

На правах рукописи

ЕРШОВА ТАТЬЯНА ОЛЕГОВНА

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации 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

Официальные оппоненты:

Бойко Наталья Ивановна

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Исламова Регина Маратовна

доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»

Защита диссертации состоится «15» февраля 2024 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан « »

2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.161.02

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 *цис*-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 *цис*-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 перапарации 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 , ^{13}C и ^{29}Si), 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цели и задачи диссертационной работы. В литературном обзоре проведен анализ работ, посвященных синтезу, исследованию свойств и областям применения л-ПФСС. Отдельная глава посвящена использованию неорганических сред для проведения химических реакций, показана перспективность данного подхода. Обсуждение результатов состоит из пяти разделов, в которых представлены синтез фенилсодержащих силоксанов различной структуры из соответствующих фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака, синтез л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака, исследование структуры и свойств полученных полимеров, оценка их потенциального применения, а также адаптация метода под принципы «зеленой химии».

Конденсация фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака

На первом этапе работы были изучены процессы конденсации в среде аммиака на примере модельных соединений, а именно фенилсодержащих силанолов и силоксанолов с различным содержанием гидроксильных групп – трифенилсиланола **1**, дифенилсиландиола **2**, тетрафенилдисилоксандиола **3** и фенилсилантриола **4** (Рисунок 1).

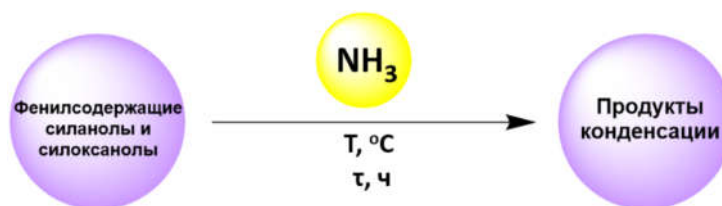


Рисунок 1. Общая схема реакции конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака

При проведении реакции конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака были получены 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**. В случае дифенилсиландиола **2** и тетрафенилдисилоксандиола **3** при 30°C за 1 час с высоким выходом (98% и 96% соответственно) может быть получен октафенилциклотетрасилоксан **6**, являющийся важным мономером для синтеза фенилсодержащих силоксановых полимеров.

В случае конденсации фенилсилантриола **4**, при 30°C за 1 час с выходом 95% был получен олигомерный фенилсилсесквиоксан **7**, имеющий мультимодальное молекулярно-массовое распределение (Рисунок 2).

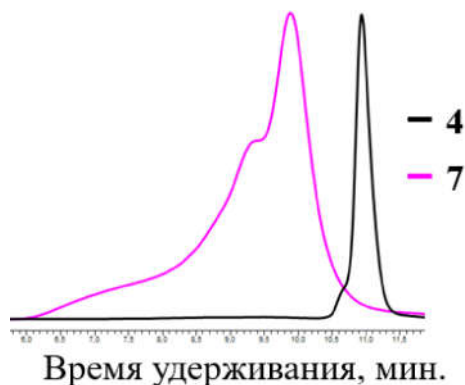


Рисунок 2. Кривые ГПХ исходного фенилсилантриола **4** и полученного по реакции конденсации в среде аммиака олигомерного фенилсилсесквиоксана **7**

Для установления структуры полученного продукта реакции, остаточные силанольные группы, содержащиеся в соединении **7**, были заблокированы триметилхлорсиланом по реакции, представленной на рисунке 3.

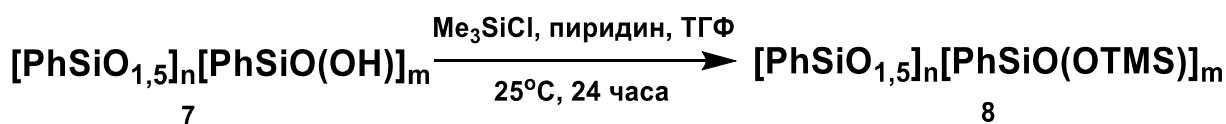


Рисунок 3. Реакция блокирования остаточных силанольных групп в олигомерном фенилсилсесквиоксана **7**

¹H ЯМР-спектр триметилсилильного производного **8** содержит два основных уширенных пика при 6.19 – 8.15 ppm и – 0.65 – 0.55 ppm, соответствующих фрагментам PhSiO_{1.5} и Me₃SiO_{0.5} соответственно (Рисунок 4). Уширение сигналов на спектре свидетельствует о полимерной природе исследуемого соединения. Значение среднечисловой молекулярной массы по данным ¹H ЯМР было ниже по сравнению с идеальным лестничным полимером, что позволило сделать вывод о том, что продукт содержит как молекулы с лестничной, так и полиэдрической структурой.

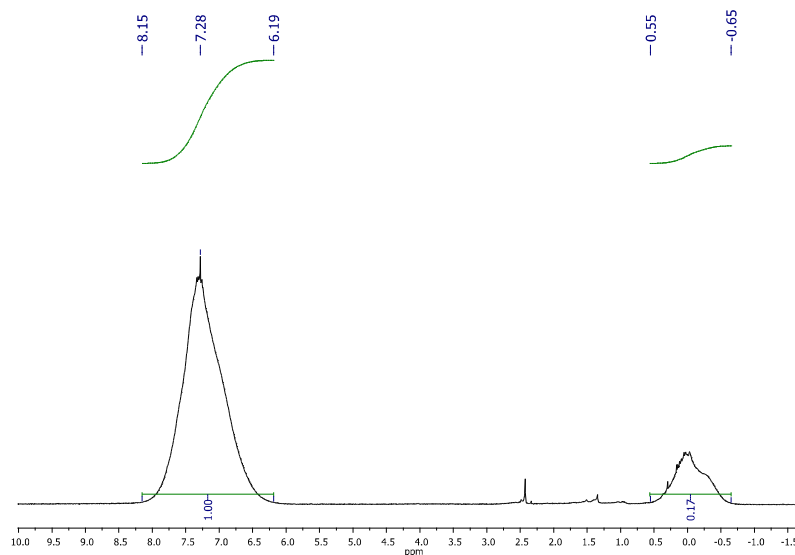


Рисунок 4. ^1H ЯМР-спектр соединения **8**

Таким образом, на примере модельных соединений, была показана эффективность использования аммиака для синтеза различных кремнийорганических соединений из соответствующих силанолов и силоксанолов.

Конденсация *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака

Исследование процессов конденсации более сложных систем были проведены с использованием *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (*цис*-тетрола) в качестве исходного мономера. Общая схема синтеза представлена на рисунке 5.

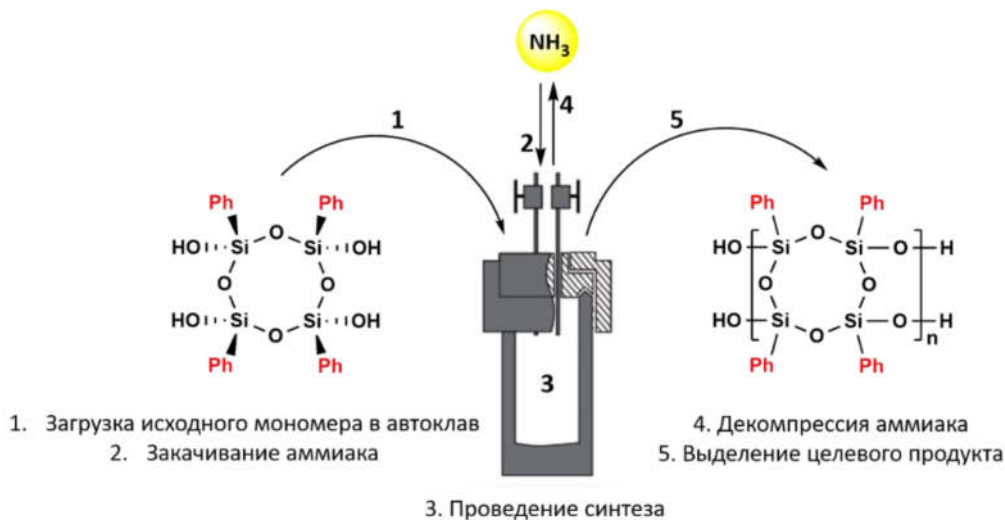


Рисунок 5. Общая схема реакции конденсации *цис*-тетрола в среде аммиака

Влияние концентрации исходного мономера

Исследование влияния концентрации исходного мономера на процесс конденсации проводили при постоянной температуре (30°C) и времени реакции (4 часа). Концентрацию мономера изменяли от 2 до 60 масс.%. Молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров представлены на рисунке 6 и в таблице 1.

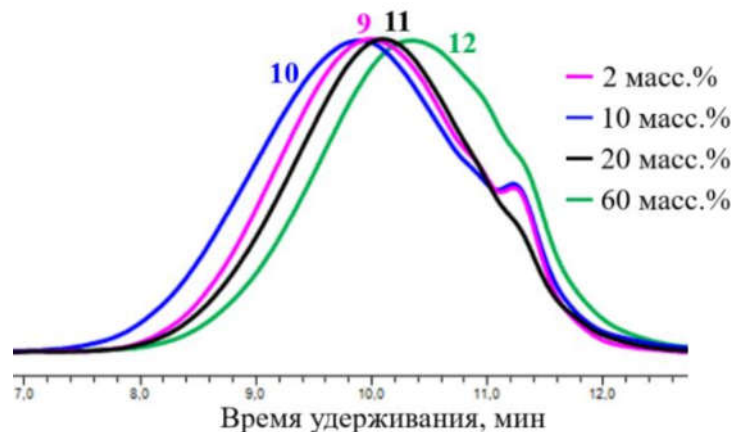


Рисунок 6. Кривые ГПХ образцов 9-12

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики образцов 9-12

Обр азец	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

Установлено, что концентрация исходного мономера не оказывает заметного влияния на молекулярную массу образующихся л-ПФСС.

Влияние времени реакции

Исследование влияния продолжительности синтеза на процесс конденсации проводилось при постоянных температуре (30°C) и концентрации мономера (20 масс.% по отношению к 5 г аммиака). Время реакции варьировали от 4 до 168 часов. Молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров представлены на рисунке 7 и в таблице 2.

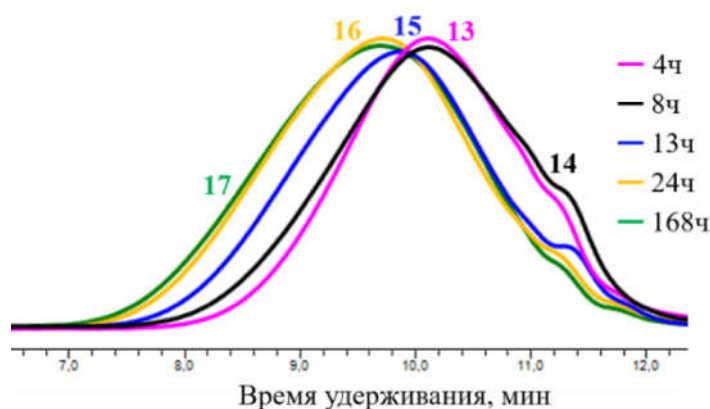


Рисунок 7. Кривые ГПХ образцов 13-17

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов 13-17

Образец	Время реакции, ч	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, 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

Установлено, что время проведения реакции не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС.

Влияние температуры

Реакции конденсации *цис*-тетрола проводились при постоянных времени реакции (4 часа) и концентрации мономера (20 масс.% по отношению к 5 г аммиака). Температуру реакции изменяли от 30°C до 300°C. Молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров представлены на рисунке 8 и в таблице 3.

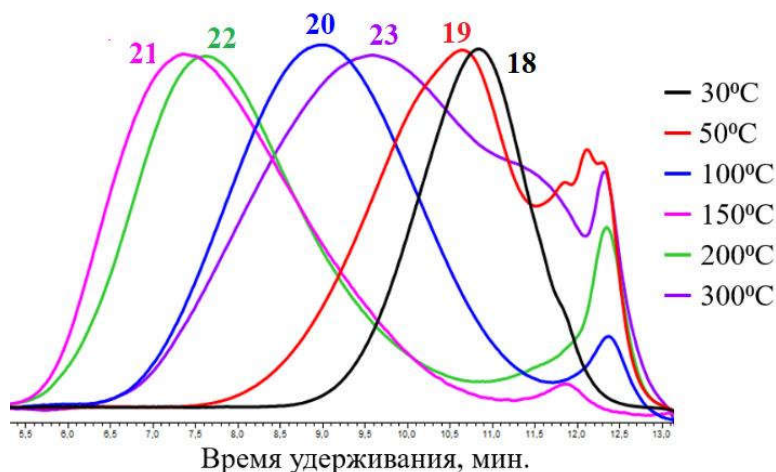


Рисунок 8. Кривые ГПХ образцов 18-23

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики образцов 18-23

Образец	Температура, °C	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	PDI	Выход, %
18	30	9	16	8	2.0	98
19	50	15	34	14	2.4	98
20	100	95	144	60	2.4	97
21	150	462	478	190	2.5	98
22	200	362	462	146	3.2	99
23	300	56	95	13	7.3	99

Установлено, что температура проведения реакции конденсации *цис*-тетрола в аммиаке является одним из принципиально важных факторов, оказывающих влияние на молекулярно-массовые характеристики образующихся л-ПФСС. Согласно данным, приведенным в таблице 3, температура 150°C является оптимальной для получения наиболее высокомолекулярного полимера **21**. Дальнейшее повышение температуры активирует процессы деполимеризации и как следствие приводит к снижению ММ образующихся продуктов реакции.

Влияние воды

Исследование проводили при постоянных температуре (150°C), времени реакции (4 часа) и концентрации мономера (20 масс.% по отношению к 5 г аммиака). Количество вводимой в систему воды составляло 3×10^{-2} , 15×10^{-2} и 30×10^{-2} мол. % по отношению к исходному мономеру. Молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров представлены на рисунке 9 и в таблице 4.

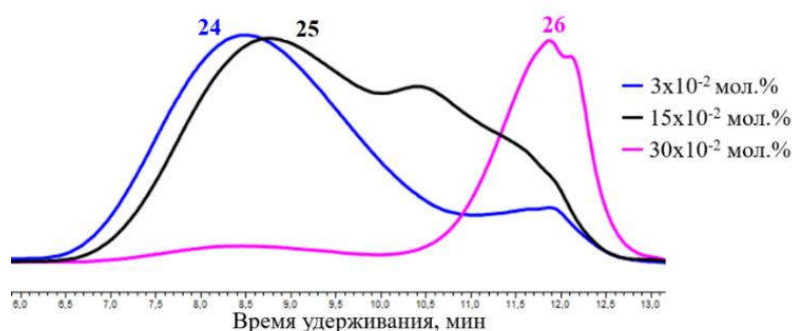


Рисунок 9. Кривые ГПХ образцов **24-26**

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики образцов **24-26**. ^[А]НМФ – низкомолекулярная фракция; ^[Б]ВМФ – высокомолекулярная фракция

Обр азец	Концентрация H ₂ O, мол. %	НМФ ^[А]		PDI	ВМФ ^[Б]		PDI	Выход, %
		M _w , кДа	M _n , кДа		M _w , кДа	M _n , кДа		
24	3×10^{-2}	134	51	2.6	2	1	2.0	97
25	15×10^{-2}	121	72	1.7	9	2	4.5	98
26	30×10^{-2}	150	96	1.6	3	1	3.0	97

Показано, что увеличение концентрации воды в системе приводит к снижению ММ образующихся продуктов реакции.

Установлено, что если низкомолекулярный продукт, полученный в опыте **26**, снова подвергнуть реакции поликонденсации в тех же температурно-временных условиях, но без добавления воды, то можно получить высокомолекулярный л-ПФСС (Рисунок 10, Таблица 5).

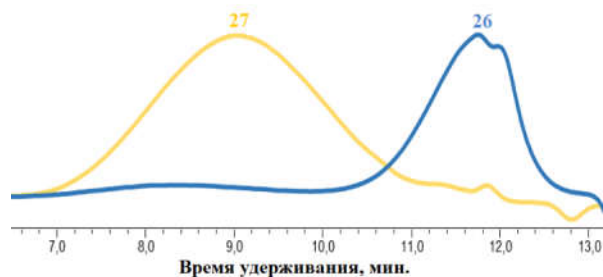


Рисунок 10. Кривые ГПХ образцов **26** и **27** (**26** – низкомолекулярный продукт конденсации *цис*-тетрола с добавлением 30×10^{-2} мол.% воды; **27** – продукт конденсации соединения **26** без добавления воды)

Таблица 5. Условия реакций и молекулярно-массовые характеристики образцов **26** и **27**

Образец	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	PDI	Выход, %
26	2	3	1	3.0	97
27	47	62	17	3.6	98

Другими словами, удаление воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака сдвигает равновесие в сторону образования высокомолекулярных продуктов реакции (Рисунок 11).

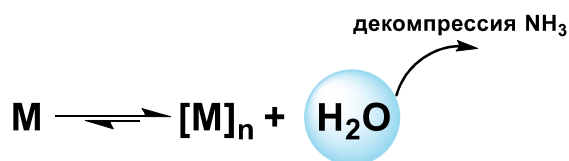


Рисунок 11. Смещение равновесия в сторону образования высокомолекулярных л-ПФСС за счет удаления воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака

Синтез сверхвысокомолекулярного л-ПФСС

Если продукт реакции **28**, полученный при проведении синтеза при оптимальных условиях (150°C , 4 часа) подвергнуть повторной реакции конденсации при этих же условиях, можно получить л-ПФСС **29** с ММ 1057 кДа (Рисунок 12, Таблица 6). Такой эффект достигается благодаря удалению воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака между первой и второй стадиями конденсации.

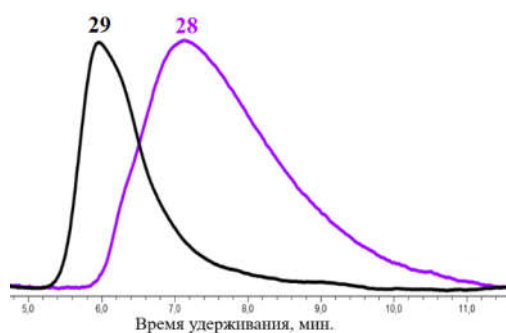


Рисунок 12. Кривые ГПХ образцов **28** и **29**. (**28** – л-ПФСС после первой стадии конденсации; **29** – сверхвысокомолекулярный л-ПФСС после второй стадии конденсации)

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики образцов 28 и 29

Образец	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	PDI	Выход, %
28	480	408	150	2.7	98
29	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, установлено, что концентрация исходного мономера и время реакции не оказывают существенного влияния на молекулярную массу образующихся полимеров. Самыми важными параметрами, влияющими на молекулярно-массовые характеристики, являются температура синтеза и концентрация воды в системе. Показано, что удаление воды из зоны реакции при декомпрессии аммиака сдвигает равновесие в сторону образования высокомолекулярных л-ПФСС. Подход с использованием аммиака позволяет получать полимеры с ММ в диапазоне ~10 – 1000 кДа.

Исследование структуры и свойств синтезированных л-ПФСС

Структуру и свойства л-ПФСС, полученных в среде аммиака, исследовали на примере трех образцов, молекулярно-массовые характеристики которых представлены на рисунке 13 и в таблице 7.

**Рисунок 13.** Кривые ГПХ образцов 30-32**Таблица 7.** Молекулярно-массовые характеристики образцов 30-32

Образец	Температура, °C	Время реакции, ч	Мр, кДа	Мw, кДа	Мn, кДа	PDI
30	30	4	14	22	12	1.8
31	100	4	117	162	67	2.4
32	150	4	558	549	197	2.8

Полученные образцы блокировали триметилхлорсиланом и переосаждали для выделения высокомолекулярной фракции в системе ТГФ/этанол (Рисунок 14).

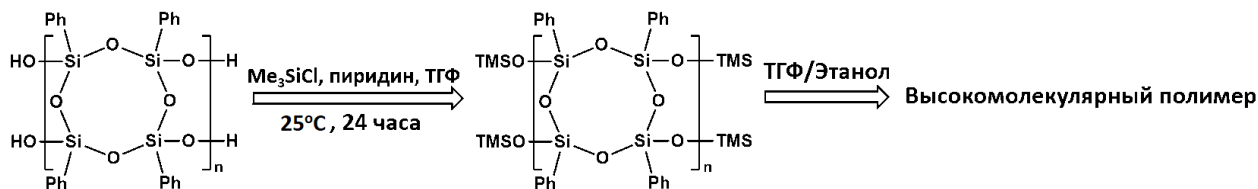


Рисунок 14. Схема реакции блокирования остаточных силанольных групп л-ПФСС и последующее переосаждение полученных полимеров

Исследование структуры синтезированных л-ПФСС

Известно, что образцы л-ПФСС, полученные классическим высокотемпературным методом, предложенным Brown, имеют дефектную структуру, т.е. содержание групп $-\text{SiOH}$ в полимерах превышает теоретическое значение. С помощью метода ЯМР-спектроскопии, по соотношению измеренных и рассчитанных значений содержания гидроксильных групп, нами была установлена дефектность исследуемых образцов, которая возрастает пропорционально их молекулярной массе (Таблица 8).

Таблица 8. Данные о дефектности образцов 30-32

Образец	Мр, кДа	Wтеор. OH, %масс.	Wямп OH, %масс.	Wямп / Wтеор.	Количество $\text{PhSiO}_{1,5}$ звеньев на одну OH-группу
30	14	0.550	0.62	1.1	21
31	117	0.100	0.14	1.4	105
32	558	0.035	0.07	1.9	193

Вискозиметрия в растворе

На рисунке 15 и в таблице 9 представлены значения характеристической вязкости растворов полимеров в толуоле при 37°C .

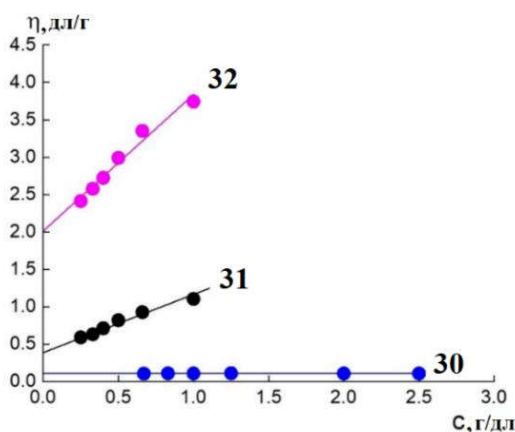


Рисунок 15. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора для л-ПФСС 30-

Таблица 9. Значения характеристической вязкости и молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС 30-32

Образец	$M\eta$, кДа	$[\eta]$, дл/г
30	16	0.1
31	73	0.4
32	443	2.2

Пониженная приведенная вязкость полимера **30** практически не зависит от концентрации исследуемых растворов. Возможно, это связано с глобулярной структурой макромолекул данного образца. Характер зависимостей для образцов **31** и **32** хорошо согласуется с данными, описанными в литературе по л-ПФСС.

Порошковый рентгенофазовый анализ

Синтезированные л-ПФСС **30-32** были исследованы методом РФА (Рисунок 16).

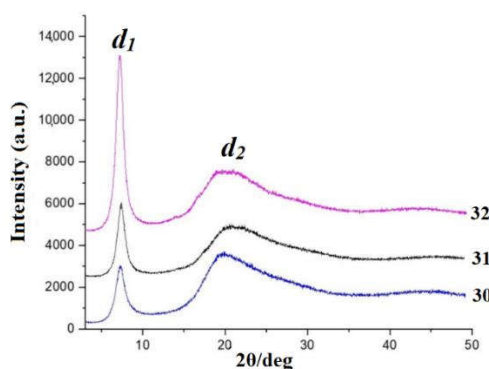


Рисунок 16. Дифрактограммы л-ПФСС 30-32

На дифрактограммах присутствуют 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.

Исследование свойств синтезированных л-ПФСС

Термогравиметрический анализ

Методом ТГА установлено, что образцы л-ПФСС **30-32** имеют высокие температуры начала разложения как на воздухе, так и в аргоне (Таблица 10).

Таблица 10. Термические данные л-ПФСС 30-32

Образец	Воздух		Аргон	
	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$	Коксовый остаток, %	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$	Коксовый остаток, %
30	527	52	464	75
31	536	54	557	85
32	537	56	587	87

Механические исследования

Из синтезированных полимеров были получены пленки из 1%-ных растворов в толуоле путем полива на целлофановую подложку. Образцы л-ПФСС **31** и **32**, образуют прозрачные, прочные, гибкие пленки, в то время как образец полимера **30** с более низкой молекулярной массой (Таблица 7), не способен к пленкообразованию (Рисунок 17).



Рисунок 17. Фотографии пленок из л-ПФСС **30-32**

Механические свойства пленок л-ПФСС **31** и **32** были изучены методом одноосного растяжения (Рисунок 18, Таблица 11).

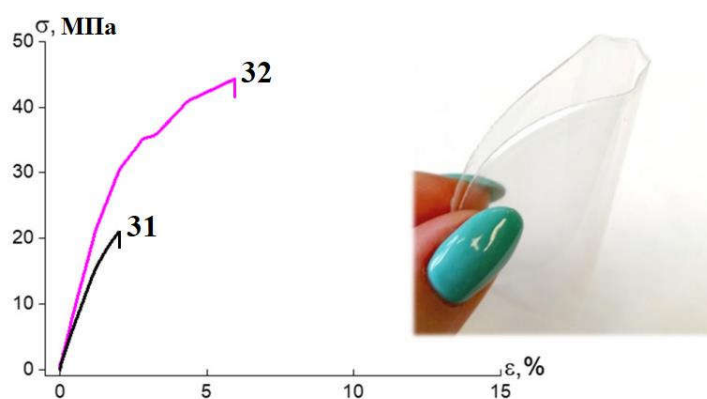


Рисунок 18. Кривые растяжения л-ПФСС **31** и **32**

Таблица 11. Механические характеристики л-ПФСС **31** и **32**

Образец	Mw, кДа	E, МПа	σ, МПа	ε _p , %
31	162	1300	21 ± 2	2 ± 0.2
32	549	1700	44 ± 4	6 ± 0.6

Механические свойства пленки полимера **32** выше, чем соответствующие показатели для образца **31**. Значения разрывного напряжения (σ) и удлинения (ϵ) для полимера **32** соответствуют лучшим характеристикам, описанным для л-ПФСС в литературе на настоящий момент [1].

[1] 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.

При исследовании механических свойств образцов **29** (ММ = 1057 кДа) и **32** (ММ = 549 кДа) при различных температурах, было установлено, что с увеличением температуры испытаний до 200°C (для образца **29**) и 250°C (для образца **32**) снижаются значения их разрывного напряжения (до 16 и 12 МПа соответственно) и возрастают значения деформации (до 42 и 31% соответственно) (Рисунок 19).

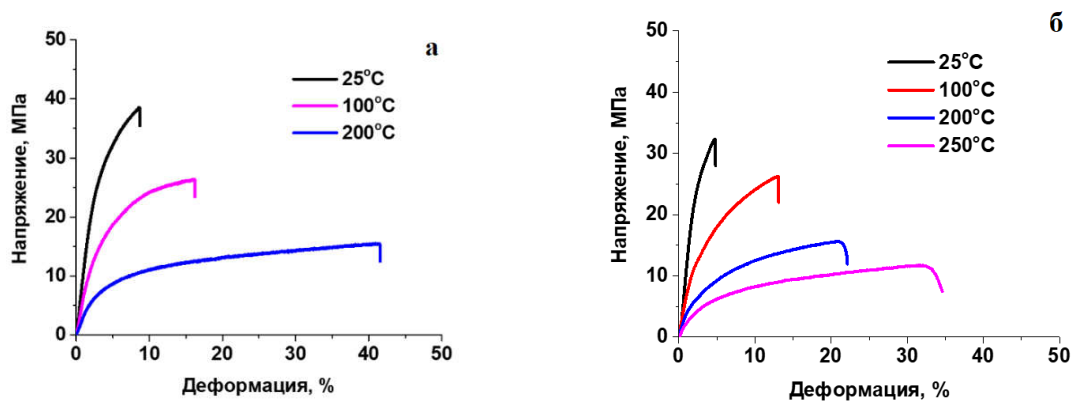


Рисунок 19. Кривые растяжения л-ПФСС **29** (слева) и **32** (справа) при различных температурах

Таким образом, подтверждена лестничная структура полученных полимеров. Синтезированные л-ПФСС отличаются меньшей хрупкостью по сравнению с л-ПФСС, полученными другими методами, что в сочетании с хорошими механическими и термическими характеристиками делает их перспективными объектами для использования в промышленности.

Перспективы практического применения синтезированных л-ПФСС

Первапорационные и газоразделительные свойства синтезированных л-ПФСС

Проведена оценка первапорационных и газоразделительных свойств синтезированных лестничных полифенилсилсесквиоксанов. В качестве исследуемого образца был выбран л-ПФСС **32** с молекулярной массой 549 кДа.

Вакуумная первапорация

Исследование мембран на основе л-ПФСС методом вакуумной первапорации при разделении смеси бензол/гексан показало, что полимер обладает высоким фактором разделения при разделении ароматических и алифатических углеводородов (максимальное значение достигает 126). С ростом концентрации бензола в гексане фактор разделения снижается в 4 раза. Вероятно, 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 было установлено, что исследуемые мембраны на основе л-ПФСС демонстрируют лучшее значение фактора разделения смеси бензол/гексан [2-4].

Газотранспортные свойства

Газотранспортные свойства мембраны на основе л-ПФСС были определены по методу Дайнесса-Баррера. Высокие коэффициенты диффузии характерны для газов с наименьшим диффузионным диаметром – He и H₂ ($2200 \cdot 10^8$ и $1000 \cdot 10^8$ см²/с соответственно). Высокий коэффициент газопроницаемости диоксида углерода (230 Баррер) обеспечивает повышенную селективность материала в отношении N₂ (11 Баррер): CO₂/N₂ = 21.

Таким образом, л-ПФСС являются перспективными для использования в качестве материала для мембран, эффективных при разделении ароматических и алифатических углеводородов, а также смесей, содержащих CO₂ и N₂.

Помимо исследования первапорационных и газоразделительных свойств л-ПФСС, была показана возможность формования полволоконных мембран (Рисунок 20), главным достоинством которых является большая площадь фильтрующей поверхности при минимальных габаритах самого мембранного модуля. 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.

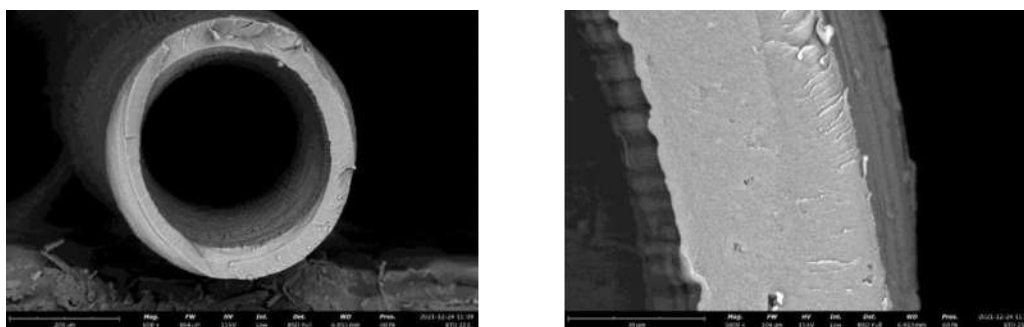


Рисунок 20. Полволоконные мембраны из л-ПФСС 32 с ММ = 549 кДа (диаметр полых волокон определяется иглой-носителем, толщина стенки полого волокна 42 ± 1 мкм)

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

Использование л-ПФСС в качестве защитных покрытий от атомарного кислорода

Изучена устойчивость л-ПФСС к атомарному кислороду. В качестве исследуемого образца использовался полимер **29** ($M_n = 1057$ кДа). Установлено, что при флюенсе $F = 10 \times 10^{20}$ атом O/cm^2 , л-ПФСС **29** демонстрирует рекордное значение коэффициента эрозии ($E = 4.8 \times 10^{-26}$ $cm^3/atom O$), что на два порядка ниже, чем у эталонного полимера, использующегося в настоящее время ($E = 3 \times 10^{-24}$ $cm^3/atom O$). При воздействии потока кислородной плазмы пленка из л-ПФСС **29** не растрескивается и сохраняет высокую прозрачность ($T \sim 85\%$). Следовательно, л-ПФСС являются перспективными материалами для создания оптически прозрачных защитных покрытий устойчивых к воздействию атомарного кислорода, которые могут быть использованы в конструкции небольших космических аппаратов, эксплуатирующихся на околоземной орбите.

Адаптация разработанного метода под принципы «зеленой химии»

В настоящее время в химии особое внимание уделяется разработке высокоэкологичных подходов к синтезу соединений различных классов. Одними из важных требований, которые предъявляются к таким методам – это возможность регенерации используемых растворителей, а также переработка полученных полимеров.

Регенерация аммиака

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

Было установлено, что аммиак можно регенерировать при помощи осушающей колонны (Рисунок 21), что позволяет использовать его повторно.



Рисунок 21. Схема установки для рецикла аммиака

После проведения реакции в автоклаве **2** аммиак перекачивается через осушающую колонну **3** в резервуар для хранения NH_3 **1**. После этого, аммиак может быть повторно использован в

следующей реакции. Л-ПФСС, полученный при использовании регенерированного аммиака, имеет практически такие же молекулярно-массовые характеристики, что и полимер, полученный в реакции с исходным аммиаком (Рисунок 22). Если производить перекачку аммиака в следующую реакцию минуя осушающую колонну, то образуются низкомолекулярные продукты.

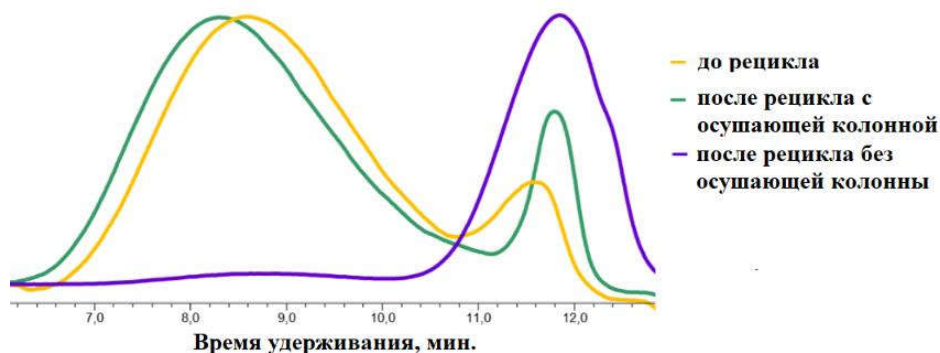


Рисунок 22. Кривые ГПХ продуктов, полученных до и после рецикла аммиака

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

Переработка л-ПФСС до исходного мономера

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 23).

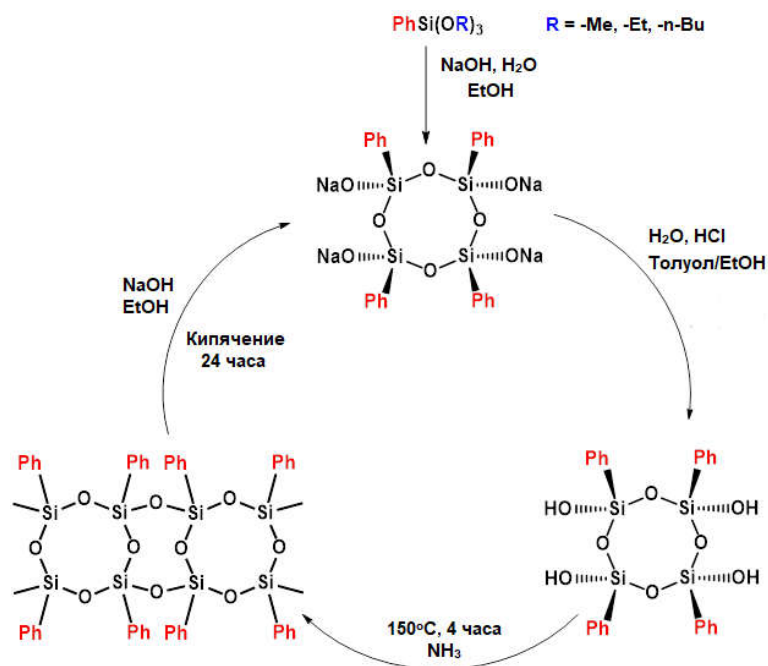


Рисунок 23. Схема переработки л-ПФСС до исходного мономера *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола

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

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 ($\epsilon = 6\%$) 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 первапорации 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.

Перспективы дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в модификации синтезированных л-ПФСС путем введения гибких силоксановых блоков, а также сверхразветвленных полифенилсилсесквиоксанов в структуру полимера и оценке свойств полученных материалов. Также будет проведено исследование, направленное на упрощение синтеза исходного мономера. Будут синтезированы л-ПФСС из прекурсоров различного строения и исследованы их физико-химические свойства.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

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 полифенилсилесквиоксана 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 полифенилсилесквиоксанов // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 24-27 октября, 2022, С. 118.