

**Оригинальная статья**

УДК 66.081.6

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>**Температурные зависимости газотранспортных параметров  
лестничного полифенилсилсесквиоксана****В.Е. Рыжих<sup>1</sup>, Р.Ю. Никифоров<sup>1</sup>, Е.В. Башкова<sup>1, 2, 3</sup>✉, Т.О. Ершова<sup>1, 2</sup>, Т.С. Анохина<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
г. Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
г. Москва, Россия*<sup>3</sup>*Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия*✉ [evbashkova@gmail.com](mailto:evbashkova@gmail.com)**Аннотация**

Исследованы температурные зависимости коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости образцов лестничного полифенилсилсесквиоксана (л-ПФСС) с тремя молекулярными массами: 400, 600 и 1000 кДа. Полученные газотранспортные параметры и температурные коэффициенты образцов л-ПФСС сопоставлены с аналогичными характеристиками других кремний-содержащих полимеров. Установлено, что по этим свойствам наиболее близким к исследуемому полимеру является не структурно родственный полидиметилсилоксан (ПДМС), а стеклообразный поливинилтриметилсилан (ПВТМС). Значения полученных по температурным зависимостям теплот сорбции для исследуемых образцов ближе к представленным в литературе данным для поли-триметилсилилпропина (ПТМСП), тогда как значения энергий активации диффузии ближе к таковым для ПДМС и ПВТМС, что может свидетельствовать о наличии в л-ПФСС замкнутых элементов свободного объема, сравнимых по размеру с таковыми для ПТМСП. Тенденция роста коэффициента проницаемости л-ПФСС с температурой показывает преимущественное влияние диффузионной составляющей. Показано отсутствие влияния молекулярной массы л-ПФСС на его газотранспортные свойства в диапазоне 400–1000 кДа. Таким образом, получение асимметричных и композиционных мембран ограничено исключительно механическими свойствами и растворимостью л-ПФСС с различной молекулярной массой.

**Ключевые слова:** коэффициент проницаемости, коэффициент диффузии, энергия активации диффузии, энергия активации проницаемости, лестничный полифенилсилсесквиоксан.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-10256, <https://rscf.ru/project/23-79-10256/>) и в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

**Для цитирования:** Рыжих В.Е., Никифоров Р.Ю., Башкова Е.В., Ершова Т.О., Анохина Т.С. Температурные зависимости газотранспортных параметров лестничного полифенилсилсесквиоксана // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 689–701. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>.

## Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>

## Temperature dependences of gas transport parameters of ladder-like polyphenylsilsesquioxane

V.E. Ryzhikh<sup>1</sup>, R.Yu. Nikiforov<sup>1</sup>, E.V. Bashkova<sup>1, 2, 3</sup> ✉, T.O. Ershova<sup>1, 2</sup>, T.S. Anokhina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

✉ [evbashkova@gmail.com](mailto:evbashkova@gmail.com)

### Abstract

The temperature dependences of the diffusion, solubility, and permeability coefficients for ladder-like polyphenylsilsesquioxane (L-PPSQ) samples with molecular weights of 400, 600, and 1000 kDa were analyzed. A comparison, in terms of the gas transport parameters and temperature coefficients, with other silicon-containing polymers revealed that L-PPSQ is most similar to glassy polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) rather than to polydimethylsiloxane (PDMS), which is structurally related to it. The heat of sorption values obtained for the studied samples using the temperature dependences are consistent with those from the literature for polytrimethylsilylpropyne (PTMSP), while their diffusion activation energies are more in agreement with PDMS and PVTMS, which may indicate the presence of enclosed free volume elements in L-PPSQ, comparable in size to the ones in PTMSP. The observed tendency of the permeability coefficient to increase with temperature confirms the dominant contribution of the diffusion component of permeability in L-PPSQ. The molecular weight of L-PPSQ was found to have no influence on its gas transport properties in the range of 400–1000 kDa. Therefore, the production of asymmetric and composite membranes is limited solely by the mechanical properties and solubility of L-PPSQ with different molecular weights.

**Keywords:** permeability coefficient, diffusion coefficient, diffusion activation energy, permeability activation energy, ladder-like polyphenylsilsesquioxane

**Acknowledgments.** This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-79-10256, <https://rscf.ru/project/23-79-10256/>) and as part of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. 075-00276-25-00). All experiments were performed using the equipment of the Center for Collective Use of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Ryzhikh V.E., Nikiforov R.Yu., Bashkova E.V., Ershova T.O., Anokhina T.S. Temperature dependences of gas transport parameters of ladder-like polyphenylsilsesquioxane. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 689–701. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.689-701>. (In Russian)

## Введение

Кремнийсодержащие полимеры активно исследуются в рамках мембранного материаловедения, так как многие представители таких полимеров обладают набором свойств, позволяющим внедрять эти материалы в промышленные процессы мембранного разделения газов. Они относятся к различным классам полимеров, в том числе высокоэластическим (силоксановые каучуки [1]) и стеклообразным (полинонборнены [2–4], полиацетилены [5–7] и др.). Кроме того, кремнийсодержащие полимеры характеризуются различным уровнем газопроницаемости, что позволяет выделить среди них высокопроницаемые (политриметилсилилпропин (ПТМСП) [7, 8], аддитивные полинонборнены [3, 4]), среднепроницаемые (поливинилтриметилсилан (ПВТМС) [9], метатезисные полинонборнены [2]) и низкопроницаемые (полиимиды с кремнийсодержащими диангидридами [10] или диаминами [11]) полимеры. В промышленных процессах газоразделения широко применяют силоксановые каучуки (например, полидиметилсилоксан (ПДМС)). Как правило, это высокоэластические полимеры, которые за счет особенностей структуры имеют гибкие и подвижные цепи, а также высокий свободный объем, что выгодно для разделения смесей углеводородов, а также других органических смесей.

В отличие от линейных полисилоксанов лестничный полифенилсилсесквиоксан (л-ПФСС) относится к стеклообразным полимерам. Его лестничная структура определяет такие уникальные свойства, как термическая и окислительная стабильность, механическая прочность, а способность растворяться в различных органических растворителях обеспечивает перерабатываемость данного полимера в изделия. Такой набор свойств обусловил интерес к л-ПФСС, поэтому метод синтеза л-ПФСС со времен первого его получения в 1960 году [12] усовершенствовался с целью снижения расхода реагентов и обеспечения стабильности характеристик данного материала [13–16]. В начале 90-х годов XX века в работе [17] проведено исследование коэффициента проницаемости л-ПФСС (образец с  $M_w \sim 500\text{--}1000$  кДа) при одной температуре (25 °С для  $O_2$  и  $N_2$ , 35 °С для  $CO_2$  и  $CH_4$ ). Установлено, что вопреки ожиданиям такой полимер оказался не очень эффективным молекулярным ситом, однако результаты оценки межцепных расстояний показали возможное наличие большого свободного объема в л-ПФСС, что делает его привлекательным для подробного изучения в качестве мембранного материала. В работе [18] были получены образцы л-ПФСС с различной молекулярной массой (400, 600 и 1000 кДа). Настоящая работа является продолжением исследования полученных образцов с точки зрения перспективы их применения в мембранном разделении газов. Основной акцент сделан на оценке газотранспортных свойств л-ПФСС с различной молекулярной массой в зависимости от температуры и получении температурных коэффициентов газотранспортных параметров. Кроме того, изучено влияние молекулярной массы л-ПФСС на характеристики газопереноса, чтобы оценить значимость этого параметра для процессов формирования мембран.

## 1. Материалы и методы

**1.1. Материалы.** Очистку растворителей проводили в соответствии с процедурой, описанной в [19]. Толуол перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона. В работе использовали гидроксид натрия, пиридин, триметилхлорсилан и HCl от Aldrich (Германия), а также безводный аммиак от Spectra Gases Inc. (Канада). *Цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанол получали согласно описанной ранее методике [20].

**1.2. Синтез л-ПФСС с молекулярной массой 400 и 600 кДа (л-ПФСС-400 и л-ПФСС-600).** Исходный мономер загружали в стальной автоклав ( $V = 20$  мл), в который при захлаживании до  $-50$  °С закачивали аммиак. Затем автоклав термостатировали при  $100$  °С (для л-ПФСС-400) или  $150$  °С (для л-ПФСС-600) в течение 4 ч, после чего проводили декомпрессию аммиака. В результате были получены полимеры с молекулярной массой 400 кДа ( $M_w = 398$  кДа,  $M_n = 135$  кДа и  $PDI = 2.9$ ) и 600 кДа ( $M_w = 588$  кДа,  $M_n = 182$  кДа и  $PDI = 3.2$ ) с выходами 98 и 96 % соответственно.

**1.3. Синтез л-ПФСС с молекулярной массой 1000 кДа (л-ПФСС-1000).** Если продукт реакции, полученный в ходе синтеза при  $150$  °С в течение 4 ч, подвергнуть повторной реакции конденсации в тех же условиях, можно получить л-ПФСС с молекулярной массой  $\sim 1000$  кДа (л-ПФСС-1000). Такой эффект достигается за счет удаления воды, выделяющейся в ходе процесса конденсации, из зоны реакции при декомпрессии аммиака. Таким способом был получен полимер с молекулярной массой 1000 кДа ( $M_w = 1057$  кДа,  $M_n = 344$  кДа и  $PDI = 3.1$ ) с выходом 93 %.

**1.4. Характеристики л-ПФСС.** Молекулярную массу полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu Corporation, Япония) с рефрактометрическим (RID-20A) и фотодиодным (SPD-M20A) детекторами на колонке Phenogel  $10^5$  Å (размер  $300 \times 7.8$  мм) с использованием в качестве элюента тетрагидрофурана. Внутренним стандартом выступал полистирол. Данные по среднемассовой ( $M_w$ ), среднечисловой ( $M_n$ ) молекулярной массе исследованных полимеров, а также их индекс полидисперсности ( $PDI$ ) представлены в разделах 1.2 и 1.3.

Температуру стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo DSC 3+ (Mettler Toledo, США). Показано, что температура стеклования л-ПФСС выше температуры разложения ( $>500$  °С) для всех рассматриваемых образцов.

**1.5. Получение сплошных пленок из л-ПФСС и измерение их газотранспортных свойств.** Пленки для измерения газотранспортных свойств получали из 2 %-ного (масс.) раствора в хлороформе посредством отливки на коммерческий целлофан. Целлофан растягивали на металлическом кольце диаметром 7.5 см и фиксировали. Кольцо устанавливали на стеклянном столике целлофаном вниз. Затем с помощью пипетки с фильтром из минеральной ваты наносили на целлофан раствор полимера и накрывали металлическое кольцо чашкой Петри, оставляя просвет ( $\sim 0.5$  см) между кольцом и чашкой для медленного испарения растворителя. Систему выдерживали несколько дней с последующей сушкой до достижения постоянной массы образца. Затем с помощью дистиллированной воды отделяли пленку от целлофана и дополнительно просушивали и вакуумировали в течение нескольких дней. Толщина полученных пленок составляла 20–30 мкм.

Отсутствие остаточного растворителя доказывали с помощью термогравиметрического анализа на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия) на воздухе и в аргоне при скорости нагревания  $10$  °С/мин в диапазоне температур от  $35$  до  $950$  °С. Изменение масс образцов в диапазоне температур до  $250$  °С не превышало 2 %, что свидетельствует о низком содержании остаточного хлороформа в образцах пленок.

Для измерения газотранспортных свойств из полученных пленок вырезали диск диаметром 4.6 см. Коэффициенты проницаемости ( $P$ ) и диффузии ( $D$ ) измеряли барометрическим методом на термостатируемой установке с датчиком давления Baratron (MKS Instruments,

США) при температурах около 25, 35 и 45 °С, давлении над мембраной 800–900 Торр и давлении под мембраной 0–5 Торр. Это позволяет исключить проницаемость и диффузию в направлении, обратном направлению потока газа. Для оценки коэффициента диффузии использовали метод Дэйнеса–Баррера (по времени запаздывания) и расчет проводили по уравнению 1

$$D = \frac{d}{6\theta}, \quad (1)$$

где  $d$  – толщина исследуемой пленки (см), а  $\theta$  – время запаздывания (с). Измерения стационарного потока через пленку проводили при времени эксперимента более  $(4-6)\theta$ .

Коэффициенты растворимости ( $S$ ) определяли как  $S = P/D$ .

Изначально измерения проводили на установке с масляным насосом, который позволял достигать глубокого вакуума до  $10^{-3}$  Торр. Однако ошибка линейаризации температурных коэффициентов для л-ПФСС-1000 была достаточно велика, поэтому дальнейшие измерения для л-ПФСС-600 и л-ПФСС-400 проводили на установке с двумя насосами: мембранным (вакуум до 1 Торр) и турбомолекулярным (вакуум до  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Торр). Сопоставимость значений  $P$ ,  $D$  и  $S$ , получаемых на разных установках, проверена на двух пленках л-ПФСС-600, и показано отсутствие статистически значимых отличий параметров с учетом погрешностей.

**1.6. Ошибки измерений газотранспортных свойств.** Ошибка измерения коэффициента диффузии суммируется из удвоенной погрешности определения толщины пленки и погрешности определения времени запаздывания. Ошибка измерения коэффициента проницаемости складывается из погрешности определения натекания в подмембранный объем, погрешности измерения надмембранного давления, погрешности определения толщины и удвоенной погрешности определения диаметра пленки. Таким образом суммарная ошибка измерения не превышает 5 % для  $P$ , 10 % для  $D$  и 20 % для расчетного значения  $S$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

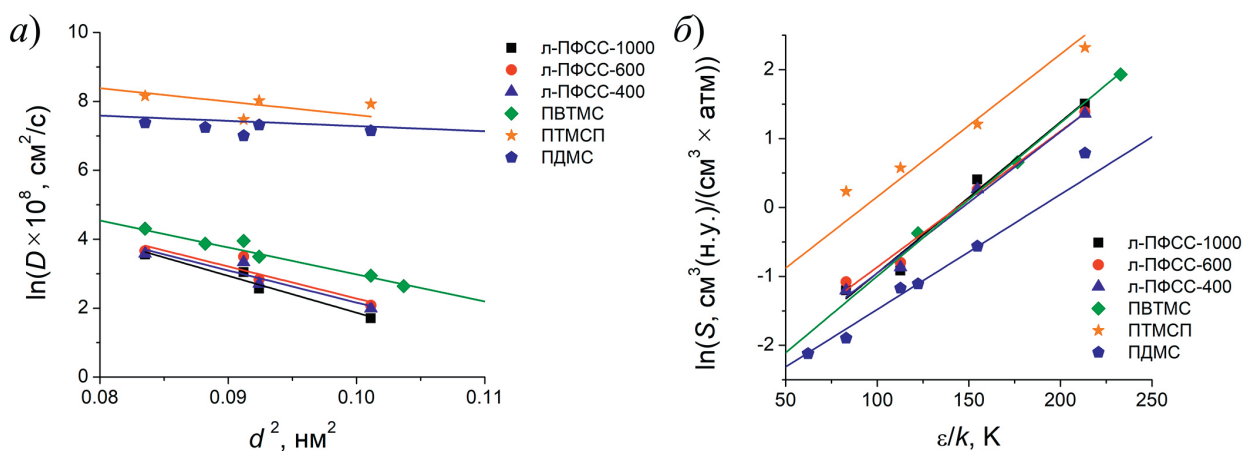
**2.1. Температурные зависимости газотранспортных параметров л-ПФСС.** Установлены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для образцов пленок л-ПФСС с молекулярной массой 1000, 600 и 400 кДа при трех температурах (табл. 1).

Для оценки положения исследованных образцов л-ПФСС среди других кремнийсодержащих полимеров построены зависимости  $\ln D$  от эффективного диаметра диффузанта ( $d^2$  [11]) и зависимости  $\ln S$  от потенциала парного взаимодействия Леннард-Джонса ( $\epsilon/k$  [11]), которые представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, а, зависимости  $\ln D$  от  $d^2$  для высокопроницаемых ПДМС ( $M_w \sim 100$  кДа,  $T_g \sim -130$  °С) и ПТМСП ( $M_w \sim 1350$  кДа,  $T_g \sim 280$  °С) лежат значительно выше, чем для ПВТМС ( $M_w \sim 1000$  кДа,  $T_g \sim 150$ – $180$  °С) и исследуемых образцов л-ПФСС, а также угол наклона данных зависимостей больше для всех рассмотренных стеклообразных полимеров по сравнению с углом наклона зависимости для ПДМС. Это показывает, что исследованные образцы л-ПФСС по величине и характеру диффузии газов схожи со среднепроницаемым стеклообразным полимером ПВТМС.



**Табл. 1.** Газотранспортные параметры для л-ПФСС при давлении ~1 атм и температурах 25, 35 и 45 °С  
**Table 1.** Gas transport parameters of L-PPSQ at a pressure of ~1 атм and temperatures of 25, 35, and 45 °С

Газ	P, Баррер			$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с			$S$ , см <sup>3</sup> (н.у.)/(см <sup>3</sup> ×атм)		
л-ПФСС, $M_w = 1000$ кДа									
	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С
He	29	28	36	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub>	49	46	57	—	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	18	16	19	35	39	55	0.40	0.31	0.27
N <sub>2</sub>	5.2	4.8	6.0	13	17	32	0.30	0.21	0.14
CO <sub>2</sub>	123	111	113	21	26	41	4.5	3.2	2.1
CH <sub>4</sub>	11	11	13	5.5	8.7	15	1.5	1.0	0.67
л-ПФСС, $M_w = 600$ кДа									
	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С
He	33	41	49	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub>	58	70	82	—	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	23	26	29	39	51	68	0.45	0.38	0.33
N <sub>2</sub>	7.3	8.1	9.7	17	22	31	0.34	0.28	0.24
CO <sub>2</sub>	173	174	180	33	43	59	4	3	2.4
CH <sub>4</sub>	15	18	21	8.0	12	18	1.3	1.0	0.87
л-ПФСС, $M_w = 400$ кДа									
	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С	25 °С	35 °С	45 °С
He	33	40	47	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub>	57	66	78	—	—	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	20	23	26	36	48	62	0.42	0.36	0.32
N <sub>2</sub>	5.9	7.0	8.5	15	21	31	0.30	0.26	0.21
CO <sub>2</sub>	147	150	158	28	39	53	3.9	2.9	2.3
CH <sub>4</sub>	13	15	19	7.3	11	17	1.3	1.0	0.85



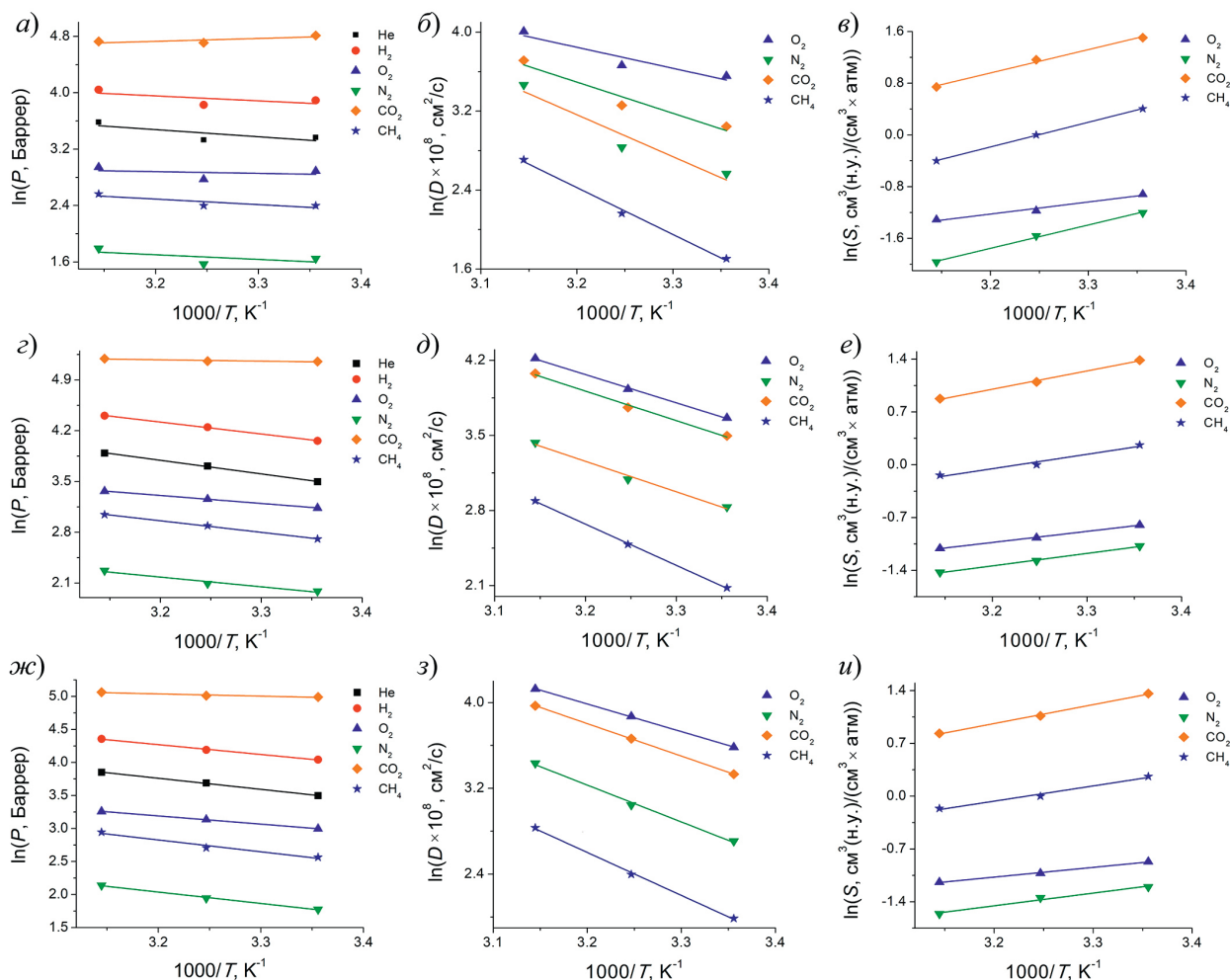
**Рис. 1.** Зависимости  $\ln D$  от  $d^2$  (а) и  $\ln S$  от  $\varepsilon/k$  (б) для ряда кремнийсодержащих полимеров (образцы л-ПФСС с  $M_w = 400$ – $1000$  кДа при 25 °С, ПВТМС [9], ПТМСП [8] и ПДМС [1])

**Fig. 1.** Plots  $\ln D$  vs.  $d^2$  (a) and  $\ln S$  vs.  $\varepsilon/k$  (b) for some silicon-containing polymers (L-PPSQ samples with  $M_w = 400$ – $1000$  kDa at 25 °С, PVTMS [9], PTMSP [8], and PDMS [1])

Для зависимостей  $\ln S$  от  $\varepsilon/k$  нижнюю и верхнюю границы на рис. 1, б формируют ПДМС и ПТМСП соответственно. При этом различия между значениями коэффициентов растворимости этих двух полимеров составляют  $\sim 2$  порядка. Исследуемые образцы л-ПФСС, как и ПВТМС, занимают промежуточное положение между ПДМС и ПТМСП. Таким образом, образцы л-ПФСС по величинам коэффициентов растворимости имеют сходство с ПВТМС.

Полученные результаты позволяют считать, что ПФСС, будучи стеклообразным полимером, проявляет свойства, которые сходны со свойствами других кремнийсодержащих стеклообразных полимеров, а не структурно-родственного ПДМС.

Для пленок л-ПФСС построены температурные зависимости для  $P$ ,  $D$  и  $S$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Температурные зависимости газотранспортных параметров ( $P$  (а, г, ж),  $D$  (б, д, з),  $S$  (в, е, и)) для л-ПФСС-1000 (а–в), л-ПФСС-600 (г–е) и л-ПФСС-400 (ж–и)

**Fig. 2.** Temperature dependences of gas transport parameters ( $P$  (a, d, g),  $D$  (b, e, h),  $S$  (c, f, i)) for L-PPSQ-1000 (a–c), L-PPSQ-600 (d–f), and L-PPSQ-400 (g–i)

Коэффициенты диффузии возрастают с повышением температуры, а коэффициенты растворимости убывают, что соответствует классическим представлениям о характере зависимостей коэффициентов диффузии и растворимости от температуры. Анализ рис. 2, а, г и ж показывает небольшое возрастание коэффициентов проницаемости с повышением температуры, что может указывать на больший вклад коэффициента диффузии в температурные зависимости проницаемости.

По уравнениям Аррениуса были рассчитаны температурные коэффициенты газотранспортных параметров. Коэффициенты  $E_p$ ,  $E_D$  и  $\Delta H_s$  представлены в табл. 2.

**Табл. 2.** Кажущаяся энергия активации проницаемости ( $E_p$ ), энергия активации диффузии ( $E_D$ ) и теплота сорбции ( $\Delta H_s$ ) для исследуемых л-ПФСС и ряда других кремнийсодержащих полимеров

**Table 2.** Apparent permeability activation energy ( $E_p$ ), diffusion activation energy ( $E_D$ ), and heat of sorption ( $\Delta H_s$ ) of the studied L-PPSQ and some other silicon-containing polymers

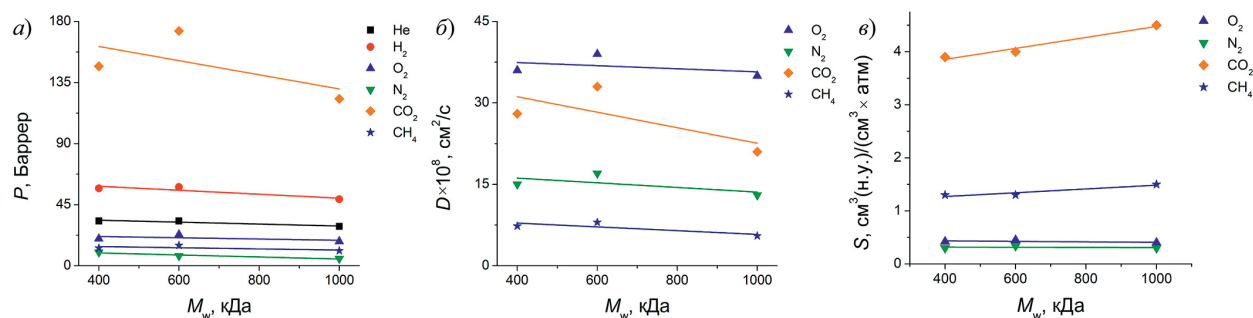
Газ	$E_p$ , кДж/моль					
	л-ПФСС-1000	л-ПФСС-600	л-ПФСС-400	ПДМС [1]	ПВТМС [9]	ПТМСП [8]
He	8.2	14.8	13.8	—	13.4	2.18
H <sub>2</sub>	5.8	13.0	12.0	—	14.7	—
O <sub>2</sub>	2.2	9.8	10.8	8.7	12.6	−6.36
N <sub>2</sub>	5.5	11.6	14.2	10.1	15.9	−4.9
CO <sub>2</sub>	−3.1	1.5	2.8	−0.7	5.9	−10.84
CH <sub>4</sub>	6.3	13.8	14.1	6.8 [21]	13.0	−6.49
	$E_D$ , кДж/моль					
	л-ПФСС-1000	л-ПФСС-600	л-ПФСС-400	ПДМС [1]	ПВТМС [9]	ПТМСП [8]
O <sub>2</sub>	17.0	22.2	21.0	—	18.0	4.9
N <sub>2</sub>	34.0	25.9	28.0	—	18.4	6.1
CO <sub>2</sub>	25.1	22.1	24.7	—	17.6	6.5
CH <sub>4</sub>	37.5	30.7	32.6	12.6	23.9	7.5
	$\Delta H_s$ , кДж/моль					
	л-ПФСС-1000	л-ПФСС-600	л-ПФСС-400	ПДМС [1]	ПВТМС [9]	ПТМСП [8]
O <sub>2</sub>	−14.6	−12.4	−10.5	—	−5.4	−11.3
N <sub>2</sub>	−28.0	−14.4	−13.7	—	−2.5	−11.0
CO <sub>2</sub>	−28.5	−19.0	−20.4	—	−11.7	−17.4
CH <sub>4</sub>	−30.1	−15.3	−16.5	−5.8	−10.9	−13.9

Сравнение данных по температурным коэффициентам газотранспортных параметров для образцов л-ПФСС (табл. 2) показывает, что энергии активации проницаемости и диффузии л-ПФСС значительно отличаются от соответствующих значений для высокопроницаемого полимера ПТМСП и существенно приближаются к значениям для ПДМС и ПВТМС. Однако величины теплоты сорбции для исследуемых образцов ближе к значениям, представленным в литературе для ПТМСП. Одним из вероятных объяснений этого может быть образование в л-ПФСС замкнутых (несвязных) элементов свободного объема с размером, сопоставимым с таковым для ПТМСП. Для подтверждения подобной гипотезы требуется проведение дополнительного исследования организации свободного объема в полимере методом спектроскопии времени жизни аннигиляции позитрония либо методами молекулярно-динамического моделирования.

**2.2. Зависимости газотранспортных параметров л-ПФСС от молекулярной массы.** На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости от молекулярной массы образца при 25 °С. В пределах ошибки эксперимента все три параметра остаются практически постоянными. Таким образом, при получении мембран



из образцов с более низкой молекулярной массой снижения газотранспортных параметров не ожидается. Следовательно, при планировании исследования асимметричных и композиционных мембран на основе л-ПФСС основным фактором, влияющим на выбор молекулярной массы полимера, будет механическая прочность получаемых изделий, а также растворимость полимера. Эти сведения могут помочь в постановке процессов формирования мембран из л-ПФСС с оптимальным сочетанием физико-химических и газоразделительных свойств.



**Рис. 3.** Зависимости газотранспортных параметров ( $P$  (а),  $D$  (б),  $S$  (в)) при 25 °С от молекулярной массы л-ПФСС

**Fig. 3.** Dependences of gas transport parameters ( $P$  (a),  $D$  (b),  $S$  (c)) on the molecular weight of L-PPSQ at 25 °C

### Закключение

Результаты оценки газотранспортных свойств образцов лестничного полифенилсилсесквиоксана (л-ПФСС) с молекулярными массами 400, 600 и 1000 кДа при температурах 25, 35 и 45 °С демонстрируют перспективность дальнейшего изучения л-ПФСС в качестве мембранного материала. Наблюдаемые температурные зависимости газотранспортных параметров, а также влияние на них молекулярной массы полимера открывают возможности для подбора оптимальных свойств композиционных мембран на основе л-ПФСС для решения конкретных задач газоразделения. Показано, что формирование мембранных изделий будет ограничиваться лишь технологическими параметрами (растворимость, механические свойства). Несмотря на то, что л-ПФСС не является высокопроницаемым полимером, его уникальные свойства (термическая и химическая стабильность) в сочетании с возможностью «тонкой регулировки» газотранспортных характеристик, делают его привлекательным кандидатом для использования в экстремальных условиях или для разделения сложных газовых смесей, то есть в тех случаях, когда стабильность и селективность имеют первостепенное значение. Дальнейшие исследования, направленные на модификацию структуры л-ПФСС и создание композиционных мембран на его основе, могут значительно расширить область применения этого материала в мембранной технологии.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Conflicts of Interest.** The authors declare no conflicts of interest.

### Литература

1. Robb W.L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1968. V. 146, No 1. P. 119–137. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>.
2. Грингольц М.Л., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Роган Ю.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. Синтез и газоразделительные свойства метатезисных полинорборненов с различ-

- ным положением одной и двух групп  $\text{SiMe}_3$  в мономерном звене // Высокомолек. соед. Сер. А. 2009. Т. 51, № 11. С. 1970–1977.
3. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh.* Synthesis of high molecular weight poly[3- $\{\text{tris}(\text{trimethylsiloxy})\text{silyl}\}$ tricyclononenes-7] and their gas permeation properties // *Macromolecules*. 2011. V. 44, No 17. P. 6637–6640. <https://doi.org/10.1021/ma201486d>.
  4. *Chapala P., Bermeshev M., Starannikova L., Borisov I., Shantarovich V., Lakhtin V., Volkov V., Finkelshtein E.* Synthesis and gas-transport properties of metathesis polytricyclononenes bearing three  $\text{Me}_3\text{Si}$  groups per monomer unit // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217, No 17. P. 1966–1976. <https://doi.org/10.1002/macp.201600232>.
  5. *Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T.* Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes // *Polymer*. 1988. V. 29, No 11. P. 2041–2049. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90178-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90178-4).
  6. *Sakaguchi T., Takeda A., Hashimoto T.* Highly gas-permeable silanol-functionalized poly(diphenylacetylene)s: Synthesis, characterization, and gas permeation property // *Macromolecules*. 2011. V. 44, No 17. P. 6810–6817. <https://doi.org/10.1021/ma201280s>.
  7. *Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P.* Gas and vapor permeation and sorption in poly (trimethylsilylpropyne) // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 60, No 1. P. 13–24. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80321-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80321-X).
  8. *Старанникова Л.Э., Тепляков В.В.* Газопроницаемость поли[1-(триметилсилил)-1-пропина]: оценка экспериментальных данных и расчетных методов // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 1997. Т. 39, № 10. С. 1690–1696.
  9. *Тепляков В.В., Дургарьян С.Г.* Температурные параметры газопроницаемости полимеров // *Высокомол. соед. Сер. А*. 1984. Т. 26, № 10. С. 2159–2164.
  10. *Stern S.A., Vaidyanathan R., Pratt J.R.* Structure/permeability relationships of siliconcontaining polyimides // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 49, No 1. P. 1–14. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)80774-7](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)80774-7).
  11. *Nakagawa T., Nishimura T., Higuchi A.* Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 206, Nos 1–2. P. 149–163. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00775-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00775-X).
  12. *Brown J.F., Jr., Vogt L.H., Jr., Katchman A., Eustance J.W., Kiser K.M., Krantz K.W.* Double chain polymers of phenylsilsesquioxane // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82, No 23. P. 6194–6195. <https://doi.org/10.1021/ja01508a054>.
  13. *Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Levin V.Y.* Some physical properties of organosilicon ladder polymers // *Annu. Rev. Mater. Res.* 1978. V. 8. P. 313–326. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.08.080178.001525>.
  14. *Yang X.-f., Cao C., Chen Z.-h., Liu J., Luo M.-x., Lai G.-q.* Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template // *Chin. J. Polym. Sci.* 2015. V. 33, No 9. P. 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1678-z>.
  15. *Yang X., Cao C., Chen Z., Liu J., Bassindale A.R., Lai G.* Preparation and characterization of a type of ladder-like poly(phenyl silsesquioxane) based hybrid star-shaped copolymer of  $\epsilon$ -caprolactone // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132, No 31. Art. 42335. <https://doi.org/10.1002/app.42335>.
  16. *Choi S.-S., Lee A.S., Hwang S.S., Baek K.-Y.* Structural control of fully condensed polysilsesquioxanes: Ladderlike vs cage structured polyphenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2015. V. 48, No 17. P. 6063–6070. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01539>.
  17. *Mi Y., Stern S.A.* Gas permeability of a new silicone ring polymer: Isotactic poly(phenyl silsesquioxane) // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1991. V. 29, No 4. P. 389–393. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290401>.
  18. *Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M.* Pervaporation and gas separation properties of high-

- molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes // *Polymers*. 2023. V. 15, No 15. Art. 3277. <https://doi.org/10.3390/polym15153277>.
19. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical data, Techniques, and References. New York, NY: Wiley VCH, 1972. 537 p.
  20. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Molodtsova Y.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. Synthesis and properties of stereoregular cyclic polysilanol: *cis*-[PhSi(O)OH]<sub>4</sub>, *cis*-[PhSi(O)OH]<sub>6</sub>, and *tris-cis-tris-trans*-[PhSi(O)OH]<sub>12</sub> // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41, No 25. P. 6892–6904. <https://doi.org/10.3390/10.1021/ic020546h>.
  21. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane) // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 306, Nos 1–2. P. 75–92. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.014>.

## References

1. Robb W.L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1968, vol. 146, no. 1, pp. 119–137. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb02077.x>.
2. Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Rogan Yu.V., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh. Synthesis and gas separation properties of metathesis polynorbornenes with different positions of one or two SiMe<sub>3</sub> groups in a monomer unit. *Polym. Sci., Ser. A*, 2009, vol. 51, nos. 11–12, art. 1233–1240. <https://doi.org/10.1134/S0965545X0911008X>.
3. Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh. Synthesis of high molecular weight poly[3-{tris(trimethylsiloxy)silyl} tricyclononenes-7] and their gas permeation properties. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 17, pp. 6637–6640. <https://doi.org/10.1021/ma201486d>.
4. Chapala P., Bermeshev M., Starannikova L., Borisov I., Shantarovich V., Lakhtin V., Volkov V., Finkelshtein E. Synthesis and gas-transport properties of metathesis polytricyclononenes bearing three Me<sub>3</sub>Si groups per monomer unit. *Macromol. Chem. Phys.*, 2016, vol. 217, no. 17, pp. 1966–1976. <https://doi.org/10.1002/macp.201600232>.
5. Masuda T., Iguchi Y., Tang B.-Z., Higashimura T. Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes. *Polymer*, 1988, vol. 29, no. 11, pp. 2041–2049. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90178-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90178-4).
6. Sakaguchi T., Takeda A., Hashimoto T. Highly gas-permeable silanol-functionalized poly(diphenylacetylene)s: Synthesis, characterization, and gas permeation property. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 17, pp. 6810–6817. <https://doi.org/10.1021/ma201280s>.
7. Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P. Gas and vapor permeation and sorption in poly (trimethylsilylpropyne). *J. Membr. Sci.*, 1991, vol. 60, no. 1, pp. 13–24. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80321-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80321-X).
8. Starannikova L.E., Teplyakov V.V. Gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: Evaluation of experimental data and calculation methods. *Polym. Sci. Ser. A*, 1997, vol. 39, no. 10, pp. 1142–1147.
9. Teplyakov V.V., Durgar'yan S.G. Temperature parameters of the gas permeability of polymers. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1984, vol. 26, no. 10, pp. 2415–2421. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90155-2](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90155-2).
10. Stern S.A., Vaidyanathan R., Pratt J.R. Structure/permeability relationships of siliconcontaining polyimides. *J. Membr. Sci.*, 1990, vol. 49, no. 1, pp. 1–14. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)80774-7](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)80774-7).
11. Nakagawa T., Nishimura T., Higuchi A. Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block. *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 206, nos. 1–2, pp. 149–163. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00775-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00775-X).
12. Brown J.F., Jr., Vogt L.H., Jr., Katchman A., Eustance J.W., Kiser K.M., Krantz K.W. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, no. 23, pp. 6194–6195. <https://doi.org/10.1021/ja01508a054>.

13. Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Levin V.Y. Some physical properties of organosilicon ladder polymers. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 1978, vol. 8, pp. 313–326. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.08.080178.001525>.
14. Yang X.-f., Cao C., Chen Z.-h., Liu J., Luo M.-x., Lai G.-q. Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2015, vol. 33, no. 9, pp. 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1678-z>.
15. Yang X., Cao C., Chen Z., Liu J., Bassindale A.R., Lai G. Preparation and characterization of a type of ladder-like poly(phenyl silsesquioxane) based hybrid star-shaped copolymer of  $\epsilon$ -caprolactone. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, vol. 132, no. 31, art. 42335. <https://doi.org/10.1002/app.42335>.
16. Choi S.-S., Lee A.S., Hwang S.S., Baek K.-Y. Structural control of fully condensed polysilsesquioxanes: Ladderlike vs cage structured polyphenylsilsesquioxanes. *Macromolecules*, 2015, vol. 48, no. 17, pp. 6063–6070. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01539>.
17. Mi Y., Stern S.A. Gas permeability of a new silicone ring polymer: Isotactic poly(phenyl silsesquioxane). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1991, vol. 29, no. 4, pp. 389–393. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290401>.
18. Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M. Pervaporation and gas separation properties of high-molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes. *Polymers*, 2023, vol. 15, no. 15, art. 3277. <https://doi.org/10.3390/polym15153277>.
19. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. New York, NY, Wiley VCH, 1972. 537 p.
20. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Molodtsova Y.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. Synthesis and properties of stereoregular cyclic polysilanol: *cis*-[PhSi(O)OH]<sub>4</sub>, *cis*-[PhSi(O)OH]<sub>6</sub>, and *tris-cis-tris-trans*-[PhSi(O)OH]<sub>12</sub>. *Inorg. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 25, pp. 6892–6904. <https://doi.org/10.3390/10.1021/ic020546h>.
21. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane). *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 306, nos. 1–2, pp. 75–92. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.014>.

### Информация об авторах

**Виктория Евгеньевна Рыжих**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории мембранного материаловедения (сектор мембранного газоразделения), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: [kochenkova@ips.ac.ru](mailto:kochenkova@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1338-1231>

**Роман Юрьевич Никифоров**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории мембранного материаловедения (сектор мембранного газоразделения), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: [nru@ips.ac.ru](mailto:nru@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-7279>

**Екатерина Васильевна Башкова**, инженер-исследователь лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук; младший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук; аспирант кафедры химической физики функциональных материалов, Физтех-школа фотоники, электроники и молекулярной физики, Московский физико-технический институт

E-mail: [evbashkova@gmail.com](mailto:evbashkova@gmail.com)

**Татьяна Олеговна Ершова**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук



наук; младший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

E-mail: [ershovatyana\\_2995@mail.ru](mailto:ershovatyana_2995@mail.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5683-9473>

**Татьяна Сергеевна Анохина**, кандидат химических наук, руководитель лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: [tsanokhina@ips.ac.ru](mailto:tsanokhina@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

### Author Information

**Victoria E. Ryzhikh**, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Laboratory of Membrane Material Science (Sector of Membrane Gas Separation), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: [kochenkova@ips.ac.ru](mailto:kochenkova@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1338-1231>

**Roman Yu. Nikiforov**, Cand. Sci. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Membrane Material Science (Sector of Membrane Gas Separation), A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: [nru@ips.ac.ru](mailto:nru@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-7279>

**Ekaterina V. Bashkova**, Research Engineer, Laboratory of Polymer Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Junior Researcher, Laboratory of Organosilicon Compounds, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences; Postgraduate Student, Department of Chemical Physics of Functional Materials, Phystech School of Electronics, Photonics, and Molecular Physics, Moscow Institute of Physics and Technology

E-mail: [evbashkova@gmail.com](mailto:evbashkova@gmail.com)

**Tatyana O. Ershova**, Cand. Sci. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Junior Researcher, Laboratory of Organosilicon Compounds, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

E-mail: [ershovatyana\\_2995@mail.ru](mailto:ershovatyana_2995@mail.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5683-9473>

**Tatyana S. Anokhina**, Cand. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: [tsanokhina@ips.ac.ru](mailto:tsanokhina@ips.ac.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

Поступила в редакцию 18.06.2025

Принята к публикации 29.09.2025

Received June 18, 2025

Accepted September 29, 2025