) удается синтезировать полиэфиримид (ПЭИ) на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина с высокими, в сравнении с промышленным аналогом SuperAurum, значениями приведенной вязкости и, соответственно, большей молекулярной массой. Благодаря большей молекулярной массе синтезированного в предложенных условиях образца ПЭИ, он превосходит образец сравнения по комплексу ключевых характеристик: термоокислительной стабильности (температура потери 5 % массы выше на 20 °С) и прочности на разрыв (110 МПа в сравнении с 90 МПа у SuperAurum) полиимидной пленки. Для синтезированного ПЭИ при помощи U-теста продемонстрировано наличие эффект памяти формы (ЭПФ) с температурой активации ~240 °С, что открывает перспективы для создания функциональных материалов нового поколения.

Ключевые слова: полиэфиримиды, U-shape test, предел прочности на разрыв, SuperAurum

Благодарности: Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ за проведенные исследования термоокислительной устойчивости ПЭИ (инженеру ЦКП Быкову Д. С.) и кафедру ХТПЭ за испытание механической прочности (преп. каф. ХТПЭ Нилидину Д. А.).

Финансирование: исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 25-13-00228 на основании соглашения № 25-13-00228 от 28.05.2025 г.)

Для цитирования: Новаков И. А., Алыкова Е. А., Савельев Е. Н., Рогожкина М. А., Брунилин Р. В., Бурко А. А., Иванова В. Д. Особенности получения полиэфиримида на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина в сульфолане и исследование его свойств. Известия ВолгГТУ. 2025, 12(307): 84–89. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-84-89.

Информация об авторах:

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Елена Александровна Алыкова – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

Scopus ID: 36621111300

e-mail: potaoynkova@vstu.ru

Евгений Николаевич Савельев – ведущий инженер ЦКП ФХМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-1937-768X>

e-mail: new-chem@yandex.ru

Мария Александровна Рогожкина – канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры ТВВМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-5710-7605>

e-mail: w_marika_w@mail.ru

Роман Владимирович Брунилин – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

e-mail: brunilin@vstu.ru

Андрей Андреевич Бурко – аспирант кафедры ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0009-0000-7620-1317>

e-mail: aburko34@gmail.com

Вера Дмитриевна Иванова – студент ХТ-343 ВолгГТУ

e-mail: NaglyiMedved@gmail.com

Вклад авторов:

И. А. Новаков – разработка общей концепции исследования.

Е. А. Алыкова – разработка идеи и проектирование методологии, написание статьи, редактирование.

Е. Н. Савельев – разработка идеи и проектирование методологии.

М. А. Рогожкина – анализ данных, интерпретация результатов, написание статьи.

Р. В. Брунилин – исследование эффекта памяти формы.

А. А. Бурко – проведение эксперимента, сбор данных, написание статьи.

В. Д. Иванова – проведение экспериментов, оформление материалов.

Введение

Полиэфиримиды занимают особое место в ряду высокотемпературных полимеров благодаря сочетанию термостойкости, механической прочности и химической стойкости [1; 2; 3]. Промышленно выпускаемые марки, такие как SuperAugum [4], широко применяются в электронной промышленности. Однако существующие методы синтеза часто многостадийны и осуществляются в токсичных растворителях. Известно, что многие ПЭИ обладают ЭПФ, что делает их привлекательными с точки зрения использования в аэрокосмической и электронной промышленности, например, в качестве компонентов актураторов. В то же время, важными свойствами ПЭИ являются их физико-механические характеристики и термоокислительная устойчивость, которые определяются в том числе молекулярной массой получаемого полимера. Целью данной работы было изучить возможность синтеза ПЭИ, который является аналогом промышленного ПЭИ SuperAugum в смеси растворителей сульфолан:толуол, обладающего большей, в сравнении с аналогом, молекулярной массой.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реагенты: 2,2-бис(4-(3,4-дикарбоксифенокси)-фенил)пропан (BPADA) (производитель J&K, Китай), 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилин (TPE-R) (Feiming Chemical, Япония), сульфолан (произ-

водитель CDH Ltd, Индия), толуол приобретали у АО ЭКОС-1, Россия.

Синтез проводили в трехгорловом стеклянном реакторе, снабженном верхнеприводной мешалкой, обратным холодильником Либиха, ртутным термометром (до 300 °С) и насадкой Дина – Старка. Сначала в реактор добавили, взвешенный на аналитических весах диамин 0,0034 моль (1,0068 г), рассчитали его молярное количество и, исходя из стехиометрического соотношения, рассчитали необходимую массу диангидрида 0,0034 моль (1,7929 г), которую также добавили в реактор, затем прилили смесь растворителей сульфолана (10,88 мл) с толуолом (2,72 мл). Включили перемешивание. После чего включили нагрев и перемешивали в течение 7 часов при температуре 160 °С. После завершения реакции реакционную смесь охлаждали и выливали при перемешивании в пятикратный избыток изопропилового спирта. Полученный осадок отфильтровывали, а маточный раствор отправляли на регенерацию растворителей. Полимер сушили до постоянной массы. Выход полиимида составил 99 %,.

Измерение приведенной вязкости растворов полиимидов осуществляли в вискозиметре ВПЖ-2 при строго контролируемой температуре $25 \pm 0,1$ °С. В качестве растворителя использовали симм-тетрахлорэтан, диаметр измерительного капилляра составлял 0,56 мм. Приведенная вязкость полимера $\eta_{пр} = 1,5$ дл/г.

Пленки толщиной 40 мкм получали методом полива из 15 %-ного раствора N-метил-2-пирролидона (производитель АО ЭКОС-1, Россия) на стеклянную подложку при помощи автоматической машины для нанесения покрытий со встроенными функциями TMAX-MS-ZN320B. Термогравиметрический анализ образца ПЭИ проводили на дериватографе Q-1500 (компания MOM) со скоростью подъема температуры 10 °C/мин. Механические свойства исследовали на универсальной испытательной машине Zwick/Roell (5 кН) при скорости растяжения 10 мм/мин. Эффект памяти формы изучали методом U-образного изгиба с термоциклированием (U-shape bending test).

Обсуждение результатов

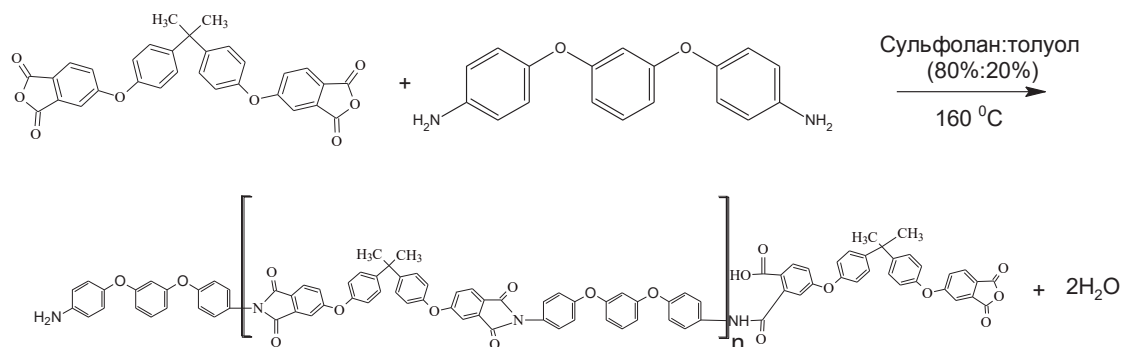
Ранее нами был разработан метод синтеза полиимидов в среде сульфолан:толуол с азео-

тропной отгонкой воды, позволяющий сократить время протекания реакции и получать полиимиды с большим значением приведенной вязкости [5; 6; 7; 8]. В то же время интересным представлялось изучить возможность синтеза ПЭИ с ЭПФ в разработанных ранее условиях.

На наш взгляд, данный метод также позволит получать ПЭИ с большим значением приведенной вязкости, что закономерным образом скажется на физико-механических и термоокислительных свойствах получаемых ПЭИ.

В качестве объекта исследования был выбран ПЭИ на основе 2,2-бис(4-(3,4-дикарбокси-фенокси)фенил)пропана и 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилина, который является структурным аналогом промышленно получаемого ПЭИ SuperAurum.

Синтез осуществляли по следующей схеме:



Известно, что ПЭИ SuperAurum получают, используя в качестве растворителя N-метил-2-пирролидон (НМП) [9]. В то же время, сульфолан обладает не только высокой полярностью ($E_T = 44$ ккал/моль), но и более высоким значением дипольного момента ($\mu = 4,90$ Д) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 43,3$) по сравнению с НМП ($\mu = 4,08$ Д, $\epsilon = 33,3$ [10]), что способствует получению ПЭИ с большими значениями приведенной вязкости, а, следовательно, большей молекулярной массой. Разработанная методика является более экологичной и безопасной, поскольку сульфолан служит менее токсичной и неканцерогенной альтернативой хлорированным растворителям (например, 1,2-дихлорбензол). Одновременно с этим применение толуола в качестве азеотропообразователя позволило повысить эффективность процесса, снизив температуру реакционной среды до 160 °C, обеспечив эффективное удаление побочной воды и, наряду с использованием сульфолана, сократить продолжительность синтеза до 5–7 часов. В результате метод демонстриру-

ет высокую эффективность, обеспечивая выход полимера до 99 % и получение продукта с высокой приведенной вязкостью ($\eta_{пр} = 1,5$ дл/г), что свидетельствует о значительной молекулярной массе.

Сравнительный анализ свойств полученных материалов

Высокая термоокислительная устойчивость представляет собой ключевое преимущество полиимидных материалов. В связи с этим нами была изучена термоокислительная устойчивость синтезированного нами ПЭИ и промышленного аналога. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура потери 5 % и 10 % массы полиэфиримида

Полимер	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
ПЭИ-1	500	530
SuperAurum [11]	484	510

Как видно из представленных данных, термоокислительная устойчивость синтезированного полиэфиримида выше, чем у промышленной пленки SuperAurum аналогичного строения, что, вероятно, обусловлено большей молекулярной массой синтезированного нами ПЭИ.

Были также изучены физико-механические свойства полученной ПЭИ-пленки и пленки

промышленного аналога. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1. Как видно из представленных данных, полученная пленка обладает большими значениями прочности на разрыв ($\sigma = 110$ МПа) в сравнении с коммерческим аналогом ($\sigma = 90$ МПа). Данный факт также можно объяснить увеличением молекулярной массы синтезированного в предложенных нами условиях ПЭИ.

Таблица 2

Физико-механические характеристики ПЭИ-пленок

Номер полимера	Толщина пленки, мкм	σ , МПа	ϵ , %
ПЭИ-1	40±2	110	5,4
SuperAurum [11]	40±2	90	5,5

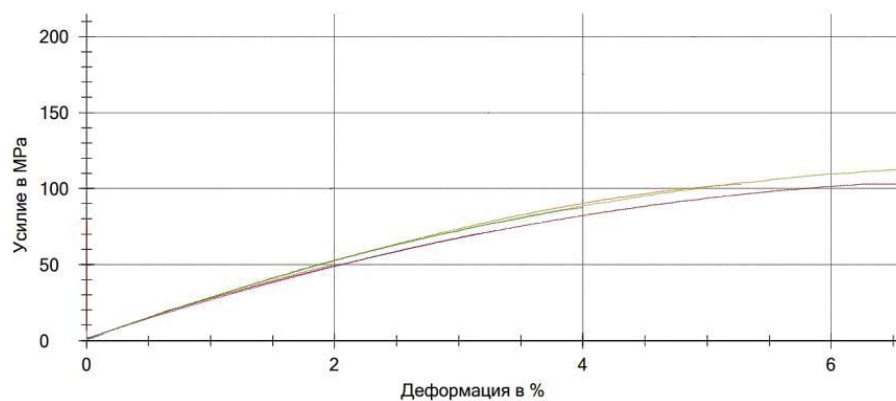


Рис. 1. График зависимости прочности на разрыв для ПЭИ-1

Как видно, полученные полиэфиримидные пленки обладают высокими физико-механическими показателями, превосходящими коммерческий полиэфиримид SuperAurum такого же строения [11].

Наиболее значимым функциональным преимуществом синтезированного полимера является наличие эффекта памяти формы, что было наглядно продемонстрировано в эксперименте с U-образным изгибом [12] на образце ПЭИ

(рис. 2). Для этого образец поместили между двух металлических скреп с последующим нагревом образца до температуры выше температуры стеклования ($T_g + 20$ °С), до 240 °С.

После термофиксации деформированного состояния при 120 °С и последующего нагрева до 240 °С ($T_g + 20$ °С) образец полностью восстановил исходную форму в течение 30 минут, что подтверждает наличие эффекта памяти формы.



Рис. 2. Наглядный опыт U-shape bending test для ПЭИ

Выводы

Проведенные исследования позволяют заключить, что разработанный метод одностадийной высокотемпературной поликонденсации в системе сульфолан:толуол, вероятно, за счет большей полярности сульфолана в сравнении с НМП и эффективным удалением воды из зоны реакции, позволяет получать материал с более высокой, в сравнении с аналогом, молекулярной массой и, соответственно, улучшенными эксплуатационными характеристиками. Синтезированный полиэфиримид превосходит коммерческий аналог SuperAurum по термоокислительной устойчивости и прочности на разрыв. Выявлено также, что синтезированный материал обладает ЭПФ, что существенно расширяет потенциальную область его применения и создает основу для разработки новых высокотемпературных интеллектуальных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Курданова, Ж. И. Методы синтеза полиэфиримидов / Ж. И. Курданова, К. Т. Шахмурзова, А. А. Жанситов, А. Э. Байказиев, К. Х. Теунова, С. Ю. Хаширова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 6. – С. 4–14.
2. Бородулин, А. С. Полиэфиримиды для создания теплостойких полимерных композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами / А. С. Бородулин, А. Н. Калинин, А. Г. Терешков, С. С. Музыка // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2019. – № 11. – С. 94–100. DOI:10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100.
3. Borodulin, A. S. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters / A. S. Borodulin, A. N. Kalinnikov, R. C. Bazheva at all. – International Journal of Mechanical Engineering and Technology. 2018. Vol. 9 (13). Pp. 1117–1127.
4. Обзор линейки термопластичных полиимидов AURUM: [Электронный ресурс] // Mitsui Chemicals. – Режим доступа: URL: <https://jp.mitsuichemicals.com/en/special/aurum/properties/>. (Дата обращения: 18.10.2025 г.).
5. Пат. 2826011 Российская Федерация, МПК C08G 73/10 Способ получения оптически прозрачных полиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, В. С. Шаляпина; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.
6. Пат. 2825872 Российская Федерация, МПК C08G 73/10 Способ получения оптически прозрачных полиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, В. С. Шаляпина; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.
7. Пат. 2826013 Российская Федерация, МПК C08G 73/10 Способ получения оптически прозрачных сополиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, С. В. Медников; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.
8. Пат. 2824070 Российская Федерация, МПК C08G 73/10, H01B 1/04 Способ получения оптически прозрачных сополиимидов / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова,

Е. Н. Савельев, М. А. Наход, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, С. В. Медников; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 2024.

9. Feng, X. Thermoplastic Polyimide (TPI) / X. Feng, J. Liu // High Performance Polymers and Their Nanocomposites. – 2018. – P. 149–219. – DOI:10.1002/9781119363910.ch6.

10. Гайле, А. А. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя / А. А. Гайле, В. Е. Сомов. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Химиздат, 2014. – С. 390.

11. Zha, J.-W., Functional Polyimide Dielectrics: Structure, Properties, and Applications, Wiley-VCH GmbH, 2025. – 296 p. – ISBN: 978-3-527-35433-7

12. Kholkhoev, B. C. 4D-printing of high-temperature shape-memory polymers based on polyimide, N,N-dimethylacrylamide and photoactive cross-linkers / B. C. Kholkhoev, A. N. Nikishina, K. N. Bardakova, Z. A. Matveev, D. A. Sapozhnikov, Y. M. Efremo, P. S. Timashev, V. F. Burdukovskii // Polymer. – 2024. – V. 299. – P. 117–129.

REFERENCES

1. Methods for synthesis of polyetherimides / Kurdanova Zh. I., Shakhmurzaova K. T., Zhansitov A. A., Baikaziev A. E., Teunova K. Kh., Khashirova S. Yu. // Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – Vol. 62, No. 6. – P. 4–14.
2. Borodulin, A. S., Kalinnikov A.N., Tereshkov A.G., Muzika S.S. Polyesterimides for creating heat-resistant polymer composite materials with high physico-mechanical properties // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. – 2019. – № 11. – P. 94–100. – DOI:10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100.
3. Borodulin, A. S., Kalinnikov A.N., Bazheva, R. C. at all. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters. - International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – Vol. 9 (13). – Pp. 1117–1127.
4. Overview of the AURUM thermoplastic polyimide line: [Электронный ресурс] // Mitsui Chemicals. – Режим доступа: URL: <https://jp.mitsuichemicals.com/en/special/aurum/properties/>. (Дата обращения: 18.10.2025 г.).
5. Patent 2826011 Russian Federation, IPC C08G 73/10. Method for Producing Optically Transparent Polyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, V. S. Shalyapina; Volgograd State Technical University. – 2024.
6. Patent 2825872 Russian Federation, IPC C08G 73/10. Method for Producing Optically Transparent Polyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, V. S. Shalyapina; Volgograd State Technical University. – 2024.
7. Patent 2826013 Russian Federation, IPC C08G 73/10. Method for Producing Optically Transparent Copolyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, S. V. Mednikov; Volgograd State Technical University. – 2024.
8. Patent 2824070 Russian Federation, IPC C08G 73/10, H01B 1/04. Method for Producing Optically Transparent Copolyimides / I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Nakhod, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina, E. M. Sukhareva, S. V. Mednikov; Volgograd State Technical University. – 2024.
9. Feng, X., Thermoplastic Polyimide (TPI) / X. Feng, J. Liu // High Performance Polymers and Their Nanocomposites. – 2018. – P. 149–219. DOI:10.1002/9781119363910.ch6.

10. Gaile, A. A. Sulfolane: Properties and Application as a Selective Solvent / A. A. Gaile, V. E. Somov. – 2nd ed., rev. and add. – Saint Petersburg : Khimizdat, 2014. – P. 390.

11. Zha, J.-W. Functional Polyimide Dielectrics: Structure, Properties, and Applications, Wiley-VCH GmbH, 2025. – 296 p. – ISBN: 978-3-527-35433-7

12. Kholkhoev, B.C. 4D-printing of high-temperature shape-memory polymers based on polyimide, N,N-dimethylacrylamide and photoactive cross-linkers / Kholkhoev B.C., Nikishina A.N., Bardakova K.N., Matveev Z.A., Sapozhnikov D. A., Efremo Y. M., Timashev P. S., Burdukovskii V. F. // Polymer. – 2024. – V. 299. – P. 117–129.

*I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, M. A. Rogozhkina
R. V. Brunilin, A. A. Burko, V. D. Ivanova*

**FEATURES OF POLYESTERIMIDE PRODUCTION BASED
ON 2,2-BIS(4-(3,4-DICARBOXYPHENOXY)PHENYL)PROPANE
AND 4,4'-(1,3-PHENYLENEDIOXY)DIANILINE IN SULFOLANE
AND THE STUDY OF ITS PROPERTIES**

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Maria A. Rogozhkina, w_marika_w@mail.ru

Abstract. It is shown that a single-stage high-temperature polycondensation method in a solution with azeotropic distillation of water (sulfolane:toluene system) makes it possible to synthesize polyetherimide (PEI) based on 2,2-bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane and 4,4'-(1,3-phenylenedioxy)dianiline with high, in comparison with the industrial analogue SuperAurum, values of reduced viscosity and, accordingly, a higher molecular weight. Due to the higher molecular weight of the PEI sample synthesized under the proposed conditions, it outperforms the comparison sample in a set of key characteristics: thermal-oxidative stability (the temperature of 5 % weight loss is 20 °C higher) and tensile strength (110 MPa compared to 90 MPa for SuperAurum) of the polyimide film. For the synthesized PEI, the presence of a shape memory effect (sme) with an activation temperature of ~240 °C was demonstrated using the U-test, which opens up prospects for the creation of new-generation functional materials.

Keywords: polyetherimides, U-shape test, tensile strength, SuperAurum

Acknowledgments: The authors thank the Volgograd State Technical University's Physical-Chemical Research Methods Shared Use Center for the study of the thermo-oxidative stability of polyethylene terephthalate (Center Engineer D.S. Bykov) and the Department of Chemically Inorganic Polyethylene (CTPE) for mechanical strength testing (Teacher D.A. Nilidin, Department of Chemically Inorganic Polyethylene).

Funding: This research was supported by the Russian Science Foundation (RSF Grant No. 25-13-00228, based on Agreement No. 25-13-00228 dated May 28, 2025).

For citation: Novakov I. A., Alykova E. A., Savelyev E. N., Rogozhkina M. A., Brunilin R. V., Burko A. A., Ivanova V. D. Features of polyesterimide production based on 2,2-bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane and 4,4'-(1,3-phenylenedioxy)dianiline in sulfolane and the study of its properties. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 84–89. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-84-89.

Information about the authors:

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

Elena A. Alykova – PhD in Chemistry, Associate Professor of the FAHP Department VSTU

Evgeny N. Savelyev – leading engineer of the CKP FKhM VSTU

Maria A. Rogozhkina – PhD in Chemistry, is a senior lecturer at the Department of TVVM VSTU

Roman V. Brunilin – PhD in Chemistry, Associate Professor of the FAHP Department VSTU

Andrey A. Burko – postgraduate student of the FAHP Department VSTU

Vera D. Ivanova – is a student of HT-343 VSTU

Contribution of the authors:

Ivan A. Novakov – final approval of the version for publication.

Elena A. Alykova – idea development and methodology design, writing the article.

Evgeny N. Savelyev – idea development and methodology design.

Maria A. Rogozhkina – data analysis, result interpretation, writing the article.

Roman V. Brunilin – investigation of the shape memory effect.

Andrey A. Burko – conducting experiments, data collection, writing the article.

Vera D. Ivanova – conducting experiments, material preparation.

Статья поступила в редакцию 24.10.2025, доработана 17.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 24.10.2025, revised 17.11.2025, accepted for publication 03.12.2025