

**შორენა სამაკაშვილი**

**ეკონომიკური და მეთაკრილური ჯგუფების შემცველი  
ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზი, შესწავლა,  
ბამოყენება**

**ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის  
მოსაპოვებლად წარმოდგენილი**

**დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა**

**02.00.08 – ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმია**

**სამეცნიერო ხელმძღვანელები: ნ. ლეკიშვილი**

**ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი**

**ლ. ასათიანი**

**ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი**

# სარჩევი

შესავალი . . . . . 4

## თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1 ორგანოსილოქსანები გვერდით ჯაჭვში  
ეპოქსიდური ჯგუფებით. . . . . 8

1.2 მეტალორგანოსილოქსანების მიღება და ზოგიერთი  
სპეციფიკური თვისება . . . . . 16

1.3 მეთაკრილური და დიმეთაკრილური ორგანო-  
სილოქსანების მიღების ძირითადი მეთოდები. . . . . 20

1.4 ზედაპირული საფრები სილიციუმორგანული  
და ეპოქსინაერთების ბაზაზე. . . . . 26

## თავი 2. სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

2.1 სილიციუმორგანული პოლიეპოქსიდები გვერდით  
ჯაჭვში ეპოქსიდური ჯგუფებით, მოდიფიცირებული  
Co-, Ni-, Mn- და Cu- შემცველი ხელატებით. . . . . 35

2.2 ბის(აღლიფენოქსი)ორგანოსილაზანების და მათ  
ბაზაზე პოლიფუნქციური ოლიგომერების  
სინთეზი და შესწავლა: ახალი მიდგომები . . . . . 58

2.3 სილიციუმ- და ფთორშემცველი კარბო-  
ფუნქციური ოლიგომერები და პოლიმერები  
ოლიგორგანოჰიდრიდსილოქსანების, ეპოქსიდების  
და სილიციუმორგანული აკრილატების ბაზაზე. . . . . 76

### თავი 3. ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1	საწყისი ნაერთების სინთეზი . . . . .	117
3.2	ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზი . . . . .	122
	დასკვნები . . . . .	134
	ლიტერატურა . . . . .	137

## შესავალი

უკანასკნელ წლებში, განსაკუთრებული აქტუალობა შეიძინა რეგულირებადი კომპლექსური თვისებების მატარებელი სინთეზური პოლიმერული მასალების შექმნამ. რაც ძირითადად, ბოლო თაობის ტექნიკის მოთხოვნებით არის განპირობებული. აღნიშნული პოლიმერული მასალები ხასიათდებიან ელასტიურობის შეხამებით მაღალ მექანიკურ სიმტკიცესთან, ალის თვითჩაბწობის უნარით თერმო- და სითბომდგრადობით, ტენმედეგობით, რადიაციული და სხვა სახის დასხივების, აგრეთვე ფიზიკური ზემოქმედების მიმართ მდგრადობით, მახასიათებლების ხანგრძლივად და სტაბილურად შენარჩუნების უნარით და ა. შ.

ამ ამოცანის გადაჭრა შესაძლებელია:

1. ახალი სინთეზური მეთოდების შემუშავებით;
2. არსებული პოლიმერების ქიმიური და ფიზიკური მოდიფიკაციით.

სამრეწველო მასალების თვისებათა გაუმჯობესება მათი მოლეკულური სტრუქტურების ქიმიური მოდიფიკაციის გზით, თანამედროვე გამოყენებითი ქიმიის აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს. ამ მიმართულებით განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ოლიგოპოქსიდების ბაზაზე ეფექტური და ხელმისაწვდომი კარბოფუნქციური მოდიფიკატორების მიღებას და მათი გამოყენებით სამრეწველო პოლიმერების თვისებათა გაუმჯობესებას.

საინტერესოა ისეთი პოლიმერების მიღება, რომლებშიც მაღალი თერმოუანგეითი სტაბილურობა შერწყმული იქნება მაღალ ელასტიურობასთან, აღნიშნულიდან გამომდინარე, განსაკუთრებით ფართო გამოყენება ჰპოვა ორგანო-არაორგანული მაკროჯაჭვების მქონე სილიციუმორგანული ნაერთების ბაზაზე დაამზადებულმა კომპოზიციურმა მასალებმა. ეს მასალები ხასიათდებიან მაღალი თერმომედეგობით, გაყინვის დაბალი ტემპერატურით, კარგი დიელექტრიკური მახასიათებლებით, ჰიდროფობურობითა და საექსპლუატაციოდ საჭირო სხვა თვისებების კომპლექსით. უკანასკნელ წლებში მკვლევართა ყურადღება მიიპყრო პოლიფუნქციურმა ოლიგოორგანოსილოქსანებმა, აგრეთვე, მეტალ-სილოქსანური ფრაგმენტების შემცველმა მოლეკულურმა სტრუქტურებმა. ასეთი ტიპის ორგანო-არაორგანული მაკროჯაჭვების მქონე პოლიმერების სინთეზი იმითაც არის საინტერესო, რომ ისინი წარმატებით შეიძლება იქნას გამოყენებული თანამედროვე სპეციალური დანიშნულების ორგანო-არაორგანულ ჰიბრიდულ მასალებში (მაგალითად, ნანოკომპოზიტებში), აგრეთვე მთელი რიგი უმნიშვნელოვანესი პოლიმერების (ფენოლფორმ-

აღდგომიერი ფისები, პოლიკარბონატი, რეზინები სილოქსანური და კარბოჟაჰჰური ელასტიმერების ბაზაზე, პოლიეპოქსიდები და სხვ.) მოდიფიკაციისთვის.

ტრადიციული ნედლეულის სულ უფრო მზარდი დეფიციტის პირობებში აქტუალური გახდა იაფი სანედლეულო ბაზის ძიება, ამ მხრივ, პერსპექტიული აღმოჩნდა საკმაოდ ხელმისაწვდომი ნივთიერების – ხსნადი მინის ბაზაზე დამზადებული მოდიფიკატორების სინთეზი და გამოყენება.

სამუშაოს მიზანს შეადგენს ზემოაღნიშნული ტიპის ეპოქსი-, ნიტრილური და მეთაკრილური ჯგუფების შემცველი ოლიგომორგანოსილოქსანების, ერთდროულად უჯერი და სილაზანური ბმების, აგრეთვე მდგრადი ხელატების შემცველი უჯერი მონომერების და მათ საფუძველზე ახალი ტიპის კარბოსილოქსანური პოლიეპოქსიდების, სილიციუმორგანული თანაოლიგომერების და თანაპოლიმერების მიღება და შესწავლა; მიღებული მონომერების, ოლიგომერების და პოლიმერების ბაზაზე ახალი, სპეციფიკური თვისებების მქონე, ადვილად გადამუშავებადი, ელასტიური, თერმო- და ტენზოდეგი ელექტროსაიზოლაციო მასალების შექმნა, თვისებების შესწავლა და გამოყენების სფეროების დადგენა.

შესაძლებელი გახდა პოლიმერების სტრუქტურათა მრავალფეროვნების მიღწევა, აგრეთვე, მათი სასურველი თვისებების მიზანმიმართული რეგულირება. თუმცა, მონომერების სტრუქტურის გართულებამ დღის წესრიგში დააყენა ზემოაღნიშნული რეაქციების კვლევისადმი არატრადიციული მიდგომის აუცილებლობა და მათი გამოყენებით ფუნქციურჯგუფებშემცველი ოლიგომორგანოსილოქსანების სინთეზის შემდგომი განვითარება.

დისერტაცია შედგება 3 თავისაგან:

დისერტაციის პირველი თავი ეძღვნება ლიტერატურის მიმოხილვას, რომელიც მოიცავს 4 ნაწილს. პირველ ნაწილში განხილულია ეპოქსიდური სილიციუმორგანული ოლიგომერების და პოლიმერების მიღების ძირითადი მეთოდები; მეორე ნაწილში – მეტალორგანოსილოქსანების მიღება და ზოგიერთი სპეციფიკური თვისება; მესამე ნაწილში – მეთაკრილური და დიმეთაკრილური ორგანოსილოქსანების მიღების ძირითადი მეთოდები; მეოთხე ნაწილში – სილიციუმორგანული და ეპოქსი-ნაერთები ზედაპირული საფრების მისაღებად.

დისერტაციის მეორე თავში მოცემულია სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა. იგი მოიცავს 3 ნაწილს. პირველ ნაწილში განხილულია დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების და 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები დიალილგლიციდილეთერთან, 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლის ბაზაზე კოორდინაციული

ნაერთების სინთეზი, ასევე, ორგანო-არაორგანული მაკროჯატეების მქონე პოლიმერების მიღება და შესწავლა. მეორე ნაწილში განხილულია ბის(აღილფენოქსი)-ორგანოსილაზანების და მათ ბაზაზე პოლიფუნქციური ოლიგომერების სინთეზი და მათი გამოყენება ზოგიერთი სამრეწველო პოლიმერული კომპოზიციის თვისებათა მოდიფიკატორებად; მესამე ნაწილში მოცემულია მაკრომოლეკულებში ერთდროულად უჯერი რადიკალების და სხვადასხვა რეაქციისუნარიანი ჯგუფების (SiH, ეპოქსი, NH, CN და სხვ.) შემცველი თანაოლიგომერების სინთეზი და მიღებული პოლიფუნქციური ოლიგომერებით სამრეწველო პოლიეპოქსიდების თვისებათა მოდიფიკაციები.

დისერტაციის მესამე თავი ეძღვნება ექსპერიმენტული მასალების განხილვას, რაც შესაბამისობაშია ნაშრომის მეორე თავთან „სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა“.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 12 ნაშრომის, მათ შორის 7 სტატიის, 2 საერთაშორისო და 3 რესპუბლიკური კონფერენციის თეზისების სახით.

სადისერტაციო ნაშრომი შესრულებულია ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიის კათედრაზე.

სადისერტაციო ნაშრომი შედგება 148 ნაბეჭდი გვერდისაგან. მოიცავს 21 სქემას, 25 ცხრილს, 32 ნახაზს, ციტირებულია 141 დასახელების ლიტერატურა. სქემების, ცხრილების, ნახაზების ნუმერაცია ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯაში ავტონომიურია.

# თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

## 1.1 ორგანოსილოქსანები გვერდით ჯაჭვში ეპოქსიდური ჯგუფებით

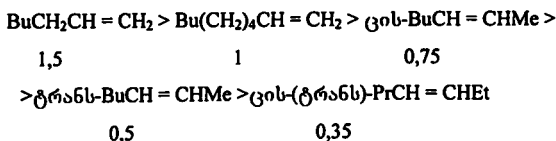
ცნობილია სილიციუმორგანული ეპოქსიდური ნაერთების სინთეზის რამდენიმე მეთოდი [1-6], რომელთაგან მნიშვნელოვანია:

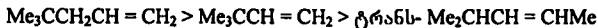
- უჯერი ეპოქსიდების ჰიდროსილილირების რეაქციები;
- სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული უჯერი ჯგუფების (ვინილური, ალილური) დაჟანგვა;
- სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთების ურთიერთქმედება ეპიქლორჰიდრინთან, ნატრიუმის ტუტის თანდასწრებით.

პოლიორგანოსილოქსანების მიღების მიზნით ძირითადად გამოიყენებენ ორ მეთოდს:

- ჰიდროსილილირების რეაქცია;
- ციკლოსილოქსანების თანაპოლიმერიზაცია ფუძე კატალიზატორის თანაობისას.

უჯერი ნახშირბადური ბმების გარდაქმნის რეაქციები გარდამავალი მეტალების კომპლექსების კატალიზური მოქმედებით მრავლად არის ცნობილი [7-21], მათგან ჰიდროსილილირების რეაქციებს განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს. ორმაგი C=C ბმების ჰიდროსილილირების ყველაზე უფრო ხშირად გამოიყენებულ კატალიზატორს წარმოადგენს პლატინაქლორწყალბადმჟავა [7-14]. ჩვეულებრივ, იყენებენ იზოპროპილის სპირტში დამზადებულ მის ხსნარს (სპაიერის კატალიზატორი). ზოგიერთ შემთხვევაში კატალიზატორად გამოიყენება პლატინაქლორწყალბადმჟავას ხსნარი მეთანოლში, ეთანოლში, ბუთანოლში, ოქტანოლში, ეთილაცეტატში ან დიმეთილფტალატში. აღნიშნული რეაქციების კინეტიკის შესწავლის საფუძველზე დადგენილია, რომ მიერთების პროცესზე არსებით გავლენას ახდენს სტერიული ფაქტორი. სტერიული დაბრკოლება ამცირებს რეაქციის სიჩქარეს, მაგალითად,  $H_2PtCl_6$ -ის თანაობისას, ოლეფინებთან ტრიქლორსილანის მიერთების შესწავლის დროს, დადგენილია აქტივობის შემდეგი რიგი:

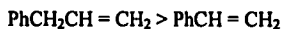




1,5

1,06

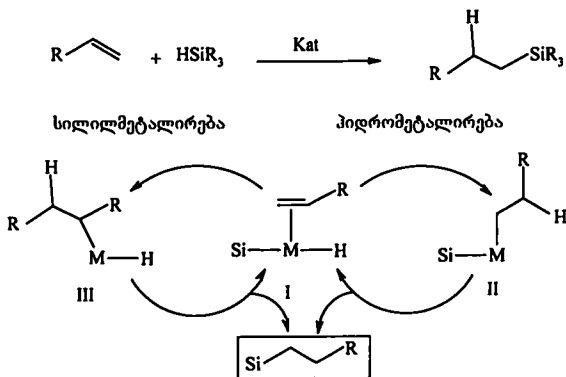
0,68



0,71

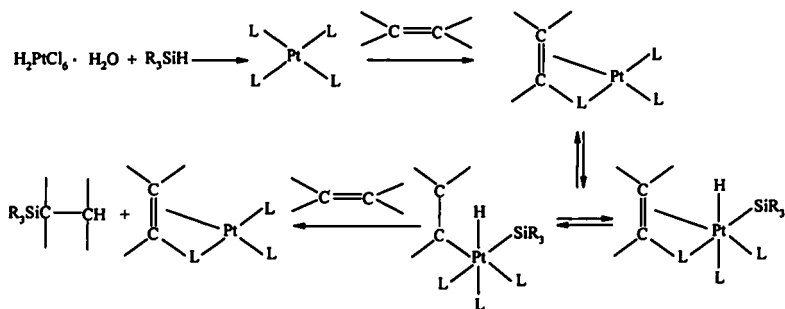
0,54

აღნიშნული ტიპის რეაქციები ფართოდ გამოიყენება ოპტიკურად აქტიური ალკილისილანების გარდაქმნებში. გარდამავალ მეტალთა კომპლექსებიდან  $\text{ML}_n$  (სადაც  $L$ =ლიგანდი,  $M$ = Co, Rh, Ni, Pd, Pt) ყველაზე ფართოდ გამოყენებულ კატალიზატორს წარმოადგენს  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /იზოპროპანოლი [7-9]. ჩეკ პაროლდის მიერ მოწოდებული მექანიზმის თანახმად, ადგილი აქვს პიდრიდო-სილილ კომპლექსის წარმოქმნას, რომელიც კოორდინირდება ალკენილ-სუბსტრატთან (I) შემდეგ, მიღებული კომპლექსი გადაჯგუფდება ალკილ-სილილ დაჯგუფების წარმოქმნით (II), და ბოლოს ელიმინაციის გზით ადგილი აქვს რეაქციის პროდუქტის წარმოქმნას. მოწოდებულია ასევე ალტერნატიული მექანიზმი, რომელიც ცნობილია „სილილმეტალირების“ სახელწოდებით, სადაც ადგილი აქვს ალკენის ჯგუფის მოთავსებას  $\text{Si-M}$  ბმაში (III), განსხვავებით „პიდრომეტალირებისგან“ სადაც ალკენის ჯგუფი თავსდება  $\text{Si-H}$  ბმაში. სილილმეტალირების რეაქციები შესწავლილია Rh (I) და Co (III) შემცველი კომპლექსების გამოყენებით [7].



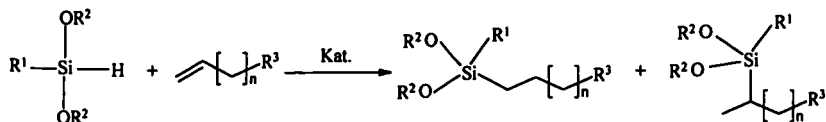
ჩეკ პაროლდის მიერ მოწოდებული მექანიზმის თანახმად, ალკენი იზომერიზდება, რაც შესწავლილია დეიტერირებული ალკენის მაგალითზე, ხოლო კატალიზატორს აქვს რეგიოსელექტიური მოქმედება [7].

იზოპროპილის სპირტხსნარში პლატინაქლორწყალბადმჟავა წარმოქმნის შემდეგი სახის ნაერთს -  $H[(C_3H_6)PtCl_6]$ . ეს არის პლატინის კომპლექსი, რომელიც პიდროსილილირების რეაქციებში აქტიურ კატალიზურ თვისებებს ამჟღავნებს (სპაიერის კატალიზატორი). რეაქციის მექანიზმის შესწავლამ აჩვენა პლატინის კომპლექსში ალკენისა და სილანის ჩართვა [8]:



სადაც L არის ლიგანდი.

პოლიფუნქციური ნაერთების მიღების მიზნით ხშირად მიმართავენ პიდროსილილირების რეაქციებს სპაიერის კატალიზატორის გამოყენებით, საყურადღებოა ის ფაქტი, რომ ხშირ შემთხვევაში რეაქცია მიდის როგორც  $\alpha$ , ისე  $\beta$  ადუქტის წარმოქმნით. რეაქცია მოცემული ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [9]:



სადაც  $R^1, R^2 = \text{alkyl}$

$R^3 = -NH_2, -NHR, -NR_2, -CN, -COOR, -COOH, -COR, -OR, \text{ ეპოქსიდი.}$

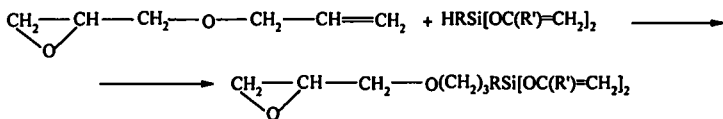
ზოგიერთ შემთხვევაში სპაიერის კატალიზატორის მოქმედების გაძლიერების მიზნით მასზე ამატებენ პლატინის (IV) ოქსიდს ( $PtO_2$ ). აღნიშნული კატალიზატორი

უფრო ხშირად გამოიყენება ამინოალკენებში. რეაქცია მაღალი გამოსავლიანობით მიმდინარეობს და თანაც ადვილია კატალიზატორის მოშორება რეაქციის პროდუქტის გაფილტვრით [18].

ლიტერატურაში მრავლად არის ცნობები ეპოქსიდური ნაერთების შესახებ [21-30], რომელთა საფუძველზეც თვისებათა საინტერესო კომპლექსის მქონე სხვადასხვაგვარი პოლიმერული მასალები მიიღება.

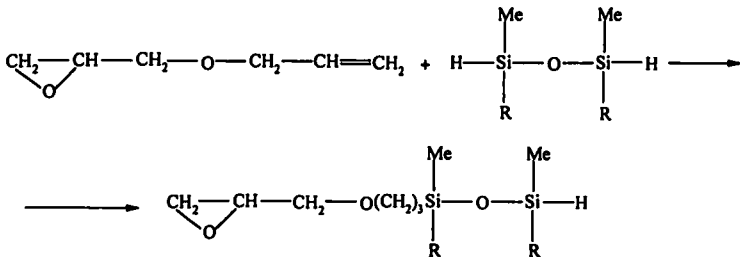
უჯერ ეპოქსიდურ ნაერთებს შორის პიდროსილილირების რეაქციებში ყველაზე ხშირად გამოიყენება ალილგლიციდილის ეთერი.

დიდია დაინტერესება ისეთი ნაერთების მიმართ რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ ეპოქსიდურ ჯგუფებს და უჯერ რადიკალებს. ასეთი ტიპის ნაერთის მიღების მაგალითს წარმოადგენს ალილგლიციდილის ეთერის პიდროსილილირების რეაქცია უჯერი ბმების შემცველ ნაერთთან  $(R_nHSiO[OC(R')=CH_2]_{n-a})$ , რეაქცია მიმდინარეობს იზოპროპილის სპირტხსნარში, 80 °C ტემპერატურაზე, კატალიზატორად გამოყენებულია პლატინაქლორწყალბადმჟავას ხსნარი იზოპროპილის სპირტში [36]:



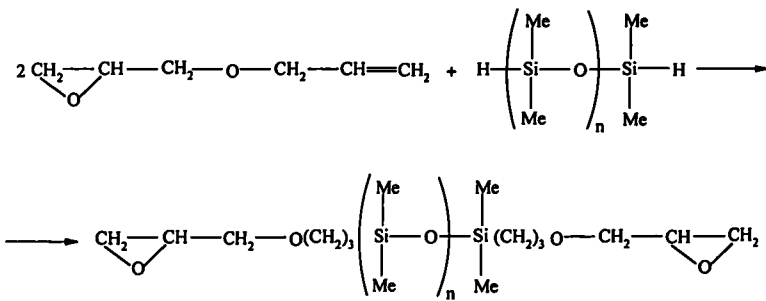
სადაც  $R=R'=Me$ ;  $R=Me$ ,  $R'=Et$ .

ორგანოსილოქსანური ნაერთების მიმართ ინტერესი ძირითადად განაპირობა იმან, რომ შესაძლებელია მათი გამოყენება ტემპერატურის ფართო ინტერვალში. ცნობილია ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი ორგანოსილოქსანური ნაერთები. მათი მიღების მაგალითს წარმოადგენს ალილგლიციდილის ეთერთან დიპიდრიდტეტრაორგანოდისილოქსანების პიდროსილილირების რეაქცია სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, რეაქცია მოცემული ზოგადი სქემის თანახმად მიმდინარეობს [22-28, 36]:

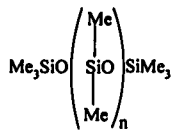


სადაც R=Me, Et, Pr, იზო-Pr, Bu, იზო-Bu, C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, იზო-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, Ph.

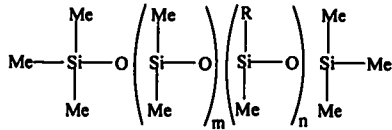
ცნობილია დიეპოქსიოლიგორგანოსილოქსანები, რომლებსაც ღებულობენ ალილგლიციდილის ეთერის ბაზაზე, ამ უკანასკნელის ჰიდროსილირებით α,ω-დი-ჰიდრიდოლიგოდიმეთილსილოქსანთან. რეაქცია მოცემული სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [7, 22-26]:



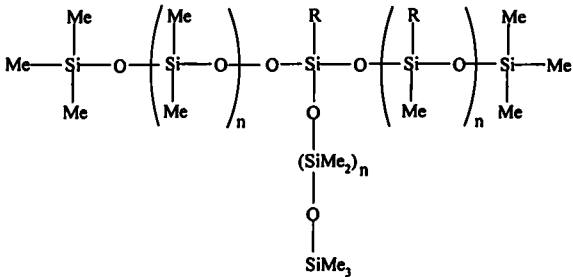
გვერდით ჯაჭვში ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი პოლიორგანოსილოქსანები დასინთეზებულია ასევე პოლიდიმეთილსილოქსანის (PDMS) ბაზაზე. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს მაღალმდგრად ნაერთს. PDMS-ის მიმართ ინტერესი ძირითადად განაპირობა მისმა ეკოლოგიურად ინერტულობამ. მასზე არ მოქმედებს არც აერობული და არც ანაერობული ბაქტერიები. ამავდროულად ის არ წარმოადგენს ბიოლოგიური პროცესების ინჰიბიტორს. მეტად პერსპექტიულია მათი გამოყენება მაგალითად, ბიომემბრანებში [31]:



აღნიშნული ტიპის პოლიმერები და თანაპოლიმერები გამოიყენება როგორც დამცავი საფრები, რადგან ისინი ხასიათდებიან მაღალი მდგრადობით და ელასტიურობით. განსაკუთრებულ ყურადღებას იწვევს შემდეგი სტრუქტურის მქონე სხვადასხვა ფუნქციურჯგუფებზემცველი თანაპოლიმერები:



მეტად საინტერესოა T-სტრუქტურის პოლიმერები, რომლებიც მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან ხაზოვანი პოლიმერებისაგან რეოლოგიური მახასიათებლებით [31].



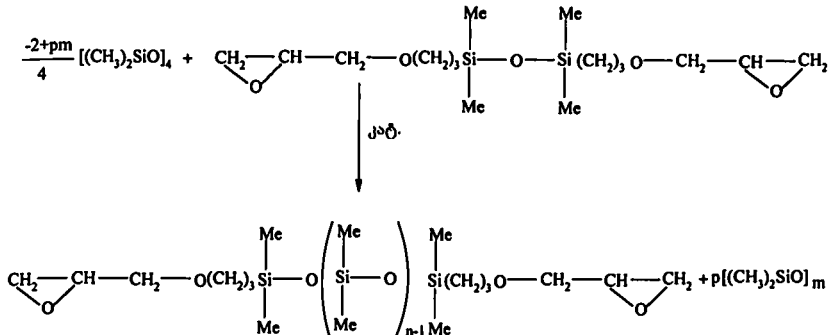
მეტად დიდია ინტერესი ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველ T-სტრუქტურის ოლიგორგანოსილოქსანზე, რადგან ამ დროს ადგილი აქვს პოლიფუნქციური ნაერთების მიღებას თვისებათა საინტერესო კომპლექსით. აღნიშნული ტიპის ნაერთებს დებულობენ ალილგლიციდილის ეთერის ურთიერთქმედებით ოლიგორგანოჰიდრიდსილოქსანზე სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია მოცემული სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [23].



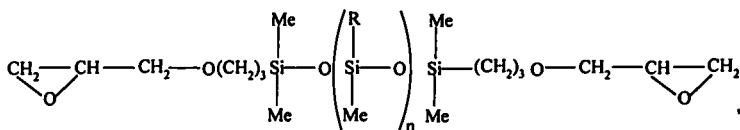
ლიტერატურაში აღწერილია მეტად საინტერესო 14-წევრიანი ციკლური ნაერთი სილოქსანური ჯაჭვით [34]. თავდაპირველად ღებულობენ ბის(არილენსილანს)  $p,p'$ - $HMe_2SiC_6H_4EMe_2C_6H_4SiMe_2H$ ,  $p,p'$ - $BrC_6H_4CMe_2C_6H_4Br$ -ზე ჯერ  $HSiMe_2Cl$ -ის და შემდეგ მიღებულ  $p-HMe_2SiC_6H_4Br$ -ზე  $Me_2ECl_2$ -ის მოქმედებით. მიღებული ბის(არილენსილანის) კატალიზური დაუნგვით ფარმენის კატალიზატორის –  $Pd(OH)_2/C$  – თანაობისას ღებულობენ ბის(არილენსილანოლს)  $p,p'$ - $HOMe_2SiC_6H_4EMe_2C_6H_4SiMe_2OH$ . რომლის კატალიზური კონდენსაციით მიიღება ციკლო- $[p,p'$ - $Me_2SiC_6H_4EMe_2C_6H_4SiMe_2O]_x$  ( $E = C, Si, Ge, Sn$ ) [34].

ენანტიოსელექტიური კატალიზური მოქმედებით ხასიათდება პლატინისა და პალადიუმის შემცველი შემდეგი ტიპის კომპლექსები  $[PtCl_2(C_2H_4)]_2$ ,  $[PdCl(\pi-C_3H_5)]_2$  [13-14]. აღნიშნულ კატალიზატორებს უფრო ხშირად გამოიყენებენ არომატული ალკენების ასიმეტრიული ჰიდროსილილირების რეაქციებში. მათი საშუალებით შესაძლებელია ოპტიკურად სუფთა ბენზოლის სპირტის მიღება მაღალი გამოსავლიანობით. ლიტერატურაში აღწერილია კიდურა ალკენილის შემცველი ნაერთების ჰიდროსილილირების რეაქცია  $Ru$ -ის კომპლექსის, როგორც კატალიზატორის, მოქმედებით [18].

უკანასკნელ პერიოდში, კარბოფუნქციურ სილიციუმორგანულ ნაერთებთან ორგანოციკლოსილოქსანების თანაოლიგომერიზაციის მეთოდის სრულყოფა, მრავალი მკვლევარის ობიექტს წარმოადგენს [35-45]. ეს განპირობებულია ტექნიკის სხვადასხვა დარგში შესაბამისი ბლოკთანაპოლიმერის ფართოდ გამოყენების შესაძლებლობით. 1,3-ბის(3-გლიციდოქსიპროპილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან ( $D_4$ ) თანაოლიგომერიზაციის [36-38] რეაქციას ატარებენ  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, არგონის არეში, მუდმივი მორვევის პირობებში წონასწორობის დამყარებამდე. რეაქციის დამთავრების შემდეგ, პროდუქტს ფილტრავენ და უკეთებენ ვაკუუმირებას (დაბალმოლეკულური ნაერთების მოშორების მიზნით). თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის სინქარის გაზრდის მიზნით ზრდიან კატალიზატორის აქტივობას მცირე რაოდენობით დიმეთილფორმამიდის დამატებით. დადგენილია, რომ რეაქციის სინქარე დამოკიდებულია საწყის ნაერთთა მოლურ თანაფარდობაზე. თანაოლიგომერიზაციის რეაქციები შემდეგი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [36-37]:



დიეპოქსინაერთების თანაოლიგომერიზაციით 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფთორპროპილციკლოტრისილოქსანთან და 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანთან, კატალიზატორის [( $\alpha$ -ნ-ბის(ტეტრაფთილამონიუმ)ოლიგომეთილსილოქსანი) თანაობისას, 80 °C ტემპურატურაზე, მიღებულია შემდეგი აღნაგობის დიეპოქსიდური ოლიგომერი [46]:



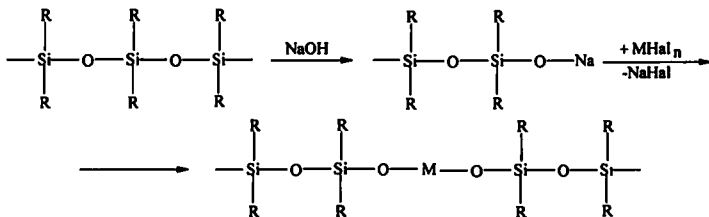
სადაც R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n ≈ 20, n ≈ 40; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, n ≈ 20

დასინთეზებული და შესწავლილია სილიციუმორგანული ამინოსპირტები. მათ დებულობენ სილიციუმორგანული ეპოქსიდების ურთიერთქმედებით ამინებთან [36, 46] და ასევე, დაბალმოლეკულური სილიციუმორგანული ამინოსპირტების თანაოლიგომერიზაციით ორგანოციკლოსილოქსანებთან. ორგანოციკლოსილოქსანებიდან აღნიშნული ტიპის რეაქციებში ყველაზე ხშირად გამოყენებულია ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი (D<sub>4</sub>). საყურადღებოა ის ფაქტი, რომ სილიციუმორგანული ამინოსპირტები გამოიყენება კარბოჯაჭვური ელასტომერების ბაზაზე მიღებული რეზინული კომპოზიციების მოდიფიკატორად. დადგენილია, რომ აღნიშნული ნაერთების 0,5-1,5 მას. %-ის შეყვანა რეზინულ კომპოზიციებში აუმჯობესებს მათ ფიზიკურ-მექანიკურ (მრავალჯერადი გაჭიმვა, მდგრადობა სითბური დაძველების მიმართ) და სხვა საექსპლუატაციო თვისებას [36].

1.2 მეტალორგანოსილოქსანების მიღება და ზოგიერთი სპეციფიკური თვისება

ლიტერატურაში მრავლად არის ცნობები მეტალსილოქსანური პოლიმერების შესახებ. ამჟერად ყურადღებას შევაჩერებთ ისეთ მეტალორგანოსილოქსანებზე, რომელთა მიმართ ინტერესი განსაკუთრებით გაიზარდა ბოლო ათი წლის განმავლობაში.

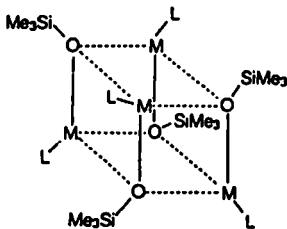
ლიტერატურაში [47-59] განხილულია მეტალორგანოსილოქსანები, რომლებიც მიღებულია გადაჯგუფების რეაქციით, რასაც თან სდევს მეტალსილოქსანური ფრაგმენტების ზრდა მოლეკულის სტრუქტურაში. გადაჯგუფება დაფუძნებულია ჟანგბადის ატომის მეტალის ატომთან კოორდინაციაზე რის შედეგადაც ადგილი აქვს Si-O-M დაჯგუფების წარმოქმნას. თავისი შედეგნილობით მეტალორგანოსილოქსანები შეესაბამება არაორგანულ მეტალსილიკატებს, რომელიც შედის ლითონ-ფეროს შემადგენლობაში [48]. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი ზოგადი სქემის თანახმად:



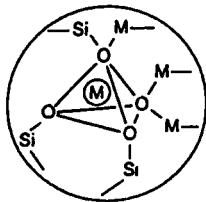
რეაქციის მიმდინარეობის დროს ადგილი აქვს ტუტე მეტალის ორგანოსილანოლიატის წარმოქმნას და შემდეგ მეტალის „ჩანერგვას“ ორგანოსილოქსანურ ჯაჭვში მეტალთა ჰალოგენიდების მოქმედებით. დადგენილია, რომ ამ პირობებში თანამდე რეაქცია არ მიმდინარეობს [54].

უკანასკნელ დროს დიდი ყურადღება ეთმობა პოლიციკლური და კარკასული [48] მეტალორგანოსილოქსანების სინთეზს. ლიტერატურაში აღწერილია უფრო მდგრადი მეტალორგანოსილოქსანური სტრუქტურები, სადაც რეალიზდება ექვივალენტური კოორდინაციული და ნ-ბმები. მეტალის კოორდინაციული ცენტრის წარმოსაჩენად მოცემულია სტრუქტურები, სადაც ნ-ბმები გამოსახულია მთლიანი ხოლო კოორდინაციული - წყვეტილი ხაზებით. ყურადღება გადატანილია ცენტრ-

ლური ატომის კოორდინაციული სფეროს შეესებაზე. იმ შემთხვევაში როცა ნაერთი არ შეიცავს Si-O-Si ჯგუფებს მეტალის კოორდინაციული სფეროს შეესება ადვილად მიიღწევა მეტალსილოქსანური ჟანგბადის ატომის საშუალებით. შედეგად მიიღება ციკლურ-კოორდინაციული დიმერები - კუბური ტეტრამერები ან ადამანტანური სტრუქტურები:



I

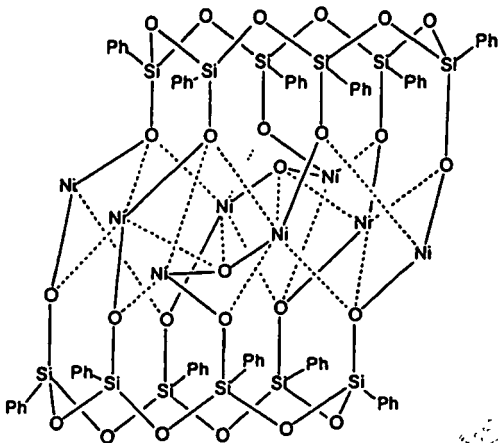


II

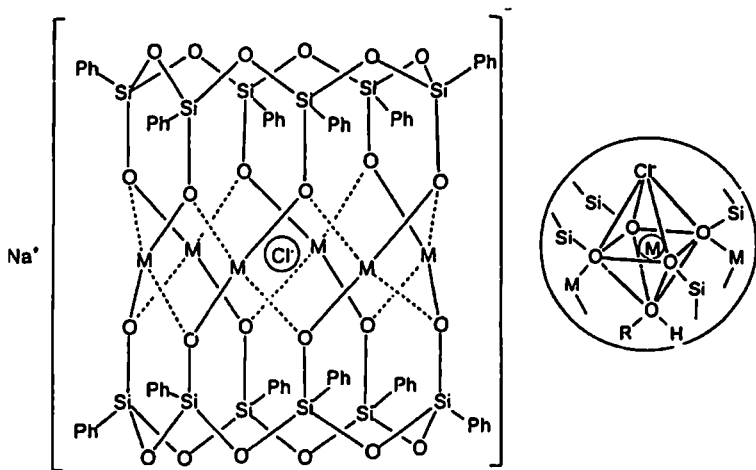
სადაც M=Cu, Be, Zn, Cd, Hg; L= Me, TGF

მეცნიერება

ლიტერატურაში [49-52] აღწერილია აგრეთვე R-Si= დაჯგუფების შემცველი ტრიფუნქციური ნაერთები, რომლებიც მეტალის ატომებთან ქმნიან მდგრად სისტემებს, რაც აიხსნება მდგრადი კოორდინაციული იონების ან გამხსნელებთან სოლვანტების წარმოქმნით.



აღსანიშნავია, რომ ყველა განხილული ნაერთის სტრუქტურა და მდგრადობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ექსპერიმენტის პირობებზე, ასე მაგალითად, IV ნაერთის მიღების დროს სარეაქციო არეში თუ გამოვრიცხავთ სოლვანტური გამხსნელის (ბუთანოლი, ეთანოლი და ა.შ.) ან  $Cl^-$ -ის არსებობას, წარმოიქმნება არა კრისტალური, არამედ ამორფული სტრუქტურა მეტალის ატომის გადიდებული ან შემცირებული შემცველობით [52]. ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ წარმოდგენილ კოორდინაციულ ნაერთს აქვს ტრიგონალური პირამიდის ან ტეტრაგონალური ბიპირამიდის სტრუქტურა, კოორდინაციული სფეროს აგებაში მონაწილეობენ როგორც მეტალსილოქსანური და მეტალოქსიდური ჯანგბადის ატომები, ასევე გამხსნელის სოლვანტური მოლეკულები.

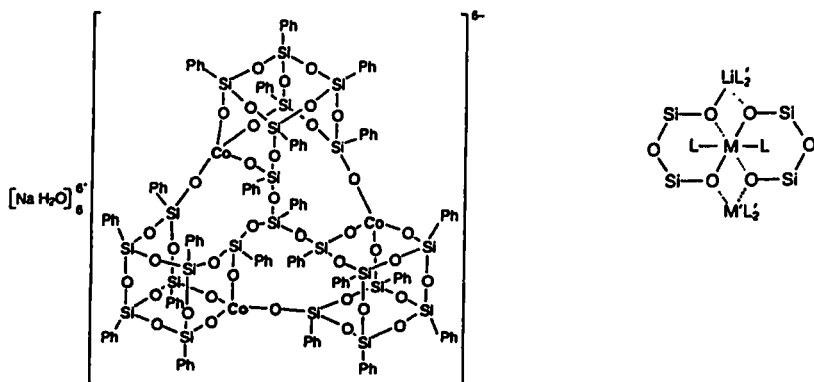


IV

M = Mn, Co, Cu, Ni

სილოქსანოლიტანიონები განხილული ტიპის ნაერთებში ისეთივე სტაბილურობას ავლენს როგორც არაორგანულ მეტალსილიკატებში. სოლვანტ-ანიონი რეაქტიულობა ყველა განხილულ შემთხვევაში. აღნიშნული ტიპის მეტალორგანოსილოქსანებში კოორდინაციული ცენტრის აგებას სილანოლიტ-ანიონებით, განიხილვენ [51] როგორც პოლიედრს – ტრიგონალური პირამიდის ან ტეტრაგონალური ბიპირამიდის სახით. ეს ნაერთები ხასიათდებიან მეტალის კოორდინაციული ჯერა-

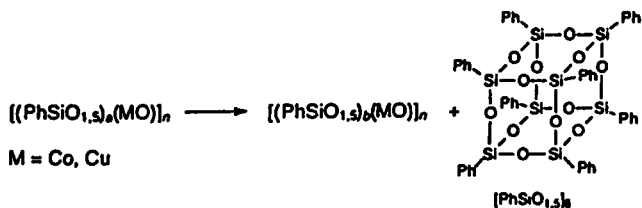
დობით, ბიდენტატური ლიგანდების მონაწილეობით, რომლებიც კოორდინირებულია მეტალის ცენტრალურ ატომთან სილოქსანოლიტ-ანიონის და მეტალსილოქსანური ფრაგმენტის ჟანგბადით.

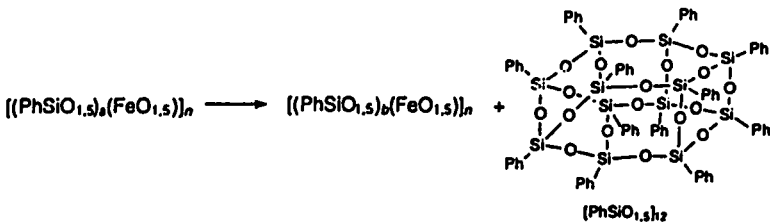


სადაც  $M = \text{Co, Cu, Ca, Mg, Cr, Gd, V, Sn}$ ;  $M' = \text{Li, Mn, Co}$ ;  $L = \text{Py, THF}$ ;  $L' = \text{Py, Cl}$ .

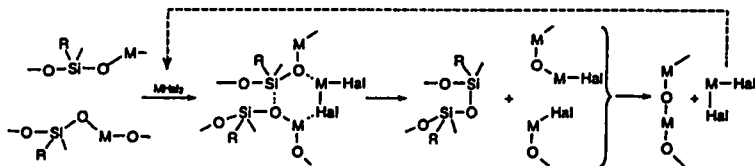
ყველა ზემოთ განხილული ნაერთების აგება ემორჩილება ერთ ზოგად კანონ-ზომიერებას, რომლის თანახმადაც  $\text{SiO}/M_{\text{გარდ}} \geq 1$ .

განხილული მეტალორგანოსილოქსანური ნაერთებისგან განსხვავებით პოლი-მეტალსილოქსანებში შეიძლება სარეაქციო არეში ერთდროულად მიმდინარეობდეს ორი განსხვავებული პროცესი. სარეაქციო არედან შესაძლებელია რთულად ხსნადი კრისტალური ორგანოსილოქსანების  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  გამოყოფა, რომელიც არ შეიცავს მეტალის ატომებს ან რთულად ხსნად ფრაქციებს მეტალის ატომების გადიდებული შემცველობით [53, 54]:





კერძო შემთხვევებში პროცესი მიმდინარეობს მეტალის სილოქსანური ჯაჭვიდან მის ოქსიდურ ფორმაში სრული გადაყვანით, ასევე შესაძლოა სწრაფად წარმართოს გადაჯგუფების რეაქცია, რის შედეგადაც მიიღება ნაერთი მეტალის ატომების გადიდებული შემცველობით. აღნიშნული პროცესის წარმართვისთვის აუცილებელია სარეაქციო არეში დიუსის მჟავას არსებობა. მოცემულ შემთხვევაში წარმოდგენილია მეტალის ქლორიდით [57].



### 1.3 მეთაკრილური და დიმეთაკრილური ორგანოსილოქსანების მიღების ძირითადი მეთოდები

აკრილური და მეთაკრილური ჯგუფების შემცველი ნაერთები საინტერესოა როგორც დამოუკიდებელი კვლევის ობიექტები და ამავდროულად ისინი წარმოადგენენ მდიდარ სანედლეულო ბაზას სხვადასხვა ტიპის ოლიგომერების და პოლიმერების მისაღებად.

ალკილაკრილატების პოლიმერიზაციის [60-87] რეაქციები შესწავლილია რადიკალური ინიციატორების თანდასწრებით. ზოგადად ალკილაკრილატების (ალკილი = მეთილი (Me), ეთილი (Et), ნ-ბუთილი (nBu), მესამეული ბუთილი (tBu). პოლიმერი-

ზაციის რეაქციები აღწერილია ლითიუმის ქლორიდის (LiCl), როგორც ინიციატორის, თანდასწრებით. მესამეულ ბუთილთან მიღწეულია  $M_n=21000$  მნიშვნელობა. ხოლო თუთიის იოდიდის ( $ZnI_2$ ), როგორც კატალიზატორის, გამოყენების შემთხვევაში  $M_n=3300$  მნიშვნელობა. ინიციატორად ასევე გამოიყენება ალუმინი/პორფირინი სისტემა და ამ შემთხვევაში მესამეული ბუთილაკრილატისთვის  $M_n=12200$  ანალოგიურად მიიღება მონოდისპერსიული თანაპოლიმერი (MMA-tBuA) (MMA-მეთილმეთაკრილატი) მაღალი მოლეკულური მასით  $M_n=100000$ . მაშინ როცა, ალკილაკრილატის პომოპოლიმერი ხასიათდება გაცილებით უფრო დაბალი მოლეკულური მასით  $M_n=20000$ . სამარიუმის ნაერთები. მაგ:  $[(C_5Me_5)_2Sm(\eta^3-CH_2CHCH)]_2$  და  $(C_5Me_5)_2Sm$  არიან მეთაკრილატების პოლიმერიზაციის რეაქციების კარგი ინიციატორები.

სილოქსანური მეთაკრილატების მიღების ერთ-ერთ პირველ, კლასიკურ მეთოდს წარმოადგენს ბის(ქლორმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის ურთიერთქმედება კალიუმის მეთაკრილატთან და მიღებული დიმეთაკრილატის კატალიზური გადაჯგუფება მეთაკრილატის წარმოქმნით. [49].

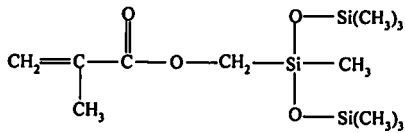
სილიციუმორგანული მეთაკრილატები ასევე მიღებულია შემდეგი რიგის დიაკრილატებისგან:



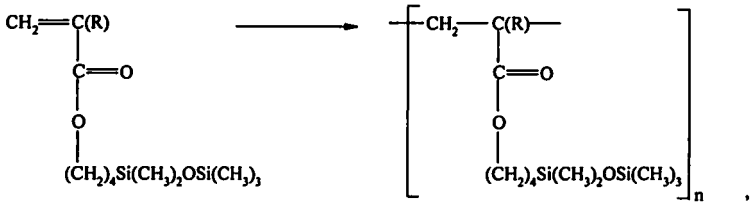
სადაც  $R=H, CH_3; n=1, 3$ .

მათი კატალიზური გადაჯგუფებით. კატალიზატორად გამოყენებულია სულფოკატიონიტი - „KY-23“ [50]. რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპურატურაზე. ცნობილია სილიციუმორგანული მეთაკრილატის მიღება მეთაკრილის მეფას გლიციდილის ეთერის პიდროსილირებით ტრიმეთილქლორსილანთან ინიციატორის - დიმეთილფორმამიდის - თანაობისას.

მიღებული და შესწავლილია აკრილოქსი- და მეთაკრილოქსიჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ნაერთები, მაგალითად, (მეთაკრილოილოქსიმეთილ)დიეთილდიეთოქსისილანი და (მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტრიეთოქსისილანი [63-66]. მათი პოლიმერიზაცია შედარებით სწრაფად მიდის ტოლუოლში, 50–60 °C ტემპურატურაზე. პრაქტიკულად იგივე პირობებში მიმდინარეობს (მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ჰექსამეთილტრისილოქსანის პოლიმერიზაციის რეაქცია.



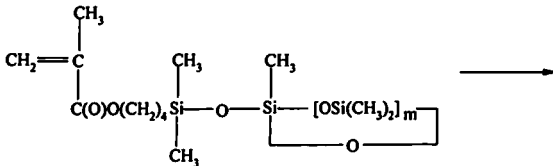
შესწავლილია (აკრილოქსი)პენტამეთილდისილოქსანის რადიკალური პოლიმერიზაციის რეაქცია, რომელიც შემდეგი ზოგადი სქემით მიმდინარეობს:

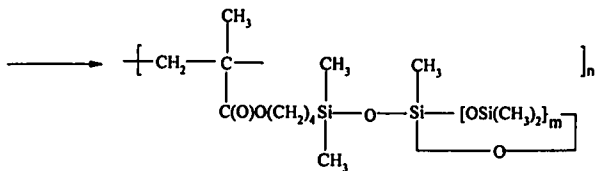


სადაც R=H, CH<sub>3</sub>; n » 0.

დადგენილია, რომ რეაქციის სიჩქარე ძირითადად დამოკიდებულია ინიციატორის ტიპზე და კონცენტრაციაზე. თანაპოლიმერიზაცია მიმდინარეობს 80–100 °C ტემპერატურაზე გამჭვირვალე, კაუჩუკისმაგვარი პოლიმერის წარმოქმნით, რომლის ხსნადობა დამოკიდებულია რეაქციის პირობებზე [63].

ლიტერატურაში აღწერილია მეტად საინტერესო პოლიმერი, რომელსაც ღებულბენ (მეთაკრილოილოქსიბუთილ)დიმეთილსილოქსიპენტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (MBTS) და (მეთაკრილოილოქსიბუთილ)დიმეთილსილოქსიუნდეკამეთილციკლოპექსასილოქსანის (MBHS) ბაზაზე [83]. საყურადღებოა, რომ მეთაკრილური სილიციუმორგანული ნაერთები ნელა პოლიმერიზდება თავის ორგანულ ანალოგებთან შედარებით. რეაქცია შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [83]:

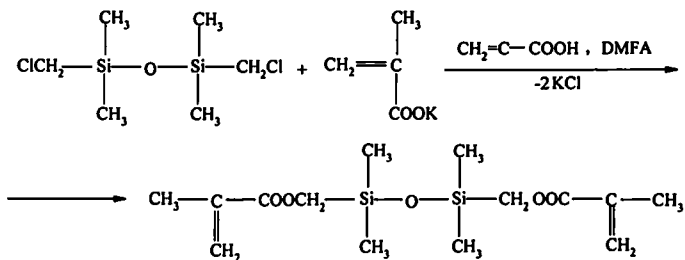




სადაც  $m=3$  (MBTS);  $m=5$  (MBHS).

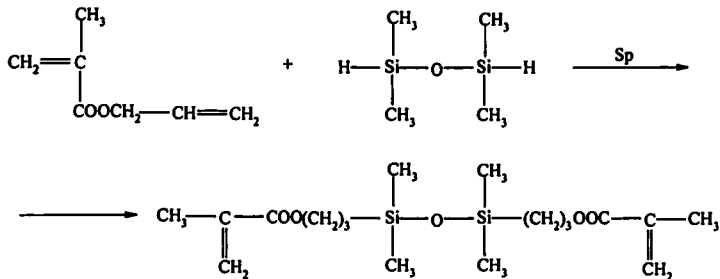
ლიტერატურაში აღწერილია აგრეთვე დიმეთაკრილატორგანოსილოქსანების (DMAS) მიღების რამდენიმე მეთოდი. [87-89] დადგენილია, რომ DMAS-ში  $\text{CH}_2$ -ჯგუფის შემცველობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული სინთეზის პირობებზე. გამოყოფენ დიმეთაკრილატების მიღების რამდენიმე ძირითად მეთოდს:

- ბის(ქლორმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანების ურთიერთქმედება კალიუმის მეთაკრილატთან:



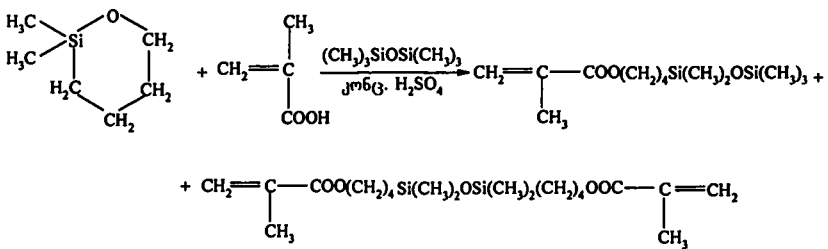
რეაქცია მიდის მშრალ დიმეთილფორამიდში, გამხსნელის დუღილის ტემპერატურაზე. მეთოდი საკმაოდ შრომატევადია და მოიცავს უშუალოდ სინთეზის, მიღებული ნარევის ფილტრაციის, წყალში ხსნადი კომპონენტების გამორეცხვის და ნატრიუმის ჰიდროკარბონატის განზავებული ხსნარით რეაქციაში შეუსვლელი მეთაკრილის გუას მოცილების სტადიებს. მიღებული პროდუქტის გაშრობას ახდენენ უწყლო სპილენძის სულფატზე და ხდიან შემცირებული წნევის ქვეშ. დიმეთაკრილატის გამოსავლიანობა 60%-ს არ აღემატება.

- ალილმეთაკრილატის ჰიდროსილილირებით ტეტრამეთილდისილოქსანთან სპიერის კატალიზატორის თანობისას [87-89]:

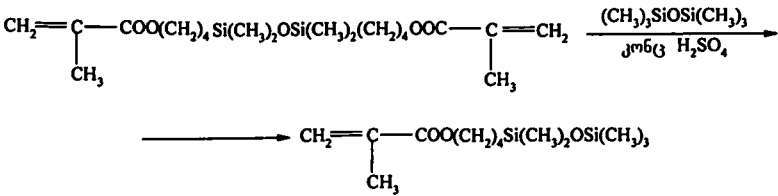


აღნიშნული მეთოდი პირველთან შედარებით არავითარ დამატებით გასუფთავებას არ საჭიროებს, ნაკლებად შრომატევადია და შესაბამისი დიმეთაკრილატი უფრო მაღალი გამოსავლიანობით მიიღება.

- დიმეთილსილოქსიციკლოპუთანის ურთიერთქმედება მეთაკრილის მჟავასა და ჰექსამეთილდისილოქსანის ნარევეთან, კონც.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის თანდასწრებით [87]:

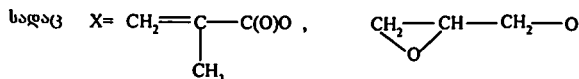
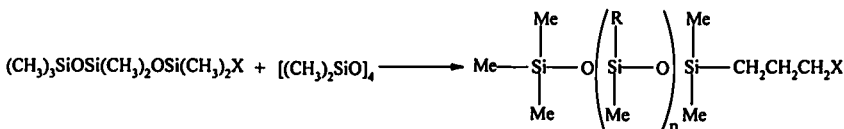


დიმეთაკრილატოქსიბუთილტეტრამეთილდისილოქსანი კონც.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის მოქმედებით მაღალ ტემპერატურაზე გადაჯგუფდება მეთაკრილოქსიბუთილპენტამეთილდისილოქსანის წარმოქმნით, შემდეგი რეაქციის შესაბამისად:



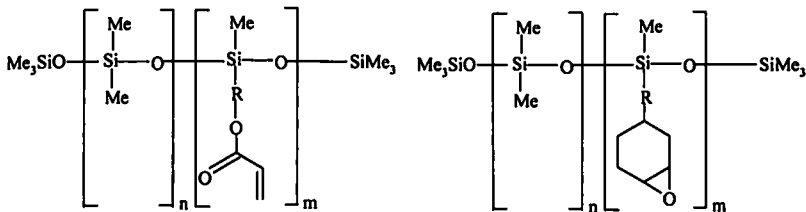
დიმეთაკრილატები წარმოადგენენ უფერო გამჭვირვალე სითხეებს, მათი ფიზიკური თვისებები (გარდატეხის მაჩვენებელი, ხვედრითი სიბლანტე და სხვ.) დამოკიდებულია n-ის მნიშვნელობაზე.

სამრეწველო პოლიმერული მასალების ეფექტურ მოდიფიკატორს წარმოადგენს სილიციუმორგანული ოლიგოეპოქსიდები და მეთაკრილატები. აგრეთვე, მათ საფუძველზე მიღებული ამინოსპირტები [90-96], რომლებიც მიღებულია მონო- და დიფუნქციური სილიციუმორგანული მეთაკრილატების და ეპოქსიდების ბაზაზე. ოქტამეთილციკლოსილოქსანის  $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2X]$ -თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქცია შემდეგი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



(3-გლიციდოქსიპროპილ)პენტამეთილდისილოქსანის თანაოლიგომერიზაციის რეაქციას  $D_4$ -თან ატარებენ  $80\text{ }^{\circ}C$  ტემპერატურაზე ინიციატორის (ოლიგომეთილსილოქსან- $\alpha$ - $\omega$ -დიოლატტეტრამეთილამონიუმის) თანდასწრებით. კატალიზატორის აქტიუობის გაზრდის მიზნით სარეაქციო ნარევეში ამატებენ 1% დიმეთილფორამიდს [36]. ხოლო (3-მეთაკრილოქსიპროპილ)პენტამეთილდისილოქსანის თანაოლიგომერიზაციის რეაქციას  $D_4$ -თან ატარებენ  $60\text{ }^{\circ}C$  ტემპერატურაზე ტოლუოლში სულფოკატონიტის KY-23 და რადიკალური პოლიმერიზაციის ინიზიტორის, პიდროქინონის (0,5 მას. %) თანდასწრებით. პროდუქტის ხვედრითი სიბლანტე მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს რეაქციის დაწყებიდან 25-30 წთ-ის შემდეგ. ამ დროს სარეაქციო ნარევის კონვერსია  $D_4$ -ის მიხედვით შეადგენს 92-93%-ს.

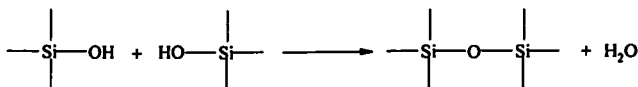
ცნობილია ასევე T სტრუქტურის სილიციუმორგანული აკრილატები და ეპოქსიდები [92-96]. მათ ღებულობენ რადიკალური პოლიმერიზაციის გზით კატიონური ინიციატორის თანაობისას.



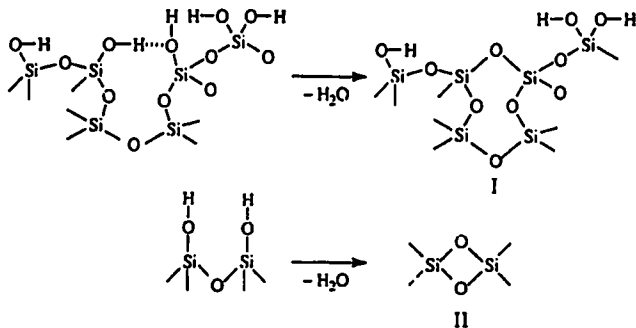
აღნიშნულ ნაერთებს გამოიყენებენ როგორც მოდიფიკატორებს სხვადასხვა ზედაპირული საფრების დასამზადებლად. საყურადღებოა, რომ მსგავსი ტიპის საფრებზე უარყოფითად მოქმედებს ტენიანი გარემო და როგორც წესი, თიხის ან მინის ზედაპირზე ეპოქსიდური პოლიმერული საფრები არ გამოიყენება.

#### 1.4 ზედაპირული საფრები სილიციუმორგანული და ეპოქსინაერთების ბაზაზე

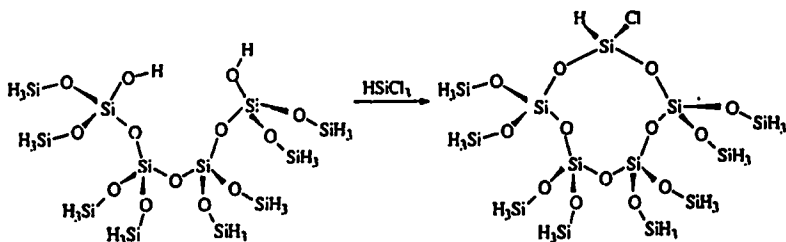
სილიციუმორგანული მდგრადი ზედაპირული საფრების შესახებ ცნობები მოწოდებულია XX საუკუნის დასაწყისიდან ა. კისელვეის მიერ, მან პირველმა აღწერა კაჟმიწის ბაზაზე დამზადებული ზედაპირული საფრები, მათი წარმოქმნა დაფუძნებულია სილიკატელის თერმულ დამუშავებაზე, რომლის დროსაც მიმდინარეობს კონდენსაციის რეაქცია [97].



ნაჩვენებია [97-101], რომ კაჟმიწის ზედაპირებზე არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფების მეშვეობით წარმოიქმნება წყალბადური ბმები, რაც დასტურდება IV სპექტრში შთანთქმის შესაბამისი ზოლის დაფიქსირებით 3680-3450 სმ<sup>-1</sup> უბანში.



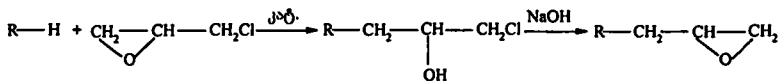
დღეისათვის აქტუალურია კაჟმიწის ბაზაზე დამზადებული ზედაპირული საფრების ქიმიური მოდიფიკატორების ძიება, რომელთა გამოყენება იწვევს ზედაპირის სტრუქტურულ ცვლილებებს. ლიტერატურაში [99-100] განხილულია  $\text{HSiCl}_3$ -ის, როგორც ქიმიური მოდიფიკატორის გამოყენება კაჟმიწის ზედაპირული საფრების მისაღებად. რეაქცია შემდეგი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



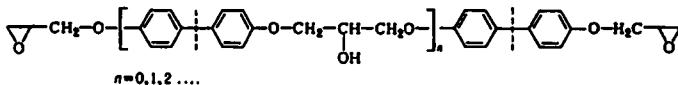
რეაქცია დაფუძნებულია ჰიდროქსილის ჯგუფების წყალბადის არსებობაზე და უპირატესად მიდის, როცა მოდელის მიკროსტრუქტურა შეიცავს რამდენიმე სილოქსანურ ბმას.

უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება ეთმობა ეპოქსიდური პოლიმერების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების კვლევის და წარმოების ტექნოლოგიის განვითარებას. ფართოდ გაიშალა სამუშაოები სხვადასხვა სახის ეპოქსიდების გამოყენების თვალსაზრისით პოლიმერულ კომპოზიტებში. ამ მიზნით ფართო გამოყენება პოპულარულია

ნაერთებმა, რომლებიც შეიცავენ ეპოქსიდურ ჯგუფებს კიდურა მდგომარეობაში ან შუალედურ რგოლებში [101-109]. მათი მიღება შეძლება ეპიქლორჰიდრინზე ისეთი ნაერთების მოქმედებით, რომლებიც შეიცავენ აქტიურ წყალბადს (სპირტები, ფენოლები, თიოსპირტები, თიოფენოლები, მჟავები, ამინები, ამიდები, ჰიდრაზინწარმოებულები და ა.შ.) რეაქცია შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [102]:



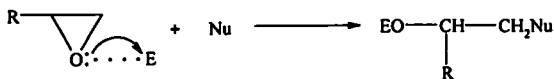
დღეისათვის ფართო არჩევანია ისეთი დიანური ეპოქსიდური ფისების, მისი ანალოგების და ასევე დი- და პოლიგლიციდილის ეთერების, რომლებიც გამოიყენებიან სხვადასხვა ტექნოლოგიურ პროცესებში, მათი ზოგადი ფორმულაა [102]:



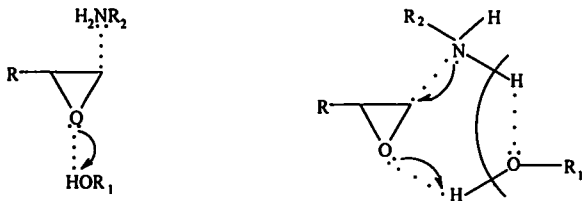
სხვადასხვა ეპოქსიდურ ნაერთებში ციკლის დაჭიმულობის ენერგია საკმაოდ დიდია და შეადგენს 100-125 კჯ/მოლს. C-O ბმა ეპოქსიდურ ნაეთებში ძლიერ პოლარიზებულია. ციკლის გახსნის აგენტი შეიძლება იყოს ორი ტიპის 1) ნუკლეოფილური გამამყარებელი და 2) ელექტროფილური (მჟავური) გამამყარებელი. ჯაჭვის ზრდა ნუკლეოფილური გამამყარებლის შემთხვევაში დაფუძნებულია ეპოქსიდური ციკლის გააქტიურებაზე [103]:



სადაც E - ელექტროფილური ნაწილაკია ( $H^+$ ,  $M^+$ ), გააქტიურებულ ცენტრზე კი ადგილი აქვს ნუკლეოფილის მიერთებას:



ნუკლეოფილური ცენტრი შეიძლება იყოს პირველადი ან მეორეული ამინი, პიდრაზინი, კარბონმჟავა და მათი ნაწარმები ასევე სპირტები, ფენოლები ან მათი თიონაწარმები და სხვ. გამყარების პროცესი მიმდინარეობს რთული კინეტიკური კანონზომიერებით. აღნიშნული რეაქციების დიდი ნაწილი მიმდინარეობს ვალდენის შემობრუნების გარეშე რეაქციის  $S_N2$  მექანიზმის შესაბამისად. გარდამავალი მდგომარეობა შეიძლება წარმოადგენდეს როგორც აციკლურ ისე ციკლურ ტიპს [103].



ჯაჭვის ზრდის პროცესი ელექტროფილური გამამყარებლის (ლუისის მჟავა, ბრენსტადის მჟავა, რომლებიც წარმოქმნიან ეპოქსიდურ ციკლთან ტრიალკილოქსონუმის იონს) მონაწილეობით მიმდინარეობს ბიმოლეკულური ნუკლეოფილური ჩანაცვლების მექანიზმით. ამ შემთხვევაში ნუკლეოფილური ნაწილაკი არის ეპოქსიდური ჯგუფი. ეპოქსიდური პოლიმერის კაუჩუკისმაგვარი მდგომარეობა მთლიანად შეიძლება აიღწეროს მისი სტრუქტურის ტოპოლოგიური და ჯაჭვთაშორისი კონფორმაციული მახასიათებლებით გამინების მდგომარეობაში. კომპოზიტები განიცდიან დეფორმაციას Tg-ზე დაბალ ტემპერატურაზე [102-106].

იუნგისა და სდეიგის მოდელის თანახმად დენადობა არ არის დამოკიდებული პოლიმერული ბადის ტოპოლოგიურ აგებაზე. აქედან გამომდინარე, ეპოქსიდურ პოლიმერს მინისმაგვარ მდგომარეობაში აქვს პოლიმერული მინის სტრუქტურა. ეპოქსიდური პოლიმერების კომპოზიტების აღწერისას განიხილავენ: 1) პრობლემებს, რომლების დაკავშირებულია კომპოზიტების მიღების სპეციფიკასთან და 2) პრობლემებს, რომლებიც დაკავშირებულია ეპოქსიდურ მატრიცებზე მიმდინარე შემდგომ გარდაქმნებთან. ორივე ჯგუფი აღნიშნული პრობლემებისა მჭიდრო ურთიერთკავშირშია. მიღებული კომპოზიტის ხარისხი მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული არა მარტო კომპონენტების თვისებებზე არამედ კომპოზიტის დამზადების ტექნო-

ლოგიაზეც (კომპონენტთა ნარევის სიბლანტე, დენადობა და გამყარების ტემპურატურა).

კომპოზიტის დანერგვას წარმოებაში მის თვისებებთან ერთად განსაზღვრავს დამზადების ტექნოლოგიური სირთულე, აგრეთვე, ეკონომიკური და ეკოლოგიური ფაქტორები. მეტად აქტუალურია ნახევარფაბრიკატების გამოყენება კომპოზიტებში, როგორც ეკონომიკურად ხელმისაწვდომობით, ისე ეკოლოგიური თვალსაზრისით. მნიშვნელოვანია ისეთი დანამატების გამოყენება, რომლებიც გააუმჯობესებენ მიღებული კომპოზიტების რეოლოგიურ და თერმოდინამიკურ მახასიათებლებს. იმისათვის, რომ მიღებული კომპოზიტი დაინერგოს წარმოებაში მას უნდა გააჩნდეს ისეთი საექსპლუატაციო თვისებები, როგორებიცაა: მაღალი თერმომდგრადობა და სიმტკიცე დატვირთვისადმი [106-107].

რეაქციისუნარიანი ორგანოფუნქციური კიდურა ჯგუფების შემცველი (ამინო, ეპოქსი და კარბოქსი) სილოქსანური ოლიგომერების შეყვანა ეპოქსიდური ფისების სტრუქტურაში აუმჯობესებს წარმოქმნილი სისტემების სიბლანტეს, ზედაპირულ თვისებებს და სხვა მახასიათებლებს. წყლის შთანთქმისუნარიანობა კომპოზიციური მასალებისთვის მნიშვნელოვანი მახასიათებელია, განსაკუთრებით გამყოფ ზედაპირზე. სილიციუმშემცველი მასალები ეპოქსიდურ ფისებთან შედარებით საკმაოდ პიდროფობურია [108-109].

ცნობილია, რომ 3-გლიციდილოქსისპროპილტრიმეთოქსისილიანი GPTS, რომელიც შეიცავს პიდროლიზებად სილიციუმ-ალკოქსი ბმებს და ეპოქსიდჯგუფებს გამოყენებულია როგორც ნიმუში გამჭვირვალე პროდუქტებში კონდენსაციის რეაქციების შესასწავლად [107]. GPTS-ი ურთიერთქმედებს ნ-ბუთილის მჟავასთან, კატალიზატორად გამოიყენება ტრიეთილამინი (TEA), პირიდინი და ტრიფენილფოსფინი. პარალელურად მიმდინარეობს GPTS-ის პიდროლიზის და დეციკლიზაციის რეაქცია. საინტერესოა პოლიურეთანების გამოყენება მოდიფიცირებულ უჯვრ პოლიეთერში, რადგან ცნობილია, რომ წყლის შთანთქმისუნარიანობა ჩვეულებრივ პირობებში ეპოქსიდური კომპოზიციებისთვის დამახასიათებელია განსაკუთრებით გამყოფ ზედაპირზე. სილიციუმორგანული პოლიურეთანების შეყვანა მოდიფიცირებულ უჯვრ პოლიეთერში აუმჯობესებს მის თერმულ მდგრადობას, რაც ნაწილობრივ გამომდინარეობს ბმების იონური ბუნებიდან და კერძოდ, Si-O-Si ბმების მაღალი თერმომდგრადობიდან [107-108]. მაგალითად (1,3-ბის(γ-ამინოპროპილ)ტეტრამეთილდისილოქსანი გამოიყენება, როგორც გამამყარებელი აგენტი). მოდიფიცირებული პროდუქტის მექანიკური თვისებების შესწავლა გვიჩვენებს, რომ უმჯობესდება სიმტკიცე გაზ-

ლუჯაზე და დარტყმაზე. აღწერილია [106, 109] ახალი ტიპის ეპოქსიდური მონომერი TGPS, Epon-828 და DER-732. სადაც გამამყარებლად გამოყენებულია 4,4-დიამინო-დიფენილმეთანი (DDM). დადგენილია, რომ ეპოქსიდური ფისის გამყარების სიჩქარე და რეაქციის გამოსავლიანობა იცვლება შემდეგი რიგით TGPS>Epon-828>DER-732. ეპოქსიდური სისტემის ნარევეში TGPS, Epon-828, DDM ჰომოგენური პროდუქტი მიიღება მათი ნებისმიერი თანაფარდობისას. ნარევეში TGPS-ის რაოდენობის გაზრდის შესაბამისად მცირდება გამინების ტემპერატურა 100-140 °C-ით. TGA ანალიზით დადგენილ იქნა რომ TGPS-ის მდგრადობა ~ 80 °C-ით დაბალია Epon-828-თან შედარებით.

ცნობილია, რომ სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ფენილის ჯგუფით გამდიდრებული სილოქსანური ოლიგომერის (ESDG 7430) მოდიფიკატორად გამოყენება, დიშეთილქლორსილანურ მოდიფიკატორთან (ESDG 8430) შედარებით, ეპოქსიდური თანაპოლიმერის მაღალ თერმულ მდგრადობას უზრუნველყოფს [107]. ლიტერატურაში აღწერილია ახალი სილოქსანური ეპოქსიდური დამცავი საფრები, ეპოქსიდური ფისების ბაზაზე. ჰიდროქსიდის ჯგუფების შემცველი პოლიდიმეთილ-სილოქსანი (HTPDMS) გამოიყენება როგორც მოდიფიკატორი, 4-ამინოპროპილ-ტრიეთოქსისილანი (4-APS) – როგორც გამკერი აგენტი და დიბუთილდილაურატი (DBTDL) – როგორც კატალიზატორი [25, 109]. პოლიამიდოამინი და არმატული პოლიამინის ადუქტი გამოიყენება გამამყარებელ აგენტებად ეპოქსიდურ დამცავ სისტემებში.

ლიტერატურაში აღწერილია ეპოქსიდური ფისების მოდიფიკაცია სილიციუმ-შემცველი ნაერთებით. ნაჩვენებია, რომ ამ ტიპის ნაერთებით მოდიფიკაცია აუმჯობესებს მათ ფიზიკურ თვისებებს, რაც დაკავშირებულია პოლიმერის ნიმუშში წყლის დიფუზიის შენელებასთან (დიფუნდირებული წყლის რაოდენობის შემცირებასთან). ამინოპროპილური ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი სილოქსანები გამოიყენება ბისფენოლ-A-დიგლიციდილის ეთერის ბაზაზე მიღებული ეპოქსიდების გასამყარებლად [110-112].

ეპოქსიდური ფისების ეფექტური მოდიფიკაციის უნარი გააჩნიათ რეგულირებადი სტრუქტურის მქონე, კარბოფუნქციურ ოლიგოორგანოსილოქსანებს, რომლებიც თანაოლიგომერიზაციის რეაქციით მიიღება. ლიტერატურაში აღწერილია ბადისებრი სტრუქტურის ეპოქსიპოლისილოქსანების მიღება [111, 112] პოლი(3-ამინოპროპილ)მეთილსილოქსანის (PAMS) და ბისფენოლ-A-ს დიგლიციდილის ეთერის შერე-

ეთ. ბადისებრი სტრუქტურის წარმოქმნას, სისტემის დინამიურობას და მორფოლოგიას სწავლობენ დინამიურ-მექანიკური ანალიზისა და სინათლის განხვევის მეთოდით. PAMS-ს სიჭარბისას ძლიერია ფაზური განშრევა, რომელშიც ჩაინერგება ეპოქსიდური ჯგუფები და მიიღება PAMS - DGEBA ბადისებრი ნაერთი. ცნობილია სილოქსანური ფისები, რომლებიც დასინთეზებულია ალილგლიციდილის ეთერის ჰიდროსილილირებით პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანთან. მიღებული სილოქსანური ფისების შერევით ხელოვნურ ეპოქსინაერთთან (დიგლიციდილეთერი ბისფენოლ-A, DGEBA) ლებულობენ დამცავ საფრებს, ამ დროს გამამყარებელ აგენტად გამოიყენებენ დიციანდიამიდს (DICY). ცნობილია, რომ რეაქციაუნარიანი ორგანო-ფუნქციური კიდურა ჯგუფების შემცველი (ამინო, ეპოქსი და კარბოქსი) სილოქსანური ოლიგომერის შეყვანა ეპოქსიდური ფისების სტრუქტურაში აუმჯობესებს წარმოქმნილი სისტემების სიბლანტეს, წყლის შთანქმისუნარიანობას და ზედაპირულ თვისებებს. ასეთ შემთხვევაში 1,3-ბის-( $\gamma$ -ამინოპროპილ)ტეტრამეთილდისილოქსანი გამოიყენება როგორც გამამყარებელი აგენტი.

მეტად დიდია ინტერესი სილიკატური კომპოზიციური მასალების მიმართ როგორც ეკონომიკური ისე ეკოლოგიური თვალსაზრისით. ტუტე მეტალების წყალში ხსნადი სილიკატების (ხსნადი მინა) ქიმიური შედგენილობა გამოისახება ფორმულით  $R_2O \cdot nSiO_2$ , სადაც  $n$  ე. წ. მინის მოდულია. რაც უფრო მაღალია ხსნადი მინის მოდული, მით უფრო მეტია მასში კოლოიდური  $SiO_2$ -ის შემცველობა და მით მეტია მისი შეწებების უნარი [112].

ხსნადი მინა შეიძლება გამყარდეს მხოლოდ ჰაერზე. ასეთ პირობებში ადგილი აქვს თხევადი ფაზის აორთქლებას, თავისუფალი კოლოიდური  $SiO_2$ -ის კონცენტრაციის გაზრდის და შემდგომ მისი კოაგულაციის გამო. ხსნადი მინის წყალხსნარი ყოველთვის შეიცავს NaOH-ს, რომელიც ეწინააღმდეგება სილიციუმშეყვას გამოლეკვას ხსნარიდან. ჰაერის ნახშირორჟანგი ანეიტრალებს NaOH-ს, ხელს უწყობს სილიციუმშეყვას კოაგულაციას, რაც განაპირობებს ხსნადი მინის გამყარების პროცესის დაჩქარებას, მაგრამ ნახშირორჟანგის შეღწევა ხსნადი მინის შიგა ფორებში მიმდინარეობს ნელა და მისი მოქმედება ძირითადად შეინიშნება ხსნადი მინის ზედაპირზე [112].

ლიტერატურაში [112-113] განხილულია ხსნადი მინის ბაზაზე ორგანოსილოქსანების მიღების მეთოდები. ეს მეთოდები ძირითადად ეფუძნება ხსნადი მინის სილილირებას, სხვადასხვა მასილილირებელი აგენტის გამოყენებით. ხსნადი

მინიდან მიღებული სილიციუმშეკვების ურთიერთქმედებით ორგანოქლორსილანებთან მიიღება უხსნადი ნერთები, რომელთა გამოსავლიანობა სარეაქციო ნარევის pH-ზეა დამოკიდებული. თუ  $\text{pH} < 7$ , მაშინ გელის წარმოქმნის ალბათობა იზრდება და პირიქით, როცა  $\text{pH} > 7$ , გელის წარმოქმნის ალბათობა მცირდება [113].

მიუხედავად იმისა, რომ ტრიმეთილსილილირება მოითხოვს სარეაქციო არის მაღალ მჟავიანობას, რომლის დროსაც ორთოსილიციუმშეკვა გადადის უხსნად გელში, გარკვეული პირობების დაცვით შესაძლებელია ხსნადი სილოქსანების მიღება [113].

ჯერ კიდევ 1950 წელს ე. დაუდთისა და მისი თანამშრომლების მიერ შემოთავაზებული იყო პოლიორგანოსილოქსანების მიღების მეთოდი, სადაც გამოსავალ ნივთიერებად აღებულ იყო ნატრიუმის სილიკატის ხსნარი  $[\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:3.6]$ , ხოლო მასილირებულ აგენტად გამოიყენებოდა ტრიორგანოქლორსილანები. სილილირების შედეგად მიღებულია ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი პოლიორგანოსილოქსანები [113-114]. აქვე აღვნიშნავთ, რომ ლენცის მიერ ჩატარებულ იქნა, როგორც ბუნებრივი სილიკატების, ასევე ხსნადი მინების ტრიმეთილსილილირება [115]. ანალოგიური გზით ორგანოსილოქსანები მიღებულ იქნა სილიციუმშეკვას ზოლზე ტრიმეთილქლორსილანისა და მეთილდიქლორსილანის ნარევის ურთიერთქმედებით [115].

სილიციუმშეკვების ტრიმეთილსილილირება შესაძლებელია ტრიმეთილქლორსილანის იზოპროპანოლის სპირტის ან აცეტონისა და ტეტრაჰიდროფურანის ნარევის არეში [113-115], ამ დროს მიღებული პოლისილოქსანების მოლეკულური მასა 2000-19000 აღწევს.

მიღებული და შესწავლილია პოლისილოქსანები  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}]_x[\text{SiO}_2]_y$ , ( $x/y=0.59:0.84$ ), სილიციუმშეკვისა და დიმეთილფენილქლორსილანის ურთიერთქმედებით ტეტრაჰიდროფურანში. სილილირებული პროდუქტის მოლეკულური მასა აღწევს 7000. ცნობილია ასევე მოდიფიცირებული სილიციუმშეკვები, რომლებიც მასილირებული აგენტების მოქმედებით ( $\text{pH}=9+11$ ) გადაყვანილია პოლიორგანოსილოქსანებში, რომელთა მოლეკულური მასა 3000-70000-მდე მერყეობს, ამავე დროს ეს ნერთები იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში [114].

ლიტერატურაში. განხილულია ხსნადი მინის ბაზაზე კიდურა მეთაკრილური და ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი ოლიგოსილოქსანების მიღების ორი მეთოდი: პირველი მეთოდის თანახმად ხსნადი მინისაგან ღებულობენ სილიციუმშეკვას, რომლის

ურთიერთქმედებით მეთილდიქლორ(3-მეთოაკრილოქსიპროპილ)სილანთან და ტრიმეთილქლორსილანთან მიიღება საბოლოო პროდუქტი. მეორე მეთოდის თანახმად, ასევე ღებულობენ სილიციუმჟეაგას, რომლის ურთიერთქმედებით დი- და ტრიმეთილქლორსილანთან და შემდეგ მიღებული პროდუქტის ჰიდროსილილირებით ალილმეთაკრილატთან ან ალილგლიციდილის ეთერთან მიიღება რეაქციის საბოლოო პროდუქტი.

ძირითად ჯაჭვში  $[SiO_2]$  ფრაგმენტების შემცველი ორგანოსილოქსანების ქიმიური თვისებები ნაკლებადაა შესწავლილი, მაშინ როცა  $[SiO_2]$  და  $[(CH_3)_3SiO_2]$  სტრუქტურული ფრაგმენტების შემცველი ოლიგომერების და პოლიმერების თვისებები საფუძვლიანადაა გამოკვლეული [112-115], რადგან ასეთი ტიპის ნაერთები აშეამად ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა დანიშნულების ლაქსაღებავების, პიდრაველიკური სითხეების, პიდროფობური მასალებისა და სხვადასხვა დანიშნულების პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად. სილიციუმორგანული ნაერთები გარკვეულ პირობებში რეაქციაში შედიან სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფების შემცველ ნაერთებთან და მათი ეს თვისება გამოყენებულია მრეწველობის სხვადასხვა დარგისათვის საჭირო მნიშვნელოვანი ნაერთებისა და ნაკეთობების მისაღებად [115].

კომპოზიციური მასალა, რომელიც გამოყენებულია ელექტრო- და თბოიზოლაციისთვის მიღებულია  $[SiO_2]$  და  $[R_3SiO_2]$  ჯგუფების შემცველი ნაერთებისა და პოლიორგანოსილოქსანების საფუძველზე. აღნიშნულ კომპოზიციურ მასალაში გამოიყენებენ სხვადასხვა მინერალურ შემავსებლებს (მინა, ქარსი და სხვ.) [115].

## 2. სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

### 2.1 სილიციუმორგანული პოლიეპოქსიდები გვერდით ჯაჭვში ეპოქსიდური ჯგუფებით, მოდიფიცირებული Co-, Ni-, Mn- და Cu- შემცველი ხელატებით

უკანასკნელ წლებში, კარბოფუნქციური სილიციუმორგანული ოლიგომერები და პოლიმერები ოლიგოეპოქსიდების ბაზაზე მკვლევართა განსაკუთრებულ ყურადღებას იქცევს [1, 25-30, 38, 48]. ეს ინტერესი, ძირითადად, განპირობებულია იმით, რომ ზემოაღნიშნული ნაერთები წარმატებით გამოიყენება მთელი რიგი კარბოჯაჭვური პოლიმერების და პოლიფუნქციური პეტეროჯაჭვური პოლიმერების თვისებათა მოდიფიკაციისთვის. აგრეთვე ცნობილია, რომ ზოგიერთი ორგანული და სილიციუმორგანული ეპოქსიდური ფისი სხვადასხვა ელემენტორგანულ (მაგ., ფთორშემცველ) პოლიმერთან კომბინაციაში წარმატებით გამოიყენება ნანოჰიბრიდული კომპოზიციების მისაღებად [28].

მიუხედავად იმისა, რომ ორგანული პოლიეპოქსიდები ტექნიკასა და ყოფაცხოვრებაში ფართოდ მოიხმარება, მათ გააჩნიათ მთელი რიგი ნაკლოვანებებისა (დაბალი თერმო-, სითბო- და რადიაციული მდგრადობა, აგრეთვე, შედარებით დაბალი ელასტიურობა გამყარების შემდეგ და სხვ.), რაც აძნელებს ორგანული ეპოქსიდური ფისების გამოყენებას ექსტრემალურ პირობებში. ამ მხრივ, უკეთესი თვისებები აღმოაჩნდა სილიციუმორგანულ ეპოქსიდებს, თუმცა კვლავ აქტუალურია მათი თვისებების შემდგომი გაუმჯობესება მოლეკულური სტრუქტურების ქიმიური მოდიფიკაციის გზით.

კიდურა ეპოქსიდჯგუფების შემცველი ოლიგორგანოეპოქსისილოქსანების მიღების ერთ-ერთი წარმატებული მეთოდია ორგანოციკლოსილოქსანების კატალიზური თანაოლიგომერიზაცია ორგანოდიეპოქსიდისილოქსანებთან. ამ მიზნით განსაკუთრებით ფართოდ გამოიყენება ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი (D<sub>4</sub>) [33, 36]. ლიტერატურაში აღწერილია მონო- და დიეპოქსიდისილოქსანების თანაოლიგომერიზაცია სხვადასხვა ორგანოციკლოსილოქსანებთან. კერძოდ, 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან (F<sub>3</sub>) და 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანთან (A<sub>3</sub>) მცირე რაოდენობა (0,1–1,0 მას. %) აკტივრებულ ნაწილებთან, რომ

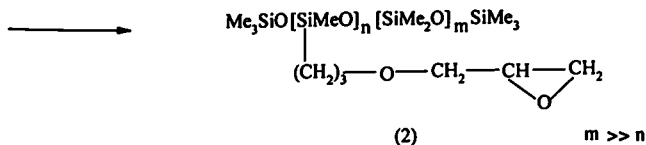
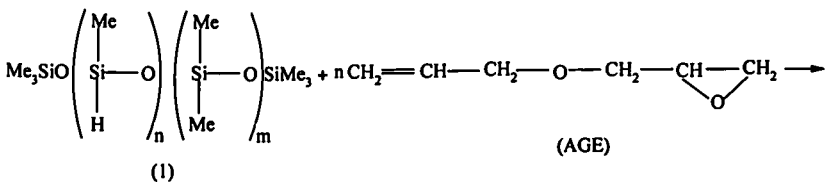
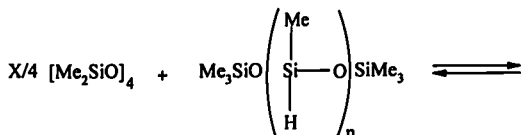
ზემოაღნიშნული დიეპოქსიოლიგოორგანოსილოქსანების ორგანულ ამინებთან ურთიერთქმედების პროდუქტები - სილიციუმორგანული ოლიგომერული ამინოსპირტები გამოიყენება იზოპრენული და ბუტადიენური ელასტომერების ბაზაზე დამზადებული რეზინული კომპოზიციების თვისებათა მოდიფიკატორებად [36].

ამრიგად, ახალი კარბოფუნქციური სილიციუმორგანული ოლიგომერების, როგორც მნიშვნელოვანი სამრეწველო პოლიმერების მოდიფიკატორების მიღების მეთოდების შემუშავება, როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით, არ კარგავს თავის აქტუალობას და საჭიროებს შემდგომ განვითარებას.

ჩვენს სამუშაოს ერთ-ერთ ძირითად მიზანს შეადგენდა ოლიგომეთილჰიდრიდ-სილოქსანების და  $\alpha, \omega$ -დიჰიდრიდოლიგოდიორგანოსილოქსანების ბაზაზე გვერდითი ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერების და პოლიმერების მიღება და შესწავლა.

ცნობილია ზემოაღნიშნული ტიპის ეპოქსიდური ოლიგომერების მიღების მეთოდი რომლის თანახმად, ახდენენ ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანების თანაოლიგომერიზაციას ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან და მიღებული თანაოლიგომერის ალილგლიციდილეთერთან (AGE) პიდროსილილირებას.

რეაქცია შემდეგი სქემით მიმდინარეობს [120]:



(სქემა 1)

ოლიგომერ 1-ს დებულობენ 90 °C-ზე მშრალი არგონის არეში სულფოკატონური კატალიზატორის „KY-23“ თანდასწრებით [120]. კატალიზატორის მოცილების (გაფილტვრა) შემდეგ ახდენენ მიღებული რეაქციის თანამდე აქროლადი პროდუქტების (დაბალმოლეკულური ციკლოსილოქსანები) მოცილებას შემცირებული წნევის ქვეშ ( $P_{\text{ნაჩ}} \approx 0,27$  კპა) 120–130 °C ტემპერატურაზე. სილიციუმორგანულ ოლიგოეპოქსიდს (ოლიგომერ 2) დებულობენ 80 °C-ზე, სპაიერის კატალიზატორის ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1 მოლური ხსნარი იზოპროპილის სპირტში) თანაობისას [120].

გვერდითი ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი პოლიორგანოსილოქსანების მისაღებად საინტერესოდ მივიჩნით, შეგვესწავლა დიალილგლიციდილეთერთან (DAE) ა,ω-დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების და 1,4-დიჰიდრიდ-1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლის პოლიმერთების რეაქციები [120-125]. განსხვავებით ზემოთ განხილული თანაოლიგომერიზაციის რეაქციისა, პოლიმერთების მეთოდი რეგულარული ადნაგობის პოლიეპოქსიდური მაკროჯაჭვების მიღების საშუალებას იძლევა. ამასთან, ა,ω-დიჰიდრიდსილოქსანების ჯაჭვის სიგრძის რეგულირებით შესაძლებელი ხდება გვერდით ეპოქსიდურ ჯგუფებს შორის მანძილის მიზნობრივი რეგულირება.

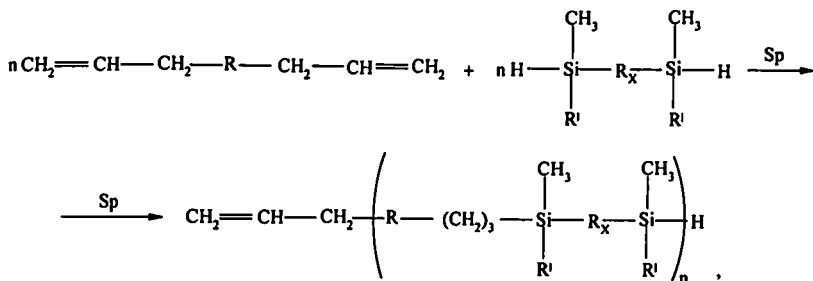
საწყის მონომერად ავიღეთ დიალილგლიციდილეთერი, რომელსაც თავის მხრივ, დებულობენ გლიცერინზე ჯერ ალილის სპირტის, ხოლო შემდეგ, ეპიქლორჰიდრინის ურთიერთქმედებით. ზემოაღნიშნული ნაერთი მოწოდებულია მზა სახით სუმბაითის პოლიმერული მასალების ქიმიის ინსტიტუტიდან.

სილიციუმორგანული მონომერებიდან შევარჩიეთ 1,4-დიჰიდრიდ-1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლი (DHTMSB), 1,5-დიჰიდრიდ-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილტროსილოქსანი (DHTMTPTS), 1,5-დიჰიდრიდ-1,1,5,5-ტეტრამეთილ-3,3-დიფენილტროსილოქსანი (TMDPTS); 1,3-დიჰიდრიდ-1,1,3,3-ტეტრამეთილდისილოქსანი (DHTMDS), 1,3-დიჰიდრიდ-1,3-დიმეთილ-1,3-დიოქტილდისილოქსანი (DHDMDOctDS), და სხვადასხვა ზომის დიჰიდრიდსილოქსანები (ცხრილი 1), რომელთაგან ნაწილი აღებულია მზა სახით, ხოლო დანარჩენი დასინთეზებულია ჩვენს მიერ ცნობილი მეთოდებით.

ზემოაღნიშნული მონომერები წარმოადგენს უფერო, სპექტრის ხილულ უბანში ოპტიკურად გამჭვირვალე თხევად ნაერთებს, რომლებიც პრაქტიკულად არ იხსნებიან წყალში, მაგრამ კარგად იხსნებიან ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში (ბენზოლი, ტოლუოლი და სხვ.).

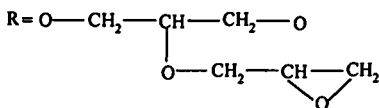
დიალილგლიციდილეთერთან დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების პოლიმერო-სილილირების რეაქციები ჩატარებულ იქნა როგორც მასაში, ისე მშრალ ტოლუ-

ოლში, მშრალი არგონის არეში, სპაიერის კატალიზატორის თანდასწრებით. რეაქციები შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [125]:



სადაც  $\text{R}_x = \text{O}, \text{C}_6\text{H}_4, \text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}, \text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m$  ( $m = 6, 11, 37, 36$ );  $\text{R}' = \text{CH}_3$

$\text{R}_x = \text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

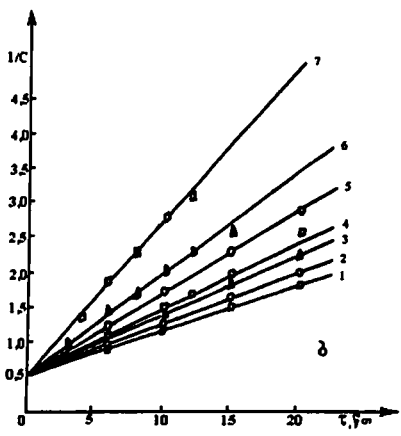
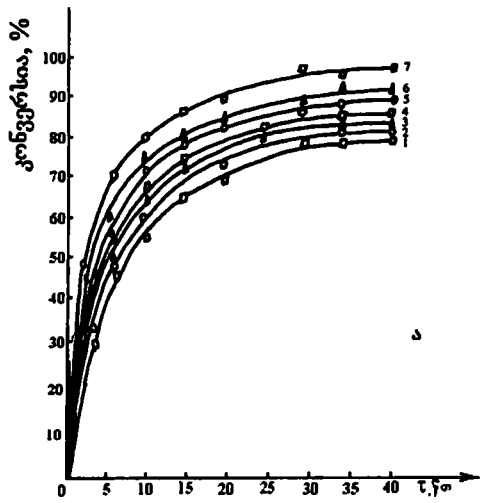


(სქემა 2)

რეაქციის მსვლელობის კონტროლი ხდებოდა აქტიური წყალბადის განსაზღვრით ვოლუმომეტრული მეთოდით. დადგენილია, რომ რეაქციის მიმდინარეობისთვის არ არის დამახასიათებელი ინდუქციური პერიოდი და Si-H ბმების კონვერსია შეადგენს 90–95%-ს. Si-H ბმების კონვერსიის დროზე დამოკიდებულების მრუდების (ნახაზი 1, 2) გამოყენებით, განსაზღვრულია პოლიორგანოკარბოსილოქსანების მიღების რეაქციების ძირითადი კინეტიკური მახასიათებლები (ცხრილი 1). ექსპერიმენტით განსაზღვრულია, რომ რეაქციის ჯამური კინეტიკური რიგი უდრის 2-ს. დადგენილია, რომ პოლიმერთების რეაქციებში სილიციუმორგანული დიზიდრიდნერტების რეაქციისუნარიანობა, ძირითადად, დამოკიდებულია სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებული რადიკალების ბუნებაზე (ცხრილი 1). სილიციუმორგანული მონომერების მოცულობის ზრდასთან ერთად კანონზომიერად მცირდება რეაქციის სიჩქარე (ცხრილი 1, ნახაზი 1). ვისკოზიმეტრული მეთოდის გამოყენებით განსაზღვრულ იქნა მოლეკულური მასების და n-ის მნიშვნელობა (ცხრილი 2).

ცხრილი 1. α,ω-დიორიდორგანოსილოქსანების და 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)-  
ბენზოლის დიალილგლიციდილეთერთან ურთიერთქმედების რეაქციის  
პირობები და მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი მახასიათებლის  
მნიშვნელობები

№	დიორიდორგანოსილოქსანები და 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლი	რეაქციის ტემპერატურა, T <sup>o</sup> C	რეაქციის დრო, სთ	გამოსავლიანობა, %	η <sub>გვ.</sub>	რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, k · 10 <sup>-3</sup> ლმოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	80,1	0,19	—
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	96,5	0,22	2,04
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	70	10	79,2	0,20	—
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	98,7	0,26	1,67
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70	10	97,8	0,31	1,33
VI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \left[ \text{CH}_3 \right]_6 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	95,9	0,34	3,85
VII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \left[ \text{CH}_3 \right]_{11} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	97,4	0,40	2,50
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \left[ \text{CH}_3 \right]_{27} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	95,6	0,41	1,60
IX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \left[ \text{CH}_3 \right]_{36} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	93,7	0,45	1,17



ნახაზი 1. Si-H ბმის კონვერსიის (ა) და კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დროზე დამოკიდებულების (ბ) გრაფიკული გამოსახვა 1-IX, 2-V, 3-VIII, 4-IV, 5-II, 6-VII, 7-VI (ცხრილი 1)

ცხრილი 2. მიღებული პოლიმერების მოლეკულური მასების  
და n-ის მნიშვნელობები

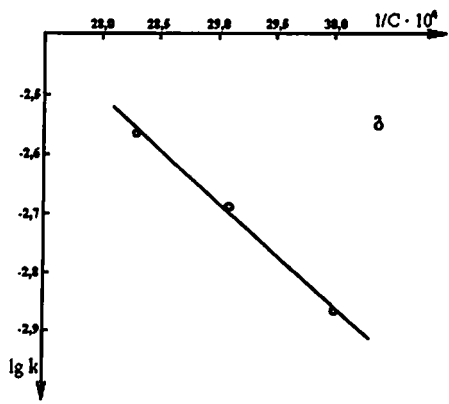
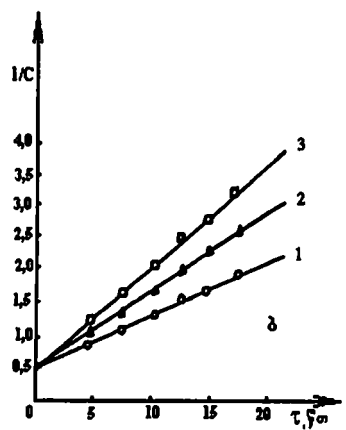
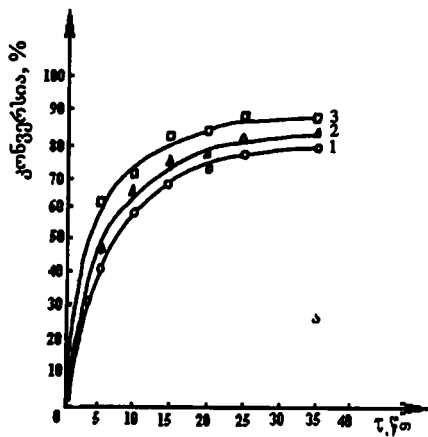
№	$\eta_{sp}$	$M_n^{**}$	n
I	0,19	32453	101
II	0,22	40524	107
III	0,20	35075	68
IV	0,26	52194	100
V	0,31	68132	118
VI	0,34	78366	102
VII	0,40	100244	88
VIII	0,41	104066	47
IX	0,45	119828	42

\*) შეესაბამისობაშია ცხრილი 1-თან.

\*\*\*)  $M_n = \eta[5000]^{1,515}$

კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დროზე დამოკიდებულების მრუდების (ნახაზი 1, 2) გამოყენებით გამოთვლილ იქნა რეაქციის სინქარის მუდმივას მნიშვნელობები რეაქციის სხვადასხვა ტემპერატურაზე ჩატარებისას, ხოლო რეაქციის სინქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან დამოკიდებულების მრუდიდან (ნახაზი 2). გამოთვლილ იქნა აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობები. 1,5-დიჰიდრიდ-1,1,5-ტეტრამეთილ-3,3-დიფენილტრისილოქსანის დიალილგლიციდილეთერთან პიდრიდული მიერთების რეაქციის სინქარის მუდმივას და აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობები შესაბამისად ტოლია  $k_{600} \approx 1,67 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_{700} \approx 2,33 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_{800} \approx 2,93 \cdot 10^{-3}$  ლ.მოლი<sup>-1</sup>წმ<sup>-1</sup>.  $E_{აქტ} \approx 28,07$  კჯ/მოლი; 1,5-დიჰიდრიდ-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილტრისილოქსანის დიალილგლიციდილეთერთან პიდრიდული მიერთების დროს  $k_{600} \approx 1,33 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_{700} \approx 2,03 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_{800} \approx 2,70 \cdot 10^{-3}$  ლ.მოლი<sup>-1</sup>წმ<sup>-1</sup>.  $E_{აქტ} \approx 34,6$  კჯ/მოლი (ნახაზი 2).

მიღებული პოლიმერები სპექტრის ხილულ უბანში ოპტიკურად გამჭვირვალე, ტეტრაქლორმეთანში, ტოლუოლში და სხვა გამხსნელებში (DMSO) ხსნადი, უფერო ან მოყვითალო, ძლიერ ბლანტი ან კაუჩუკისმაგვარი პროდუქტებია ( $\eta_{sp} = 0,19 + 0,45$ ) (ცხრილები 1, 2).



ნახაზი 2. DAE და DHTMTPTS შორის მიმდინარე რეაქციის დროს Si-H ბმის კონვერსიის (ა), კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დროზე დამოკიდებულების (ბ) და რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან დამოკიდებულების (გ) გრაფიკული გამოსახვა  
 $T_1=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (1);  $T_2=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (2);  $T_3=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (3)



მიღებული ნაერთების O<sup>17</sup> სპექტრში ნააოვნია შემდეგი ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები: Si-O-Si (1020-1150 სმ<sup>-1</sup>); Si-Me (1250-1265 სმ<sup>-1</sup>); Si-Ph (1440 სმ<sup>-1</sup>); CH<sub>2</sub> (710-740 სმ<sup>-1</sup>, 1460 სმ<sup>-1</sup>, 2970 სმ<sup>-1</sup>); C-H (ალკილის და შესაბამისად, ფენილის რადიკალებში) (2890-2970 სმ<sup>-1</sup>; 3090-3100 სმ<sup>-1</sup>), ორნანაცვლებული ბენზოლის ბირთვი (810-820 სმ<sup>-1</sup>), ეპოქსიდური ჯგუფი (918-920 სმ<sup>-1</sup>), რაც შეესაბამება სქემაზე მოცემული ოლიგომერების და პოლიმერების სავარაუდო სტრუქტურას [127-129].

ჩვენს მიერ შერჩეული მონომერების რეაქციისუნარიანობის (ალილის რადიკალის უჯერ ბმასთან -Si(RR')H ჯგუფების მიერთების რეაქციებში დიჰიდრიდ-სილოქსანების შედარებითი აქტივობის რიგი) განსაზღვრის მიზნით, პირველად იქნა გამოყენებული ალგებრულ-ქიმიური მეთოდი, კერძოდ, ქვაზირნბ მატრიცა, რომელიც თანახიარობის მატრიცის მოდერნიზებულ ვარიანტს წარმოადგენს. აღნიშნული მიდგომის ფარგლებში, დიჰიდრიდსილოქსანების სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებული რადიკალების (R და R') ბუნების გათვალისწინებით, შესაძლებელი გახდა კორელაციური განტოლების შედგენა, რომელიც გამოხატავს დამოკიდებულებას - «აღნაგობა-თვისება»:

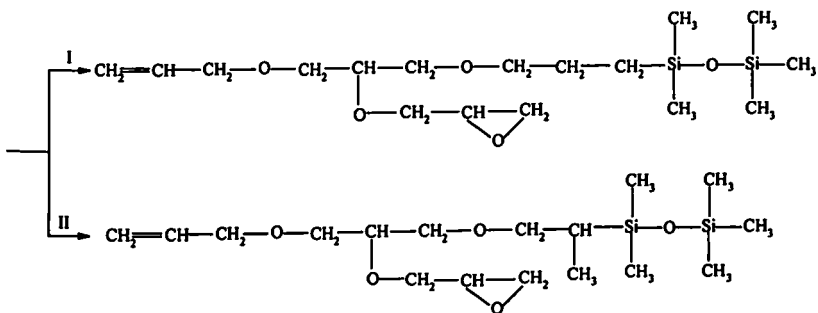
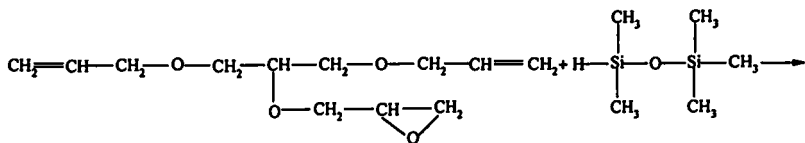
$$k = a \lg(\Delta \bar{\nu}_{\text{SiH}}) + b$$

სადაც k არის რეაქციის სიჩქარის მუდმივა;  $\lg(\Delta \bar{\nu}_{\text{SiH}})$  - რნბ მატრიცის შესაბამისი დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმი. a და b რიცხვები გამოითვლება უმცირეს კვადრატთა მეთოდით: a=1,334, b=4,285; კორელაციის კოეფიციენტი r=0,9422 (ცხრილი 3).

კლასიკური გამოკვლევების თანახმად დიჰიდრიდსილოქსანების α,ω-დივინილ-ოლიგოსილოქსანებთან პოლიჰიდროსილილირების რეაქცია მიმდინარეობს მოცემული ზოგადი სქემის შესაბამისად (სქემა 2). ამავე დროს, სხვა ავტორთა პუბლიკაციები გვამცნობენ, რომ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება როგორც α, ისე β აღუქტი (სქემა 3) [9].

ცხრილი 3. პიდროსილილირების რეაქციის სინქარის მუდმივების და ქვაზი-რნბ მატრიცის დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმის მნიშვნელობები

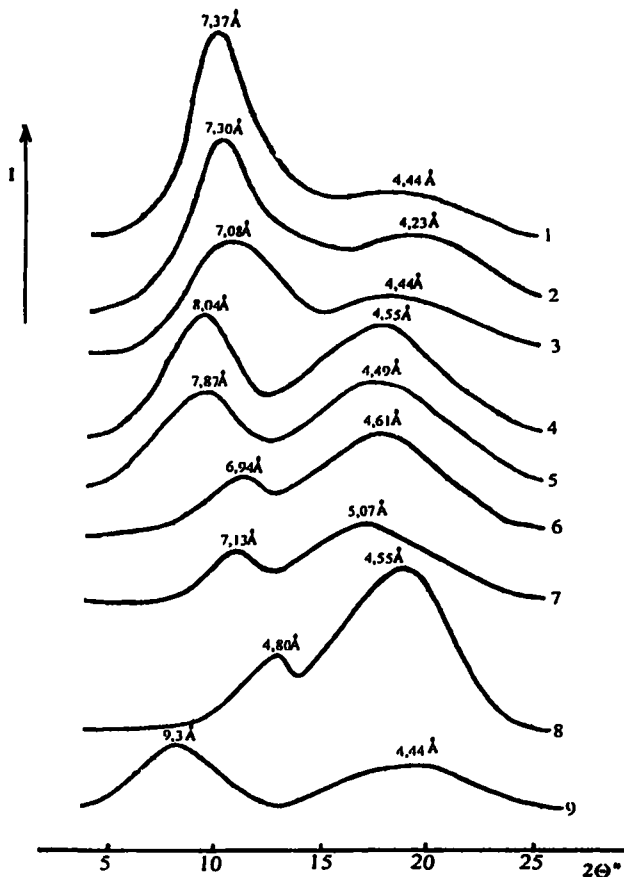
№	დიპიდრიდსილოქსანები და დიპიდრიდსილილბენზოლი	რეაქციის სინქარის მუდმივა $k \cdot 10^{-3}$ ლ.მოლი <sup>-1</sup> წმ. <sup>-1</sup>	$\lg(\Delta \text{წმ})$
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,67	4,56
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,04	4,63
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad [\text{CH}_3]_{11} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,50	5,06



(სქემა 3)

მოდელური სისტემების ქვანტურ-ქიმიურმა გამოთვლებმა დაადასტურა რეაქციის წარმოდგენილი ორი კონკურენტული მიმართულებით (სქემა 3) მიმდინარეობის შესაძლებლობა. ქვანტურ-ქიმიური გამოთვლებისთვის შევარჩიეთ AM1 მეთოდი, მოლეკულათა გეომეტრიის ოპტიმიზაცია ჩავატარეთ MM2 მეთოდით [126]. რეაქციის მოდელური პროდუქტების წარმოქმნის სითბოს ( $\Delta H_{\text{წარმ.}}$ ) გამოთვლამ გეიჩვენა, რომ  $\beta$ -ადუქტთან შედარებით (II) ( $\Delta H_{\text{წარმ.}}^{\text{II}} = -1211,96$  კჯ), რამდენადმე უფრო სააღბათოა  $\alpha$ -ადუქტის (I) ( $\Delta H_{\text{წარმ.}}^{\text{I}} = -1225,58$  კჯ) წარმოქმნა, მაგრამ რეაქციის დროს ორივე, I და II ადუქტი წარმოიქმნება. პიდროსილილირების რეაქციის რეალური სისტემების  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 3) შეინიშნება რეზონანსული სიგნალები ქიმიური ძვრებით  $\delta \approx 0,84$  ე.მ.წ. და  $\delta \approx 1,20$  ე.მ.წ., რომლებიც შეესაბამება  $\alpha$  (I) და  $\beta$  (II) ადუქტებს.

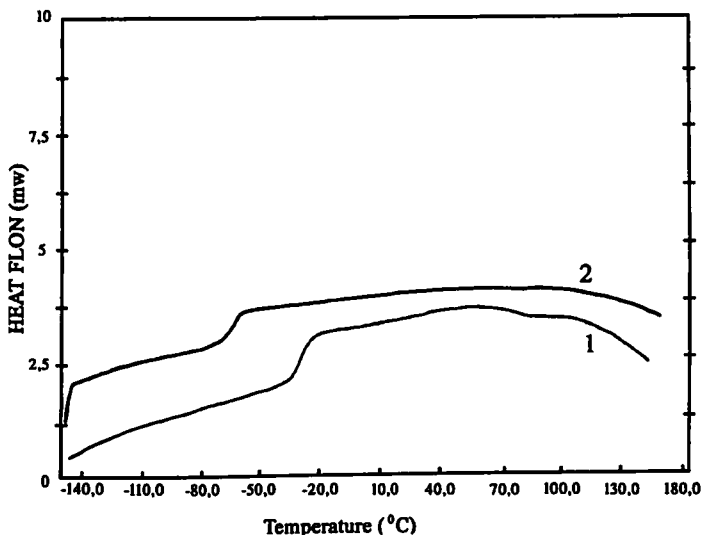
ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევების (ნახაზი 4) საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ ჩვენს მიერ დასინთეზებული პოლიმერები წარმოადგენენ ამორფულ სისტემებს. ყველა პოლიმერისთვის საერთოს წარმოადგენს ორი ამორფული გალოს არსებობა. დიფრაქტოგრამებზე ფიქსირდება ორი დიფრაქციული მაქსიმუმი. პირველი –  $2\theta \approx 11,0 + 12,8^\circ$  ფარგლებში, შეესაბამება ჯაჭვთაშორისი მანძილის მაქსიმალურ მნიშვნელობას  $d_1 \approx 17,50 + 8,04 \text{ \AA}$  ფარგლებში და მეორე დიფრაქციული მაქსიმუმი  $2\theta \approx 17,5 + 20,0^\circ$  უბანში, რომელიც ახასიათებს როგორც შიგაჯაჭურ, ისე ატომთაშორის ურთიერთქმედებას, ჩნდება  $d_2 \approx 4,23 + 5,07 \text{ \AA}$  ფარგლებში.



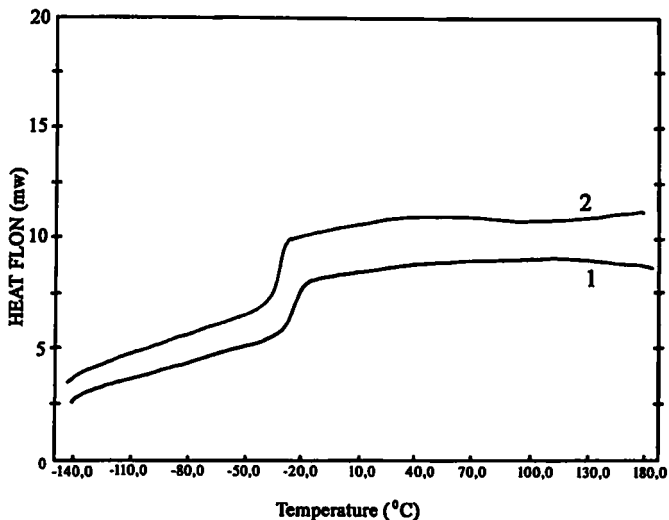
ნახაზი 4. მიღებული პოლიმერების დიფრაქტოგრამები:  
 I-VIII; 2-VII; 3-VI; 4-IV; 5-V; 6-I; 7-II; 8-III; 9 - Co-ის ხელატიით  
 მოდიფიცირებული V პოლიმერი (ცხრილი I)

დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული (DSC) მეთოდით დადგენილია მიღებული პოლიეპოქსიდების ფაზური გადასვლის ტემპერატურები. DSC-მრუდებზე (ნახაზები 5, 6, 7) ენდოთერმული პიკები შეესაბამება პოლიმერების გამინების ტემპერატურებს ( $T_{გამ}$ ). როგორც ნახაზებიდან ჩანს  $T_{გამ}$  მნიშვნელობა დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული რადიკალის ბუნებაზე და მისი სიხისტის და მოცულობის გაზრდით კანონზომიერად იზრდება. ასე მაგალითად, გამინების ტემპერატურის მნიშვნელობები III, I, IV, V და II პოლიმერისთვის (ცხრილი 1) შესაბამისად ტოლია  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ნახაზები 5, 6, 7).

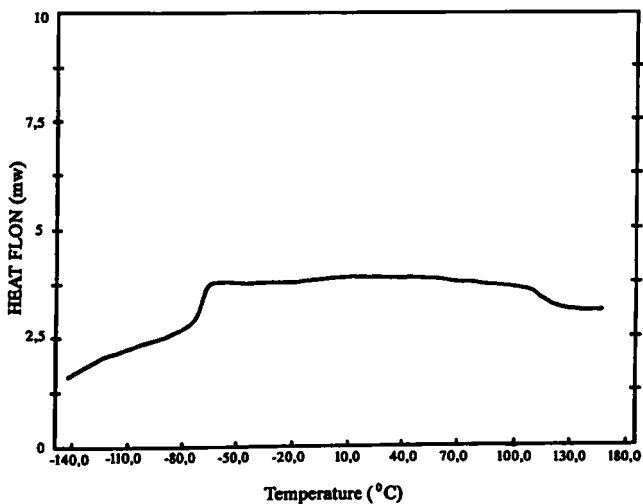
მიღებული პოლიმერების თერმოგრაფიმეტრულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ისინი მდგრადები არიან  $250\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$  -მდე გაცხელებისას, ხოლო ძირითად თერმოქანგვით პროცესს ადგილი აქვს ნიმუშის  $300\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -მდე გაცხელებისას (ნახაზი 8, 9, 10).



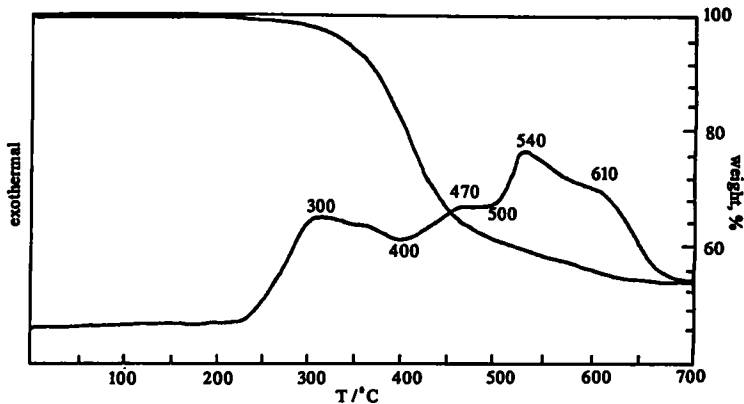
ნახაზი 5. I (1) და II (2) პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები



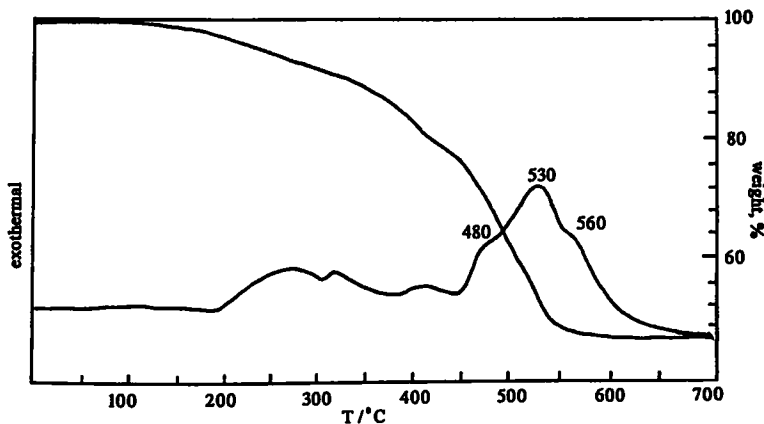
ნახაზი 6. IV (1) და V (2) პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები



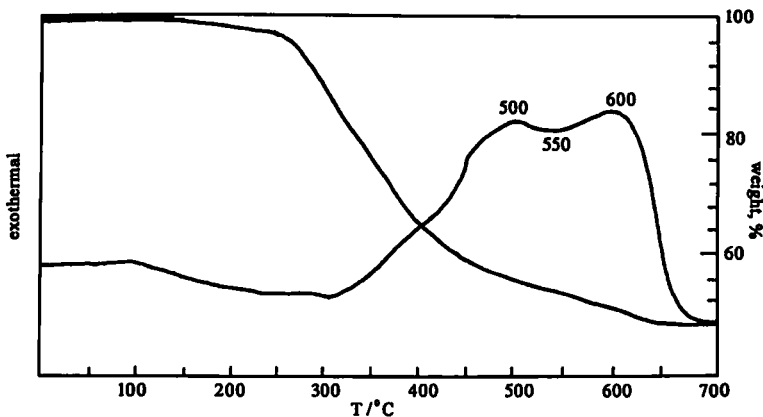
ნახაზი 7. III პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი



ნახაზი 8. IV პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-თერმული და თერმოგრავეიმეტრული მრუდები



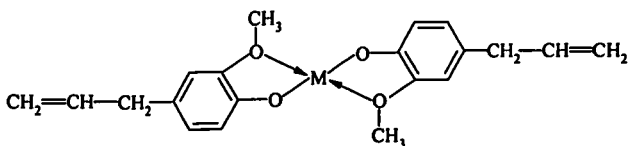
ნახაზი 9. VIII პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-თერმული და თერმოგრავეიმეტრული მრუდები



ნახაზი 10. V პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-თერმული და თერმოგრაფიკული მრუდები

ცნობილია, რომ ხისტი ჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ფრაგმენტების შეყვანა პოლიორგანოსილოქსანების ჯაჭვში იწვევს დასინთეზებული პოლიმერების ადჰეზიური თვისებების, თერმული და თერმოჟანგვითი მდგრადობის, აგრეთვე, სითბომდგრადობის გაზრდას. შემოაღნიშნული მახასიათებლები კიდევ უფრო გაუმჯობესდება, თუ სილიციუმორგანულ ჯაჭვში შევიყვანთ მეტალის ატომებს მათი ხელატური ფორმების სახით.

მიღებული პოლიორგანოკარბოსილოქსანების მაკროჯაჭვების ქიმიური მოდიფიკაციის მიზნით, მესამე კომპონენტად, გამოყენებულ იქნა შემდეგი სტრუქტურის ხელატები:

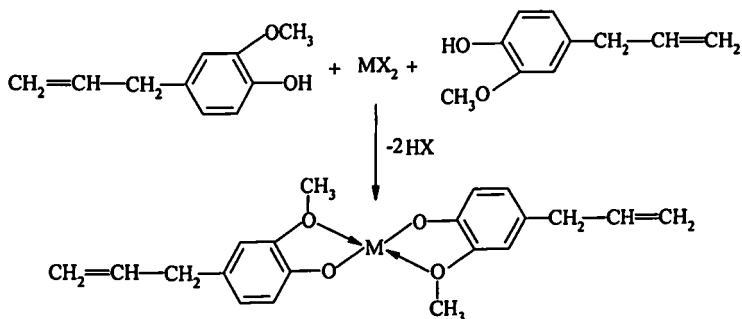


(M=Co, Ni, Mn, Cu)

აღნიშნული ნაერთები დასინთეზებულია ჩვენს მიერ 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლზე შესაბამის მეტალთა მარილების მოქმედებით, სუსტ ტუტე (pH≈8) არეში. საწყისი ლიგანდი (4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლი) წარმოადგენს ხელმისაწვდომ ნაერთს, რომელიც ადვილად სუფთავდება შემცირებული წნევის პირობებში ორჯერადი გამოხდით [47]. გამოხდილი 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლის სისუფთავის კონტროლი ხდებოდა დულილის ტემპერატურისა და გარდატეხის მაჩვენებლის განსაზღვრით, აგრეთვე თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

მოსალოდნელი იყო, რომ სუსტ ტუტე არეში 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლი ზოგიერთ კომპლექსწარმომქმნელ მეტალთან მოგვეცემა შიდაკომპლექსურ ნაერთს. ჩვენს მიერ ჩატარებული იქნა კვლევითი სამუშაოები 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლის ბაზაზე ხელატური ნაერთების მიღების მეთოდის შემუშავების მიზნით. შევისწავლეთ რეაქციების მიმდინარეობა სუსტ მჟავა (pH≈6), ნეიტრალურ და სუსტ ტუტე (pH≈8) არეში.

ლანთანიდებმა არც ერთ შემთხვევაში არ მოგვცა კოორდინაციული ნაერთი. სუსტ მჟავა და ნეიტრალურ არეში გამოიყო საწყისი პროდუქტები, ხოლო სუსტ ტუტე არეში შესაბამის მეტალთა ჰიდროქსიდები. ზოგიერთმა d-მეტალმა (Co, Ni, Mn, Cu) კი კოორდინაციული ნაერთი მოგვცა სუსტ ტუტე არეში. რეაქცია მიდის შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად [131]:



სადაც M = Co, Ni, Mn, Cu;  
X = Cl, NO<sub>2</sub>, 1/2 SO<sub>4</sub>.

(სქემა 4)

მიღებული ხელატების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა ელემენტური და  $^{13}\text{C}$  სპექტრების მონაცემების საფუძველზე (ცხრილი 4). ნახშირბადისა და წყალბადის შემცველობა გამოთვლილ იქნა დიუმას, ხოლო მეტალთა შემცველობა კომპლექსონმეტრული მეთოდით [132].

ცხრილი 4. მიღებული კოორდინაციული ნაერთების ელემენტური ანალიზის შედეგები და შეფერილობა

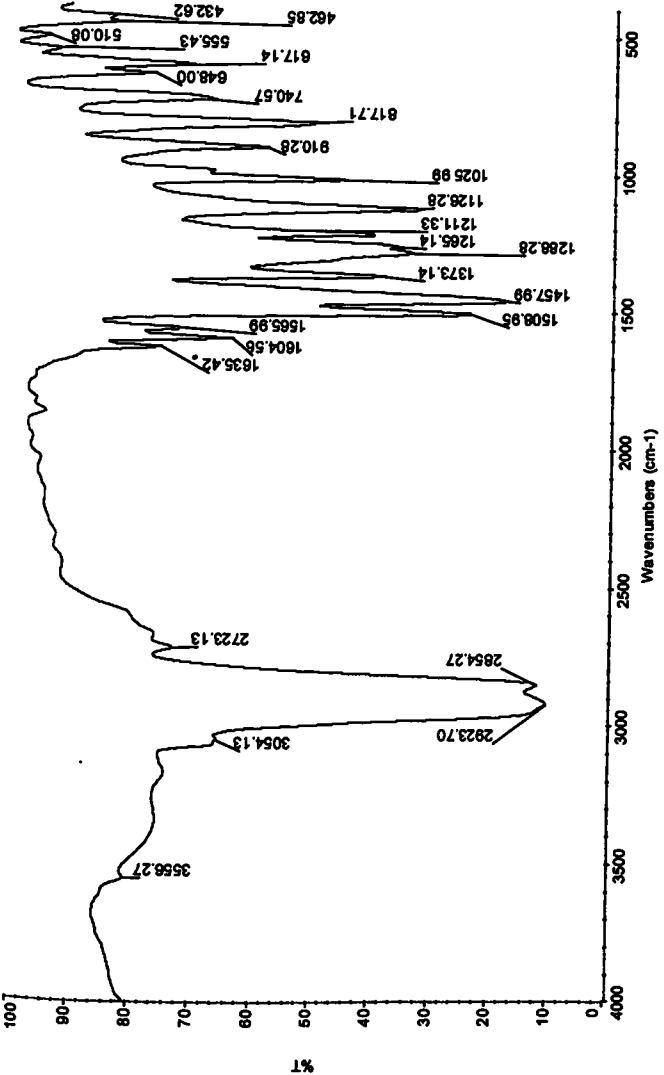
ნაერთები	ნაპოენი, %			გამოთვლილი, %			შეფერილობა
	H	C	M	H	C	M	
L-Co-L <sup>*</sup>	6,51	61,92	15,14	6,25	62,01	15,3	იასამნისფერი
L-Ni-L	6,45	61,75	15,14	6,26	62,05	15,2	მწვანე
L-Mn-L	5,55	63,04	14,24	5,83	62,99	14,4	მონაცრისფრო
L-Cu-L	6,03	61,94	16,18	6,18	61,28	16,3	ყავისფერი

\* L = ლიგანდი

მიღებული ხელატების  $^{13}\text{C}$  სპექტრებში (ცხრილი 5) ნაპოენი შთანთქმის მაქსიმუმები (სქემა 4) შეესაბამება წარმოდგენილ სტრუქტურებს.

4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლის  $\text{Ar-O-CH}_3$  ( $\nu_{\text{as}} \approx 1245 \text{ სმ}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}} \approx 1030 \text{ სმ}^{-1}$ ),  $\text{Ar-OH}$  ( $\delta_{\text{as}} \approx 1380 \text{ სმ}^{-1}$ ) და  $\text{O-H}$  ( $\nu_{\text{s}} \approx 1220 \text{ სმ}^{-1}$ ) ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები მიღებულ ხელატებში აღარ ფიქსირდება, სანაცვლოდ ჩნდება  $\text{M-O}$  ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები, რაც მეტყველებს აღნიშნული ლიგანდის კოორდინაციაზე მეტალის ატომთან მეთოქსიჯგუფის ჟანგბადის ატომისა და პიდროქსილის დეპროტონირების შედეგად დარჩენილი ჟანგბადის ხარჯზე (ნახაზი 11). 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლი მოცემულ შემთხვევაში ავლენს ბიდენტატურ ბუნებას და მიღებულ შიდაკომპლექსურ ნაერთში ცენტრალურ ატომთან წარმოქმნის ხუთწევრიან ციკლს, რაც განაპირობებს მიღებული ხელატის სიმტკიცეს.

სურათი 11. I ხედიდან (ცხრილი 5) მიღებული IR სპექტრი



ცხრილი 5. მიღებული კოორდინაციული ნაერთების IR სპექტრში ნაპოვნი შთანთქმის ძირითადი ზოლები

ნაერთები	ქიმიური ძვრები, სმ <sup>-1</sup>							
	$\nu$ (C=C)	$\nu$ (CH)	$\delta_{as}$ (CH)	$\nu$ (C-C)	$\nu$ (C-O-C)	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )	$\nu$ (MO) <small>კოორ</small>
L-Co-L*	1635	3054	910	1605	1026	1458	1373	463
L-Ni-L	1635	3072	910	1612	1025	1458	1373	462
L-Mn-L	1635	3045	918	1604	1025	1460	1382	428
L-Cu-L	1635	3020	910	1606	1041	1458	1373	455

\* L = ლიგანდი

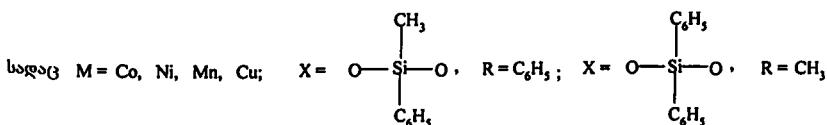
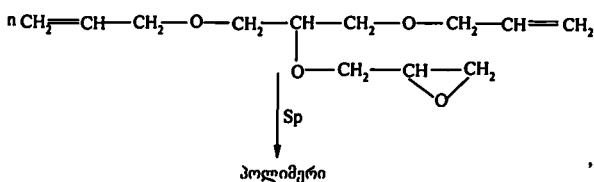
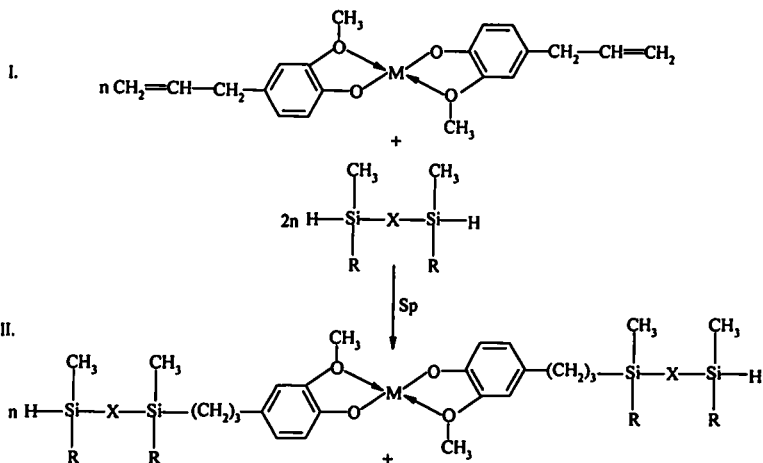
მიღებული ხელატების დიფერენციულ-თერმული და თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის საფუძველზე შეგვიძლია დავასკენათ, რომ ისინი წარმოადგენენ მდგრად სტრუქტურებს 200–240 °C-მდე გაცხელებისას, ხოლო ინტენსიურ დაშლას ადგილი აქვს 300 °C-მდე გაცხელებისას.

ჩვენს მიერ შესწავლილია პოლიმეროქსილირების რეაქციები, სადაც DAE-თან და დიჰიდრიდსილოქსანებთან ერთად მესამე კომპონენტად შევიყვანეთ ჩვენს მიერ დასინთეზებული ხელატები. რეაქციები, მშრალი არგონის არეში, სპიიერის კატალიზატორის თანაობისას ორ საფეხურად მიმდინარეობს (სქემა 5) [133]:

მიღებული პოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა, შესაბამისად, ელემენტური ანალიზისა და შთანთქმის IR სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. IR სპექტრებში ნაპოვნი შემდეგი ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები: Si-O-Si (1020–1150 სმ<sup>-1</sup>); Si-Me (1250–1265 სმ<sup>-1</sup>); Si-Ph (1440 სმ<sup>-1</sup>); CH<sub>2</sub> (710–740 სმ<sup>-1</sup>, 1460 სმ<sup>-1</sup>, 2970 სმ<sup>-1</sup>); C-H (ალკილის და შესაბამისად, ფენილის რადიკალებში) (2890–2970 სმ<sup>-1</sup>; 3090–3100 სმ<sup>-1</sup>), ორჩანაცვლებული ბენზოლის ბირთვი (810–820 სმ<sup>-1</sup>), ეპოქსიდური ჯგუფი (920 სმ<sup>-1</sup>), M-O ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (428–462 სმ<sup>-1</sup>).

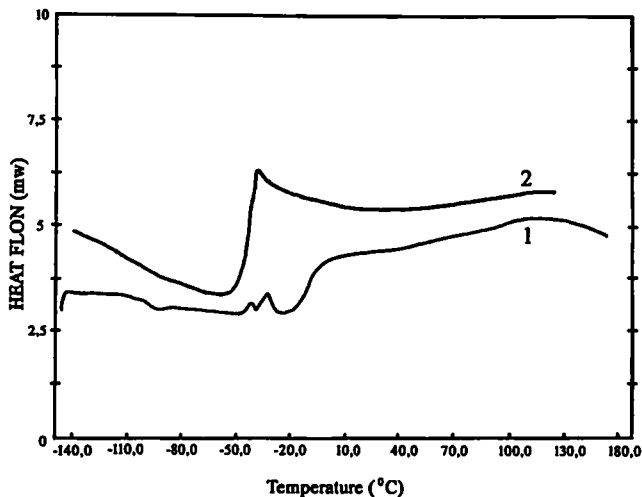
DTA და TGA ანალიზის მეთოდებით შესწავლილ იქნა მიღებული პოლიმერების თერმოჟანგითი მდგრადობა. დადგენილ იქნა, რომ ზემოაღნიშნული ხელატური ფრაგმენტების მაკრომოლეკულის ძირითად ჯაჭვში შეყვანით მოდიფიცირე-

ბული პოლიმერების თერმოჟანგითი დესტრუქცია მიმდინარეობს მნიშვნელოვნად უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე არამოდიფიცირებული პოლიორგანოკარბოსილოქსანებისა.

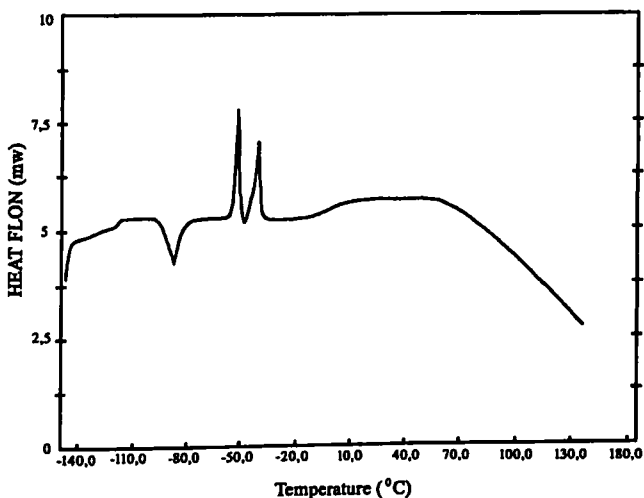


(სქემა 5)

მიღებული პოლიმერების რენტგენოფაზური ანალიზის (ნახაზი 4) და ლიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული (ნახაზი 12, 13) გამოკვლევების საფუძველზე დადგინდა იქნა, რომ დასინთეზებული პოლიმერები წარმოადგენენ ამორფულ სისტემებს. DSC ანალიზმა აჩვენა, რომ კარბოსილოქსანების ჯაჭვში ხისტი ხელატური ფრაგმენტის შეყვანისას მოდიფიცირებული პოლიმერის გამინების ტემპერატურა იზრდება -42-დან -12 + +6 °C-მდე მეტალის ბუნების მიხედვით (ნახაზი 12).



ნახაზი 12. V პოლიმერის (2) და Mn-შემცველი ხელატით მოდიფიცირებული შესაბამისი პოლიმერის (1) დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები (ცხრილი 1)

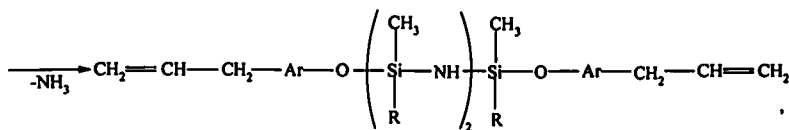
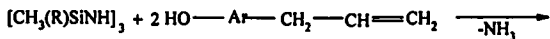


ნახაზი 13. Co-შემცველი ხელატით მოდიფიცირებული II პოლიმერის (ცხრილი 1) დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდი

## 2.2 ბის(აღლილფენოქსი)ორგანოსილაზანების და მათ ბაზაზე პოლი- ფუნქციური ოლიგომერების სინთეზი და შესწავლა: ახალი მიდგომები

უკანასკნელ წლებში განსაკუთრებულ ყურადღებას იქცევს ისეთი პოლიფუნქციური სილიციუმ-აზოტ შემცველი ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზი, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებულ არმატულ ბირთვში ჩანაცვლებულ უჯვრ რადიკალებს და სხვადასხვა რეაქციისუნარიან ჯგუფებს (Si-H, ეპოქსი, N-H და სხვ.). ასეთი სტრუქტურის პოლიმერების მისაღებად სრულიად ახალი შესაძლებლობები გამოავლინა უჯვრ დიფუნქციურ მონომერებთან დიჰიდრიდსილოქსანების კატალიზური პოლიჰიდროსილილირების კლასიკურმა მეთოდმა. შესაძლებელი გახდა პოლიმერების სტრუქტურათა მრავალფეროვნების მიღწევა, აგრეთვე, მათი სასურველი თვისებების მიზანმიმართული რეგულირება. თუმცა, მონომერების სტრუქტურის გართულებამ დღის წესრიგში დააყენა ზემოაღნიშნული რეაქციის კვლევებისადმი არატრადიციული მიდგომის აუცილებლობა. ასეთი ტიპის პოლიმერების სინთეზი იმითაც არის საინტერესო, რომ ისინი წარმატებით შეიძლება იქნას გამოყენებული ნანოჰიბრიდებში, აგრეთვე, მთელი რიგი უმნიშვნელოვანესი სამრეწველო პოლიმერების (ფენოლფორმალდეჰიდური ფისები, პოლიკარბონატი, რეზინები სილოქსანური და კარბოჯაჭვური ელასტომერების ბაზაზე, პოლიეპოქსიდები და სხვ.) მოდიფიკაციისთვის [134-136].

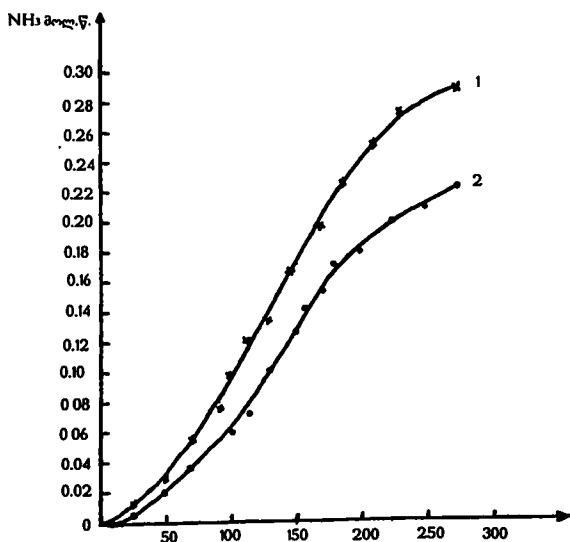
ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა ბის(აღლილფენოქსი)ორგანოსილაზანებთან დიჰიდრორგანოსილოქსანების პოლიმერების რეაქციები როგორც მასაში, ისე მშრალ ტოლუოლში, არგონის არეში, სპაიერის (Sp) კატალიზატორის თანდასწრებით. ბის(აღლილფენოქსი)ორგანოსილაზანები მიღებულია ორგანოციკლოტრიო(ტეტრა)სილაზანების აღლილფენოლებთან [ორთო-აღლილფენოლი (ო-აფ), 4-აღლილ-2-მეთოქსიფენოლი] ურთიერთქმედებით მასაში, საწყის ნაერთთა სხვადასხვა მოლური თანაფარდობისას [137]. ორგანოციკლოსილაზანების აღლილფენოლებთან რეაქცია მასაში ადვილად მიმდინარეობს 80-90 °C ტემპერატურაზე, ამიაკის გამოყოფით, შემდეგი ზოგადი სქემის თანახმად:



სადაც  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_3$

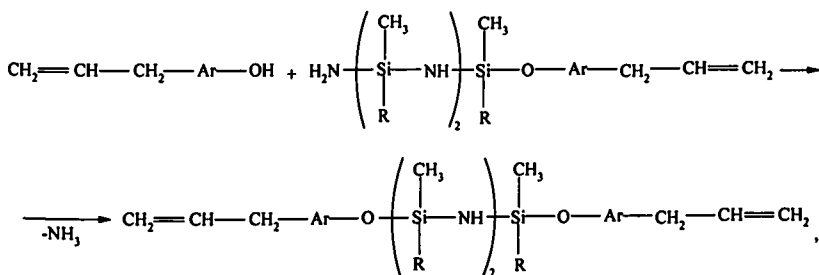
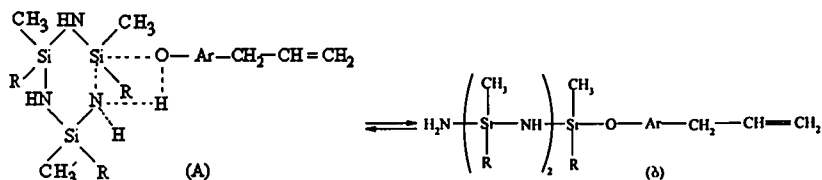
(სქემა 6)

რეაქციების მიმდინარეობის კონტროლი ხდებოდა გამოყოფილი ამიაკის რაოდენობის განსაზღვრით მისი წყალხსნარის 0,1 გოგირდმჟავით გატიტრებით (ნახაზი 14).



ნახაზი 14. ორთო-ალილფენოლის ორგანოციკლოტრისილაზანებთან (1:1) ურთიერთქმედების (მასაში) დროს გამოყოფილი ამიაკის, რეაქციის დროზე დამოკიდებულების მრუდები: 1 - ო-აფ :  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ ; 2 - ო-აფ :  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiNH}]_3$ ;  $T_{\text{რეაქ}}=90^\circ\text{C}$ .

შევისწავლეთ აღნიშნული რეაქციის მიმდინარეობის ზოგადი კანონზომიერებანი და სავარაუდო მექანიზმი. რეაქციის მიმდინარეობისთვის დამახასიათებელია ინდუქციურობის პერიოდი (ნახაზი 14), რომლის ხანგრძლივობა ძირითადად დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალის ბუნებაზე. ინდუქციურობის პერიოდი დაკავშირებული უნდა იყოს გარდამავალი კომპლექსის (A) წარმოქმნასთან (სქემა 7). A კომპლექსი თავის მხრივ, იშლება კიდურა ამინოჯგუფების შემცველი შუალედური პროდუქტის – ხაზოვანი ალილსილაზანის – წარმოქმნით, რომელიც რეაგირებს ალილფენოლის მეორე მოლეკულასთან ამიაკის გამოყოფით და დიალილსილაზანის წარმოქმნით [137]. რეაქცია მოცემული სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



სადაც  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_3$

(სქემა 7)

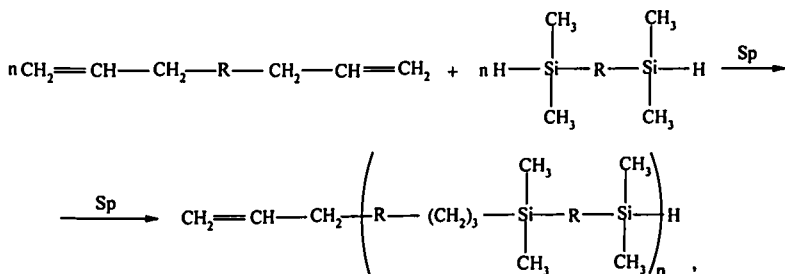
დადგენილ იქნა რომ რეაქციის ძირითად სტადიებს წარმოადგენს ციკლის გახლეჩა და ხაზოვანი, ამინოჯგუფების შემცველი ალილსილაზანების, აგრეთვე უემო-აღნიშნული შუალედური ამინოსილაზანების ალილფენოლებთან ურთიერთქმედებით დიალილსილაზანების წარმოქმნა. სავარაუდოა, რომ წარიმართოს ბის(ალილფენ-

ოქსიორგანოსილაზანის NH ჯგუფებთან H<sub>2</sub>N-Si≡ ჯგუფების ურთიერთქმედების რეაქცია ტრისილილამინოჯგუფების წარმოქმნით. ≡Si-NH-Si≡ ჯგუფებთან სტერიული დაბრკოლებებისა და H<sub>2</sub>N-Si≡ ჯგუფების მცირე შუალედური კონცენტრაციის გამო, ასეთი რეაქციის მიმდინარეობის ალბათობა ძალიან მცირეა, ამიტომ ტრი-ალილსილაზანის წარმოქმნა მხოლოდ მაღალ ტემპერატურაზეა (150-170 °C) შესაძლებელი.

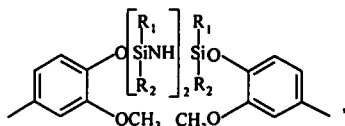
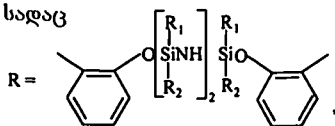
დიალილსილაზანების მიღების მეთოდს, გააჩნია ტექნოლოგიური უპირატესობები, რაც შემდეგში მდგომარეობს:

1. რეაქცია მიმდინარეობს გამხსნელის, კატალიზატორის და ქლორწყალბადის აქცეპტორის გამოყენების გარეშე;
2. თანამდე პროდუქტის მოცილება დიდ სიმწელესთან არ არის დაკავშირებული;
3. აღვილია რეაქციის მიმდინარეობის კონტროლი გამოყოფილი ამიაკის რაოდენობრივი განსაზღვრით.

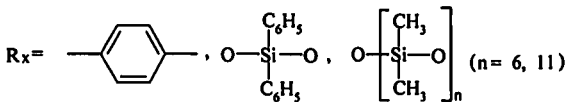
ჩატარებულ იქნა მიღებულ ბის(ალილფენოქსი)ორგანოსილაზანებთან დიჰიდრიდორგანოსილოქსანების და 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლის [138] პოლიმერთების რეაქციები, როგორც მასაში, ისე მშრალ ტოლუოლში, არგონის არეში, სპაიერის კატალიზატორის თანდასწრებით, რეაქციები შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



სადაც

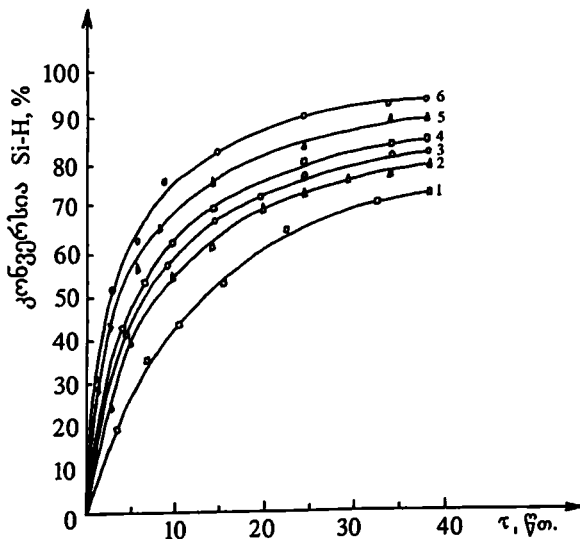


(R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)



(სქემა 8)

რეაქციის მიმდინარეობის კონტროლი ხდებოდა ყოველ მოცემულ მომენტში აქტიური წყალბადის განსაზღვრით (ნახაზი 15). აღნიშნულ კინეტიკურ მრუდებზე დაყრდნობით შესწავლილი იქნა საწყისი მონომერების აგებულების გავლენა პოლიმერთების რეაქციების სიჩქარეზე, აგრეთვე განსაზღვრულ იქნა რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობები (ცხრილი 6).



ნახაზი 15. პოლიმერთების რეაქციის დროს (სქემა 8) Si-H ბმის კონვერსიის დროზე დამოკიდებულების მრუდები:

1-IV; 2-V; 3-II; 4-III; 5-VI; 6-VII (ცხრილი 5).

ცხრილი 6. ა,ω-დიორიდორგანოსილოქსანების და 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)-ბენზოლის დიალილსილაზანთან (DAS)\* ურთიერთქმედების რეაქციის პირობები, და მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი მახასიათებლის მნიშვნელობები

№	დიორიდორგანოსილოქსანები და 1,4-ბის(დიმეთილსილილ)ბენზოლი	რეაქციის ტემპერატურა T °C	რეაქციის დრო, სთ	გამოსავლიანობა, %	$\eta_{sp}$	რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, $k \cdot 10^{-3}$ ლ მოლი <sup>-1</sup> წმ. <sup>-1</sup>
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	60	10	96,6	0,17	1,54
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	10	85,5	0,10	3,29
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_{17} \quad \text{C}_6\text{H}_{17} \end{array}$	60	10	94,6	0,11	1,54
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	12	97,0	0,21	2,78
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70	12	96,2	0,25	2,38
VI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_6 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	60	12	96,4	0,19	4,88
VII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{11} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	60	12	91,7	0,22	3,97

\* )  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

პოლიმერების რეაქციის პროდუქტები წარმოადგენს ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნად, ოპტიკურად გამჭვირვალე ძლიერ ბლანტ სითხეებს ან მყარ, ელასტიურ ნივთიერებებს. განსაზღვრულ იქნა მიღებული ნაერთების ხვედრითი სიბლანტის მნიშვნელობები და აღნიშნულ პარამეტრზე დაყრდნობით გამოთვლილ იქნა მოლეკულური მასების და n-ის მნიშვნელობები (ცხრილი 7). მათი შედგენილობა და აღნაგობა დადგინდნ იქნა შესაბამისად, ელემენტური ანალიზის და IV სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. IV სპექტრში შეინიშნება Si-NH და Si-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 915-925 სმ<sup>-1</sup> და 990-1000 სმ<sup>-1</sup> უბანში, აგრეთვე Si-CH<sub>3</sub>, Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH ჯგუფებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები შესაბამისად, 1250 სმ<sup>-1</sup>, 1430 სმ<sup>-1</sup>, 1445 სმ<sup>-1</sup>, 1600 სმ<sup>-1</sup>, 1620-1630 სმ<sup>-1</sup> უბნებში.

მიღებული პოლიმერების ელემენტური ანალიზის (Si, %) შედეგები შეესაბამება პოლიმერების რეაქციის აღნიშნული სქემის თანახმად (სქემა 8) წარმოქმნილ სტრუქტურას, რაც რეაქციის ნატარების პირობებში, გამორიცხავს დიალილური ნაერთების კომოპოლიმერზაციის რეაქციის მიმდინარეობის შესაძლებლობას. ამავე მოსაზრებას ადასტურებს ის ფაქტი, რომ რეაქციის პროდუქტები, შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე (150-160 °C), ვაკუუმში, 2-3 საათის განმავლობაში გაცხელებისას, არ კარგავენ ხსნადობას.

ცხრილი 7. მიღებული ნაერთების მოლეკულური მასების და n-ის მნიშვნელობები

№*	I	II	III	IV	V	VI	VII
η <sub>sp</sub>	0,17	0,10	0,11	0,21	0,25	0,19	0,22
M <sub>n</sub> **	27420	12273	14179	37766	49183	32453	40524
n	44	18	17	46	56	30	28

\*) შესაბამისობაშია ცხრილი 6-თან.

\*\*) M<sub>n</sub>=η[5000]<sup>1,515</sup>

ჩვენს მიერ შერჩეული დიჰიდრიდული მონომერების შედარებითი რეაქციის-უნარიანობის განსაზღვრის მიზნით, გამოყენებულ იქნა ალგებრულ-ქიმიური მეთოდი, კერძოდ, ქვაზი-რნბ მატრიცა, 2.1 თავში განხილული დიალილგლიციდილეთერთან - Si(RR')H ჯგუფების მიერთების რეაქციებში დიჰიდრიდსილოქსანების შედარებითი

აქტიურობის რიგის დადგენის მეთოდის ანალოგიურად. აღნიშნული მიდგომის ფარგლებში, დიჰიდრიდსილოქსანების სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებული რადიკალების ( $R$  და  $R^1$ ) ბუნების გათვალისწინებით, ამ შემთხვევაშიც, შესაძლებელი გახდა კორელაციური განტოლების შედგენა, რომელიც გამოხატავს დამოკიდებულებას – «აღნაგობა-თვისება»:

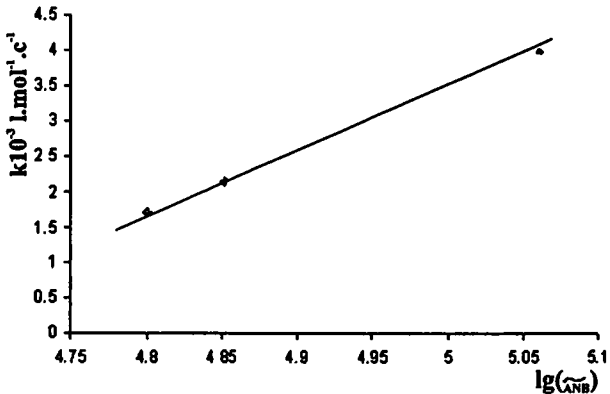
$$k = a \lg(\Delta \bar{\sigma}_{Si}) + b$$

სადაც  $k$  რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა;  $\lg(\Delta \bar{\sigma}_{Si})$  რნბ მატრიცის შესაბამისი დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმია.  $a$  და  $b$  რიცხვები გამოითვლება უმცირეს კვადრატთა მეთოდით:  $a=6,792 \cdot 10^{-3}$ ,  $b=3,083 \cdot 10^{-3}$ . კორელაციის კოეფიციენტი  $r=0,9788$  (ცხრილი 8). ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევების შედეგები თვალსაჩინოდ ილუსტრირდება შესაბამისი კინეტიკური მრუდების შედარებისას (ნახაზი 15).

ცხრილი 8. დიალილსილაზანებთან (DAS) დიჰიდრიდსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის სიჩქარის მუდმივას და ქვაზი-რნბ მატრიცის დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმის მნიშვნელობები

№	დიჰიდრიდსილოქსანები	რეაქციის სიჩქარის მუდმივა $k \cdot 10^{-3}$ , ლ.მოლი <sup>-1</sup> წმ. <sup>-1</sup>	$\lg(\Delta \bar{\sigma}_{Si})$
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,54	4,78
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,38	4,85
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad [\text{CH}_3]_{11} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3,97	5,06

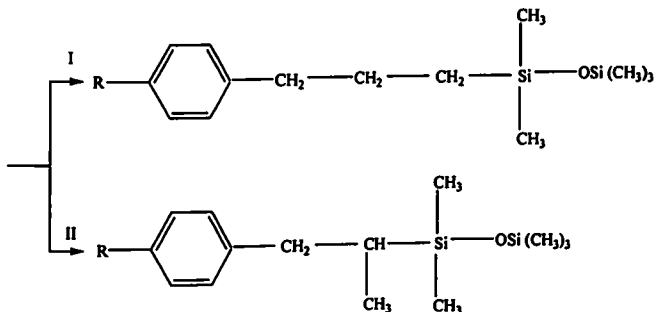
მიღებული კორელაციის შედეგები (ცხრილი 8) თვალსაჩინოდ ილუსტრირდება მათი გრაფიკული გამოსახვით (ნახაზი 16)

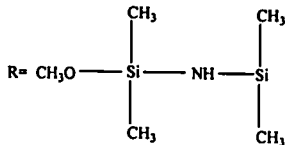


ნახაზი 16. პოლიმერების რეაქციის სიჩქარის მუდმივების მნიშვნელობების ქვაზი-რნბ მატრიცის დეტერმინანტის ათობითი ლოგარითმის სიდიდეზე დამოკიდებულების გრაფიკული გამოსახვა

აღილის ჯგუფთან ჰიდრიდსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმართულების ( $\alpha$ - ან  $\beta$ -აღუქტის წარმოქმნა) დადგენის მიზნით ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით (AM1 და MM2) გამოთვალეთ შესაბამისი მოდელებური სისტემების (სქემა 9) წარმოქმნის სიბოზს მნიშვნელობები.

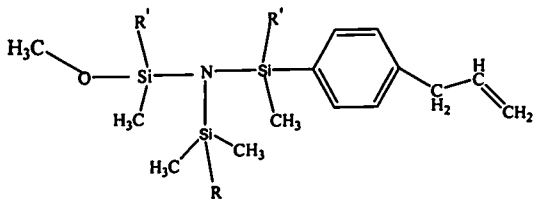
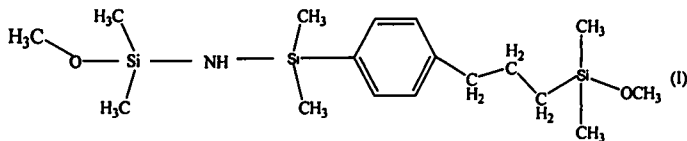
$\Delta H^I_{\text{წარმ.}} = -1067,77$  კჯ ( $\alpha$  აღუქტი),  $\Delta H^{II}_{\text{წარმ.}} = -1050,67$  კჯ ( $\beta$  აღუქტი).





(სქემა 9)

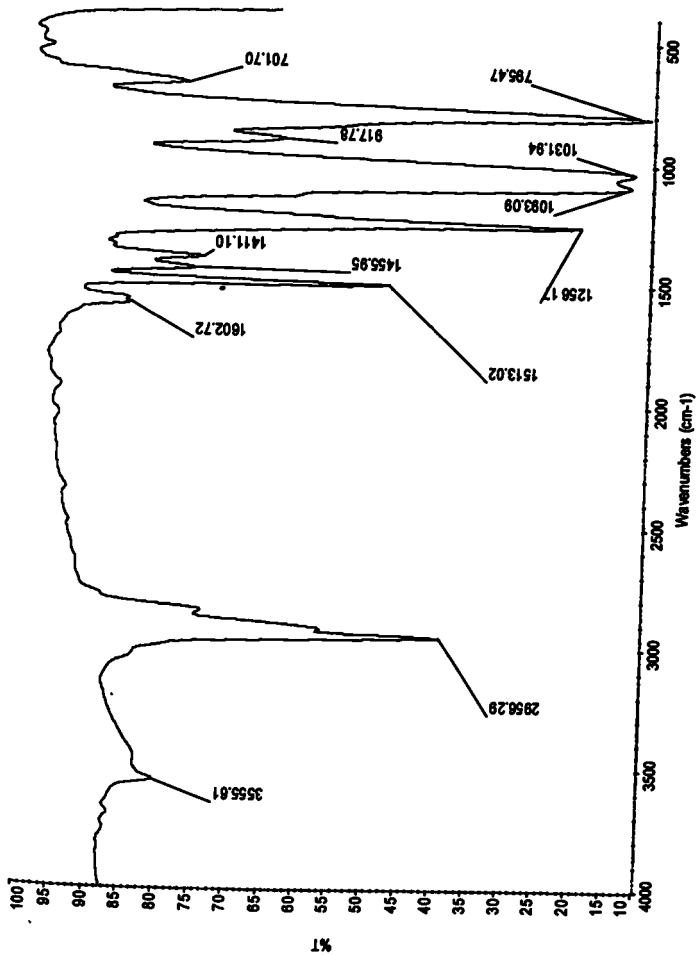
დიალილსილაზანებთან დიჰიდრიდნაერთების პოლიმერთების შემთხვევაში, მოსალოდნელი იყო, აგრეთვე ძირითადი პროცესის კონკურენტული რეაქციის - დეჰიდროკონდენსაციის (დიალილსილაზანების N-H და დიჰიდრიდნაერთების Si-H ჯგუფების ურთიერთქმედება) მიმდინარეობა ტრისილილაზოტის ჯგუფის წარმოქმნით. იმის დასადგენად, თუ მათგან რომელი რეაქციის - პოლიმერთების თუ დეჰიდროკონდენსაციის - მიმდინარეობა უფრო მეტად სააღბათო, ჩავატარეთ შესაბამისი ორი მიმართულებით წარმოქმნილი რეაქციის პროდუქტების ძირითადი ენერგეტიკული მახასიათებლების ქვანტურ-ქიმიური გამოთვლები. ისევე როგორც ზემოთ განხილულ შემთხვევებში (თავე 2.1), გამოთვლის მეთოდად გამოყენებული იქნა AM1 მეთოდი, ხოლო მოლეკულათა გეომეტრიის ოპტიმიზაციისათვის-MM2 მეთოდი. გამოთვლების გამარტივების მიზნით, შერჩეულ იქნა რამდენიმე მოდელოური სისტემა, რომლებიც უფრო ახლოს არიან რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ რეალურ სისტემებთან [138]:



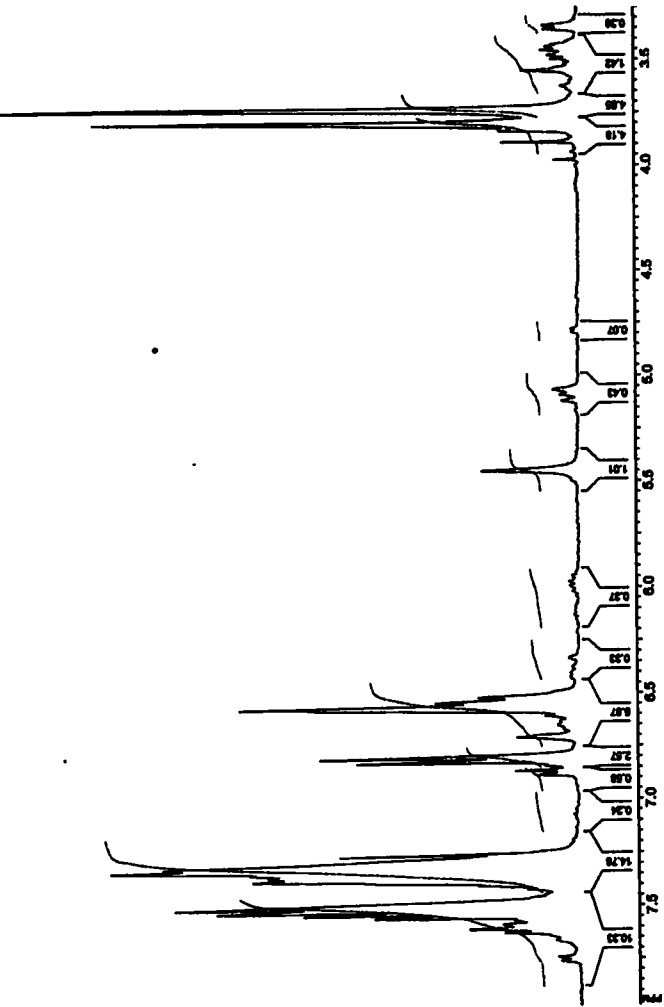
R=OCH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub> (II); R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub> (III); R=R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IV);

მათი წარმოქმნის სიბოხს გამოთვლამ გეჩვენა, რომ უფრო მეტად სააღბათოთა I სტრუქტურის პროდუქტის წარმოქმნა, რომლის  $\Delta H^{\text{I}}_{\text{წარმ}} = -1067,77$  კჯ. (II სტრუქტურის პროდუქტის  $\Delta H^{\text{II}}_{\text{წარმ}} = -928,76$  კჯ.). მოდელურ ნაერთებში (III, IV) სილიციუმის ატომებთან სტერიული ფაქტორის გაზრდით, კიდევ უფრო მცირდება შესაბამისი სტრუქტურის წარმოქმნის ალბათობა (III:  $\Delta H^{\text{III}}_{\text{წარმ}} = -571,74$  კჯ.; IV:  $\Delta H^{\text{IV}}_{\text{წარმ}} = -301,17$  კჯ.). მიუხედავად იმისა, რომ მესამეული აზოტის შემცველი სტრუქტურების წარმოქმნა თერმოდინამიკურად სააღბათოთა, რეალური სისტემების შემთხვევაში, რეაქციის სათანადო პირობებში (70–90 °C) ჩატარებისას, მოლეკულური წყალბადის გამოყოფა არ შემჩნეულა. ამასთან, რეაქციის პროდუქტების 0V სპექტრებში (ნახაზი 17) ტრისილიდაზოტის ჯგუფის შთანქმის შესაბამისი ზოლები (945–955 სმ<sup>-1</sup>) არ დაფიქსირებულა. როგორც ჩანს, მოცემულ შემთხვევაში უფრო ხელსაყრელია კიდურა Si–H ბმების ალილის ჯგუფთან ურთიერთქმედება, ვიდრე მეზობელ სილიციუმის ატომებთან დაკავშირებულ ორგანული რადიკალებით გარემოცულ NH ჯგუფთან. რაც განაპირობებს რეგულარული აღნაგობის ხაზოვანი მაკრომოლეკულური ჯაჭვის წარმოქმნას.

დასინთეზებული პოლიმერების <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრებში (ნახაზი 18, 19) (განიხილება V და VI – პოლიმერის მაგალითზე, ცხრილი 6) შეინიშნება ≡Si–CH<sub>3</sub> დაჯგუფების მეთილის ჯგუფის პროტონების სინგლეტური რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 0,03–0,44 ემწ. <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრებში აგრეთვე შეინიშნება სიგნალი 0,80–0,62 ემწ., რომლებიც შეესაბამება Si–CH<sub>2</sub> ჯგუფების მეთილენის პროტონებს და მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით უბანში 6,6–7,5 ემწ., რომლებიც შეესაბამებან ფენილის ჯგუფის პროტონებს. დასინთეზებული პოლიმერების <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრებში შემჩნეული რეზონანსული სიგნალები 5,1–5,2 ემწ. შესაძლებელია მეთაკუთნოთ ჯგუფის პროტონებს. ტრიპლეტური სიგნალი 1,28 ემწ. და 1,62 ემწ. შესაბამება Si–CH(CH<sub>3</sub>) დაჯგუფების მეთინის ჯგუფის პროტონებს (ნახაზი 18, 19). 1,28 ემწ. და 1,62 ემწ.

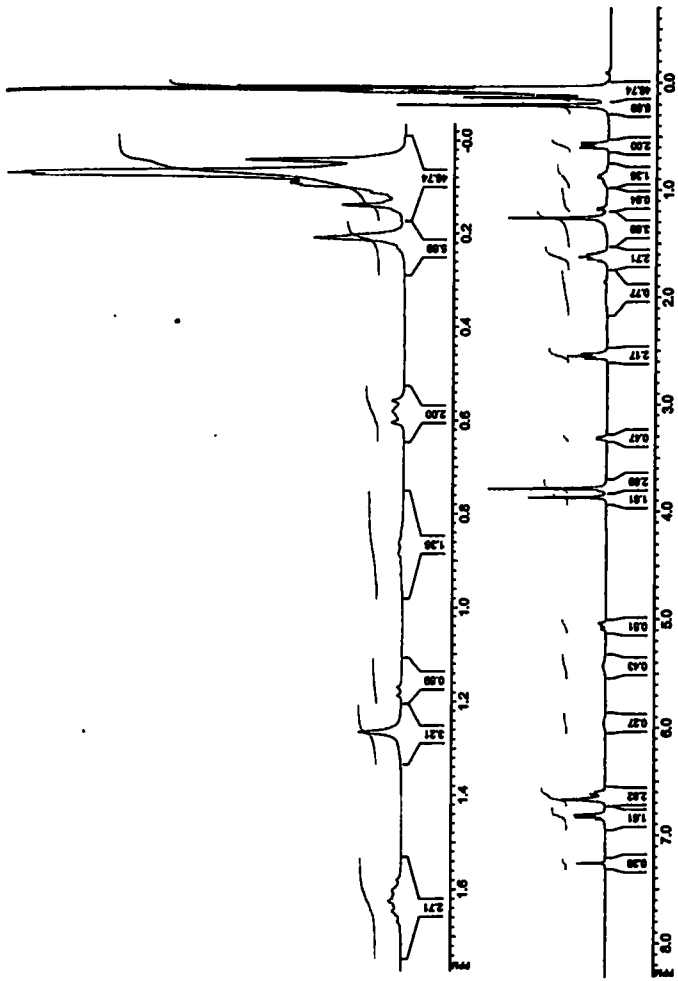


ნახაზი 17. III პოლიმერის (ცხრილი 5) ინფრაწითელი სპექტრი

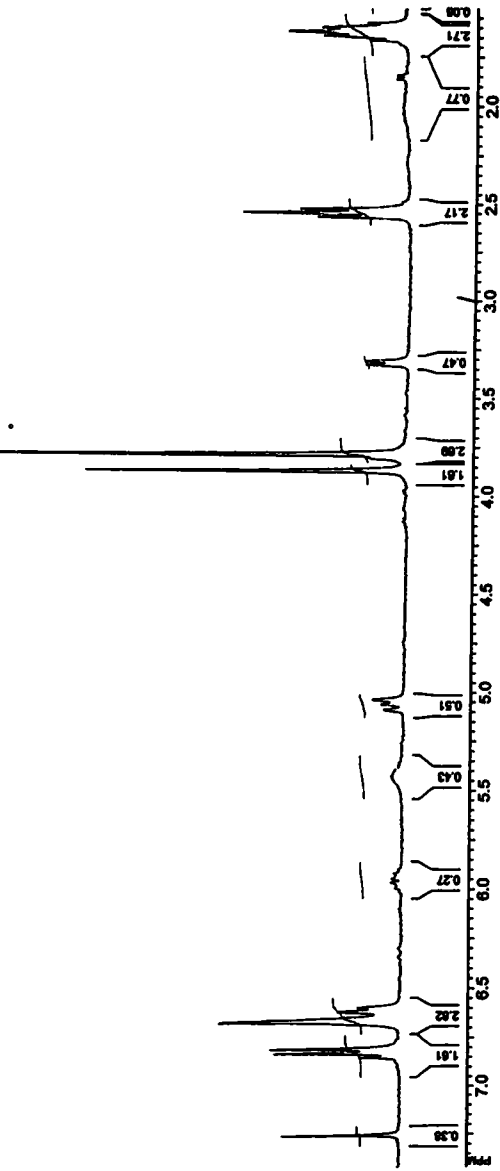


ნახაზი 18. Vპოლიმერის  $^1\text{H}$  მზრ სპექტრი (ცხრილი 6)



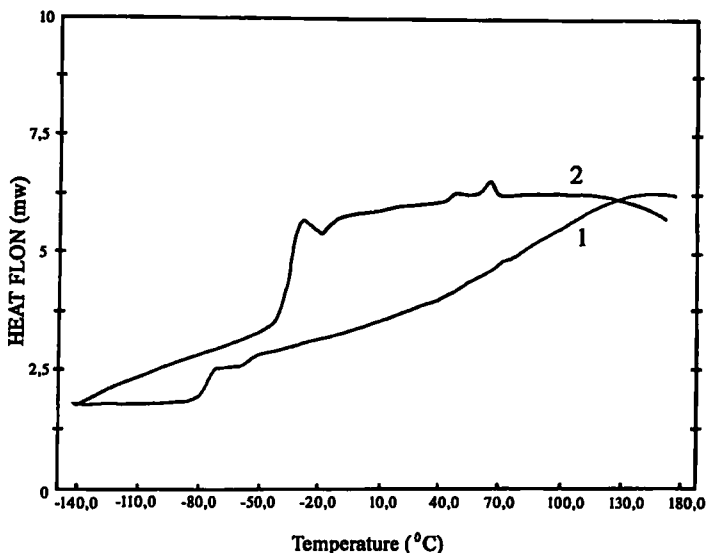


ნახაზი 19. VI პოლიმერის <sup>1</sup>H მრ სპექტრი (ცხრილი 6)



ნახაზი 19. VI პოლიმერის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრი (ცხრილი 6)

დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული (ნახაზი 20) და რენტგენოგრაფიული გამოკვლევების საფუძველზე დადგენილ იქნა, რომ მიღებული პოლიმერები წარმოადგენენ ამორფულ სისტემებს. დადგენილ იქნა, რომ ჯაჭვთაშორის მანძილის და გამინების ტემპერატურის მნიშვნელობა დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული რადიკალის ბუნებაზე.



ნახაზი 20. VI (1) და IV(2) პოლიმერის (ცხრილი 5) დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები

დასინთეზებული პოლიმერების თერმოგრაფიმეტრულმა და დიფერენციულ-თერმულმა გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ მიღებული ოლიგომერების სითბომდგრადობა აღემატება კიდურა ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიდიმეთილსილოქსანების და კარბოსილოქსანების სითბო- და თერმოჟანგვით მდგრადობას. ზემოაღნიშნულ პოლიმერებთან შედარებით, მიღებული პოლიფუნქციური კარბოსილაზასილოქსიარილენური პოლიმერების თერმოჟანგვითი მდგრადობის გაზრდა, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია გარკვეულ ტემპერატურაზე (DTA მრუდზე 220–280 °C ტემპერატურული ინტერვალის შესაბამისი ეგზოთერმული პიკები, VIII პოლიმერი, ცხრილი 5), პოლიმერების ფუნქციური ჯგუფების მონაწილეობით

„გააკრვის“ პროცესების შედეგად შუალედური სამგანზომილებიანი მდგრადი სტრუქტურების წარმოქმნასთან, რომელთა ინტენსიური დაშლა იწყება 350 °C ზემოთ. VIII ოლიგომერის (ცხრილი 6). TGA მრუდზე დაყრდნობით, 350–450 °C-ზე თერმოჰანგეითი დესტრუქციისთვის გამოთვლილი უფექტური აქტივაციის ენერჯის (Eფე) მნიშვნელობა არის 58,6 კჯ/მოლი, რაც რამდენადმე აღემატება კიდურა ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიორგანოკარბოსილოქსაზანებისთვის გამოთვლილი ანალოგიური მახასიათებლის მნიშვნელობას (48–50 კჯ/მოლი).

ჩვენს მიერ შესწავლილია აგრეთვე, მიღებული დიალილსილაზანებით ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის მოდიფიკაციის შესაძლებლობა. გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ დიალილსილაზანების შეყვანით ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის ნიმუშებში ადგილი აქვს მისი ზოგიერთი თვისების (მაგალითად, სიმტკიცე კუმშვაზე, სიმტკიცე ღუნვაზე) გაუმჯობესებას (ცხრილი 9), ამასთან, ფისის მთელი რიგი ძირითადი თვისებები შენარჩუნებულია.

გარდა ზემოაღნიშნულისა, წინასწარი გამოკვლევებით დადგინდა იქნა, რომ დასინთეზებული მონომერები და პოლიმერები წარმატებით შეიძლება იქნას გამოყენებული კარბოჯაჭვური ელასტომერების ბაზაზე რეზინების მოდიფიკაციისთვის [109] და ელექტროგამტარი კომპოზიციების შემკრავებად [110].

ცხრილი 9. მოდიფიცირებული ფენოლფორმალდეჰიდური ფისების  
ზოგიერთი თვისება

№*	d სიმკვრივე, გ/სმ <sup>3</sup>	ρ გამტ. ომი. სმ	σ კუმშ. მპა	σ ღუნვაზე, მპა	ხვედრითი დარტყმის სიბლანტე, კგ.სმ/სმ <sup>2</sup>
I	1,83	53,28	21,22	19,8	2,76
1%A	1,86	52,64	28,29	17,1	2,65
3%A	1,89	52,70	42,44	26,3	2,94

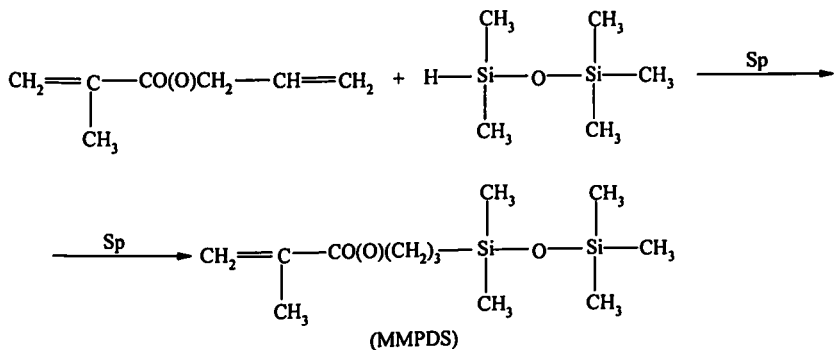
\*) I - არამოდიფიცირებული ფისი.

A - 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლი: ტრიმეთილტრივინილციკლოტეტრასილაზანი (2:1).

## 2.3 სილიციუმ- და ფთორშემცველი კარბოფუნქციური ოლიგომერები და პოლიმერები ოლიგომორგანოჰიდრიდსილოქსანების, ეპოქსიდების და სილიციუმორგანული აკრილატების ბაზაზე

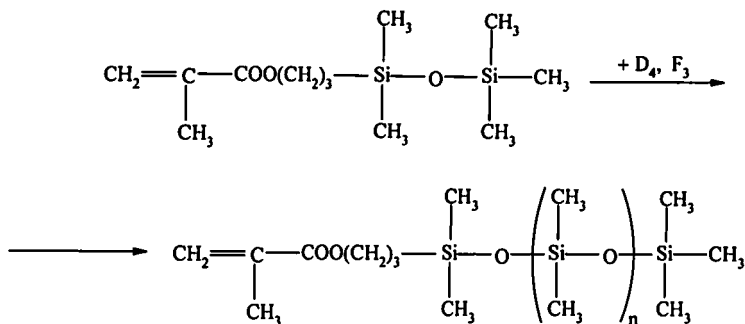
სამრეწველო პოლიმერების (კარბოჯაჭური კაუნუკები, პოლიეპოქსიდები) მოდიფიკატორების სინთეზის ერთ-ერთ ხელმისაწვდომ გზას წარმოადგენს მეთაკრილური ჯგუფების შემცველი დიფუნქციური ორგანოსილოქსანების მიღება. დღეისათვის კვლავ აქტუალურია პოლიმერული მასალების შექმნა ისეთი თვისობრივი მახასიათებლების კომპლექსით, როგორიცაა: მაღალი თერმო- და სითბომდეგობა, მექანიკური სიმტკიცე, ელექტროიზოლაციური თვისებები, ტენიანობის მიმართ მდგრადობა და სხვ. პერსპექტიული აღმოჩნდა ტექნიკაში ფართოდ გამოყენებული ორგანული პოლიეპოქსიდების მოდიფიკაცია ზოგიერთი სახის სილიციუმორგანული ოლიგომერებით, რაც მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და თერმული მახასიათებლების მქონე ახალი ტიპის პოლიმერული კომპოზიტების შექმნის შესაძლებლობას იძლევა.

ჩვენს მიერ დასინთეზებული იქნა სილიციუმორგანული პოლიმეთაკრილატები და პოლიეპოქსიდები, რომელთა საფუძველზე მიღებულ იქნა სხვადასხვაგვარი პოლიმერული მასალები თვისებათა საინტერესო კომპლექსით. საწყის ნაერთად გამოყენებულ იქნა სილიციუმორგანული მეთაკრილატი, რომელიც მიიღება პენტამეთილდისილოქსანის ჰიდროსილირებით ალილმეთაკრილატთან (AMA) სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს [63]:



(სქემა 10)

შევისწავლეთ მიღებული მეთაკრილოილოქსიმეთილქენტამეთილდისილოქსანის (MMPDS) თანაოლიგომერიზაციის რეაქციები ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან (D<sub>4</sub>) და ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან (F<sub>3</sub>), სულფოკატიონური კატალიზატორის „KY-23“ და რადიკალური პოლიმერიზაციის ინიზიტორის (პიდროქინონი 0,5 %) თანაობისას, ინერტულ არეში (სქემა 11, ცხრილი 10). რეაქცია შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



სადაც R=CH<sub>3</sub> (D<sub>4</sub>) ; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(F<sub>3</sub>)

(სქემა 11)

რეაქცია ჩატარებულ იქნა, როგორც მასაში, ისე მშრალი ტოლუოლის არეში (2M ხსნარი), სხვადასხვა ტემპერატურაზე, საწყის ნაერთთა სხვადასხვა მოლური თანაფარდობის პირობებში. რეაქციის მიმდინარეობის კონტროლი ხდებოდა ხედრითი სიბლანტის ცვლილების განსაზღვრით დროში. დადგენილ იქნა, რომ მიღებული თანაოლიგომერის η<sub>sp</sub>-ის დროში ცვლილება და ციკლის ხარჯი (კონვერსია) იმყოფება სიმბატურ დამოკიდებულებაში.

ექსპერიმენტის საფუძველზე დადგენილია, რომ რეაქციის ჩატარების პირობები (ტემპერატურა, კონცენტრაცია, კატალიზატორის რაოდენობა) მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს წარმოქმნილი პროდუქტის მოლეკულური მასის და გამოსავლიანობის მნიშვნელობაზე (ცხრილი 10). ტემპერატურის და ფთორშემცველი კომპონენტების მოლური წილის გაზრდით მეტათეზისის (სილოქსანური ფრაგმენტების ჩანერგვის) რეაქცია უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს. ამასთან, ადგილი აქვს

მიღებული თანაოლიგომერის  $\eta_{sp}$ -ის ზრდას (ცხრილი 10). ანალოგიური ეფექტი შეინიშნება რეაქციის მასაში ჩატარებისას. რეაქციის შედეგად (აქროლადი კომპონენტების შემცირებული წნევის ქვეშ მოცილების შემდეგ) წარმოიქმნება მოთეთრო ფერის, ოდნავ ბლანტი, ჩვეულებრივ და ამიდურ ორგანულ გამხსნელებში (მაგალითად, ტოლუოლი, DMFA) კარგად ხსნადი ნაერთები (ცხრილი 10).

ცხრილი 10. (მეთაკრილოილოქსიმეთილ)პენტამეთილდისილოქსანის  $D_4$ -თან და  $F_3$ -თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პირობები, მიღებული პროდუქტების ზოგიერთი თვისება

№	მოლური თანაფარდობა			$\eta_{sp}$	$M'$	$M''$	k, ლ.მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>	ვინილის ჯგუფი, %
	MMPDS	$D_4$	$F_3$					
I	1	3		0,023	1324	1096	$5,7 \cdot 10^{-3}$	2,05
II	1	7		0,036	2610	2282	—	1,02
III	1	10		0,046	3784	3172	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,71
IV	1		6	0,014	624	1757	—	—
V	1		9	0,032	2183	2533	—	—

\*)  $M_n = [\eta \cdot 5000]^{1,515}$

\*\*) M – გამოთვლილი

მიღებული ნაერთების (სქემა II) მოლეკულური მასები განსაზღვრულ იქნა ვისკოზიმეტრული მეთოდის გამოყენებით ხოლო  $n$ -ის მნიშვნელობა განსაზღვრულ იქნა მათი მოლეკულური მასების მიხედვით (ცხრილი 10). მიღებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა ელემენტური, ფუნქციური ანალიზის და შთანთქმის  $IR$  სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. I-III ოლიგომერის (ცხრილი 10)  $IR$  სპექტრში ნაპოვნია  $C=C$ ,  $Si-O-Si$ ,  $Si-CH_3$ ,  $C-O-C$  ბმებისთვის

დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1610 სმ<sup>-1</sup>, 1420 სმ<sup>-1</sup>, 1090 სმ<sup>-1</sup>, 1160 სმ<sup>-1</sup>, 800 სმ<sup>-1</sup>, 1250 სმ<sup>-1</sup>, 1110-1115 სმ<sup>-1</sup>). ხოლო IV-V ოლიგომერის (ცხრილი 10) იწ სპექტრებში Si-O-Si, Si-CH<sub>3</sub>, C=O, C=C ბმებისთვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებთან ერთად (1040-1080 სმ<sup>-1</sup>, 1440 სმ<sup>-1</sup>, 1270 სმ<sup>-1</sup>, 1715 სმ<sup>-1</sup>, 1630 სმ<sup>-1</sup>) შეინიშნება C-F ბმისთვის (CF<sub>3</sub>) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1320 სმ<sup>-1</sup>), რაც ადასტურებს სილოქსანური მეთაკრილატების ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის მიმდინარეობას, (ამასვე ადასტურებს რეაქციის მსველელობისას ხვედრითი სიბლანტის ზრდა მისი ზღვრული მნიშვნელობის მიღწევამდე). ვინილური ჯგუფების რაოდენობრივი შემცველობა დადგენილ იქნა ბრომის რიცხვის განსაზღვრით (ცხრილი 10).

ოლიგომერ-I-ის თანაპოლიმერიზაციით მეთილმეთაკრილატთან (MMA) მიღებულ იქნა თანაპოლიმერები (1ა-1გ) (ბენზოლის პეროქსიდის თანაობით, 65 °C-ზე, მათი განსხვავებული მოლური თანაფარდობისას (1ა-1:1, 1ბ-1:5, 1გ-1:10). მიღებული თანაპოლიმერების (1ა-1გ) გამოკვლევა გეიხენა, რომ საწყისი ნაერთების ზემოთ აღნიშნული ყველა თანაფარდობის შემთხვევაში, რეაქცია მიდის ამორფული თანაპოლიმერების წარმოქმნით, რომლებიც ხასიათდებიან გამინების ტემპერატურის (Tg) შედარებით დაბალი მნიშვნელობით პოლიმეთილმეთაკრილატის Tg-თან შედარებით). თანაპოლიმერების მექანიკური თვისებები (მაგალითად, ღუნვაზე სიმტკიცის ზღვარი და დარტყმითი ხვედრითი სიბლანტე) დამოკიდებულია სილოქსანური ფრაგმენტის ჯაჭვის სიგრძეზე.

ცხრილი 11. თანაპოლიმერების 1ა-1გ და MMA - MMPDS-ის ზოგიერთი მექანიკური მახასიათებლის მნიშვნელობები

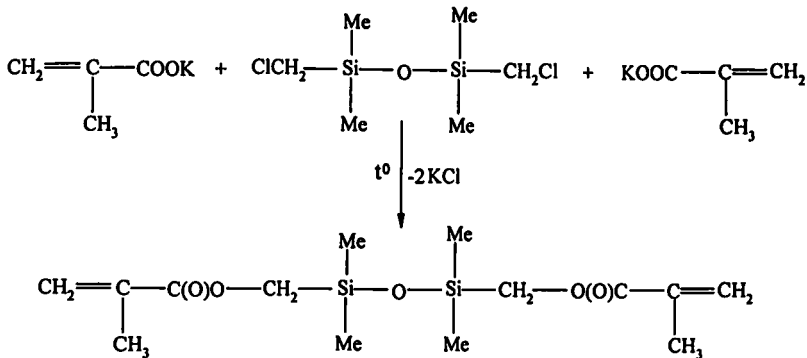
თანაპოლიმერები	ღუნვაზე სიმტკიცის ზღვარი, კგ/სმ <sup>2</sup>	დარტყმის ხვედრითი სიბლანტე, კგ/სმ <sup>2</sup>
MMA -MMPDS	1890	11,5
1ა	1550	8,4
1ბ	950	7,9
1გ	880	5,9

შესწავლილ იქნა მიღებული თანაპოლიმერების თერმოჟანგეითი მდგრადობა DTA და TGA შედეგებით (ცხრილი 12) დადგენილ იქნა, რომ საკელევი ნიმუშების მასის დანაკარგი კანონზომიერად მცირდება რიგში 1ა<1ბ<1გ სილოქსანური ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად. მიღებული თანაპოლიმერები 300 °C-მდე ავლენენ საკმაოდ მაღალ თერმოჟანგეით მდგრადობას. მათი ინტენსიური დაშლა შეინიშნება მხოლოდ 400 – 450 °C ტემპერატურულ ინტერვალში, 550 – 600 °C ზევით, ადგილი აქვს ნიმუშების, პრაქტიკულად, სრულ დაშლას.

ცხრილი 12. თანაპოლიმერების (1ა–1გ) მასის დანაკარგი მათი თერმოჟანგეითი დესტრუქციისას

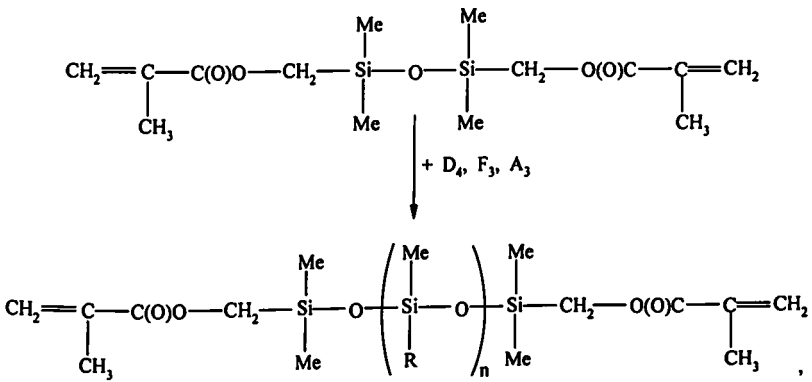
თანაპოლიმერები	ნიმუშის მასის დანაკარგი, %						
	200°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
1ა	2,5	7,5	17,2	29,8	57,1	78,8	89,5
1ბ	2,4	7,4	16,5	28,5	54,9	76,9	86,9
1გ	2,2	4,4	8,9	12,6	23,7	46,8	78,0

ჩვენს მიერ მიღებულ იქნა ოლიგომერული დიმეთაკრილატები 1,3-ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის (DMAS) კატალიზური თანაოლიგომერიზაციით სხვადასხვა აღნაგობის სამრეწველო ორგანოციკლოსილოქსანებთან. DMAS დასინთეზებულია ჩვენს მიერ, ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის თანახმად. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის შესაბამისად:



(სქემა 12)

ჩატარებულ იქნა მიღებული სილოქსანური დიმეთაკრილატის კატალიზური თანაოლიგომერიზაციის რეაქცია სხვადასხვა აღნაგობის ორგანოციკლოსილოქსანებთან, კერძოდ, ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან (D<sub>4</sub>), ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან (F<sub>3</sub>) და ტრიმეთილტრიფენილციკლოტრისილოქსანთან (A<sub>3</sub>) სულფოკატიონიტის - „KY-23“-ის, და რადიკალური პოლიმერიზაციის ინიზიტორის, პიდროქინონის (0,5-1 მას.%) თანდასწრებით (მშრალი არგონის არეში). თანაოლიგომერიზაციის რეაქცია შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



სადაც R=CH<sub>3</sub> (D<sub>4</sub>) ; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(F<sub>3</sub>)

(სქემა 13)

წარმოდგენილი თანაოლიგომერიზაციის რეაქცია ნატარებულ იქნა მასაში საწყისი მონომერების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობისას სხვადასხვა ტემპერატურაზე (ცხრილი 13). რეაქციის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ თანაოლიგომერიზაციის პროდუქტის ხვედრით სიბლანტესა და გამოსავლიანობაზე არსებით გავლენას ახდენს რეაქციის ტემპერატურა, ორგანოსილოქსანური ციკლის ბუნება, კერძოდ, მისი მოცულობა და სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალების ბუნება. ასე, მაგალითად, სილიციუმორგანული დიმეთაკრილატის თანაოლიგომერიზაცია ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან უფრო რბილად მიმდინარეობს ( $F_3$ -თან შედარებით), ხოლო ციკლოსილოქსანური ფრაგმენტის ჩანერგვა სილიციუმორგანული დიმეთაკრილატის ტეტრამეთილდისილოქსანურ ჯაჭვში გაცილებით ძნელად მიმდინარეობს ტრიმეთილტრიფენილციკლოტრისილოქსანის შემთხვევაში.

1,3-ბის(მეთაკრილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის  $F_3$ -თან და  $D_4$ -თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის შესწავლამ აჩვენა, რომ რეაქციის ტემპერატურის გაზრდა  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -დან  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -მდე, შედარებით ნაკლებ გავლენას ახდენს, როგორც თანაოლიგომერიზაციის პროდუქტის ხვედრითი სიბლანტის, ისე, გამოსავლიანობის მნიშვნელობაზე (ცხრილები 13, 14, 15; ნახაზი 21).

ცხრილი 13. DMAS-ის ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პირობები და მიღებული პროდუქტების ზოგიერთი თვისება

№	მოლური თანაფარდობა		T °C	გამოსავლიანობა, %	$\eta_{sp}$	$M_n^*$	$M^{**}$
	DMAS	$D_4$					
I	1	3	60	77,5	0,025	1503	1220
II	1	6	60	72,8	0,034	2394	2110
III	1	9	60	74,2	0,027	1684	3000
IV	1	12	60	76,3	0,048	4037	3890

\*)  $M_n = [\eta \cdot 5000]^{1,513}$

\*\*) M – გამოთვლილი

ცხრილი 14. DMAS-ის 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის-(3,3,3-ტრიფთორპროპილ)ციკლო-  
ტრისილოქსანთან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პირობები და მიღებული  
პროდუქტების ზოგიერთი თვისება

№	მოლური თანაფარდობა		T °C	გამოსაე- ლიანობა, %	η <sub>ხვ</sub>	M <sub>n</sub> °	M <sup>**</sup>
	DMAS	F <sub>3</sub>					
I	1	3	80	74,4	0,014	624	1736
II	1	6	80	90,6	0,019	991	3142
III	1	9	80	69,9	0,050	4294	4548
IV	1	12	80	80,0	0,030	1981	5954

\*)  $M_n = [\eta \cdot 5000]^{1,515}$

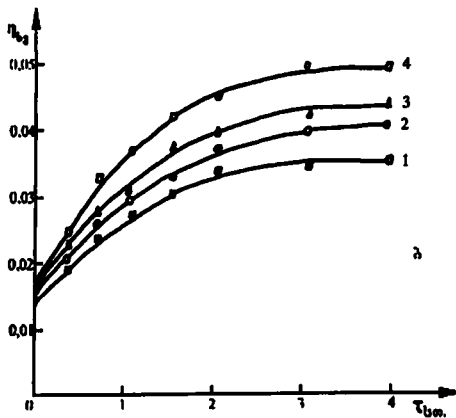
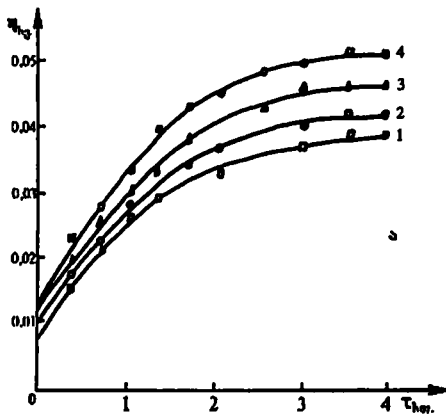
\*\*\*) M – გამოთვლილი

ცხრილი 15. DMAS-ის 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანთან  
თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პირობები და მიღებული პროდუქტების  
ზოგიერთი თვისება

№	მოლური თანაფარდობა		T °C	გამოსაე- ლიანობა, %	η <sub>ხვ</sub>	M <sub>n</sub> °	M <sup>**</sup>
	DMAS	A <sub>3</sub>					
I	1	3	80	75,9	0,018	913	1556
II	1	6	80	85,1	0,016	764	2782
III	1	9	80	73,1	0,022	1238	4009

\*)  $M_n = [\eta \cdot 5000]^{1,515}$

\*\*\*) M – გამოთვლილი



ნახაზი 21. I(1), II(2), III(3), IV(4) (ა) და V(1), VI(2), VII(3), VIII(4) (ბ) თანაოლიგო-  
მერების მიღების დროს ხვედრითი სიბლანტის ცვლილების  
დროზე დამოკიდებულების მრუდები

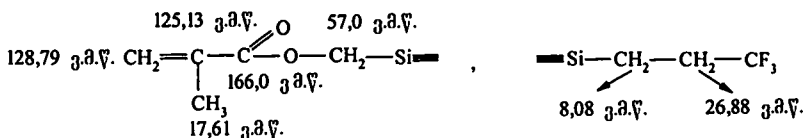
უნდა აღინიშნოს, რომ ყველა ზემოთ განხილულ შემთხვევაში სიბლანტის  
დროში ცვლილების ხასიათი პრაქტიკულად არ განსხვავდება, რაც ადასტურებს  
პროცესის ანალოგიური მექანიზმით მიმდინარეობას (ცხრილები 13, 14, 15;

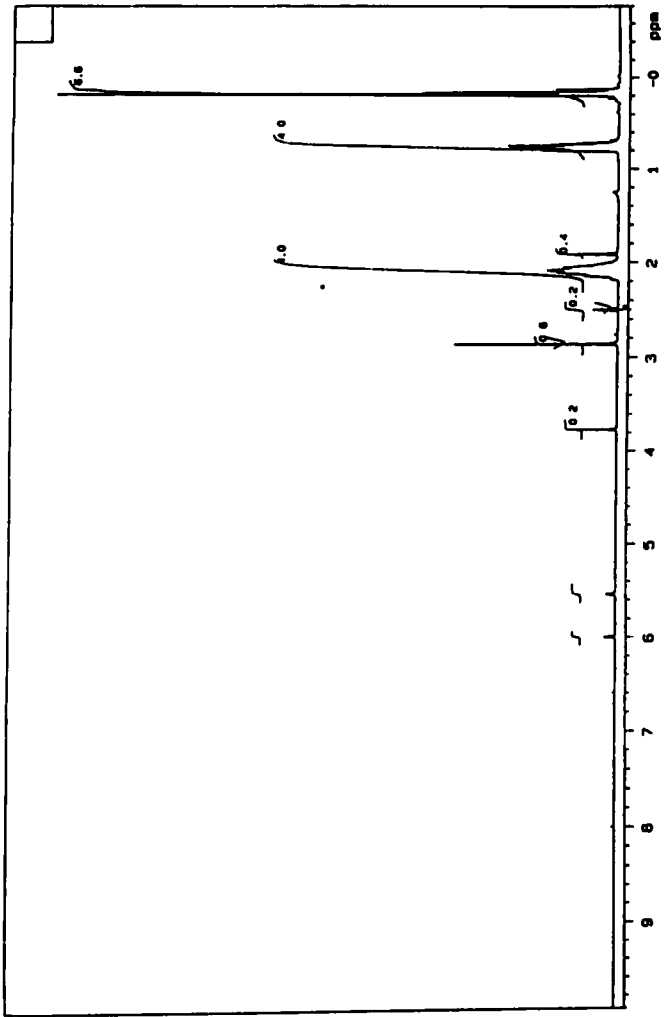
ნახაზი 21). რეაქციის პროდუქტის ხვედრითი სიბლანტის მიხედვით განსაზღვრულ იქნა ოლიგომერების მოლეკულური მასის მნიშვნელობები, რომლებიც სრულ თან-ხვედრაშია ვინილის ჯგუფის (მეთაკრილური ფრაგმენტის) შემცველობასთან (ბრომის რიცხვი). როგორც ხვედრითი სიბლანტე, ისე ბრომის რიცხვი (ცხრილები 13, 14, 15) ისაზღვრებოდა მიღებული პროდუქტიდან გამხსნელის (იმ შემთხვევაში, თუ რეაქცია ჩატარებულია გამხსნელში) და რეაქციაში შეუსვლეელი კომპონენტების (ციკლოსილოქსანების, აქროლადი კომპონენტების) მოცილების (შემცირებული წნევის ქვეშ) შემდეგ, სარეაქციო მასის მუდმივი მნიშვნელობის მიღწევამდე.

თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პროდუქტების (სქემა 13) აღნაგობა დადგენილ იქნა  $^{1}\text{H}$  ბმრ და  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრების მონაცემების საფუძველზე (ნახაზი 22).  $^{1}\text{H}$  სპექტრებში შთანთქმის ძირითად ზოლებთან ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $-\text{CH}_2-$ , 1060-1080 სმ $^{-1}$ , 1250 სმ $^{-1}$ , 1720 სმ $^{-1}$ , 1640 სმ $^{-1}$ ). ერთად ნაპოვნია აგრეთვე  $\text{C}-\text{F}$  ( $\text{CF}_3$ -ჯგუფში) ბმისთვის და  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$  ჯგუფებისათვის ( $\text{A}_3$ -ის შემთხვევაში) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1170 სმ $^{-1}$ , 1370 სმ $^{-1}$ , 1605 სმ $^{-1}$ , 1450 სმ $^{-1}$ ), რაც ადასტურებს თანაოლიგომერის წარმოქმნას მათი საყარაულო სტრუქტურების შესაბამისად (სქემა 13).  $\text{DMAS}$ -ის  $\text{F}_3$ -თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის (1:12-თან მოლეური თანაფარდობა) პროდუქტის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 22ა) ნაპოვნია  $\text{CH}_2-\text{O}-$  ჯგუფების მეთილენის პროტონების სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით  $\delta_{\text{H}} 3,8$  ე.მ.წ. ასევე დასტურდება  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$  და  $=\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$  დაჯგუფებების არსებობა,

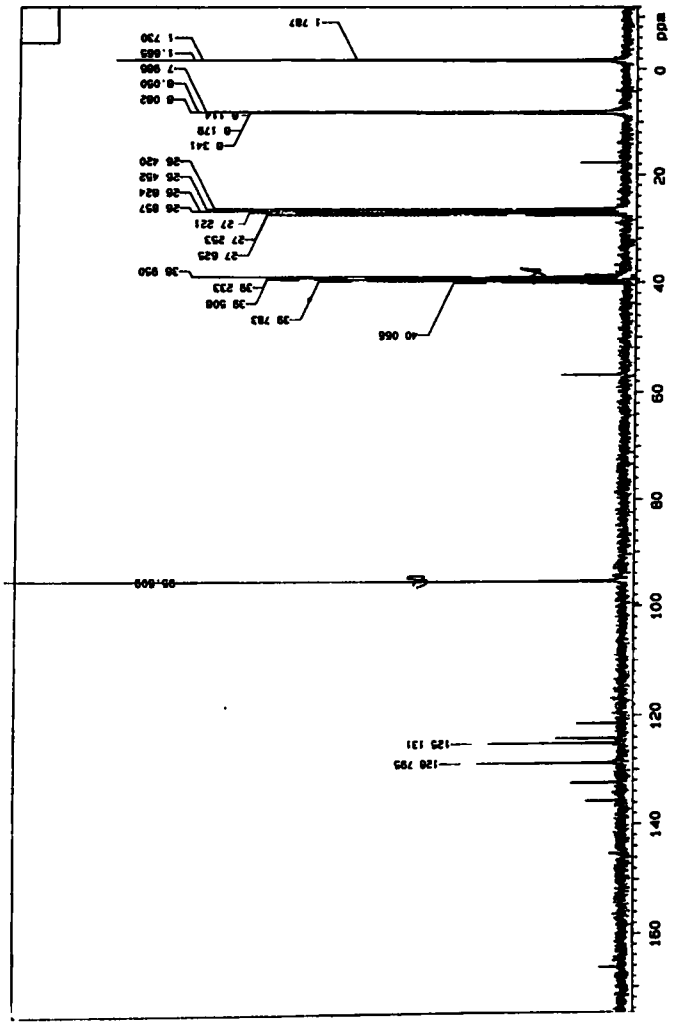


იგივე ნიმუშის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 22ბ) ასევე დასტურდება რეაქციის მოცემული სქემით (სქემა 13) მიმდინარეობა, შემდეგი ტიპის დაჯგუფებების არსებობით,





ნახაზი 22ა. IV პოლიმერის (ცხრილი 14)  $^1\text{H}$  პრ (ა) სპექტრი

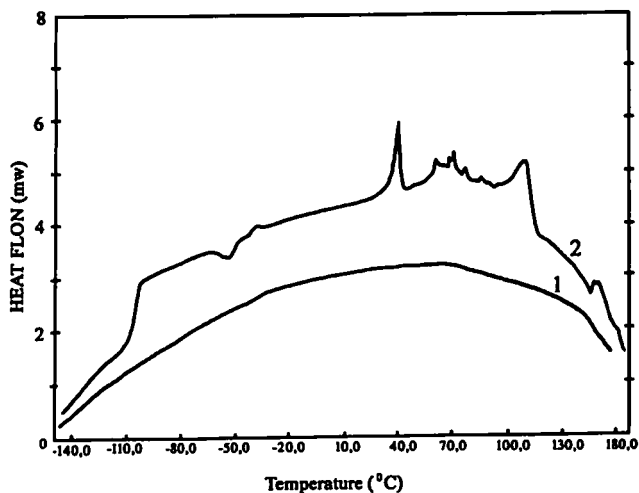


ნახაზი 22ბ. IV პოლიმერის (ცხრილი 14) <sup>13</sup>C ბმრ (ბ) სპექტრი

ინტეგრალური ინტენსივობის ფარდობით დადგენილ იქნა, რომ დიმეთაკრილატის ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან ფარდობა შესაბამისად ტოლია 1:11,63.

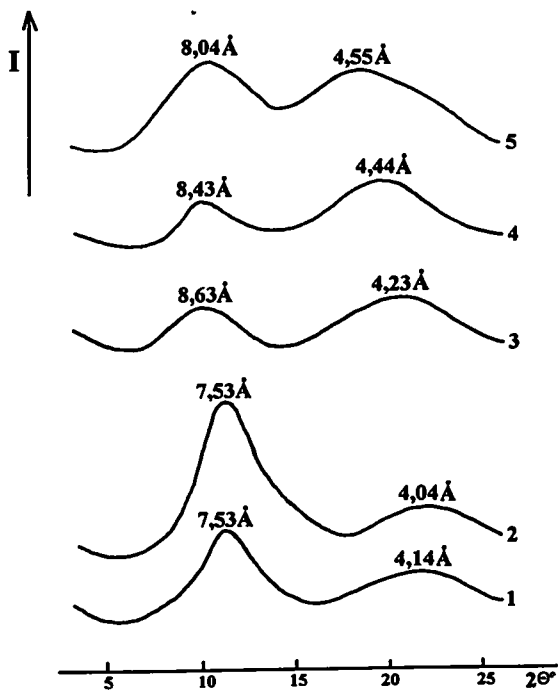
შესწავლილ იქნა ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის დიმეთაკრილატტეტრამეთილდისილოქსანთან კატალიზური თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის კინეტიკა D<sub>4</sub>-ის კონვერსიის მიხედვით, რომელიც ისაზღვრებოდა გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ანალიზი ჩატარდა AXM-8MD ტიპის ქრომატოგრაფზე, რომლის სვეტის სიგრძეა 2 მ. ხოლო განიკვეთი - 3 მმ. სვეტში ჩატვირთული იყო სორბენტი „ინერტონ AW-DMCS“, რომელიც გაუღენთილი იყო 10% „Carbowax 20 M“-ით. ანალიზის დროს სვეტის ტემპერატურა იყო 180 °C, ხოლო ამორთქლებლის - 250 °C. აირმატარებლად გამოყენებული იყო არგონი, სინქარით 30 მლ/წთ-ში. ქრომატოგრაფზე მივიღეთ D<sub>4</sub>-ის პიკი, რომლის სიდიდე დროში თანდათან კლებულობდა.

მიღებული ოლიგომერების დიფერენციულ-სკანირებად კალორიმეტრულმა (ნახაზი 23) და რენტგენოფაზურმა (ნახაზი 24) გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ ყველა შემთხვევაში წარმოქმნილი ოლიგომერი წარმოადგენს ამორფულ სისტემას, მაშინ, როცა საწყისი ორგანოციკლოსილოქსანები (D<sub>4</sub>, F<sub>3</sub>, A<sub>3</sub>) კრისტალური ნაერთებია.



ნახაზი 23. II(1) და VI (2) თანაოლიგომერის დიფერენციულ-სკანირებადი კალორიმეტრული მრუდები (ცხრილი 11)

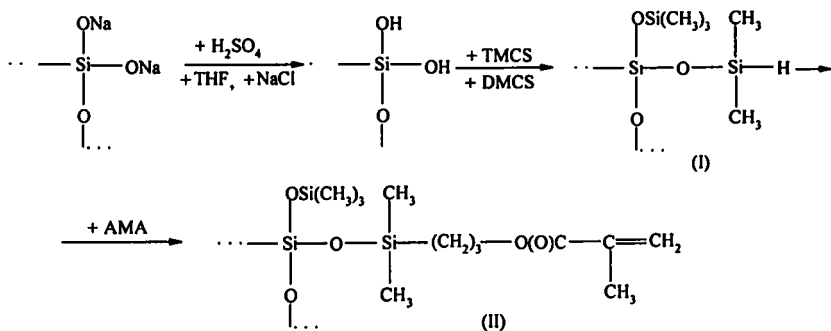
გამინების ტემპერატურის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ორგანოციკლოსილოქსანის ბუნებაზე. ასე მაგალითად, 1,3-ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანთან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პროდუქტისთვის  $T_{გამ} \approx 119$  °C, ხოლო ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პროდუქტისთვის  $T_{გამ} \approx 80$  °C (ნახაზი 23). რენტგენოფაზური გამოკვლევების საფუძველზე მიღებული ოლიგომერებისთვის დადგენილ იქნა ჯაჭვთაშორისი მანძილის მაქსიმალური მნიშვნელობები (ნახაზი 24).



ნახაზი 24. II(1), IV(2), VI(3), VIII(4), X(5) (ცხრილი II) თანაოლიგომერების დიფრაქტოგრამები

ჩვენს მიერ დასინთეზებულ იქნა კარბოფუნქციური, ფთორსილოქსანური, სილიკატური, მეთაკრილური ოლიგომერები, რომლებიც გამიზნული იყო სხვადასხვა ტიპის პოლიმერების მოდიფიკატორებად. განსაკუთრებით საყურადღებოა ისეთი მოდიფიკატორის გამოყენება რომელიც, თავის მხრივ, შეიძლება დამზადდეს იაფი სანედლეულო ბაზიდან. ამ თვალსაზრისით, მეტად პერსპექტიულია, საკმაოდ ხელმისაწვდომი, ხსნადი მინის მოდიფიცირებით მიღებული ოლიგომერები. სილიციუმ-მჟავა მიიღება ხსნადი მინისგან მასზე გოგირდმჟავას მოქმედებით და მისი (სილიციუმ-მჟავას) შემდგომი ექსტრაგირებით ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარიდან ნატრიუმის ქლორიდის თანაობისას.

ხსნადი მინის ბაზაზე მეთაკრილური სილიციუმორგანული ოლიგომერები თავდაპირველად მიღებულ იქნა ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის [115] შესაბამისად:



TMCS-ტრიმეთილქლორსილანი, DMCS-დიმეთილქლორსილანი, AMA-ალილმეთაკრილატი

(სქემა 14)

მიღებული I ტიპის ოლიგომერების მოლეკულური მასა და კიდურა Si-H ჯგუფების შემცველობა დამოკიდებულია სინთეზის პირობებზე (რეაქციის ხანგრძლივობა, DMCS-სა და TMCS-ის დამატების თანმიმდევრობა და სხვ.) (ცხრილი 16). DMCS-ისა და TMCS-ის ერთდროულად მიწვეთებისას მიიღება ოლიგომერები დაახლოებით ერთი კიდურა Si-H ჯგუფით (გამოთვლილი აქტიური წყალბადის მიხედვით). სინთეზის ხანგრძლივად წარმართვისას მიიღება ოლიგომერები შედარებით დიდი მოლეკულური მასებით (ცხრილი 16).

მეთაკრილური ოლიგომერგანოსილოქსანი (II) მიღებულ იქნა შედღობილ ამპულებში, ტპფ-ის ხსნარში 110 °C ტემპერატურაზე. სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას, არგონის არეში ლიტერატურაში აღწერილი მეთოდის შესაბამისად [115] დანამატად გამოყენებულია ფენოთიაზინისა და  $Cu_2Cl_2$ -ის 1%-იანი ნარევი. Si-H ჯგუფების მაქსიმალური კონვერსია შეადგენდა 85-90% (ცხრილი 17).

ცხრილი 16. ოლიგომერების (I-II) სინთეზის პირობები და ზოგიერთი თვისება

№	მოლური თანაფარდობა			დრო, სთ.	გამოსავლიანობა, %	M (ოსმ)
	DCMS	TCMS	ხსნადი მინა			
I	0,022	0,03	0,015	1,45	3,20	1825
II	0,03	0,038	0,015	3,50	3,15	2550

ცხრილი 17. მიღებული ოლიგომერის (A) სინთეზის პირობები, და ზოგიერთი თვისება

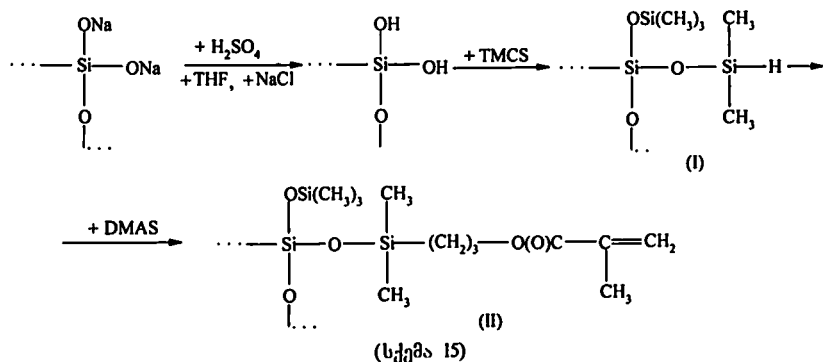
ოლიგომერი	მოლური თანაფარდობა		რეაქციის ტემპერატურა, °C	გამოსავლიანობა %	M (ოსმ)	ვინილური ჯგუფ. შემცვე, %
	AMA	ოლიგომერი-II				
A	1	3	110	87,6	3290	0,71-0,81

მიღებული ნაერთის O<sub>2</sub> სპექტრში ნაპოვნია C=C ბმისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები - ვალენტური 1610 სმ<sup>-1</sup> უბანში, დეფორმაციული 420 სმ<sup>-1</sup> უბანში. Si-C და Si-O-Si ბმებისთვის - ვალენტური 1250 სმ<sup>-1</sup> და 1090 სმ<sup>-1</sup> უბანში; C=O ბმისთვის ვალენტური რხევები 1715 სმ<sup>-1</sup> უბანში; C-O-C ბმებისთვის 1340-1330 სმ<sup>-1</sup> უბანში. რაც კარგად შეესაბამება ანალოგიური სტრუქტურების შესახებ არსებულ ლიტერატურულ მონაცემებს [127, 128].

ხსნადი მინის მოდიფიკაციის ზემოთ განხილული მეთოდისთვის დამახასიათებელია გარკვეული ტექნოლოგიური სიძნელებები:

1. ერთდროულად გამოიყენება ორი სხვადასხვა დაბალმდულარე ქლორსილანი – TMCS და DMCS – რომელთა ზუსტი თანაფარდობით „ჩანერგვა“ ხსნადი მინის სტრუქტურაში პრაქტიკულად შეუძლებელია;
2. დამატებით გამოიყენება ფენოთიაზინისა და  $Cu_2Cl_2$ -ის 1%-იანი ნარევი, რაც აძვირებს აღნიშნულ ტექნოლოგიას;
3. მიღებული ოლიგომერის ბაზაზე დამზადებულ პოლიმერულ მასალაში შესაძლოა დარჩეს კატალიზატორის (PVC) გარკვეული რაოდენობა, რასაც პიდროსილილირების რეაქციის დროს ხშირად აქვს ადგილი, და რაც შესაძლებელია, უარყოფითად აისახოს მიღებული პოლიმერული კომპოზიციური მასალების მთელ რიგ თვისებებზე (მაგ., თერმომდგრადობა და სხვ.).

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, ჩვენს მიზანს შეადგენდა ხსნადი მინის ქიმიური მოდიფიკაციის არსებული ტექნოლოგიის გაუმჯობესება, კერძოდ, მხოლოდ ერთი ტიპის ქლორსილანით (TMCS) მისი მოდიფიცირება და მიღებული პოლიმეთილსილილირებული ხსნადი მინის კატალიზური გადაჯგუფება სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთაკრილური ფრაგმენტების შემცველ სილიციუმორგანულ (სილოქსანურ) დიმეთაკრილატებთან. რეაქცია მოცემული სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ბლანტი, თეთრი ფერის ნივთიერება. მიღებული ნაერთის შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა იწ სპექტრების და ქიმი-

ური (ფუნქციური) ანალიზის საფუძველზე. ბრომის რიცხვის განსაზღვრით დადგენილ იქნა, რომ მოდიფიცირებული ხსნადი მინა შეიცავს დაახლოებით 80% მეთაკრილურ ჯგუფებს თეორიულთან შედარებით. ამ ჯგუფების შემცველობა აგრეთვე დასტურდება OY სპექტრში შესაბამისი შთანთქმის ზოლების არსებობით (1610 სმ<sup>-1</sup>, 1420 სმ<sup>-1</sup>).

ნატარებელია ხსნადი მინის ბაზაზე მიღებული მეთაკრილური ოლიგომერის თანაპოლიმერიზაცია პერფთორალკილმეთილმეთაკრილატთან (PFMA) (n<sub>F</sub>=8) (50:50, მოლ.%), აზოიზობრომეავას დინიტრილის (AIBN) თანაობისას, 70 °C ტემპერატურაზე, მასაში. მიღებული თანაპოლიმერი AF-1 (η<sub>sp</sub> ≈ 0,29; გამოსავლიანობა ~ 67,5%) გამოლექილ იქნა ბენზოლიდან, დიეთილის ეთერის სპირტხსნარში (1:1), რომელიც წარმოადგენს თანაპოლიმერიზაციაში შეუსვლელი ოლიგომერ-II-ის კარგ გამხსნელს. AF-1 იხსნება ტეტრაჰიდროფურანში, ბენზოლსა და ტოლუოლში. (ცხრილი 18).

ცხრილი 18. თანაპოლიმერის (AF-1) სინთეზის პირობები და ხვედრითი სიბლანტე

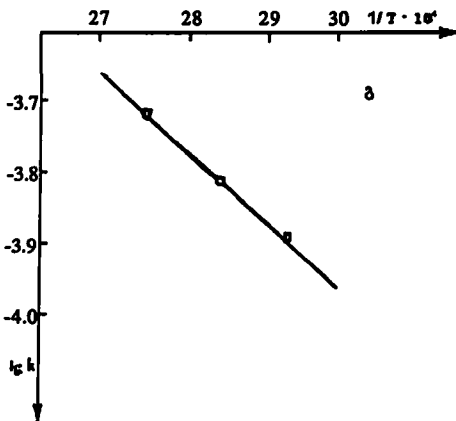
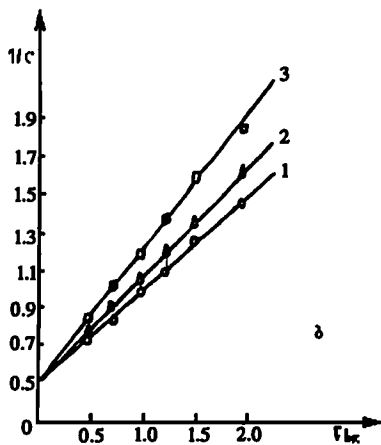
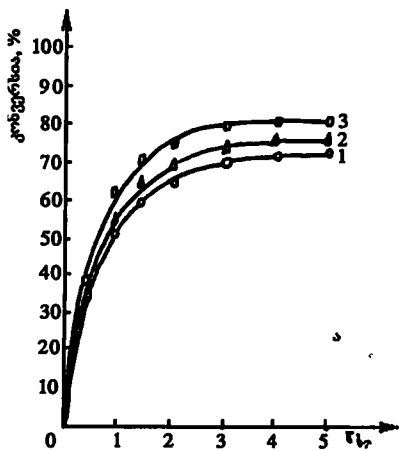
№	მოლური თანაფარდობა		ტემპერატურა T, °C	დრო, t, სთ	გამოსავლიანობა, %	η <sub>sp</sub> .
	8FMA*	A				
1	1	1	70	1,5	67,5	0,29

\*)CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H

AF-1-ის ჰიდროფობური თვისებები შეფასებულ იქნა დასველების კუთხის (Θ) მნიშვნელობის განსაზღვრით. პერფთორალკილაკრილატის აფსკების დამზადება ხდებოდა აღნიშნული პოლიმერის (ტჰფ-ის ხსნარიდან) სუფთა მინაზე დატანით. მნიშვნელოვანია, რომ აღნიშნული მასალიდან დამზადებული აფსკების დასველების კუთხე Θ≈80–85° შეადგენს, ხოლო ჰიდროფილური ნივთიერებებისთვის Θ≈60°-ზე მცირეა.

ჩვენს შემთხვევაში, AF-1-გან დამზადებული აფსკებისთვის Θ≥95°. ასეთივე მაღალი წყალუკუმბდები თვისებები შეიმჩნევა AF-1-ის დამატებით პოლიმეთილმეთაკრილატის ფირზე (პაერის მხრიდან Θ≈90°C). მაშინ, როდესაც მინის ზედაპირის მხრიდან Θ იცვლება უმნიშვნელოდ, იმ აფსკებთან შედარებით, რომელიც შედგება





ნახაზი 25. MF-სა და AMA-ს შორის მიმდინარე რეაქციის (სქემა 16) დროს Si-H ბმის კონვერსიის (ა), კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის დროზე დამოკიდებულების (ბ) და რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის ტემპერატურის შებრუნებულ სიდიდესთან დამოკიდებულების (გ) გრაფიკული გამოსახვა

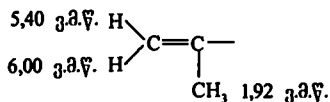
მიღებულ კინეტიკურ მრუდზე დაყრდნობით განსაზღვრულ იქნა რეაქციის სინქარის მუდმივების და აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობები. დადგენილია, რომ პროცესის ჯამური კინეტიკური რიგი უდრის 2-ს. (ცხრილი 19).

ცხრილი 19. ოლიგორგანოსილქსანის (MF) ალილმეთაკრილატთან ურთიერთქმედების რეაქციის სინქარის მუდმივებისა და აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობები

ტემპერატურა, °C	k, ლ.მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>	Ea, კჯ/მოლი
70	$0.13 \cdot 10^{-3}$	21,8
80	$0.15 \cdot 10^{-3}$	
90	$0.19 \cdot 10^{-3}$	

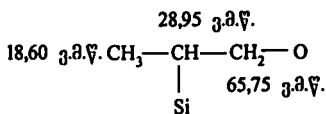
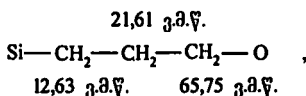
მიღებული ოლიგომერების IR სპექტრებში Si-O-Si, Si-CH<sub>3</sub>, Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ჯგუფების დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებთან (1040-1080 სმ<sup>-1</sup>, 1440 სმ<sup>-1</sup>, 1450 სმ<sup>-1</sup>, 2930 სმ<sup>-1</sup>, 2970 სმ<sup>-1</sup>, 1605 სმ<sup>-1</sup>) ერთად შეინიშნება C=O, რთულეთერულ ჯგუფში C-O-C და H<sub>2</sub>C=C ბმების დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1735 სმ<sup>-1</sup>, 1160 სმ<sup>-1</sup>, 1650 სმ<sup>-1</sup>). IR სპექტრებში არ შეინიშნება Si-H ბმისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (2100 სმ<sup>-1</sup>), რაც Si-H ბმის მაღალ კონვერსიაზე მეტყველებს.

მიერთების პროდუქტის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 26ა) ფიქსირდება ფენილის ბირთვის პროტონებისთვის დამახასიათებელი რეზონანსული სიგნალები δ=7,0-7,6 ე.მ.წ. დასტურდება ასევე შემდეგი დაჯგუფების არსებობა

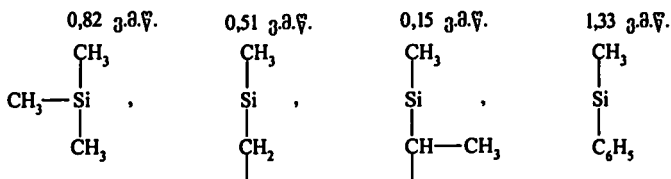


რაც შეეხება მიერთების ორი შესაძლო პროდუქტის წარმოქმნას  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  ( $\alpha$ ) და  $\text{CH}_3\text{-CH}$  ( $\beta$ )  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში დასტურდება ორივე დაჯგუფების არსებობა. ფიქსირდება როგორც მეთილენის ჯგუფის პროტონებისთვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით  $\delta \approx 1,2$  ე.მ.წ., ისე მეთილის ჯგუფის პროტონებისთვის დამახასიათებელი -  $\delta \approx 1,1$  ე.მ.წ. და მეთინის ჯგუფის დამადასტურებელი სიგნალი რთული მულტიპლეტის სახით  $\delta \approx 1,4\text{-}1,8$  ე.მ.წ. (ნახაზი 26ა).

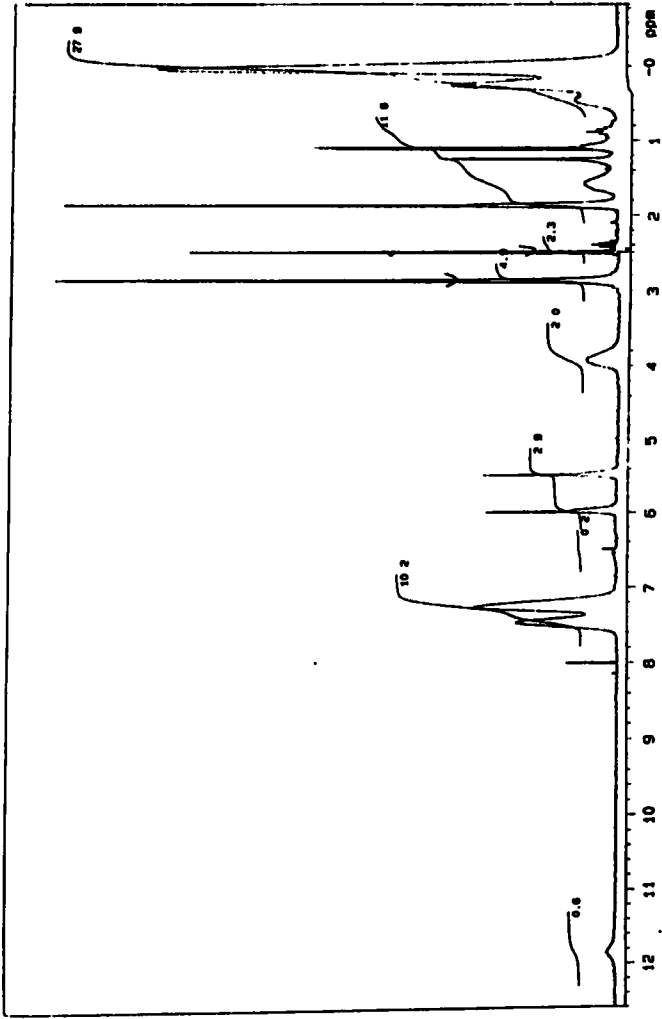
იგივე ნიმუშის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 26ბ) მკაფიოდ ვლინდება  $\text{OCH}_2$  დაჯგუფების არსებობა ქიმიური წანაცვლებით  $\delta \approx 65,75$  ე.მ.წ. და უჯერი ფრაგმენტის  $\text{CH}_3$  ქიმიური წანაცვლებით  $\delta \approx 17,71$  ე.მ.წ. დასტურდება ასევე მიერთების ორივე პროდუქტის არსებობა:



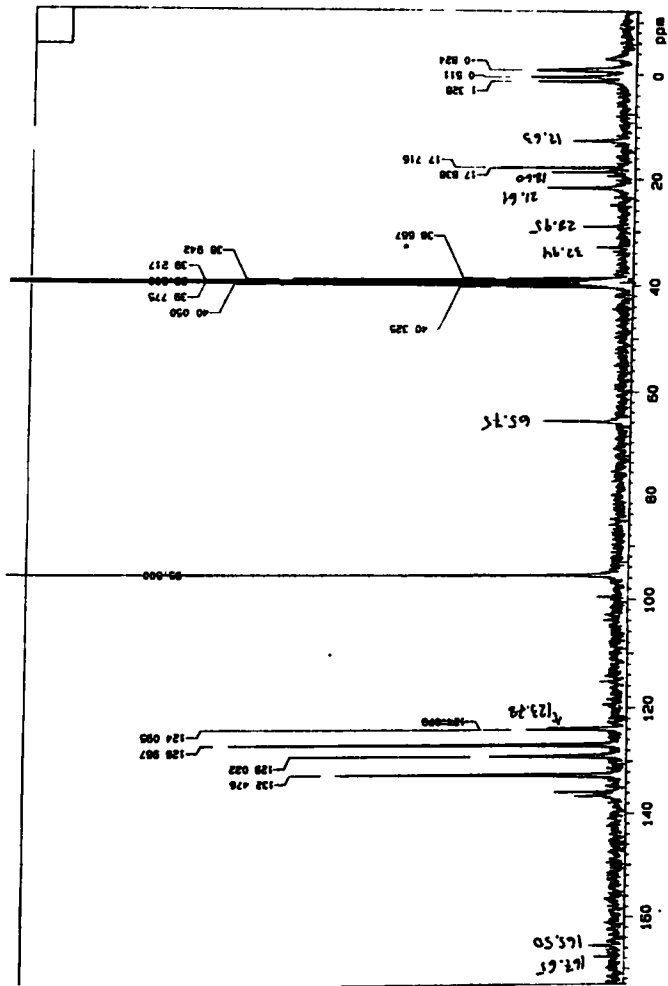
$^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრში ფიქსირდება ოთხი ტიპის  $\text{Si-CH}_3$  დაჯგუფება, რაც კიდევ ერთჯერ ადასტურებს მიერთების  $\alpha$  და  $\beta$  პროდუქტების წარმოქმნას.



ინტეგრალური ინტენსივობის ფარდობით დადგენილია, რომ  $\alpha$  და  $\beta$  ალქტების ფარდობა პროცენტებში შეადგენს შესაბამისად 39,13:60,87.



ნახაზი 26ა. ოლიგომეთილგენიკლიპირიდისალოქსანზე ალილმეთაკრილატის პიტირიდული მიერთების პროდუქტის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი



ნახაზი 26ბ. ოლიგომეთილენბიფენილბიტერდისლოქსანზე აალილმეთაკრილატის პდრბიტერდის გიგრთების პროდუქტის  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრი

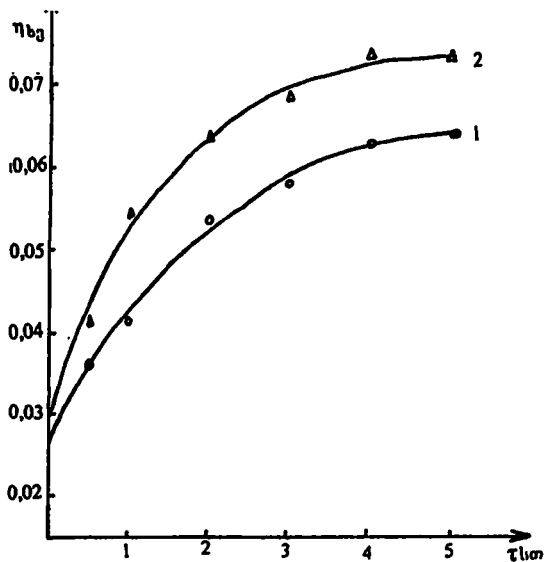
ჩატარებულია მიღებული ნაერთის ფართოკუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები. დადგენილია, რომ მიერთების პროდუქტი წარმოადგენს ამორფულ სისტემას. დიფრაქტოგრამებზე ფიქსირდება ორი დიფრაქციული მაქსიმუმი. პირველი -  $2\theta \approx 11,0^\circ$  ფარგლებში, შეესაბამება ჯაჭვთაშორისი მანძილის მაქსიმალურ მნიშვნელობას  $d_1 \approx 8,04 \text{ \AA}$  ფარგლებში და მეორე დიფრაქციული მაქსიმუმი  $2\theta \approx 19,5^\circ$  უბანში, რომელიც ახასიათებს როგორც შიგაჯაჭვურ, ისე ატომთაშორის ურთიერთქმედებას, ჩნდება  $d_2 \approx 4,55 \text{ \AA}$  ფარგლებში.

II სტადიაზე, მიმდინარეობს მიღებული მეთაკრილატის კატალიზური თანაოლიგომერიზაციის რეაქცია ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანთან ტოლუოლში კატალიზატორს „KY 23“ (1,5–2%), და პოდროქინონის (1%), (ინიბიტორი) თანაობისას,  $90^\circ\text{C}$  ტემპურატურაზე. რეაქციის მიმდინარეობისას განსაზღვრულია ხვედრითი სიბლანტის ცვლილება დროში საწყის ნაერთთა I4-თან და I6-თან მოლური თანაფარდობის პარობებში. ექსპერიმენტმა აჩვენა, რომ რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს ხვედრითი სიბლანტის თანდათანობით ზრდას, მისი ზღვრული მნიშვნელობის მიღწევამდე (ნახაზი 27). რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ბლანტი, ორგანულ გამხსნელებში (მაგ., ტოლუოლი, დიმეთილფორმამიდი) ხსნადი მოთეთრო ფერის ნივთიერება.

ცხრილი 20. (MF-AMA)-ის F<sub>3</sub>-თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პირობები და რეაქციის პროდუქტების ზოგიერთი თვისება

№	საწყისი ნაერთების მოლური თანაფარდობა		T, °C	t, სთ	η <sub>ხვ</sub>	M <sub>η</sub> <sup>*</sup>
	MF-AMA	F <sub>3</sub>				
I	1	4	80	6	0,035	2523
II	1	6	80	6	0,028	1784

\*) M<sub>η</sub> = [η · 5000]<sup>1,515</sup>



ნახაზი 27. (MF-AMA)-სა და  $F_3$ -ს შორის მიმდინარე რეაქციის დროს ხვედრითი სიბლანტის ცვლილების დამოკიდებულება დროზე რეაქციის  $80^\circ C$ -ზე ჩატარებისას, საწყის ნაერთთა 1:4 (1) და 1:6(2) მოლური თანაფარდობის პირობებში

მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადგენილია  $IV$  სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. პროდუქტის ვაკუუმირების შემდეგ გადაღებულ  $IV$  სპექტრებში  $SiOSi$ ,  $SiCH_3$ ,  $SiC_6H_5$ ,  $C=O$ ,  $C=C$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$  ჯგუფების დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებთან ( $1040-1080$   $cm^{-1}$ ,  $1440$   $cm^{-1}$ ,  $1450$   $cm^{-1}$ ,  $1720$   $cm^{-1}$ ,  $1645$   $cm^{-1}$ ,  $2970$   $cm^{-1}$ ,  $1600$   $cm^{-1}$ ) ერთად შეინიშნება  $C-F$  ბმისათვის ( $CF_3$  ჯგუფები) დამახასიათებელი შთანთქმის მაქსიმუმები ( $1170$   $cm^{-1}$ ,  $1270$   $cm^{-1}$ ), რაც ადასტურებს რეაქციის მოცემული სქემით მიმდინარეობას (სქემა 16).

მიღებული ოლიგომერების რენტგენოგრაფიული გამოკვლევების (ნახაზი 28) საფუძველზე დადგენილია, რომ ჩვენს მიერ დასინთეზებული ოლიგომერები წარმოადგენენ ამორფულ სისტემებს. ყველა პოლიმერისთვის საერთოს წარმოადგენს ორი ამორფული გალოს არსებობა. დიფრაქტოგრამებზე ფიქსირდება ორი დიფ-



ბის, შემცირებული წნევის ქვეშ, მოცილების შემდეგ, ინჰიბიტორის (ჰიდროქინონი 1-2%) თანაობისას] ფუნქციური ანალიზის, და O<sub>2</sub> სპექტრების მონაცემების საფუძველზე.

ცხრილი 21. MF-ის აკ.F<sub>13</sub>-თან ურთიერთქმედების რეაქციის სინქარის მუდმივების და აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობები

ტემპერატურა, °C	k, ლ.მოლი <sup>-1</sup> წმ <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , კჯ/მოლი
70	$0.12 \cdot 10^{-3}$	23,9
80	$0.14 \cdot 10^{-3}$	
90	$0.19 \cdot 10^{-3}$	

მიღებული ნაერთის O<sub>2</sub> სპექტრებში SiOSi, SiCH<sub>3</sub>, SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ჯგუფების შთანთქმის ზოლებთან (1040–1090 სმ<sup>-1</sup>, 1425 სმ<sup>-1</sup>, 1440 სმ<sup>-1</sup>, 1330 სმ<sup>-1</sup>, 2970 სმ<sup>-1</sup>, 1605 სმ<sup>-1</sup>, 3080 სმ<sup>-1</sup>) ერთად ნაპოვნია H<sub>2</sub>C=C, C=O (უჯერი აკრილატური და რთულ-ეთერული ჯგუფები) და C–F ბმისთვის (CF<sub>3</sub> ჯგუფები) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (1640 სმ<sup>-1</sup>, 1720 სმ<sup>-1</sup>, 1330 სმ<sup>-1</sup>) Si–H ბმისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი O<sub>2</sub> სპექტრში პრაქტიკულად არ შეინიშნება, რაც ჰიდრიდ-სილოქსანის თითქმის სრულ კონვერსიაზე მეტყველებს.

მიღებული ოლიგომერების რენტგენოფაზურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ისინი წარმოადგენენ ამორფულ სისტემებს (ნახაზი 28).

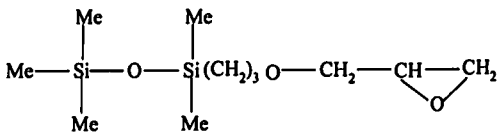
DTA და TGA ანალიზის მეთოდებით შესწავლილია დასინთეზებული სილიციუმორგანული ოლიგომერების თერმოჟანგეითი მდგრადობა. თერმოჟანგეითი დესტრუქცია იწყება 280–290 °C ტემპერატურაზე, ხოლო ინტენსიურ დაშლას ადგილი აქვს ნიმუშის 450 °C ტემპერატურის ზემოთ გაცხელებისას.



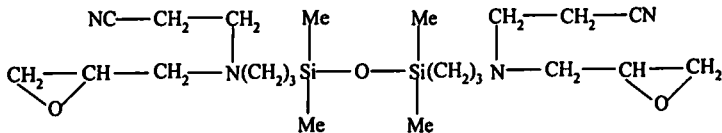
რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება მოყვითალო, ბლანტი თხევადი ნივთიერება. მიღებული პროდუქტის სავარაუდო ქიმიური აღნაგობა დადგენილია ფუნქციური (ეპოქსიდური რიცხვი) და  $\text{O}\nu$  სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. ოლიგომერის  $\text{O}\nu$  სპექტრებში  $\text{SiOSi}$ ,  $\text{Si-CH}_3$ ,  $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  ჯგუფებისათვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებთან ( $1160\text{--}1080$   $\text{სმ}^{-1}$ ,  $1420\text{--}1430$   $\text{სმ}^{-1}$ ,  $1445\text{--}1450$   $\text{სმ}^{-1}$ ,  $1330$   $\text{სმ}^{-1}$ ,  $1605$   $\text{სმ}^{-1}$ ) ერთად, ნაპოვინია  $\text{C-N}$  და ეპოქსიდური ჯგუფებისთვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლები ( $915$   $\text{სმ}^{-1}$ ,  $2250$   $\text{სმ}^{-1}$ ,  $1040\text{--}1050$   $\text{სმ}^{-1}$ ).  $\text{O}\nu$  სპექტრში არ შეინიშნება, არც ალილის ( $1650$   $\text{სმ}^{-1}$ ), და არც  $\text{Si-H}$  ჯგუფებისათვის ( $2100$   $\text{სმ}^{-1}$ ) დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები, რაც საწყისი ოლიგომერის მაღალი კონვერსიით აიხსნება.

სილიციუმორგანული ეპოქსიდური თანაოლიგომერების მიღების მიზნით, გარდა ჰიდროსილილირების რეაქციებისა, ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა დისილოქსან-ეპოქსიდების ჯაჭვში სხვადასხვა აღნაგობის ორგანოციკლოსილოქსანების ( $\text{D}_4$  და  $\text{F}_3$ ) ჩანერგვის რეაქციები. საწყის ნივთიერებებად შერჩეული იქნა ორი ტიპის სილიციუმორგანული ეპოქსიდი:

I. 3-გლიციდოქსიპროპილპენტამეტილდისილოქსანი (GPDS):

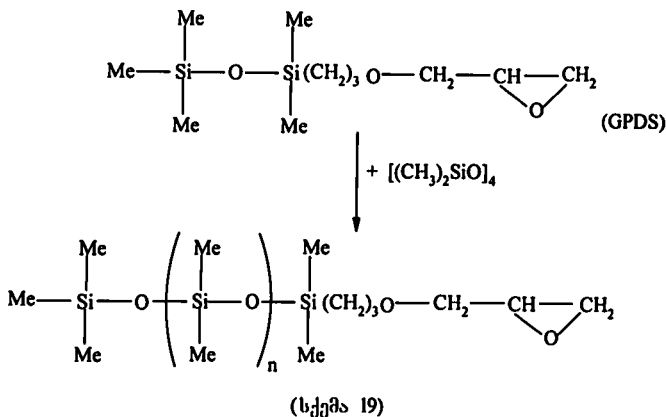


II. ბის(β-ციანეთილ-N-გლიციდილალაილამინ)ტეტრამეტილდისილოქსანი:



3-გლიციდოქსიპროპილპენტამეტილდისილოქსანი მიღებულ იქნა პენტამეტილდისილოქსანის ალილგლიციდილის ეთერით ჰიდროსილილირების რეაქციით სპიერის კატალიზატორის თანაობისას. ბის(β-ციანეთილ-N-გლიციდილალაილამინ)ტეტრამეტილდისილოქსანი იქნა გადმოცემული მზა სახით სუშგაითის პოლიმერული მასალების სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტიდან.

სილიციუმორგანული ეპოქსიდები მიღებულ იქნა GPDS-ის D<sub>4</sub>-თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციით, 80 °C-ზე, α-ω-დიჰიდროქსილიგოლიმეთილსილოქსანის ტეტრამეთილამონიუმის დიოლვატის (STMA) თანაობისას, DMFA-ის (1%) დამატებით. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის შესაბამისად:



რეაქციის მსვლელობის დროს განსაზღვრულ იქნა სარეაქციო ნარევის ხვედრითი სიბლანტის (η<sub>sp</sub>) დროზე დამოკიდებულების ხასიათი და დადგეილ იქნა, რომ η<sub>sp</sub> იზრდება და აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას რეაქციის დაწყებიდან 25–30 წთის შემდეგ. ამ დროს სარეაქციო ნარევის კონვერსია, D<sub>4</sub>-ის მიხედვით, შეადგენს 92–95%. η<sub>sp</sub>=f(τ) მრუდის დამოკიდებულების ხასიათი (მაქსიმუმის არ ყოფნა) და ხვედრითი სიბლანტის ზღვრული მნიშვნელობის მიღწევა D<sub>4</sub>-ის კონვერსიის მაქსიმალური მნიშვნელობისას, ადასტურებს, რომ GPDS-ის და D<sub>4</sub>-ის რეაქციისუნარიანობა დაახლოებით ერთნაირია.

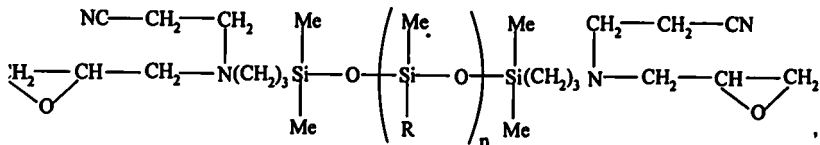
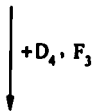
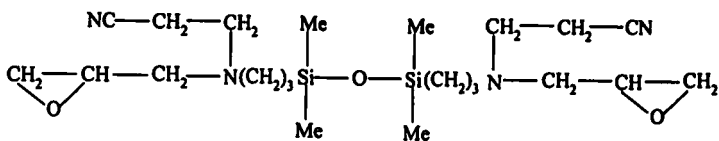
n-ის მნიშვნელობა (სქემა 19) განსაზღვრულია დასინთეზებული ოლიგომერების მოლეკულური მასის მიხედვით (ცხრილი 22). მიღებული ნაერთების აღნაგობა დადგენილია ფუნქციური და ელემენტური ანალიზის, აგრეთვე, ინფრაწითელი სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. IR სპექტრებში ნაპოვნია Si–O–Si, Si–Me, C–O–C ბმებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები 1090 სმ<sup>-1</sup>, 1160 სმ<sup>-1</sup>, 800 სმ<sup>-1</sup>, 1250 სმ<sup>-1</sup>, 1110–1115 სმ<sup>-1</sup> უბანში, ასევე ეპოქსიდური ჯგუფების შესაბამისი

შთანთქმის ზოლები, ეპოქსიდური ჯგუფების რაოდენობრივი შემცველობა განსაზღვრულია ეპოქსიდური რიცხვით (ცხრილი 22).

ცხრილი 22. (3-გლიციდოქსიპროპილ)ჰენტამეთილდისილოქსანის ოქტამეთილ-ციკლოტეტრასილოქსანთან თანაპოლიმერიზაციის პირობები და მიღებული პროდუქტების ზოგიერთი თვისებები

№	მოლური თანაფარდობა		η <sub>sp</sub>	M	ეპოქსიდური ჯგუფის შემცველობა, %
	GOPMDS	D <sub>4</sub>			
1	1	3	0,022	1238	3,44
2	1	7	0,034	2304	1,82
3	1	10	0,044	353.8	1,22

დიციანეპოქსიჯგუფების შემცველი თანაოლიგომერები მიღებულია ბის(β-ციანეთილ-N-გლიციდილალილამინ)ტეტრამეთილდისილოქსანთან ციკლოსილოქსანების (D<sub>4</sub>, F<sub>3</sub>) კატალიზური თანაოლიგომერიზაციის რეაქციით (სქემა 20). რეაქციას ვატარებდით მასაში, 90 °C-ზე, საწყისი ნივთიერებების სხვადასხვა მოლური თანაფარდობისას (1:6, 1:9). ტემპერატურის შერჩევა განპირობებული იყო შესაბამისი მოდელური სისტემიდან გამომდინარე (DGOPTMDS). რეაქციის მიმდინარეობაზე დაკვირვებისას აღმოჩნდა, რომ ადგილი აქვს სარეაქციო ნარევის ხვედრითი სიბლანტის ნელ ზრდას. ამასთან ხვედრითი სიბლანტის მნიშვნელობა არსებითად არის დამოკიდებული ორგანოციკლოსილოქსანის ბუნებაზე. ხვედრითი სიბლანტის მნიშვნელობაზე გავლენას ახდენს საწყისი ნივთიერების მოლური თანაფარდობა. ციკლოსილოქსანის ძლიერ ჭარბად აღება ხელს აღარ უწყობს თანაოლიგომერიზაციის პროდუქტის ხვედრითი სიბლანტის შემდგომ ზრდას, რაც როგორც ჩანს, ამ დოზით ჭარბი ციკლოსილოქსანის მაინჰიბირებელ ეფექტზე მეტყველებს [46]. ოლიგომერების მიღების პირობები და ზოგიერთი მახასიათებლის მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში (ცხრილი 23).



სადაც R = CH<sub>3</sub> (D<sub>4</sub>), R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (F<sub>3</sub>)

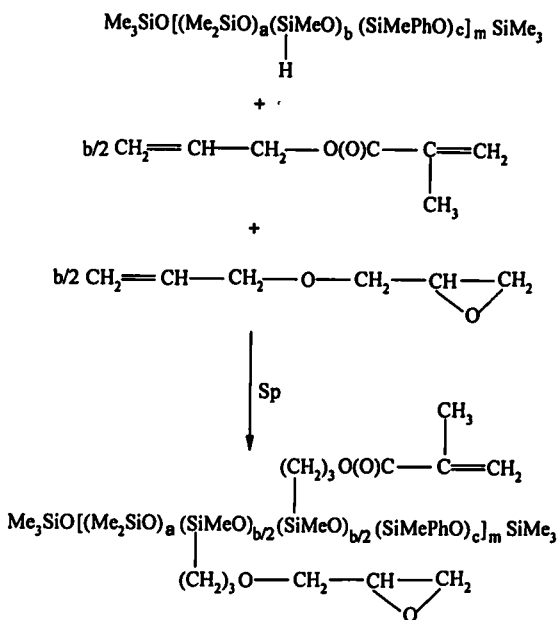
(სქემა 20)

ცხრილი 23. ბის(β-ციანეთილ-N-გლიციდილალილამინ)ტეტრამეთილდისილოქსანის D<sub>4</sub>-თან და F<sub>4</sub>-თან თანაოლიგომერიზაციის რეაქციის პირობები და მიღებული პროდუქტების ზოგიერთი თვისება

№	მოლური თანაფარდობა			ტემპერატურა, °C	დრო, τ სთ	გამოსაუღიანობა %	η <sub>sp</sub>	M <sub>η</sub> <sup>*</sup>
	β-CEGA	D <sub>4</sub>	F <sub>3</sub>					
1	1	6		90	9	75,9	0,035	2501
2	1	9		90	9	85,1	0,042	3297
3	1		9	90	9	73,1	0,027	1726

\* M<sub>η</sub> = η[5000]<sup>1,1515</sup>

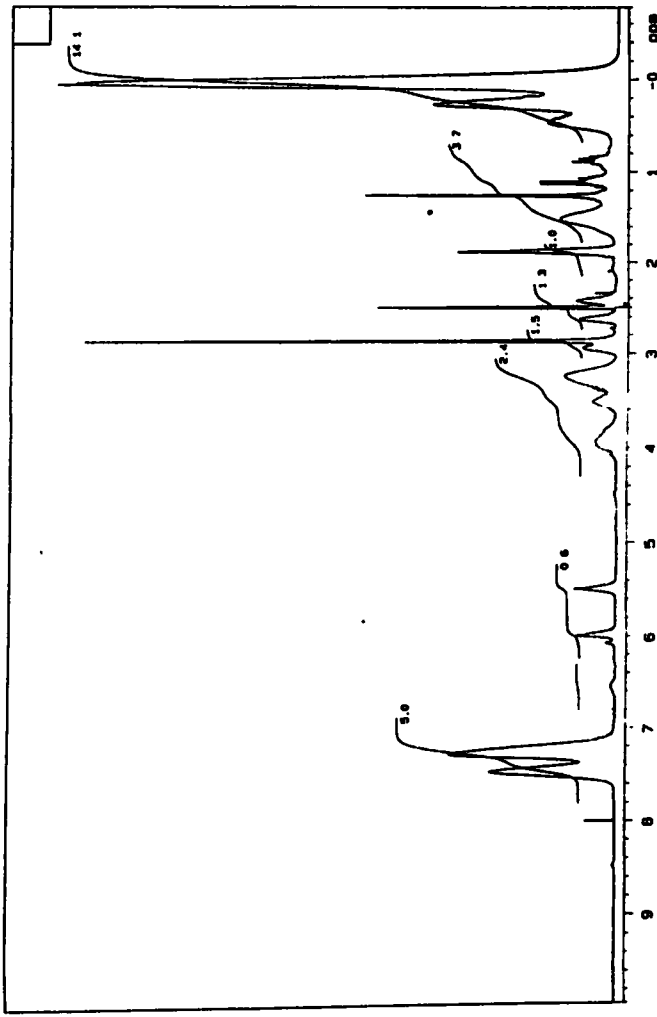
სილოქსანურ ჯაჭვში ერთდროულად მეთაკრილის და ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი საინტერესო მოდიფიკატორის მიღების საშუალებას იძლევა ოლიგომეთილფენილპირიდისილოქსანი, მასზე ალილმეთაკრილატის და ალილგლიციდილის ეთერის ერთდროული მიერთებით, სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია შემდეგი სქემის შესაბამისად მიმდინარეობს:



(სქემა 21)

მიღებული პოლიფუნქციური ოლიგომერის შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ფუნქციური ანალიზის,  $^1\text{H}$  ბმრ და  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. მიღებული ნაერთის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრში (ნახაზი 29ა) შეიმჩნევა ალილმეთაკრილატის ეთერის ჯგუფის  $(\text{CH}_2\text{O})$  პროტონებისთვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით 3,8–4,0 ე.მ.წ. და ალილგლიციდილის ეთერის კუთვნილი ეპოქსიდური ჯგუფის მეთინური პროტონისთვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით 3,4–3,6 ე.მ.წ. და მეთილენური პროტონისთვის –





ნახაზი 29ა. ოლიგომეტილმენილბირიდისილოქსანზე ალილმეთაკრილატის ალილგლიციდილის ეთერის მიერთების პროდუქტის <sup>1</sup>H ბგვრ სპექტრი



როგორც ზემოთ აღენიშნეთ, აქტუალურია პოლიმერული მასალების შექმნა ისეთი თვისობრივი მახასიათებლების კომპლექსით, როგორცაა: მაღალი თერმო- და სითბომდებობა, მექანიკური სიმტკიცე, ელექტროიზოლაციური თვისებები, ტენიანობის მიმართ მდგრადობა და სხვ. პერსპექტიულია ტექნიკაში ფართოდ გამოყენებული ორგანული პოლიეპოქსიდების მოდიფიკაცია ზოგიერთი სახის სილიციუმორგანული მონომერებით, რაც მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და თერმული მახასიათებლების მქონე ახალი ტიპის პოლიმერული კომპოზიტების შექმნის შესაძლებლობას იძლევა. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ სილიციუმორგანული ნაერთების ბაზაზე მიღებული კომპოზიციური მასალები ხასიათდება მაღალი თერმომდგრადობით, გაყინვის დაბალი ტემპერატურით, კარგი დიელექტრიკული მახასიათებლებით, პიდროფობურობითა და სხვა საექსპლუატაციოდ საჭირო თვისებებით [104-113].

ჩვენს მიერ დასინთეზებული ოლიგომერების, როგორც ფუნქციური დანამატების, აგრეთვე ორგანული ეპოქსიდური ფისის [139] და ხსნადი მინის ბაზაზე დავამზადეთ პოლიმერული კომპოზიციები, შემდგომში მათი დამცავ საფრებად გამოყენების მიზნით. წინასწარი ექსპერიმენტების ჩატარების შემდეგ შევარჩიეთ კომპოზიციების რეცეპტურები (ცხრილი 20). კომპოზიციები გაეამყარეთ პაერზე, ჯერ ოთახის ტემპერატურაზე (48 სთ), ხოლო შემდეგ 100-120 °C-ზე (პაერის თერმოსტატი) ორი საათის განმავლობაში. შესადაარებლად ავიღეთ ორგანული პოლიეპოქსიდის ED-20-ის (ანალოგიურ პირობებში) გამყარების პროდუქტი [140], ამასთან მეტად მნიშვნელოვანია, რომ ჩვენს მიერ მოწოდებული მოდიფიკატორები მკვეთრად აუმჯობესებენ აღნიშნული ეპოქსიდური ფისის გადაშეშაებისუნარიანობას. ასე მაგალითად, პოლიეპოქსიდების ~10-15%-იანი დანამატი დაახლოებით 6-8-ჯერ ამცირებს ED-20-ის სიბლანტეს [141].

განსაკუთრებული სიმტკიცე გამოავლინა β-ციანეთილ-N-გლიციდილალილამინში ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის კატალიზური ჩანერგვის რეაქციით მიღებული პროდუქტის, როგორც მოდიფიკატორის, გამოყენებით დაზადებულმა კომპოზიტმა. ასევე საინტერესო აღმოჩნდა ტრიმეთილქლორსილანით მოდიფიცირებული ხსნადი მინის გამოყენება. დადგენილ იქნა მოდიფიკატორების გამოყენების ოპტიმალური რაოდენობები. ასე მაგალითად TMCS-ით მოდიფიცირებული ხსნადი მინის 5%-იანი დანამატი სამრეწველო პოლიეპოქსიდის (ED-20) შემთხვევაში ზრდის ამ უკანასკნელის თერმოჟანგვით მდგრადობას ~ 60 °C-ით, ხოლო 15%-იანი დანამატი კი მხოლოდ ~ 70°C-ით (ნახაზები 30, 31).

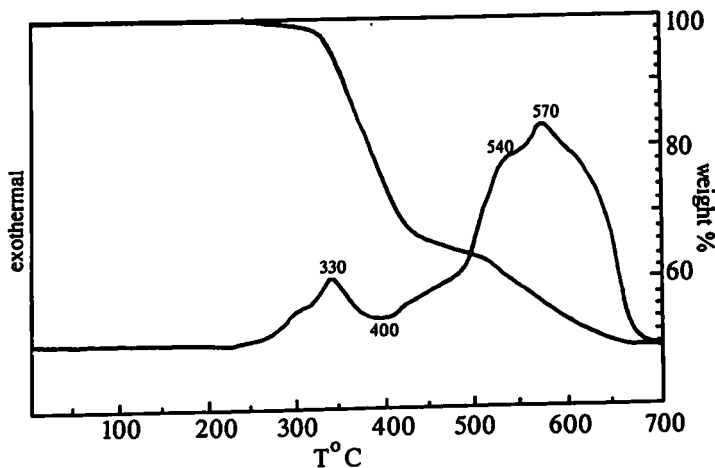
ცხრილი 24. ED-20-ის ბაზაზე დამზადებული კომპოზიტების რეცეპტურები

კომპო- ზიტი №	კომპონენტთა თანაფარდობა, %						
	ED-20	MF- აკ. F <sub>13</sub>	(MF- AMA)-F <sub>3</sub>	MA-F <sub>3</sub>	β- CEGA- D <sub>4</sub> (1:6)	TMCS-ით მოდ. ხს. მინა	პოლი- ეთილენ- პოლიამინი
I	90	–	–	–	–	5	5
II	85	–	–	–	–	10	5
III	80	–	–	–	–	15	5
IV	90	5	–	–	–	–	5
V	80	15	–	–	–	–	5
VI	75	20	–	–	–	–	5
VII	78	13	–	–	–	–	9
VIII	85	5	–	–	–	5	5
IX	80	10	–	–	–	5	5
X	75	15	–	–	–	5	5
XI	85	–	–	5	–	5	5
XII	58	–	–	30	–	5	7
XIII	70	–	–	20	–	5	5
XIV	70	–	–	15	–	5	10
XV	85	–	5	–	–	5	5
XVI	47	–	23	–	–	23	7
XVII	65	–	20	–	–	10	5
XVIII	70	–	20	–	–	5	5
XIX	90	–	–	–	–	5	5
XX	90	–	–	–	5	–	5
XXI	85	–	–	–	10	–	5
XXII	80	–	–	–	15	–	5
XXIII	95	–	–	–	–	5	5

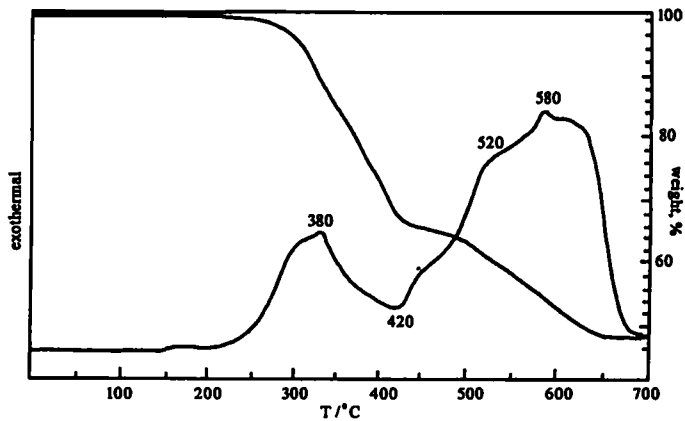
შევისწავლეთ მიღებული პოლიმერული კომპოზიტების პირობითი თვისებები (წყალშთანქმბა, %), თერმოჟანგითი მდგრადობა და ელექტრული წინაღობა (ცხრილი 25, ნახაზები 30, 31, 32).

ცხრილი 25. ზოგიერთი კომპოზიტის ფიზიკური პარამეტრების მნიშვნელობები

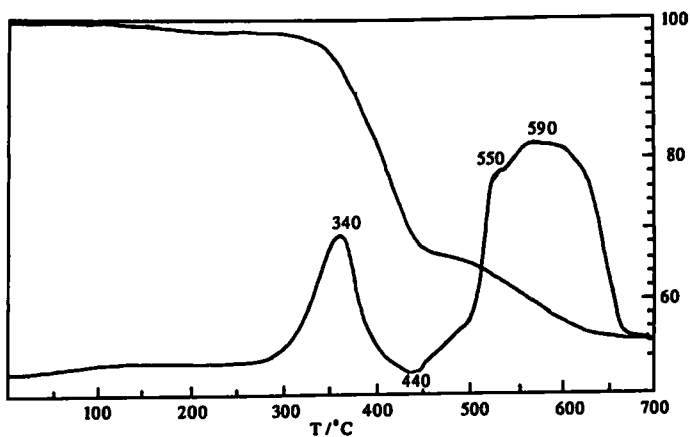
კომპოზიტი, №	წყლის შთანქმის- უნარიანობა	ელექტრული წინაღობა	თერმოჟანგითი მდგრადობა პაერზე დინამიურ პირობებში გაცხელებისას 10° წთ.	
			მასის დანაკარგი %	
			250	400
IV	0,18	$2,6 \cdot 10^{13}$	5	55
XI	0,39	$4,5 \cdot 10^{12}$	4	40
XV	0,40	$5,1 \cdot 10^{12}$	10	43
XX	0,50	$2,5 \cdot 10^{13}$	8,5	29
XXIII	0,12	$0,4 \cdot 10^{13}$	8,5	29,6



ნახაზი 30. II კომპოზიტის DTA, TGA მრუდები



ნახაზი 31. I კომპოზიტის DTA, TGA მრუდები



ნახაზი 32. III კომპოზიტის DTA, TGA მრუდები

### 3. ექსპერიმენტული ნაწილი

#### 3.1. საწყისი ნაერთების სინთეზი

##### ტეტრამეთილდისილოქსანის მიღება

ოთხეულა კოლბაში, რომელსაც მორგებული პქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, საწვეთი ძაბრი და ონკანი ინერტული აირისთვის, ვათავსებდით 29,29 გ (0,31<sup>-</sup>მოლი) დიმეთილქლორსილანისა და ეთერის (30 მლ) ნარევეს, ნარევის -10 °C ტემპერატურამდე გაციების შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან მორევის პირობებში ვამატებდით 3,08 გ (0,16 მოლი) წყლისა და 3,37 გ (3,27 მლ) დიოქსანის ნარევეს ( 2,5 საათის განმავლობაში). მთელი ნარევის დამატების შემდეგ ვაგრძელებდით მორევას 1 საათის განმავლობაში და ვამატებდით 20მლ დიოქსანს. შემდეგ კოლბას გამაცივებული ნარევის ნაცვლად ვდგავდით ელექტროქურაზე და ვაცხელებდით 100 °C-მდე.

მიღებული პროდუქტი გამოვხადეთ სვეტზე.

$$t_{\text{ღლ.}}(\text{TMS}) = 70,5-71 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$d_4^{20} = 0,7572; \quad n_D^{20} = 1,3700.$$

##### ტრიმეთილქლორსილანის მიღება

სამეულა კოლბაში, რომელსაც მორგებული პქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით და საწვეთი ძაბრი ~0 °C ტემპერატურაზე, ვათავსებდით 55 მლ პექსამეთილდისილოქსანს და მუდმივი მორევის პირობებში საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 26 მლ კონც. გოგირდმჟავას და 57 გ ამონიუმის ქლორიდს ~2 საათის განმავლობაში.

მიღებული ტრიმეთილქლორსილანი გამოვხადეთ არგონის არეში.

გ. თ. ქრომატოგრაფიული მეთოდით დავადგინეთ, რომ პროდუქტი არ შეიცავს მინარევებს.

$$t_{\text{ღლ.}} = 58 \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad n_D^{20} = 1,3885. \quad \% \text{Cl} = 32,6$$

## კალიუმის მეთაკრილატის მიღება

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 17 გ (0,2 მოლი) ახლად გამოხდილ მეთაკრილის მჟავას, მცირე რაოდენობით ჰიდროქინონს და 25 მლ აბსოლუტურ ეთანოლს. ოთახის ტემპერატურაზე, მუდმივი მორევის პირობებში, საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 50 მლ ეთანოლში გახსნილ 11 გ (0,2 მოლი) კალიუმის ტუტეს. სრული მიწვეთების შემდეგ ვაგრძელებდით მორევას კიდევ ~ 2 საათის განმავლობაში, ვამატებდით 50 მლ ეთანოლს და ვაცხელებდით (ნალექი იხსნება მთლიანად). ცხელ ხსნარს ვფილტრავდით ფილტრის ქაღალდზე და ფილტრატს ვათავსებდით გამაციებულ ნარევეში, გამოყოფილ კრისტალებს ვფილტრავდით შოტის ძაბრში და ვრეცხდით აბს. ეთანოლით. გამოიყო 13,91 გ (64%) თეთრი ფერის კრისტალები.

### 3-გლიციდოქსიპროპილპენტამეთილდისილოქსანის მიღება

ანალოგიურად, სამყელა კოლბაში ვათავსებდით 14,0 გ (0,1 მოლი) პენტამეთილდისილოქსანს და 13,68 გ (0,12 მოლი) ალილგლიციდილის ეთერს, რეაქციას ვატარებდით 100–110 °C ტემპერატურაზე სპიერის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ Si-H ბმის კონვერსია შეადგენდა 95–96%-ს. გამოხდის შემდეგ მივიღეთ 22 გ (84%) ნაერთი. გამოვთვალეთ ეპოქსიდური ჯგუფის შემცველობა, ნაპოვნი – 16,5%, გამოთვლილი – 16,41%.

$t_{\text{დ}} = 99-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,9283$ ,  $n_D^{20} = 1,4279$ .

### ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის მიღება

ოთხყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, საწვეთი ძაბრი და აირგამყვანი ონკანი, ვათავსებდით 31 გ (0,36 მოლი) მეთაკრილის მჟავას, 33 მლ დიმეთილფორმამიდს და 2 გ ახლად გადაკრისტალბულ ჰიდროქინონს. რეაქციას ვატა-

რებდით არგონის არეში ფლუგმის ტემპერატურაზე (~ 150 °C), მუდმივი მორევის პირობებში, სარეაქციო არეში ვამატებდით 30 გ (0,24 მოლი) კალიუმის მეთაკრილატს ისეთი სისწრაფით, რომ მარილი მუდმივად იყოს გახსნილი (~ 2 საათის განმავლობაში). შემდეგ ვაწვეთებდით 25 გ (0,1 მოლი) 1,3-ბის(ქლორმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანს. ხსნარიდან გამოიყო თეთრი ფერის ნალექი. სრული მიწვეთებიდან ~ 2 საათის შემდეგ ვწყვეტდით გაცხელებას და სარეაქციო მასის გაცივების შემდეგ ვფილტრავდით შოტის ძაბრში. მიღებულ ფილტრატს ვაზავებდით ბენზოლით (მოცულობითი თანაფარდობით 1:1) და ვტოვებდით ერთი ღამე. მეორე დღეს ხსნარს ვათავსებდით გამყოფ ძაბრში და ვრეცხდით ჯერ გამოხდილი წყლით და შემდეგ, 2-3%-იანი  $\text{NaHCO}_3$ -ის წყალხსნარით. ბენზოლხსნარს ~ 24 საათის განმავლობაში ვაყოვნებდით უწყლო  $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ -ზე. ბენზოლს ვაშორებდით შემცირებული წნევის ქვეშ და მიღებულ პროდუქტს ვასუფთავებდით გამოხდით.

$t_{\text{ფლ}} = 127-129 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $0,2 \cdot 10^{-3} - 0,3 \cdot 10^{-3}$  კპა).

### ბის-( $\beta$ -ციანეთილ-N-გლიციდილალილამინ)ტეტრამეთილ- დისილოქსანის მიღება

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული პქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 13,43 გ (0,1 მოლი) დიზიდრიტტეტრამეთილდისილოქსანს და საწვეთი ძაბრიდან ვამატებდით 5,54 გ (0,05 მოლი)  $\beta$ -ციანეთილ-N-გლიციდილალილამინს (~ 2 საათის განმავლობაში), რეაქციას ვატარებდით 60-70 °C ტემპერატურაზე სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციის დამთავრების შემდეგ (~ 5 საათი) აქტიური წყალბადის შემცველობა მიღებულ ნარევეში შეადგენდა 2,5%-ს. მიღებულ ბის-( $\beta$ -ციანეთილ-N-გლიციდილალილამინ)ტეტრამეთილდისილოქსანს ვასუფთავებდით გამოხდით.

### მეთაკრილოილოქსიმეთილპენტამეთილდისილოქსანის მიღება

ერთყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული პქონდა მექანიკური სარეველა, ვათავსებდით 6 გ (0,02 მოლი) ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანს

ოქსანს, 3,2 გ (0,02 მოლი) პექსამეთილდისილოქსანს და 0,1 გ სულფოკატონურ კატალიზატორს „KY-23“. რეაქციას ვატარებდით ოთახის ტემპერატურაზე ~ 8 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ვფილტრავდით ფილტრის ქაღალდზე და ვხდიდით შემცირებული წნევის ქვეშ ( $t_{\text{გლ}}=87-88 \text{ }^{\circ}\text{C} / P=4 \cdot 10^{-4}$  კპა) მივიღეთ 3,07 გ (66%) მეთაკრილოილოქსიმეთილპენტამეთილდისილოქსანი.

დიმეთილქლორსილანი -  $t_{\text{გლ}}=36 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა) (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(1), გვ. 55).

ტრიმეთილქლორსილანი -  $t_{\text{გლ}}=57,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $n_D^{20}=1,3885$  (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(1)).

ტეტრამეთილდისილოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=70,5-71 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $d_4^{20}=0,7572$ ,  $n_D^{20}=1,3700$ . (ლიტერატურული მონაცემები \* ტ. 2(2), გვ. 184).

პენტამეთილდისილოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=85 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $d_4^{20}=0,7373$ ,  $n_D^{20}=1,4140$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(2), გვ. 218).

1,1,3,3,5-პექსამეთილციკლოტრისილაზანი -  $t_{\text{გლ}}=188 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა)  $d_4^{20}=0,9196$ ,  $n_D^{20}=1,4448$  (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(2), გვ. 377).

1,3-ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)-1,1,3,3-ტეტრამეთილდისილოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=134-135 \text{ }^{\circ}\text{C}$  / 2  $d_4^{20}=1,0022$ ,  $n_D^{20}=1,4450$  (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(2), გვ. 271).

ექსამეთილციკლოტეტრასილოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=175,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $d_4^{20}=0,9561$ ,  $n_D^{20}=1,3968$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(2) გვ. 441).

1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=195 \text{ }^{\circ}\text{C} / 1,5$ ,  $d_4^{20}=1,1062$ ,  $n_D^{20}=1,5397$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(2).

1,3,5-ტრიმეთილტრი-1,3,5-ტრის-(3,3-ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=95 \text{ }^{\circ}\text{C} / 3$ ,  $d_4^{20}=1,241$ ,  $n_D^{20}=1,3696$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*) ტ. 2(2), გვ.392).

დიოქსანი -  $t_{\text{გლ}}=101 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $n_D^{20}=1,4224$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*\*) გვ 361.

ტეტრაპიდროფურანი -  $t_{\text{გლ}}=65,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $n_D^{20}=1,4070$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*\*) გვ 371.

დიმეთილფორმამიდი -  $t_{\text{გლ}}=153,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $n_D^{20}=1,4269$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*\*) გვ 360.

პირიდინი -  $t_{\text{ღლ}} = 116,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,1 კპა),  $n_D^{20} = 1,5100$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*\*) გვ. 40.

ანილინი -  $t_{\text{ღლ}} = 184 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (760 მმ.ვერც.სე.),  $d_4^{20} = 1,0217$ ,  $n_D^{20} = 1,5863$ . ლიტერატურული მონაცემები \*\*) გვ. 279).

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 237,93$  წითელი კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, ეთანოლში, მეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 73).

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 291,03$  წითელი კრისტ. იხსნება ეთანოლში, აცეტონში, დიოქსანში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 73).

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 281,10$  წითელი კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, ცუდად - ეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 74).

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 129,61$  მოყვითალო ტრიგონალური კრისტ. იხსნება ეთანოლში, ეთერში,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 88).

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 290,80$  მწვანე კრისტ. იხსნება ეთანოლში,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 88).

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 280,86$  მწვანე რომბ. კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, იხსნება ეთანოლში, მეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 88).

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 197,90$  მოვარდისფრო კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, იხსნება ეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 80).

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 287,04$  მოვარდისფრო კრისტ. კარგად იხსნება ეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 79).

$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 277,10$  მოვარდისფრო რომბ. კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, იხსნება ეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 80).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 197,90$  მოვარდისფრო კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, იხსნება ეთანოლში (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 80).

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 241,60$  მწვანე კრისტ. იხსნება ეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 80).

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $M_r = 249,68$  ღურჯი კრისტ. კარგად იხსნება წყალში, იხსნება ეთანოლში. (ლიტერატურული მონაცემები \*\*\*) გვ. 81).

\*) Bazant V. Organosilicon compounds. Praha, 1965.

\*\*) Органикум изд. «Мир» 1983. т2.

\*\*\*) Рабинович В., Хавин З. Краткий химический справочник изд. «Химия» 1978.

### 3.2. ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზი

#### გვერდითი ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი პოლიორგანოკარბოსილოქსანების მიღება

ოთხეულა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, აირგამყვანი ონკანი და თერმომეტრი, ვათავსებდით 4,4864 გ (0,02 მოლი) დიალილგლიციდილეთერს და 0,02 მოლ შესაბამის დიჰიდრიდსილოქსანს. რეაქციას ვატარებდით ინერტული აირის (არგონი) არეში სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციის დაწყებიდან 8–10 სთ-ის შემდეგ მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P \approx 6,6 \cdot 10^{-6}$  კპა). შემდეგ გასუფთავების მიზნით პოლიმერს ეხსნიდით ტეტრაქლორმეთანში ( $CCl_4$ ) და ვლექტდით ჰეპტანით.

მიიღება უფერო ან მოყვითალო, სპექტრის ხილულ უბანში გამჭვირვალე, ბლანტი პოლიმერი.

კინეტიკური მახასიათებლების განსაზღვრის მიზნით შევისწავლეთ რეაქციების მიმდინარეობა 2 მოლი/ლ. კონცენტრაციის  $CCl_4$ -ხსნარში. აქტიური წყალბადის რაოდენობრივი კონტროლი ხდებოდა ვოლუმომეტრული მეთოდით.

(მიღებული ნაერთების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილი 1-ში).

#### 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლის ბაზაზე Co-, Ni-, Mn- და Cu- შემცველი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი

სამეულა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, თერმომეტრი და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 8,2 გ (0,05 მოლი) 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლისა და 0,025 მოლ შესაბამისი მეტალის მარილს (ქლორიდი, ნიტრატი, სულფატი) რეაქციას ვატარებდით ეთანოლში ან ეთანოლ-წყალხსნარში, წყლის აბაზანაზე. საწვეთი ძაბრის საშუალებით წვეთობით ვუმატებდით კალიუმის ტუტის 0,1N ხსნარს (pH $\approx$ 8). თანდათან ხდებოდა ნალექის გამო-

ყოფა. 4-5 საათის შემდეგ ნალექს ვფილტრავდით, მრავალჯერადად ერეცხდით ჯერ ცხელი გამოსხილი წყლით, შემდეგ ცხელი უთანოლით და ვაშრობდით ექსიკატორში. რეაქციის გამოსავლიანობა შეადგენდა 60-80%-ს.  
(მიღებული ნაერთების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილი 3 და ცხრილი 4-ში).

### მეტალორგანოკარბოსილოქსანების მიღება

ოთხყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, აირგამყვანი ონკანი და თერმომეტრი, ვათავსებდით 0,02 მოლ დიიზიდრიდსილოქსანს და 0,01 მოლ შესაბამის ხელატს. რეაქციას ვატარებდით 100-110 °C ტემპერატურაზე, ტეტრაქლორმეთანის ხსნარში ინერტული აირის (არგონი) არეში სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 8-10 საათის განმავლობაში. შემდეგ სარეაქციო მასაში შეგვეყავდა 0,01 მოლი დიალილური ეპოქსიდი და რეაქციის დაწყებიდან 22-24 საათის შემდეგ მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P \approx 6 \cdot 10^{-6}$  კპა), ამის შემდეგ პოლიმერს ვაზავებდით ტეტრაქლორმეთანში ( $CCl_4$ ) და ვლექვდით ჰეპტანით.

მიიღება მეტალის შემცველობის შესაბამისად შეფერილი, კაუჩუკისმაგვარი პოლიმერები. რეაქციის გამოსავლიანობა შეადგენდა 80-90%-ს.

### ბის-(ალილფენოქსი)ორგანოსილაზანების მიღება

სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, თერმომეტრი და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 4-ალილ-2-მეთოქსიფენოლს (ან ო-ალილფენოლს) და ორგანოციკლოსილაზანს (მექსამეთილციკლოტრისილაზანი, ტრიმეთილტრიფენილციკლოტრისილაზანი, ტრიმეთილტროინილციკლოტრისილაზანი) თანაბარმოლური რაოდენობით, რეაქციას ვატარებდით 80-90°C ტემპერატურაზე, ინერტული აირის (არგონი) არეში სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 6-8 საათის განმავლობაში. გამოყოფილი ამიაკის რაოდენობრივი კონტროლი ხდებოდა მისი წყალხსნარის 0,1N გოგირდმჟავით გატიტრით.

## ბის-(აღლილფენოქსი)ორგანოსილაზანების ბაზაზე ორგანოკარბოსილაზასილოქსიარილენური პოლიმერების სინთეზი

ოთხეულ კოლბაში, რომელსაც მორგებული პქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, აირგამყვანი ონკანი და თერმომეტრი, ვათავსებდით ბის(აღლილფენოქსი)ორგანოსილაზანს და შესაბამის დიმიდრიდსილოქსანს თანაბარმოლური რაოდენობით. რეაქციას ვატარებდით 60–70 °C ტემპურატურაზე, ინერტული აირის (არგონი) არეში სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 10–12 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P \approx 6 \cdot 10^{-6}$  კპა).

კინეტიკური მახასიათებლების განსაზღვრის მიზნით შევისწავლეთ რეაქციის მიმდინარეობა 2 მოლი/ლ. კონცენტრაციის ტოლუოლსინარში, აქტიური წყალბადის რაოდენობრივი კონტროლი ხდებოდა ვოლუმომეტრული მეთოდით.

(მიღებული ნაერთების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში (ცხრილი 6)).

## მეთაკრილოილოქსიმეთილპენტამეთილდისილოქსანის ბაზაზე ოლიგორგანოსილოქსანების სინთეზი

ანალოგიურად, ოთხეულ კოლბაში ვათავსებდით მეთაკრილოილოქსიმეთილპენტამეთილდისილოქსანს და ორგანოციკლოსილოქსანს (ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი, ტრიმეთიტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტროსილოქსანი) სხვადასხვა მოლური თანაფერდობით. რეაქციას ვატარებდით აბს. ტოლუოლის (2 მოლი/ლ) ხსნარში, 70–90 °C ტემპურატურაზე სულფოკატიონური კატალიზატორის „KY-23“ (0,1%, გადათვლილი ორგანოციკლოსილოქსანზე) და პიდროქინონის (ინიზობიტორი), (0,5%, გადათვლილი მეთაკრილოილოქსიმეთილპენტამეთილდისილოქსანზე) თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით 8–10 საათის განმავლობაში. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკონტროლებდით ხვედრითი სიბლანტის ცვლილებას დროში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P \approx 6 \cdot 10^{-6}$  კპა).

(მიღებული ნაერთების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში (ცხრილი 10)).

## ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანის ბაზაზე ოლიგოორგანოსილოქსანების სინთეზი

ანალოგიურად, ოთხყელა კოლბაში ვათავსებდით ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანს და ორგანოციკლოსილოქსანს (ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი, ტრიმეთიტრიფენილციკლოტრისილოქსანი, ტრიმეთიტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტროსილოქსანი) სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით. რეაქციას ვატარებდით აბს. ტოლუოლის (2 მოლი/ლ) ხსნარში, 60–80 °C ტემპერატურაზე სულფოკატიონური კატალიზატორის „KY-23“ (0,1%, გადათვლილი ორგანოციკლოსილოქსანზე) და ჰიდროქინონის (ინიპიბიტორი), (0,5%, გადათვლილი ბის(მეთაკრილოილოქსიმეთილ)ტეტრამეთილდისილოქსანზე) თანაობისას. რეაქციას ვატარებდით 6–8 საათის განმავლობაში. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკონტროლებდით ხვედრითი სიბლანტის ცვლილებას დროში. მიღებულ პროდუქტს უუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P \approx 6,6 \cdot 10^{-6}$  კაა).

(მიღებული ნაერთების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში (ცხრილი 13, 14, 15)).

### მოდულირებული ხსნადი მინის მიღება

#### 1. ხსნადი მინის ჰიდროლიზი:

ოთხყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, აირგამყვანი ონკანი და საწვეთი ძაბრი, ვათავსებდით 0,64 მოლი/ლ კონცენტრაციის 30 მლ გოგირდმჟავას, და წვეთობით ვამატებდით 20 მლ წყალში გახსნილ 5,6 გ (0,016 მოლი) ხსნად მინას (~ 3 სთ-ის განმავლობაში), ოთახის ტემპერატურაზე. სრული მიწვეთებიდან 0,5 სთ-ის შემდეგ ულუფებად ვამატებდით ჯერ 50 მლ ტეტრაჰიდროფურანს და შემდეგ 40 გ ნატრიუმის ქლორიდს. ~ 2 სთ-ის შემდეგ ვწყვეტდით მორევას, ხსნარი გადაგექონდა გამყოფ ძაბრში, სილიციუმმჟავა გამოიყო (ზედა) ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ხსნარების განცალკევების შემდეგ სილიციუმმჟავა ტაჟ-ხსნარს ვაშრობდით უწყლო  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ზე.

## 2. ტრიმეთილქლორსილანით მოდიფიცირება:

მიღებულ ხსნარს ვათავსებდით ოთხეყელა კოლბაში და წვეთ-წვეთობით ვამატებდით 40 მლ ტეტრაჰიდროფურანში გახსნილ 4,66 გ (0,04 მოლი) ტრიმეთილქლორსილანს (ინერტულ არეში). ვურევდით ~ 1 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე და შემდეგ ~ 3 სთ-ის განმავლობაში ფლუგმის ტენპერატურაზე. მიღებულ პროდუქტს ვლექვით მეთანოლ-წყალხსნარში (მოცულობიში თანაფარდობით 1:4) და ვრეცხვით წყლით. შემდეგ, ერთეყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა ვათავსებდით 1,5 გ. ტრიმეთილქლორსილანით მოდიფიცირებულ ხსნად მინას 0,33 გ დიმეთაკრილატს, 5 მლ ტპფ-ს, პიდროქინონს (0,5%) და სულფოკატიონურ კატალიზატორს „KY-23“ (2%). რეაქციას ვატარებდით ოთახის ტემპერატურაზე 10 სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს გავფილტვრის შემდეგ ვლექვით მეთანოლ-წყლის (1:4) ნარევეში, ვრეცხვით წყლით და ვაშრობდით შემცირებული წნევის ქვეშ.

## ერთდროულად მეთაკრილური და ფთორსილოქსანური ფრაგმენტების შემცველი პოლიმერის სინთეზი ოლიგომეთილფენილჰიდრიდსილოქსანის (MF) ბაზაზე

### 1. მეთილფენილოლიგოსილოქსანური მეთაკრილატის სინთეზი (MFMA):

ოთხეყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა, უკუმაცივარი კალციუმის ქლორიდის მილით, აირგამყვანი ონკანი და თერმომეტრი, ვათავსებდით 4,5გ (0,02 მოლი) MF-ს, 2გ (0,02 მოლი) ალილმეთაკრილატს (AMA), 8,8 მლ ტოლუოლს და 0,03გ პიდროქინონს. რეაქციას ვატარებდით ინერტული აირის (არგონი) ქვეშ სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 6 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას შემცირებული წნევის ( $P=6,6 \cdot 10^{-1}$ ) ქვეშ.

მივიღეთ მოთეთრო ფერის, ოდნავ ბლანტი ნივთიერება.

რეაქციის კინეტიკური მახასიათებლების დადგენის მიზნით ვახდენდით აქტიური წყალბადის რაოდენობრივ კონტროლს ვოლუმომეტრული მეთოდით.

**2. ერთდროულად მეთაკრილური და ფთორსილოქსანური ფრაგმენტების შემცველი პოლიმერის სინთეზი:**

ანალოგიურად, ოთხეულა კოლბაში, ვათავსებდით 3 გ MFMA-ს, 6 გ ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანის (F<sub>3</sub>), 7,2 მლ აბს. ტოლუოლს, 0,1 გ სულფოკაციონურ კატალიზატორს „KY-23“ და 0,01 გ პიდროქინონს. რეაქციას ვატარებდით ინერტული აირის (არგონი) ქვეშ სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 80 °C ტემპერატურაზე 6 საათის განმავლობაში. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკონტროლებდით ხვედრითი სიბლანტის ცვლილებას დროში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P=6,6 \cdot 10^{-6}$  კპა). მივიღეთ მოთეთრო ფერის, ოდნავ ბლანტი ნივთიერება.  $\eta_{sp}=0,028$ .

(მიღებული ნაერთების მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში (ცხრილი 20)).

**გვერდით ჯაჭვში პერფთორალკილაკრილატის ფრაგმენტების შემცველი პოლიმერის სინთეზი ლიგომეთილ-ფენილჰიდრიდსილოქსანის (MF) ბაზაზე**

ანალოგიურად, ოთხეულა კოლბაში ვათავსებდით 4 გ (0,02 მოლი) MF-ს, 8 გ (0,02 მოლი) პერფთორალკილაკრილატს, 8,8 მლ ტოლუოლსა და 0,01 გ პიდროქინონს. რეაქციას ვატარებდით ინერტული აირის (არგონი) ქვეშ სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 8 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P=6,6 \cdot 10^{-6}$  კპა). მივიღეთ მოთეთრო ფერის, ოდნავ ბლანტი ნივთიერება. რეაქციის კინეტიკური მახასიათებლების დადგენის მიზნით ვახდენდით აქტიური წყალბადის რაოდენობრივ კონტროლს ეოლუმომეტრული მეთოდით.  $\eta_{sp}=0,26$ .

**გვერდით ჯაჭვში ციანეთილგლიციდამინის ფრაგმენტების შემცველი  
პოლიმერის სინთეზი ოლიგომეთილფენილჰიდრიდსილოქსანის (MF)  
ბაზაზე**

ანალოგიურად, ოთხეულა კოლბაში ვათავსებდით 2 გ (0,01 მოლი) MF-ს, 3,55 გ (0,01 მოლი) პერფთორალკილაკრილატს, 5 მლ ტოლუოლსა და 0,01 გ ჰიდროქსი-ნონს. რეაქციას ვატარებდით ინერტული აირის (არგონი) ქვეშ სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 8 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P=6,6 \cdot 10^{-6}$  კპა). მივიღეთ მოთეთრო ფერის, ოღნავ ბლანტი ნივთიერება.

**ერთდროულად მეთაკრილის და გლიციდილის ჯგუფების შემცველი  
პოლიმერის სინთეზი ოლიგომეთილფენილ-  
ჰიდრიდსილოქსანის (MF) ბაზაზე**

ანალოგიურად, ოთხეულა კოლბაში ვათავსებდით 2,0 გ (0,01 მოლი) მეთილფენილჰიდრიდსილოქსანურ ოლიგომერს, 0,63 გ (0,005 მოლი) ალილმეთაკრილატს და 0,57 გ (0,005 მოლი) ალილგლიციდილის ეთერს. ტოლუოლს (2 მოლი/ლ). რეაქციას ვატარებდით ინერტული აირის (არგონი) ქვეშ სპაიერის კატალიზატორის თანაობისას 8 საათის განმავლობაში. მიღებულ პროდუქტს ვუკეთებდით ვაკუუმირებას ( $P=6,6 \cdot 10^{-6}$  კპა). მივიღეთ მოთეთრო ფერის, ბლანტი ნივთიერება.

**3-გლიციდოქსიპროპილპენტამეთილდისილოქსანის ბაზაზე  
სილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი**

ანალოგიურად, ოთხეულა კოლბაში ვათავსებდით 3-გლიციდოქსიპროპილპენტამეთილდისილოქსანს და ორგანოციკლოსილოქსანს (ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი, ტრიმეთილტრი(ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანი) სხვადასხვა მოლური თანაფარდობით. რეაქციას ვატარებდით აბს. ტოლუოლის