

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

На правах рукописи

ЕРШОВА ТАТЬЯНА ОЛЕГОВНА

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель:

Анисимов Антон Александрович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	7
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
2.1. Полифенилсилсесквиоксаны. Разнообразие структур, синтез и применение	12
2.1.1. Полиэдрические олигофенилсилсесквиоксаны	13
2.1.2. Статистические полифенилсилсесквиоксаны	17
2.1.3. Сверхразветвленные полифенилсилсесквиоксаны	19
2.1.4. Лестничные полифенилсилсесквиоксаны	22
2.1.4.1. Краткий исторический экскурс	23
2.1.4.2. Физико-химические свойства л-ПФСС	26
2.1.4.2.1. Термические свойства л-ПФСС	26
2.1.4.2.2. Механические свойства л-ПФСС	28
2.1.4.3. Структура л-ПФСС	29
2.1.4.3.1. Современные методы синтеза л-ПФСС	34
2.1.4.5. Применение л-ПФСС	39
2.2. Использование неорганических сред для проведения химических реакций	44
2.2.1. Применение CO_2 в качестве неорганической среды	44
2.2.2. Применение аммиака в качестве неорганической среды	51
2.3. Выводы из литературного обзора	61
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	63
3.1. Конденсация фенилсодержащих силанолов в среде аммиака	63
3.2. Конденсация <i>цис</i> -тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака	73

3.2.1.	Влияние концентрации исходного мономера.....	74
3.2.2.	Влияние времени реакции	75
3.2.3.	Влияние температуры.....	77
3.2.4.	Влияние воды.....	79
3.2.5.	Синтез сверхвысокомолекулярного л-ПФСС.....	82
3.3.	Исследование структуры и свойств синтезированных л-ПФСС	83
3.3.1.	Исследование структуры синтезированных л-ПФСС.....	88
3.3.1.1.	Порошковый рентгенофазовый анализ	89
3.3.1.2.	Вискозиметрия в растворе	90
3.3.2.	Исследование свойств синтезированных л-ПФСС	91
3.3.2.1.	Термогравиметрический анализ.....	91
3.3.2.2.	Механические исследования	92
3.3.2.3.	Краевой угол смачивания	94
3.3.3.	Перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС	95
3.3.3.1.	Первапорационные и газоразделительные свойства синтезированных л-ПФСС	95
3.3.3.1.1.	Вакуумная первапорация	96
3.3.3.1.2.	Газотранспортные свойства	98
3.3.3.2.	Использование л-ПФСС в качестве защитных покрытий от атомарного кислорода.....	100
3.3.4.	Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии».....	102
3.3.4.1.	Регенерация аммиака.....	102
3.3.4.2.	Переработка л-ПФСС до исходного мономера	103

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	105
4.1. Реагенты и методы исследования	105
4.2. Синтетическая часть	106
4.2.1. Методика синтеза фенилсилантриола	106
4.2.2. Общая методика реакции конденсации фенилсодержащих силанолов в среде аммиака.....	106
4.2.3. Методика синтеза <i>цис</i> -тетрафенилциклотетрасилоксанолята натрия.....	109
4.2.4. Методика синтеза <i>цис</i> - тетрафенилциклотетрасилоксантетраола	109
4.2.5. Общая методика конденсации <i>цис</i> - тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака	110
4.2.6. Методика синтеза сверхвысокомолекулярного л-ПФСС.....	113
4.2.7. Общая методика блокирования остаточных силанольных групп триметилхлорсиланом	114
4.2.8. Общая методика переосаждения л-ПФСС.....	114
4.2.9. Общая методика конденсации <i>цис</i> - тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака с последовательным циклом «конденсация-декомпрессия- конденсация»	115
4.2.10. Общая методика конденсации <i>цис</i> - тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака с добавлением воды.....	115
4.2.11. Методика взаимодействия триметилсилильного л-ПФСС, с водой в среде аммиака	116
4.2.12. Методика синтеза л-ПФСС (32)	117

5. ВЫВОДЫ.....	118
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	135

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время химия кремнийорганических соединений является одним из динамично развивающихся направлений полимерной химии. Нельзя найти практически ни одной области, развитие которой было бы возможно без применения силиконов, так как они обладают большим разнообразием структурных форм макромолекул, и как следствие, набором уникальных свойств. Особое место среди кремнийорганических полимеров занимают полифенилсилесквиоксаны. Структура полифенилсилесквиоксанов зависит от способа получения. В общем случае их получают гидролитической поликонденсацией трифункционального мономера, фенилтрихлор- или алкоксисилана. Варьируя условия синтеза, можно получить полиэдрическую, статистическую, сверхразветвленную или лестничную структуру. Среди всех структурных форм полифенилсилесквиоксанов наиболее интересными являются полифенилсилесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Эти полимеры обладают повышенными термо-, термоокислительной и радиационной стабильностью, высоким показателем преломления, хорошими диэлектрическими свойствами, а также растворимостью в широком круге органических растворителей. Сочетание этих свойств позволяет использовать их в различных областях науки и техники.

Л-ПФСС – полимеры, которые исследуются уже больше 50-ти лет. Им посвящено большое количество публикаций, в которых представлены работы по синтезу и исследованию их 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». В настоящее время главной проблемой, тормозящей развитие этого направления, является сложность получения полимеров лестничного строения. Существующие с 60-х годов методы синтеза высокомолекулярных л-ПФСС отличаются жесткостью условий синтеза и многостадийностью. Более современные подходы, несмотря на сравнительно мягкие условия, также являются многостадийными, требуют использования катализаторов и большого количества растворителей, но главным их

недостатком является то, что с их помощью не удастся получить полимеры с высокой молекулярной массой. Очевидно, что создание простых методик синтеза л-ПФСС и установление их структуры поможет решить вопросы, которые до сих пор остаются открытыми. Таким образом, разработка нового, высокоэффективного подхода к синтезу высокомолекулярных л-ПФСС является актуальной задачей в настоящее время.

Степень разработанности темы исследования. За все время исследования л-ПФСС, полученных классическим методом, были подробно изучены и описаны их физико-химические свойства. Также было предложено большое количество различных подходов к получению данных полимеров, однако такого метода, который отличается простотой проведения синтеза, и при этом позволяет получать л-ПФСС с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, на данный момент времени представлено не было. Одним из вариантов простого метода получения л-ПФСС может быть проведение реакции в неорганической среде, которая будет выступать в качестве как растворителя, так и катализатора процесса.

Целью работы является изучение процессов конденсации фенилциклосилоксанолов в среде аммиака и разработка универсального метода синтеза л-ПФСС, позволяющего регулировать молекулярно-массовые параметры полимеров в широких пределах.

Основные задачи работы:

1. Изучить влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, а также наличия воды в системе на структуру и молекулярно-массовые характеристики образующихся соединений. Определить оптимальные условия конденсации *cis*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака для получения растворимых, высокомолекулярных л-ПФСС;
2. Исследовать структуру и свойства синтезированных л-ПФСС;
3. Оценить перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС;
4. Адаптировать метод под принципы «зеленой химии».

Научная новизна: Разработан новый метод синтеза л-ПФСС путем конденсации *cis*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Определены оптимальные условия для получения высокомолекулярных, растворимых л-ПФСС. Установлена зависимость молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров от таких параметров как концентрация мономера, длительность проведения реакции, температура синтеза и концентрация воды в системе.

Практическая и теоретическая значимость заключается в развитии концепции активной среды и разработке нового метода синтеза л-ПФСС, позволяющего получать полимеры в широком диапазоне молекулярных масс (10 – 1000 кДа). Полученные л-ПФСС продемонстрировали улучшенные термические и механические характеристики, по сравнению с полимерами, полученными альтернативными методами. Синтезированные в работе образцы показали себя как перспективные материалы для современного материаловедения. Установлено, что полученные полимеры можно использовать для изготовления мембран, используемых для газоразделения смесей, содержащих CO₂ и N₂, а также первапорации ароматических и алифатических углеводородов. Показано, что л-ПФСС устойчивы к атомарному кислороду и могут быть рекомендованы для использования в качестве защитных покрытий при конструировании космических летательных аппаратов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология заключалась в синтезе ряда л-ПФСС с различными молекулярными массами в среде аммиака и последующем анализе свойств, полученных полимеров. Структура синтезированных соединений подтверждена комплексом физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопия (на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si), ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), вискозиметрия в растворе. Свойства полимеров изучены методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), механического анализа и краевого угла смачивания. Оценку практического применения л-ПФСС проводили методами

вакуумной первапорации и Дайнесса-Баррера, а также обработкой полученных л-ПФСС атомарным кислородом.

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе научной литературы, обсуждении задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке, анализе, структурировании и обобщении полученных результатов, написании статей, подготовке и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Новый метод синтеза л-ПФСС с регулируемыми молекулярными массами;
- Результаты исследований физико-химических свойств л-ПФСС, синтезированных новым методом;
- Результаты оценки перспектив практического применения синтезированных л-ПФСС;
- Варианты адаптации разработанного метода под необходимые экологические требования.

Достоверность полученных результатов подтверждена физико-химическими методами анализа, экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 4 тезиса докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: XII Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (п. Эльбрус, 2021), Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, 2021), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2022).

Структура работы. Диссертационная работа общим объемом 136 страниц состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 21 таблицу и 104 рисунка. Список литературы включает 141 наименование.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории кремнийорганических соединений №304 в период с 2019 по 2023 гг.

Благодарность. Автор выражает свою благодарность научному руководителю, зав. лаб. №304 КОС, к.х.н. Анисимову А.А., а также всему коллективу лаборатории кремнийорганических соединений №304 ИНЭОС РАН, особенно к.х.н., с.н.с. Темникову М.Н., академику РАН, г.н.с. Музафарову А.М., к.х.н., с.н.с. Щеголихиной О.И. и ст. лаборанту Башковой Е.В. за помощь в подготовке и написании диссертации.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Полифенилсилсесквиоксаны. Разнообразие структур, синтез и применение

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС) – класс кремнийорганических соединений, который обладает комплексом уникальных физико-химических свойств, благодаря которым они применяются в различных областях науки и техники. Часто, с целью придания новых свойств материалам, ПФСС включаются в состав композитов [1] и сополимеров [2]. Также ПФСС находят широкое применение в качестве защитных, гидрофобных и жаростойких покрытий [3; 4] а хорошие оптические свойства делают их идеальными материалами для оптоэлектроники [5; 6].

Структура полифенилсилсесквиоксанов напрямую зависит от их способа получения. В общем случае ПФСС получают гидролитической поликонденсацией трифункционального мономера, фенилтрихлор- или алкоксисилана. Варьируя условия синтеза, можно получить полиэдрическую, статистическую, сверхразветвленную или лестничную структуру (Рисунок 1) [7].

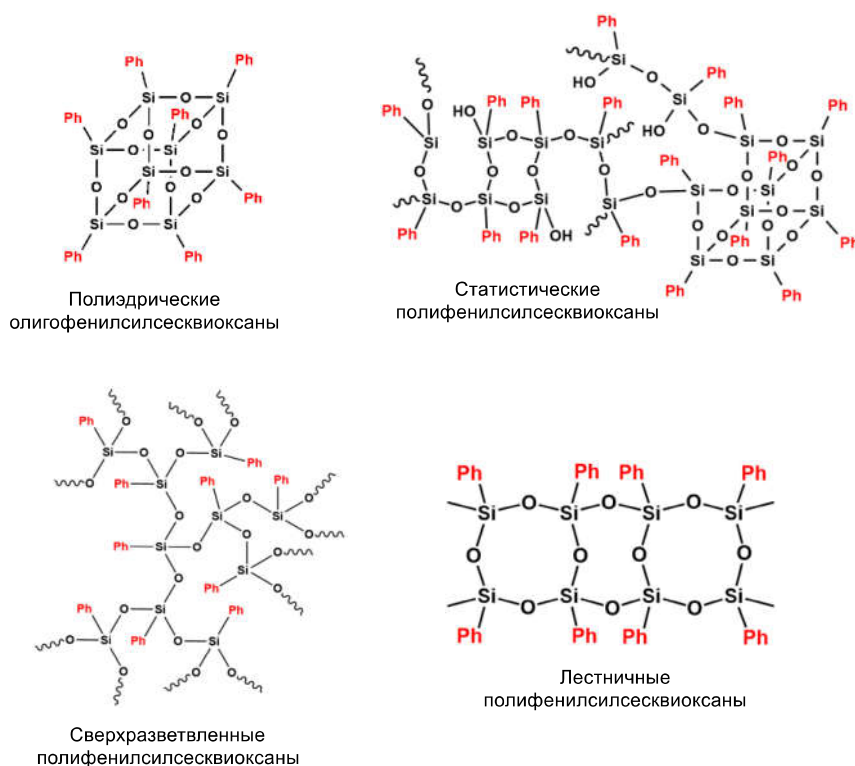


Рисунок 1. Структуры полифенилсилсесквиоксанов

2.1.1. Полиэдрические олигофенилсилсесквиоксаны

Полиэдрические силсесквиоксаны (ПОС) являются уникальными молекулами. Благодаря таким свойствам как термостойкость и легкость химической модификации они находят широкий спектр применения. ПОС представляют интерес в качестве универсальных строительных блоков для получения органо-неорганических гибридных материалов [8; 9], нанонаполнителей для получения наноструктурированных композитов с высокими эксплуатационными характеристиками [10; 11], а также используются в качестве дендримерных ядер [12].

Впервые полиэдрические олигофенилсилсесквиоксан (ПОФС) был описан в 1954 году [13]. В настоящее время наиболее изученным представителями ПОФС являются октафенилсилсесквиоксан (Т8), декафенилсилсесквиоксан (Т10), додекафенилсилсесквиоксан (Т12) (Рисунок 2) [7]. Они могут быть получены в условиях как кислотного, так и основного катализа, однако, стоит отметить, что синтез, катализируемый основанием, обычно дает более высокие выходы целевого продукта [14–17].

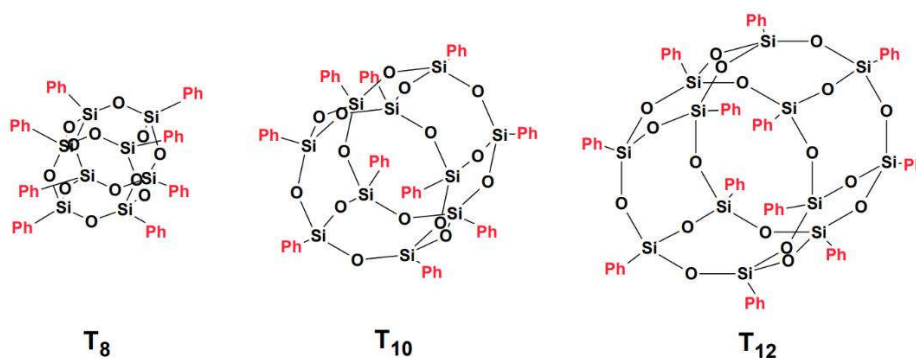


Рисунок 2. Структуры Т8, Т10 и Т12

Известно, что главным недостатком данных молекул является плохая растворимость в органических растворителях, что накладывает ограничения на их использование. Однако данная проблема решается путем различных модификаций [7].

Первым примером модификации ПОФС путем электрофильного замещения было нитрование $[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$ (Т8) [18]. Авторами было обнаружено, что Т8

полностью растворяется в дымящей азотной кислоте при 0°C, что за короткий промежуток времени приводит к нитрованию каждого фенильного кольца с получением $[\text{PhSiO}_{1.5}(\text{NO}_2)]_8$ (Рисунок 3). Следует отметить, что авторы данной работы совершали попытки дальнейшей модификации полученного соединения, но им не удалось восстановить нитрогруппы до аминогрупп.

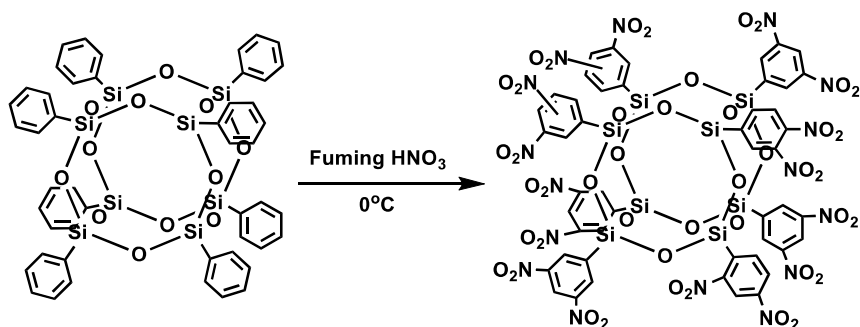


Рисунок 3. Схема синтеза октанитрофенилсилескиоксана

В работе [19] Takahashi с соавторами показали, что нитрогруппы можно легко восстановить с использованием муравьиной кислоты и триэтиламина в качестве восстановителя и Pd/C в качестве катализатора (Рисунок 4).

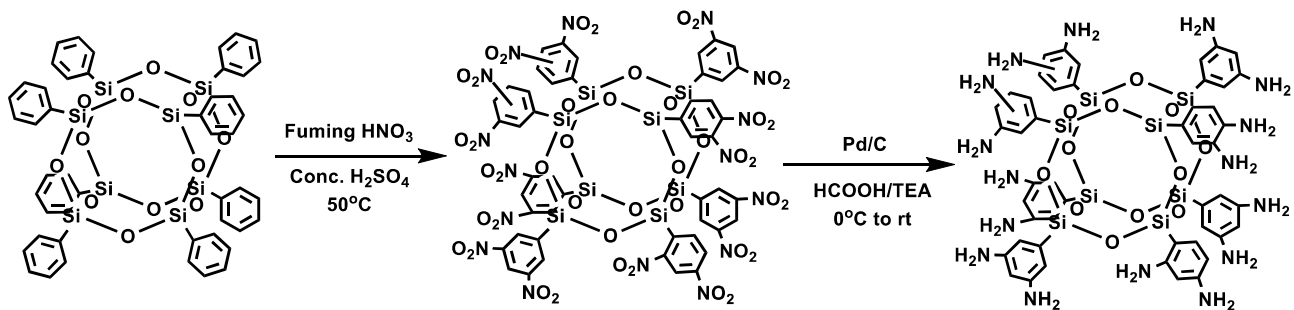


Рисунок 4. Схема синтеза октааминофенилсилесквиоксана

Используя данный метод, авторам также удалось получить додекааминофенилсилесквиоксан (Рисунок 5).

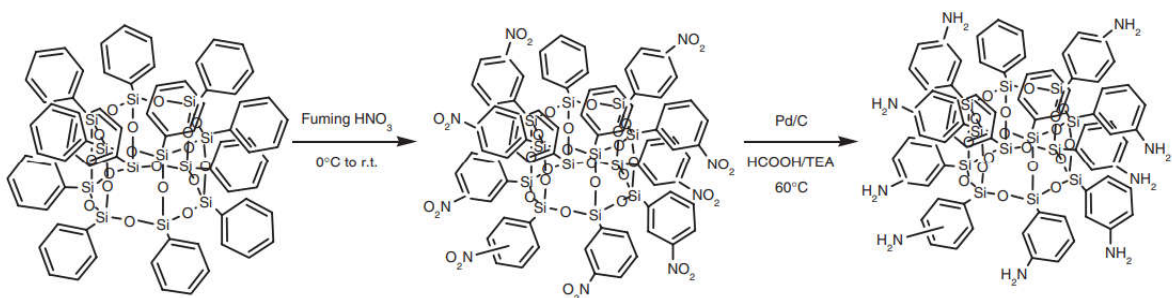


Рисунок 5. Схема синтеза додекааминофенилсилесквиоксана

Различные группы исследователей в своих работах использовали октааминофенилсилсесквиоксан полученный по методу Takahashi в качестве синтетического строительного блока для получения широкого спектра гибридных нанокomпозитных материалов (Рисунок 6) [20–29].

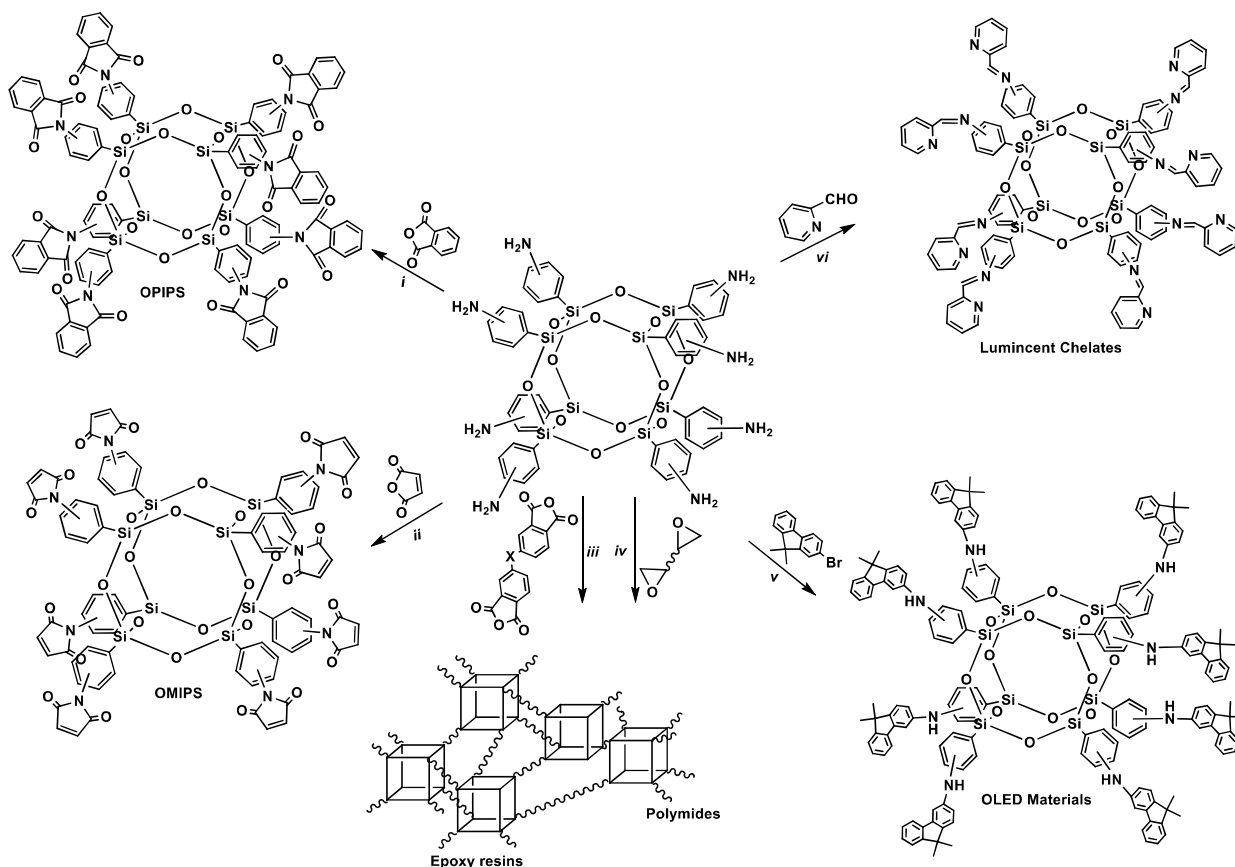


Рисунок 6. Реакции на основе октааминофенилсилсесквиоксана

Другим наиболее распространенным способом модификации полиэдрических олигофенилсилсесквиоксанов является галогенирование. В настоящее время существует ряд работ, посвященных бромированию ПОФС [30–32]. В работе [33] авторы получили октабромфенилсилсесквиоксан путем медленного добавления Br₂ к суспензии октафенилсилсесквиоксана в метилхлориде с последующим нагреванием (Рисунок 7).

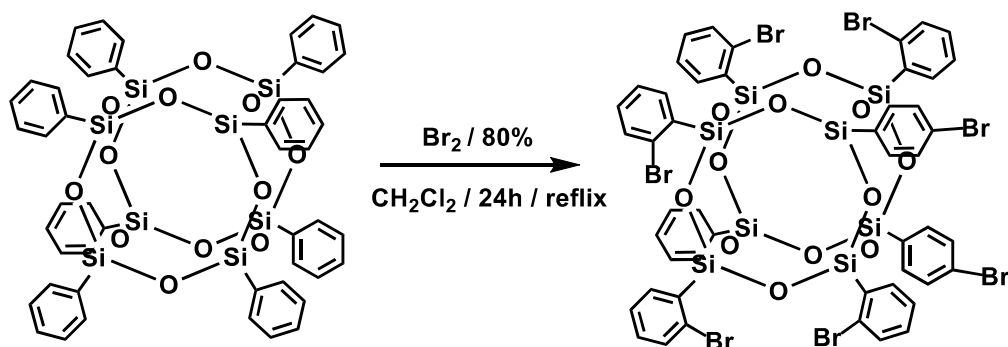


Рисунок 7. Схема синтеза октабромфенилсилсеквиоксана

Еще одним методом модификации ПОФС является раскрытие одной или сразу двух граней фенилсилсеквиоксанового ядра с его дальнейшей функционализацией [7; 34–36].

Стоит отметить, что возможность различных методов модификации ПОФС позволяет расширить их области применения. Наиболее часто полиэдрические олигофенилсилсеквиоксаны используются в качестве составляющих композиционных материалов. Включение ПОФС в состав композитов приводит к значительному улучшению термической и термоокислительной стабильности материала, а также к снижению его воспламеняемости. Также ПОФС могут быть использованы в качестве материала резисторов для электронно-литографического изготовления микрорельефов полупроводников. Это позволяет выполнять электронную литографию "сухим" способом. Полиэдрические олигофенилсилсеквиоксаны с длинноцепочечными алкильными заместителями используются в качестве водоотталкивающих средств и клеев для перлитовых теплоизоляционных плит, а также в качестве демпфирующих жидкостей и пластификаторов для полимерных материалов [37].

Таким образом, исходя из большого количества публикаций, касающихся синтеза ПОФС, их модификации и областей применения, можно сделать вывод о высокой перспективности данного структурного типа полифенилсилсеквиоксанов.

2.1.2. Статистические полифенилсилсесквиоксаны

Статистические полифенилсилсесквиоксаны (ст-ПФСС), или как их еще называют полифенилсилсесквиоксановые смолы, имеют сложную структуру, в состав которой входят полиэрдичекие и лестничные фрагменты.

Так, в работе [38] были описаны три варианта одностадийного синтеза термопластичных ст-ПФСС. Подход был основан на гидролитической поликонденсации PhSiCl_3 с использованием водного Na_2CO_3 или K_2CO_3 (**1**) и гидротированных солей – $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ (**2**) или $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ (**3**). В синтезах (**1**) и (**2**) продукты реакции представляли собой термопластичные, растворимые материалы, тогда как в синтезе (**3**) были получены полностью или частично сшитые смолы.

Стоит отметить, что метод с использованием водного Na_2CO_3 или K_2CO_3 имел ряд преимуществ:

- Быстрое протекание реакции и возможность проведения синтеза при комнатной температуре;
- Молекулярная масса образующегося в данном случае продукта выше, чем масса ст-ПФСС, которые получены в двух других вариантах;
- Значение температуры размягчения ниже по сравнению с продуктами, полученными в других системах;
- Единственными побочными продуктами в системе, использующей карбонаты, являются NaCl и KCl .

Второй способ, с использованием $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$, приводил к образованию растворимых смол, имеющих в своем составе связи Si-O-V, которые повышают термостойкость полученного материала. Однако, стоит отметить, что помимо ст-ПФСС, в этой системе образовывалось значительное количество ПОФС, главным образом Т8 и Т12. Авторы обращают внимание на то, что самым важным свойством полимеров, полученных в системе (**2**), является их обратимое размягчение после нагревания и охлаждения.

В реакциях с использованием $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ образовывались полностью или частично сшитые продукты. Их растворимые фракции обладали широким молекулярно-массовым распределением и низкой молекулярной массой (1200-3200 Да).

Авторами [39] были получены ст-ПФСС путем гидролитической поликонденсации фенилтриэтоксисилана. В работе было показано, что путем изменения рН среды и типа использующихся в процессе синтеза основных добавок (Me_4NOH , октиламин или их смеси), можно управлять молекулярной массой образующихся продуктов в широком диапазоне (Рисунок 8).

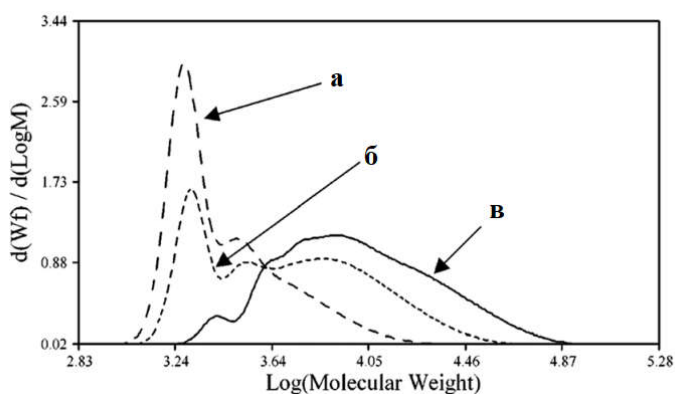


Рисунок 8. Молекулярно-массовое распределение основных продуктов гидролиза фенилтриэтоксисилана в присутствии следующих катализаторов (а) - Me_4NOH , (б) смеси Me_4NOH с октиламином и (в) октиламина

Анализ методом РФА ст-ПФСС, полученного при использовании Me_4NOH показал, что в основном, полученный продукт состоит из $(\text{PhSiO}_{1,5})_{12}$. По мнению авторов, остальная часть продукта реакции состояла из не полностью конденсированных полиэдрических соединений.

Подводя итог по данному разделу, нужно сказать, что несомненным плюсом ст-ПФСС является то, что синтез таких соединений отличается своей простотой по сравнению с синтезом ПОФС и л-ПФСС, о которых будет говориться далее в обзоре. Легкость получения делает ст-ПФСС привлекательными объектами исследований. Однако, следует упомянуть, что требуемые свойства таких продуктов могут быть достигнуты только путем эмпирической настройки условий

синтеза. Более того, в отличие от ПОФС и л-ПФСС, их структурный состав очень сложен [7].

2.1.3. Сверхразветвленные полифенилсилсесквиоксаны

Термин «Сверхразветвленный полимер» впервые был введен Kim и Webster [40; 41] в 1988 году, когда авторы синтезировали растворимый сверхразветвленный полифенилен. С тех пор сверхразветвленные полимеры представляют большой научный интерес благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая растворимость, низкая вязкость растворов, устойчивость к агрегации в растворах, способность выступать в качестве наноконтейнеров для веществ, сорбированных внутри макромолекул. Основной причиной таких свойств является компактная упаковка макромолекул данных полимеров в сочетании с большим количеством функциональных групп на их периферии [42]. Благодаря сочетанию таких свойств сверхразветвленные полимеры находят применение в различных областях – от доставки лекарственных средств до наностроительных блоков [43].

Говоря о силоксановых полимерах, нужно отметить, что на данный момент времени существует очень мало работ, посвященных синтезу и исследованию свойств сверхразветвленных полифенилсилсесквиоксанов (с-ПФСС).

Zhuo и соав. [44] был синтезирован с-ПФСС из фенилтриметоксисилана путем гидролитической поликонденсации (Рисунок 9). Однако, четкого подтверждения структуры полученного полимера представлено не было.

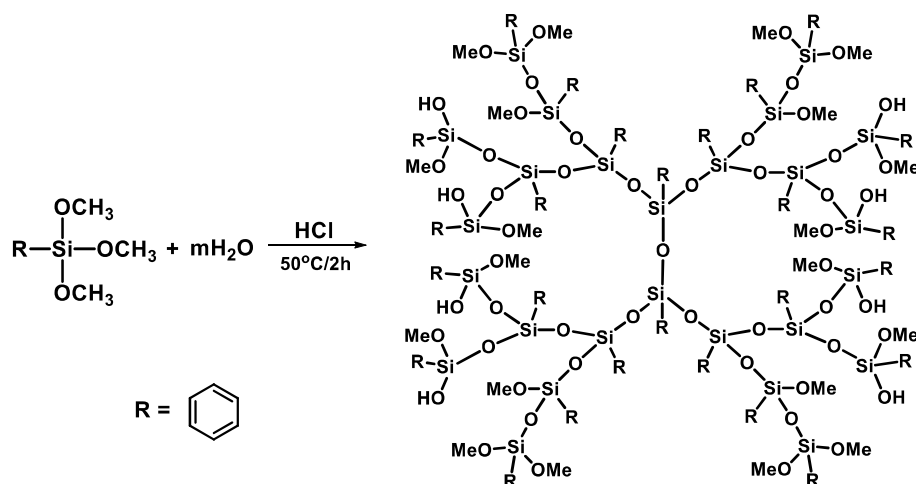


Рисунок 9. Схема синтеза с-ПФСС из фенилтриметоксисилана

Стоит отметить, что авторы [7] также выразили свои сомнения по поводу данной работы, указав на отсутствие точного соотношения исходных реагентов, которое играет важную роль в образовании сверхразветвленных полимеров, а также на отсутствие в работе доказательств тому, что в ходе процесса образовывался мономер АБ₂-типа, который подвергался дальнейшей конденсации.

В работе [45] был синтезирован и полностью охарактеризован сверхразветвленный полифенилэтоксисилсесквиоксан из мономера АБ₂-типа – фенилдиэтоксисиланолята натрия, который в свою очередь был получен из фенилтриэтоксисилана (Рисунок 10).

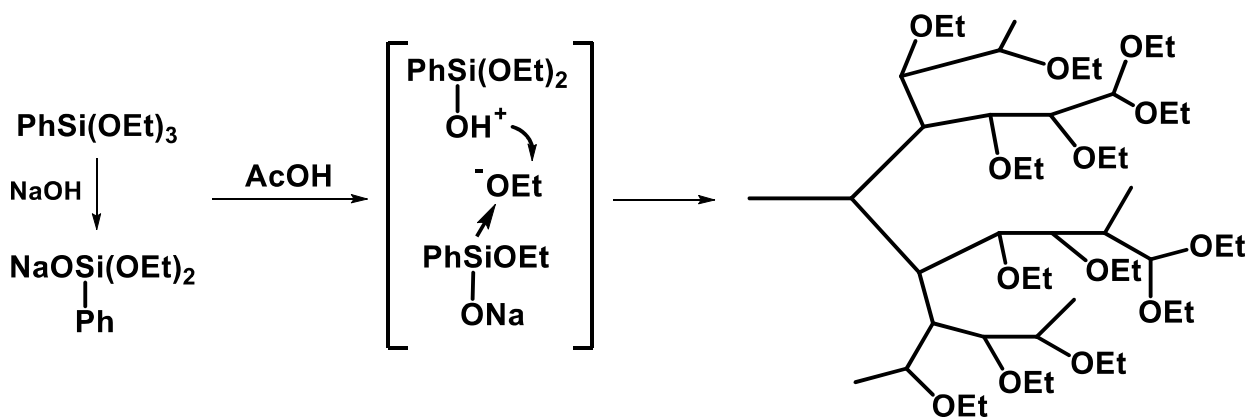


Рисунок 10. Схема синтеза с-ПФСС из фенилдиэтоксисиланолята натрия

Полученную натриевую соль нейтрализовали эквивалентным количеством сухой уксусной кислоты, что обеспечивало дальнейшую конденсацию с получением гидроксидиэтоксифенилсилана и, соответственно, образование сверхразветвленного олигомера.

По данным ГПХ полученный продукт обладал узким молекулярно-массовым распределением, а его молекулярная масса составляла 1000 Да.

Структура синтезированного с-ПФСС была подтверждена методом ^1H и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии. В качестве подтверждения протекания преимущественно гетерофункциональной конденсации исходного мономера и образования сверхразветвленного продукта, авторы приводят ^1H ЯМР-спектр, на котором присутствуют сигналы, соответствующие звену – $\text{PhSi}(\text{OEt})$ (Рисунок 11).

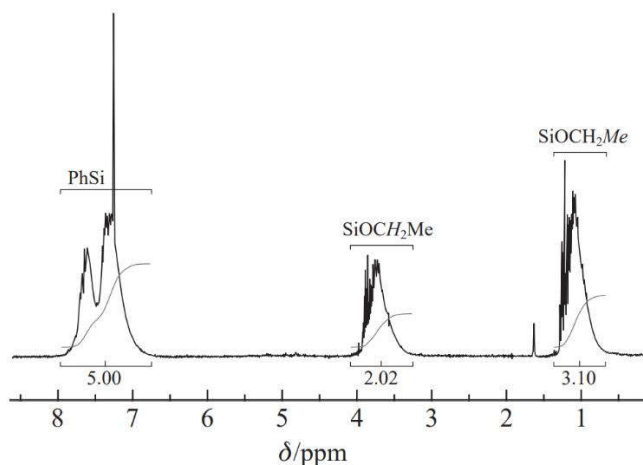


Рисунок 11. ^1H ЯМР-спектр полученного с-ПФСС

Из спектров ^{29}Si -ЯМР видно, что продукт поликонденсации имеет структуру, содержащую фенилсилесквиоксанные звенья (**D**), концевые фенилдиэтоксисилильные звенья (**T**) и линейные фенилэтоксисилильные звенья (**L**) (Рисунок 12).

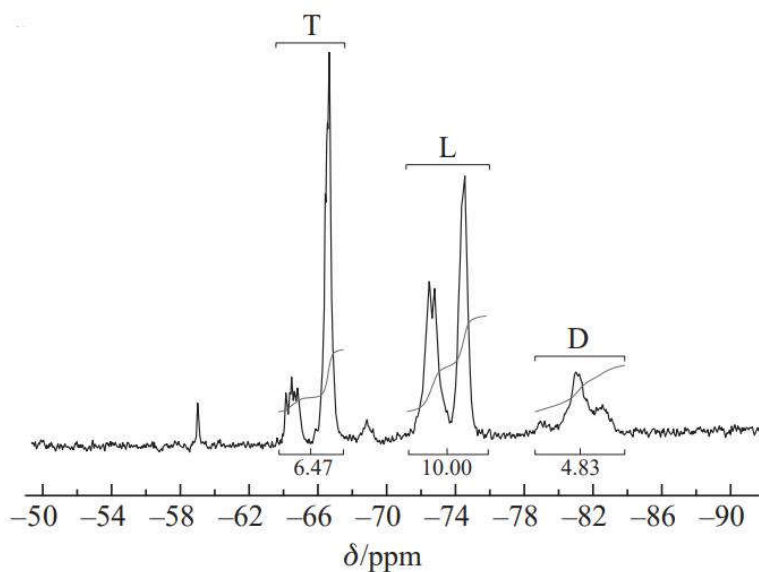


Рисунок 12. ^{29}Si ЯМР-спектр полученного с-ПФСС

Стоит также отметить, что в данной работе был разработан метод модификации полученного с-ПФСС, который приводит к образованию наногелей с фенилсилесквиоксанным каркасом и триорганосилильной оболочкой (Рисунок 13).

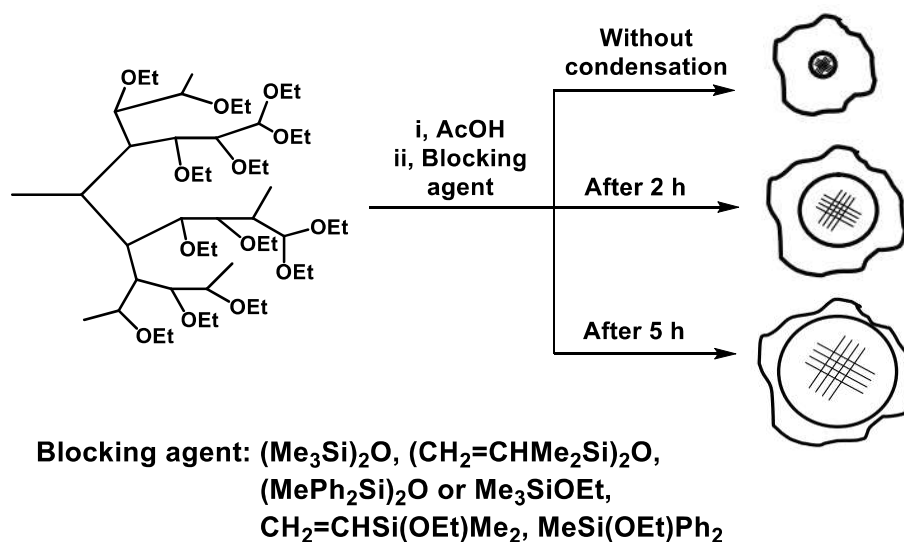


Рисунок 13. Схема синтеза наногелей с фенилсилсесквиоксановым каркасом и триорганосилильной оболочкой

Авторы установили, что используемый блокирующий агент, который может быть легко изменен в зависимости от требований к материалу, существенно влияет на температуру стеклования и термо- и термоокислительную стабильность полученных наногелей.

Такие наноразмерные полимерные системы, полученные в нефункциональной форме, представляются очень перспективными в качестве компонентов для смазочных композитов, а их функциональные предшественники – в качестве сшивающих и модифицирующих агентов для полимерных композитов различных типов.

Более подробно данный структурный тип полифенилсилсесквиоксанов и методы их модификации представлены в диссертационной работе [46] и обзоре [7].

2.1.4. Лестничные полифенилсилсесквиоксаны

Среди всех ПФСС, наиболее интересными являются полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Внимание, которое привлекает к себе данный структурный тип ПФСС обусловлено тем, что л-ПФСС обладают комплексом ценных физико-химических свойств, таких как высокая термическая, термоокислительная и радиационная стабильность, хорошие диэлектрические свойства, высокий показатель преломления, а также

растворимость в большинстве органических растворителей, что делает их перспективными объектами для использования в различных сферах научно-технической деятельности.

2.1.4.1. Краткий исторический экскурс

Впервые л-ПФСС были получены в 1960 году Brown и соавт. путем высокотемпературной полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана [47]. Данный метод является трехстадийным:

- 1) На первом этапе проводится гидролиз трифункционального мономера – фенилтрихлорсилана в растворителе с избытком воды. В результате образуется гидролизат с молекулярной массой $\sim 10^3$ Да;
- 2) Далее осуществляется равновесная перегруппировка в присутствии гидроксида калия в разбавленном растворе и при относительно низкой температуре ($\sim 100^\circ\text{C}$) с получением преполимера с молекулярной массой $\sim 10^4$ Да;
- 3) Последняя стадия – полимеризация преполимера в высококонцентрированном растворе (80-90%) и при высокой температуре ($\sim 250^\circ\text{C}$) для получения полимера с молекулярной массой более 10^6 Да (Рисунок 14).

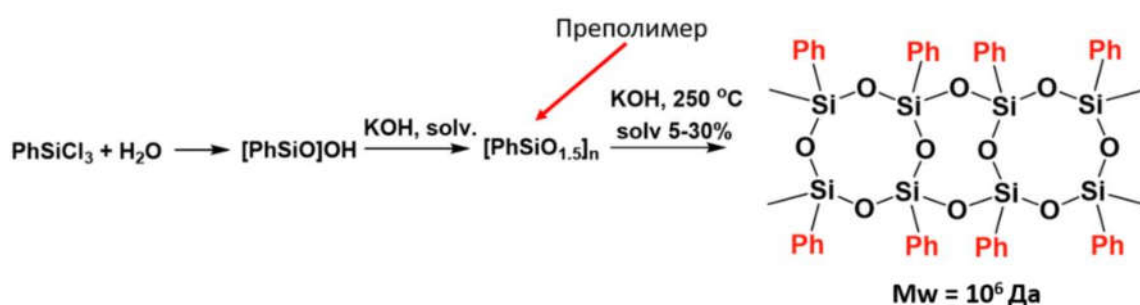


Рисунок 14. Общая схема синтеза л-ПФСС предложенная Brown

Данный метод является классическим и имеет главное достоинство – возможность получения полимеров с высокой молекулярной массой ($\sim 10^6$ Да). Такие высокомолекулярные л-ПФСС обладают хорошими термическими характеристиками и способностью образовывать прочные прозрачные пленки. Brown и соавт. было установлено, что важным условием, влияющим на образование

циклолинейного лестничного полимера, является концентрация раствора. При проведении реакции в разбавленном растворе (<5%) преимущественно образуются низкомолекулярные олигомерные соединения, имеющие полиэдрическое строение.

Разработка данного метода послужила толчком для проведения различными научными группами исследований, посвященных синтезу и изучению свойств л-ПФСС. Было предложено большое количество альтернативных методов получения данных полимеров.

Так, например, Brown с соотр. в своем исследовании [48] с целью получения высокомолекулярного л-ПФСС проводили конденсацию фенилсилантриола. Однако, в работе были получены нерастворимые в большинстве органических растворителей полимеры, которые по общему представлению авторов, основанному на исследовании промежуточных продуктов реакции методом ИК-спектроскопии, представляют собой связанные полициклические блоки, а не лестничную структуру.

В работе [49] описано влияние различных растворителей (бензол, толуол, ксилол, динил) на структуру полимеров, образующихся в процессе высокотемпературной полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана. Было показано, что наибольшей молекулярной массы достигает л-ПФСС, полученный в растворителе, имеющем самую высокую температуру кипения. Также авторы установили, что все синтезированные ПФСС имеют одинаковую циклолинейную структуру, которая была предсказана Brown с соотр.

Андриановым и соавт. [50] была исследована полимеризация октафенилсилсесквиоксана (Т8). Было установлено, что Т8 полимеризуется под воздействием щелочи с образованием высокомолекулярного полимера. Полимеризацию проводят в две стадии: сначала в растворителе, до полного или почти полного растворения исходного мономера, а затем без растворителя при нагревании до 250-270°C.

В работе [51] говорилось, что при полимеризации продуктов гидролиза PhSiCl_3 образуется большое количество полициклических соединений различной структуры, а их роль в процессе образования л-ПФСС оставалась не ясной.

Поэтому, для изучения процесса формирования полифенилсилсесквиоксанов лестничной структуры и влияния исходных мономеров на свойства синтезируемых полимеров, Андриановым и соавт. был предложен метод синтеза л-ПФСС из *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (*цис*-тетрола). Синтез осуществлялся по двум различным направлениям (Рисунок 15):

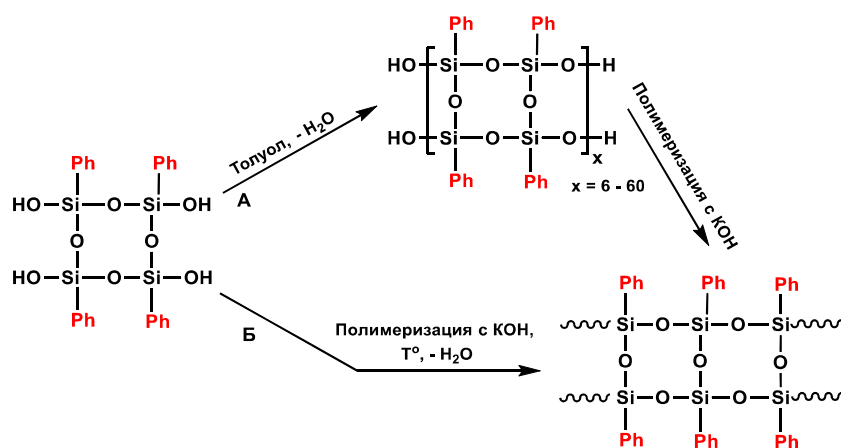


Рисунок 15. Схема синтеза л-ПФСС из *цис*-тетрола

В первом случае (схема А) с целью изучения влияния количества гидроксильных групп на процесс образования л-ПФСС, полимеризации подвергали продукты конденсации *цис*-тетрола. Во втором варианте была проведена полимеризация неконденсированного исходного мономера (Схема Б).

В работе было установлено, что оба пути приводят к образованию растворимых, высокомолекулярных л-ПФСС. Авторы предположили, что использование *цис*-тетрола в качестве исходного мономера, снижает вероятность разветвлений и различных перестроек силоксановых связей, которые происходят при использовании фенилтрихлорсилана [52; 53]

Важно отметить, что помимо разработки методик синтеза л-ПФСС, также было проведено обширное изучение физико-химических свойств и структурных параметров л-ПФСС, синтезированных различными методами.

2.1.4.2. Физико-химические свойства л-ПФСС

Физико-химические свойства двухцепочечных полимеров напрямую связаны с их структурой. Предполагается, что такие полимеры должны обладать повышенной физической и химической стабильностью, так как разрыв сразу двух химических связей в обеих цепях макромолекулы маловероятен, что выгодно выделяет такие соединения на фоне их одноцепочечных аналогов.

Изучение свойств л-ПФСС показало, что данные полимеры более устойчивы к гидролизу, чем обычные силиконы, выдерживают нагревание до высоких температур как на воздухе, так и в водяном паре. Л-ПФСС отличные диэлектрики, такие их свойства как электрическая прочность и сопротивление коронированию достигают очень высоких значений. Пленки, полученные из данных полимеров, обладают превосходной оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн и высоким показателем преломления. Также л-ПФСС являются гидрофобными, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий.

Помимо вышесказанного, важно отметить высокую термостойкость и хорошие механические характеристики. Подробнее данные свойства будут обсуждаться ниже.

2.1.4.2.1. Термические свойства л-ПФСС

В работе [54] говорится, что л-ПФСС, синтезированные путем высокотемпературной полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана, имеют температуру начала разложения на воздухе 525°C . Также авторами работы был проведен эксперимент, в котором полоски пленок полимера наклеивались на отрезок резистивной проволоки, которую после этого нагревали до высоких температур. В результате было установлено, что л-ПФСС могут сохранять свою форму и прозрачность в течение нескольких минут при 650°C .

Kitakohji и соавт. проводили сравнение термической стабильности л-ПФСС, полифенилхиноксалина (ПФХ), полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиимида (ПИ). Испытания проводили в атмосфере азота при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Из приведенных на рисунке 16 данных видно, что среди исследованных в работе

образцов, наибольшую термическую стабильность имеет ПФХ (более 550°C). Л-ПФСС немного уступает ПФХ, его температура начала разложения ~520 – 525°C, что превышает значения для ПИ и ПДМС [55].

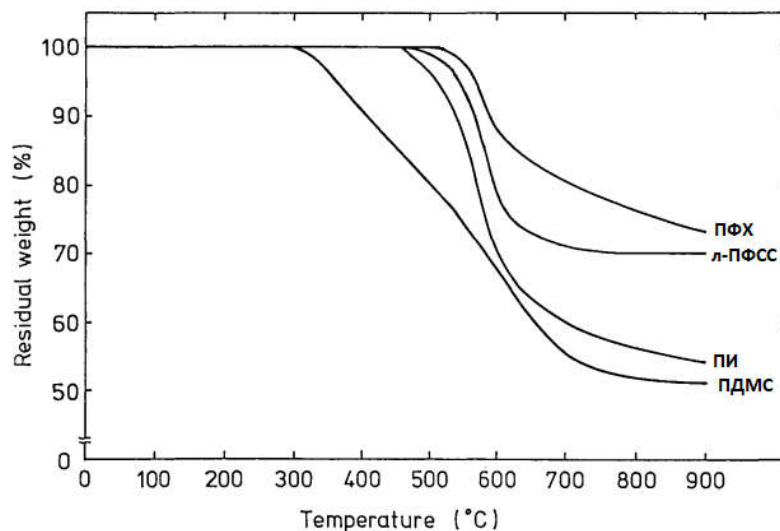


Рисунок 16. Кривые ТГА для л-ПФСС, ПФХ, ПДМС и ПИ

В работе [56] было показано, что исследуемый л-ПФСС стабилен на воздухе до 505°C. Авторы представили свои результаты по изучению влияния молекулярной массы полимера и наличия дефектов в структуре макромолекулы на термические характеристики л-ПФСС.

Было установлено, что полимеры, имеющие более низкую молекулярную массу, демонстрируют более высокую термостойкость. Zhang и соавт. предположили, что это может быть связано с лучшей структурной однородностью низкомолекулярных образцов.

На кривых ТГА л-ПФСС с дефектной структурой наблюдается небольшая потеря массы при 155°C, которая, вероятно, является результатом элиминирования гидроксильных групп. В остальном, общая термостойкость очень похожа на термостойкость бездефектного л-ПФСС.

Таким образом, высокая термо- и термоокислительная стабильность, которой обладают л-ПФСС, позволяет использовать данные полимеры в условиях повышенных температур, что выгодно выделяет их на фоне других классов полимеров.

2.1.4.2.2. Механические свойства л-ПФСС

В работе [54] сказано, что для л-ПФСС, полученного по методу Brown и соавт., предел прочности при растяжении может достигать 27-41 МПа при относительном удлинении 3-10%.

Adachi с сотр. в своем исследовании проводили сравнение механических свойств термически сшитого и классического л-ПФСС с молекулярной массой 1.65×10^5 Да при различных температурах. Оба образца демонстрируют хрупкое разрушение, и для обоих образцов деформация увеличивается примерно с 0.4% до 3% по мере повышения температуры испытания от 25 до 250°C. При температурах ниже 200°C предел прочности при растяжении составлял около 800 МПа ($\epsilon \sim 0.4\%$) как для сшитого, так и несшитого л-ПФСС. При дальнейшем повышении температуры до 250°C прочность пленки из сшитого образца составляла 500 МПа ($\epsilon \sim 3\%$), в то время как прочность обычной пленки была 400 МПа ($\epsilon \sim 3\%$). Значения модуля Юнга при комнатной температуре для обоих образцов составлял 1800 МПа, а при повышении температуры было отмечено его снижение до 200-300 МПа [57].

Значения разрывного напряжения, описанные авторами, удивительны. Стоит отметить, что в литературе по л-ПФСС не встречается других похожих примеров, что заставляет усомниться в истинности приведенных данных.

Исследование механических свойств лестничных полифенилалкилсилсесквиоксанов (полифенилбутилсилсесквиоксана (л-ПФБС) и полифениламилсилсесквиоксана (л-ПФАС)), близких аналогов л-ПФСС, было проведено Андриановым и соавт. [58].

Анализ приведенных данных показывает, что введение в л-ПФСС алкильных фрагментов снижает разрывную прочность полимеров, что может быть объяснено изменением межмолекулярного взаимодействия. По мнению авторов, наибольший интерес вызывает способность данных образцов к значительным деформациям, которые возрастают в ряду л-ПФСС – л-ПФБН – л-ПФАС, однако каких-либо предположений о природе таких деформаций выдвинуто не было.

Из приведенных примеров видно, что л-ПФСС демонстрируют хорошие механические свойства, что в сочетании с высокой термической стабильностью делает их перспективными объектами для современного материаловедения.

2.1.4.3. Структура л-ПФСС

В своем исследовании [47] Brown и соавт. описали синтезированный ими полифенилсилсесквиоксан как полимер, имеющий полициклическую линейную двухтяжевую (или, по-другому, лестничную) структуру (Рисунок 17).

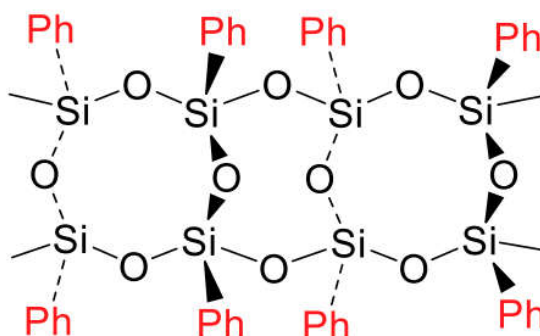


Рисунок 17. Лестничная структура ПФСС, предложенная Brown

В качестве доказательства такой структуры, в работе приводятся результаты, полученные методами вискозиметрии в растворе и ИК-спектроскопии.

Авторы считали, что наиболее важную информацию о структуре полученных соединений дает значение a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка, которое в исследуемых полимерах было очень близко к 1 при молекулярных массах до $\sim 10^5$ Да. Такие значения коэффициента a позволяли предположить, что молекула представляет собой прямую жесткую цепь, что согласуется с предложенной лестничной структурой ПФСС.

Помимо исследований разбавленных растворов синтезированных полимеров, авторы приводят результаты ИК-спектроскопии. На спектрах наблюдались две полосы поглощения Si-O-Si-связей в области 1135-1150 и 1045-1060 см^{-1} . Отмечается, что данная картина резко отличается от той, которая наблюдается в полиэдрических олигофенилсилсесквиоксанах, в спектрах наблюдается только одна полоса Si-O Si при 1120-1130 см^{-1} .

Стоит отметить, что приведенные данные согласуются с рядом опубликованных позже работ, направленных на изучение структуры данных полимеров.

Исходя из структуры, предложенной Brown и сотр., можно было ожидать, что л-ПФСС обладают высокой степенью упорядоченности и жесткостью макромолекулы. Для подтверждения лестничного строения полифенилсилсесквиоксанов, В.Н. Цветковым и соавт. [59] было проведено изучение их гидродинамических и динамооптических свойств. Рассчитанная в работе сигментная анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2 = - 1950 \times 10^{-25} \text{ см}^3$) л-ПФСС, непосредственно связанная со скелетной жесткостью (S) по формуле $\alpha_1 - \alpha_2 = S\Delta a$, в несколько раз превышала по своей величине значения, соответствующие жесткоцепным производным целлюлозы, а по своему порядку была сопоставима со значениями для упорядоченных синтетических полипептидов.

Значения S , которые являются количественной мерой жесткости цепной молекулы, полученные в работе методами двойного лучепреломления и вискозиметрии в растворе, сопоставимы между собой и были равны ~ 50 . Данные значения были в 10 раз больше значений, соответствующих линейным фенилсилоксанам ($S = 5$).

Опираясь на полученные результаты, авторами был сделан вывод о том, что исследуемые ими полифенилсилсесквиоксаны обладали двухцепочечной, упорядоченной структурой с высокой степенью жесткости макромолекул.

В работе [60] также были исследованы гидродинамические и оптические свойства на ряде фракций л-ПФСС в широком диапазоне молекулярных масс ($3 \times 10^4 - 3 \times 10^6 \text{ Да}$).

Значения коэффициента a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для всех изученных фракций были $> 0,8$ (что сопоставимо с исследованиями Brown и соавт.), что могло быть связано либо с объемными эффектами в термодинамически хорошем растворителе, либо с высокой жесткостью макромолекул. Данные, полученные из экспериментов проведенных в бензоле, бромформе и смеси бензол-

бутилацетат (θ -растворитель) слабо различались между собой, из чего можно сделать вывод об отсутствии влияния объемных эффектов. Следовательно, высокое значение a связано с высокой скелетной жесткостью л-ПФСС.

Сегментная анизотропия, полученная методом двойного лучепреломления, увеличивалась с ростом молекулярной массы полимера, и в среднем была равна - $1800 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, что говорит о жесткости цепи и упорядоченности структуры.

Полученные данные сопоставимы с результатами, полученными в работе [59], и говорят о лестничном строении ПФСС.

В работе [61] были проведены исследования седиментации, диффузии, вязкости и двойного лучепреломления образцов л-ПФСС, полученных разными способами. Авторы указывают на различие в их скелетной жесткости, что связано с наличием дефектов в структуре полимеров, появляющихся, вероятно, из-за жестких условий синтеза.

Авторами [62] было изучено влияние исходных мономеров на формирование лестничной структуры полифенилсилсесквиоксанов (Рисунок 18).

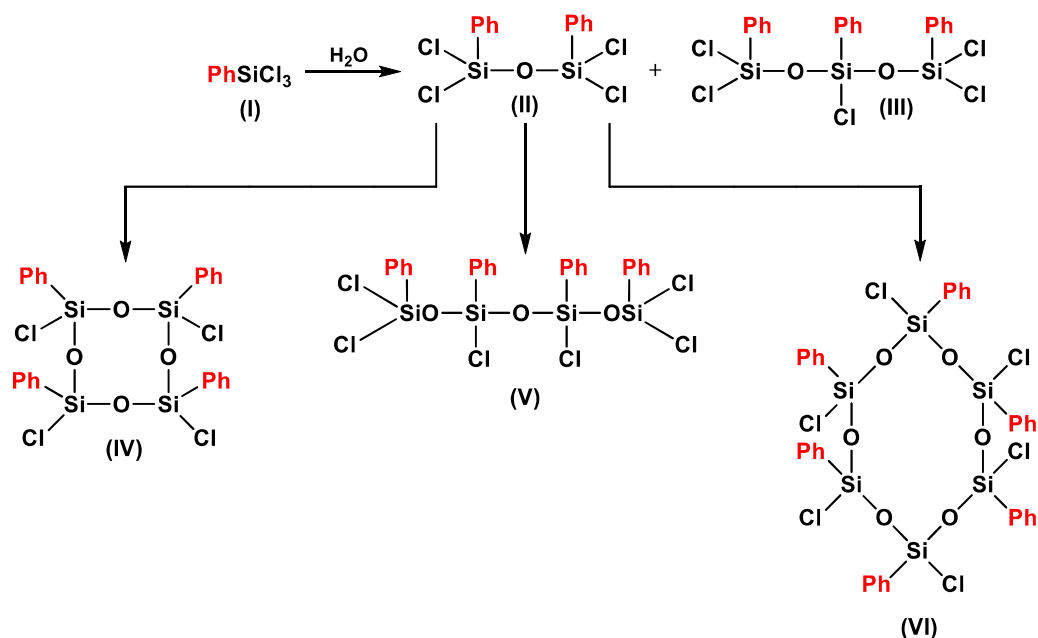


Рисунок 18. Используемые исходные мономеры

Продукты гидролиза мономеров I – VI были подвергнуты высокотемпературной полимеризации. Все полученные соединения были расфракционированы. Изучение данных фракций показало, что они не отличаются

друг от друга по элементному составу и соответствуют финилсилсесквиоксановому звену $\text{PhSiO}_{1,5}$.

Исследование методом вискозиметрии в растворе полимеров полученных из соединений II – VI показало, что они, вероятно, состоят из двух типов макромолекул, отличающихся либо по структуре, либо по дефектности. Данный вывод был сделан авторами по наличию двух констант K и a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка, отличающихся по своей величине от констант, полученных для л-ПФСС, синтезированных из мономера I.

Авторы предполагают, что наряду с лестничной структурой могли образовываться структуры, представленные на рисунке 19.

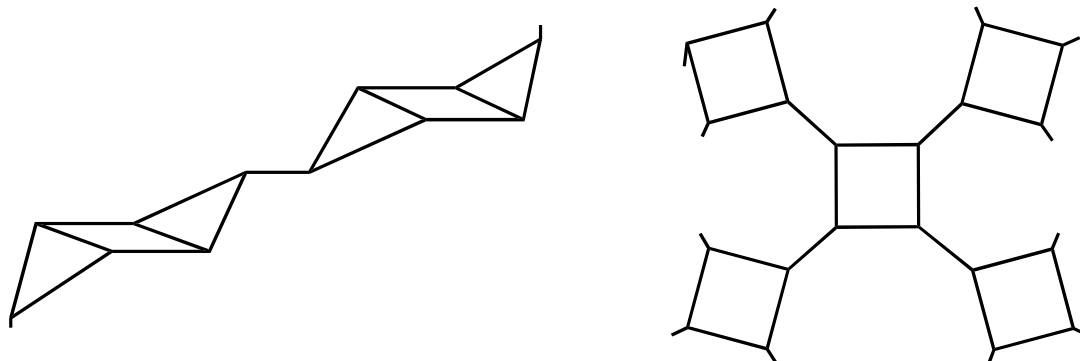


Рисунок 19. Предполагаемые структуры образующихся ПФСС

Позднее, в работе [48] Brown выдвинул предположение о том, что структура полимеров, образующихся при поликонденсации фенилсилантриола, полученного гидролизом фенилтрихлорсилана, может быть не лестничной, как описывалось ранее, а возможно представляет собой так называемую «нить бусин» (бусины представляют собой полициклические блоки) (Рисунок 20).

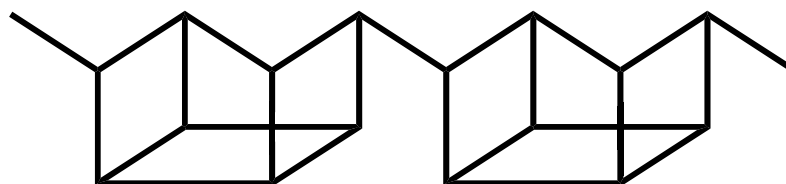


Рисунок 20. Структура «нить бусин», предложенная Brown

Данная теория была основана на проведенном спектроскопическом анализе промежуточных продуктов, образующихся в ходе реакции. В работе было

установлено, что конденсация идет через образование блоков $T8(OH)_2$ (Рисунок 21), которые по всей видимости, являются составляющими элементами конечного полимера.

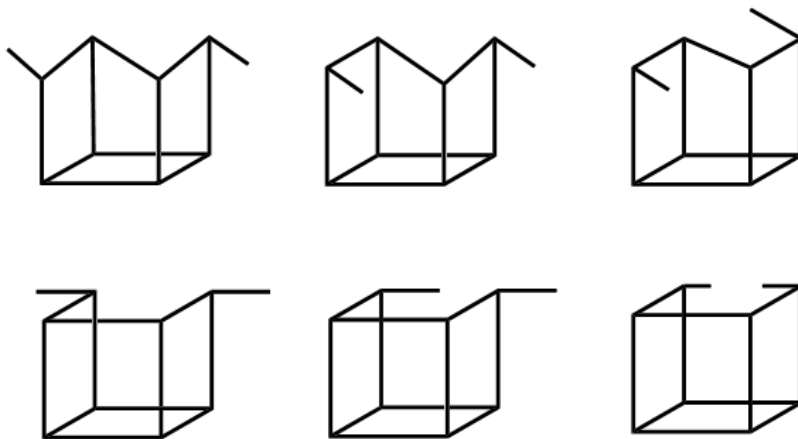


Рисунок 21. Возможные структуры блоков $T8(OH)_2$

Отталкиваясь от вида зависимостей вязкости от молекулярной массы полимера, Frye и Klosowski в своей работе [63] также склонялись к структуре, состоящей из массива связанных между собой полициклических блоков. Стоит отметить, что используемый авторами метод оценки структуры полученных ими полифенилсилсесквиоксанов нельзя считать 100%-ным подтверждением.

Исследования, направленные на установление истинной структуры л-ПФСС до сих пор являются актуальной задачей. В настоящий момент времени, не смотря на наличие предположений об альтернативном строении, говоря о данных полимерах имеют ввиду полициклическую линейную двухтяжевую (лестничную) структуру, которая может иметь в своем составе остаточные силанольные группы (структурные дефекты). Определение и контроль дефектности (появляющейся, как уже отмечалось из-за жестких условий синтеза) сложная задача. Для решения данной проблемы, в настоящее время различными группами ученых были предложены методы получения л-ПФСС, главный упор в которых был сделан на проведение синтеза в более мягких условиях с использованием предорганизованных исходных мономеров. Использование таких подходов должно снижать количество дефектов, т.е. приводить к образованию высокорегулярных л-ПФСС.

2.1.4.3.1. Современные методы синтеза л-ПФСС

В основном, при разработке новых методов синтеза л-ПФСС, внимание ученых было направлено на использование предорганизованных исходных мономеров. Одной из основополагающих работ в данном направлении можно считать работу Андрианова и соавт., о которой уже говорилось ранее [52], где авторы в качестве исходного мономера использовали *цис*-тетрол, вместо классического фенилтрихлорсилана.

Так, похожий подход был использован в работе [64], в которой авторы использовали *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия в качестве исходного мономера. Реакцию конденсации проводили в присутствии гексаметилдисилазана по методике, представленной в работе [65] (Рисунок 22).

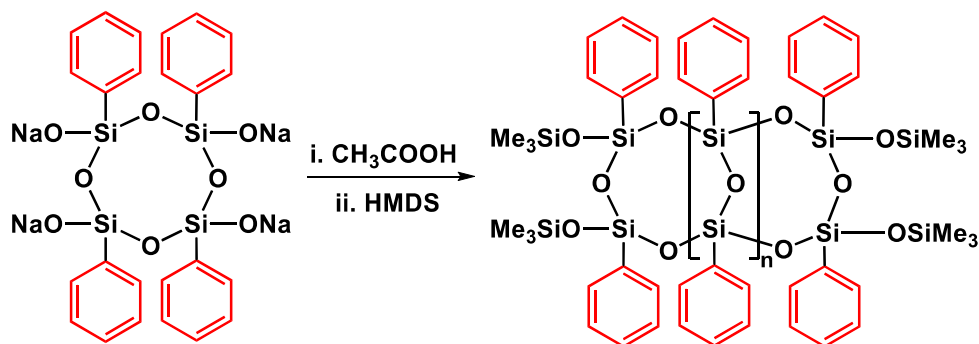


Рисунок 22. Схема синтеза олигомерного лестничного фенилсилсесквиоксана

Однако авторам не удалось синтезировать высокомолекулярный полимер. В результате работы был получен высокорегулярный олигомерный лестничный фенилсилсесквиоксан с молекулярной массой 12×10^3 Да. Структура и свойства полученных олигомеров были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

В работе [66] высокорегулярный л-ПФСС был получен с помощью подхода: «Самоорганизация мономера - лиофилизация - поликонденсация, ограниченная поверхностью колбы». В качестве исходного мономера был использован дифенилтетрагидроксидисилоксан, который был синтезирован из фенилтрихлорсилана. Полученный полимер имел молекулярную массу 2×10^4 Да. Авторы данного подхода отмечают, что проведение поликонденсации на

ограниченной поверхности, предотвращает побочные реакции циклизации и гелеобразования (Рисунок 23).

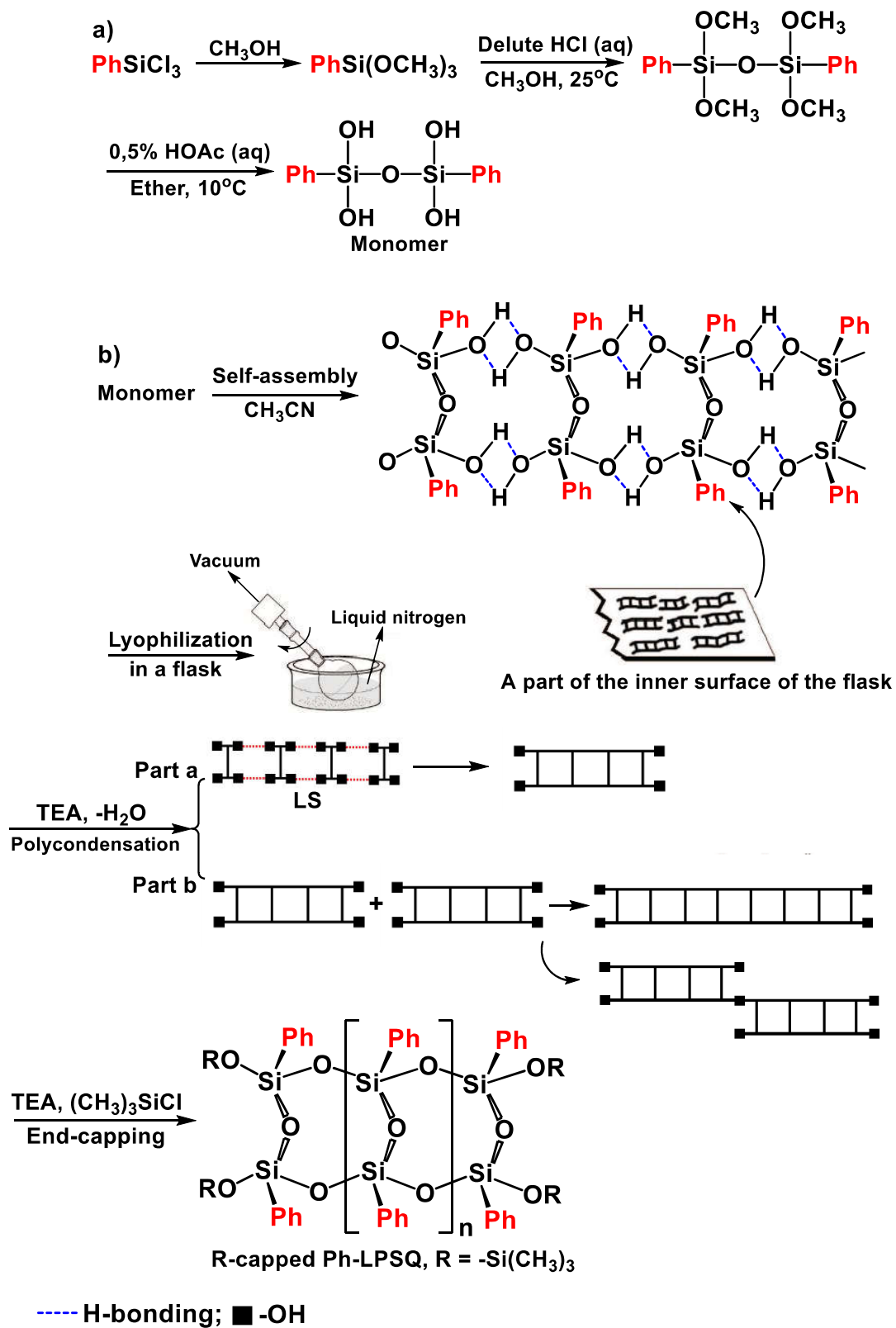


Рисунок 23. Схема получения л-ПФСС из дифенилдисилоксантетраола

Другим примером использования предорганизованного исходного мономера может служить работа Yang и соавт. [67], в которой на стадии гидролиза фенилтрихлорсилана использовался эндо-темплат – этилендиамин. Дальнейшая конденсация в присутствии кислотных катализаторов в смеси 1,4-диоксана с водой привела к образованию л-ПФСС с молекулярной массой 5×10^4 Да (Рисунок 24).

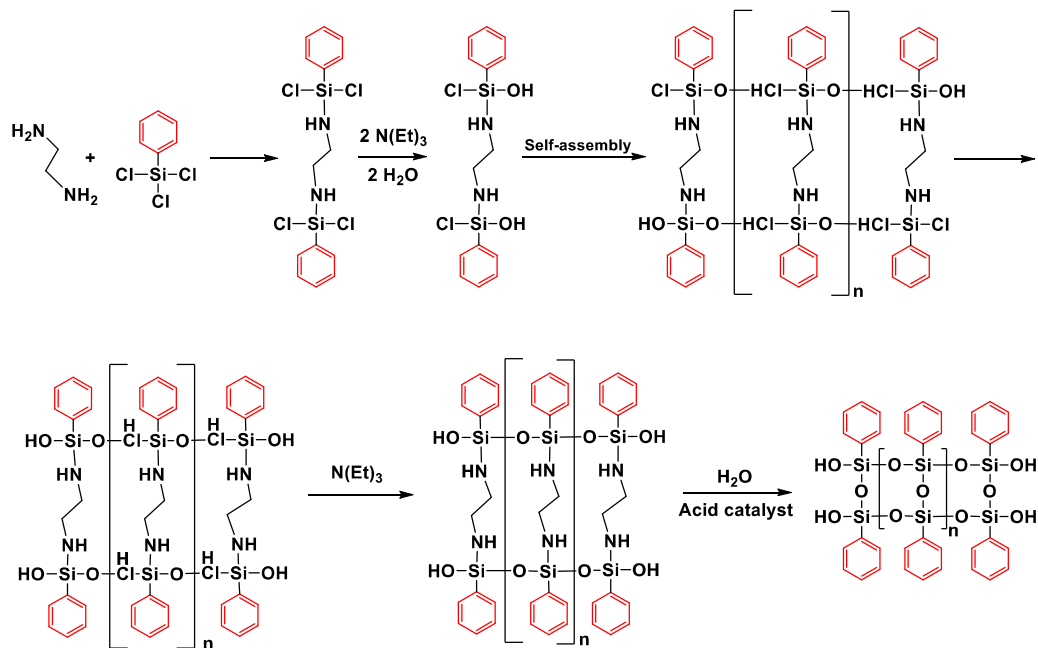


Рисунок 24. Схема синтеза л-ПФСС с использованием этилендиамина

Полученные продукты были охарактеризованы методами ГПХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также РФА и ДСК.

Choi с сотр. [68] был разработан метод синтеза полифенилсилсесквиоксанов с регулируемой структурой. Исследования механизма и кинетики реакции показали, что конденсация протекала через образование димера **3** (Рисунок 25), который образовывался в результате гидролиза исходного мономера – фенилтриметоксисилана, протекающего в присутствии слабого основания. В зависимости от начальной концентрации фенилтриметоксисилана, данным методом с хорошими выходами были получены л-ПФСС с молекулярной массой 1.5×10^4 Да (при концентрации исходного мономера выше 4.5 М), а также олигомерный полиэдрический додекафенилсилсесквиоксан (Т12) (при концентрации исходного мономера ниже 4.5 М).

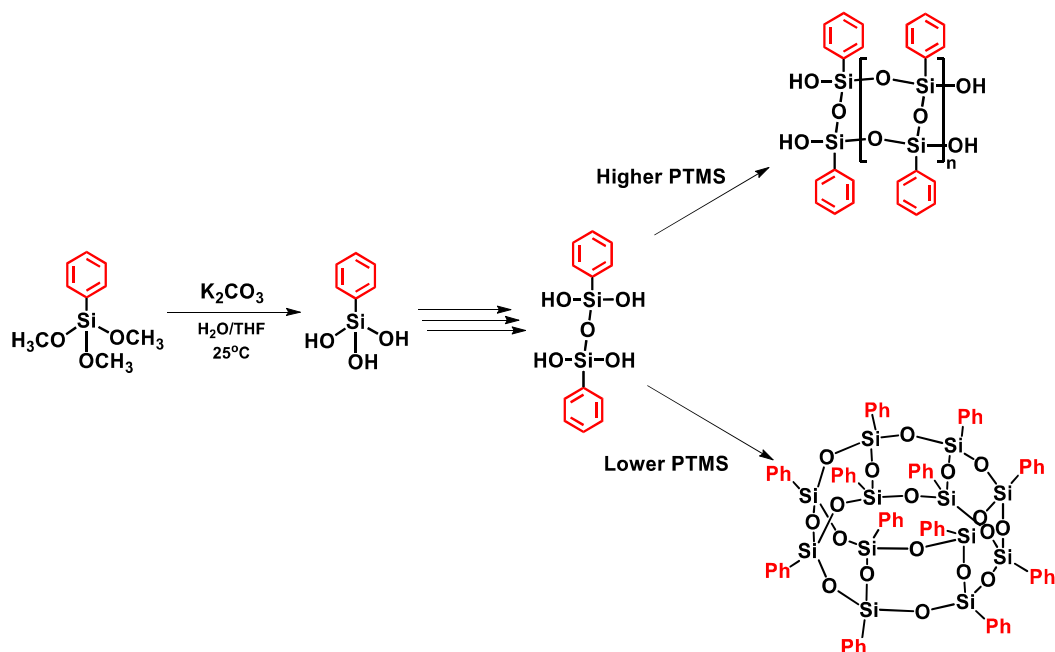


Рисунок 25. Схема синтеза л-ПФСС и ПОФС (Т12) из фенилтриметоксисилана

Проведенное авторами работы тщательное сравнение двух полученных соединений комплексом физико-химических методов анализа, четко выявило различия в их структуре.

Для подтверждения структуры полученных соединений, были проведены исследования методами ЯМР и ИК-спектроскопии. На спектрах ^{29}Si -ЯМР, снятых в различные промежутки времени реакции, отчетливо видны различия в образовании л-ПФСС и ПОФС, несмотря на то, что до образования промежуточного димера **3**, процесс идет идентично (Рисунок 26А (ii) и 26В (ii)). На спектрах конечных продуктов реакции (Рисунок 26А (vi) и 26В (v)) наблюдаются сигналы в области -80 ppm, соответствующие ТЗ звеньям, присутствующим как в л-ПФСС, так и в ПОФС. Уширение пика на спектре (Рисунок 26А (vi)) говорит о высокой молекулярной массе исследуемого соединения, что позволяет сделать вывод о том, что в данном случае был получен высокомолекулярный л-ПФСС.

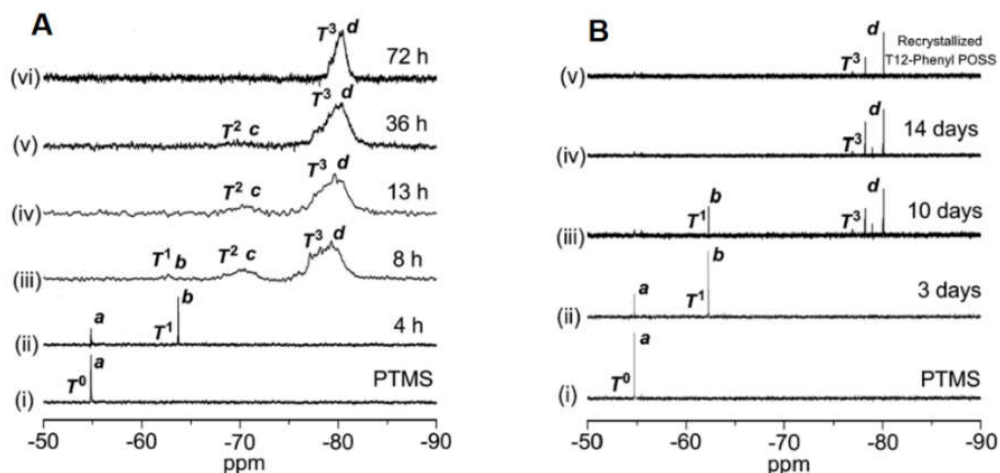


Рисунок 26. ^{29}Si ЯМР-спектры для л-ПФСС (А) и ПОФС (В)

На ИК-спектре полученных л-ПФСС присутствовали характерные для данных полимеров полосы при 1050 и 1150 см^{-1} соответствующие Si–O–Si связям. На ИК-спектре ПОФС наблюдался только один пик колебаний Si–O–Si связи при 1100 см^{-1} .

Также авторами было проведено исследование полученных соединений методом РСА, который также показал различия в их структуре. На дифрактограмме для ПОФС (Рисунок 27А) присутствует набор пиков, главный из которых, с максимумом при $12,1\text{ \AA}$, относится к грани каркаса полиэдрического олигофенилсилесквиоксана. Для л-ПФСС наблюдается другая картина (Рисунок 27В) – наличие двух широких дифракционных максимума в области $12,1\text{ \AA}$ и $4,7\text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [69].

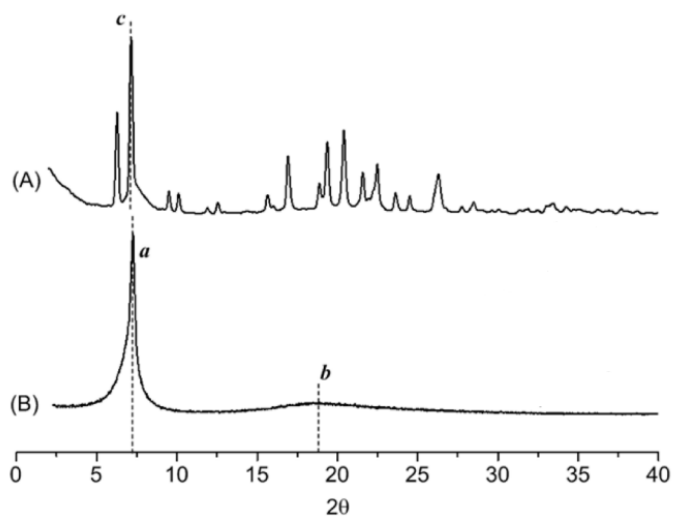


Рисунок 27. Дифракционные данные для л-ПФСС и ПОФС

Подводя итог по современным методам синтеза л-ПФСС, можно сказать, что благодаря мягким условиям проведения реакции, представленными способами можно получить полимеры с низкой дефектностью структуры, однако, это приводит к снижению их молекулярной массы. Другим важным недостатком является то, что полимеры, полученные по описанным методикам, обладают низкими механическими свойствами, что исключает возможность их широкого использования. Помимо этого, все описанные методы являются трудоемкими, многостадийными, а также требуют использования большого количества различных растворителей и катализаторов, что ограничивает их практическое применение.

2.1.4.5. Применение л-ПФСС

Основным недостатком л-ПФСС является высокая хрупкость образцов, поэтому, несмотря на то что данные полимеры обладают целым рядом уникальных физико-химических свойств, они редко находят применение в чистом виде. Наиболее часто, с целью придания новых, улучшенных характеристик материалам, л-ПФСС включаются в состав сополимеров и композитов.

Так, например, в работе [70], был синтезирован сополимер на основе л-ПФСС и ϵ -капролактона (Рисунок 28).

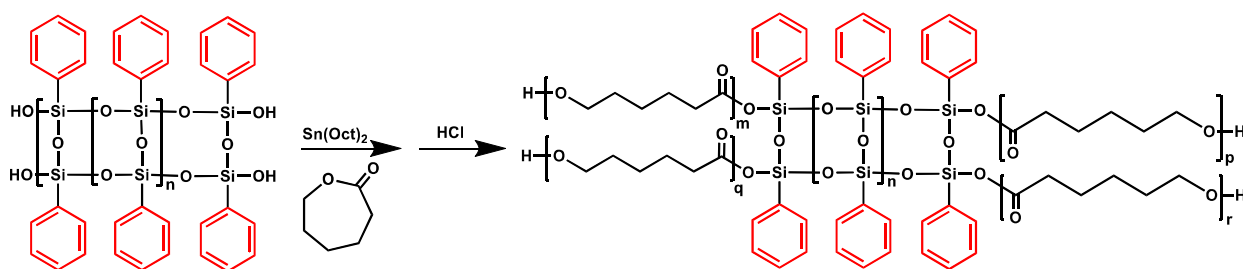


Рисунок 28. Схема синтеза сополимера на основе л-ПФСС и ϵ -капролактона

Исследование свойств полученного сополимера показало, что включение в его состав л-ПФСС приводит к снижению кристалличности, а также к увеличению механических и термических характеристик материала. Помимо этого, синтезированный сополимер обладал хорошей способностью к биологическому разложению. В связи с этим, авторы предполагают, что полученный в работе

материал может быть перспективен для биомедицинских применений, таких как доставка лекарств и тканевая инженерия.

Lee и соавт. [71], путем радикальной полимеризации с переносом атома, была получена серия гибридных органо-неорганических блок-сополимеров на основе л-ПФСС, стирола и бутилакрилата (Рисунок 29). Синтезированные блок-сополимеры демонстрировали значительное повышение температуры стеклования и температуры начала разложения по сравнению с аналогами.

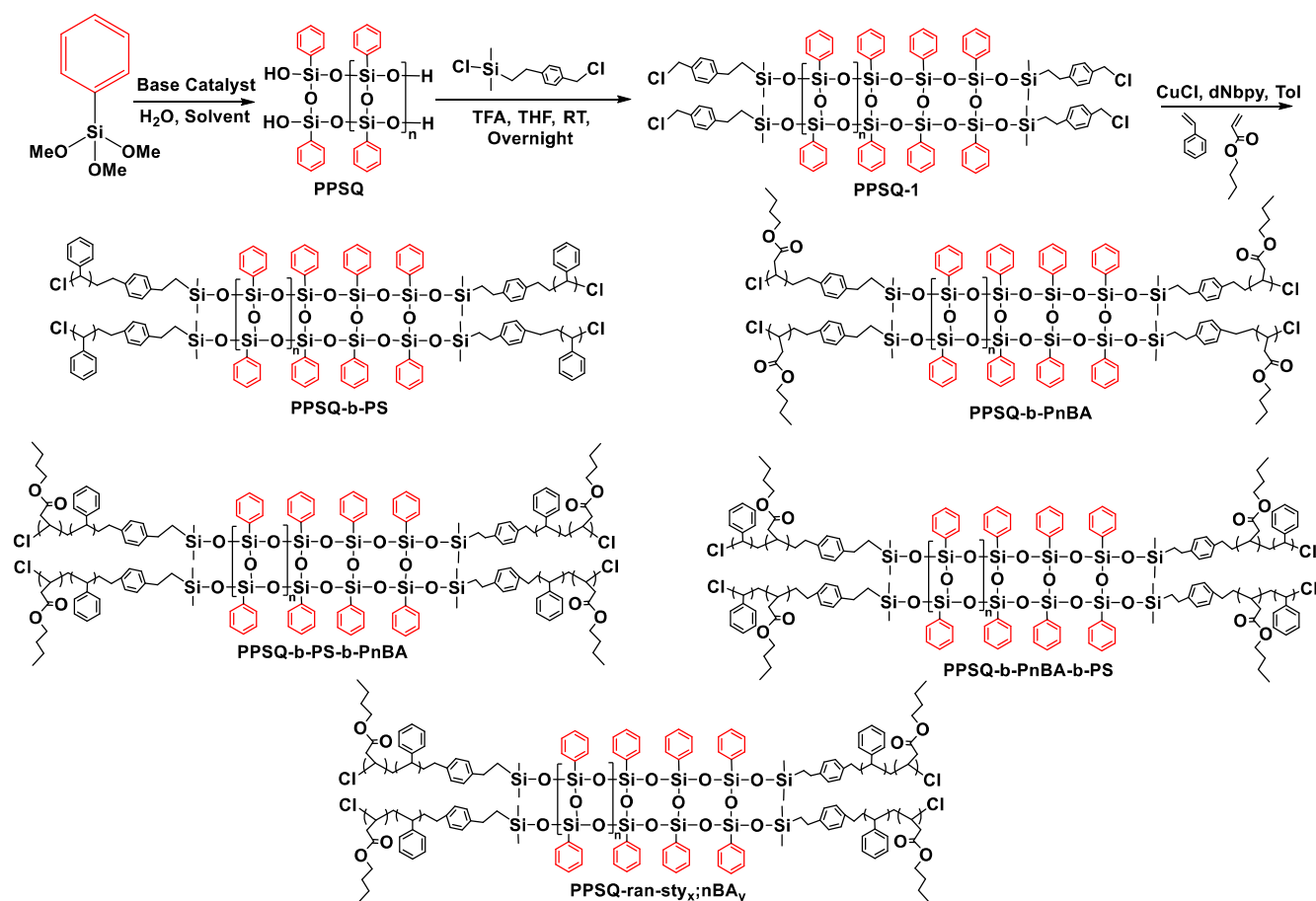


Рисунок 29. Схема синтеза блок-сополимеров на основе л-ПФСС, стирола и бутилакрилата

Авторами [72] был получен новый фотоотверждаемый лестничный полифенилмеркаптопропилсилсесквиоксан (Рисунок 30), который обладал высокими термическими, механическими и диэлектрическими свойствами, что позволяет использовать его в качестве диэлектрических затворов.

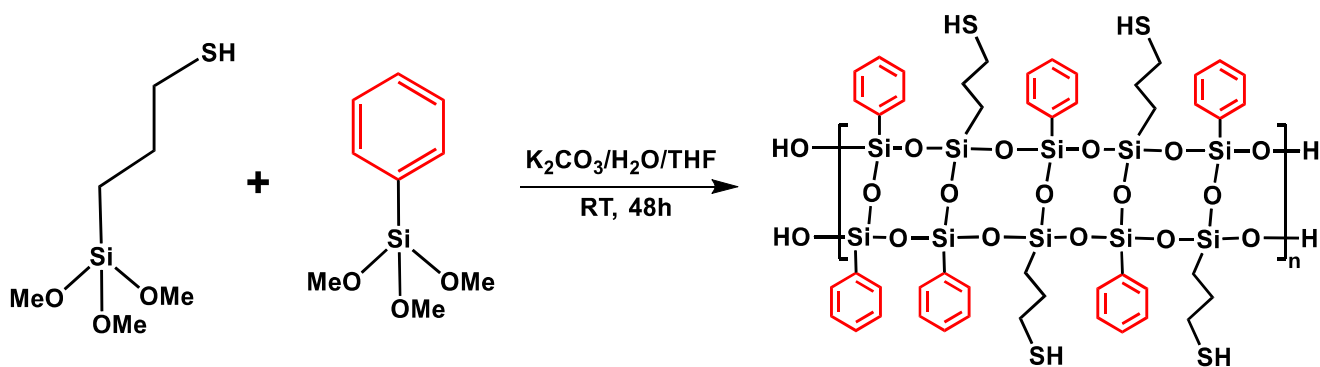


Рисунок 30. Схема синтеза полифенилмеркаптопропилсилсесквиоксана

Аналогичный подход был использован в работе [73], в которой авторы путем согидролиза с последующей конденсацией метакрилоксипропилтриметоксисилана и фенилтриметоксисилана синтезировали лестничный полифенилметакрилсилсесквиоксан. Полученный полимер был шит при помощи термического или фотоотверждения.

Отверждение значительно повысило электрическую прочность образца за счет образования структурированной сетки между полимерными цепями. Диэлектрическая проницаемость регулировалась путем варьирования температур термического отверждения.

Также как и предыдущей работе, полученные полимеры могут использоваться как диэлектрические затворы.

Kang и сотр. в своей работе [74] синтезировали новый лестничный полифенилглицидоксипропилсилсесквиоксан (Рисунок 31).

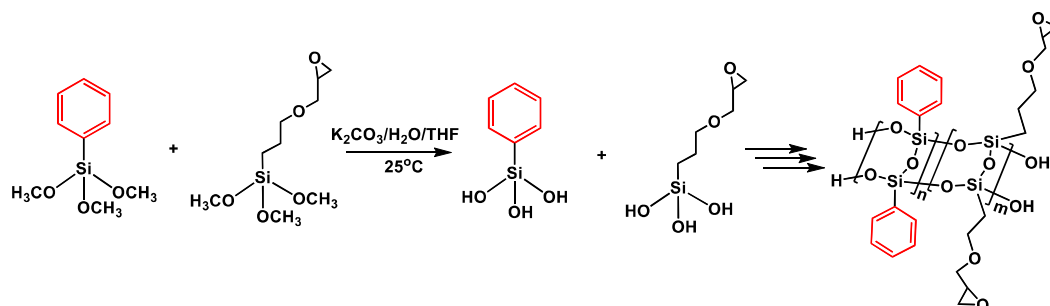


Рисунок 31. Схема синтеза полифенилглицидоксипропилсилсесквиоксана

Авторы указывают на возможность использования данного сополимера для газоразделения. Анализ газопроницаемости показал, что полученные мембраны

можно использовать для разделения смесей содержащих CO_2 и N_2 (коэффициенты газопроницаемости для CO_2 и N_2 равны 47.8 баррер и 1.6 баррер соответственно).

Кроме того, в данной работе пленки на основе лестничного полифенилглицидоксипропилсилсесквиоксана были термически сшиты с октааминофенилсилсесквиоксаном (Рисунок 32).

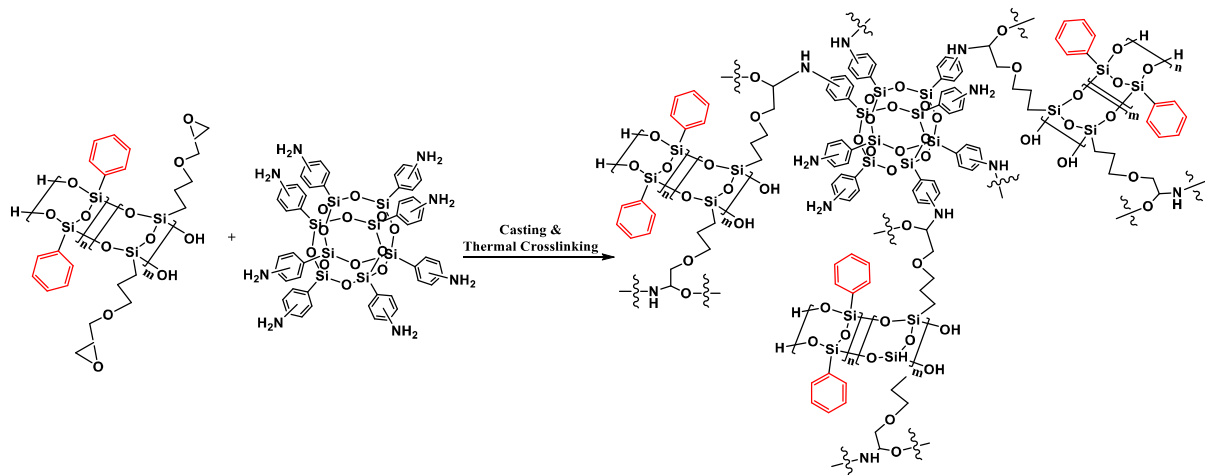


Рисунок 32. Сшивка полифенилглицидоксипропилсилсесквиоксана и октааминофенилсилсесквиоксана

Данный подход привел к улучшению газоразделительных свойств мембран по отношению к смесям газов, содержащих He/N_2 и H_2/N_2 .

В работе [75] был разработан композиционный материал на основе л-ПФСС и эпоксидной смолы. Полученный композит демонстрирует не только отличные адгезионные свойства, обусловленные наличием в его составе эпоксидной смолы, но и высокие термические и термоокислительные характеристики, присущие л-ПФСС, что может способствовать его широкому применению в области высокоэффективных покрытий.

Используемые в работе [76] л-ПФСС были модифицированы путем введения в фенильный радикал нитрогруппы с образованием лестничного полинитрофенилсилсесквиоксана (л-ПНФСС) и ее последующим восстановлением до аминогруппы с образованием лестничного полиаминофенилсилсесквиоксана (л-ПАФСС) (Рисунок 33). Структура модифицированных лестничных полимеров была подтверждена методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и РФА.

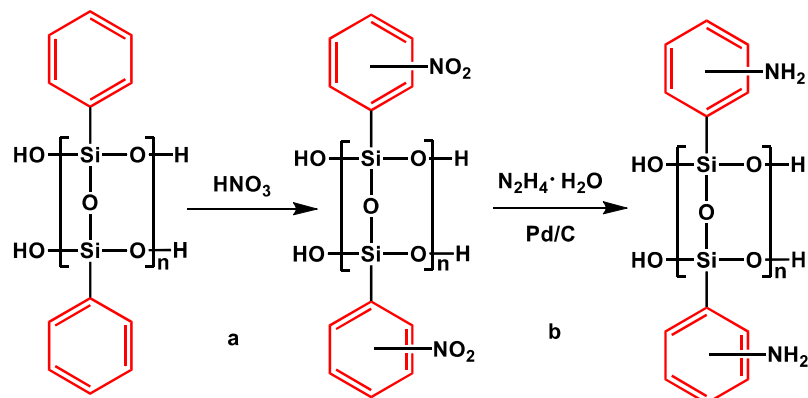


Рисунок 33. Схема синтеза л-ПАФСС

Далее были получены три различные гибридные пленки путем введения в полиимидную матрицу (ПИ) л-ПФСС, л-ПНФСС и л-ПАФСС и изучены их механические характеристики. Было установлено, что исследуемые композиты демонстрируют различные свойства, обусловленные, вероятно, сильным влиянием функциональных групп в лестничных полимерах на межфазные взаимодействия.

Так, водородные связи между ПИ и л-ПФСС были слишком слабыми, чтобы предотвратить разделение фаз, что привело к некоторому снижению механических свойств по сравнению с чистым полиимидом. В случае композита ПИ – л-ПНФСС достаточно сильные физические взаимодействия привели к повышению их совместимости, $T_{\text{ст}}$ и механических свойств ($T_{\text{ст}} = 418^\circ\text{C}$, $\sigma = 132$ МПа, $\varepsilon = 24\%$). $T_{\text{ст}}$ и модуль Юнга композита ПИ – л-ПАФСС значительно увеличились ($T_{\text{ст}} = 454^\circ\text{C}$, $E = 2.8$ ГПа) благодаря частым химическим сшивкам и молекулярной дисперсии, однако материал стал хрупким ($\varepsilon = 12\%$), а прочность в момент разрыва немного снизилась из-за высокой частоты сшивок ($\sigma = 130$ МПа). Таким образом, проведенная в работе модификация л-ПФСС эффективно улучшила совместимость и прочность соединения с ПИ, т.е., вводя функциональные группы в л-ПФСС, можно получать композиты с регулируемыми свойствами.

Подводя итог по данному разделу, можно сказать, что введение л-ПФСС в состав композитов и сополимеров приводит к значительному улучшению их свойств. Повышенная термическая стабильность, хорошие механические, оптические и диэлектрические свойства, которыми обладают данные полимеры,

позволяют получать на их основе материалы, которые обладают необходимыми для той или иной задачи характеристиками.

2.2. Использование неорганических сред для проведения химических реакций

В настоящее время актуальным направлением в химии является разработка технологических процессов, которые оказывают минимальное воздействие на окружающую среду. Снижение энергопотребления, уменьшение количества токсичных отходов и побочных продуктов при проведении химических реакций, а также количества используемых растворителей и катализаторов – являются основными требованиями при разработке таких методов.

Перспективным направлением в данной области является использование неорганических сред для проведения различных органических реакций, синтеза полимеров, аэрогелей, композиционных материалов, пористых и нанопористых покрытий [77], а также процессов экстракции [78], сушки и очистки веществ [79].

Основными достоинствами таких сред является то, что они могут выступать в качестве растворителя, реагента и катализатора процесса. Их свойствами можно управлять путем варьирования температуры и давления, а также они могут быть мгновенно удалены из зоны реакции посредством декомпрессии.

2.2.1. Применение CO₂ в качестве неорганической среды

В настоящее время в качестве неорганической среды наиболее часто используют диоксид углерода. Это обусловлено его относительной дешевизной, низкой токсичностью, простотой обращения с ним с точки зрения воздействия на окружающую среду, поскольку он может быть получен из воздуха, и впоследствии может выбрасываться в атмосферу. Помимо этого, он инертен по отношению к большинству органических веществ и биомолекул [80]. Зачастую, процессы с использованием CO₂ проводят в условиях, превышающих его критические значения, т.е. он находится в сверхкритическом состоянии (для CO₂ критические температура и давление составляют 31°C и 73 атм).

Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии широко используется в катализе [81; 82] и медицинской химии [83; 84]. Еще одним актуальным направлением применения сверхкритического CO₂ является химия высокомолекулярных соединений. Используя его в качестве среды для проведения реакций, удалось получить различные полимерные материалы, в том числе аэрогели, о чем подробно будет изложено ниже.

Применение сверхкритического диоксида углерода для получения полимеров было стимулировано работой DeSimone и его группы [85]. В данной работе была показана возможность получения аморфных фторсодержащих полимеров путем гомогенной радикальной полимеризации 1,1-дигидроперфтороктилакрилата в сверхкритическом CO₂ (Рисунок 34).

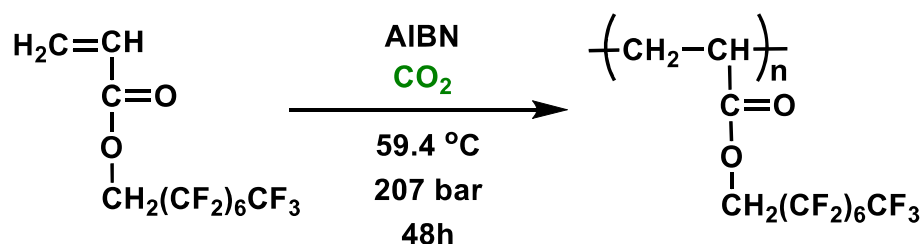


Рисунок 34. Полимеризация 1,1-дигидроперфтороктилакрилата в сверхкритическом CO₂

Существенным препятствием для синтеза таких фторсодержащих полимеров является их нерастворимость в большинстве органических растворителей, за исключением хлорфторуглеродов, являющихся токсичными веществами, оказывающих сильное негативное влияние на окружающую среду. Поэтому, предложенный подход является перспективным как с точки зрения получения полимеров данного класса, так и с экологической точки зрения.

Несколько позднее, авторы [86] провели сополимеризацию 2-метилазиридина и CO₂ в сверхкритических условиях. В данном случае CO₂ выступает в качестве реакционной среды и реагента (Рисунок 35).

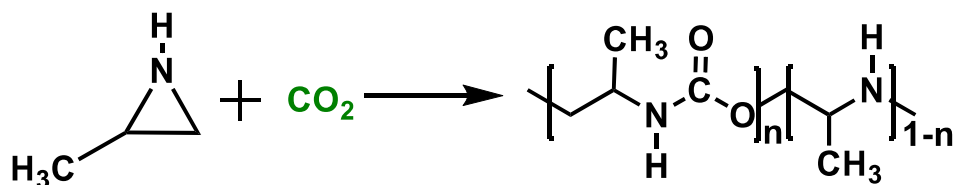


Рисунок 35. Схема получения полиуретанов в сверхкритическом CO_2

Ранее уже было показано, что азиридины вступают в реакцию с CO_2 с образованием полимеров, состоящих из уретановых и аминных звеньев, однако, доля уретановых фрагментов была низкой, главным образом потому что гомополимеризация азиридинов конкурирует с реакцией сополимеризации [87]. Проведение реакции в сверхкритических условиях позволило решить данную проблему. Использование CO_2 в качестве как реакционной среды, так и реагента дает возможность управлять структурой образующихся полимеров путем изменения температуры и давления. Таким образом, Ihata и соавт. удалось получить полимеры с высоким содержанием уретановых звеньев. Синтезированные полимеры являются термочувствительными, что может быть использовано в технологиях адресной доставки лекарств и тканевой инженерии.

Водорастворимый поли(N-этилакриламид) в виде стабильного коллоида был получен в результате эмульсионной полимеризации N-этилакриламида в среде сверхкритического CO_2 (Рисунок 36) [88]. В работе было показано, что на диаметр частиц и их распределение влияют различные параметры реакции, однако самое существенное оказывает давление CO_2 . Авторы предполагают, что по мере увеличения давления увеличивается растворимость исходного мономера, которая играет ключевую роль в определении размера конечных полимерных частиц, однако причины такого влияния пока не были подробно исследованы.

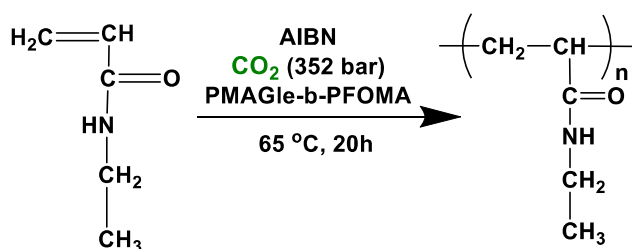


Рисунок 36. Схема синтеза поли(N-этилакриламида) в среде сверхкритического CO_2

Yuan и соавт. был разработан метод получения нейлона 1 путем поликонденсации мочевины с использованием сверхкритического CO_2 в качестве реакционной среды [89]. Авторы отмечают, что в ходе реакции CO_2 реагирует с низкомолекулярным побочным продуктом поликонденсации – аммиаком, что приводит к образованию исходного мономера и воды. Вода в свою очередь также может реагировать с CO_2 с образованием H_2CO_3 . Угольная кислота, вступая в реакцию с мочевиной, приводит к образованию целевого продукта (Рисунок 37). Используя данный метод, Yuan и соавт. смогли обойти такие трудности при получении нейлонов, как высокая вязкость растворов и низкая производительность процесса. Стоит также отметить высокую экологичность данного процесса, которая помимо отсутствия органических растворителей и катализаторов обусловлена тем, что все выделяющиеся в ходе реакции побочные продукты участвуют в образовании целевого полимера.

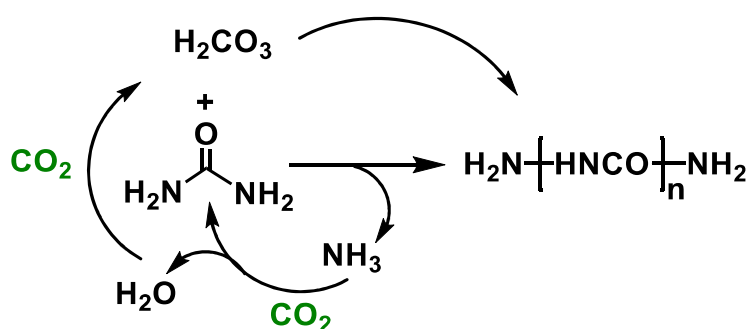


Рисунок 37. Схема реакции поликонденсации мочевины в сверхкритическом CO_2

Используя сверхкритический диоксид углерода возможно получать такие материалы как аэрогели – пористые материалы с чрезвычайно низкой плотностью, высокой удельной поверхностью, большой пористостью и очень низкой теплопроводностью.

Авторами [90] было показано, что аэрогели можно получать в одну стадию (~ 1 час) по реакции гидротииолирования в среде сверхкритического CO_2 (Рисунок 38). Используя данный подход были получены аэрогели с плотностью 0.097-0.44 г/см³ и пористостью в диапазоне 63-93%. Кроме того, изменение природы исходных мономеров и их начальной концентрации дает возможность изменять механические свойства получаемых продуктов. Таким образом, модуль Юнга может

варьироваться в диапазоне от 0.025 до 2.0 МПа. Все полученные образцы стабильны примерно до 300°C на воздухе и около 370°C в аргоне. Угол смачивания имеет значения от 148° до 154°, что характерно для супергидрофобных материалов.

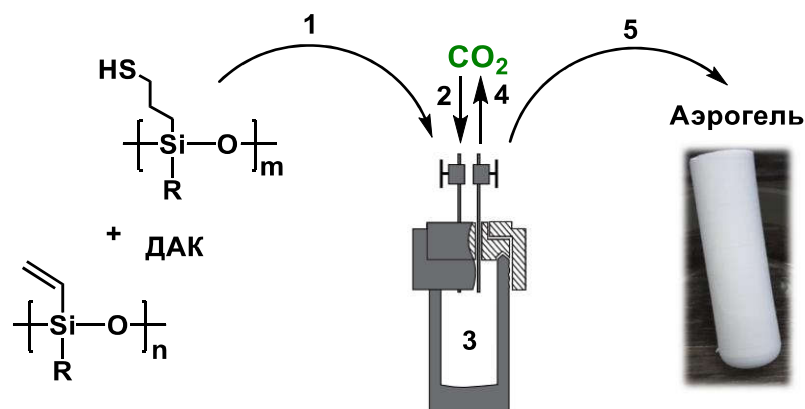


Рисунок 38. Схема синтеза аэрогелей по реакции гидротииолирования в среде сверхкритического CO_2

Аналогичный подход был использован в работе [91], в которой по реакции гидросилилирования в сверхкритическом CO_2 были получены силиконовые аэрогели с регулируемыми механическими свойствами (Рисунок 39).

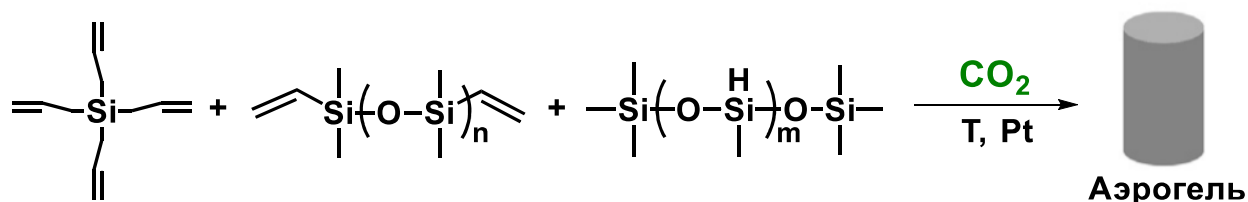


Рисунок 39. Схема синтеза аэрогелей по реакции гидросилилирования в среде сверхкритического CO_2

В ходе работы авторами была изучена взаимосвязь свойств и состава аэрогелей, полученных представленным способом. Было показано, что при введении тетрааллилсилана в структуру аэрогелей наряду с коммерческим полиметилгидросилоксаном BS-94 и винильным олигодиметилсилоксаном, модуль Юнга полученного материала увеличивается с 0.06 до 0.124 МПа. Кроме того, если в качестве гидридсодержащего компонента вместо BS-94 использовать сверхразветвленный силоксан, образуются более гибкие аэрогели с более низким модулем Юнга (0.02 МПа). Также авторы отмечают, что образцы, синтезированные

с использованием BS-94, демонстрируют стабильную супергидрофобность при длительном контакте с испаряющимися каплями воды по сравнению с аэрогелями, синтезированными с использованием сверхразветвленного силоксана, которые характеризуются уменьшением угла смачивания в течение времени.

В работе [92] были синтезированы растворимые низкомолекулярные полиметилсилсесквиоксаны путем гидролитической поликонденсации метилтриалкоксисиланов в смеси воды и CO_2 , которая при определенных значениях температуры и давления представляет собой угольную кислоту (Рисунок 40).

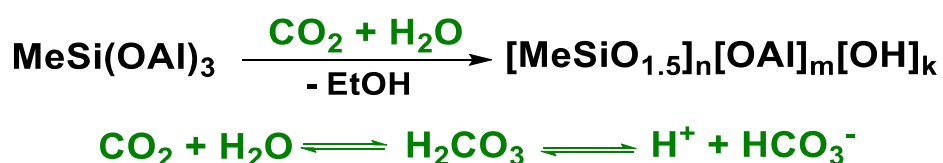


Рисунок 40. Схема синтеза полиметилсилсесквиоксанов в угольной кислоте

Анализ продуктов реакции показал, что полученные полиметилсилсесквиоксаны имеют полициклическую структуру. Стоит отметить растворимость синтезированных полимеров в спиртоводной среде. Данный факт говорит о том, что предложенный метод позволяет получать полностью растворимые полиметилсилсесквиоксаны. Авторы отмечают, что за счет большого количества гидроксильных групп в продуктах реакции, они могут быть использованы в качестве термореактивных связующих.

Авторами [93] было проведено исследование гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана в угольной кислоте (Рисунок 41).

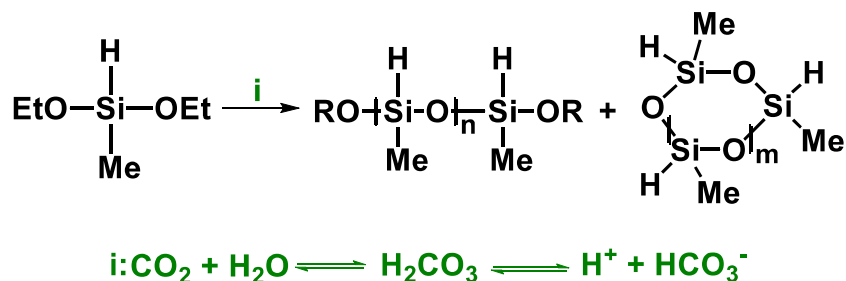


Рисунок 41. Гидролитическая поликонденсация метилдиэтоксисилана в угольной кислоте

Было показано, что проведение реакции в данных условиях приводит к образованию смеси линейных и циклических продуктов с различной молекулярной массой. Однако, проведенная в работе оптимизация процесса позволила регулировать содержание линейных продуктов и их молекулярно-массовые характеристики. Таким образом, авторами была показана перспективность применения метода гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана в угольной кислоте для получения олигометилгидросилоксанов различного строения с возможностью селективного получения линейных продуктов. Важным достоинством используемого подхода является полное отсутствие органических растворителей, что отвечает современным требованиям «зеленой» химии.

В работе [94] авторам удалось получить стереорегулярный *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол путем взаимодействия каркасного олигофенилникельнатрийсилоксана с угольной кислотой (Рисунок 42).

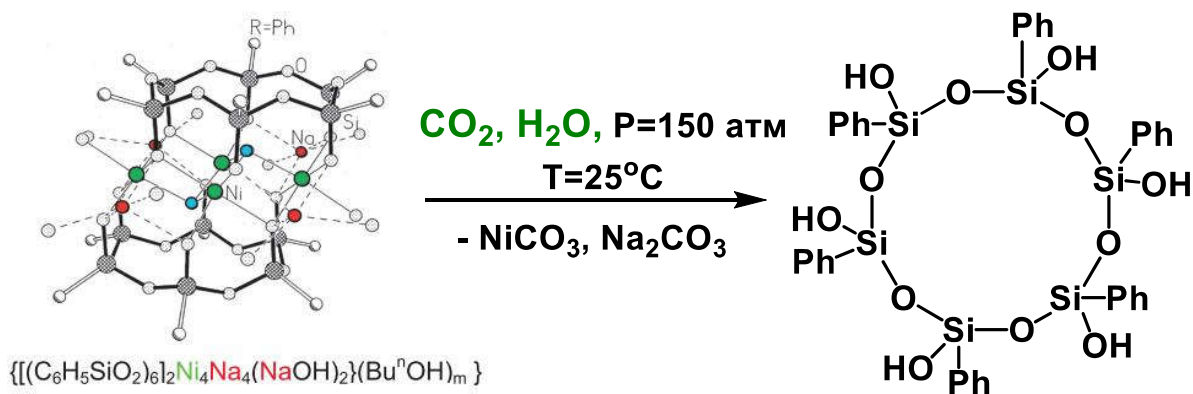


Рисунок 42. Схема синтеза *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола в среде угольной кислоты

Главными достоинствами данного подхода являются его экологичность (синтез, проводимый по представленной методике не требует использования органических растворителей и катализаторов), а также скорость протекания реакции, которая составляет всего 10 минут. Авторы отмечают, что расширение данного метода на металлосилоксаны с различными размерами силоксановых лигандов может обеспечить легкость получения функциональных макроциклических соединений, отличающихся как по размерам макроцикла, так и по структуре органического обрамления у атомов кремния.

Таким образом, из приведенных примеров видно, что CO_2 активно используется в качестве среды для получения высокомолекулярных соединений, в том числе и кремнийорганических мономеров и полимеров.

2.2.2. Применение аммиака в качестве неорганической среды

Несмотря на активное использование CO_2 для проведения реакций, существуют отрасли, в которых применяются альтернативные среды. Одним из примеров является аммиак.

Аммиак – крупнотоннажный продукт химической промышленности [95], который используется во многих областях, начиная от производства удобрений и заканчивая холодильными установками [96; 97]. Следует отметить, что аммиак активно используется в органическом и неорганическом синтезе [98–101], а также для переработки полимеров.

Так, авторами [102] было описано аминирование 1,4-циклогександиола в среде аммиака (Рисунок 43). Авторам удалось получить 1,4-диаминоциклогексан с высокой селективностью и конверсией.

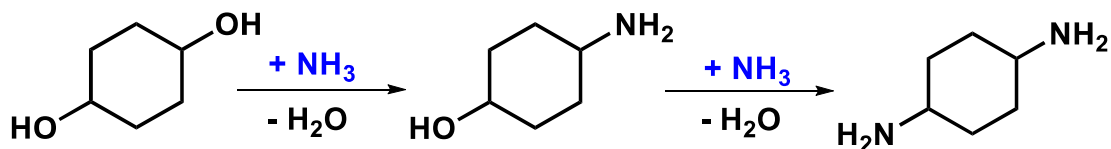


Рисунок 43. Синтез 1,4-диаминоциклогексана в сверхкритическом аммиаке

Также, по аналогичной методике [103] было проведено катализируемое кобальтом аминирование 1,3-пропандиола в аммиаке, который выступал в качестве растворителя и реагента.

В работе [104] сообщается о возможности проведения аммонолиза мезилатов (Рисунок 44) и сложных эфиров (Рисунок 45) в сверхкритических условиях.

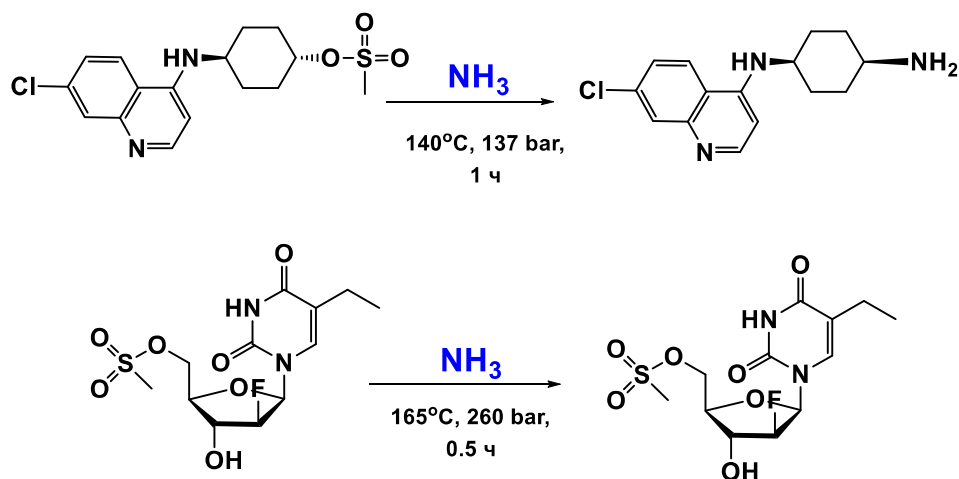


Рисунок 44. Аммонолиз мезилатов до аминов

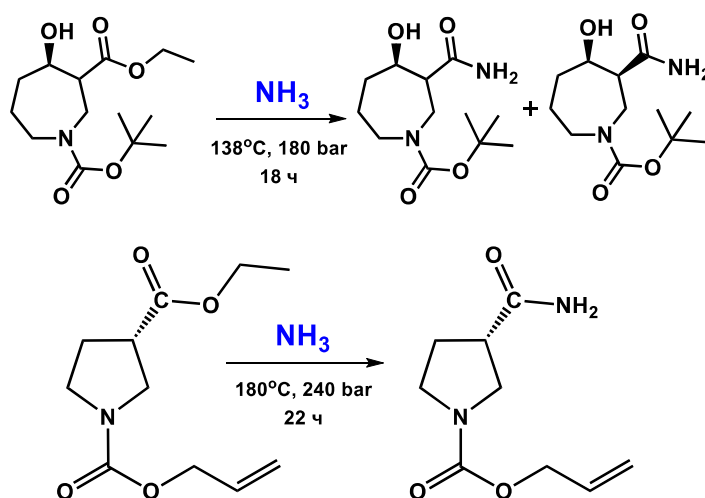


Рисунок 45. Аммонолиз сложных эфиров до амидов

Как правило, данные реакции проводят либо в водном растворе аммиака, либо в органических растворителях, насыщенных NH_3 . Часто отделение продукта от водного раствора является трудоемким процессом, тогда как в органических растворителях скорость реакции и выход целевого продукта могут быть низкими из-за ограниченной концентрации аммиака. Использование сверхкритического NH_3 позволяет решить описанные проблемы.

Одним из первых примеров использования аммиака как растворителя для синтеза полимеров является работа 1952 года [105] в которой авторы провели анионную полимеризацию стирола в жидком NH_3 . Данный метод послужил движущей силой для проведения исследований в данной области.

Авторами [106] была изучена полимеризация гексаметилциклотрисилоксана в жидком аммиаке с использованием воды в качестве инициатора для получения ПДМС, которые имеют практическое значение для широкого спектра применений в силиконовой промышленности (Рисунок 46).

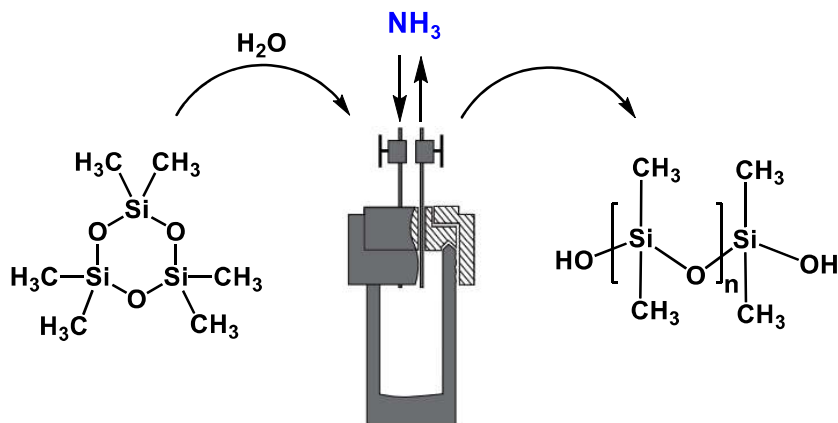


Рисунок 46. Схема полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в жидком аммиаке

В работе было оценено влияние таких факторов, как температура, время реакции и концентрация реагентов, на процесс полимеризации. В результате был разработан экологически чистый способ получения узкодисперсных телехелевых полидиметилсилоксанов ($M_n = 8000$ Да, $PDI = 1.11$) с конверсией мономера до 98%.

Еще одним примером использования аммиака для синтеза полимеров является работа [107]. Авторы разработали новый эффективный подход к получению высокомолекулярных ПДМС ($10^4 - 8 \times 10^4$ Да), основанный на конденсации α, ω -олигодиметилсилоксанолов в аммиаке (Рисунок 47).

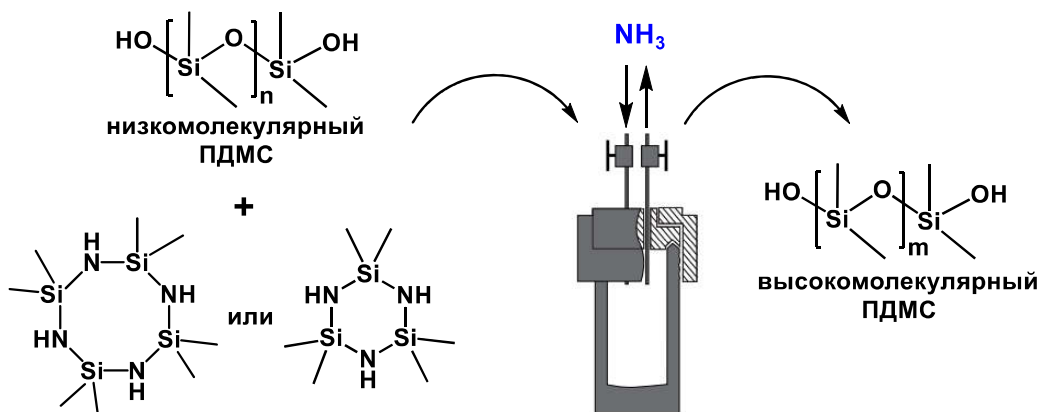


Рисунок 47. Схема синтеза ПДМС в среде аммиака

В работе было показано, что из-за выделения воды во время гомоконденсации концевых силанольных групп полидиметилсилоксана, в системе устанавливается динамическое равновесие между процессами конденсации и деполимеризации. В свою очередь, деполимеризация приводит к образованию нежелательных циклических диметилсилоксанов (до 40%). В качестве решения данной проблемы, в работе было предложено использование обезвоживающих агентов, таких как гексаметилциклотрисилазан или октаметилциклотетрасилазан. Определив оптимальные условия для проведения реакции (соотношение исходный полимер/дегидратирующий агент 3:2, 100°C, 1 г аммиака), авторам удалось практически полностью избежать процессов циклизации. Более того, изменение соотношения реагентов и содержания аммиака в системе обеспечивает контроль над молекулярно-массовыми характеристиками целевых ПДМС, что делает этот подход перспективным для промышленного внедрения.

Дальнейший анализ литературы показал, что аммиак не нашел широкого распространения для синтеза высокомолекулярных соединений, однако, он активно используется при их переработке.

Так, в одной из первых работ по переработке полимеров в сверхкритическом аммиаке, была показана возможность аммолитического разложения полиуретанов (Рисунок 48) [108]. В результате данной реакции авторами был получен набор низкомолекулярных соединений, которые можно выделить из смеси и использовать повторно в дальнейших синтезах.

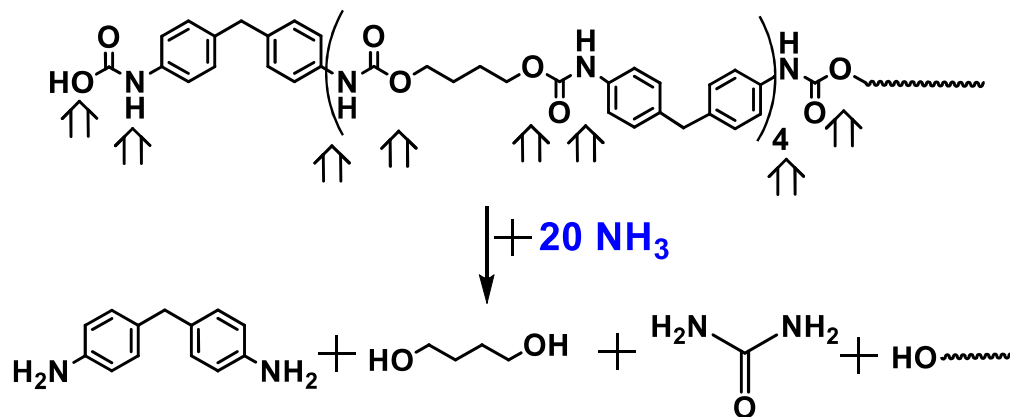


Рисунок 48. Аммолитическое разложение полиуретанов

Поликарбонаты являются еще одним классом полимеров, подверженных аммонолитическому расщеплению. Продуктами аммонолиза поликарбонатов являются мочевина и соответствующие диолы.

В работе [109] для изучения аммонолиза полигексаметиленкарбоната реакцию проводили в автоклаве при 200°C и 1000 бар в течение 2 часов (Рисунок 49).

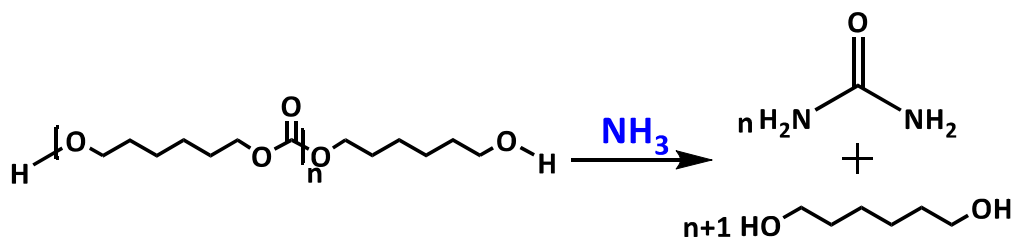


Рисунок 49. Аммонолитическое расщепление полигексаметиленкарбоната

За ходом процесса следили с помощью метода ГПХ. Пробы отбирались через 15, 45, 70, 90 и 125 минут после начала реакции (Рисунок 50). Со временем наблюдался сдвиг в сторону более низкой молекулярной массы, и количество гександиола увеличивалось. Через 2 часа на хроматограмме можно было обнаружить только гександиол.

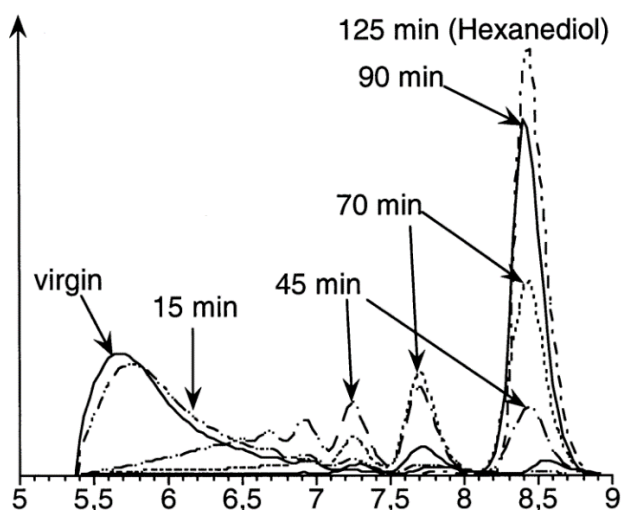


Рисунок 50. Хроматограммы продуктов аммонолиза полигексаметиленкарбоната

Авторами [110] были проведены эксперименты по исследованию аммонолиза бисфенол-А-поликарбоната. Реакции проводили при комнатной температуре и при температуре кипения жидкого аммиака (-33°C).

При температуре -33°C аммонолиз протекал довольно медленно. Через 5 часов были получены бисфенол-А и цианат аммония с выходом 18.7%. Непрореагировавший поликарбонат был идентичен исходному полимеру (по данным ИК-спектроскопии). Авторы предполагают, что такой результат свидетельствует о том, что аммонолиз начинается непосредственно с поверхности образца или после некоторого его набухания.

В жидком аммиаке при температуре 20°C аммонолиз завершался через 15 минут. Образец, отобранный через 5 минут после начала реакции, не содержал в себе исходного полимера.

В работе был предложен механизм протекания реакции, представленный на рисунке 51. Первым этапом является добавление аммиака с последующим удалением фенола с образованием уретана. Вторым этапом является удаление циановой кислоты с последующей ее нейтрализацией аммиаком.

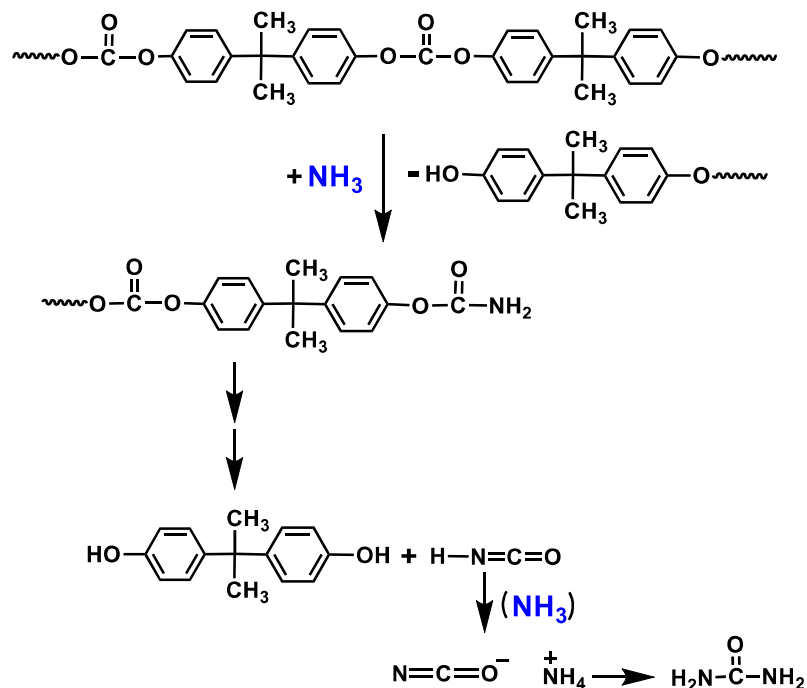


Рисунок 51. Аммонолитическое расщепление бисфенол-А-поликарбоната

Легкость аммонолитического расщепления бисфенол-А-поликарбоната может быть использована для селективного разложения и химической переработки содержащих его смесей и композиционных материалов.

Авторами [109] был проведен аммонолиз полиэфиров (Рисунок 52). Исследованными полиэфирами были полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат (ПБТ) и Vectra – жидкокристаллический сложный эфир, полученный из *n*-гидроксibenзойной кислоты и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты.

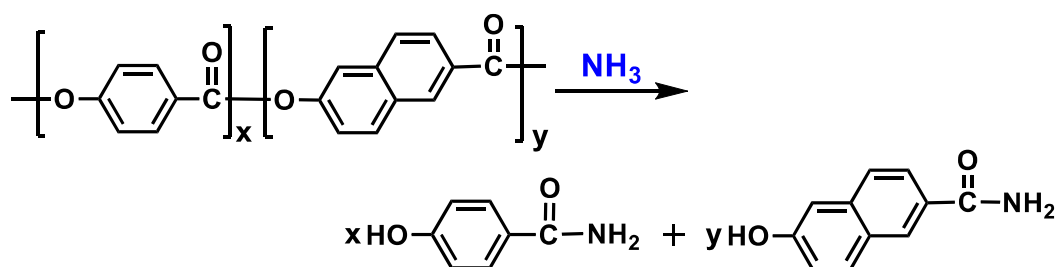


Рисунок 52. Аммонолитическое расщепление полиэфиров на примере Vectra

Аммонолиз ПЭТ и ПБТ проводили в автоклаве до образования однородной смеси. Реакция ПЭТ протекала при 120°C в течение 2 часов с образованием терефталамида и этиленгликоля.

Для аммонолиза ПБТ требовались более жесткие условия реакции. При температуре 160°C потребовалось 11 часов для завершения реакции. Поэтому было изучено влияние некоторых катализаторов на скорость процесса. Было установлено, что при использовании хлорида аммония и триэтилендиамина время реакции может быть сокращено до 5 часов. В случае ацетата меди (II) и дибутилоловодилаурата аммонолиз завершался через 2.5 часа, что более чем в четыре раза быстрее аммонолиза без катализатора.

Реакцию аммонолитического расщепления Vectra изучали в условиях, используемых для ПЭТ. О завершении реакции судили по образованию прозрачного раствора, поскольку продукты реакции растворимы в аммиаке. Полученные амиды кислот были разделены и количественно определены с помощью ВЭЖХ с использованием чистых амидов в качестве эталона.

Помимо полиэфиров, в работе были представлены результаты по аммонолизу полиамидов. Исследования были проведены с использованием полигексаметиленадипамида (ПА 6,6). Предполагалось, что его аммонолиз приведет к образованию гексаметилендиамина и диамида адипиновой кислоты.

Эксперименты, проведенные с целью определения подходящих условий реакции, показали, что без катализатора для достижения некоторой конверсии необходима температура 200°C. Ряд потенциальных катализаторов (хлорид аммония, триэтилендиамин, ацетат меди (II) и дибутилоловодилаурат) был исследован при температуре 200°C, однако даже по истечении 70 часов реакция не была завершена.

Анализ реакционной смеси показал, что в ней присутствует исходный ПА 6,6, олигомерные продукты и некоторое количество гексаметилендиамина, который был идентифицирован методом газовой хроматографии.

Исходя из этих результатов, видно, что в используемых условиях происходит только расщепление до олигомеров, а полный аммонолиз невозможен (Рисунок 53).

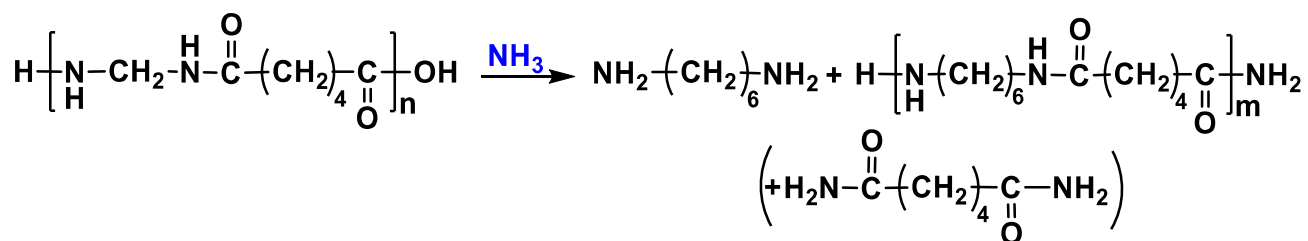


Рисунок 53. Аммонолитическое расщепление полиамида 6,6

Использование аммиака в качестве среды для проведения реакций ограничено из-за его высокой реакционной способности. Однако, помимо переработки полимеров, он находит применение при проведении реакций силилирования.

В работе [111] было проведено силилирование поливинилового спирта гексаметилдисилазаном (ГМДС_N) в жидком аммиаке, выступающем в роли растворителя (Рисунок 54). Преимуществом данного подхода является то, что NH₃, выделяющийся в ходе силилирования и NH₃, используемый как растворитель,

можно легко удалить из зоны реакции посредством декомпрессии, исключая таким образом стадии выделения и очистки продукта.

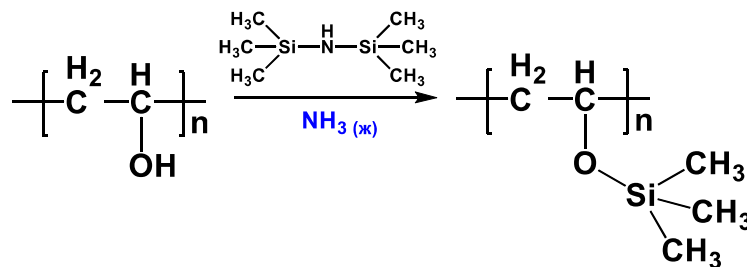


Рисунок 54. Силилирование поливинилового спирта гексаметилдисилазаном в жидком аммиаке

Реакцию проводили при 100°C в течение 6 часов. При данных условиях процесса удалось достичь лишь 78% замещения ОН-групп на триметилсилильные группы. Тогда авторами было принято решение использовать катализатор – сахарин, в количестве 5 мол. % по отношению к ГМДС_N, что привело к увеличению скорости реакции (время синтеза составило 3.5 часа) и полному силилированию. Для сравнения авторы приводят аналогичную работу [112] в которой проводилось силилирование поливинилового спирта бис(триметилсилил)ацетамидом в циклогексаноне. Данный синтез требовал большого избытка силилирующего агента, длительного времени реакции (18 часов), высокой температуры ($\sim 155^{\circ}\text{C}$), процедур выделения и очистки полученного триметилсилильного полимера, а степень замещения ОН-групп на ТМС-группы составляла 93%. Очевидно, что проведение реакции в жидком аммиаке значительно упрощает проведение данного синтеза.

Авторам работы было интересно изучить свойства полимеров в зависимости от степени силилирования, поэтому путем варьирования соотношения аммиак/ГМДС_N были получены образцы с различной степенью замещенности ($\sim 30\% - 100\%$), и изучены их растворимость и термические характеристики.

Растворимость была исследована в ряде наиболее распространенных растворителей (вода, метанол, ДМСО, хлороформ, ТГФ, толуол и циклогексан). Было установлено, что с увеличением степени силилирования уменьшается растворимость в полярных растворителях.

Благодаря растворимости всех образцов в ТГФ стало возможным их исследование методом ГПХ. На хроматограммах отчетливо виден небольшой прирост в молекулярных массах полимеров с увеличением содержания ТМС-групп (Рисунок 55).

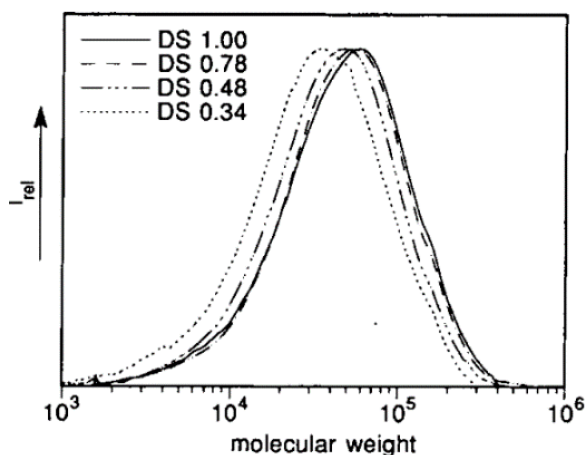


Рисунок 55. Кривые ГПХ образцов поливинилового спирта с различной степенью силилирования

Исследование термических свойств проводили методами ДСК и ТГА (Рисунок 56). В работе показано, что температура стеклования полимеров снижалась с увеличением содержания ТМС-групп, в то время как их термостойкость увеличивалась.

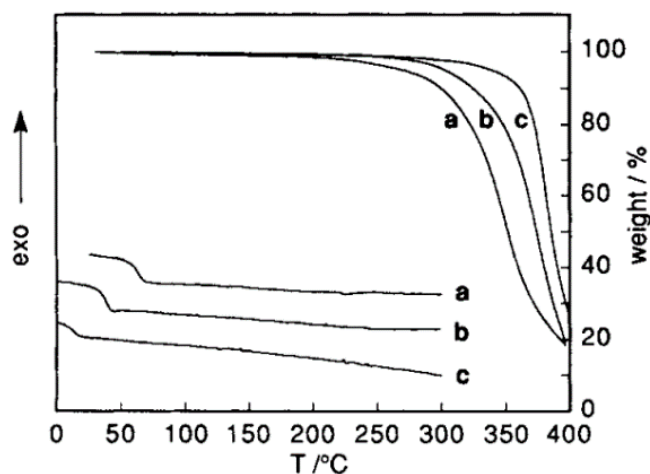


Рисунок 56. Кривые ДСК и ТГА для образцов поливинилового спирта с содержанием ТМС-групп (а) – 30%, (б) – 60%, (с) – 100%

Аналогичный подход был использован при силилировании целлюлозы ГМДС_N [113]. Так же, как и предыдущей работе, авторам удалось получить полностью силилированную целлюлозу, а также целлюлозу с различной степенью замещения ОН-групп путем варьирования соотношения аммиак/ГМДС_N и с использованием сахарина в качестве катализатора.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод о том, что аммиак является востребованной неорганической средой, которая находит широкое применение для переработки высокомолекулярных соединений. Помимо этого, он используется для их синтеза, хотя, как уже отмечалось ранее, очень ограниченно. Однако, из приведенных примеров видно, что при правильном подходе и оптимизации процесса, проведение реакции в аммиаке может быть очень перспективным методом получения полимеров. Таким образом, подбор правильных условий, вероятно, позволит значительно расширить эту область применения NH₃.

2.3. Выводы из литературного обзора

Из представленного литературного обзора видно, что полифенилсилсесквиоксаны, первые представители которых были синтезированы еще в 50-х годах, до сих пор являются актуальным объектом исследований.

Наибольшее внимание было уделено л-ПФСС, которым посвящено большое количество работ по методам синтеза, изучению свойств и применению. Было продемонстрировано, что данные полимеры обладают уникальным комплексом свойств, благодаря которым их можно использовать в различных областях науки и техники.

Отдельные главы обзора посвящены синтезу л-ПФСС. Было показано, что способы получения данных полимеров, разработанные в советские годы, отличаются жесткостью условий, которые вероятно приводят к появлению дефектов в структуре. Также были описаны современные методы синтеза л-ПФСС, направленные на получение высокорегулярных, бездефектных полимеров. Отмечено, что несмотря на более мягкие условия, данные подходы имеют недостатки, главный из которых – образование полимеров с низкой молекулярной

массой. Помимо этого, они требуют использования большого количества различных растворителей и катализаторов, что подразумевает включение стадий очистки полученного полимера, которые зачастую являются трудоемким процессом. Из вышеизложенного следует, что поиск простого и эффективного метода синтеза высокомолекулярных л-ПФСС по-прежнему является актуальной задачей.

Еще одним важным аспектом, на которое было обращено внимание в данном обзоре, является использование неорганических сред для проведения химических реакций. Показано, что данный подход крайне перспективен, имеет много достоинств и уже активно используется в различных отраслях химической промышленности, в том числе и в химии полимеров. Использование неорганической среды для синтеза высокомолекулярных л-ПФСС может служить отличной альтернативой существующим на данный момент методам.

Таким образом, критический анализ данных, представленных в литературном обзоре, позволяет сформулировать следующие задачи для настоящей диссертационной работы:

- разработать единую схему синтеза л-ПФСС в среде аммиака;
- изучить влияние различных параметров на молекулярно-массовые характеристики образующихся соединений. Определить оптимальные условия конденсации *cis*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака для получения растворимых, высокомолекулярных л-ПФСС;
- исследовать структуру и свойства л-ПФСС комплексом физико-химических методов анализа;
- адаптировать разработанный метод под принципы «зеленой химии»;
- оценить практическое применение л-ПФСС, полученных новым методом.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературного обзора следует, что высокомолекулярные л-ПФСС являются крайне перспективными полимерами, которые могут находить применение во многих областях промышленной деятельности. Однако, как уже отмечалось, синтез таких соединений является сложной задачей. Таким образом, данная диссертационная работа была направлена на разработку нового универсального метода синтеза высокомолекулярных л-ПФСС в среде аммиака.

Для достижения поставленной цели, на первом этапе нами было проведено исследование процессов конденсации в аммиаке на модельных соединениях, содержащих одну, две и три силанольные группы.

На втором этапе мы перешли к конденсации более сложных систем, и в качестве исходного мономера нами был выбран *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол. Было определено влияние различных параметров на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС и определены оптимальные условия реакции конденсации в среде аммиака.

Следующий этап включал в себя исследование структуры и свойств синтезированных л-ПФСС комплексом физико-химических методов анализа, а также оценку практического применения полученных полимеров.

И на заключительном этапе работы нами были разработаны методы количественного рецикла аммиака и переработки синтезированных полимеров до исходного мономера, что позволяет считать разработанный нами метод синтеза л-ПФСС соответствующим принципам «зеленой химии».

3.1. Конденсация фенилсодержащих силанолов в среде аммиака

В данной работе, изучение процессов конденсации в среде аммиака мы начали с модельных соединений, а именно фенилсодержащих силанолов с различным содержанием гидроксильных групп – трифенилсиланола **1**, дифенилсиландиола **2**, тетрафенилдисилоксандиола **3** и фенилсилантриола **4** [114]. В ходе работы было установлено, что при проведении реакции конденсации

фенилсодержащих силанолов в среде аммиака можно получить фенилсодержащие силоксаны различной структуры.

Так, из трифенилсиланола **1** при проведении реакции при 100°C в течение 8 часов с выходом 98% был получен гексафенилдисилоксан **5** (Рисунок 57).

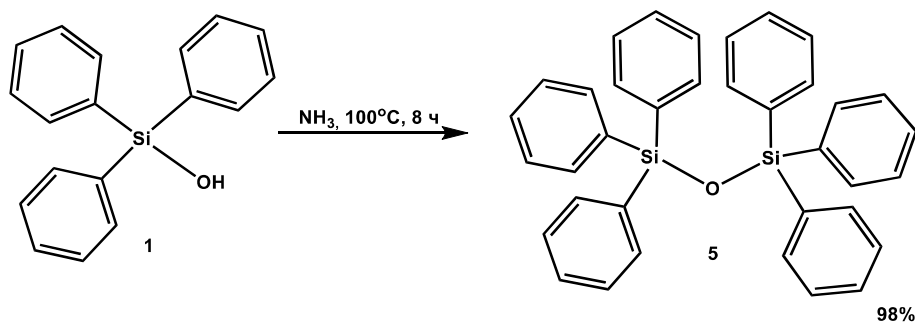


Рисунок 57. Схема синтеза гексафенилдисилоксана **5** из трифенилсиланола **1** в среде аммиака

Полноту протекания реакции подтверждали методом ГПХ, по отсутствию на хроматограмме пика, соответствующего исходному трифенилсиланолу **1** (Рисунок 58).

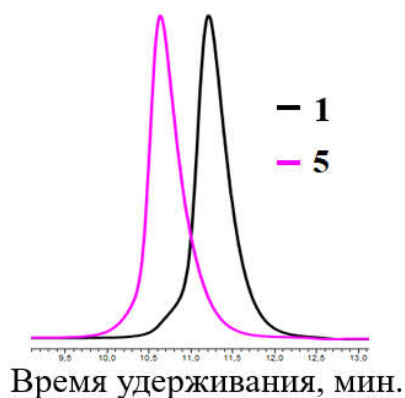


Рисунок 58. Кривые ГПХ исходного трифенилсиланола **1** и полученного по реакции конденсации в среде аммиака гексафенилдисилоксана **5**

Структуру полученного продукта подтверждали методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

На ¹H ЯМР-спектре соединения **5** присутствуют сигналы протонов фенильных колец в области 7.51 – 7.27 ppm и отсутствует сигнал протона гидроксильной группы, что подтверждает отсутствие в продукте реакции исходного

трифенилсиланола *1* (Рисунок 59). Спектр ЯМР ^{29}Si содержит один сигнал при -18.49 ppm, соответствующий фрагменту $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (Рисунок 60).

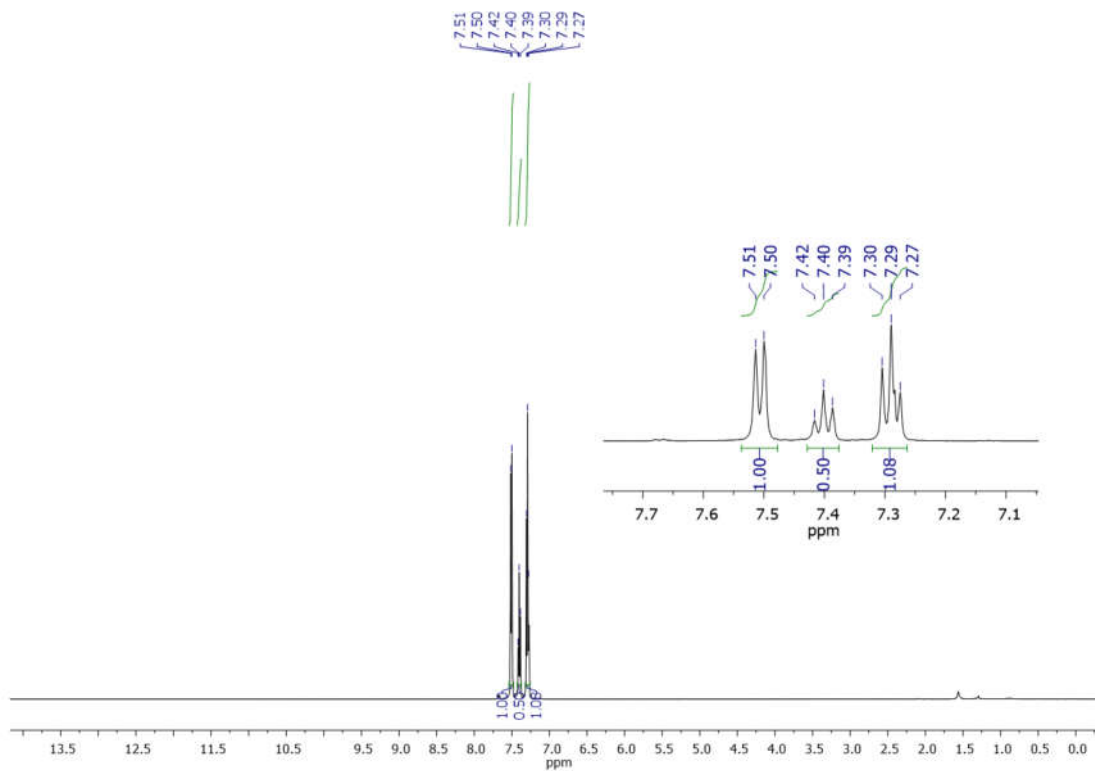


Рисунок 59. ^1H ЯМР-спектр гексафенилдисилоксана *5*

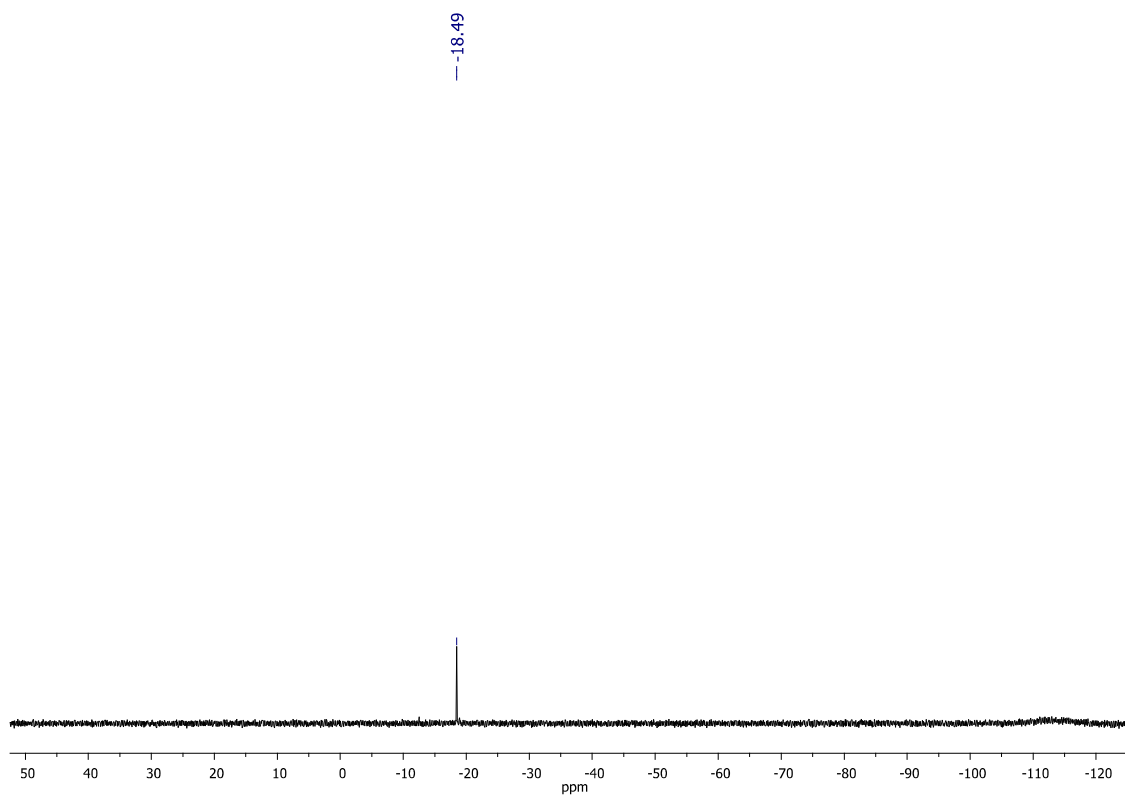


Рисунок 60. ^{29}Si ЯМР-спектр гексафенилдисилоксана *5*

По результатам масс-спектрометрии гексафенилдисилоксана **5** был определен молекулярный ион 557.17 m/z , который соответствует расчетному значению $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{OSi}_2 [\text{M}+\text{Na}]^+$: 557.56 m/z .

Стоит отметить, что из-за высокой стабильности соединения **1**, данная реакция проводилась в более жестких условиях по сравнению с другими фенилсодержащими силанолами, о которых будет говориться далее. Проведение реакции при 30°C не дало желаемого результата. Даже после 48 часов в реакционной смеси содержалась значительная доля исходного трифенилсиланола **1** (Рисунок 61).

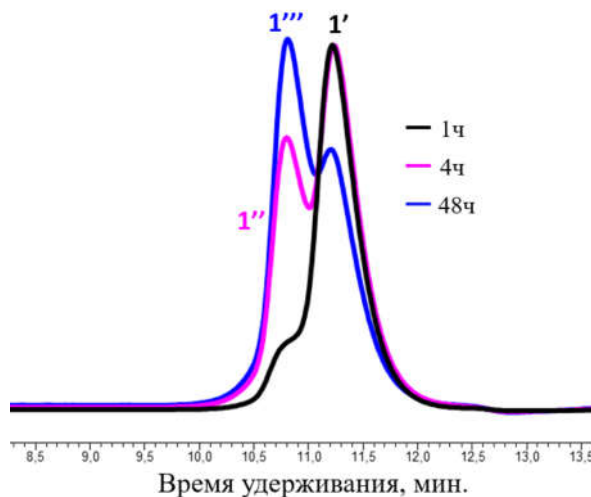


Рисунок 61. Кривые ГПХ продуктов конденсации трифенилсиланола **1** в среде аммиака при 30°C (**1'** – после 1 часа; **1''** – после 4 часов; **1'''** – после 48 часов)

Реакцию конденсации других фенилсодержащих силанолов проводили при 30°C в течение 1 часа.

Было установлено, что из дифенилсиландиола **2** и тетрафенилдисилоксандиола **3** с высоким выходом (98% и 96% соответственно) может быть получен октафенилциклотетрасилоксан **6**, являющийся важным мономером для синтеза фенилсодержащих силоксановых полимеров (Рисунок 62).

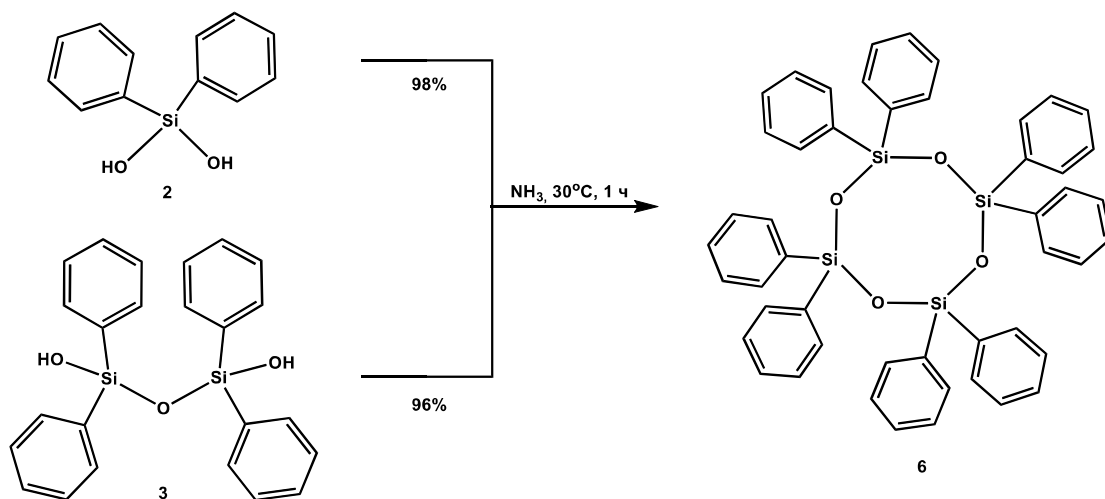


Рисунок 62. Схема синтеза октафенилциклотетрасилоксана **6** из дифенилсиландиола **2** и тетрафенилдисилоксандиола **3** в среде аммиака

По данным ГПХ продуктов реакции, как в случае дифенилсиландиола **2**, так и в случае тетрафенилдисилоксандиола **3**, на хроматограмме присутствует лишь один пик, соответствующий октафенилциклотетрасилоксану **6** (Рисунок 63 и Рисунок 64 соответственно).

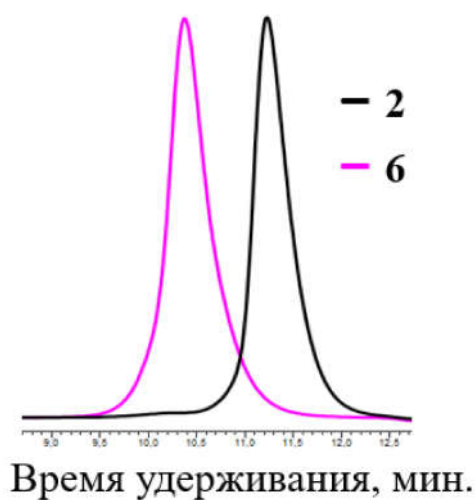
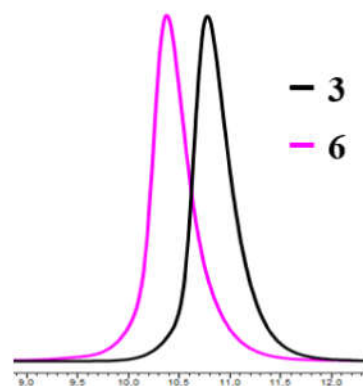


Рисунок 63. Кривые ГПХ исходного дифенилсиландиола **2** и полученного по реакции конденсации в среде аммиака октафенилциклотетрасилоксана **6**



Время удерживания, мин.

Рисунок 64. Кривые ГПХ исходного тетрафенилдисилоксандиола **3** и полученного по реакции конденсации в среде аммиака октафенилциклотетрасилоксана **6**

На ^1H ЯМР-спектре синтезированного октафенилциклотетрасилоксана **6** присутствуют сигналы протонов фенильных колец в области 7.50 – 7.18 ppm и отсутствуют сигналы протонов гидроксильных групп, что подтверждает отсутствие в продукте реакции исходных фенилсодержащих силанолов (Рисунок 65). На ЯМР-спектре ^{29}Si присутствует сигнал в области -43.05 ppm относящийся к атомам кремния циклического фрагмента =Si-O (Рисунок 66).

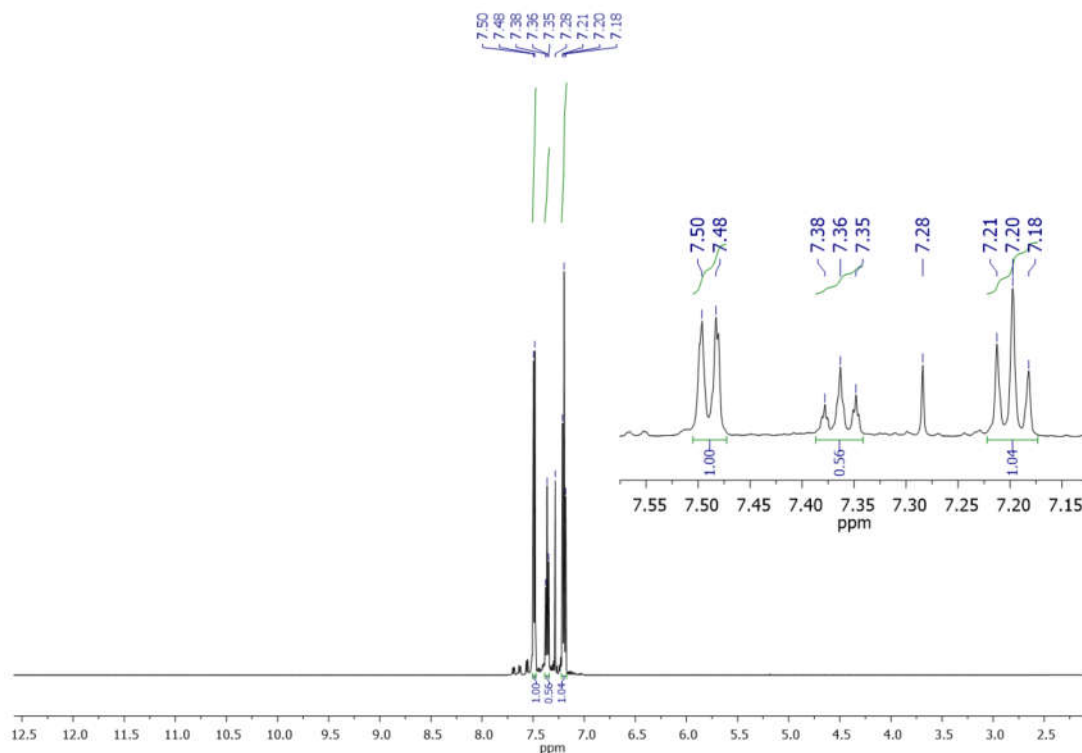


Рисунок 65. ^1H ЯМР-спектр октафенилциклотетрасилоксана **6**

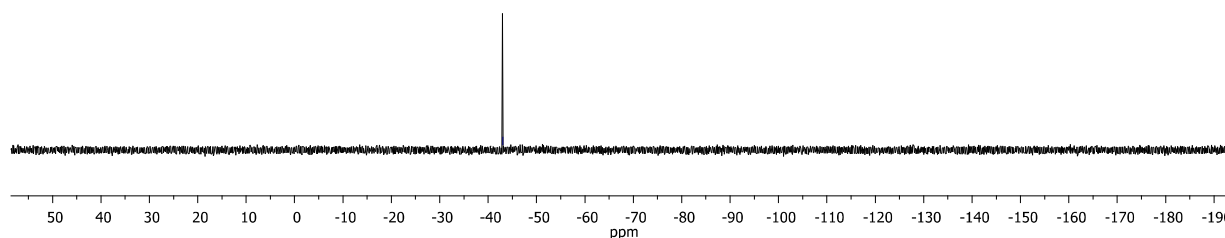


Рисунок 66. ^{29}Si ЯМР-спектр октафенилциклотетрасилоксана **6**

По результатам масс-спектрометрии гексафенилдисилоксана **5** был определен молекулярный ион 815.19 m/z, который соответствует расчетному значению $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 815.86 m/z.

В случае конденсации фенилсилантриола **4**, с выходом 95% был получен олигомерный фенилсилсесквиоксан **7** (Рисунок 67).

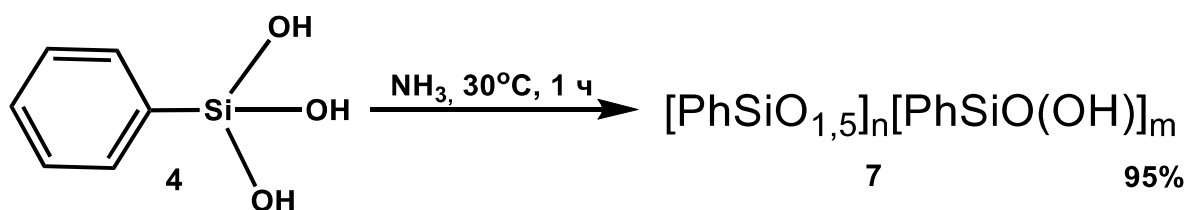


Рисунок 67. Схема синтеза олигомерного фенилсилсесквиоксана **7** из фенилсилантриола **4** в среде аммиака

На рисунке 68 представлены кривые ГПХ исходного фенилсилантриола **4** и полученного в ходе реакции олигомерного фенилсилсесквиоксана **7**. Из них видно, что продукт имеет мультимодальное молекулярно-массовое распределение.

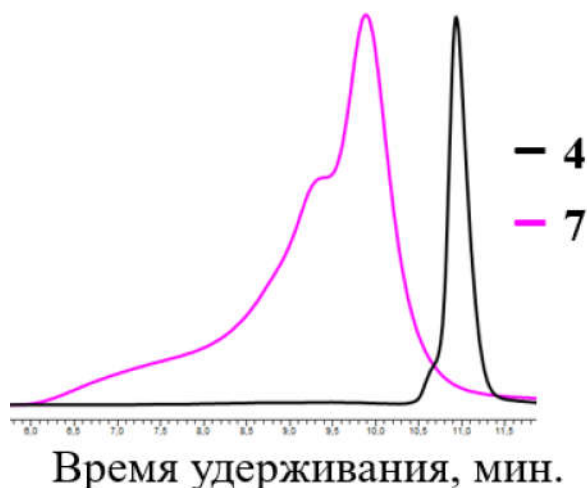


Рисунок 68. Кривые ГПХ исходного фенилсилантриола **4** и полученного по реакции конденсации в среде аммиака олигомерного фенилсилсесквиоксана **7**

Для того, чтобы установить структуру полученного продукта реакции, мы провели реакцию блокирования остаточных силанольных групп, содержащихся в соединении **7**, триметилхлорсиланом (Рисунок 69).

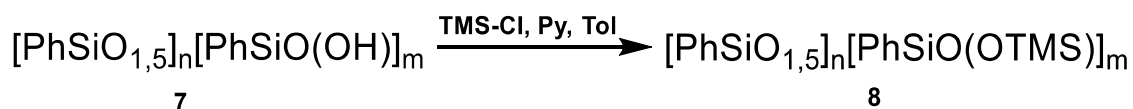


Рисунок 69. Реакция блокирования остаточных силанольных групп в олигомерном фенилсилсесквиоксана **7**

Полученное триметилсилильное производное **8** было изучено методами РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

На дифрактограмме соединения **8** отчетливо видны два гало с дифракционными максимумами $d_1 = 12.13 \text{ \AA}$ и $d_2 = 4.6 \text{ \AA}$, соответствующие межплоскостным расстояниям в макромолекуле (Рисунок 70). Такая картина характерна для двухцепочечных фенилсилсесквиоксанов.

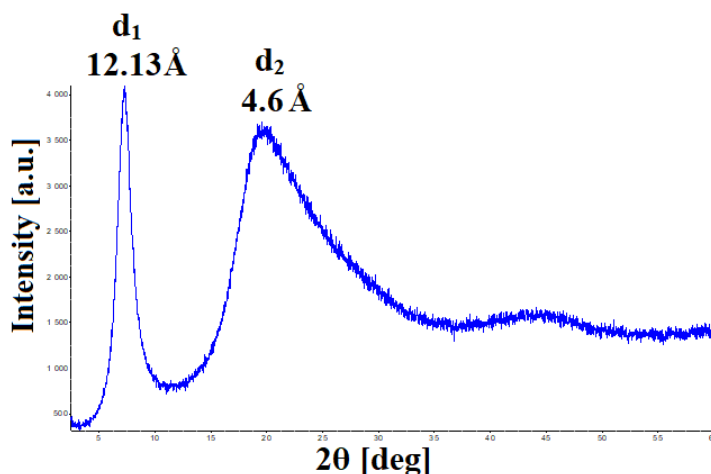


Рисунок 70. Дифрактограмма соединения **8**

На ИК-спектре соединения **8** видны полосы поглощения, характерные для фенильных групп ($695, 726 \text{ см}^{-1}$), связей Si-O-Si ($1035-1134 \text{ см}^{-1}$) и групп $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ (1251 см^{-1}). В области $3100-3500 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют полосы поглощения, характерные для групп $-\text{SiOH}$, что подтверждает полноту проведения реакции блокирования остаточных силанольных групп (Рисунок 71).

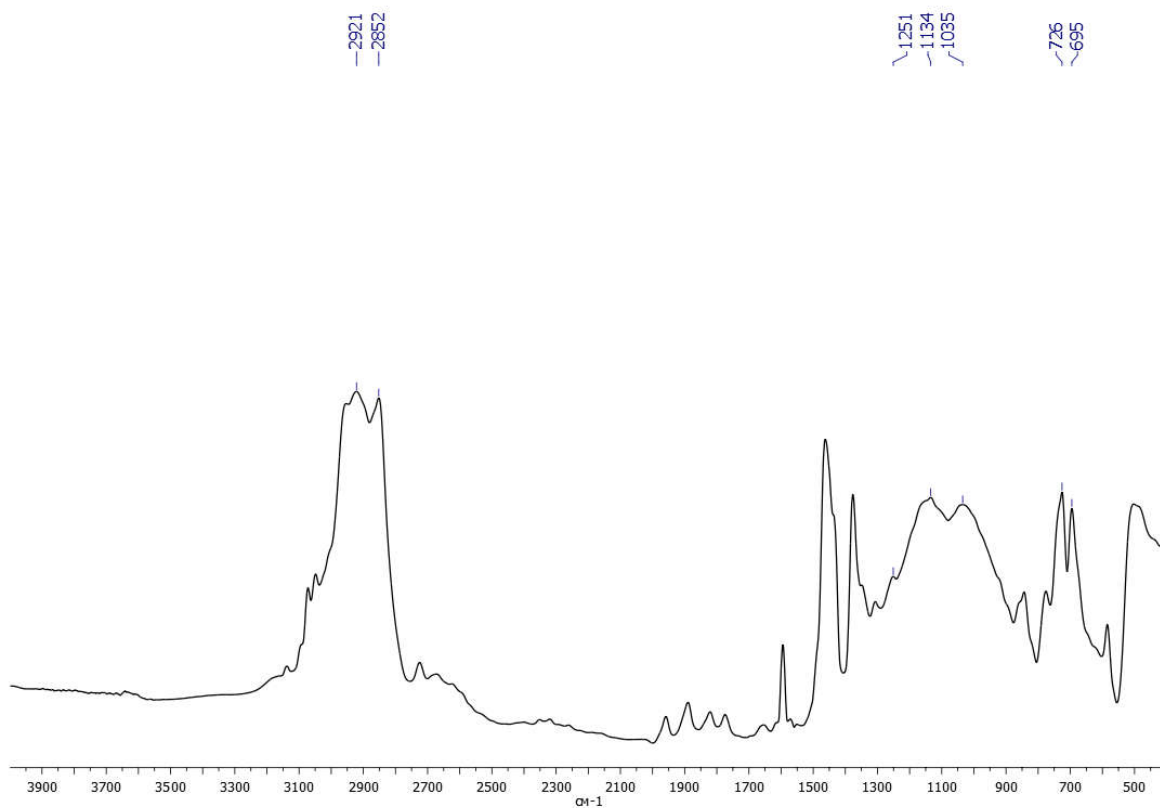


Рисунок 71. ИК-спектр соединения **8**

Спектр ЯМР ^1H триметилсилильного производного **8** содержит два основных уширенных пика при 6.19 – 8.15 ppm и – 0.65 – 0.55 ppm, соответствующих фрагментам $\text{PhSiO}_{1.5}$ и $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ соответственно (Рисунок 72). Уширение сигналов на спектре может свидетельствовать о полимерной природе исследуемого соединения.

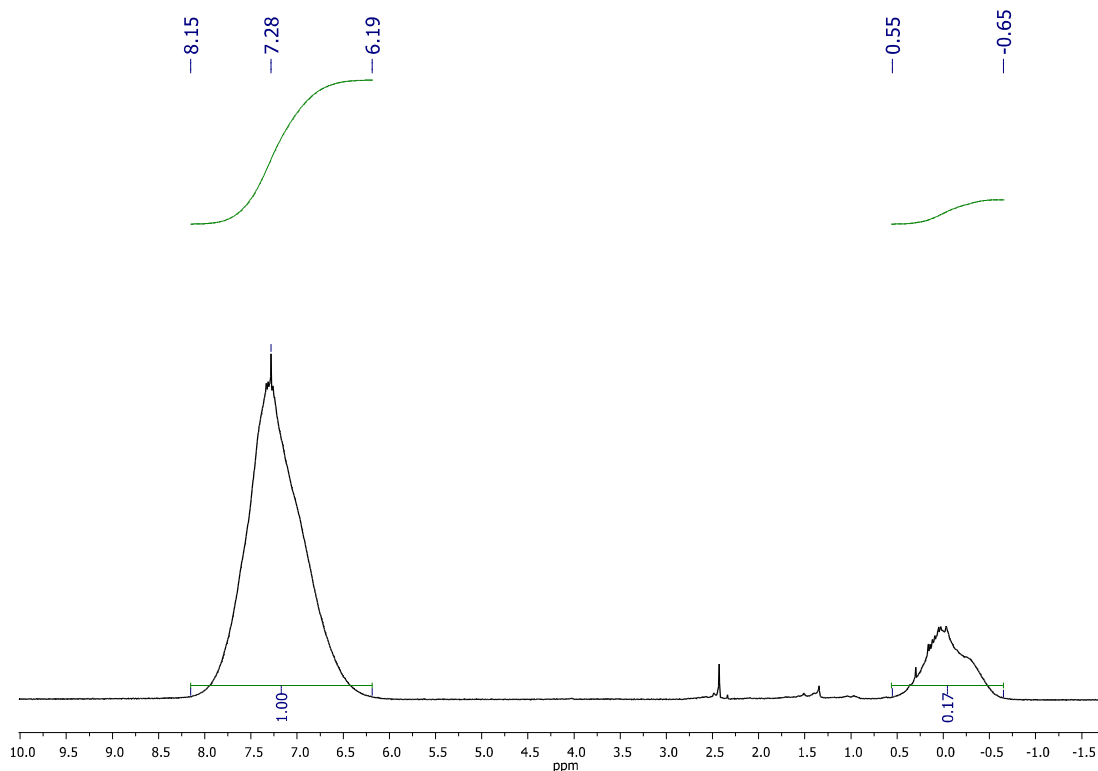


Рисунок 72. ^1H ЯМР-спектр соединения **8**

Стоит отметить, что в данном случае значение среднечисловой молекулярной массы по данным ^1H ЯМР было занижено по сравнению с идеальным лестничным полимером. Исходя из этого, нами был сделан вывод, что продукт содержит как молекулы с лестничной структурой, так и полиэдрические структуры, сходные по строению с соединениями, полученными в работе [115].

Подводя итог, можно сказать, что основное преимущество предлагаемого нами подхода заключается в том, что аммиак мгновенно удаляется из зоны реакции во время декомпрессии. Таким образом, нет необходимости использовать органические растворители и катализаторы, что позволяет исключить стадию очистки целевых продуктов.

Также стоит отметить, что желаемые продукты реакции 5-7 были получены с высокими выходами, что подтвердило эффективность применения аммиака для синтеза кремнийорганических соединений из соответствующих силанолов и силоксанолов.

3.2. Конденсация *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака

Оценив эффективность аммиака на модельных соединениях, мы перешли к исследованию процессов конденсации более сложных систем и в качестве исходного мономера нами был выбран *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (*цис*-тетрол). Как было показано в литературном обзоре, из данного исходного мономера образуются полифенилсилесквиоксаны лестничного строения. В данной работе нашей целью было исследование закономерностей этого процесса. Общая схема реакции конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака представлена на рисунке 73 [116].

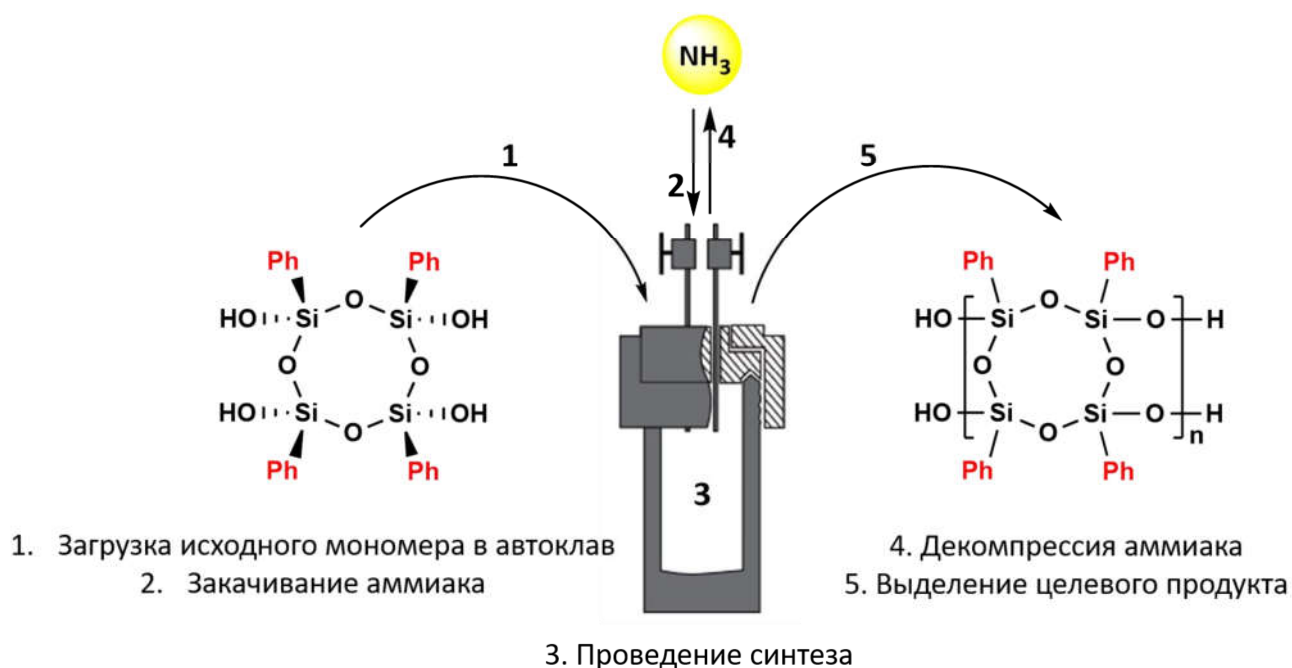


Рисунок 73. Общая схема реакции конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака

Нашим первым шагом была оценка растворимости исходного мономера и визуализация протекания реакции. Для этого был проведен опыт в пробирках при комнатной температуре (Рисунок 74). Как видно из рисунка 74а мономер

растворяется в аммиаке, образуя идеальный раствор. Спустя 15 минут протекания реакции продукты конденсации начинают выпадать из раствора (Рисунок 74б). Через один час от начала реакции, отчетливо видно полимер, выделившийся в виде отдельной фазы (Рисунок 74в).

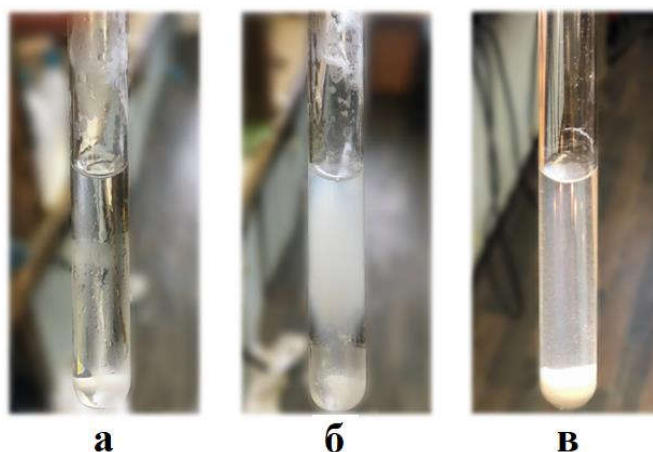


Рисунок 74. а – растворимость мономера в аммиаке, б – через 15 минут после растворения, с – через 1 час после растворения

Вторым шагом стало изучение влияния различных параметров, на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС.

3.2.1. Влияние концентрации исходного мономера

На первом этапе нами было исследовано влияние концентрации исходного мономера на процесс конденсации при температуре 30°C и времени реакции 4 часа. Из представленных результатов видно, что концентрация мономера не сильно влияет на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров (Рисунок 75, Таблица 1).

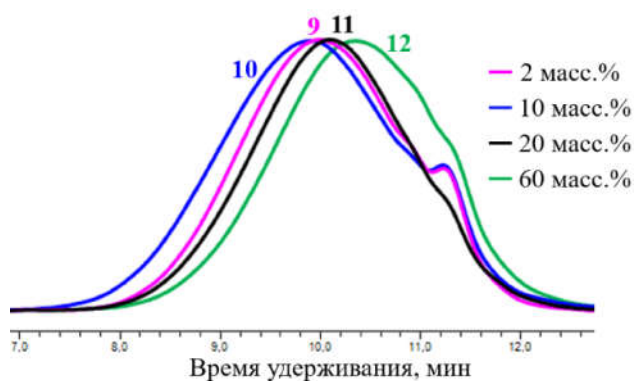


Рисунок 75. Кривые ГПХ образцов 9-12

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики образцов **9-12**

Образец	NH ₃ , г	Концентрация мономера, масс.% (по отношению к NH ₃)	M _p , кДа	M _w , кДа	M _n , кДа	PDI	Выход, %
9	5	2	6	9	5	1.8	99
10	5	10	7	11	5	2.2	99
11	5	20	5	8	4	2.0	98
12	5	60	4	7	4	1.8	97

Из приведенных данных можно сделать вывод, что 10 масс.% по отношению к аммиаку – оптимальная концентрация мономера для получения полимера с большей молекулярной массой (ММ) при данных условиях. Следует также отметить, что понижение концентрации мономера ниже 20 масс.% приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, как это видно из бимодального характера кривых соединений **9** и **10**. Можно предположить, что в этом случае образуются полиэдрические соединения, содержащие небольшое количество гидроксильных групп. В свою очередь, повышение концентрации исходного мономера до 60 масс.%, приводит к образованию продуктов с меньшей ММ, что вероятно связано с большим количеством выделяющейся в процессе конденсации воды, которая оказывает влияние на ММ образующегося полимера (подробнее влияние концентрации воды в системе на молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС, полученных в среде аммиака, будет описано далее).

3.2.2. Влияние времени реакции

Исследование влияния продолжительности реакции на процесс конденсации проводилось при температуре 30°C и концентрации мономера 20 масс.% по отношению к 5 г аммиака. Реакции проводились в диапазоне от 4 до 168 часов. Из полученных данных видно, что также, как и концентрация исходного мономера, время реакции не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС (Рисунок 76, Таблица 2).

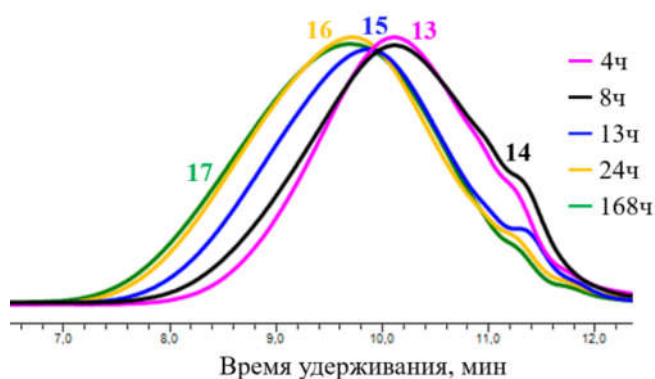


Рисунок 76. Кривые ГПХ образцов 13-17

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов 13-17

Образец	Время реакции, ч	M_p , кДа	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	Выход, %
13	4	5	8	4	2.0	98
14	8	6	10	5	2.0	97
15	13	8	13	6	2.2	97
16	24	9	15	6	2.5	99
17	168	9	15	6	2.5	98

Из данных ГПХ видно, что ММ продуктов конденсации перестает увеличиваться через 24 ч. Вероятно, реакция поликонденсации достигает динамического равновесия из-за выделения воды при конденсации *цис*-тетрола. После высвобождения воды рост ММ происходит по полимеризационно–конденсационному механизму и после достижения равновесия роста ММ не происходит.

Чтобы подтвердить данное предположение, нами были проведены эксперименты с последовательным циклом «конденсация–декомпрессия–конденсация» (Рисунок 77, Таблица 3).

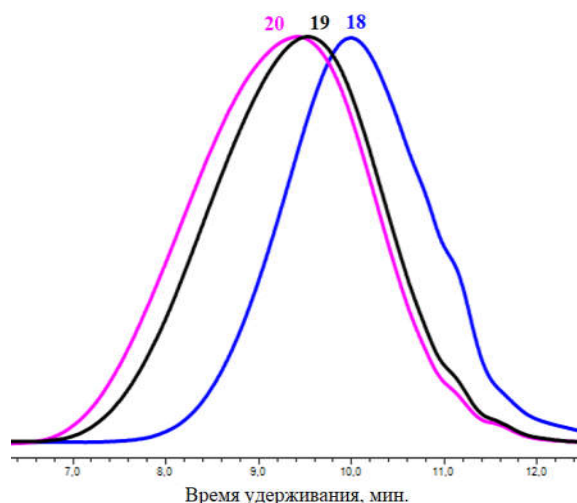


Рисунок 77. Кривые ГПХ образцов **18-20** (**18** – синтез л-ПФСС; **19** – синтез после первой декомпрессии; **20** – синтез после второй декомпрессии)

Таблица 3. Данные по экспериментам с последовательным циклом «конденсация–декомпрессия–конденсация»

Образец	NH ₃ , г	Концентрация мономера, масс.% (по отношению к NH ₃)	M _p , кДа	M _w , кДа	M _n , кДа	PDI	Выход, %
18	5	20	5	8	4	2.0	–
19	5	20	11	18	8	2.3	–
20	5	20	12	22	9	2.4	97%

В этом случае вода, образующаяся в результате первой реакции конденсации (эксперимент **18**), удаляется вместе с аммиаком из реактора. Из рисунка 77 видно, что после второй реакции конденсации (эксперимент **20**) ММ перестает значительно увеличиваться по сравнению с экспериментом **19**, т.е. процесс конденсации естественным образом замедляется по мере уменьшения концентрации реагирующих силанольных групп.

3.2.3. Влияние температуры

Реакция конденсации *цис*-тетрола проводилась при температурах от 30°C до 300°C в течение 4 часов и концентрацией мономера 20 масс.% по отношению к 5 г аммиака. (Рисунок 78, Таблица 4).

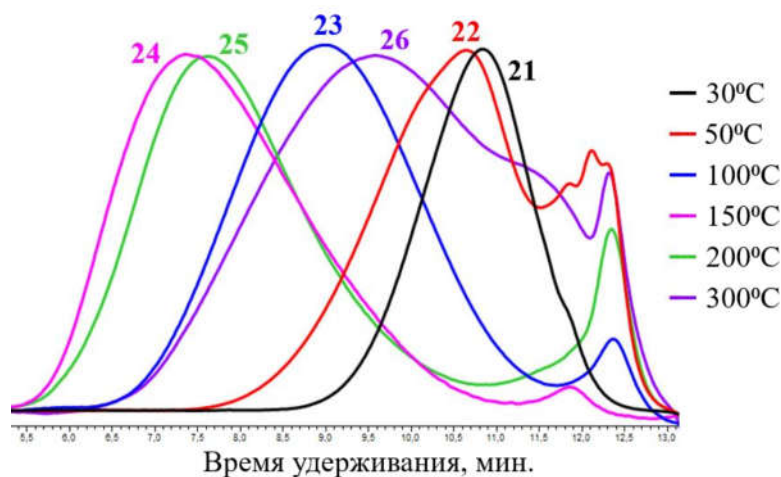


Рисунок 78. Кривые ГПХ образцов 21-26

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики образцов 21-26

Образец	Температура, °С	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	PDI	Выход, %
21	30	9	16	8	2.0	98
22	50	15	34	14	2.4	98
23	100	95	144	60	2.4	97
24	150	462	478	190	2.5	98
25	200	362	462	146	3.2	99
26	300	56	95	13	7.3	99

Из полученных нами результатов следует, что температура проведения реакции конденсации *цис*-тетрола в аммиаке является одним из принципиально важных факторов, оказывающих влияние на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС. Было установлено, что температура 150°C является оптимальной для получения наиболее высокомолекулярного полимера 24.

Дальнейшее повышение температуры до 300°C активизирует процессы деполимеризации и как следствие приводит к снижению ММ образующихся продуктов реакции. Стоит отметить, что данный результат согласуется с данными, опубликованными ранее [117].

Таким образом, в данной работе впервые была показана возможность получать л-ПФСС с регулируемой ММ в диапазоне $\sim 10 - 500$ кДа путем варьирования температуры реакции в пределах $30 - 150^\circ\text{C}$.

3.2.4. Влияние воды

Важным фактором, влияющим на процесс конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака, оказалось наличие воды системе. Вода выделяется в ходе гомофункциональной конденсации силанольных групп, и как было показано выше, ограничивает рост ММ л-ПФСС. Ее удаление приводит к сдвигу равновесия и увеличению ММ образующегося полимера. В ходе работы было установлено, что дополнительное введение воды в систему также оказывает влияние на процесс поликонденсации.

Нами были проведены эксперименты по введению 3×10^{-2} , 15×10^{-2} и 30×10^{-2} %мол. по отношению к исходному мономеру (опыты 27-29) в систему при проведении реакции. Синтезы проводили при 150°C в течение 4 часов с концентрацией мономера 20 масс.% по отношению к 5 г аммиака. Как видно из данных, представленных на рисунке 79 и в таблице 5, увеличение количества воды приводит к образованию полимеров с меньшей ММ.

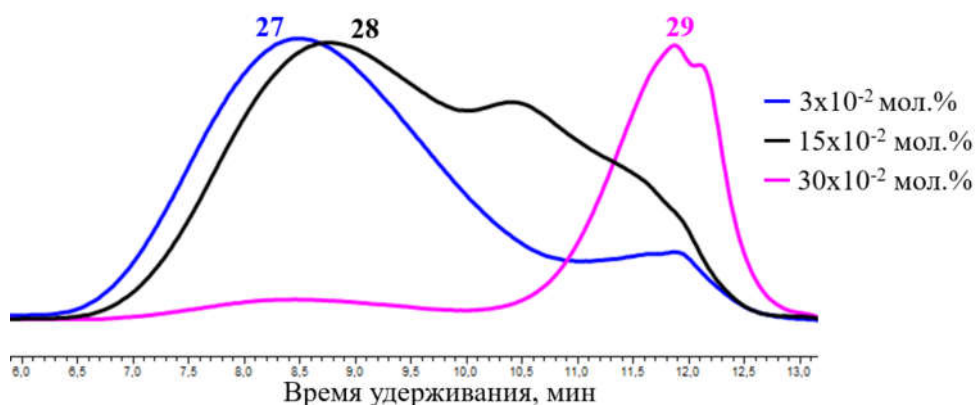


Рисунок 79. Кривые ГПХ образцов 27-29

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики образцов **27-29**. ^[A]НМФ – низкомолекулярная фракция; ^[B]ВМФ – высокомолекулярная фракция

Образец	Концентрация H ₂ O, мол.% (по отношению к исходному мономеру)	НМФ ^[A]		PDI	ВМФ ^[B]		PDI	Выход, %
		M _w , кДа	M _n , кДа		M _w , кДа	M _n , кДа		
27	3x10 ⁻²	134	51	2.6	2	1	2.0	97
28	15x10 ⁻²	121	72	1.7	9	2	4.5	98
29	30x10 ⁻²	150	96	1.6	3	1	3.0	97

Вероятно, это связано с механизмом реакции. Мы предполагаем, что в нашем случае механизм образования л-ПФСС во многом схож с механизмом высокотемпературной полимеризации, впервые предложенном Brown и в последствие подробно исследованном советскими учеными [118]. Он заключается в анионной полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана, где КОН является инициатором. В соответствии с этим, увеличение его количества должно приводить к уменьшению ММ продукта и увеличению доли побочных процессов (деполимеризация, перенос цепи). В нашем случае введение дополнительного количества воды приводит к образованию в системе большего количества NH₄OH. Вероятно, данное соединение в наших условиях оказывает влияние, схожее с влиянием КОН. С другой стороны, в ходе гомоконденсации силанольных групп также выделяется вода. В этом случае ее дополнительные количества смещают равновесие в сторону образования низкомолекулярных продуктов. Это предположение было доказано на опыте с л-ПФСС **30**, в котором силанольные группы были блокированы триметилхлорсиланом, с водой. В данном случае происходит расщепление силоксановой связи с образованием продукта с меньшей молекулярной массой **31** (Рисунок 80, Таблица 6).

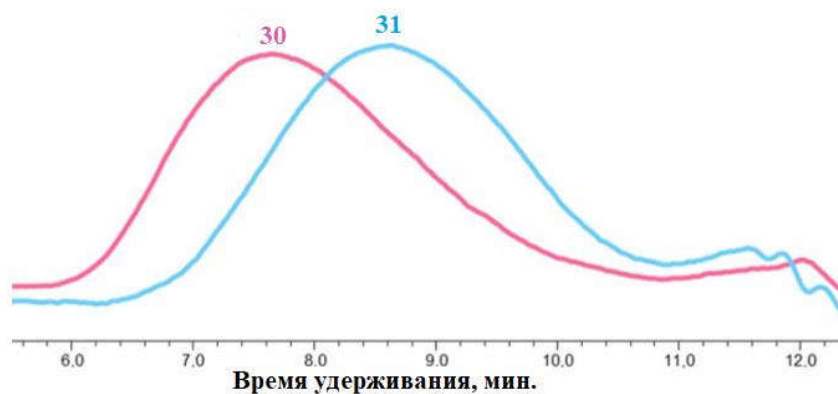


Рисунок 80. Кривые ГПХ образцов **30-31** (**30** – л-ПФСС с блокированными силанольными группами; **31** – продукт конденсации соединения **30** с добавлением воды)

Таблица 6. Условия реакций и молекулярно-массовые характеристики образцов **30-31**

Образец	Концентрация мономера, масс. %	Концентрация H ₂ O, мол. %	Температура, °C	Время реакции, ч	М _p , кДа	М _w , кДа	М _n , кДа	PDI	Выход, %
30	20	–	150	4	277	283	103	2.7	91
31	–	30x10 ⁻²	150	4	110	136	54	2.5	98

Стоит отметить, что если низкомолекулярный продукт, полученный в опыте **29**, снова подвергнуть реакции поликонденсации без добавления воды, то возможно получить высокомолекулярный л-ПФСС (Рисунок 81, Таблица 7).

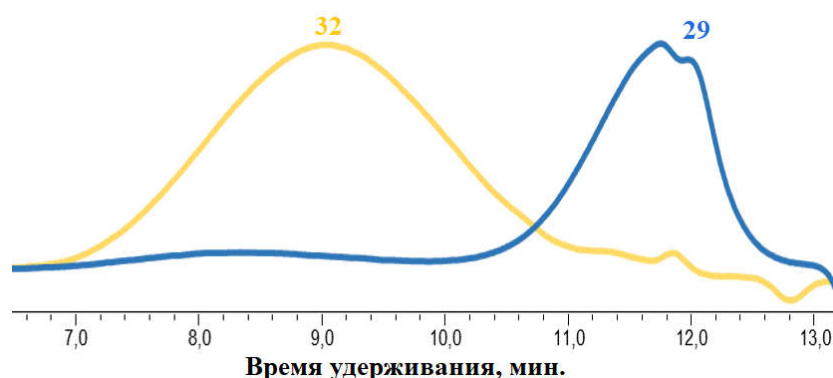


Рисунок 81. Кривые ГПХ образцов **29** и **32** (**29** – низкомолекулярный продукт конденсации *цис*-тетрола с добавлением 30x10⁻² мол. % воды; **32** – продукт конденсации соединения **29**)

Таблица 7. Условия реакций и молекулярно-массовые характеристики образцов **29** и **32**

Образец	Концентрация мономера, масс. %	Концентрация H ₂ O, мол. %	Температура, °С	Время реакции, ч	М _р , кДа	М _w , кДа	М _n , кДа	PDI	Выход, %
29	–	30×10 ⁻²	150	4	2	3	1	3.0	97
32	20	–	150	4	47	62	17	3.6	98

Другими словами, реакция полностью обратима, и этот факт подчеркивает ее универсальность. Регулируя условия процесса, можно синтезировать продукты с определенными молекулярно-массовыми параметрами, а также превращать полимер в исходные соединения для повторного использования.

3.2.5. Синтез сверхвысокомолекулярного л-ПФСС

Третьим 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 **33**, полученный при проведении синтеза при оптимальных условиях (150°C, 4 часа) подвергнуть повторной реакции конденсации при таких же условиях, возможно получить л-ПФСС **34** с ММ порядка 1000 кДа (Рисунок 82, Таблица 8). Исходя из вышесказанного, такой эффект достигается благодаря удалению воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака.

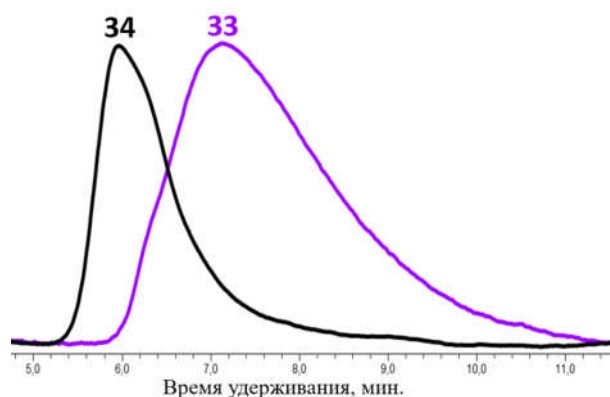


Рисунок 82. Кривые ГПХ образцов **33-34**. (**33** – л-ПФСС после первой конденсации; **34** – сверхвысокомолекулярный л-ПФСС после второй конденсации)

Таблица 8. Молекулярно-массовые характеристики образцов **33-34**

Обр азец	NH ₃ , г	Концентрация мономера, масс. %	Температ ура, °С	Время реакции, ч	М _p , кДа	М _w , кДа	М _n , кДа	PDI	Вых од, %
33	5	20	150	4	480	408	150	2.7	98
34	5	–	150	4	1731	1057	344	3.1	88

Данный подход позволяет получать л-ПФСС с молекулярной массой, сопоставимой по значениям с ММ полимеров, полученных по классическому методу Brown, чего не удавалось достичь альтернативными методами синтеза, предложенными в последние годы.

Таким образом, в ходе второго этапа работы нами было исследовано влияние концентрации исходного мономера, времени проведения реакции, температуры синтеза, а также концентрации воды в системе на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Были установлены оптимальные условия проведения реакции конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака (150°C, 4 часа). Также, была показана возможность получать л-ПФСС с регулируемой ММ путем варьирования температуры синтеза. В итоге, с использованием данного подхода были получены л-ПФСС с ММ в диапазоне (10 – 1000 кДа).

3.3. Исследование структуры и свойств синтезированных л-ПФСС

Третьим этапом работы было исследование структуры и свойств л-ПФСС, полученных в среде аммиака. Для этого нами были выделены три образца полимеров, синтезированных за 4 часа при 30, 100 и 150°C (35-37). Их молекулярно-массовые характеристики представлены на рисунке 83 и в таблице 9.



Рисунок 83. Кривые ГПХ образцов 35-37

Таблица 9. Молекулярно-массовые характеристики образцов 35-37

Образец	Температура, °С	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	PDI
35	30	14	22	12	1.8
36	100	117	162	67	2.4
37	150	558	549	197	2.8

Все полученные образцы блокировали триметилхлорсиланом и пересаждали в системе ТГФ/этанол (Рисунок 84).

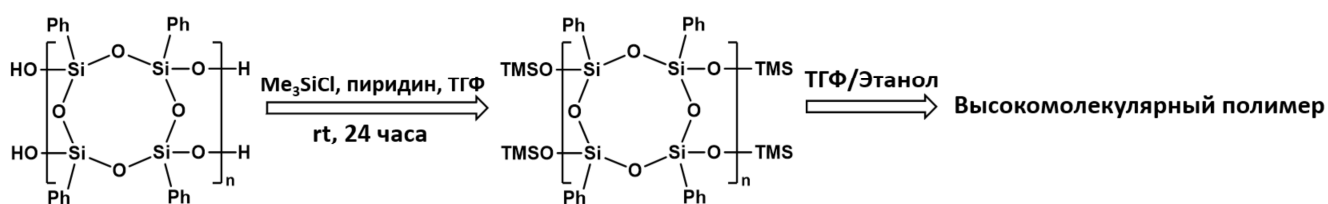


Рисунок 84. Схема реакции блокирования остаточных силанольных групп л-ПФСС и последующее пересаживание полученных полимеров

О полноте протекания реакции судили по исчезновению полос поглощения, характерных для групп -SiOH в области 3100-3500 см⁻¹ на ИК-спектрах (Рисунок 85, Рисунок 86 и Рисунок 87 соответственно для соединения 35, 36 и 37) и появлению в сильном поле ¹H ЯМР-спектров уширенных сигналов протонов, соответствующих Me₃SiO_{0.5} фрагментам (Рисунок 88, Рисунок 89 и Рисунок 90 соответственно для соединения 35, 36 и 37). Уширенные сигналы в слабом поле соответствуют протонам фрагментов PhSiO_{1.5}.

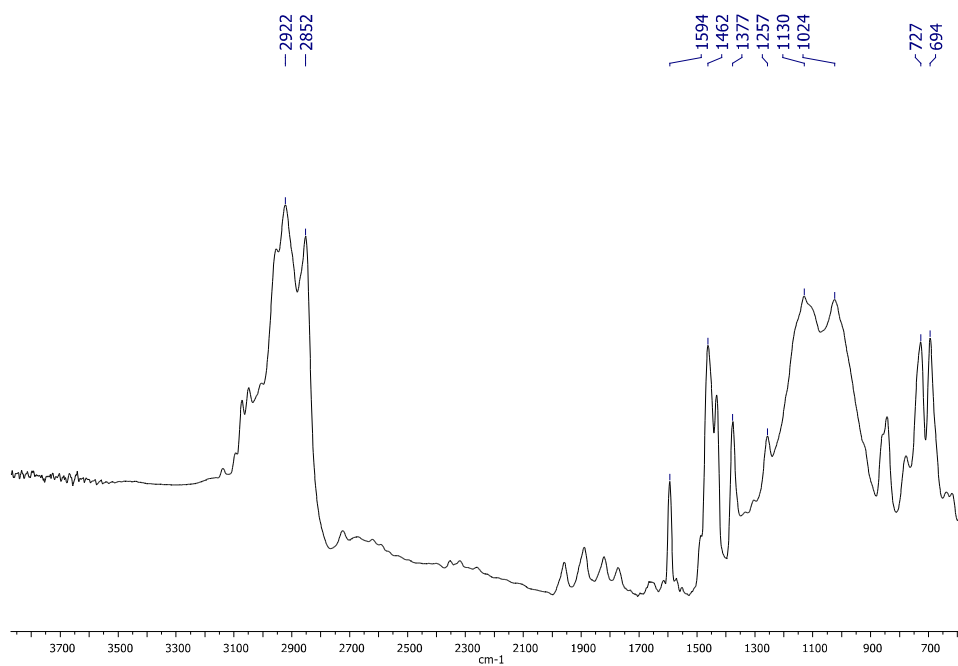


Рисунок 85. ИК-спектр блокированного л-ПФСС 35

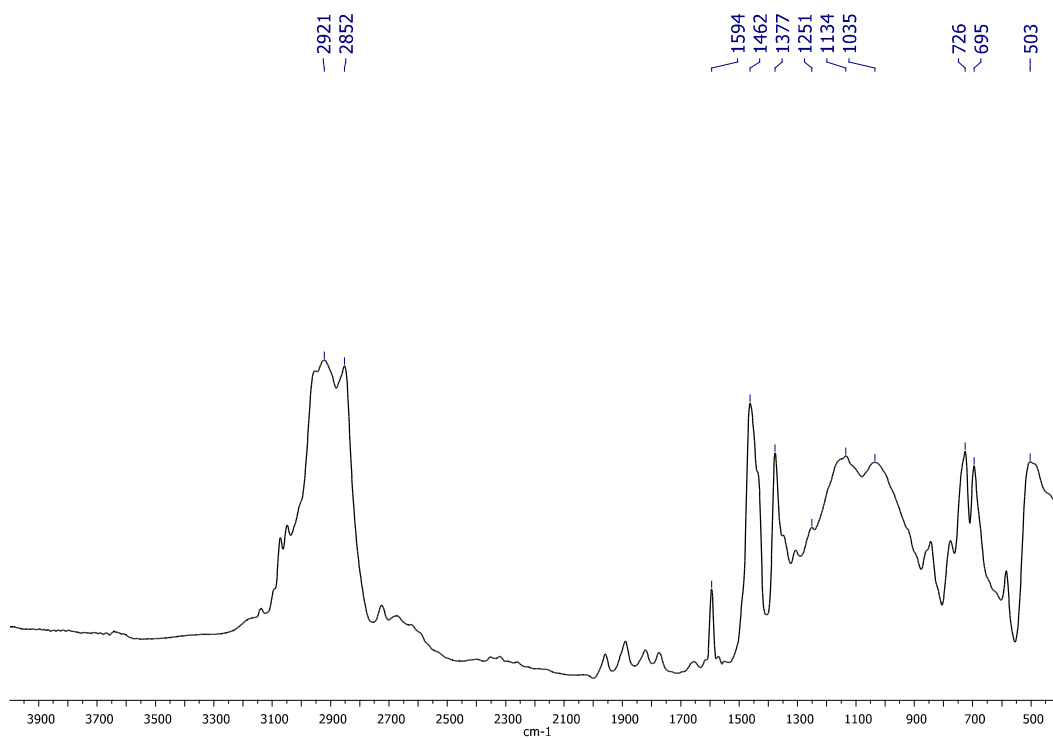


Рисунок 86. ИК-спектр блокированного л-ПФСС 36

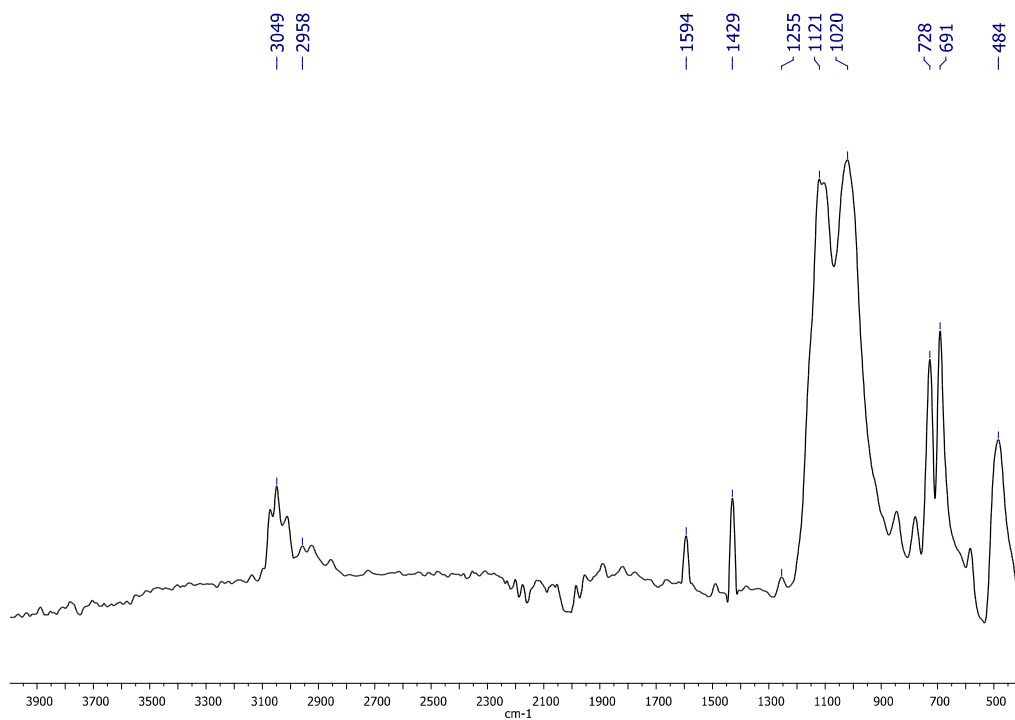


Рисунок 87. ИК-спектр блокированного л-ПФСС 37

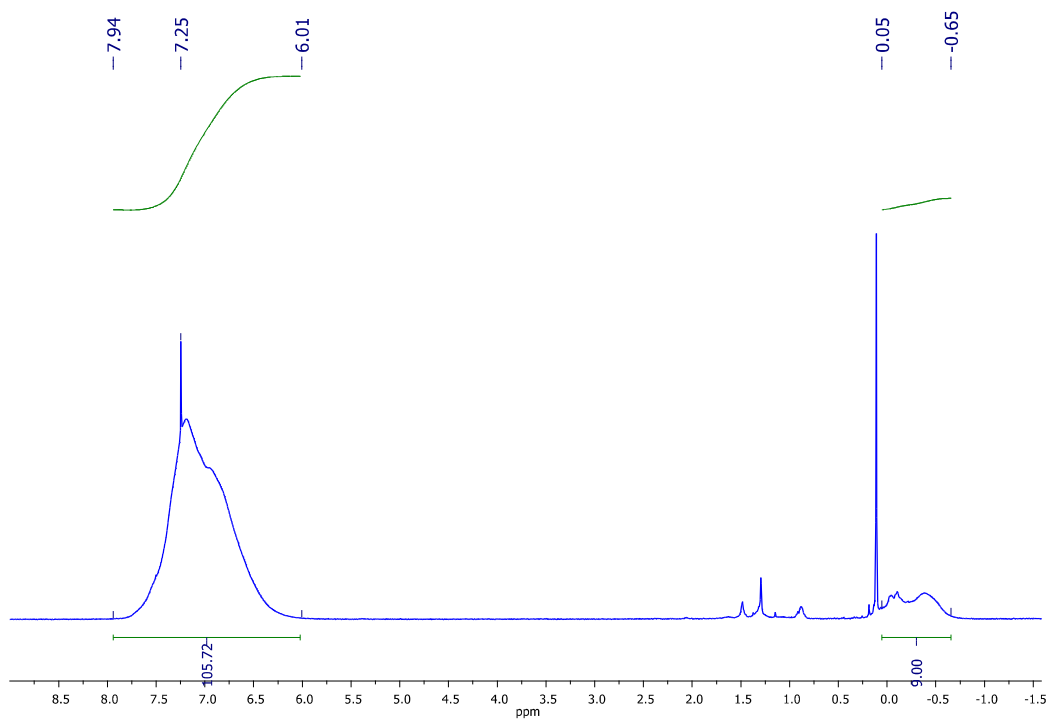


Рисунок 88. ^1H ЯМР-спектр л-ПФСС 35

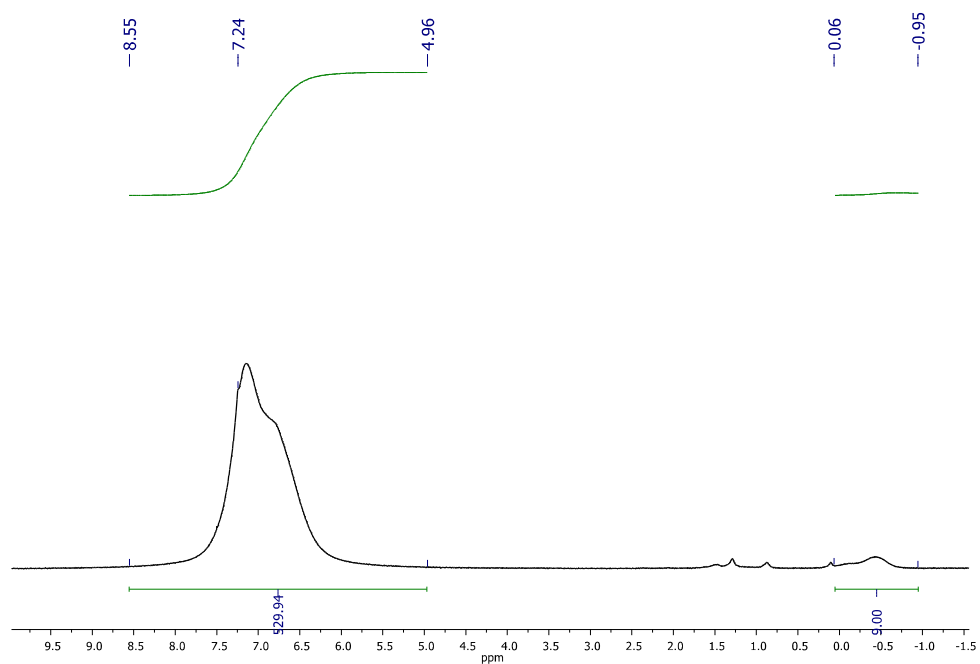


Рисунок 89. ^1H ЯМР-спектр л-ПФСС 36

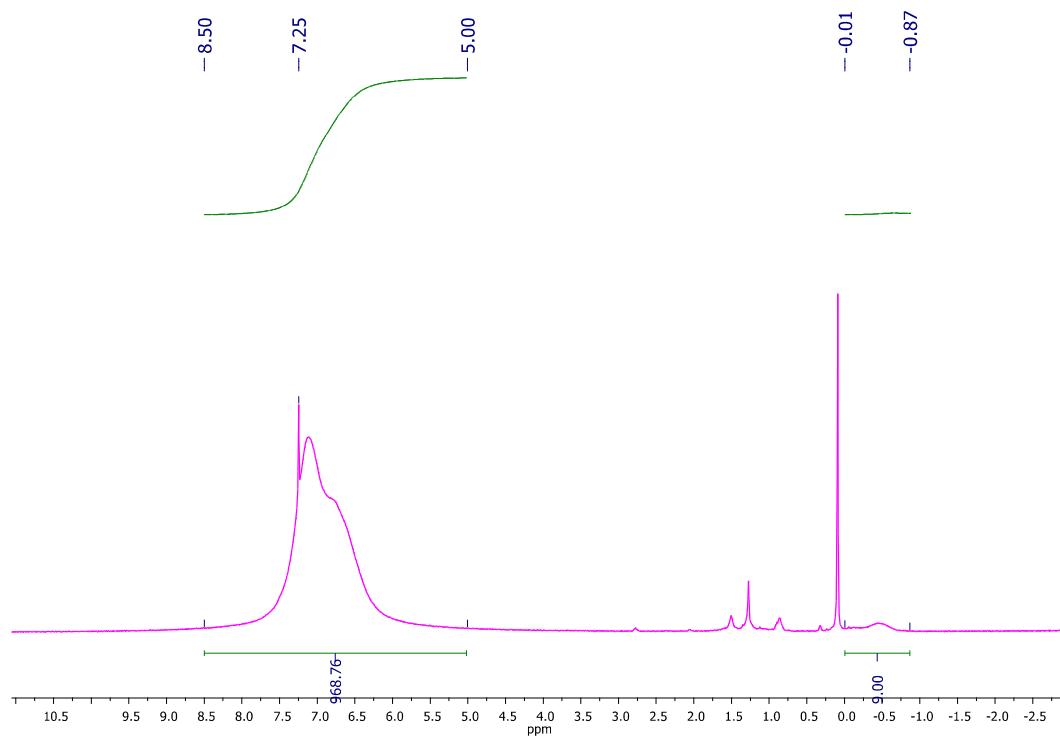


Рисунок 90. ^1H ЯМР-спектр л-ПФСС 37

Нужно отметить, что три выбранных нами образца полимера, были использованы для получения пленок из 1%-ных растворов в толуоле путем полива на целлофановую подложку.

Образцы л-ПФСС, полученные при 100°C **36** и 150°C **27**, образуют прозрачные прочные пленки, в то время как образец полимера с более низкой молекулярной массой, полученный при 30°C **35**, не способен к пленкообразованию (Рисунок 91).



Рисунок 91. Фотографии пленок из л-ПФСС **35-37**

3.3.1. Исследование структуры синтезированных л-ПФСС

Известно, что образцы л-ПФСС, полученные классическим высокотемпературным методом, предложенным Brown, имеют дефектную структуру [119], т.е. содержание групп $-\text{SiOH}$ в полимерах превышает теоретическое значение. Соотношение измеренных и рассчитанных значений содержания гидроксильных групп может дать информацию о дефектности полученных полимеров.

Поэтому, остаточные силанольные группы во всех трех синтезированных образцах л-ПФСС **35-37** были заблокированы триметилхлорсиланом, и с помощью метода ЯМР-спектроскопии, по отношению сигналов метильных групп к фенильным, нами была установлена дефектность исследуемых полимеров. Из данных таблицы 10 видно, что дефектность структуры синтезированных л-ПФСС возрастает пропорционально молекулярной массе. В то же время, для образца **35**, полученного в самых мягких условиях, это значение близко к теоретическому. Содержание метильных групп, (следовательно, и групп $-\text{SiOH}$) уменьшается с увеличением M_w образцов, что указывает на его преимущественно линейно-лестничную структуру.

Таблица 10. Данные о дефектности образцов 35-37

Образец	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	Wтеор. ОН, %масс.	Wямр ОН, %масс.	Wямр / Wтеор.	Количество PhSiO _{1,5} звеньев на одну ОН- группу
35	14	22	12	0.550	0.62	1.1	21
36	117	162	67	0.100	0.14	1.4	105
37	558	549	197	0.035	0.07	1.9	193

3.3.1.1. Порошковый рентгенофазовый анализ

На дифрактограммах образцов 35-37 наблюдается по два дифракционных максимума – первый основной пик с дифракционным максимумом $2\theta = 7.2 - 7.3^\circ (d_1)$ и второй слабый и широкий с максимумом $2\theta = 19.7 - 19.8^\circ (d_2)$ соответствующих межплоскостным расстояниям в макромолекуле (Рисунок 92, Таблица 11). Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными, описанными в литературе по л-ПФСС [69].

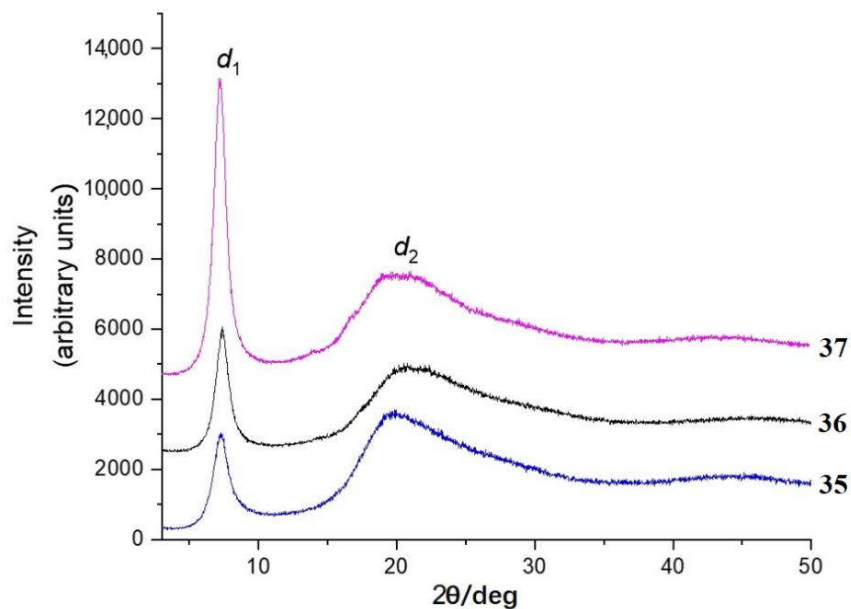


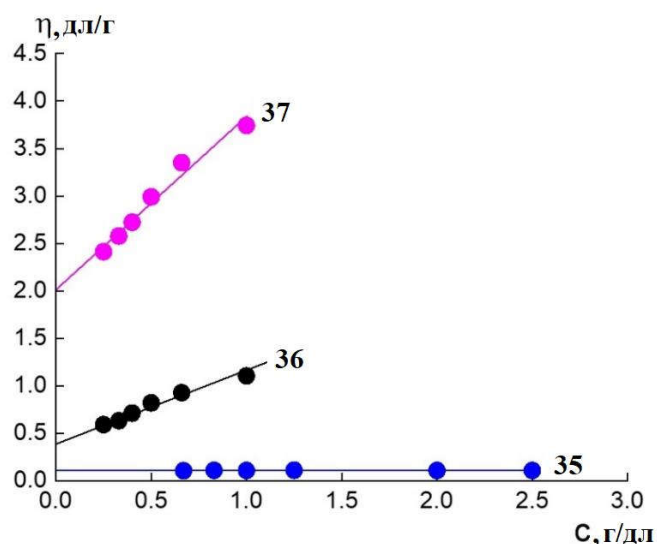
Рисунок 92. Дифрактограммы л-ПФСС 35-37

Таблица 11. Значения дифракционных максимумов для л-ПФСС 35-37

Образец	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$
25	12.2	4.5
26	12.3	4.4
27	12.2	4.5

3.3.1.2. Вискозиметрия в растворе

Л-ПФСС 35-37 были исследованы методом вискозиметрии в растворе. На рисунке 93 и в таблице 12 представлены значения характеристической вязкости растворов полученных полимеров в толуоле при 37°C, и величины их молекулярных масс M_η вычисленных по формуле $[\eta]=1.77 \cdot 10^{-5} \times M^{0.895}$, предложенной в [120].

**Рисунок 93.** Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора для л-ПФСС 35-37**Таблица 12.** Молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 35-37

Образец	$M_p, \text{кДа}$	$M_w, \text{кДа}$	$M_n, \text{кДа}$	$M_\eta, \text{кДа}$	$[\eta], \text{дл/г}$
35	14	22	12	16	0.1
36	117	162	67	73	0.4
37	558	549	197	443	2.2

Стоит отметить, что пониженная вязкость полимера **35** практически не зависит от концентрации исследуемых растворов. Возможно, это может указывать на глобулярный характер макромолекул данного образца.

Все полученные нами зависимости приведенной вязкости согласуются с литературными данными [121].

3.3.2. Исследование свойств синтезированных л-ПФСС

3.3.2.1. Термогравиметрический анализ

Образцы л-ПФСС **35-37** были изучены методом ТГА. Полученные результаты представлены на рисунке 94 (а и б) и в таблице 13.

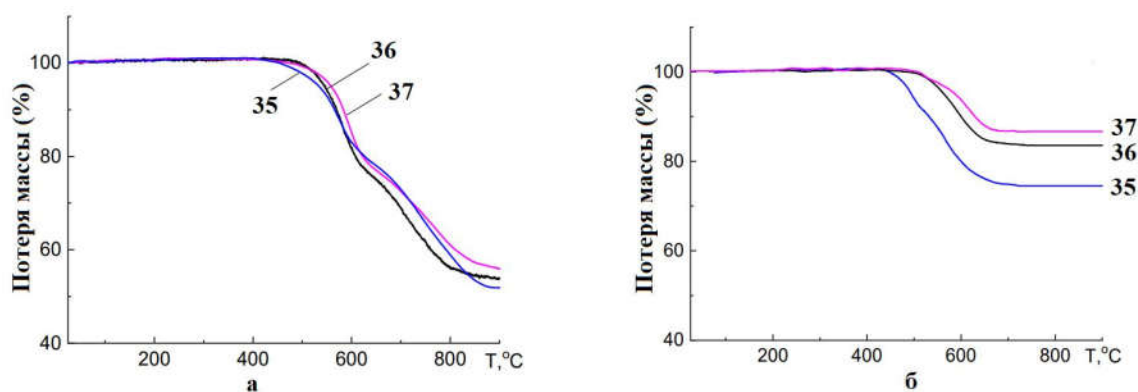


Рисунок 94. Кривые ТГА для л-ПФСС **35-37**, а - на воздухе, б - в аргоне, полученные при скорости нагрева 10 град/мин

Таблица 13. Термические данные л-ПФСС **35-37**

Образец	Воздух		Аргон	
	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$	Остаток, %	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$	Остаток, %
35	527	52	464	75
36	536	54	557	85
37	537	56	587	87

Из представленных данных видно, что синтезированные л-ПФСС обладают высокими температурами начала разложения как на воздухе (527°C), так и в аргоне (464°C). Стоит отметить, что термические характеристики, полученные для полимера **37**, превосходят все опубликованные ранее результаты [54].

3.3.2.2. Механические исследования

Механические свойства полимеров, полученных при 100 и 150°C (**36** и **37**) были изучены методом одноосного растяжения (Рисунок 95, Таблица 14).

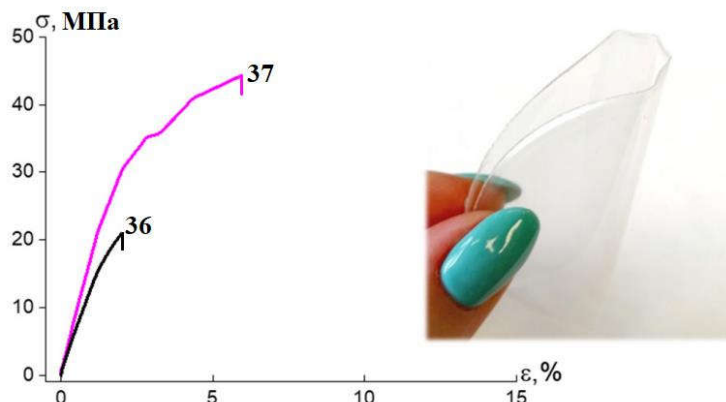


Рисунок 95. Кривые растяжения л-ПФСС **36** и **37**

Таблица 14. Механические характеристики л-ПФСС **36** и **37**

Образец	Мр, кДа	Е, МПа	σ, МПа	ε _p , %
36	117	1300	21 ± 2	2 ± 0.2
37	558	1700	44 ± 4	6 ± 0.6

Пленка, полученная из полимера **37**, синтезированного при 150°C и имеющего наибольшую молекулярную массу показала лучшие механические характеристики. Найденные значения разрывного напряжения (σ) и удлинения (ϵ) для полимера **37** соответствуют лучшим характеристикам, описанным для л-ПФСС в литературе на настоящий момент [54].

Кривая л-ПФСС **36** почти линейна и соответствует деформации Гука. Это говорит о том, что в этом полимере практически отсутствует сегментарная подвижность или подвижность макромолекул в целом. В то же время образец **37** ведет себя несколько иначе, что можно наблюдать по отклонению кривой растяжения. Это можно объяснить большей дефектностью образца **37**. Дефекты могут нарушить структуру двухтяжевой цепи. В нем появляются так называемые шарниры, то есть места, где возможно вращение вокруг силоксановой связи. Вполне вероятно, что сегментарная подвижность появляется в молекуле с

достаточным количеством таких шарниров. В результате предельная деформация образца **37** увеличивается до 6%, что в три раза больше, чем у образца **36**.

Еще один важный и очень интересный результат был получен при исследовании механических свойств образцов **34** ($M_w = 1057$ кДа) и **37** ($M_w = 549$ кДа) при различных температурах испытания (Рисунок 96 (а и б для образцов **34** и **37** соответственно) и Таблица 15).

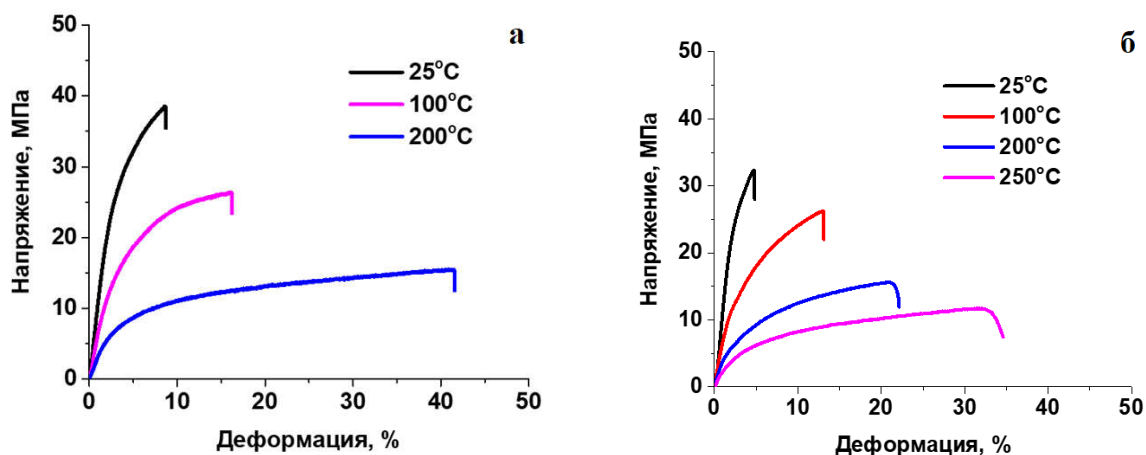


Рисунок 96. Кривые растяжения л-ПФСС **34** (слева) и **37** (справа) при различных температурах

Таблица 15. Механические характеристики л-ПФСС **34** и **37** при различных температурах

Образец	Температура испытаний, °С	Е, Мпа	σ , МПа	ϵ , %
34	25	1167	$39 \pm 3,9$	$9 \pm 0,9$
	100	695	$26 \pm 2,6$	$16 \pm 1,6$
	200	327	$16 \pm 1,6$	$42 \pm 4,2$
37	25	1331	$31 \pm 3,1$	$4 \pm 0,4$
	100	665	$28 \pm 2,8$	$14 \pm 1,4$
	200	394	$16 \pm 1,6$	$22 \pm 2,2$
	250	236	$12 \pm 1,2$	$31 \pm 3,1$

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры испытаний от 25 до 200°C (для образца 34) и до 250°C (для образца 37) 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 [122]. 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.

3.3.2.3. Краевой угол смачивания

В ходе работы нами были получены и изучены пленки двух полимеров (36 и 37) отлитые из бензола, которые были затем исследованы методом определения краевого угла смачивания. Было установлено, что краевой угол смачивания для пленок, полученных из бензола, не зависит от молекулярной массы л-ПФСС и составляет 92° для всех образцов.

Тогда нами был взят наиболее высокомолекулярный образец 37 и были отлиты пленки из дихлорэтана и хлороформа (Рисунок 97, Таблица 16).

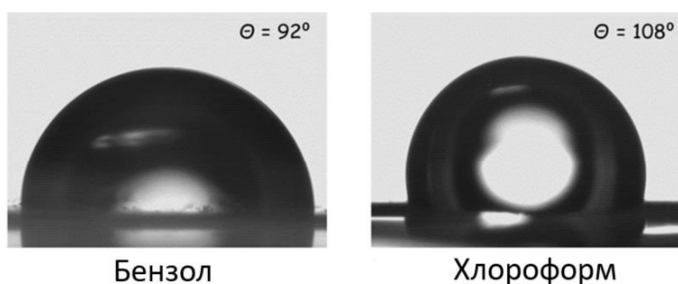


Рисунок 97. Фотографии краевых углов смачивания для пленок полимера 37, полученных из бензола и хлороформа

Таблица 16. Значения краевых углов смачивания для пленок полимера 37, полученных из бензола, дихлорметана и хлороформа

Образец	Мр, кДа	Растворитель	Θ
37	558	Бензол	92°
		Дихлорметан	102°
		Хлороформ	108°

Оказалось, что важным фактором, определяющим величину краевого угла смачивания, является природа растворителя, от которого сильно зависит морфология поверхности отлитой из него пленки.

Так, для пленки полимера 37 отлитой из бензола, как уже отмечалось, краевой угол смачивания составляет 92° , тогда как для пленок этого же полимера, полученных из дихлорметана и хлороформа значение угла составляет 102° и 108° , соответственно.

В заключение данной главы можно сказать, что за третий этап работы нами была подтверждена лестничная структура синтезированных полимеров, а их свойства были изучены комплексом физико-химических методов анализа. Главным, на что нужно обратить внимание, является то, что в ходе работы нами были получены л-ПФСС, которые отличаются меньшей хрупкостью по сравнению с л-ПФСС, полученными другими методами. Данное свойство, в сочетании с хорошими механическими ($E = 1700$ МПа, $\sigma = 44$ МПа, $\epsilon_p = 6\%$) и термическими характеристиками ($T_d^{5\%}$ более 500°C на воздухе и в аргоне) делает их перспективными объектами для использования в материаловедении.

3.3.3. Перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС

Как уже отмечалось, синтезированные в среде аммиака л-ПФСС, обладают нехарактерными для данного класса полимеров, улучшенными свойствами. Этот факт говорит о том, что они могут использоваться в тех областях, в которых л-ПФСС, полученные другими методами, не использовались ранее. Таким образом, важным этапом работы стала оценка перспектив практического применения полученных полимеров.

3.3.3.1. Первапорационные и газоразделительные свойства синтезированных л-ПФСС

Для задач выделения CO_2 и разделения ароматических/алифатических углеводородов перспективными являются мембранные процессы разделения. Мембранные технологии позволяют существенно снизить затраты на разделение

благодаря компактности, модульности, большей эффективности разделения и сниженным энергозатратам по сравнению с традиционными процессами. Высокая проницаемость, селективность, а также устойчивость при повышенных температурах являются ключевыми свойствами мембранных материалов при разработке мембран на их основе. Полимерные мембраны на основе стеклообразных полимеров в настоящее время доминируют на рынке из-за их относительно низкой стоимости, а также простоты получения и масштабируемости процесса формования [123]. Полисилоксановые полимеры находят применение в качестве материалов мембран [124], прежде всего, благодаря их высокой проницаемости, стабильности транспортных свойств, химической и термической устойчивости.

В данной работе нами была проведена оценка первапорационных и газоразделительных свойств синтезированных лестничных полифенилсилсесквиоксанов. В качестве исследуемого образца был выбран л-ПФСС 37 с молекулярной массой порядка 500 кДа, полученный путем конденсации *цис*-тетрафенилцикотетрасилоксантетраола в среде аммиака за 4 часа при температуре 150°C [125].

3.3.3.1.1. Вакуумная первапорация

Исследование мембраны, изготовленной из л-ПФСС в вакуумной первапорации при разделении смеси бензол-гексан показало, что л-ПФСС имеет высокий фактор разделения при разделении ароматических и алифатических углеводородов. Концентрацию бензола в гексане варьировали от 5 до 15% масс. Температура обрабатываемого раствора составляла 20°C, а давление в подмембранном пространстве 0.2 мбар. Было установлено, что максимальное значение фактора разделения – 126. Стоит отметить, что фактор разделения значительно снижается (в 4 раза) с ростом концентрации бензола в гексане. Возможно, это связано с набуханием мембраны при повышенных концентрациях бензола в смеси, что вызывает лучшее проникновение гексана через мембрану. При сравнении полученных результатов с литературными данными исследуемые в

данной работе мембраны из л-ПФСС продемонстрировали максимальные значения фактора разделения бензол/гексан (таблица 17).

Таблица 17. 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°C	0.035	126	Данное исследование
л-ПФСС	Бензол/гексан 10/90% Т=20°C	0.037	64	Данное исследование
л-ПФСС	Бензол/гексан 15/85% Т=20°C	0.039	32	Данное исследование
Полиуретан	Бензол/гексан 8/92% Т=40°C	0.020	9.5	[126]
Полиуретан	Бензол/гексан 50/50% Т=25°C	0.013	5.6	[126]
Полиуретан	Бензол/гексан 10/90% Т=25°C	0.034	25	[127]

Полиэтиленоксидимид	Бензол/гексан 40/60% T=60°C	0.0009	7.5	[128]
Поливиниловый спирт	Бензол/гексан 20/80% T=50°C	0.005	3	[129]

3.3.3.1.2. Газотранспортные свойства

Газотранспортные свойства синтезированного в работе л-ПФСС были определены по методу Дайнесса-Баррера. Измерены коэффициенты проницаемости (P) и диффузии (D) по индивидуальным газам He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₄H₁₀, коэффициенты растворимости (S) были рассчитаны как отношение коэффициентов проницаемости к коэффициентам диффузии (таблица 18).

Таблица 18. 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
CO ₂	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

Высокие коэффициенты диффузии характерны для газов с наименьшим диффузионным диаметром – He и H₂ ($d_{ef}(\text{He}) = 2.10 \text{ \AA}$ и $d_{ef}(\text{H}_2) = 1.80 \text{ \AA}$).

Наибольший интерес вызывает высокий коэффициент газопроницаемости диоксида углерода. Такая величина коэффициента проницаемости CO_2 обеспечивает повышенную селективность материала в отношении диоксида углерода: $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 10.5$ и $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20$. Полученные разделительные свойства материала очерчивают круг потенциального применения для задач выделения CO_2 из природного и дымовых газов.

Таким образом, нами была показана возможность использования л-ПФСС в качестве материала для мембран, эффективных при разделении ароматических и алифатических углеводородов, а также смесей, содержащих CO_2 и N_2 .

Также стоит отметить, что помимо исследования первапорационных и газоразделительных свойств л-ПФСС, была показана возможность формирования полволоконных мембран (Рисунок 98). Главным отличием полволоконных мембран от мембран других типов, является очень большая площадь фильтрующей поверхности при минимальных габаритах самой системы. Другим немаловажным достоинством является возможность их регенерации от накопленных загрязнений методом обратной промывки.

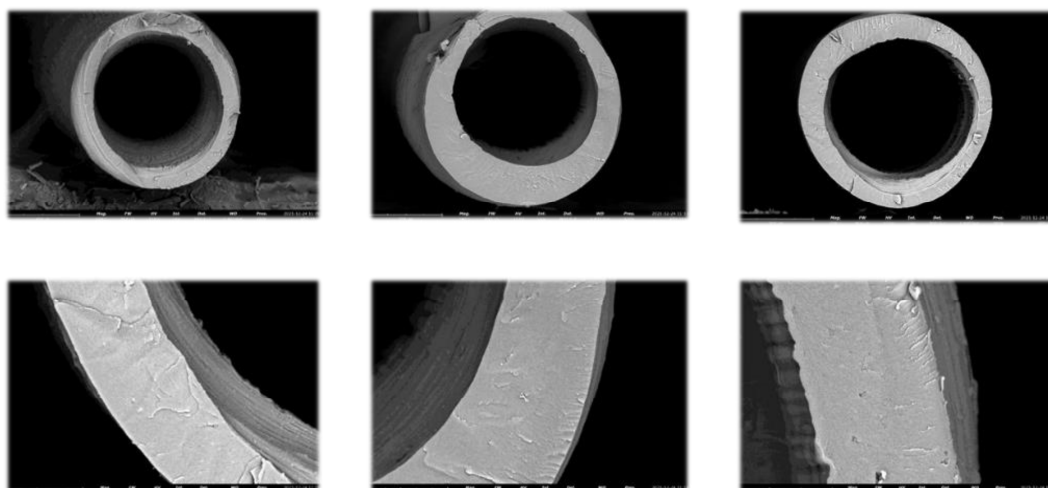


Рисунок 98. Полволоконные мембраны из л-ПФСС.

Мембраны были получены из 10%-ого раствора л-ПФСС в N-метилпирролидоне. Раствор полимера на игле-носителе выдерживали в осадителе (вода) в течение 120 минут.

3.3.3.2. Использование л-ПФСС в качестве защитных покрытий от атомарного кислорода

В настоящее время широко используются космические системы дистанционного зондирования земли на базе малых космических аппаратов (МКА). Среда околоземной орбиты на высотах 200-800 км агрессивна по отношению к покрытиям на основе полимерных материалов: высокий вакуум, ультрафиолетовое излучение, перепады температур, заряженные частицы, микрометеориты, атомарный кислород (АО) и т.д. [130; 131]. Среди этих факторов наибольшую опасность для полимеров, используемых во внешних элементах конструкции МКА, представляет АО, набегающий поток которого вызывает их эрозию и деструкцию, что приводит к сокращению срока службы [132].

Силоксановые полимеры относятся к классу безуглеродных материалов, скорость эрозии которых при воздействии АО на один-два порядка ниже, чем у органических полимеров [133]. В настоящее время силиконы, благодаря своей способности образовывать неорганический защитный слой при воздействии АО, играют роль “второго компонента” для полиимидов. Таким образом, нанесение силиконов, в том числе полиэфирного олигомерного силсесквиоксана, в виде тонких покрытий на полиимидные поверхности [134] или введение силоксановых блоков в состав полиимидных макромолекул [135; 136] резко повышает устойчивость этих полимеров к негативным факторам космической среды.

В данной работе мы решили изучить устойчивость л-ПФСС к атомарному кислороду [137] и в качестве исследуемого образца нами был выбран сверхвысокомолекулярный полимер **34**.

На рисунке 99 представлена зависимость удельной потери массы от флуенса АО (F) для образца **34**. 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.

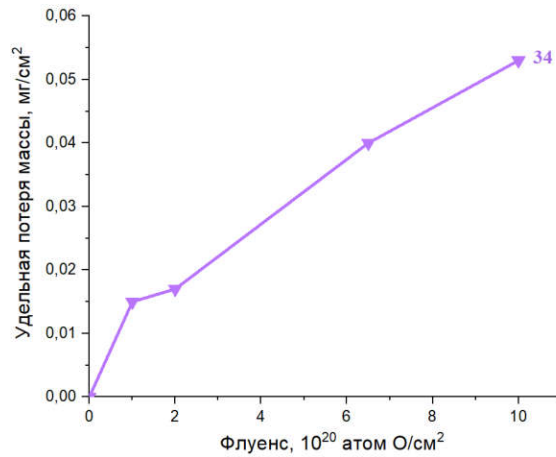


Рисунок 99. Зависимость удельной потери массы от флуенса АО для л-ПФСС 34

Также было установлено, что при $F = 10 \times 10^{20}$ атом О/см², значение коэффициента эрозии для исследуемого образца 34 ($4,8 \times 10^{-26}$ см³/атом О) на два порядка ниже, чем у Каптона (3×10^{-24} см³/атом О) – материала, который наиболее часто используется в различных космических летательных аппаратах. Таким образом, можно сказать, что л-ПФСС обладают очень высокими характеристиками в отношении стойкости к АО, что сопоставимо с лучшими полиимидными композициями.

Стоит также отметить, что при воздействии потока кислородной плазмы, пленка из л-ПФСС 34 сохраняет свою целостность и не растрескивается, а также сохраняет высокую прозрачность ($T \sim 85\%$) (Рисунок 100).

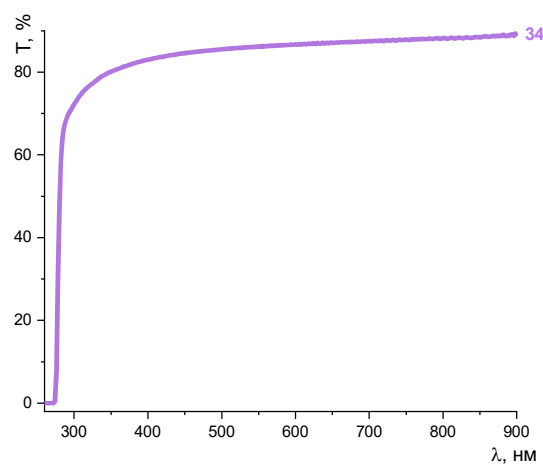


Рисунок 100. Спектр пропускания л-ПФСС 34 после воздействия АО

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

3.3.4. Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии»

3.3.4.1. Регенерация аммиака

В настоящее время в химии большой упор делается на разработку высокоэкологичных подходов к синтезу соединений различных классов. Отказ от классических растворителей и катализаторов в пользу неорганических сред, которые могут выполнять роль как первого, так и второго, является одним из таких подходов. Однако, при использовании таких сред встает вопрос об их дальнейшей утилизации или регенерации. В данной работе, эта проблема была решена разработкой метода 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 101), что позволяет использовать его повторно.



Рисунок 101. 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 102, 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.

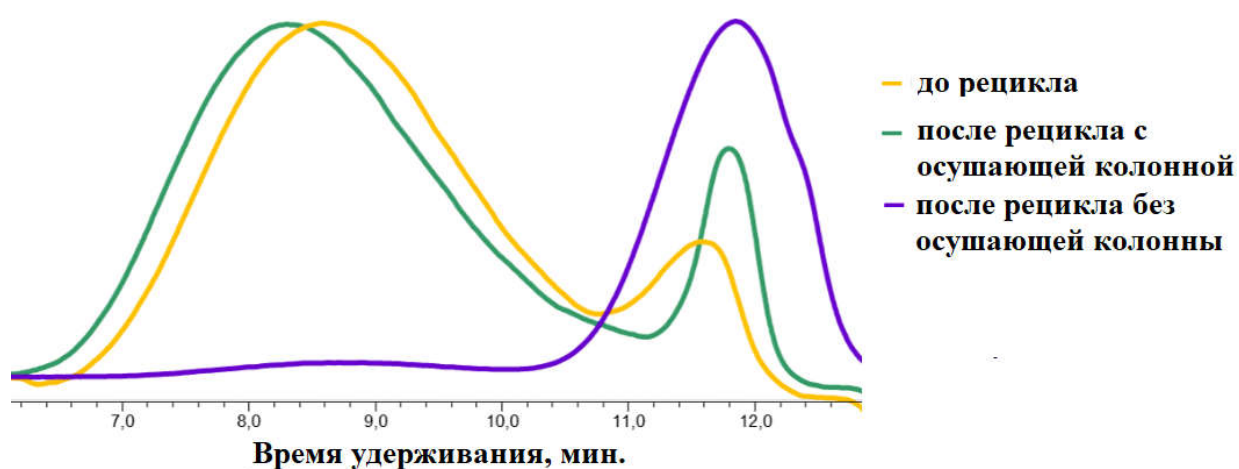


Рисунок 102. Кривые ГПХ экспериментов с рециклом аммиака.

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

3.3.4.2. Переработка л-ПФСС до исходного мономера

Еще одним важным аспектом, требующим внимания, является переработка л-ПФСС. Эта проблема актуальна для всех видов полимеров, особенно для высокомолекулярных. Без внешних агрессивных факторов полимеры очень долго разлагаются, тем самым загрязняя окружающую среду. Необходима возможность рецикла уже использованных изделий, что предотвращает их неэффективную утилизацию, а также дает возможность создания новых материалов из исходных соединений.

В связи с этим 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 104).

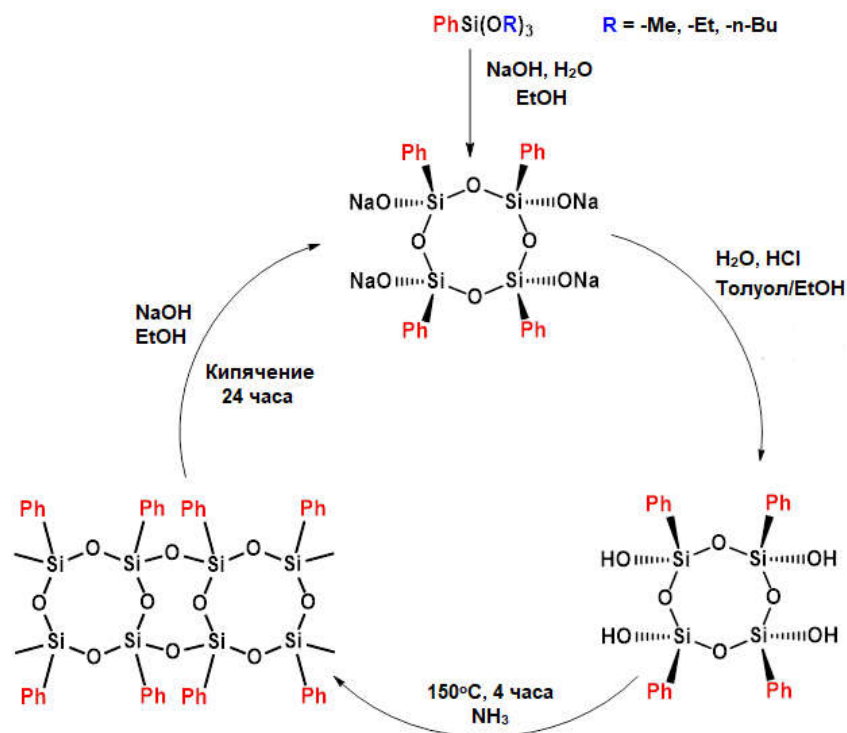


Рисунок 103. Схема переработки л-ПФСС до исходного мономера *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола

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.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Реагенты и методы исследования

Растворители были подготовлены в соответствии с ранее описанными методиками [138]. NaOH – коммерческий продукт (Fluka), HCl, пиридин, триметилхлорсилан, фенилтриэтоксисилан, трифенилсиланол, дифенилсиландиол, тетрафенилдисилоксандиол – коммерческие продукты (Acros). Безводный аммиак – коммерческий продукт (Spectra Gases Inc).

ЯМР-спектры ^1H , ^{13}C и ^{29}Si регистрировали на приборе Varian Inova 400 (400.0, 150.93 и 79.5 МГц соответственно). Внутренний стандарт – тетраметилсилан. Растворитель – CDCl_3 .

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-спектрометра с Фурье - преобразователем Bruker "Tensor 37" (Германия).

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографе: "Shimadzu" (Япония, Германия), детекторы - рефрактометр РИД - 20А и фотодиодным детектором SPD-M20А, колонка - Phenogel 10^5 \AA (размер (300 x 7.8 мм)); элюент - тетрагидрофуран. Внутренний стандарт – полистирол.

Исследование методом ТГА проводили на приборе Derivatograph-C, (МОМ, Венгрия) на воздухе и в аргоне при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Приведенную вязкость разбавленных растворов полученных полимеров определяли в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде с “висящим” уровнем в диапазоне концентраций 0.1-2,5 г/дл при $37 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) в геометрии фокусировки Брэгга-Брентано с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, угловой шаг составлял $0,02^\circ$, скорость сканирования составляла 1-2 град/мин. Образцы были помещены на плоские держатели.

Механические свойства образцов оценивали на испытательной машине LLOYD Instruments LR5K Plus со скоростью растяжения 100 мм/мин. (Великобритания).

4.2. Синтетическая часть

4.2.1. Методика синтеза фенилсилантриола

Фенилсилантриол – получен по ранее описанной методике [139]. Фенилтриметоксисилан (26.7 г, 134.5 ммоль) при температуре 3 – 5°C и интенсивном перемешивании медленно прикапывают в колбу, снабженную мешалкой и термометром, в которую предварительно загружают воду (14.5 мл) и уксусную кислоту (0.09 мл). После окончания прикапывания раствор перемешивают в течение 6 часов. Далее, выпавший белый осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают водой и гексаном, и затем сушат в вакуум-сушильном шкафу при 30°C. Выход продукта реакции: 92%.

¹H ЯМР (400 MHz, (CD₃)₂CO, ppm): δ 7.71 (d, 2H), 7.39 (t, 1H), 7.29 (t, 2H), 5.51 (s, 4H).

ИК (v/cm⁻¹): 3237, 1643, 1593, 1430, 1134, 1049, 921, 908, 884, 860, 745, 699, 488.

Элементный анализ найдено, %: C, 46.52; H, 5.34; Si, 18.14; вычислено для C₆H₈SiO₃ %: C, 46.13; H, 5.16; Si, 17.98.

4.2.2. Общая методика реакции конденсации фенилсодержащих силанолов в среде аммиака

Трифенилсиланол, дифенилсиландиол, тетрафенилдисилоксандиол или фенилсилантриол загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при необходимой температуре в течение определенного времени, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукты реакций были получены в виде порошков белого цвета. Загрузки исходных реагентов, условия проведения синтезов и выходы целевых продуктов указаны в таблице 19.

Таблица 19. Загрузки исходных реагентов, условия проведения синтезов и выходы целевых продуктов для образцов 5-7

Образец	Исходный мономер	Концентрация мономера, масс.% (по отношению к NH ₃)	Продукт реакции	Температура, °С	Время реакции, ч	Выход, %
5	Трифенилсиланол	20	Гексафенилди- силоксан	100	8	98
6	Дифенилсиландиол	20	Октафенилци- клотетрасило- ксан	30	1	98
6	Тетрафенилди- лдисилоксан- диол	20	Октафенилци- клотетрасило- ксан	30	1	96
7	Фенилсилантриол	20	Олигомерный фенилсилсеск- виоксан	30	1	95

Образец 5:

¹H ЯМР (400.0 MHz, CDCl₃, ppm): 7.51 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, -C₆H₅), 7.40 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, -C₆H₅), 7.29 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, -C₆H₅).

¹³C ЯМР (150.93 MHz, CDCl₃, ppm): δ 135.57, 135.30, 129.92, 127.82, 77.39, 77.14, 76.88.

²⁹Si ЯМР (79.5 MHz, CDCl₃, ppm): δ - 18.49.

ИК (KBr, ν/cm⁻¹): 3066 – 3014, 1428, 1118, 1093, 740, 712, 515, 483.

Элементный анализ: найдено %: C, 80.88; H, 5.64; Si, 10.49; вычислено для C₃₆H₃₀OSi₂ %: C, 80.85; H, 5.65; O, 2.99; Si, 10.50.

Масс-спектрометрия (ESI) *m/z* вычислено: C₃₆H₃₀OSi₂ [(M+nNH₄)⁺]: 552.1800, найдено: 552.2173; [(M+nNa)⁺]: 557.1800, найдено: 557.1727; [(M+nK)⁺]: 573.1800, найдено: 573.1467.

Образец 6 (полученный из дифенилсиландиола):

¹H ЯМР (400.0 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.49 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, -C₆H₅), 7.36 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, -C₆H₅), 7.20 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, -C₆H₅).

^{13}C ЯМР (150.93 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 134.42, 130.07, 127.66.

^{29}Si ЯМР (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ - 43.05.

ИК (KBr, v/cm^{-1}): 3070 – 3021, 1591, 1429, 1123, 1099, 719, 699, 528, 493.

Элементный анализ: найдено %: C, 72.72; H, 5.09; Si, 14.17; вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_4$ %: C, 72.69; H, 5.08; O, 8.07; Si, 14.16.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено: $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_4$ $[(\text{M}+\text{nNH}_4)^+]$: 810.2000, найдено: 810.2342; $[(\text{M}+\text{nNa})^+]$: 815.2000, найдено: 815.1896; $[(\text{M}+\text{nK})^+]$: 831.2000, найдено: 831.1635.

Образец 6 (полученный из тетрафенилдисилоксандиола):

^1H ЯМР (400.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 7.49 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.20 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$).

^{13}C ЯМР (150.93 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 134.42, 130.07, 127.66.

^{29}Si ЯМР (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ - 43.05.

ИК (KBr, v/cm^{-1}): 3070 – 3021, 1591, 1429, 1123, 1099, 719, 699, 528, 493.

Элементный анализ: найдено %: C, 72.71; H, 5.10; Si, 14.18; вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_4$ %: C, 72.69; H, 5.08; O, 8.07; Si, 14.16.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено: $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_4$ $[(\text{M}+\text{nNH}_4)^+]$: 810.2000, найдено: 810.2342; $[(\text{M}+\text{nNa})^+]$: 815.2000, найдено: 815.1896; $[(\text{M}+\text{nK})^+]$: 831.2000, найдено: 831.1635.

Образец 7:

^1H ЯМР (400.0 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.34– 7.79 (m).

^{13}C ЯМР (150.93 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 134.07, 129.98, 127.54.

^{29}Si ЯМР (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ - 80.04.

ИК (KBr, v/cm^{-1}): 3623 – 3435, 3074 – 3011, 1596, 1432, 1134 – 1032, 731, 696, 499 – 429.

Элементный анализ: найдено %: C, 55.39; H, 3.83; Si, 22.32; вычислено для $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}$ %: C, 55.38; H, 3.85; O, 18.46; Si, 22.31.

4.2.3. Методика синтеза *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанолята натрия

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия был получен согласно методике [140].

В колбу поочередно загружают фенилтриэтоксисилан (12.91 г, 50.4 ммоль), NaOH (2.3г, 57.5 ммоль), воду (0.97 г, 52.9 ммоль) и этанол (60 мл). Раствор кипятят в течение 1 часа, после чего останавливают реакцию и дают ему остыть. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают на фильтре Шотта. Выход продукта реакции: 90%.

Элементный анализ: найдено, %: C, 5.05; H, 8.69; Si, 8.22; Na, 6.78; вычислено для $C_{24}H_{24}Si_4Na_4O_8$, %: C, 50.12; H, 8.41; Si, 8.37; Na, 6.85.

4.2.4. Методика синтеза *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол был получен согласно методике [141].

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия (15.0 г, 23.4 ммоль), растворяют в смеси толуол (95 мл) / этанол (50 мл) и прикапывают в раствор 100 мл воды, содержащей 13 мл соляной кислоты при температуре 3-5 °С при интенсивном перемешивании. Белый осадок, образовавшийся во время реакции, отделяют фильтрованием и промывают водой до нейтральной среды. Затем промывают толуолом и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 30°C в течение 24 часов. Выход продукта реакции: 85%.

1H ЯМР (400 MHz, $(CD_3)_2CO$, ppm): δ 7.54 (d, 2H), 7.35 (t, 1H), 7.21 (t, 2H), 6.23 (s, 4 H).

^{29}Si ЯМР (99.325 MHz, $(CD_3)_2CO$, ppm): δ - 69.65.

ИК (ν/cm^{-1}): 3853, 3749, 3671, 3649, 3261, 2165, 1679, 1649, 1565, 1541, 1432, 1134, 1110, 939, 903, 731, 672, 579, 487.

Элементный анализ найдено, %: C, 52.17; H, 4.32; Si, 20.31; вычислено для $C_{24}H_{24}Si_4O_8$ %: C, 52.14; H, 4.38; Si, 20.33.

4.2.5. Общая методика конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при необходимой температуре в течение определенного времени, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукты реакций были получены в виде порошков белого цвета. Загрузки исходных реагентов, условия проведения синтезов и выходы целевых продуктов указаны в таблице 20.

Таблица 20. Загрузки исходных реагентов, условия проведения синтезов и выходы целевых продуктов для образцов *9 – 18, 21 – 26, 30* и *35-37*

Образец	Концентрация мономера, масс% (по отношению к NH_3)	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время реакции, ч	Выход, %
<i>9</i>	2	30	4	99
<i>10</i>	10	30	4	99
<i>11</i>	20	30	4	98
<i>12</i>	60	30	4	97
<i>13</i>	20	30	4	98
<i>14</i>	20	30	8	97
<i>15</i>	20	30	13	97
<i>16</i>	20	30	24	99
<i>17</i>	20	30	168	98
<i>18</i>	20	30	4	97
<i>21</i>	20	30	4	98
<i>22</i>	20	50	4	98
<i>23</i>	20	100	4	97
<i>24</i>	20	150	4	98

25	20	200	4	99
26	20	300	4	99
30	20	150	4	91
35	20	30	4	92
36	20	100	4	90
37	20	150	4	89

Образец 9:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.04 – 7.97 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3369, 2918 – 2848, 1588, 1460, 1381, 1129 – 1031, 730, 693, 506.

ГПХ: $M_p = 6.1$ кДа; PDI = 1.9.

Образец 10:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.94 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3320, 2923 – 2841, 1594, 1454, 1389, 1123 – 1030, 723, 701, 499.

ГПХ: $M_p = 6.8$ кДа; PDI = 2.2.

Образец 11:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.00 – 7.96 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3401, 2915 – 2833, 1589, 1463, 1396, 1126 – 1035, 733, 698, 502.

ГПХ: $M_p = 5.1$ кДа; PDI = 1.9.

Образец 12:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.02 – 7.94 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3350, 2899 – 2825, 1593, 1455, 1400, 1131 – 1034, 728, 703, 496.

ГПХ: $M_p = 4.0$ кДа; PDI = 1.8.

Образец 13:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.02 – 7.90 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3374, 2922 – 2851, 1591, 1461, 1374, 1133 – 1039, 726, 690, 500.

ГПХ: $M_p = 5.1$ кДа; PDI = 1.9.

Образец 14:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.05 – 7.92 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3365, 2916 – 2857, 1585, 1470, 1367, 1128 – 1041, 716, 697, 504.

ГПХ: $M_p = 6.3$ кДа; PDI = 2.0.

Образец 15:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.01 – 7.94 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3343, 2930 – 2842, 1601, 1469, 1379, 1131 – 1036, 730, 703, 497.

ГПХ: $M_p = 7.8$ кДа; PDI = 2.2.

Образец 16:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.08 – 8.01 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3393, 2909 – 2826, 1591, 1466, 1372, 1129 – 1042, 724, 698, 501.

ГПХ: $M_p = 8.5$ кДа; PDI = 2.3.

Образец 17:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.05 – 7.96 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3403, 2918 – 2835, 1600, 1489, 1365, 1135 – 1040, 732, 701, 498.

ГПХ: $M_p = 8.7$ кДа; PDI = 2.4.

Образец 18:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.92 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3350, 2924 – 2842, 1604, 1498, 1361, 1143 – 1049, 728, 689, 507.

ГПХ: $M_p = 5.1$ кДа; PDI = 1.9.

Образец 21:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.00 – 7.89 (br. s).

ИК (v/cm^{-1}): 3358, 2894 – 2821, 1589, 1464, 1403, 1129 – 1034, 734, 701, 499.

ГПХ: $M_p = 9.4$ кДа; PDI = 1.9.

Образец 22:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.02 – 7.91 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3371, 2911 – 2862, 1591, 1472, 1372, 1135 – 1049, 725, 695, 506.

ГПХ: $M_p = 14.7$ кДа; PDI = 2.4.

Образец 23:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.01 – 7.93 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3322, 2918 – 2838, 1601, 1462, 1394, 1127 – 1032, 732, 705, 503.

ГПХ: $M_p = 95.3$ кДа; PDI = 2.3.

Образец 24:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.90 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3400, 2921 – 2829, 1596, 1488, 1362, 1131 – 1043, 729, 700, 499.

ГПХ: $M_p = 461.7$ кДа; PDI = 2.5.

Образец 25:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.05 – 7.95 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3356, 2931 – 2849, 1593, 1502, 1371, 1143 – 1051, 724, 692, 501.

ГПХ: $M_p = 361.6$ кДа; PDI = 3.2.

Образец 26:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.93 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3401, 2923 – 2839, 1603, 1492, 1371, 1137 – 1044, 736, 705, 494.

ГПХ: $M_p = 56.4$ кДа; PDI = 7.3.

Образец 30:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : - 0.65 – 0.05 (br. s), 5.98 – 7.91 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2932 – 2846, 1601, 1459, 1364, 1133 – 1039, 721, 701, 500.

ГПХ: $M_p = 276.5$ кДа; PDI = 2.8.

4.2.6. Методика синтеза сверхвысокомолекулярного л-ПФСС

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (1 г) загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при температуре 150°C в течение 4 часов, после чего удаляли

аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Затем, в автоклав закачивали свежую порцию аммиака и проводили конденсацию при таких же условиях. Продукт реакции (**34**) был получен в виде порошка белого цвета с выходом 88%.

4.2.7. Общая методика блокирования остаточных силанольных групп триметилхлорсиланом

Раствор продуктов конденсации (**30, 34, 35 – 37**) (1 г, 7.8 ммоль) в ТГФ (15 мл) добавляли к раствору триметилхлорсилана (1.27 г, 11.7 ммоль) и пиридина (0.92 г, 11.7 ммоль) в ТГФ (15 мл). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего добавляли толуол и проводили экстракцию водой. Затем органический слой отделяли от слоя воды, и последний еще раз экстрагировали толуолом. Затем органические слои объединяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили над сульфатом натрия. После окончания процесса растворитель перегоняли на роторном вакуумном испарителе (40°C, 77 мбар). Полученный блокированный продукт в виде белого пленкообразующего полимера сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 200°C.

4.2.8. Общая методика переосаждения л-ПФСС

Триметилсилильные образцы **34, 35 – 37** были переосаждены в системе ТГФ / этанол в соотношении 1/1.

¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: - 0.82 – 0.03 (br. s), 6.06 – 7.99 (br. s).

ИК (v/cm⁻¹): 2930 – 2855, 1601, 1459, 1375, 1133 – 1014, 739, 702, 506.

ГПХ: M_p = 1730.8 кДа; PDI = 2.3.

Образец 35:

¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: - 0.71 – 0.02 (br. s), 6.01 – 7.94 (br. s).

ИК (v/cm⁻¹): 2922 – 2852, 1594, 1462, 1380, 1130 – 1024, 727, 694, 494.

ГПХ: M_p = 14.2 кДа; PDI = 1.8.

Образец 36:

¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: - 0.95 – 0.04 (br. s), 6.02 – 7.94 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2921 – 2852, 1594, 1460, 1377, 1134 – 1035, 726, 695, 502.

ГПХ: $M_p = 116.6$ кДа; PDI = 2.4.

Образец 37:

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : - 0.87 – 0.01 (br. s), 5.00 – 8.50 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3017 – 2958, 1594, 1429, 1220 – 1120, 727, 691, 483.

ГПХ: $M_p = 558.4$ кДа; PDI = 2.8.

4.2.9. Общая методика конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака с последовательным циклом «конденсация-декомпрессия-конденсация»

Л-ПФСС (**18**) (0,97 г), полученный по методике **4.2.4.** загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при температуре 30°C в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Затем в автоклав закачивали свежую порцию аммиака, и повторно проводили реакцию конденсации при таких же условиях. Продукт реакции (**20**) был получен в виде порошка белого цвета с выходом 97%.

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.97 (br. s).

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2936 – 2860, 1599, 1457, 1365, 1136 – 1020, 731, 699, 491.

ГПХ: $M_p = 12.0$ кДа; PDI = 2.4.

4.2.10. Общая методика конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака с добавлением воды

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол и воду загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при необходимой температуре в течение определенного времени,

после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукты реакций были получены в виде порошков белого цвета. Загрузки исходных реагентов, условия проведения синтезов и выходы целевых продуктов указаны в таблице 21.

Таблица 21. Загрузки исходных реагентов, условия проведения синтезов и выходы целевых продуктов для образцов 27 – 29

Образец	Концентрация мономера, масс.% (по отношению к NH ₃)	Концентрация H ₂ O, мол.% (по отношению к мономеру)	Температура, °C	Время реакции, ч	Выход, %
27	20	3×10^{-2}	150	4	97
28	20	15×10^{-2}	150	4	98
29	20	30×10^{-2}	150	4	97

Образец 27:

ГПХ: $M_p = 134.1$; PDI = 2.6.

Образец 28:

ГПХ: $M_p = 120.7$; PDI = 3.8.

Образец 29:

ГПХ: $M_p = 2.9$; PDI = 2.4.

4.2.11. Методика взаимодействия триметилсилильного л-ПФСС, с водой в среде аммиака

Триметилсилильный л-ПФСС (**30**) (0,91 г), полученный по методике 4.2.5. и воду (30×10^{-2} мол.% по отношению к исходному мономеру) загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при температуре 150°C в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукт реакции (**31**) был получен в виде порошка белого цвета с выходом 98%.

¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : - 0.85 – 0.02(br. s), 6.00 – 7.94 (br. s).

ИК (ν/cm^{-1}): 2941 – 2868, 1587, 1464, 1370, 1132 – 1023, 736, 687, 493.

ГПХ: $M_p = 110.2$ кДа; PDI = 2.5.

4.2.12. Методика синтеза л-ПФСС (32)

Низкомолекулярный продукт (29) (0,97 г), полученный по методике 4.2.6. загружали в стальной автоклав объемом 20 мл, в который при захолаживании азотом до -50°C закачивали 5 г аммиака при помощи регулятора массового расхода. Далее автоклав термостатировали при температуре 150°C в течение 4 часов, после чего удаляли аммиак из зоны реакции посредством декомпрессии. Продукт реакции (32) был получен в виде порошка белого цвета с выходом 98%.

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.03 – 7.91 (br. s).

ИК (ν/cm^{-1}): 2939 – 2862, 1591, 1460, 1374, 1136 – 1026, 741, 693, 501.

ГПХ: $M_p = 46.8$ кДа; PDI = 3.6.

5. ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака, соответствующий принципам зеленой химии. Изучено влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, содержания воды в системе на регулирование молекулярно-массовых характеристик л-ПФСС в широких пределах (10-1000 кДа).

2. Показано, что полученные л-ПФСС способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), прочные ($\sigma = 44$ МПа), гибкие ($\varepsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_d^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции.

3. Исследование мембранных свойств синтезированных л-ПФСС показало их перспективность для газоразделения смесей, содержащих CO_2 и N_2 , а также перапарации ароматических и алифатических углеводородов. Показана возможность формования полволоконных мембран на основе л-ПФСС.

4. Установлено, что л-ПФСС проявили уникальную устойчивость к воздействию атомарного кислорода в сравнении с материалами, используемыми в настоящее время. Пленка из л-ПФСС сохраняет свою целостность и не растрескивается, а также сохраняет высокую прозрачность после длительного воздействия потока кислородной плазмы.

5. Разработаны методы рецикла аммиака с использованием осушающей колонны, а также переработки л-ПФСС до исходного мономера, что делает разработанный подход к получению л-ПФСС полностью соответствующим принципам «зеленой» химии.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hwang S. O. Effect of the silsesquioxane structure on the mechanical properties of the silsesquioxane-reinforced polymer composite films / S. O. Hwang, J. Y. Lee, J. H. Lee // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 137. – № 6. – P. 105316.
2. Wang X. Preparation of poly(phenylsilsesquioxane) (PPSQ) particles with ladder structure and the thermal stability of PP/PPSQ composites / X. Wang, J. Li, L. Wu // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2011. – Vol. 22. – № 12. – P. 2151-2156.
3. Yang H. Applied Surface Science Thermal stable superhydrophobic polyphenylsilsesquioxane / nanosilica composite coatings / H. Yang, Y. Cheng, F. Xiao // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 258. – № 4. – P. 1572-1580.
4. Linear / Ladder-Like Polysiloxane Block Copolymers with Methyl-, Trifluoropropyl- and Phenyl- Siloxane Units for Surface Modification / S. A. Ostanin, A. V Kalinin, Y. Y. Bratsyhin [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. 2063.
5. Improvement of thermal ageing and transparency of methacrylate based poly (siloxane-silsesquioxane) for optoelectronic application / T. C. Loh, C. M. Ng, R. N. Kumar [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134. – P. 45285.
6. Li Z. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSSs): An Important Building Block for Organic Optoelectronic Materials / Z. Li, J. Kong, F. Wang, C. He // *Journal of Materials Chemistry*. – 2017.
7. Temnikov M. N. Polyphenylsilsesquioxanes. New structures-new properties / M. N. Temnikov, A. M. Muzafarov // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – № 70. – P. 43129-43152.
8. Kickelbick G. Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications / G. Kickelbick. Weinheim. – 2007. – P. 1-498.
9. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes / J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – № 46. – P. 11420-11430.

10. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – Vol. 15. – № 35-36. – P. 3559-3592.
11. Tamaki R. A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl)silsesquioxane / R. Tamaki, J. Choi, R. M. Laine // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol. 15. – № 3. – P. 793-797.
12. Feher F. J. Amine and ester-substituted silsesquioxanes: Synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers / F. J. Feher, K. D. Wyndham // *Chemical Communications*. – 1998. – № 3. – P. 323-324.
13. Crystalline Organosilsesquioxanes / A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, J. W. Gilkey // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77. – № 16. – P. 4248-4252.
14. Laine R. M. Polyhedral phenylsilsesquioxanes / R. M. Laine, M. F. Roll // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – № 5. – P. 1073-1109.
15. Nano-building blocks via iodination of $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$, forming $[p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1.5}]_n$ ($n = 8, 10, 12$), and a new route to high-surface-area, thermally stable, microporous materials via thermal elimination of I_2 / M. F. Roll, J. W. Kampf, Y. Kim [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 29. – P. 10171-10183.
16. Fluoride-Ion Encapsulation within a Silsesquioxane Cage / A. R. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor [et al.] // *Angew. Chem.* – 2003. – Vol. 115. – P. 3611-3614.
17. Fluoride ion entrapment in octasilsesquioxane cages as models for ion entrapment in zeolites. Further examples, X-ray crystal structure studies, and investigations into how and why they may be formed / A. R. Bassindale, D. J. Parker, M. Pourny [et al.] // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23. – № 19. – P. 4400-4405.
18. Olsson K. On octa-(arylsilsesquioxanes), $(\text{ArSi})_8\text{O}_{12}$. The phenyl, 4-tolyl, and 1-naphthyl compounds / K. Olsson, C. Gronwall // *Ark. Kemi.* – 1961. – Vol. 17. – P. 529–540.

19. New aminophenylsilsesquioxanes-synthesis, properties, and epoxy nanocomposites / K. Takahashi, S. Sulaiman, J. M. Katzenstein [et al.] // Australian Journal of Chemistry. – 2006. – Vol. 59. – № 8. – P. 564-570.
20. Ni Y. A novel photocrosslinkable polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with poly(vinyl cinnamate) / Y. Ni, S. Zheng // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16. – № 24. – P. 5141-5148.
21. Kim S. G. Synthesis of amino-containing oligophenylsilsesquioxanes / S. G. Kim, J. Choi, R. Tamaki, R. M. Laine // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – № 12. – P. 4514-4524.
22. Krishnan P. S. G. Octa(maleimido phenyl) silsesquioxane copolymers / P. S. G. Krishnan, C. He // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2005. – Vol. 43. – № 12. – P. 2483-2494.
23. Phenolic resin/octa(aminophenyl)-T 8-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid nanocomposites: Synthesis, morphology, thermal and mechanical properties / Y. Zhang, S. H. Lee, M. Yoonessi [et al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2007. – Vol. 17. – № 1. – P. 159-171.
24. Enhancement of electrochromic contrast by tethering conjugated polymer chains onto polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocages / S. Xiong, Y. Xiao, J. Ma [et al.] // Macromolecular Rapid Communications. – 2007. – Vol. 28. – № 3. – P. 281-285.
25. Zhang J. A Novel and Facile Method for the Synthesis of Octa(aminophenyl)silsesquioxane and Its Nanocomposites with Bismaleimide-Diamine Resin / J. Zhang, R.W. Xu, D.S. Yu // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 103. – P. 1004-1010.
26. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages / M. Ak, B. Gacal, B. Kiskan [et al.] // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – № 9. – P. 2202-2210.
27. Star-like polyaniline prepared from octa(aminophenyl) silsesquioxane: Enhanced electrochromic contrast and electrochemical stability / S. Xiong, P. Jia, K. Y. Mya [et al.] // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53. – № 9. – P. 3523-3530.

28. Nagendiran S. Octasilsesquioxane-reinforced DGEBA and TGDDM epoxy nanocomposites: Characterization of thermal, dielectric and morphological properties / S. Nagendiran, M. Alagar, I. Hamerton // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – № 9. – P. 3345-3356.
29. Tailoring the Global Properties of Nanocomposites..pdf/ S. Sulaiman, C. M. Brick, C. M. De Sana [et al.] // – 2006. – Vol. 39. – № 16. – P. 18-20.
30. Highly efficient luminescent organic clusters with quantum dot-like properties / C. He, Y. Xiao, J. Huang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 25. – P. 7792-7793.
31. Spherical, polyfunctional molecules using poly(bromophenylsilsesquioxane)s as nanoconstruction sites / C. M. Brick, R. Tamaki, S. G. Kim [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 11. – P. 4655-4660.
32. Erben C. Bromination of octaphenylsilsesquioxane / C. Erben, H. Grade, G. D. Goddard // *Silicon Chemistry*. – 2006. – Vol. 3. – № 1-2. – P. 43-49.
33. $[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$ promotes self-bromination to produce $[o\text{-BrPhSiO}_{1.5}]_8$: Further bromination gives crystalline $[2,5\text{-Br}_2\text{PhSiO}_{1.5}]_8$ with a density of 2.32 g cm^{-3} and a calculated refractive index of 1.7 or the tetraicosa bromo compound $[\text{Br}_3\text{PhSiO}_{1.5}]_8$ / M. F. Roll, P. Mathur, K. Takahashi [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – № 30. – P. 11167-11176.
34. Li Z. Formation of incompletely condensed oligosilsesquioxanes by hydrolysis of completely condensed POSS via reshuffling / Z. Li, Y. Kawakami // *Chemistry Letters*. – 2008. – Vol. 37. – № 7. – P. 804-805.
35. Organic-inorganic hybrid diblock copolymer composed of poly (ϵ -caprolactone) and poly(MA POSS): Synthesis and its nanocomposites with epoxy resin / L. Wang, J. Li, L. Li, S. Zheng // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – № 9. – P. 2079-2090.
36. Polysiloxanes with periodically distributed isomeric double-decker silsesquioxane

in the main chain / M. A. Hoque, Y. Kakihana, S. Shinke, Y. Kawakami // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – № 9. – P. 3309-3315.

37. Cordes D. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes / D. Cordes, P. D. Lickiss, R. Rataboul // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 2081-2173.

38. Leśniak E. One-Step Synthesis of Thermoplastic Phenylsilsesquioxane Polymer and Its Copolymers with Diphenylsiloxanes / E. Leśniak, Z. M. Michalska, J. Chojnowski // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 1998. – Vol. 8. – № 1. – P. 1-21.

39. Surfactant and pH-Mediated Control over the Molecular Structure of Poly(phenylsilsesquioxane) Resins / J. H. Harreld, K. Su, D. E. Katsoulis [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – № 3. – P. 1174-1182.

40. Kim Y. H. Hyperbranched Polyphenylenes / Y. H. Kim, O. W. Webster // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25. – № 21. – P. 5561-5572.

41. Kim Y. H. Water soluble hyperbranched polyphenylene / Y. H. Kim, O. W. Webster // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – № 112. – P. 4592-4593.

42. Королев Г.В. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров / Г.В. Королев, М.Л. Бубнова // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2007. – Т. 49. – № 7. – С. 1357-1388.

43. Gao C. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications / C. Gao, D. Yan // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 29. – P. 183-275.

44. Novel hyperbranched polyphenylsilsesquioxane-modified cyanate ester resins with improved toughness and stiffness / D. Zhuo, A. Gu, G. Liang [et al.] // *Polymer International*. – 2011. – Vol. 60. – № 8. – P. 1277-1286.

45. Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties / M. N. Temnikov, M. I. Buzin, N. V. Demchenko [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Vol. 26. – № 2. – P. 121-123.

46. Темников М. Н. Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсеквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы / М. Н. Темников // – 2017. – С. 1-158.
47. 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.
48. Brown J. F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol / J. F. Brown // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – Vol. 87. – № 18. – P. 4317-4324.
49. Павлова С. А. Циклолинейный полифенилсилоксан / С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова // Высокомолекулярные соединения. – 1964. – Т. 6. – № 7. – С. 1275-1280.
50. О полимеризации циклических фенилсилсеквиоксанов / К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1965. – Т. 7. – № 8. – С. 1477.
51. Brown J. F. The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol / J. F. Brown, L. H. Vogt // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – Vol. 87. – № 19. – P. 4313-4317.
52. Синтез и конформационные характеристики некоторых лестничных полифенилсилоксанов / К. А. Андрианов, С. В. Бушин, М. Г. Витовская [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – Т. 19. – № 3. – С. 469-474.
53. О продуктах поликонденсации *цис*-(1.3.5.7-тетрагидрокси)-1.3.5.7-тетрафенилциклотетрасилоксана. / К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, Н. Н. Макарова [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1978. – Т. 20. – № 2. – С. 377-381.
54. 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.
55. Thermal Stability of Polyladder Organosiloxane / T. Kitakohji, S. Takeda, M.

Nakajima, M. Usui // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. – 1983. – Vol. 22. – № 12. – P. 1934.

56. Thermal stability and kinetics of decomposition of polyphenylsilsesquioxanes and some related polymers / Z. Xinsheng, S. Lianghe, L. Shuqing, L. Yizhen // Polymer Degradation and Stability. – 1988. – Vol. 20. – № 2. – P. 157-172.

57. Highly temperature resistant silicone ladder polymers / H. Adachi, E. Adachi, S. Yamamoto, H. Kanegae // Online Proceedings Library. – 1991. – Vol. 227. – P. 95-102.

58. Исследование механических свойств полифенилалкилсилсесквиоксанов / К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1970. – Т. 12. – № 12. – С. 875-878.

59. Оптическая анизотропия и структура молекул линейных и циклолинейных фенилсилсесквиоксанов / В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1967. – Т. 9. – № 1. – С. 3-8.

60. Влияние молекулярного веса на гидродинамические свойства и оптическую анизотропию лестичного полифенилсилоксана / В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штенникова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1986. – Т. 10. – № 3. – С. 547-555.

61. Гидродинамические и динамооптические свойства некоторых циклолинейных полифенилсилсесквиоксанов / В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1970. – Т. 12. – №8. – С. 1892-1900.

62. Синтез и физико-химические свойства полифенилсилсесквиоксанов / К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1972. – Т. 14. – №10. – С. 2246-2251.

63. Frye C. L. Concerning the So-called “Ladder Structure” of Equilibrated Phenylsilsesquioxane / C. L. Frye, J. M. Klosowski // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93. – № 18. – P. 4599-4601.

64. Nowacka M. Structural studies on ladder phenylsilsesquioxane oligomers formed by polycondensation of cyclotetrasiloxanetraols | Elsevier Enhanced Reader / M. Nowacka, A. Kowalewska, T. Makowski // *Polymer*. – 2016. – Vol. 87. – P. 81-89.
65. Kowalewska A. Synthesis of Ladder Silsesquioxanes by in situ Polycondensation of Cyclic Tetravinylsiloxanetraols / A. Kowalewska, M. Nowacka // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7. – № 2. – P. 133-146.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. Preparation and characterization of a type of ladder-like poly(phenyl silsesquioxane) based hybrid star-shaped copolymer of ϵ -caprolactone / X. Yang, C. Cao, Z. Chen [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol. 132. – № 31. – P. 42335.
71. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid block copolymers containing a fully condensed ladder-like polyphenylsilsesquioxane / A. S. S. Lee, S. S. Choi, H. S. Lee [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2012.

– Vol. 50. – № 21. – P. 4563-4570.

72. Lee A. S. Synthesis of a photocurable ladder-like poly(phenyl-co-mercaptopropyl)silsesquioxane as gate dielectric material / A. S. Lee, K. Y. Baek, S. S. Hwang // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2013. – Vol. 580. – № 1. – P. 88-94.

73. Ladder-Type Silsesquioxane Copolymer Gate Dielectrics for High-Performance Organic Transistors and Inverters / W. Kang, G. An, M. J. Kim [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – № 6. – P. 3501-3508.

74. Free-standing, polysilsesquioxane-based inorganic/organic hybrid membranes for gas separations / W. R. Kang, A. S. Lee, S. Park [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – P. 384-394.

75. Synthesis and synergetic effects of ladder-like silsesquioxane/epoxy compositional gradient hybrid coating / R. Wang, T. Rong, G. S. Cao [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 130. – № October 2018. – P. 58-65.

76. Synthesis and characterization of functional ladder-like polysilsesquioxane and their hybrid films with polyimide / Q. Gao, S. Qi, Z. Wu [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – № 19. – P. 6499-6507.

77. Supercritical fluids in chemistry / E. S. Alekseev, A. Y. Alentiev, A. S. Belova [et al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 89. – № 12. – P. 1337-1427.

78. Marr R. Use of supercritical fluids for different processes including new developments - a review / R. Marr, T. Gamse // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2000. – Vol. 39. – № 1. – P. 19-28.

79. Medina-Gonzalez Y. Cellulosic materials as biopolymers and supercritical CO₂ as a green process: chemistry and applications / Y. Medina-Gonzalez, S. Camy, J. S. Condoret // *International Journal of Sustainable Engineering*. – 2012. – Vol. 5. – № 1. – P. 47-65.

80. Industrial applications of supercritical fluids: A review / Knez, E. Markočič, M. Leitgeb [et al.] // *Energy*. – 2014. – Vol. 77. – P. 235-243.

81. Solubility of two metal-organic ruthenium precursors in supercritical CO₂ and their application in supercritical fluid technology / J. Morère, M. J. Tenorio, C. Pando [et al.] // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 58. – P. 55-61.
82. A combined model for the solubility of different compounds in supercritical carbon dioxide / X. Q. Bian, J. Li, J. Chen [et al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2015. – Vol. 104. – P. 416-428.
83. Cell removal with supercritical carbon dioxide for acellular artificial tissue / K. Sawada, D. Terada, T. Yamaoka [et al.] // *J Chem Technol Biotechnol*. – 2008. – Vol. 83. – P. 943-949.
84. Supercritical Carbon Dioxide-Assisted Decellularization of Aorta and Cornea / S. Guler, B. Aslan, P. Hosseinian, H. M. Aydin // *Tissue Engineering - Part C: Methods*. – 2017. – Vol. 23. – № 9. – P. 540-547.
85. DeSimone J. Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide J. / J. DeSimone, Z. Guan, C. Elsbernd // *Science*. – 1992. – Vol. 257. – P. 945-947.
86. Ihata O. Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide / O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya // *Angewandte Chemie*. – 2004. – Vol. 116. – № 6. – P. 735-737.
87. Soga K. Copolymerization of Carbon Dioxide with Propyleneimine / K. Soga, W.-Y. Chiang, S. Ikeda // *Journal of polymer science*. – 1974. – Vol. 12. – P. 121-131.
88. Ye W. Emulsion polymerization of N-ethylacrylamide in supercritical carbon dioxide / W. Ye, J. M. DeSimone // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 6. – P. 2180-2190.
89. Synthesis of nylon 1 in supercritical carbon dioxide and its crystallization behavior effect on nylon 11 / D. Yuan, J. Bao, Y. Ren [et al.] // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – № 32. – P. 4676-4684.
90. 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.

91. Silicone aerogels with tunable mechanical properties obtained via hydrosilylation reaction in supercritical CO₂ / I. V. Elmanovich, T. A. Pryakhina, M. O. Gallyamov [et al.] // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Vol. 149. – P. 120-126.

92. 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.

93. Гидролитическая поликонденсация метилдиэтоксисилана под давлением / А. А. Калинина, Т. А. Пряхина, Е. В. Талалаева [и др.] // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. – 2022. – № 8. – С. 1648-1655.

94. Synthesis of macrocyclic siloxane polyol in carbonic acid / O. I. Shchegolikhina, A. A. Anisimov, M. V. Shchemelinina [et al.] // *Macroheterocycles*. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 193-198.

95. Techno-economic comparison of green ammonia production processes / H. Zhang, L. Wang, J. Van herle [et al.] // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 259. – № August. – P. 114135.

96. Achieving absolute sustainability across integrated industrial networks-a case study on the ammonia process / N. Samaroo, N. Koylass, M. Guo, K. Ward // *Green Chemistry*. – 2020. – Vol. 22. – № 19. – P. 6547-6559.

97. Energy efficiency improvements in ammonia production - Perspectives and uncertainties / I. Rafiqul, C. Weber, B. Lehmann, A. Voss // *Energy*. – 2005. – Vol. 30. – № 13. – P. 2487-2504.

98. Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: Nitrides, metals and oxides / S. Desmoulins-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14. – № 2. – P. 228-232.

99. Kim J. Synthetic uses of ammonia in transition-metal catalysis / J. Kim, H. J. Kim, S. Chang // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – № 16. – P. 3201-3213.

100. Demortier A. Electrochemical reactions of organic compounds. 1. Reduction of benzophenone / A. Demortier, A. J. Bard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95. – № 11. – P. 3495-3500.
101. Novel and Direct Transformation of Methyl Ketones or Carbinols to Primary Amides by Employing Aqueous Ammonia / L. Cao, J. Ding, M. Gao [et al.] // *Organic Letters*. – 2009. – Vol. 11. – № 17. – P. 3810-3813.
102. Fischer A. Synthesis of 1,4-diaminocyclohexane in supercritical ammonia / A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 182. – № 2. – P. 289-291.
103. Cobalt-catalyzed amination of 1,3-propanediol: Effects of catalyst promotion and use of supercritical ammonia as solvent and reactant / A. Fischer, M. Maciejewski, T. Bürgi [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 183. – № 2. – P. 373-383.
104. Wang S. The syntheses of pharmaceutical intermediates in supercritical fluids / S. Wang, F. Kienzle // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39. – № 12. – P. 4487-4490.
105. Higginson W. C. E. Anionic Polymerisation. Part I. The Polymerisation of Xtyrene in Liquid Ammonia Xolution catalysed by Potassium Amide. / W. C. E. Higginson, N. S. Wooding // *Rec. Trav. chim.* – 1952. – P. 760-774.
106. Low Dispersity Telechelic Polydimethylsiloxanes Synthesized in Ammonia Medium / E. Minyaylo, M. Temnikov, A. Anisimov [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Vol. 4. – № 8. – P. 5696-5707.
107. Condensation of α,ω -Oligodimethylsiloxanols in Ammonia: A New Method for the Synthesis of Polydimethylsiloxanes with the Low Content of Cyclosiloxanes / E. O. Minyaylo, T. O. Ershova, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov // *Ineos Open*. – 2023. – Vol. 5. – № X. – P. 1-5.
108. Lentz H. Chemical recycling of polyurethanes and separation of the components by supercritical ammonia / H. Lentz, W. Mormann // *Makromolekulare Chemie*.

Macromolecular Symposia. – 1992. – Vol. 57. – № 1. – P. 305-310.

109. Mormann W. Fractionation and ammonolytic degradation of poly(hexamethylene carbonate) in (supercritical) ammonia / W. Mormann, D. Spitzer // E-Polymers. – 2004. – № 009. – P. 1-12.

110. Hatakeyama K. Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal conditions / K. Hatakeyama, T. Kojima, T. Funazukuri // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2014. – Vol. 16. – № 1. – P. 124-130.

111. Mormann W. Silylation of poly(vinyl alcohol) with hexamethyldisilazane in liquid ammonia / W. Mormann, T. Wagner // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1995. – Vol. 33. – № 7. – P. 1119-1124.

112. Bredereck V. K. Persilylierung von Cellulose, Amylose und Polyvinylalkohol / V. K. Bredereck, K. Strunk, H. Menrad // Die Makromolekulare Chemie. – 1969. – Vol. 126. – № 1. – P. 139-146.

113. Mormann W. Silylcellulose from Silylation / Desilylation of Cellulose in Ammonia / W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner // Macromol. Symp. – 2001. – Vol. 163. – P. 49-57.

114. A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia / T. Ershova, A. Anisimov, F. Krylov [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2022. – Vol. 247. – P. 116916.

115. Preparation and Characterization of Organic–Inorganic Hybrid Macrocyclic Compounds: Cyclic Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes / W. Zhang, X. Wang, Y. Wu [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – № 7. – P. 3883-3892.

116. 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 [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 4452.

117. Исследование процесса полимеризации клеткоподобных циклических м-

толилсилсесквиоксанов / В. С. Папков, М. Н. Ильина, Н.В. Перцова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – Т. 19. – № 11. – С. 2551-2556.

118. Tverdokhlebova I. Effect of Conditions of Synthesis on the Structure of Polyphenylsilsesquioxane Macromolecules / I. Tverdokhlebova, T. Larina // Russ. Chem. Rev. – 1975. – Vol. 44. – P. 170.

119. Ladder Polyphenylsilmanes with Single and Double Stranded Fragments in the Chain / O. V. Mukbaniani, V. A. Achelashvili, M. G. Karchkhadze [et al.] // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 1992. – Vol. 18. – № 3-4. – P. 129-141.

120. Helminiak T. Poly(Phenylsilsesquioxane) in Solution Cis-syndiotactic / T. Helminiak, C. Benner, W. Gibbs // ACS Polym. Prepr. – 1967. – Vol. 8. – № 1. – P. 284–291.

121. Конформационные свойства и жесткость молекул лестничного полифенилсилоксана в растворах по данным седиментационно- диффузионного анализа и вискозиметрии / С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Е. Б. Лысенко, В. Н. Емельянов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1981. – Т. 23. – № 11. – С. 2494-2503.

122. Квачев Ю.П. Физические свойства и структура лестничных кремнийорганических полимеров / Ю. П. Квачев // – 1975. – С. 1-144.

123. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review / R. Sidhikku, K. Valappil, N. Ghasem, M. Almarzouqi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Vol. 98. – P. 103-129.

124. Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes / S. Darvishmanesh, F. Tasselli, J. C. Jansen [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2011. – Vol. 384. – № 1-2. – P. 89-96.

125. Pervaporation and Gas Separation Properties of High-Molecular Ladder-like

Polyphenylsilsesquioxanes / T. S. Anokhina, T. O. Ershova, A. A. Anisimov [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15. – P. 1-13.

126. 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.

127. 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.

128. 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.

129. 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.

130. System for space materials evaluation in LEO environment / P. Gordo, T. Frederico, R. Melicio [et al.] // *Advances in Space Research*. – 2020. – Vol. 66. – № 2. – P. 307-320.

131. Ground testing of an on-orbit atomic oxygen flux and ionizing radiation dose sensor based on material degradation by the space environment / R. Verker, A. Bolker, Y. Carmiel [et al.] // *Acta Astronautica*. – 2020. – Vol. 173. – № April. – P. 333-343.

132. Complete Atomic Oxygen and UV Protection for Polymer and Composite Materials in a Low Earth Orbit / C. T. G. Smith, M. Delkowi, J. V. Anguita [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 5. – P. 6670-6677.

133. Tennyson R. C. Protection of polymeric materials from atomic oxygen / R. C. Tennyson // *High Performance Polymers*. – 1999. – Vol. 11. – № 1. – P. 157-165.

134. Preparation and atomic oxygen erosion resistance of silica film formed on silicon rubber by sol-gel method / A. Xing, Y. Gao, J. Yin [et al.] // *Applied Surface Science*. –

2010. – Vol. 256. – № 20. – P. 6133-6138.

135. Investigation into tolerance of polysiloxane-block-polyimide film against atomic oxygen / E. Miyazaki, M. Tagawa, K. Yokota [et al.] // *Acta Astronautica*. – 2010. – Vol. 66. – № 5-6. – P. 922-928.

136. Space survivable polyimides with excellent optical transparency and self-healing properties derived from hyperbranched polysiloxane / X. F. Lei, Y. Chen, H. P. Zhang [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – № 20. – P. 10207-10220.

137. 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 [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15.

138. Gordon A. J. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* / A. J. Gordon, R. A. Ford. New York: Wiley, 1972. – 560 p.

139. Phenylsilanetriol - Synthesis, stability, and reactivity / S. D. Korokin, M. I. Buzin, E. V. Matukhina [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2003. – Vol. 686. – № 1-2. – P. 313-320.

140. *Cis*-Tetra[(organo)(trimethylsiloxy)]cyclotetrasiloxanes: Synthesis and mesomorphic properties / O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, A. A. Chetverikov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2007. – Vol. 56. – № 1. – P. 83-90.

141. Synthesis and Properties of Stereoregular Cyclic Polysilanol: *cis*-[PhSi(O)OH]₄, *cis*-[PhSi(O)OH]₆, and Tris-*cis*-tris-*trans*-[PhSi(O)OH]₁₂ / O.I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdnyakova, Y. A. Molodtsova [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – P. 6892-6904.

7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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.