

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**СИНТЕЗ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛЕСКВИОКСАНОВ В
СРЕДЕ АММИАКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Автор:

Аспирант 4-го года

Ершова Татьяна Олеговна

Научный руководитель:

Зав. лаб. № 304 КОС, к.х.н.

Анисимов Антон Александрович

Москва 2023

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	9
2.1. Исследование процессов конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака	9
2.2. Исследование процессов конденсации <i>цис</i>-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака	11
2.3. Исследование структуры и свойств	15
в синтезированных л-ПФСС	15
2.4. Исследование структуры синтезированных л-ПФСС	17
2.6. Перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС	23
2.7. Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии»	27
3. ВЫВОДЫ	30
4. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	33
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	35

1. ВВЕДЕНИЕ

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС) – важный класс кремнийорганических полимеров. Они обладают высокой термической и радиационной стабильностью, растворимы в широком круге органических растворителей, обладают высоким показателем преломления, а также являются хорошими диэлектриками. Благодаря сочетанию данных свойств, ПФСС используются в качестве жаростойких, защитных, гидрофобных покрытий, а также материалов для оптоэлектроники.

В зависимости от способа получения, ПФСС могут иметь полиэдрическую, статистическую, лестничную и сверхразветвленную структуру (Рисунок 1). Наиболее интересными представителями являются лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) [1].

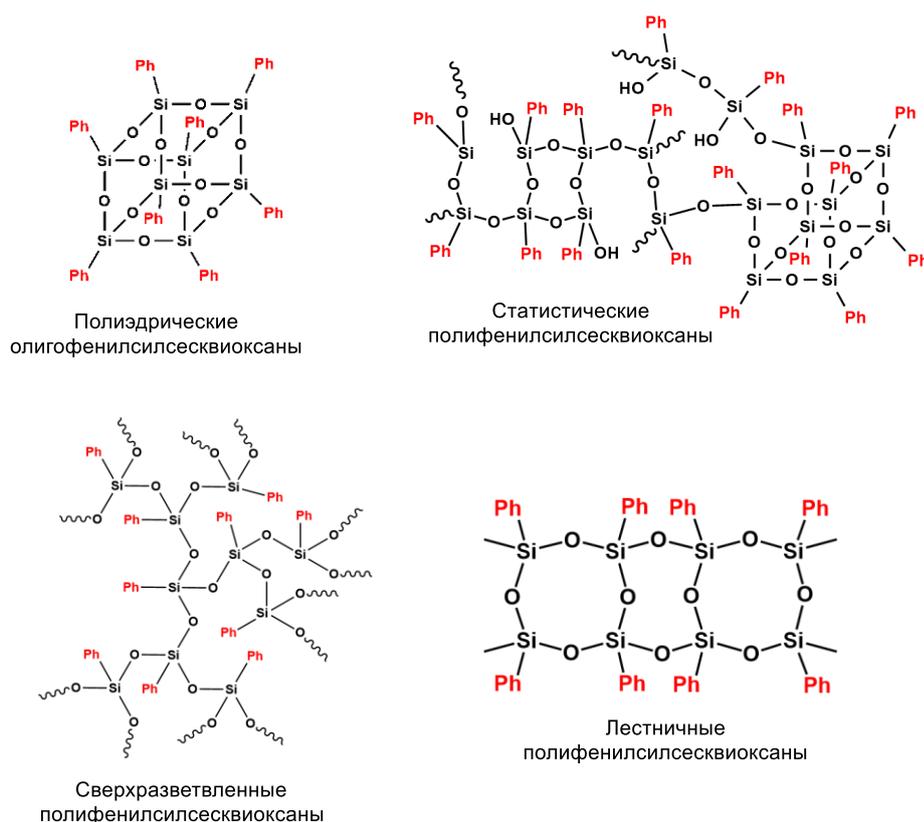


Рисунок 1. Структуры полифенилсилсесквиоксанов

Л-ПФСС – полимеры, которые исследуются уже больше 50-ти лет. В литературе имеется большое количество статей, посвященных их синтезу и

исследованию свойств, однако, несмотря на это до сих пор существует ряд вопросов, требующих дальнейшего изучения. Основными среди них являются вопросы о структуре л-ПФСС, и зависимости «структура-свойства». Стоит отметить, что структура, предложенная еще в 60-х годах Brown, является идеализированной (Рисунок 2).

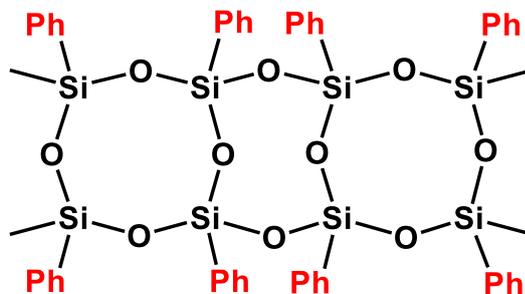


Рисунок 2. Идеализированная структура л-ПФСС

На самом деле в ней присутствуют так называемые дефекты (Рисунок 3), нарушающие ее регулярность.

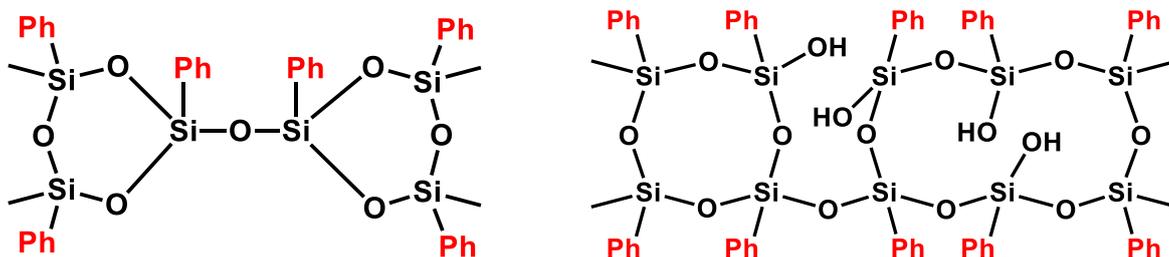


Рисунок 3. Возможные варианты дефектности структуры л-ПФСС

Также существует предположение, что л-ПФСС на самом деле имеют не лестничную двухтяжевую структуру, а могут представлять связанные между собой полициклические блоки, т.е. иметь так называемую структуру «нить бусин» (Рисунок 4) [2].

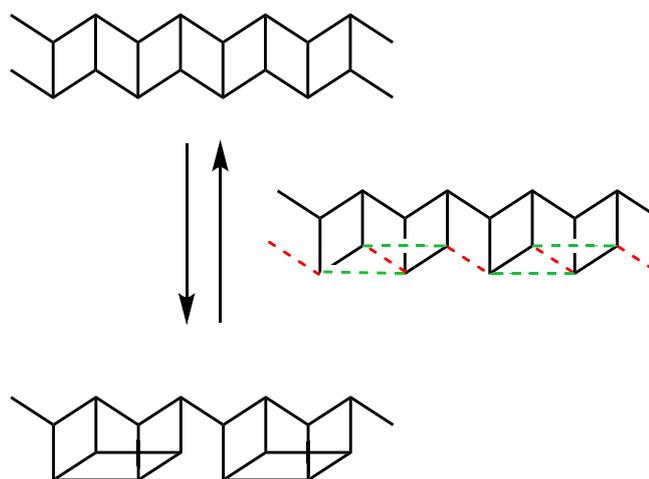


Рисунок 4. Структура «нить бусин»

Однако, чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение нужно проводить тщательные исследования л-ПФСС, которые сильно осложняются из-за трудоемкости метода получения полимеров данного класса.

Классическим способом получения л-ПФСС является высокотемпературная полимеризация продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана [3]. Из приведенной на рисунке 5 схемы видно, что данный процесс является многостадийным, а также требует использования большого количества растворителей и катализаторов, что ограничивает широкое применение данного подхода.

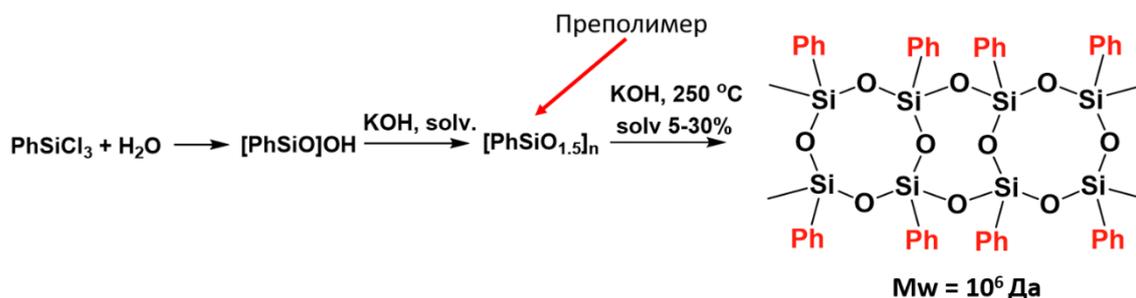


Рисунок 5. Классический способ получения л-ПФСС

В связи с этим различными группами ученых были предложены альтернативные методы получения л-ПФСС (Рисунок 6), однако, не смотря на более мягкие условия синтеза, они также как и классический метод являются

многостадийными, также требуют использования растворителей и катализаторов. Но главным их недостатком является то, что с их помощью нельзя получить полимеры с высокой молекулярной массой [4-6]. Таким образом, существует необходимость в разработке нового, высокоэффективного, а также экологичного метода синтеза л-ПФСС.

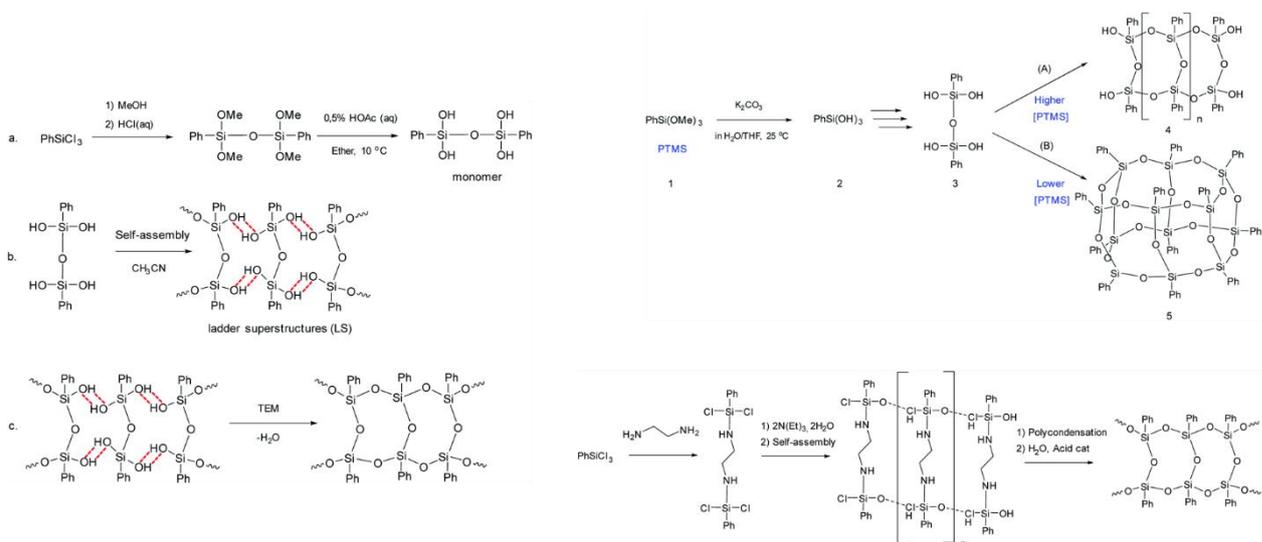


Рисунок 6. Современные методы синтеза л-ПФСС

Одним из экологичных подходов, который уже широко применяется во многих областях химии, является использование неорганических сред для проведения химических реакций. Достоинством таких сред является то, что они могут выступать в качестве как растворителей, так и катализаторов процесса, их свойствами можно управлять путем варьирования температуры и давления, а также их легко можно удалить из зоны реакции посредством декомпрессии, что исключает стадию очистки целевых продуктов. Эффективность данного метода подтверждена рядом работ, в которых была продемонстрирована возможность получения различных кремнийорганических соединений в неорганических средах (Рисунок 7) [7-8]. Поэтому в данной работе мы решили использовать такой же подход для синтеза л-ПФСС.

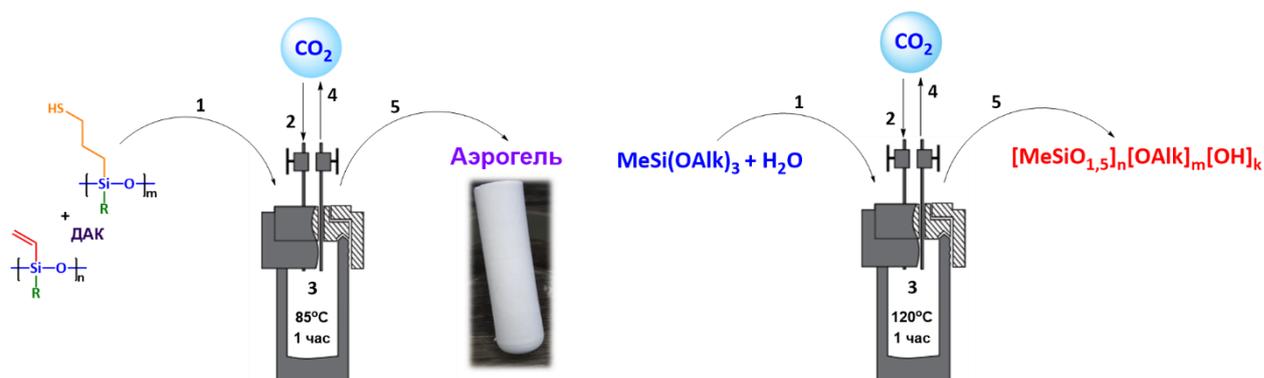


Рисунок 7. Использование неорганических сред для получения кремнийорганических соединений

В качестве неорганической среды нами был выбран аммиак, который является крупнотоннажным продуктом химической промышленности. Он используется в различных областях, начиная от удобрений и заканчивая холодильными установками. Также стоит отметить, что аммиак уже давно активно используется в полимерной химии.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (*цис*-тетрола) в среде аммиака возможно получать л-ПФСС, однако данный способ требовал дальнейшего изучения и оптимизации [9].

Таким образом, **целью данной диссертационной работы** является изучение процессов конденсации фенилциклосилоксанолов в среде аммиака.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Изучить влияние различных параметров на молекулярно-массовые характеристики образующихся соединений. Определить оптимальные условия конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака для получения растворимых, высокомолекулярных л-ПФСС.
2. Исследовать структуру л-ПФСС методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, РФА и вискозиметрии в растворе.

3. Исследовать свойства л-ПФСС методами ТГА, ДСК, механического анализа и краевого угла смачивания.
4. Оценить практическое применение л-ПФСС.
5. Адаптировать метод под принципы «зеленой химии».

2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Исследование процессов конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака

Изучение процессов конденсации в среде аммиака мы начали с модельных соединений – фенилсодержащих силанолов и силоксанолов, содержащих 1, 2 и 3 силанольные группы. Общая схема синтеза представлена на рисунке 8.

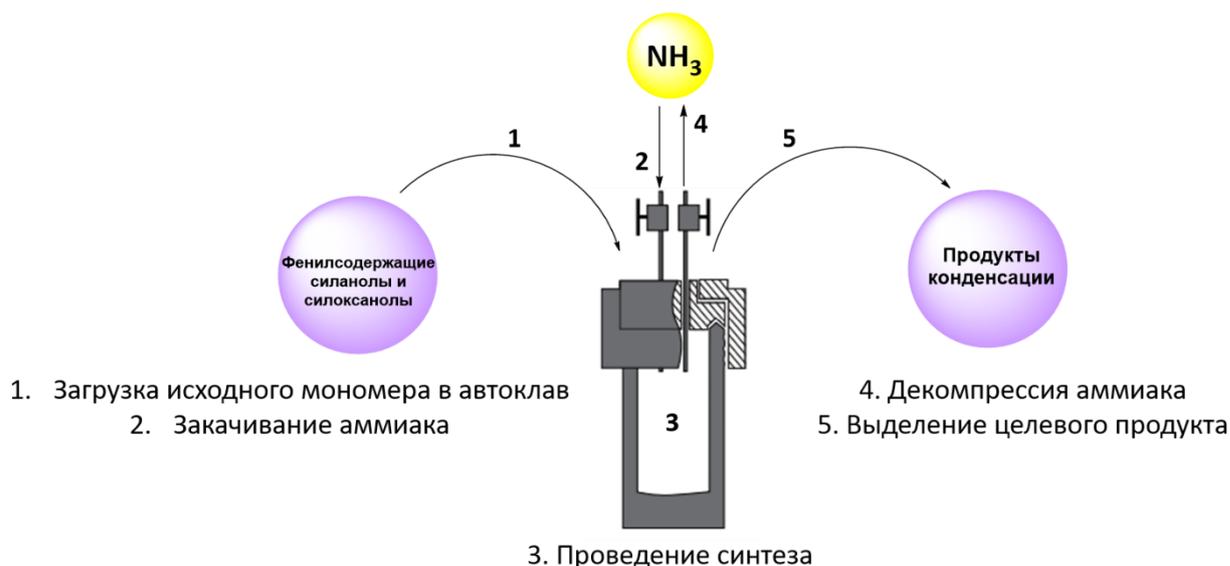


Рисунок 8. Общая схема реакции конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака

Реакцию проводили в стальном автоклаве, куда загружали исходные реагенты. Далее в автоклав закачивали аммиак и проводили реакцию при необходимых времени и температуре. После этого проводили декомпрессию аммиака и выделяли целевые продукты.

В ходе работы было установлено, что из трифенилсиланола за 8 часов при температуре 100°C можно с высоким выходом получить гексафенилдисилоксан (Рисунок 9).

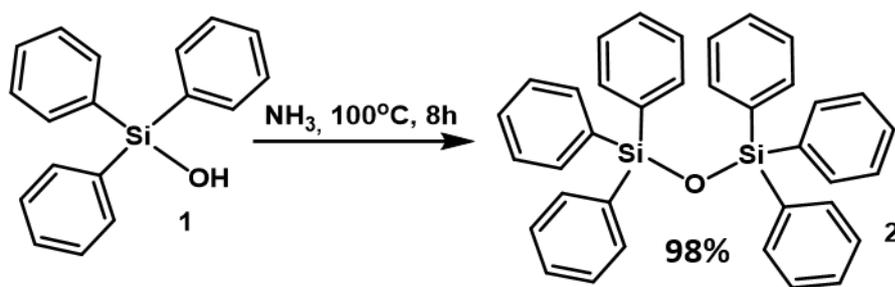


Рисунок 9. Схема синтеза гексафенилдисилоксана из трифенилсиланола в среде аммиака

Из дифенилсиландиола и тетрафенилдисилоксандиола при 30°C за 1 час образуется октафенилциклотетрасилоксан (Рисунок 10).

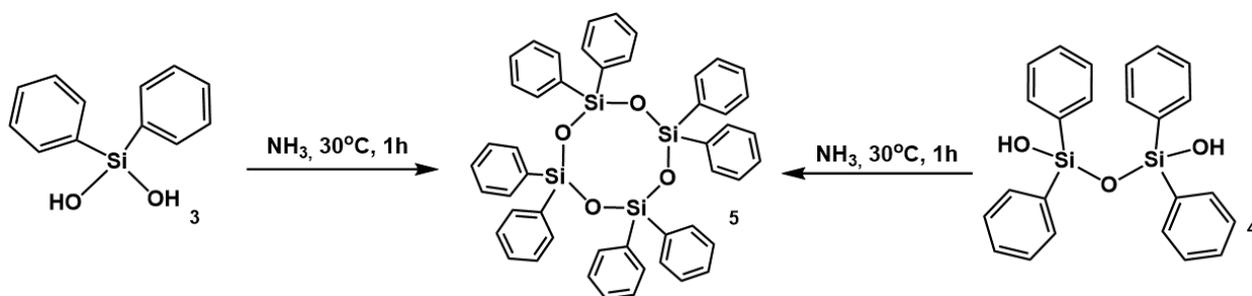


Рисунок 10. Схема синтеза октафенилциклотетрасилоксана из дифенилсиландиола и тетрафенилдисилоксандиола в среде аммиака

В случае фенилсилантриола за 1 час при 30°C был получен олигомерный фенилсилсесквиоксан (Рисунок 11).

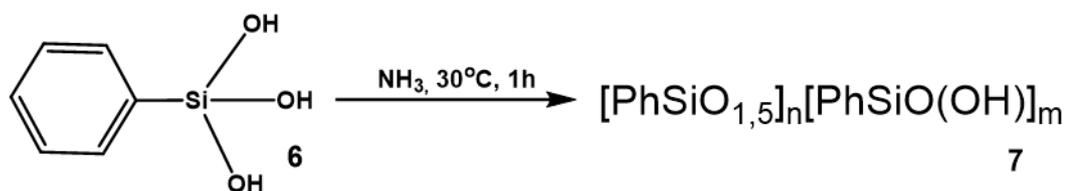


Рисунок 11. Схема синтеза олигомерного фенилсилсесквиоксана из фенилсилантриола в среде аммиака

Таким образом, на модельных соединениях было показано, что данный метод работает и может быть использован для получения различных кремнийорганических соединений из соответствующих исходных реагентов.

2.2. Исследование процессов конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола среде аммиака

Следующим шагом работы стало изучение процессов конденсации в среде аммиака более сложных систем, и в качестве исходного мономера нами был выбран *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (*цис*-тетрол). Общая схема реакции представлена на рисунке 12.

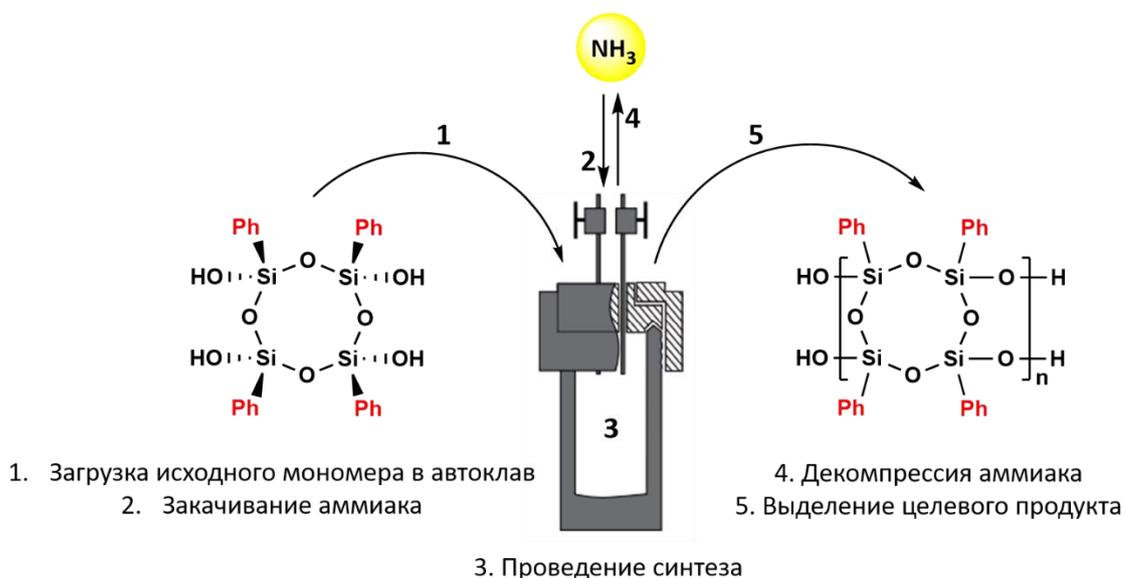


Рисунок 12. Общая схема реакции конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака

В ходе работы нами было изучено влияние различных параметров на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров и было установлено, что принципиально важное значение имеют температура синтеза и концентрация воды в системе.

На рисунке 13 и в таблице 1 представлены молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС, полученных при различных температурах. Из приведенных данных видно, что наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при проведении реакции при 150°C.

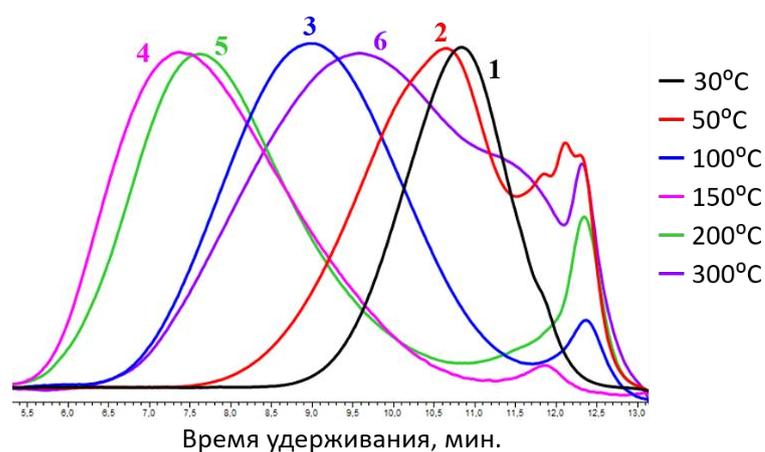


Рисунок 13. Кривые ГПХ образцов *1-6*

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики и выходы для образцов *1-6*

Образец	Температура, °C	M_p , кДа	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Выход, %
<i>1</i>	30	9	15	7	1.9	98
<i>2</i>	50	14	34	14	2.4	98
<i>3</i>	100	95	144	60	2.4	97
<i>4</i>	150	461	477	189	2.5	98
<i>5</i>	200	361	461	145	3.2	99
<i>6</i>	300	56	95	13	7.3	99

Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению молекулярной массы образующихся продуктов. Стоит отметить, что данное явление согласуется с данными описанными в литературе из которых видно, что при температуре выше 270°C равновесие смещается в сторону образования низкомолекулярных продуктов (Рисунок 14) [10].

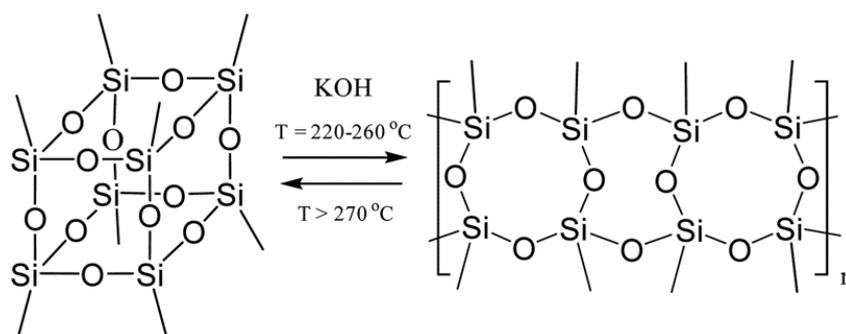


Рисунок 14. Равновесие в высокотемпературном синтезе л-ПФСС

Другим важным параметром, оказывающим влияние на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС, является концентрация воды в системе. Было установлено, что при увеличении количества воды, добавляемой с систему при проведении синтеза, происходит снижение молекулярной массы синтезированных образцов (Рисунок 15, Таблица 2).

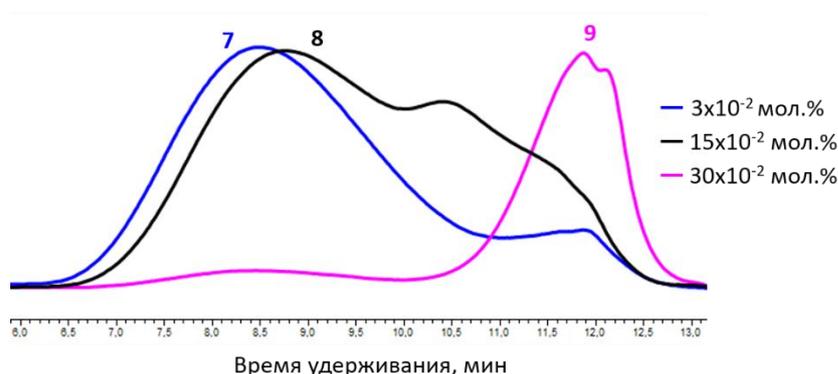


Рисунок 15. Кривые ГПХ образцов 7-9

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и выходы для образцов 7-9

Образец	Концентрация H_2O , мол.% (по отношению к исходному мономеру)	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Выход, %
7	3×10^{-2}	134	51	2.6	97
8	15×10^{-2}	120	72	3.8	98
9	30×10^{-2}	3	1	1.9	97

Стоит отметить, что если низкомолекулярный продукт, полученный в опыте **9**, снова подвергнуть реакции поликонденсации без добавления воды, то можно получить высокомолекулярный л-ПФСС (Рисунок 16, Таблица 3).

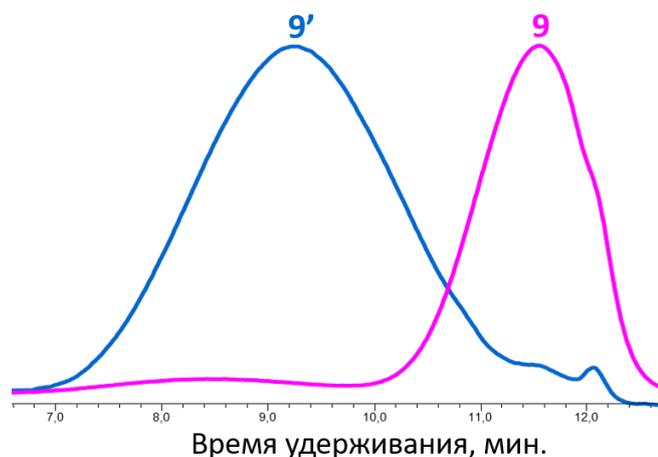


Рисунок 16. Кривые ГПХ образцов **9** и **9'** (**9** – низкомолекулярный продукт конденсации *цис*-тетрола с добавлением 30×10^{-2} мол.% воды; **9'** – продукт конденсации соединения **9** без добавления воды)

Таблица 3. Условия реакций, молекулярно-массовые характеристики и выходы для образцов **9** и **9'**

Образец	Концентрация мономера, масс.%	Концентрация H ₂ O, мол.%	Температура, °С	Время реакции, ч	M _w , кДа	M _n , кДа	PDI	Выход, %
9	–	30×10^{-2}	150	4	3	1	2.4	97
9'	20	–	150	4	62	17	2.5	98

Следующим шагом при изучении процесса конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака стала попытка получения сверхвысокомолекулярного л-ПФСС. В ходе работы нами было установлено, что если продукт реакции **10**, полученный при проведении синтеза при оптимальных условиях (150°C, 4 часа) подвергнуть повторной реакции конденсации при таких же условиях, возможно получить л-ПФСС **10'** с молекулярной массой порядка 1000 кДа (Рисунок 17, Таблица 4). Такой эффект достигается благодаря удалению воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака.

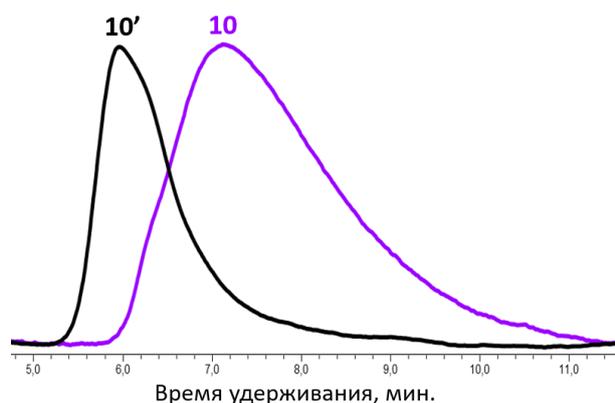


Рисунок 17. Кривые ГПХ образцов *10* и *10'*

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики и выходы для образцов *10* и *10'*

Образец	Концентрация мономера, масс. %	Температура, °С	Время реакции, ч	M_p , кДа	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Выход, %
33	20	150	4	480	408	150	2.7	98
34	–	150	4	1731	1057	344	2.3	88

Таким образом, в ходе работы установлено, что самыми важными параметрами, влияющими на молекулярно-массовые характеристики являются температура синтеза и концентрация воды в системе. Показано, что удаление воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака сдвигает равновесие в сторону образования высокомолекулярных л-ПФСС. Подход с использованием аммиака позволяет получать полимеры с молекулярной массой в диапазоне ~10 – 1000 кДа.

2.3. Исследование структуры и свойств

в синтезированных л-ПФСС

После проведенной оптимизации процесса конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака мы перешли к изучению структуры и свойств полученных л-ПФСС. Для этого нами были получены три образца полимеров с различными молекулярными массами (Рисунок 18, Таблица 5). Стоит отметить, что в

данной работе нами впервые продемонстрирована возможность получать л-ПФСС с заданными молекулярно-массовыми характеристиками путем варьирования температуры синтеза.

Из всех трех образцов были отлиты пленки из 1%-ных растворов в толуоле путем полива на целлофановую подложку, и как видно из рисунка 19, низкомолекулярный образец не способен дать целостную пленку, а вот из более высокомолекулярных л-ПФСС можно получать прозрачные, прочные и гибкие пленки.



Рисунок 18. Кривые ГПХ образцов *11-13*

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики образцов *11-13*

Образец	Температура, °С	М _р , кДа	М _w , кДа	М _n , кДа	PDI
<i>11</i>	30	14	22	12	1.8
<i>12</i>	100	117	162	67	2.4
<i>13</i>	150	558	549	197	2.8



Рисунок 19. Фотографии пленок из л-ПФСС *11-13*

2.4. Исследование структуры синтезированных л-ПФСС

Далее мы перешли к исследованию структуры и первое, что было сделано, это проведение оценки дефектности структуры полученных полимеров. Для этого, остаточные силанольные группы во всех трех образцах были заблокированы триметилхлорсиланом. После этого, с помощью метода ЯМР-спектроскопии, по отношению метильных групп к фенильным нами была рассчитана дефектность. Из приведенных в таблице 6 данных видно, что с повышением молекулярной массы исследуемых образцов, увеличивается и дефектность ($W_{\text{ямр}} / W_{\text{теор}}$) макромолекул.

Таблица 6. Данные о дефектности образцов *11-13*

Образец	M_p , кДа	M_w , кДа	M_n , кДа	$W_{\text{теор. OH}}$, %масс.	$W_{\text{ямр OH}}$, %масс.	$W_{\text{ямр}} /$ $W_{\text{теор.}}$	Количество $\text{PhSiO}_{1,5}$ звеньев на одну OH- группу
<i>11</i>	14	22	12	0.550	0.62	1.1	21
<i>12</i>	117	162	67	0.100	0.14	1.4	105
<i>13</i>	558	549	197	0.035	0.07	1.9	193

Затем нами было проведено исследование л-ПФСС методом РФА. Из представленных на рисунке 20 и в таблице 7 данных видно, что на дифрактограммах всех образцов присутствуют два дифракционных

максимума – первый основной пик с дифракционным максимумом $2\theta = 12.2 - 12.3 \text{ \AA}$ (d_1) и второй слабый и широкий с максимумом $2\theta = 4.4 - 4.5 \text{ \AA}$ (d_2) соответствующих межплоскостным расстояниям в макромолекуле. Полученные данные хорошо согласуются с данными, взятыми из литературы по л-ПФСС [11].

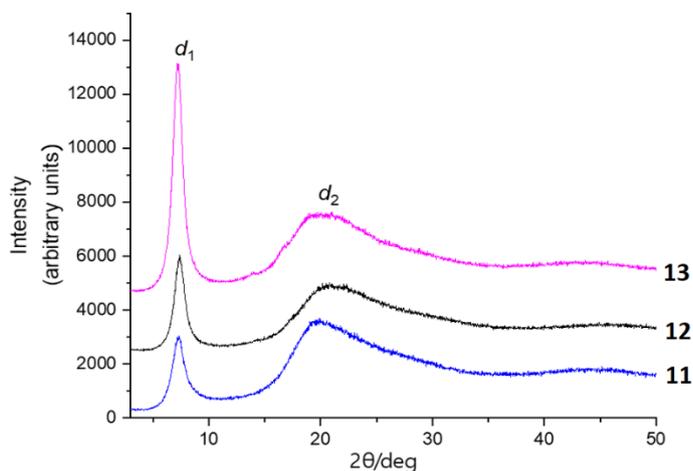


Рисунок 20. Дифракционные данные для образцов *11-13*

Таблица 7. Значения дифракционных максимумов для л-ПФСС *11-13*

Образец	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$
<i>11</i>	12.2	4.5
<i>12</i>	12.3	4.4
<i>13</i>	12.2	4.5

Следующий метод которым было проведено исследование синтезированных л-ПФСС это вискозиметрия в растворе. На рисунке 21 и в таблице 8 приведены зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора и значения характеристической вязкости из которых видно, что характеристическая вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы образца.

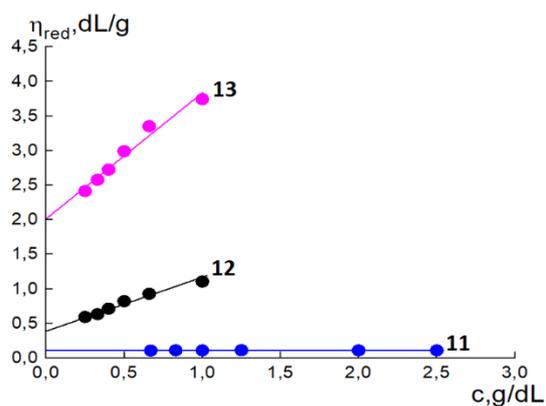


Рисунок 21. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора для образцов *11-13*

Таблица 8. Молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС *11-13*

Образец	М _p , кДа	М _w , кДа	М _n , кДа	М _η , кДа	[η], дл/г
<i>11</i>	14	22	12	16	0.1
<i>12</i>	117	162	67	73	0.4
<i>13</i>	558	549	197	443	2.2

Пониженная приведенная вязкость полимера *11* практически не зависит от концентрации исследуемых растворов. Это может указывать на глобулярный характер макромолекул данного образца. Характер зависимостей для образцов *12* и *13* хорошо согласуется с данными, описанными в литературе по л-ПФСС [12].

2.5. Исследование свойств синтезированных л-ПФСС

Анализ синтезированных полимеров методом ТГА показал, что все исследуемые образцы обладают высокими температурами начала разложения как на воздухе, так и в аргоне (Рисунок 22, Таблица 9).

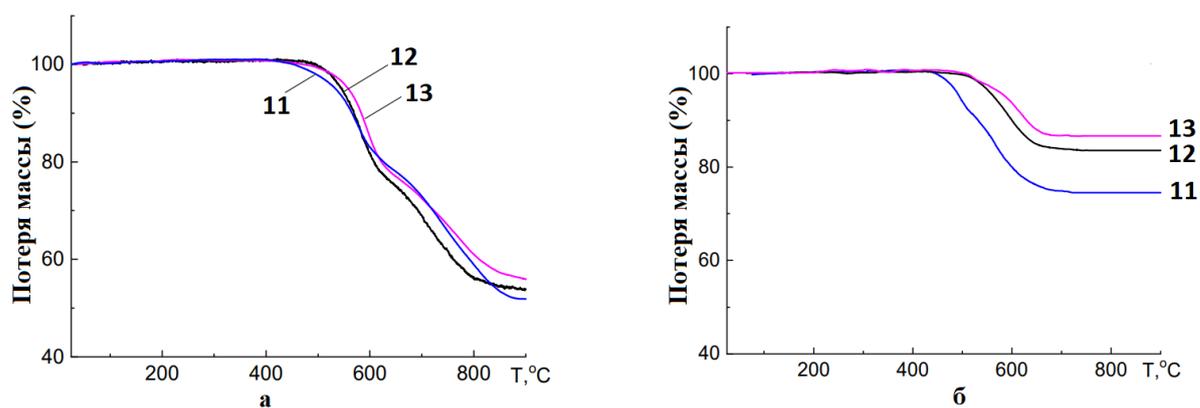


Рисунок 22. Кривые ТГА для образцов *11-13*, **а** - на воздухе, **б** - в аргоне, полученные при скорости нагрева 10 град/мин.

Таблица 9. Термические данные для образцов *11-13*

Образец	Воздух		Аргон	
	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$	Коксовый остаток, %	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$	Коксовый остаток, %
<i>11</i>	527	52	464	75
<i>12</i>	536	54	557	85
<i>13</i>	537	56	587	87

Также нами было проведено исследование краевого угла смачивания. Для этого из двух образцов, которые способны образовывать пленки (*12* и *13*) были отлиты пленки из бензола. По результатам исследования видно, что краевой угол не зависит от молекулярной массы полимера. Тогда из наиболее высокомолекулярного образца (*13*) отлили пленки из трех разных растворителей: бензола, дихлорметана и хлороформа. В этом случае наблюдалось изменение значений краевого угла, из чего можно сделать вывод о том, что важным фактором, определяющим его величину, является природа растворителя, от которого сильно зависит морфология поверхности отлитой из него пленки (Таблица 10).

Таблица 10. Значения краевых углов смачивания для пленок образцов *12* и *13*

Образец	Мр, кДа	Растворитель	Θ	Образец	Мр, кДа	Растворитель	Θ
<i>12</i>	117	Бензол	92°	<i>13</i>	558	Бензол	92°
<i>13</i>	558	Бензол	92°			Дихлорметан	102°
						Хлороформ	108°

Следующим этапом стало изучение механических свойств синтезированных л-ПФСС. Установлено, что пленка, полученная из полимера *13*, синтезированного при 150°C и имеющего наибольшую молекулярную массу показала лучшие механические характеристики. Найденные значения разрывного напряжения (σ) и удлинения (ϵ) для данного полимера соответствуют лучшим характеристикам, описанным для л-ПФСС в литературе в настоящий момент [13]. Из кривых растяжения, представленных на рисунке 23 видно, что образец *13* ведет себя несколько иначе, чем образец *12*. Вероятно, это связано с большей дефектностью данного образца.

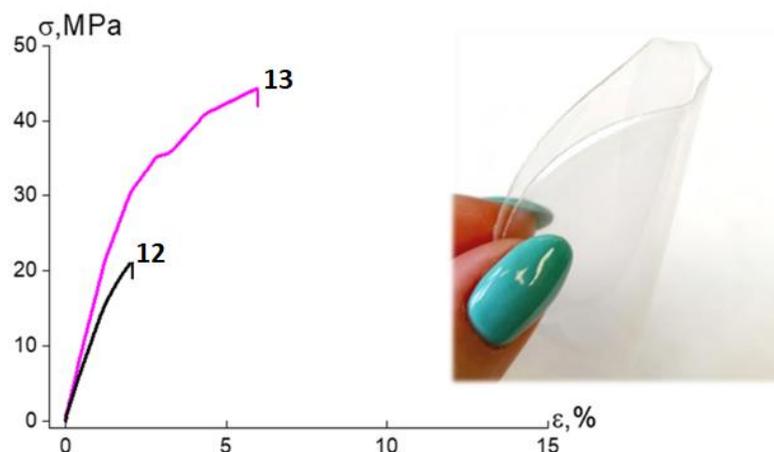


Рисунок 23. Кривые растяжения образцов *12* и *13*

Еще один важный и очень интересный результат был получен при исследовании механических свойств образцов *10'* (ММ ~ 1000 кДа) и *13* (ММ

~ 500 кДа) при различных температурах испытания (Рисунок 24 (а и б для образцов *10'* и *13* соответственно) и Таблица 11).

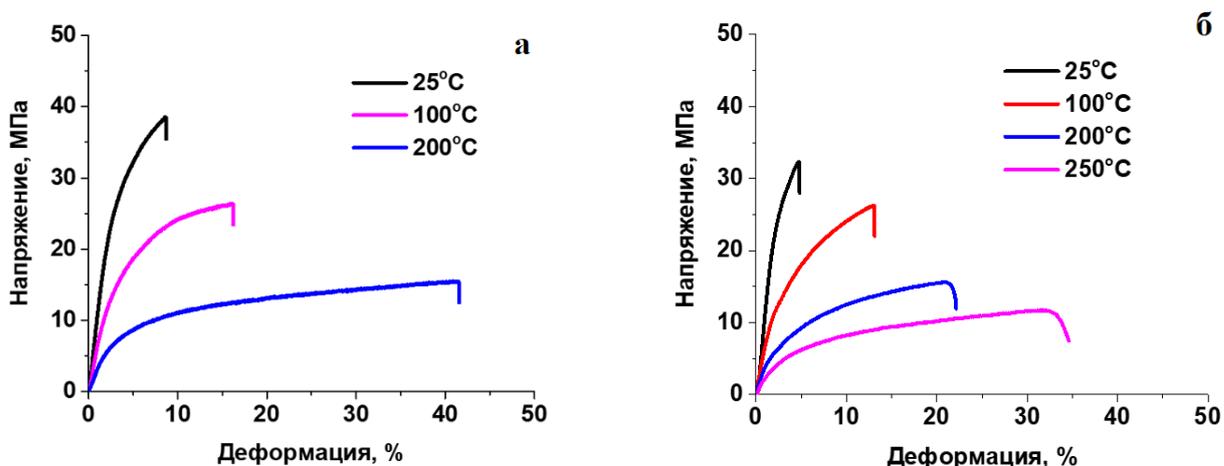


Рисунок 24. Кривые растяжения л-ПФСС *10'* (а) и *13* (б) при различных температурах

Таблица 11. Механические характеристики л-ПФСС *10'* и *13* при различных температурах

Образец	Температура испытаний, °С	Е, Мпа	σ, МПа	ε, %
<i>10'</i>	25	1167	39	9
	100	695	26	16
	200	327	16	42
<i>13</i>	25	1331	31	4
	100	665	28	14
	200	394	16	22
	250	236	12	31

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры испытаний от 25 до 200°С (для образца *10'*) и до 250°С (для образца *13*) резко возрастает значение деформации (ε). Стоит отметить, что в литературе есть данные, о подобных результатах, полученных для лестничных полимеров, в

которых помимо фенильных радикалов, присутствуют аллильные заместители [14]. Для чисто фенильных л-ПФСС такие значения деформации не характерны. Однако, для того чтобы сделать точные выводы о природе данного эффекта, необходимо дальнейшее тщательное исследование.

2.6. Перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС

Нашими коллегами из ИНХС РАН были получены мембраны на основе л-ПФСС *13*. В таблице 12 приведены коэффициенты газопроницаемости для различных газов из которых видно, что мембраны, полученные данного образца перспективны для разделения смесей, содержащих CO₂ и N₂.

Таблица 12. Газотранспортные свойства л-ПФСС

Газ	P, Баррер	D·10 ⁸ , см ² /с	S·10 ² , см ³ /(см ³ *смHg)
He	60	2200	0.03
H ₂	98	1000	0.10
N ₂	11	44	0.25
O ₂	33	81	0.41
CO₂	230	60	3.8
CH ₄	22	17	1.3
C ₂ H ₆	29	2.8	10
C ₄ H ₁₀	25	0.5	53

Также было проведено исследование первапорационных свойств полученных мембран, результаты которого показали, что они имеют высоких фактор разделения алифатических и ароматических углеводородов (Таблица 13).

Таблица 13. Сравнение полученных первапорационных результатов с литературными данными

Мембрана	Условия	Поток пермеата, г·мкм/м²·ч	Фактор разделения	Источник
л-ПФСС	Бензол/гексан 5/95% Т=20°С	0.035	126	Данное исследование
л-ПФСС	Бензол/гексан 10/90% Т=20°С	0.037	64	Данное исследование
л-ПФСС	Бензол/гексан 15/85% Т=20°С	0.039	32	Данное исследование
Полиуретан	Бензол/гексан 8/92% Т=40°С	0.020	9.5	[15]
Полиуретан	Бензол/гексан 50/50% Т=25°С	0.013	5.6	[15]
Полиуретан	Бензол/гексан 10/90% Т=25°С	0.034	25	[16]
Полиэтиленоксидимид	Бензол/гексан 40/60% Т=60°С	0.0009	7.5	[17]

Поливиниловый спирт	Бензол/гексан	0.005	3	[18]
	20/80% T=50°C			

И заключительным на данный момент результатом исследования мембранных свойств л-ПФСС является продемонстрированная возможность формирования полволоконных мембран, которые являются крайне перспективным видом мембран за счет большой площади фильтрующей поверхностью наряду с компактными размерами самого мембранного модуля (Рисунок 25).

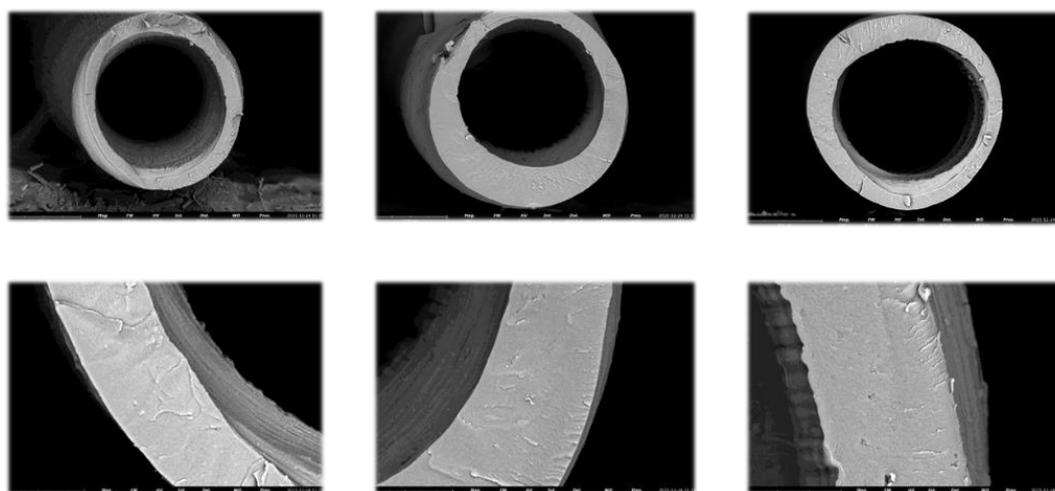


Рисунок 25. Полволоконные мембраны из л-ПФСС.

Также в данной работе была изучена устойчивость л-ПФСС к атомарному кислороду (АО) и в качестве исследуемого образца был выбран сверхвысокомолекулярный полимер *10'*.

На рисунке 26 представлена зависимость удельной потери массы от флюенса АО (F) для образца *10'*. Видно, что значение удельной потери массы монотонно увеличиваются с увеличением F, однако, оно невелико и не превышает 0.055 мг/см^2 в исследуемом диапазоне.

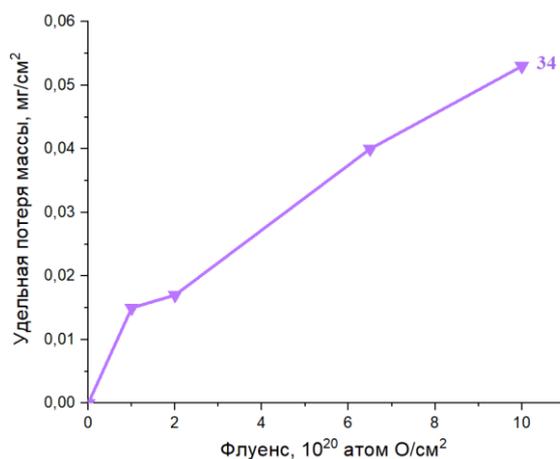


Рисунок 26. Зависимость удельной потери массы от флюенса АО для л-ПФСС *10'*

Также было установлено, что при $F = 10 \times 10^{20}$ атом O/см², значение коэффициента эрозии для исследуемого образца *10'* ($E = 4.8 \times 10^{-26}$ см³/атом O) на два порядка ниже, чем у Каптона ($E = 3 \times 10^{-24}$ см³/атом O) – материала, который считается эталоном стойкости к атомарному кислороду.

Стоит также отметить, что при воздействии потока кислородной плазмы, пленка из л-ПФСС *10'* сохраняет свою целостность и не растрескивается, а также сохраняет высокую прозрачность ($T \sim 85\%$) (Рисунок 27).

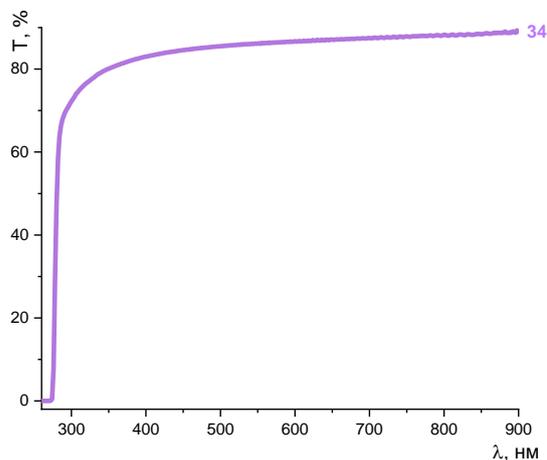


Рисунок 27. Спектр пропускания л-ПФСС *10'* после воздействия АО

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что л-ПФСС являются перспективными материалами для создания защитных, оптически прозрачных покрытий для небольших космических аппаратов, использующихся на околоземной орбите.

2.7. Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии»

В данной работе нами был предложен метод количественного рецикла аммиака.

Как уже отмечалось, присутствие воды в реакции конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака приводит к образованию низкомолекулярных продуктов. В данном процессе вода также выделяется в ходе реакции гомоконденсации. Соответственно для регенерации аммиака необходимо использовать дополнительное оборудование для его осушки перед повторным использованием.

Нами было установлено, что аммиак можно регенерировать при помощи осушающей колонны (Рисунок 28), что позволяет использовать его повторно.



Рисунок 28. Схема установки для рецикла аммиака

После проведения реакции в автоклаве **2** происходит перекачка аммиака через осушающую колонну **3** в резервуар для хранения NH_3 **1**. После этого, аммиак может быть повторно количественно использован в следующей реакции. Как видно из рисунка 29, л-ПФСС, полученный при использовании регенерированного аммиака, имеет практически такие же молекулярно-массовые характеристики, что и полимер, полученный в реакции с исходным аммиаком. Если производить перекачку аммиака без осушающей колонны в следующую реакцию, в результате получают низкомолекулярные продукты.

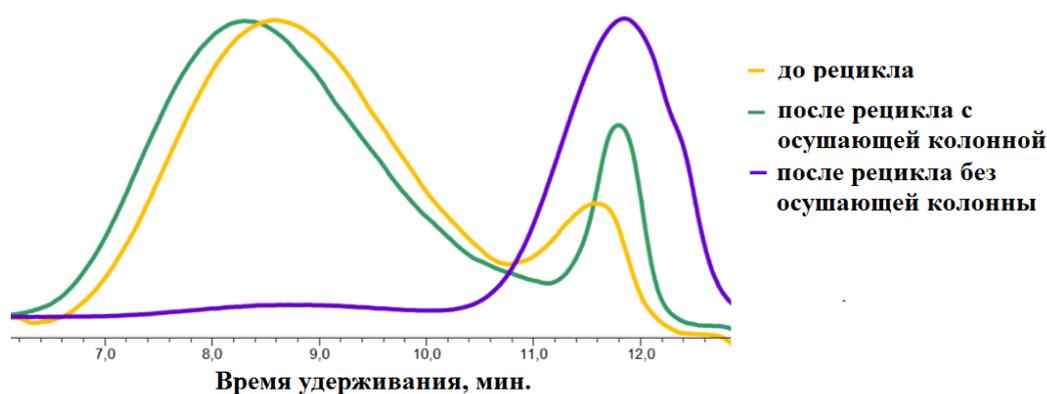


Рисунок 29. Кривые ГПХ экспериментов с рециклом аммиака

Этот важный результат проведенных исследований позволяет утверждать, что предлагаемый нами подход полностью соответствует современным требованиям «зелёной химии».

Также нами был предложен подход к переработке л-ПФСС основанный на кипячении данных полимеров в этаноле с эквивалентным количеством NaOH к атому Si в течение 24 часов (Рисунок 30).

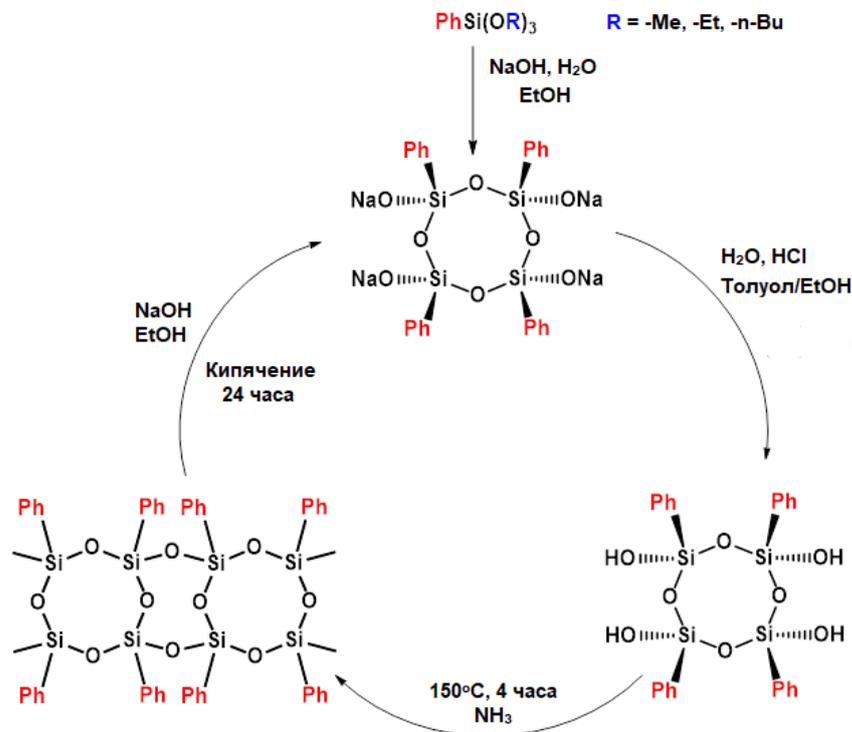


Рисунок 30. Схема переработки л-ПФСС до исходного мономера *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола

В результате с выходом 75 % был получен *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия, который далее подвергался кислотному гидролизу. В результате с выходом 85% был получен исходный мономер- *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол.

3. ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс конденсации фенилсодержащих силанолов в среде аммиака. Показано, что данным методом с высокими выходами возможно получать фенилсодержащие силоксанола, что подтверждает эффективность применения аммиака для синтеза кремнийорганических соединений из соответствующих силанолов и силоксанолов. Разработан универсальный метод синтеза л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Изучено влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, а также наличия воды в системе на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Впервые показано, что путем варьирования температуры синтеза возможно регулировать молекулярную массу л-ПФСС (от 10 до 500 кДа). Установлено, что используя подход с доконденсацией л-ПФСС, полученных при оптимальных условиях (150°C, 4 часа), возможно получать растворимые, высокомолекулярные (1000 кДа) л-ПФСС. Методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, РФА и вискозиметрии в растворе доказано лестничное строение синтезированных полимеров.
2. Показано, что полученные л-ПФСС с молекулярными массами в диапазоне 100-1000 кДа способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), гибкие, гидрофобные ($\Theta = 92 - 108^\circ$) пленки. Исследованы механические свойства полученных пленок. Установлено, что образцы обладают высокими механическими характеристиками (л-ПФСС (100 кДа) – $E = 1300$ МПа, $\sigma = 31$ МПа, $\varepsilon_p = 2\%$; л-ПФСС (500 кДа) – $E = 1700$ МПа, $\sigma = 44$ МПа, $\varepsilon = 6\%$; л-ПФСС (1000 кДа) – $E = 1167$ МПа, $\sigma = 39$ МПа, $\varepsilon_p = 9\%$). Исследовано термомеханическое поведение синтезированных л-ПФСС. Показано, что при увеличении температуры испытаний до 250°C (для л-ПФСС (500 кДа)) и 200°C (для л-ПФСС (1000 кДа)), полимеры демонстрируют высокие значения деформаций (31% и 42%

соответственно), что является нехарактерным явлением для полимеров данного класса.

3. Методом термогравиметрического анализа изучены термические и термоокислительные свойства синтезированных л-ПФСС. Установлено, что все образцы обладают высокой термостойкостью как на воздухе (температура начала разложения выше 500°C), так и в аргоне (температура начала разложения выше 460°C). Методом дифференциально сканирующей калориметрии было установлено, что температура стеклования полученных л-ПФСС выше их термического разложения.
4. Проведено исследование мембранных свойств синтезированных полимеров, которое показало их перспективность для газоразделения смесей, содержащих CO_2 (коэффициент газопроницаемости (P) = 230 Баррер) и N_2 (P = 11 Баррер), и первапарации ароматических и алифатических углеводородов (фактор разделения – 126). Показана возможность формования полволоконных мембран.
5. Установлено, что л-ПФСС обладают очень высокими характеристиками в отношении стойкости к атомарному кислороду (при $F = 10 \times 10^{20}$ атом O/cm^2 , значение коэффициента эрозии составляет 4.8×10^{-26} $\text{cm}^3/\text{атом O}$), что сопоставимо с лучшими полиимидными композициями. Показано, что пленка из л-ПФСС сохраняет свою целостность и не растрескивается, а также сохраняет высокую прозрачность ($T=85\%$) после облучения атомарным кислородом.
6. Разработаны методы количественного рецикла аммиака с использованием осушающей колонны и переработки л-ПФСС до исходного мономера (выход 75 %) путем щелочного расщепления при кипячении в этаноле с эквивалентным количеством NaOH к атому Si в

течение 24 часов, что делает разработанный нами метод получения л-ПФСС полностью соответствующим принципам «зеленой» химии.

4. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в журналах

1. **Ershova T.O.** A versatile equilibrium method for the synthesis of high-strength, ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with finely tunable molecular parameters / **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, M.N. Temnikov, M.A. Novikov, M.I. Buzin, G.G. Nikiforova, Yu.S. Duyzhikova, I.E. Ushakov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov // *Polymers*. – 2021. – V.13. – P.4452.

2. **Ershova T.O.** A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia / **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, F.D. Krylov, N.V. Polshchikova, M.N. Temnikov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov // *Chem. Eng. Sci.* – 2022. – V. 247, – P. 116916.

3. Anokhina T.S. Pervaporation and gas separation properties of high-molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes / T.S. Anokhina, **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, M.N. Temnikov, E.A. Grushevenko, I.L. Borisov, A.V. Volkov, A.M. Muzafarov // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – P. 3277.

4. Andropova U.S. Ladder polyphenylsilsesquioxanes and their niobium–siloxane composite as coating materials: Spectroscopy and atomic oxygen resistance study / U.S. Andropova, R.R. Aysin, O.A. Serenko, **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, V.N. Chernik // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – P. 3299.

Тезисы докладов

1. **Ершова Т.О.**, Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Музафаров А.М., Исследование конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака // XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, Россия, 5-10 июля, 2021, С. 82.

2. **Ershova T.O.**, Anisimov A.A., Temnikov M.N., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Shchegolikhina O.I. and Muzafarov A.M., New method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes – condensation of phenylcontaining siloxanols in ammonia // XII Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2021», Санкт-Петербург, Россия, 6-10 сентября, 2021, С. 715.

3. **Т.О. Ершова**, А.А. Анисимов, М.Н. Темников, М.И. Бузин, Г.Г. Никифорова, И.Е. Ушаков, О.И. Щеголихина, А.М. Музафаров, Универсальный метод синтеза лестничного полифенилсилсесквиоксана с регулируемыми молекулярными параметрами // Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов», Москва, Россия, 1-3 декабря, 2021, С. 4.

4. **Ершова Т.О.**, Анисимов А.А., Темников М.Н., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., исследование физико-химических свойств высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 24-27 октября, 2022, С. 118.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Temnikov M. N. Polyphenylsilsesquioxanes. New structures-new properties / M. N. Temnikov, A. M. Muzafarov // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – № 70. – P. 43129-43152.
2. Brown J. F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol / J. F. Brown // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – Vol. 87. – № 18. – P. 4317-4324.
3. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane / J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – № 1. – P. 6194-6195.
4. A Well-Defined Ladder Polyphenylsilsesquioxane (Ph-LPSQ) Synthesized via a New Three-Step Approach: Monomer Self-Organization–Lyophilization—Surface-Confined Polycondensation / Z.-X. Zhang, J. Hao, P. Xie [et al.] // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – № 4. – P. 1322-1330.
5. Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template / X. F. Yang, C. Cao, Z. H. Chen [et al.] // Chinese Journal of Polymer Science (English Edition). – 2015. – Vol. 33. – № 9. – P. 1305-1312.
6. Structural Control of Fully Condensed Polysilsesquioxanes: Ladderlike vs Cage Structured Polyphenylsilsesquioxanes / S.-S. Choi, A. S. Lee, S. S. Hwang, K.-Y. Baek // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – № 17. – P. 6063-6070.
7. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением / А. А. Калинина, Д. Н. Холодков, И. Б. Мешков [и др.] // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2016. – № 4. – С. 1104-1109.
8. Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO₂ / M. N. Temnikov, Y. N. Kononevich, I. B. Meshkov [et al.] // Polymer. – 2018. – Vol. 138. – P. 255-266.

9. Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes / A. A. Anisimov, N. V. Polshchikova, Yu. S. Vysochinskaya [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – P. 421–423.
10. Исследование Процесса Полимеризации Клеткоподобных Циклических м-Толилсилсесквиоксанов / В.С. Папков, М.Н. Ильина, Н.В. Перцова [и др.] // *Высокомолекулярные Соединения. Серия А*. – 1977. – С. 2551–2556.
11. Study of the steric tacticity of novel soluble ladderlike poly(phenylsilsesquioxane) prepared by stepwise coupling polymerization / C. Liu, Y. Liu, Z. Shen [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol. 202. – № 9. – P. 1581-1585.
12. Helminiak T. Poly(Phenylsilsesquioxane) in Solution Cis-syndiotactic / T. Helminiak, C. Benner, W. Gibbs // *ACS Polym. Prepr*. – 1967. – Vol. 8. – № 1. – P. 284–291.
13. Brown J. F. Double Chain Polymers and Nonrandom Crosslinking / J. F. Brown // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – 1963. – Vol. 97. – № 1. – P. 83-97.
14. Квачев Ю.П. Физические свойства и структура лестничных кремнийорганических полимеров / Ю. П. Квачев // – 1975. – С. 1-144.
15. Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: Experimental and modeling / V. S. Cunha, M. L. L. Paredes, C. P. Borges [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 206. – № 1-2. – P. 277-290.
16. Cunha V. S. Fractionation of benzene/n-hexane mixtures by pervaporation using polyurethane membranes / V. S. Cunha, R. Nobrega, A. C. Habert // *Braz. J. Chem. Eng*. – 1999. – Vol. 16. – P. 297–308.
17. Pulyalina A. Y. Membrane materials based on polyheteroarylenes and their application for pervaporation / A. Y. Pulyalina, G. A. Polotskaya, A. M. Toikka // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 85. – № 1. – P. 81-98.

18. Yamasaki A. Pervaporation of benzene/cyclohexane and benzene/n-hexane mixtures through PVA membranes / A. Yamasaki, T. Shinbo, K. Mizoguchi // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Vol. 64. – № 6. – P. 1061-1065.