

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**„ორგანოციკლოსილოქსანის ჰიდროსილირების რეაქციები
აკრილისმჟავას მეთილისეთერთან, ვინილტრიეთოქსისილანთან და მათ
ბაზაზე მყარი პოლიმერელექტროლიტური მემბრანების მიღება“**

თამარ ასლანიშვილი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

საბაკალვრო ნაშრომი

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:
სრული პროფესორი ომარ მუკბანიანი

2013 წელი

თბილისი

სარჩევი

ანოტაცია-----	3
შესავალი-----	4
1. ლიტერატურის მიმოხილვა-----	5
1.1. ჰიდროსილილირების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი-----	6
1.2. ჰიდროსილილირების რეაქციები-----	9
1.3. ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციები-----	12
2. ექსპერიმენტის შედეგები და განსჯა-----	17
2.1. ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსი- ლილირების რეაქციები მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან და მისი თანაპოლიმერიზაცია-----	18
2.2. მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების დამზადება-----	28
3. ექსპერიმენტული ნაწილი-----	32
3.1. მასალები-----	32
3.2. ინსტრუმენტული გამოკვლევები-----	32
3.3. D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.-----	32
3.4. $D_4^{R,R'}$ -ის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან-----	33
3.5. მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების დამზადება-----	33
დასკვნა-----	34
გამოყენებული ლიტერატურა-----	35

ანოტაცია

შესწავლილია ცის- და ტრანს-იზომერული ნარევის 2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^H) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:3:1 თანაფარდობით, კარსტედის ($Pt_2[(VinSiMe_2)_2O]_3$) კატალიზატორების თანობისას, და სინთეზირებულია ორგანოციკლოტეტრასილოქსანი $D_4^{R,R'}$ მეთაკრილატური ჯგუფების განსაზღვრული განლაგებით ციკლში.

შესწავლილია $D_4^{R,R'}$ ტიპის ნაერთის თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჩამკვეტ აგენტთან ერთად უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, ინერტულ არეში ნალღობში და გამხსნელის არეში, 50-110⁰ C და მიღებულია რეგულარული აგებულების სავარცხლისებური პოლიმერი. სინთეზირებული ციკლური აგებულების $D_4^{R,R'}$ ტიპის ნაერთის და პოლიმერის შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, ²⁹Si, ¹H, ¹³C ბმრ და FTIR სპექტრული მონაცემებით.

პოლიმერზე ლითიუმის მარილის ტრიფლატის ($LiSO_3CF_3$) დოპირებით და 1-2 წვეთი 0.1 N HCl-ის სპირტხსნარის დამატებისას მიმდინარე ზოლ-გელური პროცესით მიღებულია მყარი პოლიმერ ელექტროლიტური მემბრანები.

შესწავლილია მიღებული მყარი პოლიმერ ელექტროლიტების ელექტროფიზიკური თვისებები და განსაზღვრულია მიღებული მემბრანების ელექტრო გამტარობა.

Abstract

Hydrosilylation reaction of cis- and trans-isomer mixture of 2.4.6.8-tetrahydro-2.4.6.8-tetramethylcyclotetrasiloxane with methylacrylate and vinylthiethoxsilane at 1:3:1 molar ratios of initial compounds in the presence of Karstedt's catalyst ($Pt_2[(VinSiMe_2)_2O]_3$) have been studied and $D_4^{R,R'}$ type organocyclotetrasiloxane with known arrangement of methacrylate groups have been obtained.

Copolymerization reaction of $D_4^{R,R'}$ with terminating agent in the presence of potassium hydroxide in inert atmosphere at 50-110⁰ C temperature was studied and comb-type polymers with regular arrangement of methacrylate groups were synthesized. It was shown that by varying of terminated agents it's possible to regulate molecular masses of polymers.

The structure and composition of synthesized organocyclosiloxanes $D_4^{R,R'}$ and polymers were studied by FTIR, ¹H, ¹³C and ²⁹Si NMR spectroscopy data.

Via sol-gel processes of polymers with lithium trifluoromethylsulfonate (triflate) and 1-2 drop of 0.1 M HCl alcohol solution the solid polymer electrolyte membranes have been obtained.

Electrophysical properties of synthesized solid polymer electrolyte membranes have been studied and electro conductivity of membranes has been determined.

შესავალი

სილიციუმორგანული პოლიმერების ფართო გამოყენებამ ტექნიკის მრავალ დარგში ბიძგი მისცა სილიციუმორგანული ქიმიის განვითარებას, მკვეთრად გაზარდა გამოყენებითი ხასიათის გამოკვლევები ამ დარგში. მრეწველობისა და ტექნიკის განვითარების პირობებში გაიზარდა ახალი, გაუმჯობესებული საექსპლოატაციო თვისებების მქონე პოლიმერული მასალების შექმნის მოთხოვნილება, ეს კი თავისთავად განაპირობებს სხვადასხვა შედგენილობის და აღნაგობის მქონე მაღალმოლეკულურ ნაერთების სინთეზის გზების განვითარებას. სილიციუმორგანული პოლიმერების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან კლასს წარმოადგენს პოლიორგანოსილოქსანები.

დღეისათვის ენერგიის შენახვისა და გარდაქმნის ახალი ეფექტური მეთოდების განვითარება წარმოადგენს ერთერთ მნიშვნელოვან ძირითად პრობლემას. ამიტომ, დაბალი ღირებულების, მოხმარების დიდი ხანგრძლივობის, მაღალი სიმკვრივის ენერგიის შესანახი ელემენტების და სხვა ტიპის მოწყობილობების განვითარება, რომელთა გამოყენებისას ენერგიის მინიმალურ დანაკარგს აქვს ადგილი მეტად აქტუალურია.

მრავალჯერადი დატენვის ლითიუმის ელემენტების ტექნოლოგიისათვის პერსპექტიულია მყარი პოლიმერელექტროლიტების გამოყენება, ეს პოლიმერელექტროლიტები სენდვიჩისებურად არიან მოთავსებული ლითონური ლითიუმის ფენებს შორის. გახსნილი ლითიუმი, არა თხევად ელექტროლიტში, არამედ ძალიან თხელ პლასტიურ პოლიმერში განაპირობებს მაღალი სიმკვრივის ელემენტების სიმსუბუქეს და გამძლეობას.

დღეისათვის ასეთი ელემენტების ელექტროგამტარობა ოთახის ტემპერატურაზე არის ძალიან დაბალი. ეს ელემენტები ნორმალურად მუშაობენ 60-120 °C არეში. მკვლევარების მიზანია გაზარდონ ელექტროგამტარობა პლასტიფიკატორების და ახალი პოლიმერების საშუალებით.

მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები წარმოადგენენ მასალებს, რომლებიც გამოიყენებიან, როგორც იონგამტარები აღნიშნულ ხალსაწყობებში. Li-იონი-პოლიმერი ასეთი სისტემის ელემენტებში წარმოადგენენ გამყოფებს, რომლებშიც ხდება ლითიუმის იონის გადატანა ანოდიდან კათოდისაკენ განმუხტვისას და პირიქით. ისინი წარმოადგენენ საინტერესო მყარ მასალებს იმ კუთხით, რომ იონებს აქვთ უნარი გაიარონ მათში, როგორც სითხეებში. ასეთ ელექტროლიტებში ყველაზე მოსახერხებელია პოლისილოქსანების ან პოლიფოსფაზანების

გამოყენება, რადგანაც მათი ფიზიკური და ქიმიური თვისებების ცვლილება შესაძლებელია ფართო ზღვრებში მათთან დაკავშირებული ჯგუფების ცვლილებით.

მაღალმოლეკულური სილიციუმორგანულული პოლიმერებიდან, მრეწველობასა და ტექნიკაში ყველაზე ფართო გამოყენება ჰპოვეს პოლიმერებმა, რომლებიც ძირითად ჯაჭვში სილოქსანურ ბმებს ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) შეიცავენ. ასეთი სახის პოლიმერებს პოლიორგანოსილოქსანები ეწოდება. სილოქსანური ბმის მაღალი ენერგია და იონური ხასიათი განაპირობებს პოლიორგანოსილოქსანების მდგრადობას აგრესიული გარემოს მიმართ. კერძოდ ისინი იჩენენ მაღალ თერმო- და ყინვამდეგობას, ფიზიკურ, ელექტრულ და მექანიკური თვისებების მცირე დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე, ჰიდროფობურობას, მედეგობას სინათლის, ჰაერის, ამინდის პირობების და ა.შ. მოქმედების მიმართ. ცნობილია, რომ Si-O ბმის გახლეჩვას იწვევენ მხოლოდ კონცენტრირებული ტუტეები და გოგირდმჟავა.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს სასურველი მეტაკრილატური დონორული ჯგუფების შემცველი ციკლოტეტრასილოქსანების სინთეზი ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით აკრილისმჟავისმეთილის ეთერთან და ვინილ-ტრიეთოქსისილანთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას. მიღებული ციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებით ნუკლეოფილური კატალიზატორების თანაობისას რეგულარული აღნაგობის სავარცხლისეზური პოლიმერების მიღება. ლითიუმის შემცველი პოლიმერული სისტემების ზოლ-გელური პროცესებით მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება და მიღებული მემბრანების ელექტროგამტარებლობის შესწავლა იმპედანსური მეთოდით.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

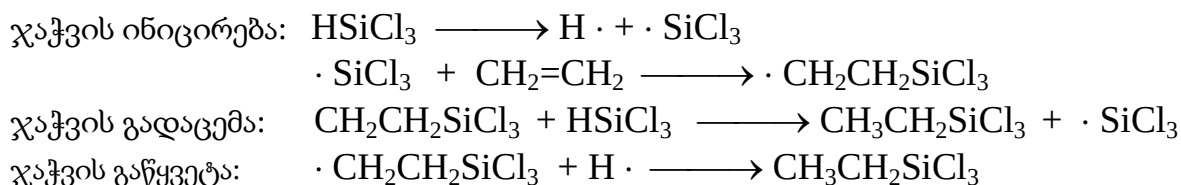
პოლიორგანოსილოქსანების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების თავისებურებებს, ისეთებს როგორებიცაა: შედარებით დაბალი სიბლანტე და ზედაპირული დაჭიმულობა, მაღალი კუმშვადობა, ჰიდროფობურობა, მაღალი დიელექტრიკული თვისებები, მოლეკულების მაღალი დრეკადობა და მოლეკულათაშორისი სუსტი ურთიერთქმედებები განაპირობებენ. ხაზოვანი სტრუქტურიდან კიბისებრ სტრუქტურაში გადასვლისას სილოქსანური ჯაჭვის დრეკადობა კლებულობს. დაბალი მოლეკულური მასის მქონე ხაზოვანი და განტოტვილი პოლიორგანოსილოქსანები უფრო ბლანტი სითხეებია; მაღალმოლეკულური ხაზოვანი პოლიორგანოსილოქსანები ელასტომერები; ხოლო შეკერილი და განტოტვილი, ელასტიური ან მსხვრევადი მინისებრი ნივთიერებებია. სილოქსანური ბმის (Si-O) შემცველ სილიციუმორგანულ ნაერთებს აქვთ დიდი პრაქტიკული და მეცნიერული მნიშვნელობა.

პოლიმერორგანოსილოქსანებს გააჩნიათ მრავალი მნიშვნელოვანი თვისება, როგორიცაა: ჯაჭვის მოქნილობა, სითბომდგრადობა, ჰიდროფობური თვისებები და ბიოლოგიური ინერტულობა. სილოქსანური პოლიმერები შეიძლება ფართოდ გამოიყენონ ელექტროქიმიურ ხელსაწყოებში, როგორიცაა მაღალი ენერგიის სიმკვრივის მქონე ელემენტები, ელექტროქრომული ფანჯრები და სინათლის გამომსხივებლები. პოლიმერ ელექტროლიტები, რომლებიც გამოიყენებიან, როგორც ენერგიის შემნახველები ელემენტებში უნდა აკმაყოფილებდნენ შემდეგ მოთხოვნებს: მაღალ იონურ გამტარობას, ელექტროდიდან მუხტის სწრაფ გადატანას, ელექტროქიმიურ მდგრადობას, მექანიკურ სიმტკიცეს და გააჩნდეთ საექსპლოატაციო შესაძლებლობები. ასეთი ტიპის ელემენტების მიღებისას ფართოდაა გამოყენებული ჰიდროსილილების რეაქციები.

1.1. ჰიდროსილილების კატალიზატორები და რეაქციის მექანიზმი

სილიციუმორგანული ნაერთების მიღების ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ და მიღებულ მეთოდს წარმოადგენს ჰიდროსილილირება. ჰიდროსილილირება შეიძლება წარმართოს როგორც კატალიზატორის მონაწილეობით, ასევე თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებითაც. უჯერ ნაერთებთან ჰიდროსილიანების მიერთება ხდება დაახლოებით 300°C-ზე უკატალიზატოროდ. მაგალითად, უჯერი ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქცია, მაღალ ტემპერატურაზე, კატალიზატორის გარეშე, მიმდინარეობს HSiCl₃-ის თერმული დისო-

ციაციით, თავისუფალ რადიკალებად დაშლის ხარჯზე. რეაქციის სიჩქარე ხასიათდება S-მაგვარი კინეტიკური მრუდებით, რაც მიუთითებს მის ჯაჭვურ მექანიზმზე. პროცესს ჩვეულებრივ წინ უძღვის ინდუქციურობის პერიოდი, რომლის ამოწურვისთანავე სწრაფად იზრდება რეაქციის სიჩქარე, რის შედეგადაც პრაქტიკულად ხდება მუდმივი. ჯაჭვი ინიცირდება $\equiv\text{Si-O-}$ ბმის თერმული დისოციაციის შედეგად მიღებული სილილის რადიკალის მიერთებით გაწყვილებული ბმის უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომთან. პროცესისი მექანიზმი შეიძლება ჩაიწეროს შემდეგნაირად:



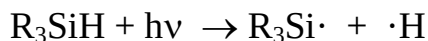
უფრო დაბალი ტემპერატურის შემთხვევაში რეაქცია მიმდინარეობს ულტრაიისფერი სინათლის, ელექტრული მუხტის, γ -გამოსხივების გავლენით. ტემპერატურის დაწვეისათვის და იმისათვის, რომ გაიზარდოს რეაქციის სიჩქარე და სასურველი იზომერის გამოსავლიანობა გამოიყენება სხვადასხვა კატალიზატორები.

თერმული და ფოტოქიმიური ინიცირებით მიმდინარე ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებთან შედარებით უპირატესობა ენიჭება კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირებას, ვინაიდან ამ შემთხვევაში მიღებული პროდუქტის გამოსავალი მაღლიან მცირეა. მაგალითად, ტრიქლორსილანის ეთილენთან თერმული მიერთების რეაქცია მიმდინარეობს 280 °C-ზე წნევის ქვეშ და რეაქციის დაწყებიდან 35 სთ-ის შემდეგ ეთილტრიქლორსილანის გამოსავალი შეადგენს დაახლოებით 60 %-ს.



აირად ფაზაში ტრიქლორსილანის ფოტოქიმიური მიერთება ეთილენთან მიმდინარეობს რაოდენობითი, ხოლო აცეტილის ზეჟანგის ტანაობისას ეთილტრიქლორსილანის მხოლოდ 4 %-იანი გამოსავლით, მაშინ როდესაც ბენზოლის ზეჟანგის თანაობისას აღნიშნულ რეაქციას საერთოდ არ აქვს ადგილი.

ულტრაიისფერი და γ -გამოსხივებით მიმდინარე ჰიდროსილილირება უჯერბმიან ნაერთებთან მიმდინარეობს რადიკალურ -ჯაჭვური მექანიზმით:



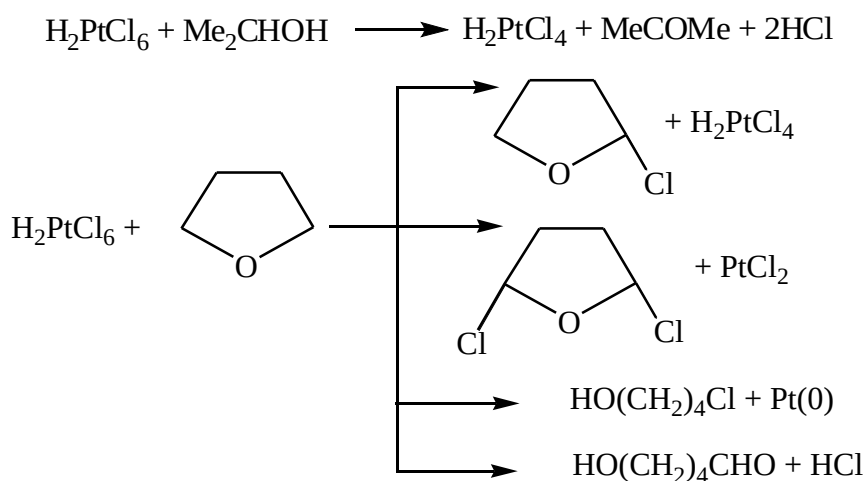
მოცემული რეაქციის გამოსავალი არის ბევრად მცირე ვიდრე გარდამავალი მეტალბის და მათი კომპლექსების თანაობისას მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციის გამოსავალი.

ძალიან ეფექტურ კატალიზატორს წარმოადგენს პლატინაქლორწყალბადმჟავა $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, რომელიც გამოიყენება 0.1M ხსნარის სახით, იზოპროპილის სპირტში („სპაიერის კატალიზატორი“). შეიძლება გამოყენებულ იქნას $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ს ხსნარი მესამეული-ბუთილის სპირტში, ნარევი დიოქსან-ეთანოლი, დიმეთილკარბინოლში ან ტეტრაჰიდროფურანში. კატალიზატორი ეფექტურია 5×10^{-5} : 5×10^{-6} მოლი ოლეფინის ერთ მოლზე მინიმალური კონცენტრაციისას.

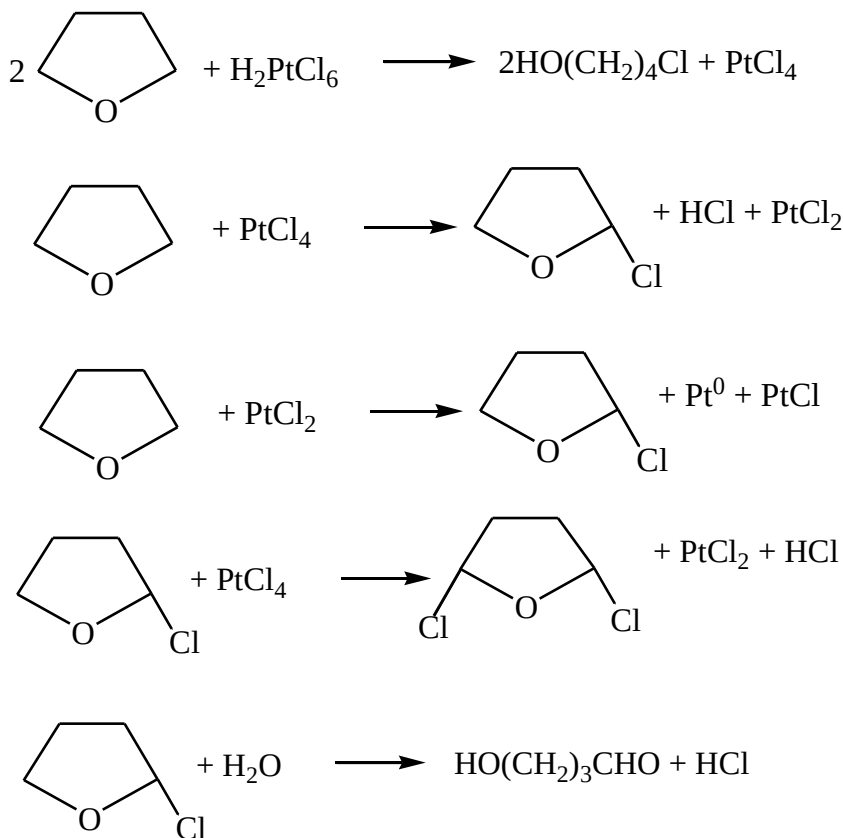
სპაიერის კატალიზატორის $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ის ხსნარის შენახვისას (იზოპროპილის სპირტსა და ტეტრაჰიდროფურანში) მიმდინარე ცვილებები შესწავლილია ელექტრონული სპექტრების საშუალებით-ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში.

სპაიერის კატალიზატორი ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) გაცილებით სწრაფად სტაბილიზდება ტეტრაჰიდროფურანში, ვიდრე იზოპროპილის სპირტში. ამრიგად, პლატინაქლორწყალბადმჟავას ხსნარი (ტეტრაჰიდროფურანში და იზოპროპილის სპირტში) შენახვისას განიცდის ცვლილებას. ამიტომ Pt(IV) აღდგება Pt(0)-მდე. კატალიზატორის ურთიერთქმედებით გამხსნელებთან შეიმჩნევა იზოპროპილის სპირტში შემთხვევაში-აცეტონის, ხოლო ტეტრაჰიდროფურანის დროს კი მისი ქლორირებისა და ჰიდროქლორირების პროდუქტების გამოყოფა.

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -ის გახსნისას იზოპროპილის სპირტში ან ტეტრაჰიდროფურანში მიმდინარეობს Pt (IV)- ის ნაწილობრივ აღდგენა Pt (II)- მდე შემდეგი სქემით:

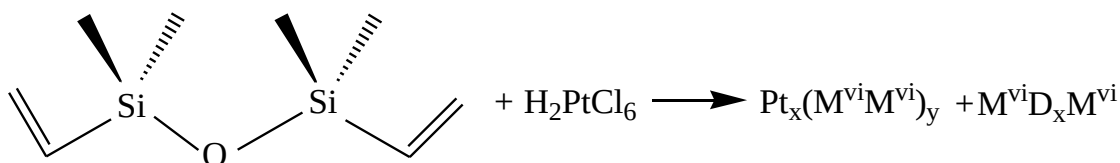


როგორც სქემიდან ჩანს $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ტეტრაჰიდროფურანში გახსნისას განიცდის ცვლილებას: გამოიყოფა HCl და ტეტრაჰიდროფურანში ხსნარიდან გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის საშუალებით იდენტიფიცირებულია 2-ქლორ-2,5-დიქლორტეტრაჰიდროფურანი და 1-ქლორბუტანოლ-4. უფრო ღრმად იქნა შესწავლილი ტეტრაჰიდროფურანის ურთიერთქმედების რეაქციები დაშლილი პლატინის კატალიზატორის შუალედ პროდუქტებთან:

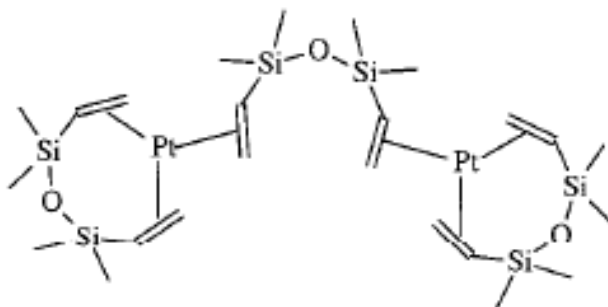


კატალიზატორის შენახვისას ადგილი აქვს Pt(IV) -ის აღდგენას Pt(0) -მდე, რომელიც შემდეგ გამოილეკება ხსნარიდან.

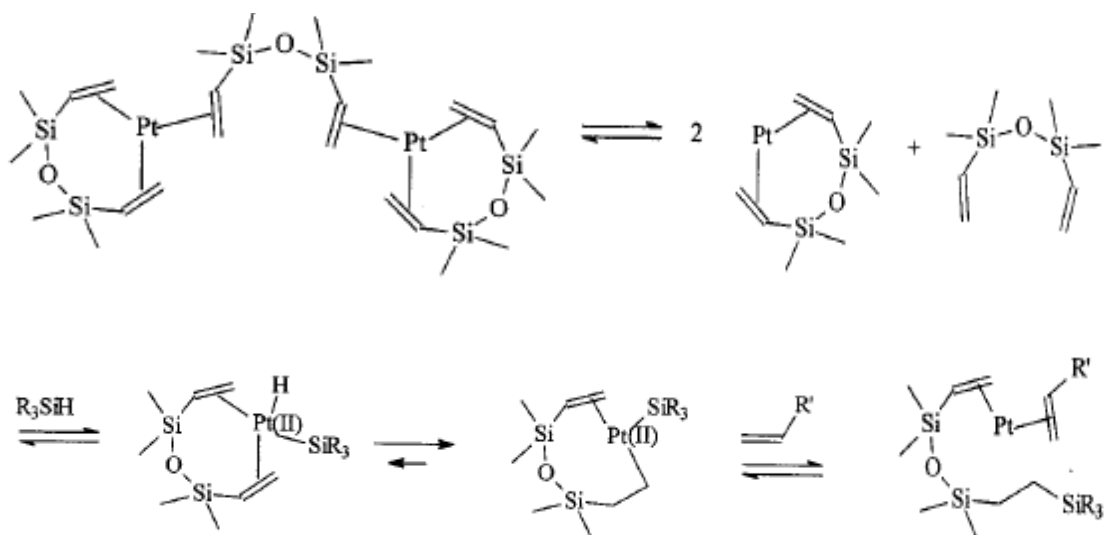
ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში ელექტრონული სპექტრების საშუალებით დადგენილია, რომ იზოპროპანოლის და ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში არსებობს Pt(IV) , Pt(III) და Pt(II) სახით. ჰიდროსილირების პროცესში გამოიყენება პლატინის კატალიზატორის სხვადასხვა კომპლექსები. ერთ-ერთი კლასია Pt(0) -ოვანი კოპლექსი, როელიც შეიცავს ვინილსილოქსანურ ლიგანდს [5,6]. ასეთი კატალიზატორის ტიპს მიეკუთვნება კარსტედის კატალიზატორი, რომელიც მიიღება დივინილტეტრამეთილდისილოქსანის ურთიერთქმედებით პლატინაქლორწყალბადმჟავასთან [7,8]:



პლატინის კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციებისათვის ყველაზე მიღებულია ე.წ ჩოლკ-ჰაროდის მექანიზმი, რომელიც შედგება ცალკეული ჟანგვითი მიერთებისა და აღდგენითი ელიმინირების ელემენტარული საფეხურებისაგან [10,11]. მაგრამ არის რამოდენიმე ფაქტორი, რომლის ახსნაც არ ხერხდება ჩოლკ-ჰაროდის მექანიზმით, როგორიცაა: ინდუქციური პერიოდის ცვლადი სიდიდე, შეფერილი ნაწილაკების წარმოქმნა რეაქციის დამთავრების პირობებში და ა.შ. ამ ფაქტორების ასახვას უნდა მოწოდებული იყო პლატინის კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროსილილირების რეაქციების სხვადასხვა მექანიზმი, ერთ-ერთი მექანიზმი მოწოდებული იქნა ლევისისა და მისი თანამშრომლების მიერ, რომელიც ემყარება ჰიდროსილილირების დროს კოლოიდების წარმოქმნას [7,9]. სწორედ კოლოიდების წარმოქმნით იქნა ახსნილი სისტემაში ფერადი ნაწილაკების წარმოქმნა. რაც შეეხება ინდუქციის პერიოდს, მისი ხანგრძლივობა დამოკიდებულია, როგორც კატალიზატორის ბუნებაზე, ასევე ოლეფინისა და სილანის სტრუქტურაზეც, რეაგენტებისა და გამოყენებული კატალიზატორის კონცენტრაციაზე. ლაპერტისა და მისი თანამშრომლების მიერ მოწოდებულ იქნა კარსტედის კატალიზატორის სტრუქტურა:



ჰიდროსილილირების რეაქციაში ინდუქციური პერიოდის დადგომისას კარსტედის კატალიზატორის სტრუქტურის ცვლილება შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:



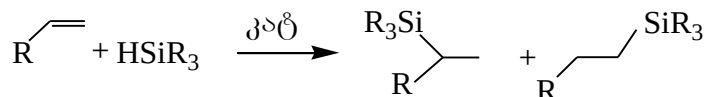
დიპლატინის კომპლექსის თანაობისას $[\{\text{Pt}(\text{SiR}_3)(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]]_2$ მიმდინარე ჰიდრო-სილირების რეაქციებისას გამოსავალი ზოგადად უფრო დიდია, ვიდრე ისეთი კატალიზატორების გამოყენებისას, როგორიცაა H_2PtCl_6 , Pt/C , $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ და ა.შ. ასევე აღნიშნული კატალიზატორების ინდუქციის პერიოდი ბევრად უფრო მცირეა. თუმცა აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორად $[\{\text{Pt}(\text{SiR}_3)(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]]_2$ დიპლატინის კომპლექსის გამოყენებისას ადგილი აქვს ბოლო ნახშირბადთან არსებული ორმაგი ბმის შემცველი ოლეფინების იზომერიზაციას, რომლის სიღრმეც ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება. იზომერიზაცია შეიძლება წარიმართოს კომპლექსის დაშლით და თავისუფალი პლატინის წარმოქმნით.

1.2. ჰიდროსილილირების რეაქციები

ჰიდროსილილირების რეაქციები გამოირჩევიან დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობით. ისინი წარმოადგენენ ყველაზე ეფექტურ და მოსახერხებელი მეთოდს შესაბამისი სილიციუმ-ორგანული ნაერთების მისაღებად. მათ ფართოდ იყენებენ, როგორც შესაბამისი სილილირებული დაბალმოლეკულური ნაერთების, ასევე მარალმოლეკულური ნაერთების მისაღებად და მათი მოდიფიკაციისთვის. მათდამი გამოწვეული დიდი ინტერესი განპირობებულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით, თანამდე პროდუქტების არ არსებობითა და შესაძ-

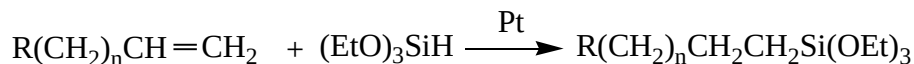
ლო სინთეზების ძალიან დიდი რიცხვით, რომლებიც შემდგომში შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა პრაქტიკული მიზნებისათვის.

სილიციუმორგანულ ნაერთთა მრეწველობაში ფართოდ გავრცელებულ მეთოდს Si-C ბმის ფორმირებისათვის წარმოადგენს შემდეგი ტიპის რეაქცია:

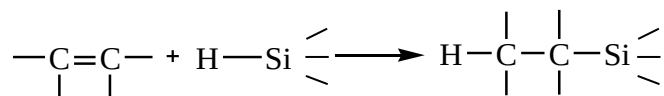


ამ ტიპის რეაქციები ფართოდ გამოიყენება ორგანული ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიმერების მისაღებად. პირველი შრომები კატალიზური ჰიდროსილილირების შესახებ გამოცემულ იქნა 1947 წელს სომერის მიერ. კვლევებით დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების კატალიზატორებს წარმოადგენენ გარდამავალ მეტალთა კომპლექსები.

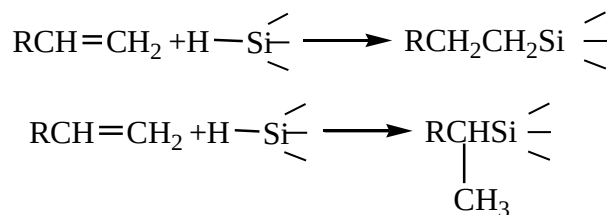
ჰიდროსილილირება შეიძლება ასევე გამოყენებულ იქნას მონომერების სინთეზისათვისაც. მაგალითად, ტრიალკოქსისილანის მიერთებისას უჯერი ბმის შემცველ ნაერთთან მიიღება ეთოქსილის ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები:



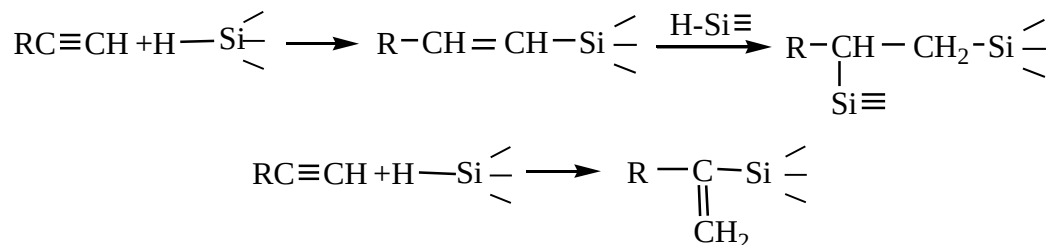
ასევე ლიტერატურაში აღწერილია C=C, C≡C, C=O, C≡N ტიპის ორგანული ნაერთების ჰიდროსილილირება. C=C ბმასთან ჰიდრიდსილანების მიერთების რეაქცია ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:



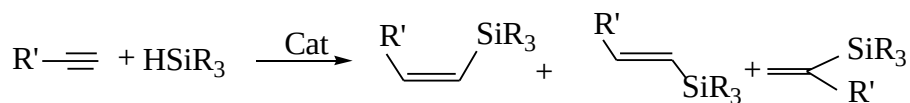
ამ შემთხვევაში მიერთება მოსალოდნელია წარიმართოს ორი მიმართულებით: მარკოვნიკოვის წესის თანახმად და მის საწინააღმდეგოდ:



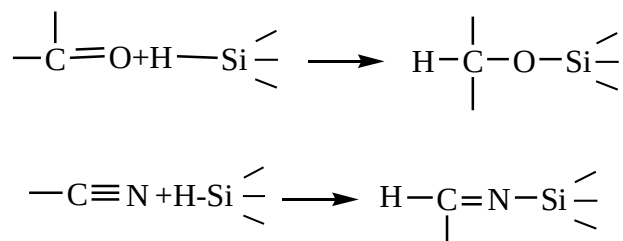
შედარებით უფრო რთულია სამმაგი $C \equiv C$ ბმის ჰიდროსილილირება, რადგანაც სამმაგ ბმასთან შეიძლება მოხდეს, როგორც ერთი, ისე ორი მოლეკულა ჰიდროსილანის მიერთება. აქაც ანალოგიურად რეაქცია მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის ან ფარმერის წესის თანახმად:



$C \equiv C$ ბმასთან ერთი მოლეკულა ჰიდრიდსილანის მიერთებისას შესაძლებელია სამი ტიპის პროდუქტის წარმოქმნა:



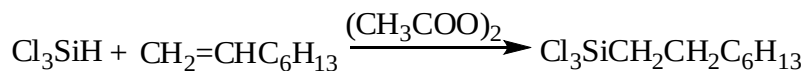
ხოლო $C=O$, $C \equiv N$ ტიპის უჯერი ბმების ჰიდროსილილირების დროს წყალბადი უკავშირდება ნახშირბად ატომს, ხოლო სილილის ჯგუფი ელექტროუარყოფით ჟანგბადის ან აზოტის ატომს:



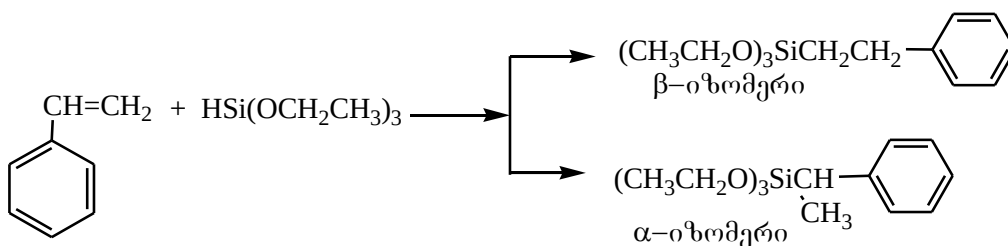
თუ მოლეკულის შემადგენლობაში შედის რამოდენიმე ტიპის უჯერი ბმა, რეაქცია შეიძლება სასურველი მიმართულებით წარიმართოს გარკვეული პირობების შექმნით.

აღნიშნული რეაქციების მიმართულება და სიჩქარე კი განისაზღვრება გამოყენებული კატალიზატორით, გამხსნელის ბუნებით, უჯერი ნაერთისა და ჰიდრიდსილანის სტრუქტურით.

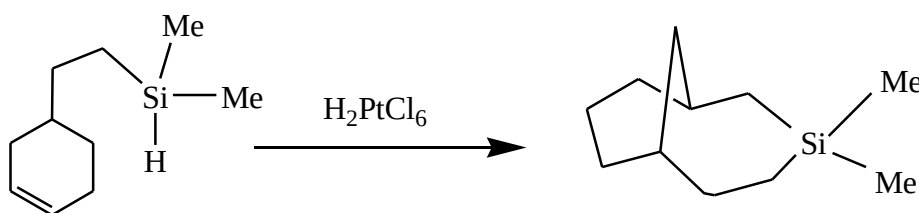
ჰიდროსილილირების პირველი რეაქცია მოწოდებულ იქნა 1947 წელს ტრიქლორ-სილანსა და ოქტენ-1-ს შორის აცეტილის ზეჟანგის თანაობისას:



ჯ.ლ. სპაიერის მიერ 1957 წელს ჰიდროსილილირების ეფექტური კატალიზატორის- პლატინაქლორწყალბადმჟავას აღმოჩენამ დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა მიანიჭა ჰიდრო- სილილირების რეაქციებს, როგორც ყველაზე ეფექტურ და მოსახერხებელ მეთოდს შესაბა- მისი სილიციუმორგანული ნაერთების მისაღებად. ჰიდროსილილირების რეაქციები ფარ- თოდ გამოიყენება როგორც შესაბამისი სილილირებული დაბალმოლეკულური ნაერთების, ასევე მაღალმოლეკულური ნაერთების მიღებისას და მათი მოდიფიკაციისას. ჰიდროსი- ლილირების რეაქციები ფართოდ გამოიყენება სილიციუმორგანული ნაერთების მრეწველო- ბაში. აღნიშნული რეაქციები წარმოადგენს ეგზოთერმულ პროცესებს. ავტორების მიერ [87] შესწავლილია სტიროლის ურთიერთქმედება ტრიეთოქსისილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორი მიმართულებით, α - და β -ი იზომერის წარმოქმნით, ამასთან პროდუქტებს შორის ადგილი ჰქონდა უმნიშვნელო რაოდენობით თანაფარდობა შეადგენს 39:61:



სილიციუმორგანული ოლიგომერების სინთეზისას შემჩნეულ იქნა, რომ ოლიგომერებთან ერთად ადგილი ჰქონდა უმნიშვნელო რაოდენობით ციკლური ნაერთების მიღებას რის სა- ფუძველზეც დადგენილ იქნა რომ ჰიდროსილირების მიმდინარეობისას ადგილი ჰქონდა ში- გამოლეკულურ ჰიდროსილილირებასაც. იურევისა და მისი თანამშრომლების მიერ ჩატარებულ იქნა ვინილციკლოპექსენდიმეთილსილანის შიგამოლეკულური ჰიდროსილი- ლირება 80°C ტემპერატურაზე, რეაქციას ატარებდნენ 8 საათის განმავლობაში. მიღებულ იქნა 1,1-დიმეთილ-1-სილაბიციკლო-3,3,1-იონანი 70 %-იანი გამოსავლით:



ამრიგად, უნდა აღინიშნოს, რომ მოლეკულათშორის ჰიდროსილილირებასთან ერთად შეიძლება ადგილი ჰქონდეს შიგამოლეკულურ ჰიდროსილილირებასაც.

ჰიდროსილილირების რეაქციები მიმდინარეობს ჰეტეროლიტური მექანიზმით ისეთი კატალიზატორების თანაობისას, როგორებიც არიან: მესამეული ამინები, ლუისის მჟავები, მეტალები, მატარებელზე დაფენილი მეტალები, ციგლერ-ნატას კატალიზატორები და VIII ჯგუფის მეტალთა კომპლექსები, რომლებიც წარმოადგენენ კატალიზატორების უმნიშვნელოვანეს კლასს ჰიდროსილილირების რეაქციებისათვის. ჰიდროსილილირების რეაქციები თავისუფალ-რადიკალური ინიციატორების თანაობისას ან თერმული ინიცირებისას შეიძლება წარიმართოს თავისუფალ-რადიკალური მექანიზმით-ჰომოლიტური მიერთებით.

ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულება და სიჩქარე განისაზღვრება კატალიზატორის ბუნებით, საწყისი ნაერთების სტრუქტურით, ჰიდროსილანების აღნაგობით და რეაქციის პირობებით.

1.3. ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციები

სილიციუმორგანული ციკლური ნაერთების პოლიმერიზაციის რეაქციებს აქვთ, როგორც თეორიული ისე პრაქტიკული მნიშვნელობა, რადგან ეს არის ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული გზა ოლიგომერების და მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზისათვის, არაორგანული და ორგანო-არაორგანული ჯაჭვის შემცველი მოლეკულებიდან.

ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია არის ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი მეთოდი პოლიორგანოსილოქსანების მიღებისა.

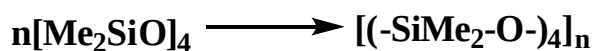
მაღალმოლეკულური სილიციუმორგანული პოლიმერებიდან, მრეწველობასა და ტექნიკაში ყველაზე ფართო გამოყენება ჰპოვეს პოლიმერებმა, რომლებიც ძირითად ჯაჭვში სილოქსანურ ბმებს (Si-O) შეიცავენ. ასეთი სახის პოლიმერებს პოლიორგანოსილოქსანები ეწოდება. სილოქსანური ბმის მაღალი ენერგია და იონური ხასიათი განაპირობებს პოლიორგანოსილოქსანების მდგრადობას აგრესიული გარემოს მიმართ.

სილოქსანური ბმის (Si-O) შემცველი სილიციუმორგანულ ნაერთებს აქვთ დიდი პრაქტიკული და მეცნიერული მნიშვნელობა. გასული საუკუნის 50-იან წლებში სახალხო მეურნეობის თითქმის ყველა დარგში და აგრეთვე, მედიცინაში შემოიჭრა ჟანგბადშემცველი სილიციუმორგანული პოლიმერები-პოლიორგანოსილოქსანები, რომელთა მონაცვლეობითი სილოქსანური ბმებით აგებულ სილიციუმჟანგბადოვანი ჩონჩხი გარშემორტყმულია ორგანო-

ნული ჯგუფებით. პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზისას საწყის და შუალედურ პროდუქტებს წარმოადგენენ სილოქსანური ბმის შემცველი შესაბამისი მონომერები და ოლიგომერები (სილანოლები, სილოქსანოლები, ციკლოსილოქსანები, ალკოქსისილანები და ა.შ.)

პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზის ერთ-ერთ ძირითად მეთოდს წარმოადგენს ციკლური ნაერთების პოლიმერიზაცია მჟავა და ფუძე ბუნების მქონე კატალიზატორების თანაობისას.

ზოგადი სახით სილიციუმორგანული ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქცია შეიძლება წარმოვადგინოთ D₄-ხაზოვან პოლიმერად გარდაქმნის მაგალითით:



ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის სიჩქარე, „ციკლური მონომერი-ხაზოვანი პოლიმერი“ წონასწორული მდგომარეობა, მიღებული პოლიმერის საშუალო მოლეკულური მასები და ხაზოვანი ჯაჭვის თერმოდინამიკური სტაბილურობა მრავალი ფაქტორითაა განპირობებული. ესენია: რეაქციის ტემპერატურა, ორგანოციკლოსილოქსანების ბუნება, დამაბულობის ხარისხი, ასიმეტრიულობა, მოლეკულის სტრუქტურა და სტერიული ფაქტორები.

მიღებული პოლიმერის საშუალო მოლეკულური მასა არ არის დამოკიდებული რეაქციის ტემპერატურაზე, მაგრამ იცვლება კატალიზატორის კონცენტრაციის უკუპროპორციულად.

პოლიმერიზაციის რეაქციებში ფუძეები გამოიყენება წყალხსნარებისა და მარილის სახით, გამხსნელის თანაობისას და მათ გარეშე. ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ნუკლეოფილური ან ელექტროფილური რეაგენტების ზემოქმედებით მიმდინარეობს იონური მექანიზმით, მზარდი ჯაჭვის დადებითი ან უარყოფითი სარეაქციო ცენტრების მონაწილეობით. იონური პოლიმერიზაციის პროცესის ზოგადი კანონზომიერებები, აგრეთვე, დამახასიათებელია ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციისთვის. მიუხედავად კატალიზატორის ბუნებისა, ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია შეიცავს რამოდენიმე ელემენტარულ სტადიას:

1. პოლიმერიზაციის ინიცირება (აქტიური ცენტრის წარმოქმნა, რომელთა რეაქციის უნარიანობა არ იცვლება პოლიმერიზაციის პროცესში). ამ სტადიაზე წარმოიქმნება ხაზოვანი

ოლიგომერი სილოქსანური რგოლების იმავე რიცხვით, რამდენიც აქვს საწყის ციკლოსილოქსანს.

2. ჯაჭვის ზრდის სტადია, რომლის შედეგადაც ხდება ციკლოსილოქსანის მოლეკულების თანმიმდევრობითი მიერთება აქტიურ ცენტრებთან, ამასთან, ყოველი მიერთების შემდეგ, მზარდი მოლეკულის ბოლოში რეგენერირდება აქტიური ცენტრი.

3. ჯაჭვის გაწყვეტა (აქტიური ცენტრების დაღუპვა).

4. ჯაჭვის გადაცემა. იმ შემთხვევაში, როცა აქტიური ცენტრის დაღუპვისას რეგენირდება კატალიზატორი ან წარმოიქმნება სხვა აქტიური ნაწილაკი, რომელიც ხლეჩს ციკლოსილოქსანს და ხდება ახალი მაკრომოლეკულების ცენტრი, ხდება მოლეკულური ჯაჭვის გაწყვეტა და არა კინეტიკურის.

მესამე და მეოთხე სტადიებს ადგილი აქვთ იმ შემთხვევაში, თუ სარეაქციო არეში არის ისეთი ნაერთების მინარევები, რომლებსაც აქვთ უნარი იმოქმედონ აქტიურ ცენტრებთან.

პოლიმერის დაშლისას წარმოიქმნება ციკლში სილოქსანური რგოლების სხვადასხვა რაოდენობის მქონე (მათ შორის საწყისი ციკლოსილოქსანი) ციკლოსილოქსანების ნარევი და, დროთა განმავლობაში, სისტემაში მყარდება წონწსწორობა:

ციკლოსილოქსანები $\rightleftharpoons$ ხაზოვანი სილოქსანები

მოცემული წონასწორობის მდგომარეობა დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე, რომელთაგან ყველაზე მნიშვნელოვანია სისტემაში სილოქსანური რგოლების კონცენტრაცია, სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების ბუნება და ტემპერატურა. ინერტული გამხსნელის შეყვანა ანაცვლებს წონასწორობას მარცხნივ. განზავებისას, ციკლოსილოქსანების წონასწორული კონცენტრაცია იზრდება $(RR'SiO)_n$ ($n=11\div 40$), ძირითადად ციკლოტეტრასილოქსანებისა და ციკლოპენტასილოქსანების ხარჯზე. ციკლოსილოქსანების ($n=11\div 40$) წონასწორული კონცენტრაცია რჩება მუდმივი.

წონასწორული მდგომარეობა ციკლოსილოქსანებსა და ხაზოვან ციკლოსილოქსანებს შორის არ არის დამოკიდებული კატალიზატორის (ფუძე ან მჟავა) და გამხსნელის (ტოლუოლი, ქსილოლი, იზოოქტანი, ქლორბენზოლი, აცეტონი ან მეთილეთილკეტონი) ბუნებაზე და, ძირითადად, განისაზღვრება სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების ბუნებით. ამ ჩამნაცვლებლების მოცულობის ზრდასთან ერთად წონასწორობა იხრება მარცხნივ.

პოლარული ჩამნაცვლებლები უფრო მეტად ამცირებენ პოლიმერის წონასწორულ კონცენტრაციას ვიდრე არაპოლარული ჩამნაცვლებლები.

ციკლოსილოქსანების $(RCH_3SiO)_n$ პოლიმერიზაციისას მასაში, პოლიმერის წონასწორული კონცენტრაცია, ჩამნაცვლებლის (R) ბუნებაზე დამოკიდებულებით მცირდება რიგში: $R = H > CH_3 > CH_3CH_2 > CH_2CH_2CH_3 \approx C_6H_5 >> CH_2CH_2CF_3$.

ციკლოსილოქსანების $(RCH_3SiO)_n$ წონასწორული კონცენტრაციები როცა $n=4$ და $n=5$ იზრდება რიგში $R = H < CH_3CH < CH_3CH_2 \cdot CH_2 < CH_3CH_2CH_2$. დიდი ციკლებისათვის ($n>10$) შეიმჩნევა უკუპროპორციული დამოკიდებულება. ციკლოსილოქსანების წონასწორული კონცენტრაცია მცირდება ჩამნაცვლებკლის ზომის ზრდასთან ერთად.

თერმოდინამიკურად უფრო მდგრადია ციკლოტეტრასილოქსანი და ციკლოპენტასილოქსანი, რომელთა შემცველობა წონასწორობისას მაქსიმალურია. სილოქსანური ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად მისი ბოლოების რგოლებად შეკვრის ალბათობა მცირდება.

წონასწორული მდგომარეობა ციკლოსილოქსანებსა და ხაზოვან ციკლოსილოქსანებს შორის როგორც ხსნარში ასევე მასაში, შრომების მონაცემების მიხედვით, არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. მიუხედავად ამისა, ციკლოტეტრა- და ციკლოპენტა-სილოქსანების პოლიმერიზაცია და აგრეთვე სილიციუმის ატომთან მდგომი მეთილური ან 3,3,3-ტრიფტორ-პროპილური ჯგუფების მქონე სილოქსანური პოლიმერების დესტრუქცია მიმდინარეობს ან ტემპერატურის მცირე რაოდენობის გამოყოფით, ან მისი შთანთქმით.

როგორც ჩანს, სწორედ ამით შეიძლება აიხსნას ის, რომ D_4 -ის პოლიმერიზაციის დროს ტემპერატურის ზრდისას პოლიმერის გამოსავალი მცირდება.

წონასწორობის წანაცვლება მარცხნივ სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების მოცულობის და დამაბულობის ზრდასთან ერთად, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია მხოლოდ პოლიმერების ენტროპიის შედარებით შემცირებასთან, ვინაიდან ციკლოსილოქსანებში მეთილური ჯგუფების როგორც ელექტროდონორული (პროპილური) ასევე ელექტრონოაქცეპტორული (3,3,3-ტრიფტორპროპილური) ჯგუფებით ჩანაცვლებისას ციკლის დამაბულობა იზრდება. ციკლის დამაბულობის ზრდა კი უნდა ანაცვლებდეს წონასწორობას მარჯვნივ, ანუ ციკლოსილოქსანებისკენ.

დაბალი წონასწორული კონცენტრაციის გამო მაღალმოლეკულური პოლისილოქსანები, განსაკუთრებულად კი სილიციუმის ატომთან მდგომი პოლარული ჩამნაცვლებლებით, შეიძლება მიღებულ იქნას მაღალი გამოსავლით მხოლოდ იმ ციკლოსილოქსანების

პოლიმერიზაციით, რომელთა წონასწორული კონცენტრაცია მცირეა, და ამასთან პოლიმერიზაცია უნდა ტარდებოდეს ისეთ პირობებში, რომლებიც გამოიცხადებენ პოლიმერებში სილოქსანური ბმის გახლეჩვას.

ინიციატორის ბუნებიდან გამომდინარე ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია იყოფა ანიონურ, კათიონურ და რადიაციულ პოლიმერიზაციებად.

ციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაცია უმეტესად ხორციელდება მასაში ან ხსნარში, ხოლო იშვიათად ემულსიაში, სუსპენზიაში, მყარ ფაზაში, ზონური ღეობის პირობებში.

ციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის ყველაზე აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ჰიდროჟანგები, ალკოჰოლატები, ფენოლატები, სილანოლატები, სილოქსანოლატები და მრავალი სხვა. უფრო ღრმად არის შესწავლილი ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ტუტე მეტალების ჰიდროჟანგების, მეოთხეული ამონიუმის და ფოსფონიუმის ტუტეების და მათ წარმოებულების - სილოქსანოლატების თანაობისას.

ციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის დროს, პოლიმერის მოლეკულური წონა იზრდება $M:Si$ თანაფარდობის შემცირებისას, სადაც M -ტუტე მეტალის ატომია. კატალიზატორის მცირე კონცენტრაციის პირობებში (1,78 მმოლი/კგ-მდე) პოლიმერიზაციის ხარისხი კატალიზატორის კონცენტრაციის უკუპროპორციულია. კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად ქვემოთ მოყვანილი განტოლების მიხედვით ექსპონენციალურად მცირდება.

$$P=58,2/[c]^{3/4}+170$$

სადაც c – კატალიზატორის კონცენტრაციაა.

D_4 -ის ანიონურ პოლიმერიზაციისას ბლოკში, ტუტე მეტალის ზემოქმედებით, პროცესის ტემპერატურის ცვლილება არ ახდენს გავლენას პოლიმერის მოლეკულურ მასაზე და მცირედ მოქმედებს მის გამოსავალზე. D_4 -ის პოლიმერიზაციის შემთხვევაში, α -მეთილსტიროლის და $Na-K$ -შენადნობის ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული “ცოცხალი” პოლიმერის გავლენით ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ტემპერატურის ზრდისას პოლიმერიზაციის ხარისხი ოდნავ მცირდება.

პოლიმერიზაციის რეაქციის ტემპერატურა პრაქტიკულად განპირობებულია კატალიზატორის აქტიურობით და კონცენტრაციით, ციკლოსილოქსანების აღნაგობით და შეირჩევა ისე, რომ უზრუნველყოს პროცესის მისაღები ხანგრძლივობა და სითბოს გაყვანა ჰექსაორგანო-ციკლოტრისილოქსანების პოლიმერიზაციის დროს.

ელექტრონო-აქცეპტორული ჩამნაცვლებლები, ზრდიან რა ეფექტურ დადებით მუხტს სილიციუმის ატომზე, აადვილებენ მის ნუკლეოფილურ შეტევას ფუძით. ამის შედეგს წარმოადგენს ანიონური პოლიმერიზაციის დაჩქარება, ციკლოსილოქსანებში მეთილური ჯგუფების ვინილური, ფენილური ქლორფენილური და ა.შ. ჯგუფებით ჩანაცვლებისას. D₄-ში მეთილური ჯგუფების შეცვლა ელექტრონო-დონორულ ჯგუფებზე_ეთილური, პროპილური ან უფრო გრძელ ალკილურ ჯგუფებზე (C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₉H₁₉, C₁₀H₂₁) ამცირებს ფუძეების თანაობისას მიმდინარე ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარეს.

ნებისმიერ ნაერთს, რომელსაც აქვს უნარი გახლიჩოს სილოქსანური ბმა ელექტროფილური მექანიზმით, შეუძლია გამოიწვიოს ციკლოსილოქსანების კათიონური პოლიმერიზაცია. მაგრამ, კათიონური პოლიმერიზაციის იმ კატალიზატორების რიცხვი, რომელიც გამოიყენება პრაქტიკაში არც თუ ისე დიდია. ყველაზე მეტად შესწავლილია გოგირდმჟავას მოქმედების მექანიზმი.

2. ექსპერიმენტების შედეგები და განსჯა

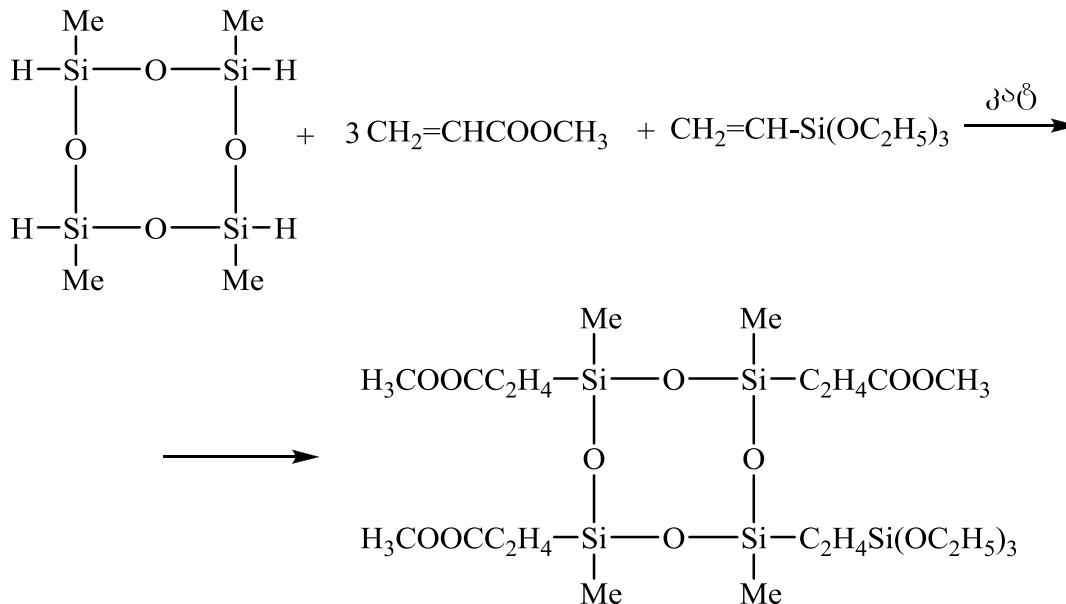
2.1. ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან და მისი თანაპოლიმერიზაცია

სავარცხლისებური პოლიმერები ზოგადად მიიღებიან სამრეწველო პროდუქტის ხაზოვანი მეთილჰიდროსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციებით დონორული ჯგუფების შემცველი ალილურ- ან ვინილურ მონომერებთან. აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ხშირად ეს რეაქციები მიმდინარეობენ არასრულად, გვერდითი რეაქციების წარმართვით და შესაბამისად არარეგულარული, დეფექტური სტრუქტურების წარმოქმნით.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს სასურველი მეტაკრილატური დონორული ჯგუფების შემცველი ციკლოტეტრასილოქსანების სინთეზი ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით აკრილისმჟავისმეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას. მიღებული ციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებით ნუკლეოფილური კატალიზატორების თანაობისას რეგულარული აღნაგობის სავარცხლისებური პოლიმერების მიღება. ლითიუმის

შემცველი პოლიმერული სისტემების ზოლ-გელური პროცესებით მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება და მიღებული მემბრანების ელექტროგამტარებლობის შესწავლა იმპედანსური მეთოდით.

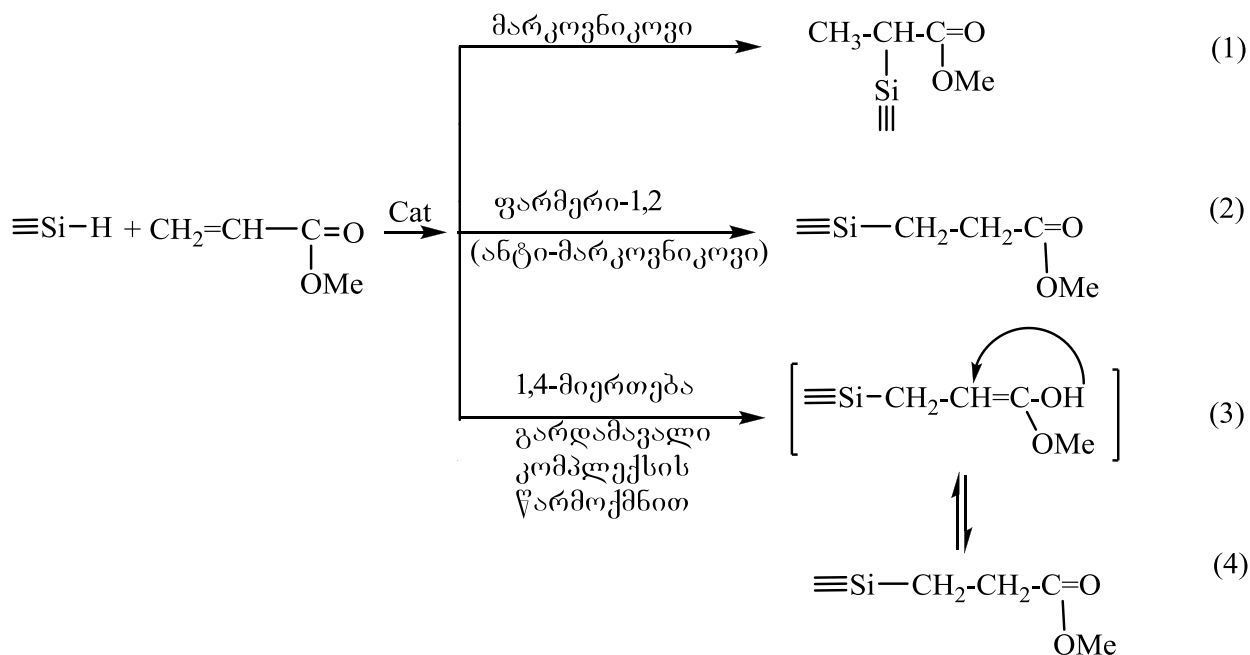
საწყისი ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების მიღების მიზნით ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა ცის- და ტრანს-იზომერული ნარევის 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^H) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან 1:3:1 თანაფარდობით პლატინის ოჯახის კატალიზატორების თანაობით. რეაქციას ვატარებდით 50%-იან განზავებულ ტოლუოლის ან ტეტრაჰიდროფურანის (ტჰფ) ხსნარში 60-70°C. დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ძალიან ნელა, როგორც პლატინაქლორწყალბად მჟავას კატალიზატორზე ასევე კარსტედის კატალიზატორზე. ამიტომ ნახშირზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორი ჰიდროსილილირების რეაქციებში არ გამოგვიყენებია. რეაქციის სიჩქარის გაზრდის მიზნით დამამთავრებელ სტადიაზე სარეაქციო ნარევის რეაქციის ტემპერატურას ვზრდიდით 80°C ტემპერატურამდე. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 1. D_4^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია ვინილურ მონომერთან შეიძლება წარიმართოს როგორც მარკოვნიკოვის წესით, ასევე ფარმერის წესით [34].

გარდა ამისა აკრილის მჟავას მეთილისეთერი წარმოადგენს შეუღებულ ბმის სისტემას. როგორც ლიტერატურიდან არის ცნობილი ჰიდროსილილირება შეიძლება წარიმართოს არა მარტო 1,2-მიმართულებით, არამედ ასევე 1,4 მიმართულებითაც (სქემა 2):



სქემა 2. $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მიერთების შესაძლო რეაქციები აკრილის მჟავას მეთილისეთერთან.

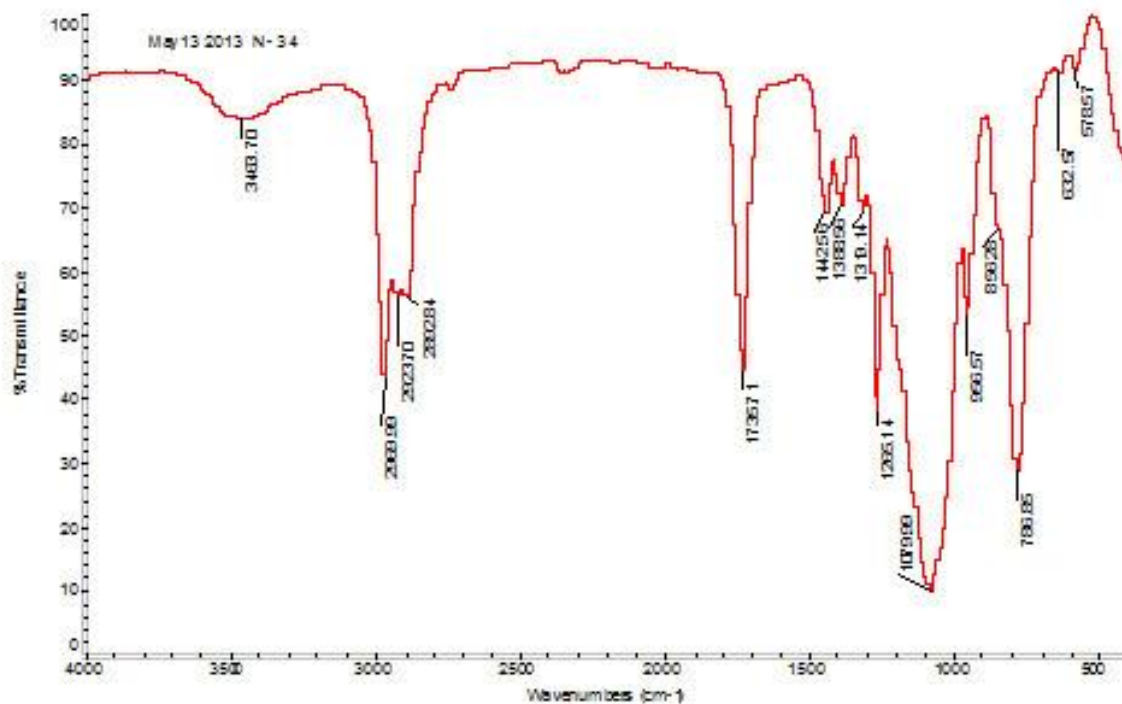
1,4-მიმართულებით წარმოქმნილი ადუქტი (სქემა 2.3) შემდგომ განიცდის ელტეკოვის გადაჯგუფებას და მიიღება ანტი-მარკოვნიკოვის გზით მიმდინარე რეაქციის (ფარმერი) მიერთების პროდუქტი.

გარდა ამისა რეაქციის შედეგად შესაძლებელია მიღებული იქნას იზომერული ციკლური ნერთების ნარევი (ცის- და ტრანს-იზომერული ნარევი). მიღებული ნივთიერება წარმოადგენს გამჭვირვალე ბლანტ სითხეს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. განსაზღვრულია მიღებული ნივთიერების, გარდატეხის მაჩვენებელი, სიმკვრივე და მოლეკულური რეფრაქცია. I ნივთიერებისთვის: $n_4^{20} = 1.4389$; $D_4^{20} = 1.1185$; თეორიული - $MR_D = 153.36$; ნაპოვნი $MR_D = 152.67$.

მიღებული ნივთიერების FTIR სპექტრში (ნახაზი 1) შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1087 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელი ხაზოვანი $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის ციკლოტეტრასილოქსანურ ფრაგმენტში, 1255 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-CH}_3$ ბმისათვის, 2885 სმ^{-1} უბანში შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელია $-\text{CH}_2-$ ბმისათვის, სპექ-

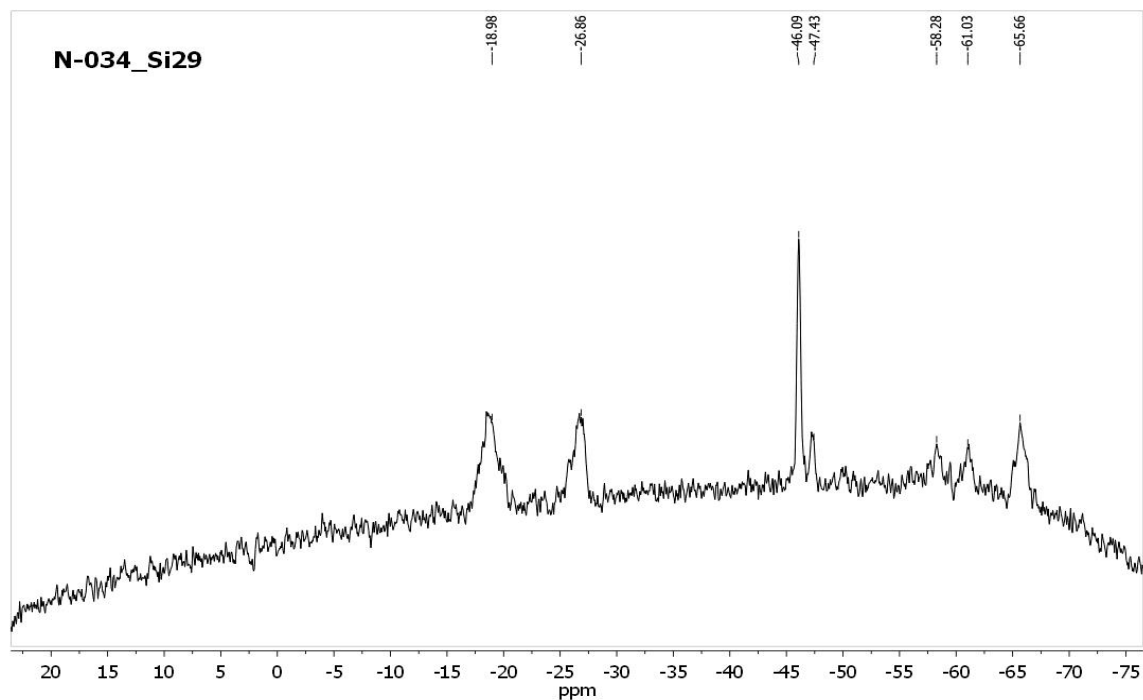
ტრში არ შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში, რაც დამახასიათებელია რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის.

სპექტრში შეიმჩნევა კარბონილური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1736 სმ^{-1} უბანში, ასევე შეიმჩნევა რთულეთერული ჯგუფისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1197 სმ^{-1} უბანში.



ნახაზი 1. I ნივთიერების FTIR სპექტრი

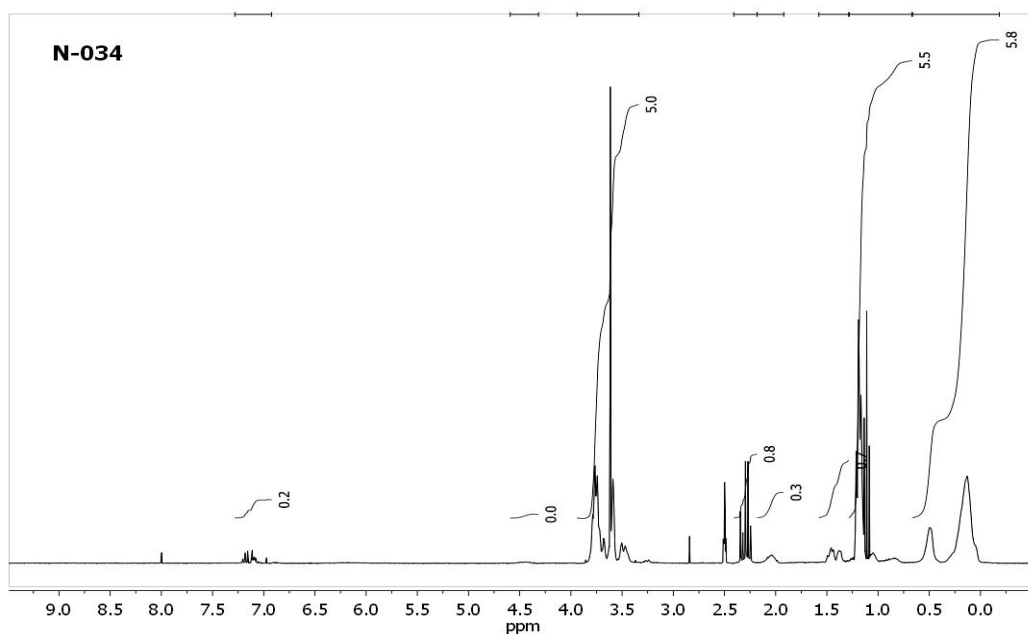
ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი $\delta\sim 18.98$ და $\delta\sim 26.86$ ვმნ, რაც დამახასიათებელია ციკლოტეტრასილოქსანური ფრაგმენტის D რგოლებითვის. რეზონანსული სიგნალი $\delta\sim 46.09\div 47.43$ ვმნ და $\delta\sim 58.28\div 61.03$ შეესაბამება $\text{M}^{(\text{OR})_2}$ და D^{OR} ფრაგმენტებს. ხოლო რეზონანსული სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta\sim 65.66$ ვმნ შეესაბამება T ფრაგმენტებს [35], რაც ადასტურებს რეაქციის მიმართულებას აღნიშნულ სტრუქტურის წარმოქმნით.



ნახაზი 2. I ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრი

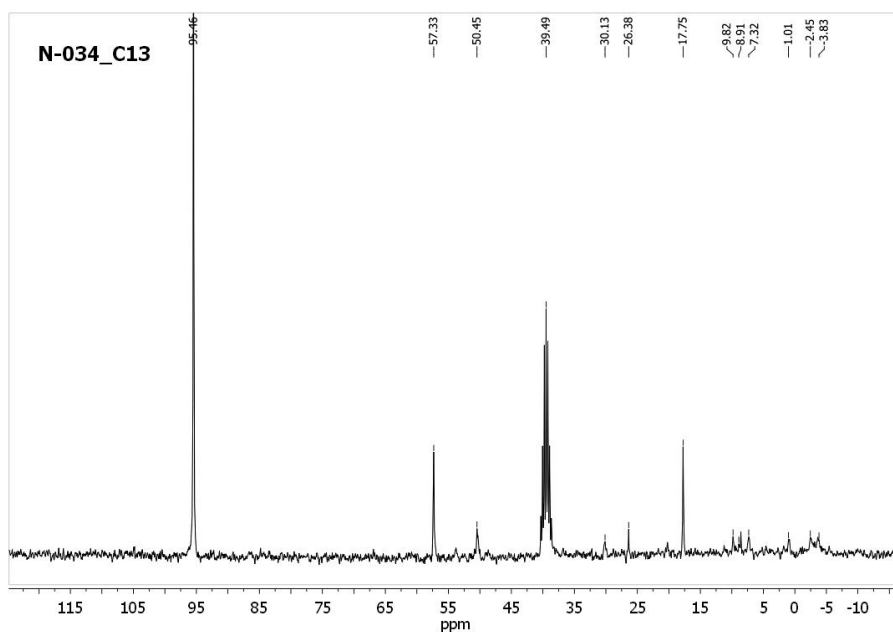
I ნივთიერებისათვის ($\text{D}_4^{\text{RR}'}$) ჩატარებულია ^1H ბმრ სპექტრული გამოკვლევა. $\text{D}_4^{\text{RR}'}$ -ის ^1H ბმრ არ შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-H}$ დამახასიათებელი სიგნალი 4.1-4.3 ვ.მ.ნ უბანში, რაც მიუთითებს რეაქციის სრულ მიმდინარეობაზე. როგორც მე-3 ნახაზიდან ჩანს სპექტრში შეიმჩნევა გაფართოებული სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.1-0.3$ ვმნ, რაც დამახასიათებელია იზომერულ ციკლოტეტრასილოქსანურ ნარევში $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფის მეთილის პროტონებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე რეზონანსული ტრიპლეტური გაფართოებული სიგნალი დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-CH}_2$ ჯგუფში მეთილენური პროტონებისათვის. ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta=1.1$ ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთილურ ჯგუფში მარკოვნიკოვის წესით მიერთების დროს.

ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta=1.2$ ვმნ, და მულტიპლეტური სიგნალები 2.3, 3.6 და 3.8 ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთილისა და ეთილენურ ჯგუფებში $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$, $-\text{CH}_2\text{CO-}$, OCH_3 და OCH_2CH_3 შესაბამისად.



ნახაზი 3. I ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრი

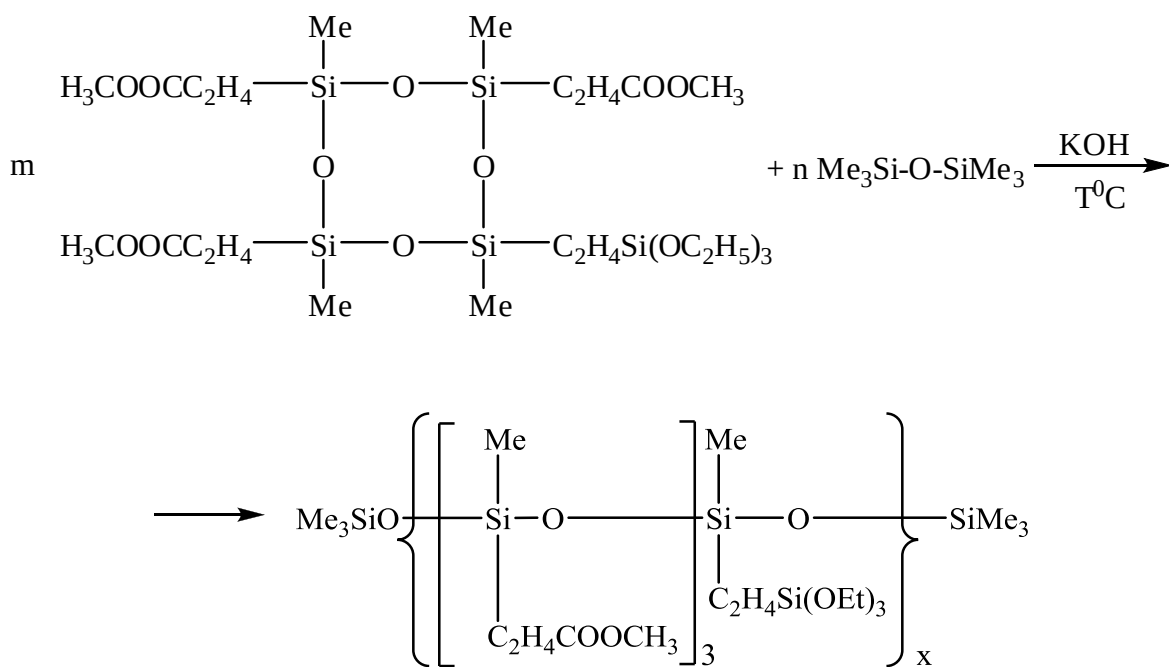
I ნივთიერების ^{13}C სპექტრში (ნახაზი 4) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური გადაადგილებით: $\delta \approx -3.83, -2.45, 1.01, 17.75, 26.38, 30.13, 50.45$ და 57.33 ვმნ დამახასიათებელი ნახშირბადის ბირთვისთვის ფრაგმენტებში: $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ (მარკოვნიკოვი, ანტი-მარკოვნიკოვი), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CO}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ და OCH_2CH_3 შესაბამისად. ^{13}C ბმრ სპექტრი შესაბამისობაშია ^1H ბმრ სპექტრთან.



ნახაზი 4. I ნივთიერების ^{13}C ზმრ სპექტრი

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ეთოქსილის ჯგუფების შემცველი ციკლოტეტრა-სილოქსანების პოლიმერიზაციის დროს ადგილი აქვს შეკერილი უხსნადი პოლიმერების წარმოქმნას [14], რაც აიხსნება მაკრომოლეკულათშორისი კონდენსაციის რეაქციებით $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ და $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ჯგუფებს შორის. ამიტომ გადავწყვიტეთ შეგვესწავლა $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ თანაპოლიმერი-ზაციის რეაქციები ჰექსამეთილდისილოქსანთან, როგორც მარეგულირებელ აგენტთან. მარეგულირებელი აგენტი უმრავლეს შემთხვევაში ახდენს მოლეკულური მასის რეგუ-ლირებას [28].

შესწავლილია I ნივთიერების თაპოლიმერიზაციის რეაქციები ნუკლეოფილური კატა-ლიზატორის ფხვიერი, უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა სარეაქ-ციო მასის 0.01 მასური %. რეაქციას ვატარებდით აბსოლუტურად მშრალ გამხსნელში ($C = 0.8606$ მოლი/ლ) ინერტული აირის არეში, $60-80^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ ციკლური ნაერთის პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს ძალიან ნელა, $80-100$ საათის განმავლობაში. პოლიმერიზაციის რეაქციის ჩატარების ოპტიმალურ ტემპერატურაა $80-90^\circ\text{C}$ ტემპერატურა. ტოლუოლის ხსნარში თაპოლიმერიზაციის ჩატარებისას მიღებული პოლიმერი გამოილექება ხსნარიდან, ხოლო ტეტრაჰიდროფურანში თაპოლიმერიზაციის ჩატარებისას პოლიმერი რჩება ხსნარში. ზოგადად პოლიმერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით (3):



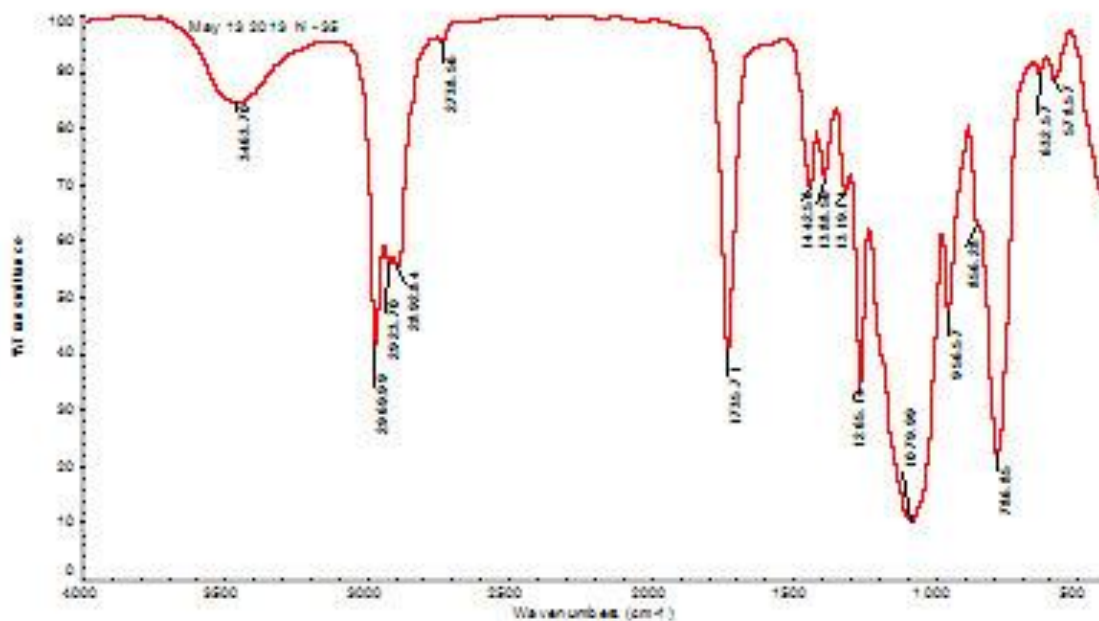
სქემა 3. II ნივთიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია

სადაც $m:n=8:1$.

მიღებული პოლიმერი გამოსავალი გადალექვის შემდეგ არ აღემატება 60-62%, ხოლო სიბლანტე შეადგენდა $\eta_{sp} = 0.27$.

სინთეზირებული პოლიმერის შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით, ^{29}Si , ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრებით.

მიღებული ნივთიერების FTIR სპექტრში (ნახაზი 5) შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1080 cm^{-1} უბანში დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის. 1265 cm^{-1} უბანში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-CH}_3$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი. სპექტრში შეიმჩნევა -CH- ბმის ვალენტური რხევებისათვის შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2885 cm^{-1} უბანში და კარბონილური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1736 cm^{-1} უბანში.

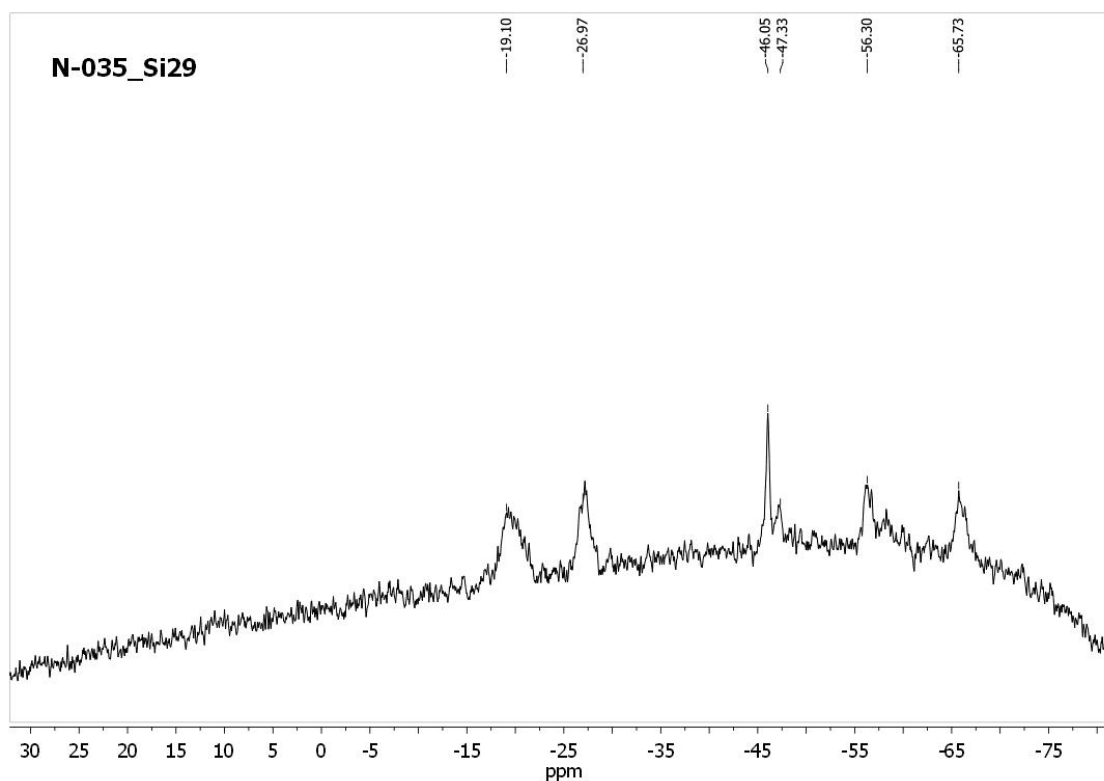


ნახაზი 5. II პოლიმერის $\text{D}_4^{\text{R},\text{R}'}$ -ის FTIR სპექტრი

II პოლიმერის ^{29}Si ბმრ სპექტრში (ნახაზი. 6) შენარჩუნებულია ყველა ის სიგნალი რაც საწყისი ნივთიერების ბმრ სპექტრში იქნა აღნიშნული. კერძოდ შეიმჩნევა რეზონანსული სიგ-

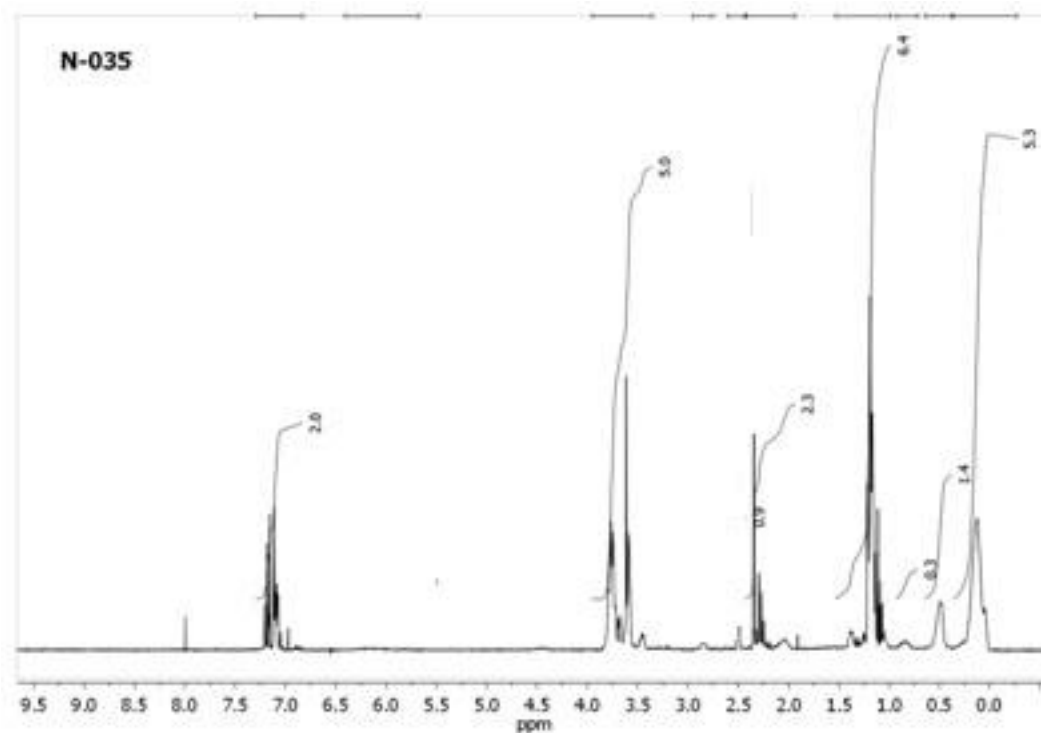
ნალი $\delta \approx -19.10$ და $\delta \approx -26.97$ ვმნ, რაც დამახასიათებელია ციკლოტეტრასილოქსანური ფრაგმენტის D რგოლებისათვის. რეზონანსული სიგნალი $\delta \approx -46.05$ და -47.33 ვმნ და $\delta \approx -56.30$ ვმნ შეესაბამება $M^{(OR)}_2$ და D^{OR} ფრაგმენტებს. ხოლო რეზონანსული სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta \approx -65.73$ ვმნ შეესაბამება T ფრაგმენტებს.

II პოლიმერის 1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 7) შეიმჩნევა სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 0.1-0.3$ ვმნ რაც დამახასიათებელია იზომერულ სილოქსანურ ნარევეში $\equiv Si-Me$ ჯგუფის მეთილის პროტონებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე რეზონანსული ტრიპლეთური გაფართოებული სიგნალი დამახასიათებელი $\equiv Si-CH_2$ ჯგუფში მეთილ-



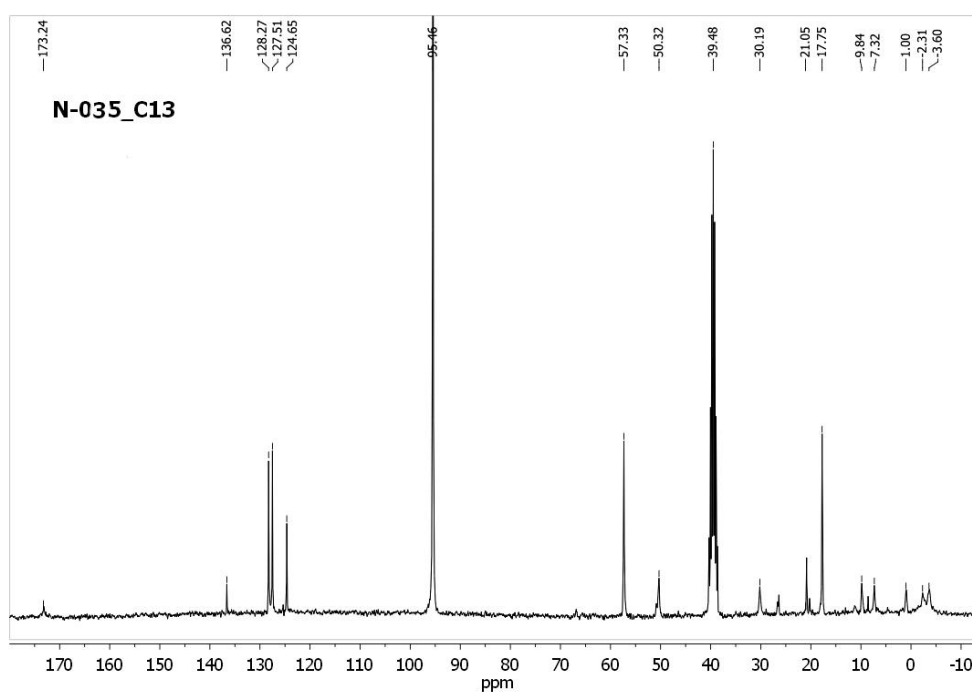
ნახაზი 6. II პოლიმერის ^{29}Si ბმრ სპექტრი

ენური პროტონებისათვის. ტრიპლეთური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta = 1.1$ ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთილურ ჯგუფში მარკოვნიკოვის წესით მიერთების დროს. ტრიპლეთური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta = 1.2$ ვმნ, და მულტიპლეთური სიგნალები 2.3, 3.6 და 3.8 ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთილისა და ეთილენურ ჯგუფებში $\underline{CH_3}CH_2O-$, $-\underline{CH_2}CO-$, $O \underline{CH_2}$ და $O \underline{CH_2} CH_3$ შესაბამისად.



ნახაზი 7. II პოლიმერის ^1H ბმრ ბმრ სპექტრი

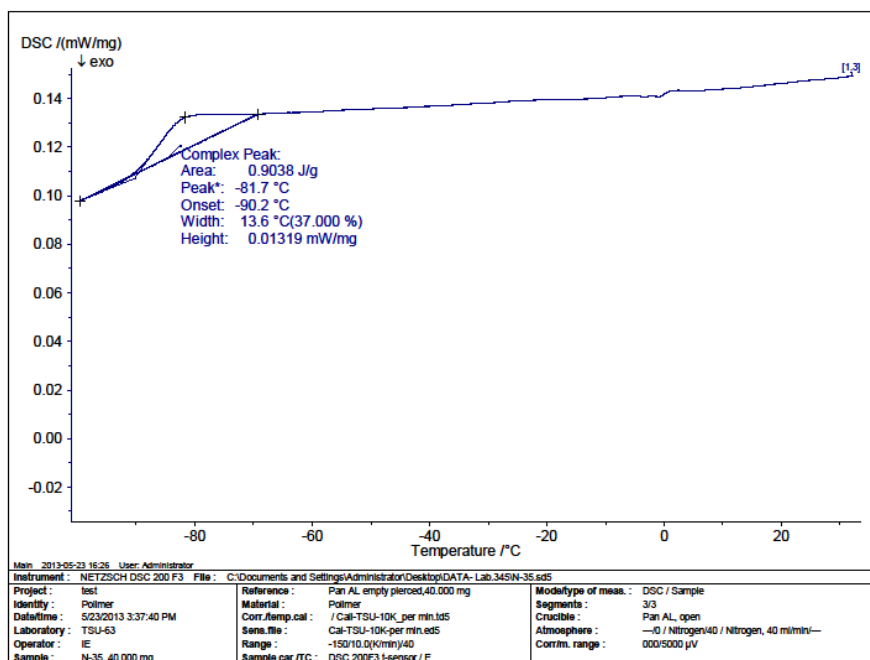
ჩატარებულია პოლიმერის ^{13}C სპექტრული გამოკვლევა. სპექტრში (ნახაზი 8) შეიმჩნევა თითქმის ყველა ის რეზონანსული სიგნალები, რაც აღინიშნებოდა საწყისი ნივთიერების სპექტრში.



ნახაზი 8. II პოლიმერის ^{13}C ბმრ სპექტრი

მიღებული პოლიმერისათვის განსაზღვრულია მოლეკულური მასა ებულიომეტრული მეთოდით და დადგენილია, რომ საშუალო რიცხვითი მოლეკულური მასა შეადგენს $\bar{M}_n = 6100$. აღნიშნული პოლიმერის მოლეკულური მასა, როგორც ლიტერატურული მონაცემებიდან არის ცნობილი აღნიშნული მოლეკულური მასა საკმარისია მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების დასამზადებლად.

ჩატარებულია პოლიმერის დიფერენციალურ სკანირებადი გამოკვლევა. როგორც წარმოდგენილი მე-8 ნახაზიდან ჩანს სინთეზირებული პოლიმერი ხასიათდება მხოლოდ ერთი გამინების ტემპერატურით $T_{\text{გამ}} = -81.7^\circ\text{C}$.

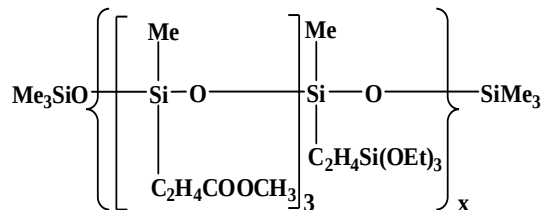


ნახაზი 9. II პოლიმერის დსკ მრუდი.

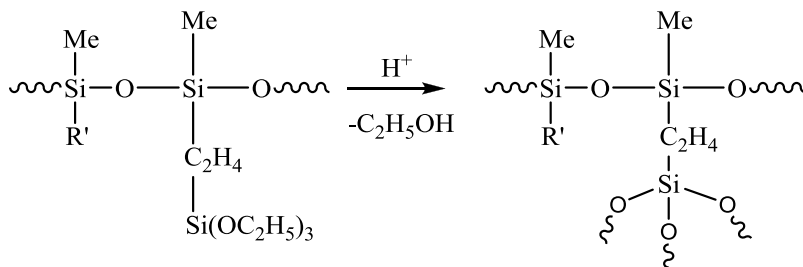
2.2. პოლიმერ ელექტროლიტური მემბრანები

ფირების მისაღებად პირველ რიგში დავამზადეთ ლითიუმ ტრიფლატის (LiSO_3CF_3) და ლითიუმ ბის(ტრიფტორმეთილსულფონილიმიდის) $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}^+]$ ხსნარები ტეტრაჰიდროფურანში, სადაც აღნიშნული მარილი იყო პოლიმერის საერთო მასის 5–20%-ის რაოდენო-

ბით. ლითიუმის მარილის გასახსნელად ვიყენებდით ტეტრაჰიდროფურანს, დაახლოებით 0.8 გ. 2 მლ ტეტრაჰიდროფურანში.



პოლიმერის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში ვურევდით სპეციალურ მრგვალ ტეფლონის 4 სმ დიამეტრის ცილინრისებურ ფორმაში, ვუმატებდით საჭირო რაოდენობის ლითიუმის მარილის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში და 1-2 წვეთ 0.1 N HCl-ის სპირტხსნარს და ვურევდით 30 წუთი. ნარევს ვტოვებდით გამხსნელის აორთქლების მიზნით ინერტულ არეში, შემდეგ ვაერთებდით ვაკუუმზე და ვღებულობდით გამჭვირვალე მოყვითალო ფერის ფირებს. მარილმჟავას სპრტხსნარის დამატებისას მიმდინარეობს ზოლ-გელური პროცესი, რომელსაც თან ახლავს გაკერვის რეაქციები შემდეგი სქემით (4):



სქემა 4. პოლიმერის ზოლ-გელური გაკერვის რეაქციები

ჩატარდა სინთეზირებული პოლიელექტროლიტებისა და მათ საფუძველზე მიღებული მემბრანების ელექტროფიზიკური თვისებების შესწავლა. გაზომილი იქნა პოლიელექტროლიტების ელექტროგამტარობა და მათი დამოკიდებულება გარემოს ტემპერატურაზე. გამტარებლობის სიდიდეები საწყის (20°C) და საბოლოო (90°C) ტემპერატურებზე მოყვანილია ცხრილში (ფრჩხილებში—ლითიუმის ტრიფლატის კონცენტრაციები მას. %-ში).

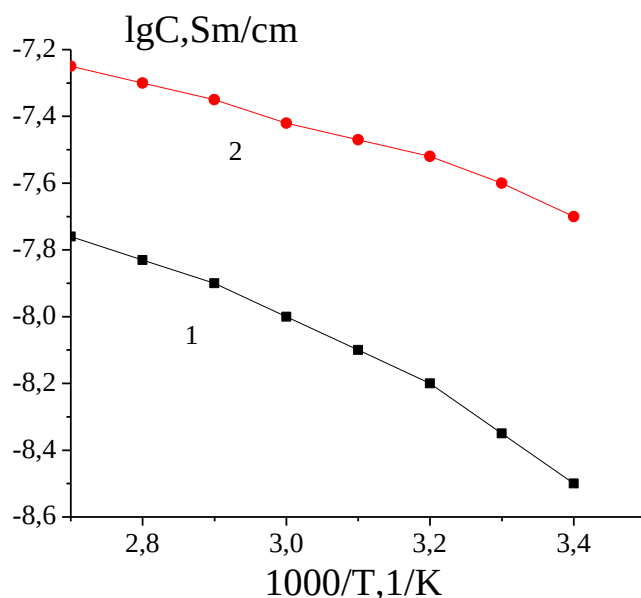
ჩვენს მიერ მიღებული ნივთიერებიდან დავამზადეთ მყარი პოლიმერელექტროლიტური მემბრანები ლითიუმის მარილების სხვადასხვა კონცენტრაციების შემცველობით 5%, 15 %, 20 %, შემდეგ აღნიშნული მემბრანებისათვის შესწავლილ იქნა კუთრი მოცულობითი ელექტროგამტარობის სიდიდის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. მე-10 ნახაზზე მოყვანილი მრუდები გვიჩვენებენ, რომ მათი ხასიათი შეესატყვისება ამაჟამად არსებული სხვა-

დასხვა აღნაგობის სილოკოორგანული პოლიმერებისა და ლითიუმის ზოგიერთი მარილის საფუძველზე მიღებული პოლიელექტროლიტების ანალოგიურ დამოკიდებულებებს. კერძოდ, ისინი აღიწერებიან პოლიელექტროლიტის ელექტროგამტარობის ე.წ. ფოგელ-ტამან-ფულჩერის კარგად ცნობილი ფორმულით, რომელიც გამარტივებული სახით ჩაიწერება [31]:

$$C(T) = a/T \exp(-E/kT)$$

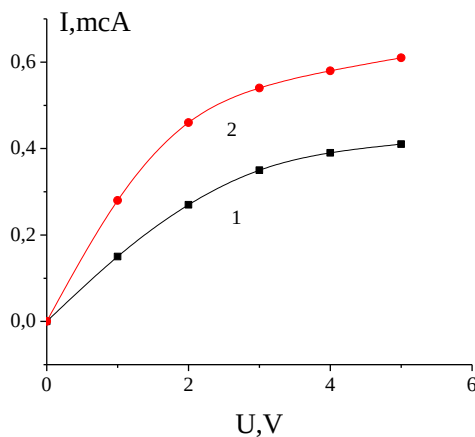
სადაც, a არის ექსპონენტწინა მუდმივა, E - მუხტის გადატანის აქტივაციის ენერგია, k - ბოლცმანის მუდმივა.

II პოლიმერისა და ლითიუმის იგივე მარილის ზემოთ აღნიშნული კონცენტრაციებით მიღებული მემბრანების წინასწარი გაზომვებით დადგინდა, რომ იმ მემბრანის ელექტროგამტარობა, რომელშიც მარილის 5მას.%-ია, იმდენად მცირეა (ნაკლებია 10^{-9} სიმენსი/სმ), რომ ჩვენ მიზანშეწონილად არ ჩავთვალეთ მისი გამოკვლევა, რამდენადაც ასეთი რიგის ელექტროგამტარობის მქონე ელექტროლიტები პრაქტიკულად უვარგისია მათ საფუძველზე დენის ქიმიური წყაროების შექმნის თვალსაზრისით.



ნახაზი 10. 15(1) და 20 მას. % (2) ლითიუმის მარილის- ტრიფლატის და II პოლიმერის ბაზაზე მიღებული მემბრანების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე .

15(1) და 20 მას.% (2) ლითიუმის ტრიფლატის და II პოლიმერის ბაზაზე მიღებული მემბრანების ვოლტამოგრამების ხასიათი სრულ შესაბამისობაშია მათი ელექტროგამტარობის სიდიდებთან (ნახაზი 11).



ნახაზი 11 . 15(1) და 20 მას.% (2) ლითიუმის ტრიფლატის და II პოლიმერის ბაზაზე მიღებული მემბრანების ვოლტამოგრამები.

ამრიგად, II პოლიმერის ბაზაზე მიღებული ელექტროლიტის ელექტროგამტარობის ტემპერატურული დამოკიდებულებებისა და შესაბამისი ვოლტამოგრამების საფუძველზე შეიძლება ცალსახად გამოითქვას მოსაზრება იმის შესახებ, რომ იონური გამტარებლობის ხასიათი მნიშვნელოვნად არის განპირობებული ელექტროლიტების პოლიმერული მატრიცის აღნაგობაზე. იგი უპირველეს ყოვლისა გამოიხატება ელექტროგამტარობის საწყის სიდიდეთა რამდენიმე რიგით განსხვავებაში. აქედან გამომდინარე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ამ ტიპის მემბრანების მიკროსტრუქტურა იონებისთვის უფრო მაღალი გამჭოლიანობისაა. ეს შეიძლება მივაწეროთ II პოლიმერის შედარებით რთულ აღნაგობას გვერდითი ჯგუფების ჰეტეროგენულობის გამო, რაც შეიძლება მიზეზი იყოს მაკრომოლეკულათა ე.წ. მკვრივი შეფუთვისა, თუმცა ამ მოსაზრების (ჰეტეროგენულობის ზრდა მიზეზია ელექტროლიტის სიმკვრივის ზრდისა) განზოგადება ცალსახად მაკრომოლეკულების ყველა სისტემისთვის არასწორი იქნებოდა, რადგან საკმაოდ მაღალი ჰეტეროგენულობა პრინციპში ხელს უწყობს მაკრომოლეკულების მეჩხერ განლაგებას პოლიმერულ მატრიცაში.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1. მასალები

2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანი (D_4^H), კარსტედტის კატალიზატორი ($Pt_2[(VinSiMe_2)_2O]_3$), შეძენილია Aldrich-იდან. ვინილტრიეთოქსისილანი, ლითიუმის ტრიფტორმეთილსულფონატი (ტრიფლატი) მიღებულია Aldrich-იდან. ტოლუოლი გავაშრეთ და გამოვხადეთ მეტალურ ნატრიუმზე, მშრალი აზოტის არეში. ტეტრაჰიდროფურანი ასევე გავაშრეთ და გამოვხადეთ მეტალურ ნატრიუმზე, მშრალი აზოტის არეში.

3.2. ინსტრუმენტული გამოკვლევები

მიღებული მონომერული ნივთიერებების სისუფთავეს ვაკონტროლებდით გაზთხევადურ ქრომატოგრაფზე JIXM-8MД-, ფაზა CKTФT-100 (10%), ქრომოსორბზე NAW, გაზმატარებელი-ჰელიუმი, 2 m სიგრძის კალონკა.

FTIR სპექტრები ყველა სინთეზირებული ოლიგომერისა გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე.

1H , ^{13}C და ^{29}Si ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე - «Varian Mercury 300VX», სამუშაო სიხშირით 300 მჰერცი, დეიტერირებულ ქლოროფორმის ან $C_2D_2Cl_4$ ხსნარში. დეიტერირებული გამხსნელი ასრულებდა აგრეთვე სტანდარტის როლს.

დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული გამოკვლევები ჩატარებული იქნა «Netzsch DSC 200 F3 Maia» ხელსაწყოზე, ტემპერატურის მატებისა და შემცირების სიჩქარე $v \approx 10$ კელვინი/წთ.

3.3. D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

ორველა კოლბაში მოვათავსეთ D_4^H , ვინილტრიეთოქსისილანი და აკრილის მჟავას მეთილის ეთერი, რომლებიც ავიღეთ 1:1:3 მოლური თანაფარდობით, დავამატეთ კარსტედტის კატალიზატორი და ჩავუშვით ზეთის აბაზანაში. რეაქცია ჩავატარეთ აბს. ტოლუოლის არეში 60 °C ტემპერატურაზე. უნდა აღვნიშნოთ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს საკმაოდ სწრაფად ≈ 3 სთ ის შემდეგ მისი დასრულება შევამოწმეთ FTR სპექტრის საშუალებით, სადაც არ აღმოჩ-

ნდა $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში. ამის შემდეგ გა-
ვასუფთავეთ და შევისწავლეთ მიღებული ნივთიერება (I).

3.4. $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ -ის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან.

ჩავატარეთ მიღებული ციკლის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან (რომელიც ავიღეთ 8:1 მოლური თანაფარდობით) ნუკლეოფილური კატალიზატორის ფხვიერი, უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა სარეაქციო მასის 0.01 მასური %. რეაქცია ჩავატარეთ აბსოლუტურად მშრალ გამხსნელში ინერტული აირის არეში, $60-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის მიმდინარეობას ვამოწმებდით ვისკოზიმეტრული მეთოდით. როდესაც ნივთიერების სიბლანტე გახდა მუდმივი გავრეცხეთ, გავასუფთავეთ და შევისწავლეთ ზემოთ აღნიშნული მეთოდებით.

3.5. მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების დამზადება.

0.75 გ პოლიმერი მოვათავსეთ 4 სმ დიამეტრის ტეფლონის ცილინდრულ ჭიქაში, გავხსენით 4 მლ მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში მორევის პირობებში დავამატეთ კატალიზური რაოდენობის 1-2 წვეთი 0.1 N HCl ხსნარი ეთილის სპირტში გაკერვის რეაქციების ინიცირებისთვის. შემდგომი ერთი საათის მორევის პირობებში დავამატეთ საჭირო რაოდენობის ლითიუმის ტრიფლატის ხსნარი მშრალ ტეტრაჰიდროფურანში და მთელი დღამე დავტოვეთ ნეიტრალურ არეში ასაორთქებლად. შემდგომ მემბრანას ვაშრობდით $60-70^{\circ}\text{C}$ -ზე 2-3 დღის განმავლობაში და 100°C -ზე ვაკუუმში 3-4 სთ-ს. ამ გზით მიღებულია ჰომოგენური გამჭვირვალე მემბრანა სიქით $200\text{ }\mu\text{m}$. მემბრანები არ იხსნება არცერთ გამხსნელში და ოდნავ სველდება ტეტრაჰიდროფურანში.

დასკვნები

1. შესწავლილია D_4^{H} -ის ჰიდროსილილირების რეაქციები აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:3:1 თანაფარდობით კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას და სინთეზირებულია ციკლური აგებულების $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ ტიპის ნაერთი.

2. აღნიშნული ნაერთების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, მოლეკულური რეფრაქციით, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ და FTIR სპექტრული მონაცემებით.
3. შესწავლილია $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ ტიპის ნაერთის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჩამკვეთ აგენტთან (ჰექსამეთილდისილოქსანთან) ერთად უწყლო კალიუმის ტუტის (0.01 - 0.005% მასის) თანაობისას, ინერტულ არეში, 50-110° C ინტერვალში და სინთეზირებულია ხაზოვანი აღნაგობის პოლიმერები მეთილაკრილატური ჯგუფების რეგულარული განლაგებით გვერდით ჯაჭვში.
4. პოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ და FTIR სპექტრული მონაცემებით.
5. ეთოქსილიანი პოლიმერებზე ლითიუმის ტრიფლატის, და 1-2 წვეთი 0.1 მ HCl-ის სპირტხსნარის დამატებისას მიმდინარე ზოლ-გელური პროცესით მიიღებულია მყარი პოლიმერელექტროლიტი.
6. შესწავლილია მიღებული პოლიმერელექტროლიტების ელექტროფიზიკური თვისებები.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Solid state Electrochemistry, P.G. Bruce, Editor, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
2. P.V.Wright, Y.Zheng, D. Bhatt, T. Richardson, and G. Ungar, Polym. Int., 47, 34 (1998).
3. I.M. Khan, D. Fish, Y. Delaviz, and J. Smid. Makromol. Chem., 190, 1069 (1989).
4. Silicone Section, Institute of Chenguang Chemical Industry, Silicone Monomers and Polymers, Chemical Industrial Press, Peking, 1986, P. 241.
5. Noll W. "Chemistry and Technology of Silicones". 1968. Academic press, New York.
6. Rich J., Cella J., Lewis L., Rubinsztajn S., Stein J., N. Singh, J. Wengrovius, in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology". 1996. Wiley, New York.
7. Lewis, L.N., Lewis, N., Uriarte, R. "In Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions". American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p. 541-546.

8. Karstedt B. D., U.S. Patent 3,775,452 (1973).
9. Zhang, R.; Mark, E. J.; Pinhas, A. R. *Macromolecules* 2000, 33, 3508.
10. Marciniak B., Guli J., Maciejewski H. "Encyclopedia of Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., 2002, p.1-28.
11. Eaborn C., Bott R.W., MacDiarmid A.G. (Ed.), "In the bond to carbon", 1968, vol. 1, Marcel Dekker, New York, , p. 106 - 142.
12. Deforth, T.; Mignani, G. *WO 01/74938 A1*, 2001, to Rhodia.
13. 11. Rubinsztajn, S.; Cella, J. *Polym. Prepr.* 2004, 45 (1), 635.
14. Y. Xia, T. Fujieda, K. Tatsumi, P.P. Prosini, and Sakai, J. *Power Sources*, 92, 234 (2001).
15. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, *Chem. Rev. (Washington. D.C.)*, 101, 3689 (200).
16. C. Wang, T. Sakai, O. Watanabe, K. Hirahara, and T. Nakanishi, *J. Electrochem Soc.*; 150, A1166 (2003).
17. Doyle, M.; Fuller, T.F.; Newman, J. *Electrochim. Acta* 1994,39,2073.
18. Allcock, H.R.; Sunderland, N. J.; Ravikiran, R.; Nelson, J. M. *Macromolecules* 1998, 31, 8026.
19. Allcock, H. R.; Olmeijer, D.L. *Macromolecules* 1998, 31, 8036.
20. Bisberg J., Cumming W.J., Gaudiana R.A., Hutchinson K.D., Ingwall R.T.; Kolb E. S., Mehta P. G., Minns R.A., Petersen C.P. "Excimer Emission and Wavelength Control from Light-Emitting Diodes Based on Side-Chain Polymers". *Macromolecules*, 1995, vol. 28, №15, p. 386-389.
21. Belfield K.D., Chinna C, Najjar O. "Synthesis of Novel Polysiloxanes Containing Charge Transporting and Second-Order Nonlinear Optical Functionalities with Atom Economical Constructs". *Macromolecules*, 1998, vol. 31, №9, p.2918-2924.
22. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J. "Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity". *Journ. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, 2003, vol. 41, №19, p. 2939-2948.
23. Hazziza-Laskar J., Helarry G., Sauvet G. "Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups". *Journ. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 58, № 1, p. 77-84.
24. Bratcher M. S., DeClue M. S., Grunnet-Jepsen A., Wright D., Smith B. R., Moerner W. E., Siegel, J. S. "Synthesis of Bifunctional Photorefractive Polymers with Net Gain:

- Design Strategy Amenable to Combinatorial Optimization". *Journ. Am. Chem. Soc.* 1998, vol. 120, № 37, p. 9680-9681.
25. Chang-Chien G.P., Kuo J.F. "Synthesis, characterization and thermotropic properties of side-chain liquid crystalline polysiloxane polymers with an oligo (ethylene oxide) unit in the side chain". *Journ. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 57, № 10, p. 1183-1204.
 26. Finkelmann H., Kock Yans J., Rehage G. "Investigation on Liquid Crystalline Polysioxanes, liquid Crystalline Elastomers - A New Type of Liquid Crystalline Material". *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, vol. 2, № 2, p. 317-322.
 27. Rindsdorf H., Schneller A. "Liquid Crystalline Side Chain Polymers With Low Glass Transition Temperatures". *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* 1982, vol.3, №3, p. 557-562.
 28. Kawatsuki N., Sakashita Si., takatani K., Yamomoto T., Sangan O. "Synthesis, Characterization and Photoreaction of Side Chain Liquid Crystalline Polymers Comprising Cinnamoyl Biphenyl Mesogen". *Macromol. Chem. Phys.* 1996, vol. 197, № 12, p. 1919-1935.
 29. Godovsky Iu. K., Mamaeva I.I., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Influence of Molecular Weight on the Thermotropic Mesophase Behaviour of Polydipropylsiloxane". *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, vol. 6, p. 797-801.
 30. Годовский Ю.К., Макарова И.И., Папков В.С., Кузьмин Н.Н. "Термотропная мезофаза в линейном полидипропилсилоксане". *Высокомол. Соед. сер. Б*, 1985, vol. 27, № 3, p. 164-165.
 31. Godovsky Iu. K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. "Crystalline Phases and a Mesophase Poly(dipropylsiloxane)", *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, vol. 6, p. 443-450.
 32. Y.Karatas, N.Kaskhedikar, M.Burdjanadze, H-D. Wiemhofer, *Macromol.Chem.Phys.* 2006, 419-425. Marciniec B. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Pergamon Press, Oxford 1994, p. 1-792.
 34. Ojima I., Patai S. "In The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Vol. 2, Rappaport, Z. Eds.; Wiley Interscience: N.Y., 1989, chapter 25, p 1479-1526.

35. Marciniec B., Guli J., Maciejewski H. "Encyclopedia of Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., 2002, p.1-28.
36. Sommer L.H., Pietruza E.W., Withmore F.C., "Peroxide-catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene". Journ. Am. Chem. Soc.1947. vol.69. #1, p.188 - 202
37. Marciniec B., "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation", Pergamon Press, Oxford, 1992, p. 1-766
38. Speier J.L., Webster J.A., Barnes G.H. "The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts" Journ. Am. Chem. Soc. 1957. vol. 79. #3. p. 974 -979.
39. Eaborn C., Bott R.W., MacDiarmid A.G. (Ed.), "In the bond to carbon", 1968, vol. 1, Marcel Dekker, New York, , p. 106 - 142.
40. Lewis L.N. "On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis". Journ. Am. Chem. Soc. 1990. vol. 112. p. 5998-6004.
41. Попелева Г.С., Андрианов К.А., Голубцев С.А., Попков К.К. "Термическое присоединение гидридхлорсиланов к алкенилхлорсиланам". Изв.АН СССР, охн, 1963, с.2041 - 2042.
42. Фрейдлина Р.Х., Несмянов А.Н., Чуковская Е.Ц., Карапетян Ш.А. "Химия и практическое применение кремнеорганических соединений". вып. 6. Л., 1961, с.72-73.
43. Schott G., Berg H., "Addition of Ethylene to Silicochloroform". Chem. Technik (Berlin). 1954, vol. 6, #3, p.503-504.
44. Lipscom R. D., "Organosiloxanes", 18. sept.1948 - 9Oct..1951.USP 2576462 (E. I. du Pont De nemouts & Comp)., C.A., 1952, vol. 46, p. 6141.
45. Brook, A. G., in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds Volume 1" (Ed: Patai, S.; Rappaport, Z.), Wiley, Chichester, 1989, p. 965-1005.
46. Brook, M. A. "Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 2000.

47. Фрейдлина С.Х., Чуковская Е.Ц. "Присоединение гидридов кремния к непредельным соединениям в присутствии карбонила никеля". Изв.АН СССР. сер.-хим., 1963, вып 4. с.761-763.
48. Черкаев В.Г., Пономоренко В. А., Задорожный Н. А., Петров А.Д. "Платинохлористоводородная кислота как катализатор в реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям". Изв., АН СССР, охн., 1958, с. 247-249
49. ბ.გორცხელიანი დისერტაცია თბილისი 2003.
50. Khan, I.M., Yuan, Y.X., Fish, D., Wu, E. & Smid, J. 1988 Macromolecules 21, 2684; , (a) Spindler, R. Shriver, D.F. 1988 Macromolecules 21, 648
51. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономоренко В. А., Садых-заде С.И., Чернышев Е.А. "Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров" Изв. АН СССР, охн., 1958. с. 954-963.
52. Calas R., Frainnet E., Bonastre J. "New Addition Method of Triethylsilane to Ketones" Comt. Rend. C.U., 1960, vol251, p. 2987-2989.
53. B.PP. 805529 (Dec 10. 1958). "Methylalkoxypolysiloxanes". Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulence; C.A. 1959, 53, p. 6680.
54. B.PP. Pat.fr. 1155997 (May 12. 1958). "Methylalkoxypolysiloxanes". Sosite des Usines Chimiques Rhone-Poulence; C.A. 1960, 54, p. 10392
55. Calas R., Frainnet E., Bazouin A. "New Properties of Hydrosilanes: Reaction of Triethylsilane with Nitriles". Compt. Rend., 1961, 252, p. 420-421.
56. Speier, J.L., Stone, F.G.A.; West, R., "In Advances in Organometallic Chemistry". Eds., Academic Press: NY, 1979, Vol. 17, p 407-447.
57. Karstedt B. D. (General Electric Co.), USP 226928, 1972.
58. Ryan I.W., Speier J.L. "Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. IV the Addition to Styrene and α -Methylstyrene". Journ. Org. Chem., 1959, vol. 24, #12, p. 2052-2053.
59. B.PP. 864848 (Apr 6. 1961), "Fouorinated Organosiloxanes". Midlend Silicones Ltd.; C.A., 1961, 55, pp. 20961
60. B.PP. 869343 (May 31. 1962), "Fouorinated Organosiloxanes". Midlend Silicones Ltd.; C.A., 1962, 56, p. 1481.

61. Speier J.L., Hook P.P.F. "Organosilicon compounds". 5 Dec., 1995-11 Feb. 1958, USP 2823218, (Dow Corning Corp); C.A.1959, vol.53, p.16965.
62. Воронков М.Г., Пухнарович В.Б. "Свойства и превращение связи Si-H в кремнийорганических соединениях". Изв., АН СССР, сер., хим., 1982, №5, с. 1056-1071.
63. Воронков М.Г., Пухнарович В.Б., Сущинская С.П., Копылова Л.И., Трофимов Б.А. "О составе платинового катализатора Спайера". Журн. Общ. Химии, 1971, т.41, вып 9, с. 2102-2111
64. Пухнарович В.Б., Трофимов Б.А., Копылова Л.И., Воронков М.Г. "Эволюция гомогенных платиновых катализаторов в процессе гидросилилирования ацетиленовых углеводородов". Журн. Общ. Химии, 1972, т. 43, вып.12, с. 2691-2694.
65. Noll W. "Chemistry and Technology of Silicones". 1968. Academic press, New York.
66. Rich J., Cella J., Lewis L., Rubinsztajn S., Stein J., N. Singh, J. Wengrovius, in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology".1996. Wiley, New York.
67. Lewis, L.N., Lewis, N., Uriarte, R. "In Homogeneous TransitionMetal Catalyzed Reactions". American Chemical Society: Washington, DC, 1992; p. 541-546.
68. Karstedt B. D., U.S. Patent 3,775,452 (1973).
69. Armitage D.A., Stone G., Abel F.A. "Palladium-catalyzed reductive coupling of aromatic acid chlorides with disilanes". In Comprehensive Organometallic Chemistry, Eds E.W., Pergamon: Oxford, Wilkinson,1982, Vol. 2, p. 117-120.
70. Lukevics E., Belyakova Z.V., Pomeransteva M.G., Voronkov M.G. "The chemistry of fumarate and maleate inhibitors with platinum hydrosilylation catalysts". Journ. Organomet. Chem.1977, vol. 5, #1, p. 221-227.
71. Harrod J.F., Chalk A.J. "Theoretical analysis on mechanisms implied in hybrid integrated circuit building In Organic Synthesis via Metal Carbonyls". 1977. Vol. 2, Wender, I.; Pino, P.P., Eds., Wiley: New York, p. 673-703.
72. Lewis L.N., Uriarte R.J., Lewis N. "Highly dispersed rhodium particles on silicon dioxide" Journ. Molecular. Catalyses. 1991, vol. 66, p. 105-111.

