ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-16-25

УДК 547.26.245

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Новые поликарбонатсилоксаны на основе силоксан-*N*-фталимидинов

Д.О. Анашкин[1], И.М. Райгородский[1,@], А.Д. Кирилин[1], П.А. Стороженко[2]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия
[2]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, 111123 Россия
[@]Автор для переписки, e-mail: imraygor@rambler.ru

Аннотация

Цели. *Полимерные карбонатсилоксаны, содержащие в обрамлении цепи силоксан-N-фталимидиновую группировку, являются новыми синтетическими гребнеобразными системами макромолекул. Цель работы – изучить возможность их применения в виде пленочных материалов для термостойких высокоэффективных газопроницаемых мембран.*
Методы. *Гребнеобразные поликарбонатсилоксаны класса силоксан-содержащих полиэфиров были получены различными поликонденсационными методами: полимераналогичным превращением поликарбонат-аллил-N-фталимидинов их реакцией в растворе с алкилгидридсилоксанами; поликонденсацией N-(3-(пентаметилдисилокси)-пропил)-3,3-бис-(4'-окси-фенил)фталимидина с бис-хлорформиатом дифенилолпропана в растворе, используя триэтиламин в качестве акцептора соляной кислоты или межфазной поликонденсацией указанных реагентов в системе метиленхлорид–водная щелочь. Структуры полученных исходных и полимерных соединений были подтверждены спектроскопией ядерного магнитного резонанса ^1H и элементным анализом. Свойством всех синтезированных гребнеобразных сополимеров является их хорошая растворимость в ряде доступных растворителях и пленкообразование.*
Результаты. *Показано, что новые гребнеобразные поликарбонатсилоксаны обладают высокой термической устойчивостью. По данным термогравиметрического анализа введение в сополимер до 20 масс. % силоксановых звеньев позволяет повысить термостойкость поликарбонатсилоксанов на 25 °С. При этом, температура стеклования их достигает 160 °С. Сополимеры поликарбонатсилоксанов в виде пленок обладают высокой прочностью на разрыв выше 50 МПа и модулем упругости до 2000 МПа. Коэффициенты проницаемости газов через сополимер поликарбонатсилоксанов в виде пленки по ряду газов превосходят проницаемость для промышленного поликарбоната из дифенилолпропана и фторсодержащего силоксанового поликарбоната.*

© Анашкин Д.О., Райгородский И.М., Кирилин А.Д., Стороженко П.А., 2021

Выводы. *Достигнутые результаты свидетельствуют о возможности создания новых полимерных гребнеобразных силоксановых систем с варьируемой структурой, которая способствует для них получению заданных свойств. В сочетании с высокой селективностью разделения газов это позволяет использовать новые гребнеобразные поликарбонатсилоксаны в качестве пленочных мембранных материалов с повышенным интервалом рабочих температур.*

Ключевые слова: *поликарбонатсилоксаны, гребнеобразные полимеры, поликонденсация, механические и термические свойства, газопроницаемость*

Для цитирования: Анашкин Д.О., Райгородский И.М., Кирилин А.Д., Стороженко П.А. Новые поликарбонатсилоксаны на основе силоксан-*N*-фталимидинов. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(1):16–25. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-16-25

RESEARCH ARTICLE

New polycarbonate siloxanes based on siloxane-*N*-phthalimidines

Dmitrii O. Anashkin[1], Igor M. Raigorodskii[1,@], Aleksei D. Kirilin[1], Pavel A. Storozhenko[2]

[1]MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia
[2]State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia
[@]Corresponding author, e-mail: imraygor@rambler.ru

Abstract

Objectives. *Polymeric carbonate siloxanes containing a siloxane-N-phthalimidine group in the chain frame are new synthetic comb-like macromolecule systems. This work aims to study the possibility of applying them in the form of film materials for heat-resistant, high-performance gas-permeable membranes.*
Methods. *Comb-like polycarbonate siloxanes of the siloxane-containing polyether class were obtained using various polycondensation methods, i.e., by the polymer-analogous transformation of polycarbonate-allyl-N-phthalimidines, using their reaction in an alkyl hydride siloxane solution; polycondensation of N-(3-(pentamethyldisiloxane)-propyl)-3,3-bis-(4'-hydroxyphenyl)-phthalimidine with diphenylolpropane bis-chloroformate in a solution using triethylamine as an acceptor of hydrochloric acid; interphase polycondensation of the above reagents in a dichloromethane aqueous alkali system. The structures of the obtained initial and polymeric compounds were confirmed by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy and elemental analysis. All of the synthesized comb-like copolymers had good solubility in several available solvents and film formations.*
Results. *The new comb-like polycarbonate siloxanes had high thermal stability. According to thermogravimetric analysis, the introduction of up to 20 wt % siloxane units makes it possible to increase the heat resistance of polycarbonate siloxanes by 25 °C. Concurrently, their glass-transition temperature reaches 160 °C. Copolymers of polycarbonate siloxanes in the form of films have a high tensile strength above 50 MPa and an elastic modulus of up to 2000 MPa. The permeability coefficients of gases through a copolymer of polycarbonate siloxanes in the form of a film for several gases surpass the permeability of industrial polycarbonate from diphenylolpropane and fluorine-containing siloxane polycarbonate.*
Conclusions. *The results achieved indicate the possibility of creating new polymeric comb-shaped siloxane systems with a variable structure that can contribute to obtaining the properties desired from them. Combined with high selectivity gas separation, this makes it possible to use such comb-shaped polycarbonate siloxanes as film membrane materials with an increased operating temperature range.*

Keywords: *polycarbonate siloxanes, comb-like polymers, polycondensation, mechanical and thermal properties, gas permeability*

For citation: Anashkin D.O., Raigorodskii I.M., Kirilin A.D., Storozhenko P.A. New polycarbonate siloxanes based on siloxane-*N*-phthalimidines. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):16–25 (Russ., Eng.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-16-25

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди кремнийорганических сополимеров [1–4] поликарбонат-силоксаны (PCS) являются хорошо изученными и наиболее значимыми для практических целей линейными полимерами поликонденсационного типа, которых отличает высокая термическая устойчивость, хорошие механические свойства и высокая газопроницаемость[1]. При этом, возможность улучшения эксплуатационных свойств PCS для использования их в качестве мембранных материалов может возникнуть при изменении не только состава, но и их молекулярной структуры при переходе от линейных сополимеров типа $–(A–B)_n–$ к гребнеобразным структурам $–[A(B)]_n–$ типа.

Такой структурный подход при создании высокоэффективных газопроницаемых мембран был реализован на примере гребнеобразных полистирол-силоксанов [5, 6]. Авторами было установлено, что нахождение силоксановых группировок в подвесках полистирола изменяет избирательность по проницаемости таких полимеров для пары газов O_2/N_2 в широких пределах от 2.7 до 4.0. В связи с этим был сделан вывод об определяющей роли структурно-химических факторов боковых силоксановых ответвлений, влияющих на упаковку и подвижность полимерных цепей в диффузионных процессах.

На сегодняшнее время не имеется публикаций, относящихся к полиэфир-полисилоксанам с гребнеобразным типом структур. Для получения поликонденсационным методом гребнеобразных полиэфиров, а также PCS в качестве исходных мономеров, подходящими, на наш взгляд, являются кремнийорганические фенолы на основе производного фенолфталеина с привитой силоксановой группой [7, 8].

При синтезе таких бис-фенолов было найдено [7], что взаимодействие фенолфталеина с γ-аминопропилорганосилоксаном протекает по классической реакции получения силоксансодержащих имидинбисфенолов (схема 1).

Однако по данным газожидкостной хроматографии и препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии эта реакция приводит к целой гамме различных продуктов (схема 2).

Синтез, исключающий перегруппировку Si–O–Si связи и приводящий только к бис-фенолам с привитой силоксанфталимидиновой группой, был осуществлен по схеме 3 из *N*-аллил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил) фталимидина и моногидридсилоксанов [9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали *N*-аллил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)-фталимидин, который получали по методике, разработанной С.Н. Салазкиным[2]. Химическая чистота *N*-аллилфталимидина после перекристаллизации ($T_{пл}$ = 264–265 °C), оцененная по методу ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H, составляла более 98 масс. %. Моногидридсиланы:

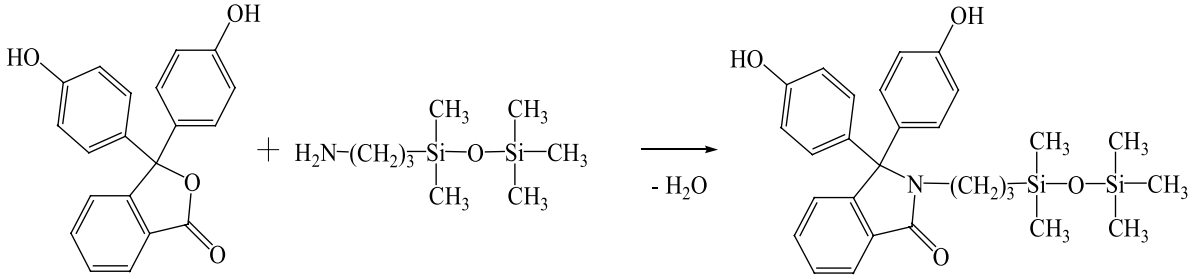

Схема 1. Реакция взаимодействия фенолфталеина с γ-аминопропилорганосилоксаном.
Scheme 1. Reaction of phenolphthalein with γ-aminopropylorganosiloxane.

[1] Райгородский И.М., Кирилин А.Д. *Полиоргано-полисилоксановые сополимеры.* М.: МИРЭА-РТУ; 2018, 192 с. [Raigorodskii I.M., Kirilin A.D. *Poliorgano-polisiloksanovye sopolimery* (*Polyorgano-Polysiloxanes Copolymers*). Moscow: MIREA RTU; 2018. 192 p.]

[2] Салазкин С.Н. Исследование в области полиарилатов фенолфталеина и его производных. Дисс. Канд. Хим. Наук. М. 1965. 146 с. [Salazkin S.N. Research in the field of phenolphthalein polyarylates and its derivatives. Cand. Sci. Thesis, Moscow, 1965. 146 p.]

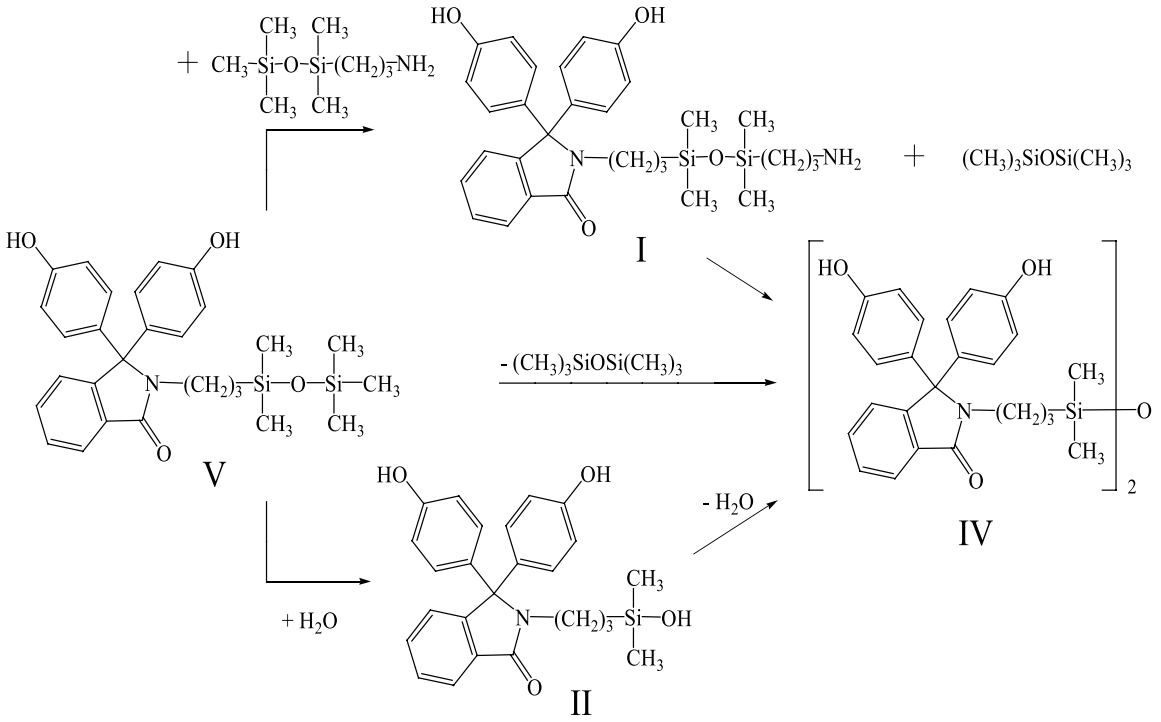

Схема 2. Продукты реакции взаимодействия фенолфталеина с γ-аминопропилорганосилоксаном.
Scheme 2. Products of phenolphthalein interaction with γ-aminopropylorganosiloxane.

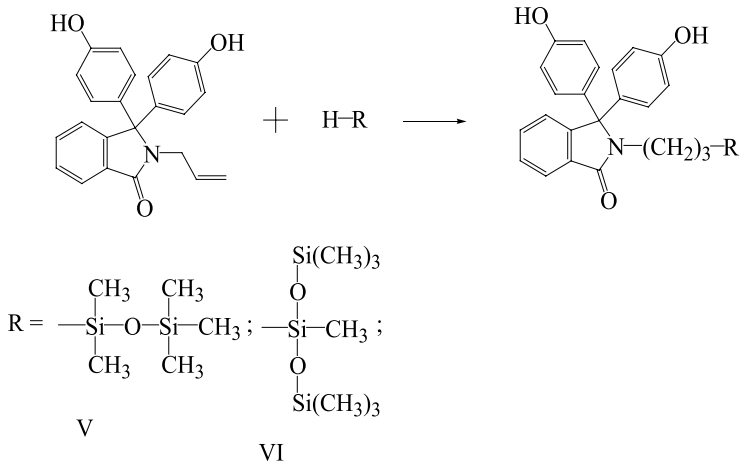

Схема 3. Реакция, исключающая перегруппировку Si–O–Si связи и приводящая только к бис-фенолам с привитой силоксанфталимидиновой группой.
Scheme 3. Reaction excluding the rearrangement of the Si–O–Si bond and creating only bis-phenols with a grafted siloxane phthalimidine group.

гидрид-пентаметилдисилоксан и гидридгептаметилтрисилоксан (98%, *Пента,* Россия); метиленхлорид, диоксан, изопропиловый спирт, гексан, триэтиламин (ТЭА), NaOH (*Химмед*, Россия). ЯМР ^{1}H спектры продуктов были записаны на ЯМР спектрометре Bruker AT 360 MHz (*Bruker*, Германия). В качестве растворителей использовались дейтерохлороформ, дейтеродиметилсульфоксид (дейтеро-ДМСО), дейтероацетон (*АСТРАХИМ*, Россия). Бис-хлорформиат дифенилолпропана (БХФД) получили прикапыванием к раствору дифенилолпропана (*ВитаХим*, Россия) в метиленхлориде с ТЭА жидкого фосгена (*Корунд*, Россия) в метиленхлориде. После перекристаллизации БХФД из гексана $T_{пл}$ = 92–94 °C. Определение содержания хлорформиатных групп в БХФД (раствор в диоксане) после разрушения этих групп 5%-ным раствором NaOH осуществляли потенциометрическим титрованием.

Ниже описано получение соединений **V** и **VI** по схеме 3, выбранных нами для дальнейших синтезов PCS сополимеров.

Синтез *N*-[3-(1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан) пропил]фталимидина фенолфталеина структурной формулы **V.** В реакционную колбу загружали

7.148 г (0.02 моль) *N*-аллилфталимидина фенолфталеина, 3.264 (0.022 моль) 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана, 20 мл диоксана, 1.3 мг катализатора Карстеда (*Bayer*, Германия). Реакционную массу перемешивали при температуре 70 °С в течение 4 ч. Ход реакции контролировали методом Чугаева-Церевитинова [10]. Растворитель и избыток гидридсилоксана отгоняли на роторном испарителе при температуре 90 °С и давлении 2 мм рт. ст. Получали 9.6 г фенолорганосилоксана **V** с выходом 95 масс. %. Продукт реакции – белое порошкообразное вещество, растворимое в ацетоне, ДМСО, диоксане, этиловом спирте. Строение и состав соединения **V** подтверждены и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии в дейтероацетоне и элементного анализа. Сигналы протонов на ЯМР спектре соединения **V** в дейтероацетоне следующие: H1: 7.03–7.06; H2: 6.79–6.82; H3: 7.70–7.72; H4: 7.48–7.52; H5: 7.40–7.44; H6: 7.36–7.38; H7: 3.33–3.38; H8: 0.92; H9: 0.26; H10: –0.12; H11: –0.01; H12: 8.45. Состав соединения **V** в масс. %, вычислено/найдено: C 66.49/66.30; H 6.98/6.90; N 2.77/2.90; Si 11.11/11.30.

Синтез *N*-[3-(1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан)пропил]фталимидина фенолфталеина структурной формулы **VI** произведен аналогично. Из 7.148 г (0.02 моль) *N*-аллилфталимидина фенолфталеина, 4.851 (0.022 моль) 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана получали 12.45 г бисфенолсилоксана **VI** с выходом 94 масс. %. Продукт реакции – белое порошкообразное вещество, растворимое в ацетоне, ДМСО, диоксане, этаноле, метиленхлориде и хлороформе. Строение и состав соединения **VI** подтверждены и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии в дейтеро-ДМСО и элементного анализа. Сигналы протонов на ЯМР спектре соединения **VI** в дейтеро-ДМСО следующие: H1: 6.94–6.96; H2: 6.72–6.74; H3: 7.68–7.70; H4: 7.48–7.53; H5: 7.40–7.44; H6: 7.34–7.37; H7: 3.26–3.29; H8: 0.88; H9: 0.15; H10: –0.01; H11: –0.18; H12: 9.53. Состав соединения **VI** в масс. %, вычислено/найдено: C 62.13/62.20; H 7.13/7.24; N 2.42/2.35; Si 14.53/14.45.

Синтез поликарбоната (PC-F) на основе *N*-аллил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидина и БХФД осуществляли межфазной поликонденсацией (схема 4). 7.14 г (0.02 моль) *N*-аллил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидина и 0.88 г (0.022 моль) NaOH растворяли в 100 мл воды. 7.41 г (0.021 моль) БХФД растворяли в 100 мл метиленхлорида. Данные растворы и 0.1 мл триэтиламин в качестве катализатора загружали в четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой. Реакцию проводили при температуре 5–10 °С. Ход реакции контролировали по исчезновению хлорформиатных групп (аналитическая проба на фосген). Далее реакционную смесь подкисляли до слабокислой реакции, промывали водой, осаждали в 300 мл изопропилового спирта. Полимер сушили при 120 °С 5 ч. В результате было получено 12.3 г PC-F.

Синтез поликарбонатсилоксана (PC-SC-I) по схеме 5 осуществляли реакцией полимераналогичного превращения полимера PC-F (схема 4). В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружали 7.6 г PC-F, растворенного в 60 г диоксана, 0.3 мг платинового катализатора Карстеда, добавляли по каплям 2.65 г 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана, растворенного в 10 г диоксана. Реакцию вели при температуре 90 °С. Ход реакции контролировали методом Чугаева-Церевитинова. По окончании реакции растворитель

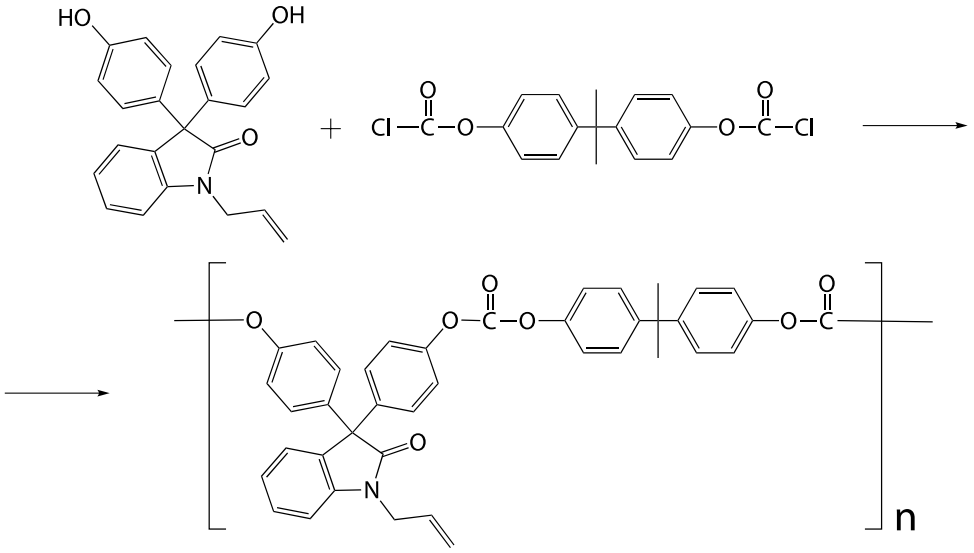

Схема 4. Синтез поликарбоната (PC-F).
Scheme 4. Synthesis of polycarbonate (PC-F).

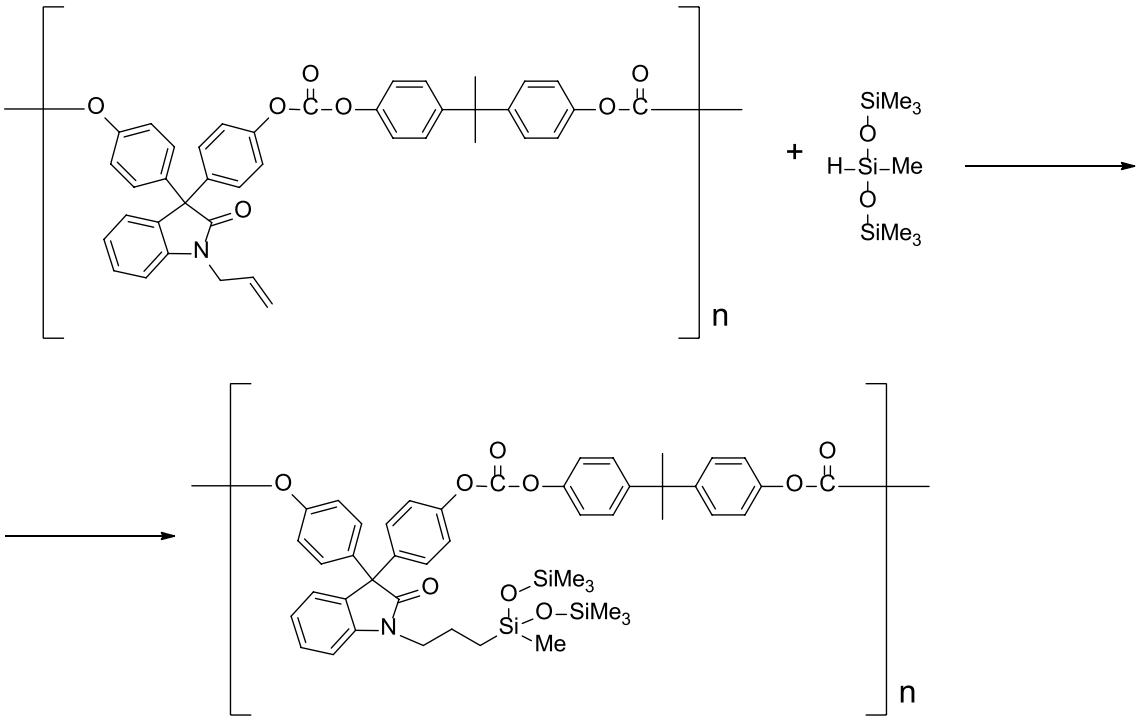

Схема 5. Синтез поликарбонатсилоксана (PC-SC-I).
Scheme 5. Synthesis of siloxane polycarbonate (PC-SC-I).

и не вступивший в реакцию гидрид отгоняли на роторном испарителе. Полимер сушили при 120 °С 5 часов. В результате получили 9.9 г сополимера PC-SC-I.

По данным ЯМР H^1 соотношение интегральных интенсивностей сигнала протона фталимидинового кольца в области 7.89 м.д. к протонам $–Si(CH_3)_3$ равно 1 : 13.5, а к протонам аллильного фрагмента 4.05–5.20 равно 1 : 0.68. Таким образом, конверсия при гидросилилировании составляла ~75%.

Синтез поликарбонатсилоксана (PC-SC-II) по схеме 6 (вариант 2) осуществляли из *N*-(3-(пентаметилдисилокси)пропил)-3,3-бис-(4'-оксифенил)-фталимидина и БХФД в растворе, используя триэтиламин в качестве акцептора соляной кислоты. В четырехгорлую колбу загружали 5.8 г (0.01 моль) *N*-(3-(пентаметилдисилокси)пропил)-3,3-бис-(4'-оксифенил)-фталимидина, 50 мл метиленхлорида и 2.12 г (0.021 моль) триэтиламина. К смеси добавляли по каплям 3.53 г (0.01 моль) БХФД растворенного в 50 мл метиленхлорида. Реакцию проводили при температуре 10 °С до исчезновения аналитической реакции на хлорформиатные группы. Реакционную смесь промывали слабым раствором соляной кислоты и далее водой до нейтральной реакции. Продукт осаждали в 300 мл изопропилового спирта, сушили при 120 °С 5 ч. В результате было получено 9.3 г сополимера.

Синтез поликарбонатсилоксана (PC-SC-III) по схеме 6 (вариант 3) из *N*-(3-(пентаметилдисилокси)пропил)-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимидина и БХФД проводили межфазной поликонденсацией. В щелочном растворе 1 г (0.025 моль) NaOH на 100 мл воды растворяли 5.8 г (0.01 моль) *N*-(3-(пентаметилдисилокси)пропил)-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимидина. В 100 мл CH_2Cl_2 растворяли 3.7 г (0.0105 моль) БХФД. В качестве катализатора использовали 0.1 г триэтиламина. Реакцию проводили при температуре 10 °С до исчезновения аналитической реакции на хлорформиатные группы. Реакционную смесь промывали слабым раствором соляной кислоты и далее водой до нейтральной реакции. Продукт осаждали в 300 мл изопропилового спирта, сушили при 120 °С 5 ч. Получали 9.5 г сополимера.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР для PC-F и PC-SC-II полимеров. Пики 1.67 м.д. соответствуют CH_3 группам в пропане, пики 4.1, 4.73 и 5.18 относятся к аллильному фрагменту, сигналы в области 7.48 и 7.89 к протонам фталимидинового кольца, сигналы 7.14–7.3 к –CH= фенольных фрагментов. Пик –0.16 относится к $≡Si–CH_3$, а 0.01 к $–Si(CH_3)_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные сополимеры PCS представляют собой белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в метиленхлориде, хлороформе, диоксане, тетрагидрофуране и ДМСО. Свойства PCS с боковыми подвесками силоксановых фрагментов представлены в табл. 1.

Из таблицы следует, что по реакции межфазной поликонденсации продукта **V** с БХФД (схема 6, вариант 3) возможно получать сополимеры с максимальной

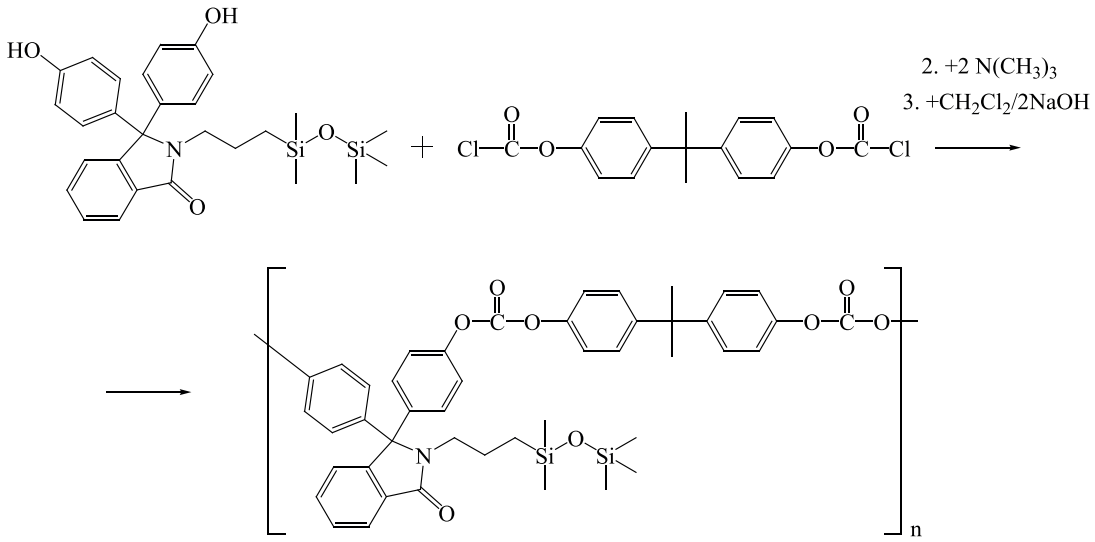

Схема 6. Синтез поликарбонатсилоксана (PC-SC-II) (вариант 2) и поликарбонатсилоксана (PC-SC-III) (вариант 3).
Scheme 6. Synthesis of siloxane polycarbonate (PC-SC-II) (option 2) and siloxane polycarbonate (PC-SC-III) (option 3).

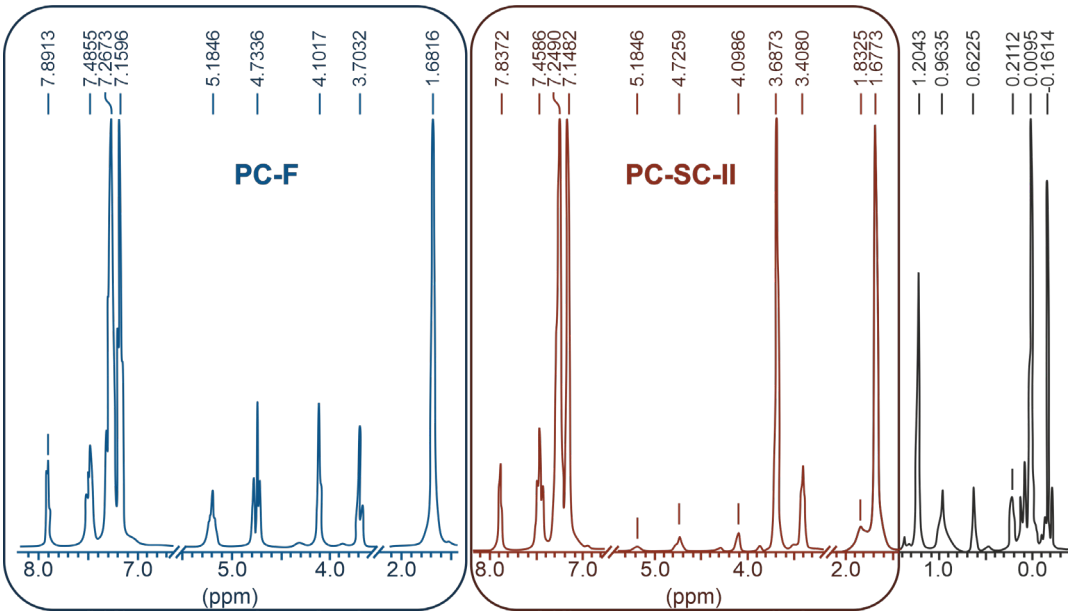

Рис. 1. ^{1}H ЯМР-спектр сополимеров PC-F и PC-SC-II.
Fig. 1. ^{1}H NMR spectra of copolymers PC-F and PC-SC-II.

вязкостью (молярной массой). У сополимеров PCS I–III, содержащих 20–23 масс. % диметилсилоксановых звеньев, температура стеклования T_{glass} ниже на 13 °C, чем у сополимера PC-F без них. При этом сополимеры PCS в виде пленок, полученных из 1%-ных растворов в метиленхлориде и высушенных на воздухе при 20–60 °C в течении 6 ч, обладают высокой прочностью на разрыв выше 50 МПа и модулем упругости до 2000 МПа. Кроме того, наличие в сополимерах PCS диметилсилоксановых подвесок повышает эластичность пленок в 1.5 раза.

Одной из возможных областей применения синтезированных новых PCS сополимеров может являться мембранная технология. В связи с этим, в ходе исследования необходимо было оценить диффузионные свойства PCS, учитывая и тот факт, что PCS сополимеры имеют высокую температуру стеклования, термическую устойчивость и хорошие механические свойства. Данные по коэффициентам проницаемости газов через сополимер PC-SC-I в виде пленки по N_2, O_2, CO_2, He, H_2, CH_4 представлены в табл. 2 в сравнении с коэффициентами проницаемости для

Таблица 1. Физико-химические свойства PC-F и PCS
Table 1. Physicochemical properties of PC-F and PCS

Шифр полимера Polymer cipher	$\eta_{отн}$, при 20 °C η_{rel}, at 20 °C	Содержание SiO групп, масс. % SiO groups' content, wt %	T_{glass}, °C	T, °C	Механические свойства пленок 40 мкм Mechanical properties of 40-μm films		
					$E_{упр}$, Мпа E_{el}, MPa	σ, Мпа σ, MPa	$\varepsilon_{отн}$, % ε_{rel}, %
PC-F	0.9	–	175	335	2450	62.8	5.5
PC-SC-I	0.6	20	162	360	1920	58.6	9.0
PC-SC-II	0.4	23	160	355	–	–	–
PC-SC-III	1.3	23	163	358	2000	50	8.0

Примечание: $\eta_{отн}$ – вязкость относительная, T_{glass} – температура стеклования, $E_{упр}$ – модуль упругости, σ – прочность на разрыв, $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при комнатной температуре 20–25 °C.

Note: η_{rel} – relative viscosity; T_{glass} – glass-transition temperature; E_{el} – elastic modulus; σ – tensile strength; ε_{rel} – elongation at room temperature, 20–25°C.

Таблица 2. Проницаемость и селективность PC-SC-I в сравнении с PC и PCS-Ft-11
Table 2. Permeability and selectivity of PC-SC-I compared with PC and PCS-Ft-11

Шифр образца Sample cipher	Коэффициент проницаемости, баррер Permeability coefficient, barrier						Селективность газоразделения Selectivity of gas separation			
	N_2	O_2	CO_2	He	H_2	CH_4	O_2/N_2	CO_2/O_2	CO_2/N_2	H_2/CH_4
PC	0.29	1.48	6.0	–	–	–	5.1	4.1	20.7	–
PCS-Ft-11	0.55	2.66	15.53	18.3	16.6	0.87	4,.9	5.8	28.2	18.4
PC-SC-I	0.92	3.92	23.5	24.7	27.1	1.4	4.,3	6.0	25.5	19.4

Примечание: PCS-Ft-11 – фторсодержащий силоксановый поликарбонат.
Note: PCS-Ft-11 – fluorine-containing siloxane polycarbonate.

промышленного поликарбоната из дифенилолпропана (PC) и фторсодержащего силоксанового поликарбоната (PCS-Ft) [1].

Из таблицы видно, что наличие в сополимере PC-SC-I 20 масс. % силоксановых фрагментов позволяет получить трех-четырехкратный рост проницаемости по большинству исследуемых газов без значительного падения селективностей их разделения. В сравнении с линейным сополимером, содержащим 30 масс. % фторсилоксанового блока, удается повысить проницаемость до полутора раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе мономерного *N*-фталимидина, содержащего силоксизвенья, тремя поликонденсационными методами синтезированы новые гребнеобразные поликарбонатсилоксаны. Показано, что они обладают высокой термостойкостью, прочностными свойствами, газопроницаемостью и селективностью, превышающую данные показатели линейных сополимеров указанного класса. Таким образом, полученные результаты по синтезу новых гребнеобразных по структуре PCS в сочетании с высокой селективностью разделения газов, создает возможность использования их в качестве пленочных мембранных материалов с повышенным интервалом рабочих температур.

Финансовая поддержка

Данная работа не имела какой-либо финансовой поддержки от сторонних организаций.

Financial support

This study did not have any financial support from outside organizations.

Вклад авторов

Д.О. Анашкин – консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования;

И.М. Райгородский – анализ литературы, написание статьи, формализация списка литературы;

А.Д. Кирилин – консультация по вопросам химии кремнийорганических соединений и проведения отдельных этапов исследования;

П.А. Стороженко – идея и разработка исследования, консультация по вопросам проведения всех этапов исследования.

Authors' contribution

D.O. Anashkin – consultation on the planning, methodology and implementation of the study;

I.M. Raigorodskii – analysis and selection of publications, writing the text of the article, formalization of the list of references;

A.D. Kirilin – consultation on chemistry of organosilicon compounds and individual stages of research;

P.A. Storozhenko – idea and design of the study, consulting on all stages of research.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Кирилина Н.И., Петроградский А.В., Шембель Н.Л. Особенности взаимодействия изоцианатов с производными гидразина. *Тонкие химические технологии.* 2018;13(4):39–49. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-39-49

2. Ношей А., Мак-Грат Дж. *Блок-сополимеры*. Пер с англ. М.: Мир; 1980. 487 с.

3. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Аббасов Г.У. Кремнийорганические соединения с реакционноспособными гидроксифенильными группировками и полимеры на их основе. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 1987;29(11):2441–2455.

4. Lim S.-C., Kim S.-W., Jung M.-H., Cho M.-K. Complete NMR spectral assignments of siloxanol based copolycarbonate including the configurational copolymer structure and the determination of each monomer conversion. *J. Mol. Struct.* 2008;886(1):166–174. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.11.012

5. Kawakami Y., Kamiya H., Toda H., Yamashita Y. The role of *p*-oligosiloxane substituens of polystyrene in selective oxygen permeation through the polymer film. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1987;25(12):3191–3197. https://doi.org/10.1002/pola.1987.080251202

6. Kawakami Y., Yamashita Y. Molecular design of polymeric systems for oxygen permeaselective membrane materials. *Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ.* 1987;39(1):62–91.

7. Анашкин Д.О., Райгородский И.М., Копылов В.М. Исследование взаимодействия γ-(аминопропил)силоксанов с фенолфталеином при синтезе новых силоксансодержащих фенолов. *Журн. прикладной химии.* 2014;87(2):227–233.

8. Анашкин Д.О., Райгородский И.М., Копылов В.М. Полиорганоэфир-полисилоксаны. *Пластические массы.* 2012;12:24–35.

9. Райгородский И.М., Анашкин Д.О., Копылов В.М., Ковязин В.А. Фенолорганосилоксаны и способ их получения: пат. РФ 2 487 901. Заявка № 2012129698/04; заявл. 16.07.2012; опубл. 20.07.2013.

10. Zerewitinoff Th. Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* 1908;41:2233–2243. https://doi.org/10.1002/cber.190804102126

REFERENCES

1. Kirilin A.D., Belova L.O., Kirilina N.I., Petrogradsky A.V., Shembel N.L. Peculiarities of isocyanates interaction with hydrazine derivatives. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(4):39–49 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-39-49

2. Noshay A., McGrath J.E. *Block copolymers*. New York: Academic Press; 1977. 516 p.

3. Sergeev V.A., Shitikov V.K., Abbasov G.U. Organosilicon compounds having reactive hydroxyphenyl groups and polymers synthesized from them. *Reviews. Polymer Science USSR.* 1987;29(11):2689–2708. https://doi.org/10.1016/0032-3950(87)90249-8

[Sergeev V.A., Shitikov V.K., Abbasov G.U. Organosilicon compounds having reactive hydroxyphenyl groups and polymers synthesized from them. Reviews. *Vysokomolekul. Soed. Ser. A.* 1987;29(11):2441–2455 (in Russ.).]

4. Lim S.-C., Kim S.-W., Jung M.-H., Cho M.-K. Complete NMR spectral assignments of siloxanol based copolycarbonate including the configurational copolymer structure and the determination of each monomer conversion. *J. Mol. Struct.* 2008;886(1):166–174. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.11.012

5. Kawakami Y., Kamiya H., Toda H., Yamashita Y. The role of *p*-oligosiloxane substituens of polystyrene in selective oxygen permeation through the polymer film. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1987;25(12):3191–3197. https://doi.org/10.1002/pola.1987.080251202

6. Kawakami Y., Yamashita Y. Molecular design of polymeric systems for oxygen permeaselective membrane materials. *Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ.* 1987;39(1):62–91.

7. Anashkin D.O., Raigorodskii I.M., Kopylov V.M. Reaction of γ-(aminopropyl)siloxanes with phenolphthalein as a route of new siloxane-containing phenols. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014;87(2):207–213. https://doi.org/10.1134/S1070427214020141

[Anashkin D.O., Raigorodskii I.M., Kopylov V.M., Kovyazin V.A., Boev V.V., Sokolik V.N. Reaction of γ-(aminopropyl)siloxanes with phenolphthalein as a route of new siloxane-containing phenols. *Zhurn. prikl. khimii.* 2014;87(2):227–233 (in Russ.).]

8. Anashkin D.O., Raigorodskii I.M., Kopylov V.M. Polyorganoester polysiloxanes. *Plasticheskie massy.* 2012;12:24–35 (in Russ.).

9. Raigorodskii I.M., Anashkin D.O., Kopylov V.M., Kovjazin V.A. Phenol-organosiloxanes and method for production thereof: RF Patent RU2487901C1. 2013.

10. Zerewitinoff Th. Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* 1908;41:2233–2243. https://doi.org/10.1002/cber.190804102126

Об авторах:

Анашкин Дмитрий Олегович, аспирант кафедры химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: dianol86@yandex.ru. Scopus Author ID 55956747400.

Райгородский Игорь Михайлович, д.х.н., заведующий лабораторией кафедры химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: imraygor@rambler.ru. Scopus Author ID 6602110677.

Кирилин Алексей Дмитриевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215.

Стороженко Павел Аркадьевич, академик РАН, д.х.н., профессор, генеральный директор ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38). E-mail: bigpastor@mail.ru. Scopus Author ID 9633186700, ResearcherID D-4645-214.

About the authors:

Dmitrii O. Anashkin, Postgraduate Student, Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dianol86@yandex.ru. Scopus Author ID 55956747400.

Igor M. Raigorodskii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Laboratory at the Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: imraygor@rambler.ru. Scopus Author ID 6602110677.

Aleksei D. Kirilin, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Andrianov Department of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kirilinada@rambler.ru. Scopus Author ID 6603604447, ResearcherID O-9744-215.

Pavel A. Storozhenko, Academician at the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, General Director of State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov shosse, Moscow, 111123, Russia). E-mail: bigpastor@mail.ru. Scopus Author ID 9633186700, ResearcherID D-4645-214.

Поступила: 31.08.2020; получена после доработки: 14.10.2020; принята к опубликованию: 17.01.2021.
The article was submitted: August 31, 2020; approved after reviewing: October 14, 2020; accepted for publication: January 17, 2021.