

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნათია ჯალაღონია

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი
მაკრომოლეკულების ქიმიის კათედრა

მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება სავარცხლისებური
აღნაგობის სილოქსანური მატრიცების ბაზაზე

ს ა დ ო ქ ტ ო რ ო დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

ხელმძღვანელები:

პროგრამის კოორდინატორი:

ქიმ. მეც. დოქტორი, პროფესორი, აკადემიკოსი

შოთა სამსონია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:

ქიმ. მეც. დოქტორი, პროფესორი

ომარ მუკბანიანი

თბილისი

2017

Ivane Javakishvili Tbilisi State University

NATIA JALAGONIA

Faculty of Exact and Natural Science
Department of Macromolecular Chemistry

Obtaining of Solid Polymer Electrolytes on the Basis of Comb-type Siloxane
Matrix

DOCTORAL THESIS

Doctoral Program Coordinator:
DSc, Professor, Academician,

Shota Samsoniya

Scientific adviser:
DSc., Professor

Omar Mukbaniani

TBILISI

2017

ანოტაცია

დღეისათვის ენერჯის შენახვისა და გარდაქმნის ახალი ეფექტური მეთოდების განვითარება წარმოადგენს ერთ-ერთ ძირითად მნიშვნელოვან პრობლემას. ამიტომ, დაბალი ღირებულების, ადვილად მისაღები, ხანგრძლივი მოხმარების, მაღალი სიმკვრივის ენერჯის შესანახი ელემენტების და სხვა ტიპის მოწყობილობების განვითარება მნიშვნელოვან პრობლემას წარმოადგენს.

მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები წარმოადგენენ მასალებს, რომლებიც გამოიყენება როგორც იონგამტარები აღნიშნულ ხელსაწყოებში. ლითიუმ-იონი-პოლიმერი სისტემის ელემენტებში ისინი წარმოადგენენ გამყოფებს, რომლებშიც ხდება ლითიუმის იონის გადატანა ანოდიდან კათოდისაკენ განმუხტვისას და პირიქით. ისინი წარმოადგენენ საინტერესო მყარ მასალებს იმ კუთხით, რომ იონებს აქვთ უნარი გაიარონ მათ შორის როგორც სითხეებში.

ლითიუმის ელემენტებში მყარი პოლიმერულ-მემბრანული ელექტროლიტების კვლევის მიზნით ჩვენ ვახდენდით ოლიგომერების სინთეზს სინთეზის ტრადიციული მეთოდების გამოყენებით. გარდა ამისა ჩატარებული იქნა: 1) საწყისი ორგანო ციკლოტეტრასილოქსანური მონომერების სინთეზი ერთიდაიგივე ან განსხვავებული ჯგუფებით სილიციუმის ატომთან 2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით ელექტრონოდონორული ჯგუფების შემცველ ნაერთებთან; 2) მიღებული ციკლური ნაერთების პოლიმერიზაციის და თანა-პოლიმერიზაციის რეაქციები.

მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტრო-ფიზიკური თვისებები შესწავლილია სტანდარტული მეთოდებით.

ABSTRACT

At present development of new effective methods for energy storage and conversion is an important task for scientists. Thus, research and progress of low cost, readily acceptable, long life, high energy storage or other type devices is very important problem.

Solid polymer electrolytes are materials, that can use as ionic conductors in the above-mentioned devices. They are separators in lithium-ion polymer system, where lithium ions move from the anode to the cathode during recharging or discharging. They are interesting solid materials because ions are able to pass through it, as in fluids.

For the purpose to research solid polymer electrolyte in lithium battery we synthesized oligomers by traditional methods of preparation. In addition the following was carried out: 1) Synthesis of initial monomer type organocyclotetrasiloxanes with same or different attached groups via hydrosilylation reactions of 2.4.6.8-tetrahydro-2.4.6.8-tetramethylcyclotetra-siloxane with compounds containing electron donor groups 2) Polymerization and copolymerization reactions of the resulting cyclic compounds.

The electrophysical properties of the obtained polyelectrolytes were investigated by standard methods.

მინდა მადლობა მოვახსენო ყველა იმ ადამიანს, რომელთა მხარდაჭერით და დახმარებით შესრულდა სადისერტაციო ნაშრომი!

უპირველეს ყოვლისა მინდა განსაკუთრებული მადლობა მოვახსენო ბ-ნ ომარ მუკბანიანს, ბ-ნ ჯიმშერ ანელს, ქ-ნ თამარ თათრიშვილს, ქ-ნ ელზა მარქარაშვილს, ქ-ნ იზაბელა ესართიას, რომელთა თანადგომითა და დახმარებით მომეცა საშუალება წარმატებით შემესრულებია სადისერტაციო სამუშაოები.

სიმბოლოთა განმარტება

იწ	ინფრაწითელი სპექტროსკოპია
უი	ულტრაიისფერისპექტროსკოპია
^1H ბმრ	^1H ატომისბირთვულმაგნიტურირეზონანსი
^{13}C ბმრ	^{13}C ატომისბირთვულმაგნიტურირეზონანსი
^{29}Si ბმრ	^{29}Si ატომისბირთვულმაგნიტურირეზონანსი
ბ	ქიმიური ძვრადობა
D_4^{H}	2.4.6.8- ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანი
ტჰვ	ტეტრაჰიდროფურანი
PMHS	პოლიმეთილჰიდრიდ(ჰიდრო)სილოქსანი
HMDS	ჰექსამეთილდისილოქსანი
Li	ლითიუმი
პე	პოლიმერ-ელექტროლიტი
Tg	გამინების ტემპერატურა
S ₁	ლითიუმტრიფტორმეთილსულფონატი (ტრიფლატი $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)
S ₂	ლითიუმბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდი - $(\text{F}_3\text{C}(\text{SO}_2)\text{N}(\text{Li}^+)(\text{SO}_2)\text{CF}_3]$

შინაარსი

შესავალი	8
თავი 1	12
ლიტერატურის მიმოხილვა	
1.1 ჰიდროსილილირების რეაქციების ზოგადი მიმოხილვა	
1.2 სავარცხლისებური აღნაგობის პოლიმერების სინთეზი	16
1.3 პოლიმერ-ელექტროლიტები	26
თავი 2	
ექსპერიმენტალური მონაცემების განსჯა	
2.1 მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი 3-ციანოპროპილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში	30
2.2 ციანიდური ჯგუფების შემცველი ორგანოციკლოსილოქსანების სინთეზი, მათი პოლიმერიზაცია და პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანები მათ ბაზაზე	36
2.3 D_4^H -ის ალილბუტირატთან ჰიდროსილილირების რეაქციები და მათგან პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება	49
2.4 სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერები გვერდითა ეპოქსი ჯგუფებით და პოლიმერ-ელექტროლიტები მათ ბაზაზე	75
2.5 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან და მისი თანაპოლიმერიზაცია	84
თავი 3	
ექსპერიმენტი	
3.1 ინსტრუმენტული გამოკვლევები	92
3.2 საწყისი ნახევარპროდუქტების დახასიათება	93
3.3 α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან	93
3.4 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან	94
3.4.1 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან	94
3.5 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან	94
3.5.1 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან	94
3.6 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან	95
3.7 D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან	95
3.8 $D_4^{R,R'}$ -ის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან	95
3.9 D_4^R -ის პოლიმერიზაციის რეაქცია	95
3.10 მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების დამზადება	96
დასკვნები	96
ლიტერატურა	97

შესავალი

სილიციუმორგანული პოლიმერების ფართო გამოყენებამ ტექნიკის მრავალ დარგში, განაპირობა სილიციუმორგანული ქიმიის განვითარება და მკვეთრად გაზარდა გამოყენებითი ხასიათის კვლევები ამ დარგში [1-4]. მრეწველობისა და ტექნიკის განვითარების შესაბამისად გაიზარდა ახალი, გაუმჯობესებული საექსპლუატაციო თვისებების მქონე პოლიმერული მასალების შექმნის მოთხოვნილება, ეს კი თავისთავად განაპირობებს სხვადასხვა შედგენილობის და აღნაგობის მქონე მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის გზების განვითარებას [5].

სილიციუმორგანული პოლიმერების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან კლასს წარმოადგენს პოლიორგანოსილოქსანები. დღეისათვის ენერჯის შენახვისა და გარდაქმნის ახალი ეფექტური მეთოდების განვითარება წარმოადგენს ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ძირითად პრობლემას. ამიტომ, მეტად აქტუალურია დაბალი ღირებულების, ხანგრძლივი მოხმარების, მაღალი სიმკვრივის ენერჯის შესანახი ელემენტების და სხვა ტიპის მოწყობილობების განვითარება, რომელთა გამოყენებისას ენერჯის მინიმალურ დანაკარგს ექნება ადგილი [6, 7].

ბოლო ათწლეულის განმავლობაში შესწავლილ იქნა მეორადი (დამუხტვადი) ელემენტების რამდენიმე ტიპი, რომელთა შორისაა ნიკელი-მეტალის ჰიდრიდი, ნატრიუმი-გოგირდი და ლითიუმი-იონი სისტემები. აღსანიშნავია, რომ ნიკელი-მეტალის ჰიდრიდის ტიპის ელემენტების ნაკლოვანებაა დაბალი ენერჯის სიმკვრივე და მაღალი თვითგანმუხტვა (30%-მდე თვეში), ხოლო ნატრიუმი-გოგირდის სისტემის ელემენტების ძირითადი ნაკლი-მოქმედების მაღალი ტემპერატურა (350°C-მდე) და მათში გამოყენებული ნატრიუმის სულფიდების კოროზიული ბუნებაა. ლითიუმის სისტემები საინტერესოა ლითიუმის დაბალი ექვივალენტური მასისა და მაღალი სტანდარტული პოტენციალის გამო [7, 9]. შესაბამისად ლითიუმ-იონის სისტემების განვითარება მეტად აქტუალურია. ლითიუმ-იონი-პოლიმერი სისტემის ელემენტები ფართოდ გამოიყენება პორტატიულ ელექტრონულ ხელსაწყოებში, როგორებიცაა ტელეფონები, კომპიუტერები, ელექტრო ავტომობილები და მათ უკვე დაამტკიცეს თავისი საიმედოობა და მოხერხებულობა. მიუხედავად იმისა, რომ ამ ტიპის ელემენტები ფართოდ გამოიყენება და საკმაოდ კარგადაა განვითარებული, მათი შემდგომი სრულყოფა ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს [10-14].

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

კვლევის ძირითადი ამოცანები

კვლევის ძირითად ამოცანას წარმოადგენს სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერებისა და პოლიმერების მიღება გვერდითი ელექტრონოდონორული ჯგუფებით, მათი დოპირება სხვადასხვა ლითიუმის მარილებით, მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება და მათი იონგამტარებლობის განსაზღვრა ლითიუმის მარილების სხვადასხვა კონცენტრაციების დროს (5-20%). სავარცხლისებური პოლიმერების სინთეზის ორი მიმართულება იქნა გამოყენებული: 1) ხაზოვანი მეთილჰიდროსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციები ელექტრონოდონორული მასპინძელი ჯგუფების შემცველ უჯერ ნაერთებთან; 2) მიმართულება თავის მხრივ შედგება ორი სტადიისაგან. პირველი, ესაა ციკლური 2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^H) ჰიდროსილილირების რეაქციები ელექტრონოდონორული ჯგუფების (ციანიდი, ბუტირატი, აკრილატი) შემცველ ალილურ და ვინილურ ნაერთებთან და ასევე ვინილტრიეთოქსისილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 და 1:3:1 თანაფარდობით, პლატინის კატალიზატორების თანაობისას. შედეგად მიიღება D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის დონორული ჯგუფების შემცველი ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები. მეორე სტადიაზე ხორციელდება D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჯაჭვის მარეგულირებელ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან (HMDS) ან მის გარეშე, ნუკლეოფილური კატალიზატორების თანაობისას. შედეგად მიღებულია რეგულარული აღნაგობის სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერები ელექტრონოდონორული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში.

სამუშაო მიზნები

პოლიმეთილ(ჰიდრიდ)დისილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციების შესწავლა ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:28:7 თანაფარდობით, კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას და მიღებულ იქნება გვერდით ჯაჭვში CN ელექტრონოდონორული ჯგუფების შემცველი სავარცხლისებური აგებულების სილოქსანური პოლიმერები.

- დადგენილ იქნება ჰიდროსილილირების რეაქციის ოპტიმალური პირობები, შესწავლილ იქნება რეაქციის კინეტიკა. ასევე გათვლილ იქნება რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და აქტივაციის ენერგია.
- რეგულარული აღნაგობის სავარცხლისებური აგებულების მეთილსილოქსანური ოლიგომერების მიღების მიზნით პირველ სტადიაზე შესწავლილ იქნება D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან, ალილბუტირატთან, ალილგლიციდილის ეთერთან, აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ასევე ვინილტრიეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 და ასევე 1:3:1 თანაფარდობით. მიღებული D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულ იქნება იწ, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ სპექტრებით, მოლეკულური რეფრაქციით და მოლეკულური მასების განსაზღვრით.

- შესწავლილი იქნება D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის ნაერთების პოლიმერიზაციისა და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჯაჭვის ჩამკვეთ (მარეგულირებელ) აგენტთან HMDS-თან ასევე მის გარეშე, ნუკლეოფილური კატალიზატორის უწყლო კალიუმის ტუტის, ასევე ტუტე მეტალთა ფთორიდების თანაობისას. შესწავლილი იქნება მარეგულირებელი აგენტის კონცენტრაციის გავლენა მიღებული ოლიგომერების მასებზე.
- ალილბუტირატის შემცველი D_4^R პოლიმერიზაციის რეაქციისათვის განსაზღვრულ იქნება რეაქციის რიგი, რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და პოლიმერიზაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგია.
- მიღებული პოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ სპექტრებით. ჩატარებული იქნება გელშედწევადი ქრომატოგრაფიული, დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული, ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფული და თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევები
- სინთეზირებული ოლიგომერების ლითიუმის მარილებით სხვადასხვა რაოდენობით (5, 10, 15, 20%) [ლითიუმ ტრიფტორმეთილსულფონატი ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ტრიფლატი) ლითიუმ ბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდი - $(\text{F}_3\text{C}(\text{SO}_2)\text{N}(\text{Li}^+)(\text{SO}_2)\text{CF}_3)$] დოპირებით და ზოლ-გელური რეაქციებით მიღებულ იქნება მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები.
- შესწავლილი იქნება პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების ელექტრო-ფიზიკური თვისებები, იონგამტარობის ტემპერატურული მახასიათებლები და მისი დამოკიდებულება ლითიუმის მარილის კონცენტრაციაზე და გამოყენებული მარილის ტიპზე, იმპედანს სპექტროსკოპიული მეთოდით.

თემის აქტუალობა

პოლიორგანოსილოქსანებს გააჩნიათ მრავალი მნიშვნელოვანი თვისება, როგორცაა: ჯაჭვის მოქნილობა, სითბო მდგრადობა, ჰიდროფობური თვისებები და ბიოლოგიური ინერტულობა. სილოქსანური პოლიმერები შეიძლება ფართოდ გამოიყენონ ელექტროქიმიურ ხელსაწყოებში, როგორცაა მაღალი ენერგიის სიმკვრივის მქონე ელემენტებში, ელექტროქრომული ფანჯრები და სინათლის გამომსხივებლები. პოლიმერ-ელექტროლიტები, რომლებიც გამოიყენებიან როგორც ენერგიის შემნახველები, ელემენტებში უნდა აკმაყოფილებდნენ რიგ მოთხოვნებს. მათ უნდა გააჩნდეთ: მაღალი იონური გამტარობა, ელექტროდიდან მუხტის სწრაფად გადატანის უნარი, ელექტროქიმიურ მდგრადობა, მექანიკურ სიმტკიცე და საექსპლუატაციო შესაძლებლობები.

პოლისილოქსანები, მათი დაბალი გამინების ტემპერატურით (მაგალითად პოლიდიმეთილსილოქსანისთვის $T_g = -123^\circ\text{C}$), ექსტრემალურად მაღალი თავისუფალი მოცულობით და მაღალი სეგმენტალური ძვრადობით, წარმოადგენს საუკეთესო “მასპინძელს” Li^+ -ის იონების გადატანისათვის. ამიტომ, სამუშაოები ახალი სავარცხლისებური აგებულების სილიციუმორგანული პოლიმერების სინთეზის მიმართულებით, Li^+ -ის იონის „მასპინძელი“ ახალი დონორი ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში და მათი გამოყენება ენერგიის შესანახ მოწყობილობებში წარმოადგენს აქტუალურ პრობლემას.

ნაშრომის ძირითადი შედეგები და მეცნიერული სიახლე

სინთეზირებულია სავარცხლისეზური აგებულების ახალი მეთილსილოქსანური ოლიგომერები ხაზოვანი პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

სავარცხლისეზური აღნაგობის პოლიმერები ასევე მიღებულ იქნა ორ სტადიად: D_4^H -ის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან, ალილბუტირატთან, ალილგლიციდილის ეთერთან, აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ასევე ვინილტრიეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 და ასევე 1:3:1 თანაფარდობით და შესაბამისად მიღებულ იქნა D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები. D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციებით, მარეგულირებელ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან ან მის გარეშე, ნუკლეოფილური კატალიზატორების თანაობისას. მიღებულია რეგულარული აღნაგობის სავარცხლისეზური აგებულების ახალი პოლიმერები ელექტრონოდონორული ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში.

სინთეზირებული D_4^R და $D_4^{R,R'}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების და მათ ბაზაზე მიღებული პოლიმერების აღნაგობა და შედგენილობა დამტკიცებულია იწ, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ სპექტრებით. პოლიმერებისათვის ჩატარებულია გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული, დიფერენციალურ სკანირებადი კალორიმეტრული, თერმოგრაფიმეტრული და ფართო კუთხოვანი რენტგენოგრაფიული გამოკვლევები.

ლითიუმის მარილებით პოლიმერების [ლითიუმტრიფლატი და ლითიუმბის(ტრიფთორმეთილსულფონილ)იმიდი] დოპირებით და ზოლ-გელური რეაქციებით მიღებულია მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები.

სინთეზირებული მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების იონგამტარობა შესწავლილია იმპედანსის სპექტროსკოპიის მეთოდით.

სამუშაოს პრაქტიკული მნიშვნელობა

ჩვენს მიერ სინთეზირებული პოლიმერებისაგან, დამზადებული ლითიუმის მარილის შემცველი ახალი სილოქსანური მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების იონგამტარებლობის შედეგების შედარება მსოფლიოში არსებულთან გვიჩვენებს, რომ ამ პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტრული თვისებების ხარისხობრივი და რიცხობრივი მაჩვენებლები სავარცხლისეზური პოლისილოქსანების ბაზაზე მიღებულ პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანების ელექტროგამტარობის თანაზომიერია. გრძელდება სამუშაოები მიღებული შედეგების გასაუმჯობესებლად.

პუბლიკაციები

დისერტაციის მასალები გამოქვეყნებულია 18 პუბლიკაციის სახით, მათ შორის 6 სამეცნიერო სტატია, აქედან 4 იმპაქტ ფაქტორის მქონე ჟურნალში, 2 კრებულში წიგნის თავების სახით, 10 საერთაშორისო საკონფერენციო თეზისების სახით.

ნაშრომის მოცულობა და სტრუქტურა

სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 106 გვერდს, შედგება შემდეგი ძირითადი თავებისაგან: შესავალი, ლიტერატურის მიმოხილვა, ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა, ექსპერიმენტული ნაწილი, დასკვნები, ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა 136, ცხრილი 12, სქემა 21, ნახაზი 76.

სავარცხლისებული აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების და პოლიმერების სინთეზი და კვლევები ხორციელდება ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის, ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის, მაკრომოლეკულების ქიმიის კათედრაზე.

ნაერთების ნუმერაცია თავებში

„ექსპერიმენტულ ნაწილში“ შეესაბამება „ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯის“ ნუმერაციას. სქემების და ცხრილების ნუმერაცია ერთიანია. ექსპერიმენტულ ნაწილში ნივთიერებები აღნიშნულია რომაული ციფრებით.

თავი 1

ლიტერატურის მიმოხილვა

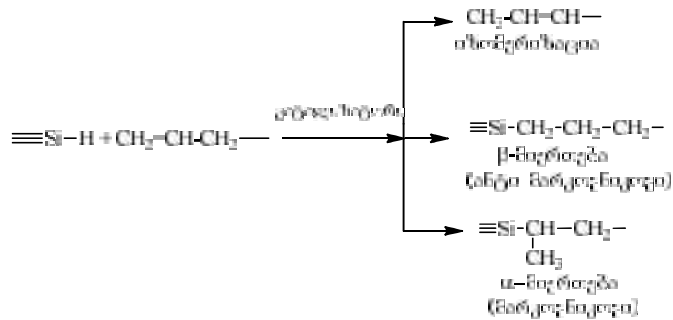
1.1. ჰიდროსილილირების რეაქციების ზოგადი მიმოხილვა

ორგანული და არაორგანული ჰიდრიდსილანების მიერთების რეაქციები, ძირითადად ნახშირბადი-ნახშირბადი, ნახშირბადი-ჟანგბადი, ნახშირბადი-აზოტი უჯერ ბმებთან, ცნობილია ჰიდროსილილირების რეაქციების სახელწოდებით. მოცემული ტიპის რეაქციებისადმი დიდი ინტერესი გამოწვეულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით, თანამდე პროდუქტების არ არსებობით და შესაძლო სინთეზების ფართო სპექტრით, რომლებიც გამოიყენება სხვადასხვა პრაქტიკული მიზნებისათვის[15].

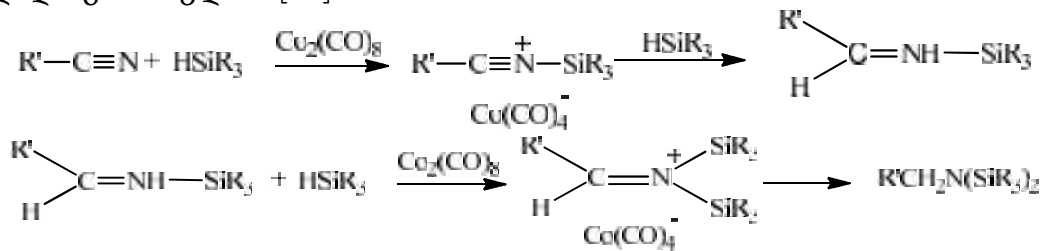
რეაქციის მიმდინარეობაზე საერთო ფაქტორებთან ერთად (მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაცია, ტემპერატურა და რეაგირების დრო, გამხსნელის ბუნება და სხვ.) გავლენას ახდენს ისეთი სპეციფიური ფაქტორები, როგორცაა გამოყენებული კატალიზატორის ტიპი და წყალბადშემცველი სილიციუმორგანული ნაერთების სტრუქტურა. ახალი სილიციუმორგანული ნაერთების სინთეზში დიდი წვლილი მიუძღვის სამეცნიერო ჯგუფს აკადემიკოს კ.ა. ანდრიანოვის ხელმძღვანელობით. ბმების წარმოქმნისა და გახლეჩვის შესაბამისად ჰიდროსილირების რეაქცია შეიძლება იყოს ეგზოთერმული პროცესი. Si-H ბმა (94 კკალ/მოლ) და C=C ბმა (65 კკალ/მოლ) იხლიჩება და Si-C (92 კკალ/მოლ) და C-H (100 კკალ/მოლ) ბმები წარმოიქმნება.

სელექტიური ჰიდროსილილირება და ადგილი არა აქვს დეჰიდრირების გზით სილილირებისას, გამოსავალი როგორც წესი აღწევს 100%-ს.

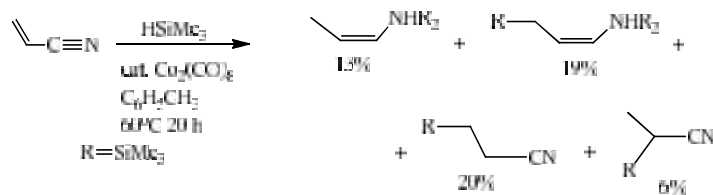
≡Si-H ბმის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილის ჯგუფის შემცველ ნაერთებთან შეიძლება წარიმართოს სამი მიმართულებით: ალილის ჯგუფის იზომერიზაციით, α-მიერთებით მარკოვნიკოვის გზით და β-მიერთებით ანტიმარკოვნიკოვის გზით შემდეგი სქემის მიხედვით:



დადგენილია, რომ რეაქციის მიმდინარეობა დამოკიდებულია გამოყენებულ კატალიზატორებზე. ოქტაკარბონილდიკობალტის $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ კატალიზატორის თანაობისას შესწავლილია ტრიმეთილსილანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ციანიდური ჯგუფის შემცველ სხვადასხვა როგორც ნაჯერ ასევე უჯერბმიან ნაერთებთან 60°C ტემპერატურაზე. ნაჯერი ბმების შემცველ ციანიდებთან რეაქციისას მიიღება N,N-დისილილამინები მაღალი გამოსავლით [20]:



აკრილონიტრილთან აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [20]



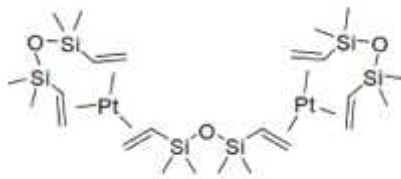
უნდა აღინიშნოს, რომ ბოლო წლებში განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა ჰიდროსილილირების რეაქციების შესწავლასა და მათ გამოყენებას. სხვადასხვა კატალიზატორების გამოყენებით სინთეზირებულია მრავალი სასურველი თვისებების მქონე სასურველი თვისებების მქონე სილიციუმორგანული ნაერთი და შესწავლილია მათი ჰიდროსილილირების მექანიზმი.

ჰიდროსილილირების რეაქციის კარგ კატალიზატორებს წარმოადგენს პლატინის შავი [21] და პლატინა დაფენილი მატარებლებზე [22], რომელთა გამოყენება ტემპერატურის დაწვევისა და რეაქციის დროის შემცირების საშუალებას იძლევა. კატალიზატო-

რად 0.2% Pt/C გამოყენება საშუალებას იძლევა 130°C-ზე 1 სთ-ის ცხელების შედეგად მიღებულ იქნას ეთილტრიქლორსილანი 97%-იანი გამოსვლით. C₂H₅SiCl₃-ის რაოდენობით გამოსავალი აღინიშნება H₂PtCl₆·6H₂O-ის გამოყენების შემთხვევაშიც [23].

ძალიან ეფექტურია პლატინაქლორწყალბადმჟავას - H₂PtCl₆·6H₂O კატალიზატორი, რომელიც გამოიყენება 0,1 M ხსნარის სახით იზოპროპილის სპირტში („სპაიერის კატალიზატორი“). ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას H₂PtCl₆·6H₂O-ის ხსნარი მესამეული ბუთილის სპირტში, დიოქსან-ეთანოლის ნარევიში, დიმეთილკარბინოლში ან ტეტრაჰიდროფურანში. კატალიზატორი ეფექტურია მინიმალური კონცენტრაციის დროს 5x10⁻⁵÷5x10⁻⁶ მოლი ოლეფინის ერთ მოლზე [23-28].

საინტერესო თვისებებით ხასიათდება კარსტედტის პლატინის კატალიზატორი [Pt₂(სიმ-ტეტრამეთილდივინილდისილოქსანი)₃], [29-32]:

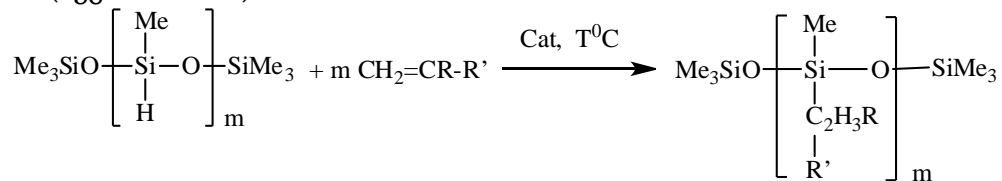


აღნიშნული კატალიზატორი ნაკლებ მგძნობიარეა გარემო ფაქტორების მიმართ სპაიერის კატალიზატორთან შედარებით და წარმოადგენს ერთერთ ყველაზე აქტიურ კატალიზატორს ჰიდროსილილირების რეაქციებში.

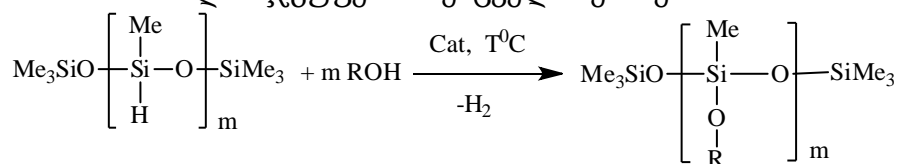
1.2 სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერების სინთეზი

სავარცხლისებური პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზისასამი გზა არსებობს: 1. მეთილორგანოდიქლორსილანების ჰიდროლიზური პოლიკონდენსაციის რეაქცია ტუტე არეში, რომლის დროსაც მიიღება ხაზოვანი აღნაგობის პოლიმერები. თუმცა ეს მეთოდი ნაკლებად გამოიყენება.

2. პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციით ალილის ან ვინილის შემცველი ნაერთებთან პლატინის კატალიზატორების (Pt/C, პლატინა ქლორწყალბად მჟავა, კარსტედტის კატალიზატორის), როდიუმი და რუთენიუმი კომპლექსების თანაობისას, ან პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციებით ჰიდროქსილის შემცველ ორგანულ ნაერთებთან, სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას (სქემა 1.1 -1.2).

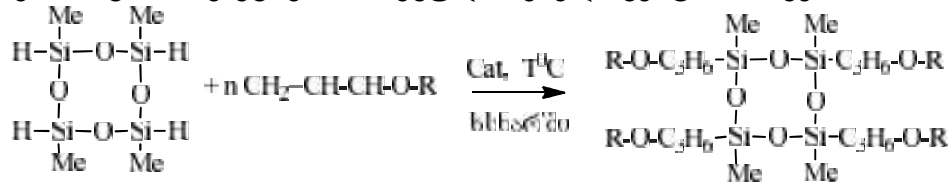


სქემა 1.1. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილის და ვინილის ჯგუფების შემცველ ნაერთებთან.

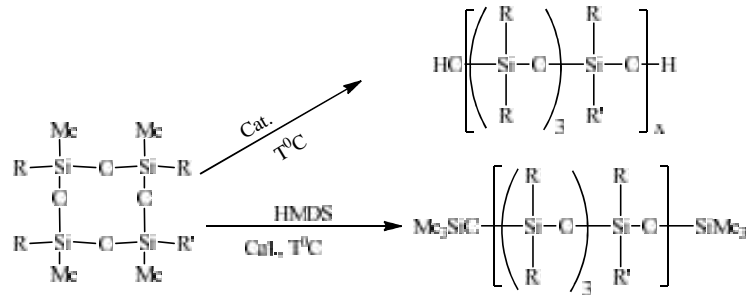


სქემა 1.2. მეთილჰიდრიდსილოქსანების დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ჰიდროქსილწარმოებულებთან

3. სინთეზის მესამე გზაა 2.4.6.8-ტეტრამეთილ-2.4.6.8-ტერაჰიდრო-ციკლოტეტრასილოქსანის(ტრიმეთილციკლოტრისილოქსანის,პენტამეთილციკლოპენტასილოქსანის) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის ან ვინილის შემცველი ნაერთებთან პლატინის კატალიზატორების თანაობისას (სქემა 1.3) და შემდგომ მათი პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები მარეგულირებელ აგენტთან (სქემა 1.4):

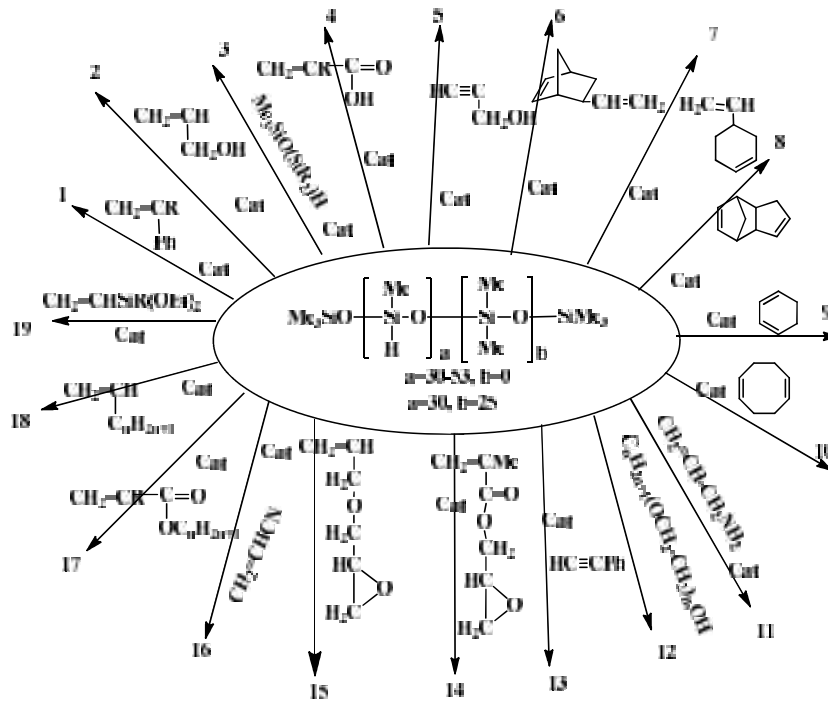


სქემა 1.3. D₄^H ჰიდროსილილირება უჯერი ბმის შემცველ ნაერთებთან

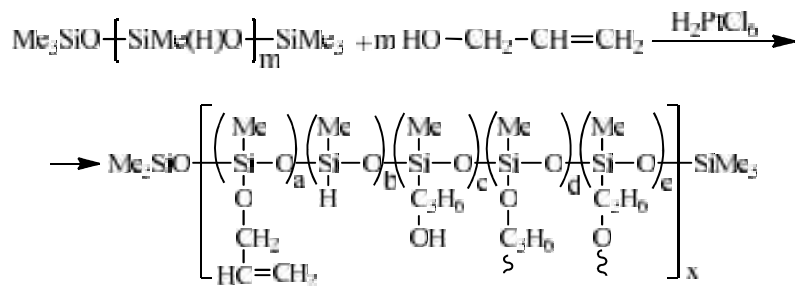


სქემა 1.4. მეთილორგანოციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები

საფუძვლიანად იქნა შესწავლილი ხაზოვანი PMHS ჰიდროსილილირების რეაქციები სხვადასხვა ვინილურ და უჯერი ბმების შემცველ ნაერთებთან და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქციებს თან ახლავს სხვადასხვა რგოლიანი სავარცხლისებური პოლიმერების სინთეზი შემდეგი ზოგადი სქემით [33-49].



შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილის სპირტთან, კატალიზატორის პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას 30-40°C-ის ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილი იქნა, რომ პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას ადგილი ჰქონდა კონკურენტული დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდრიდული მიერთების რეაქციებს, რასაც თან ახლდა შეკერვის რეაქციებიც და უხსნადი სისტემების წარმოქმნა. აღნიშნული რეაქციის დროს ჰიდრიდული მიერთება მიმდინარეობდა 20%-ით, ხოლო კატალიზური დეჰიდროკონდენსაცია 50%, ამის შემდეგ იწყებოდა გელის წარმოქმნა. ბირთვულმაგნიტური რეზონანსული სპექტრული კვლევების საშუალებით ლიტერატურაში ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს როგორც ანტი-მარკოვნიკოვის ასევე მარკოვნიკოვის წესითაც, მათ შორის თანაფარდობა არის 3:1. განხილული რეაქციის შედეგად მიიღებოდა სხვადასხვა რგოლიანი პოლიმერები. რეაქცია მიმდინარეობდა შემდეგი სქემის (სქემა 1.5) მიხედვით[51]:

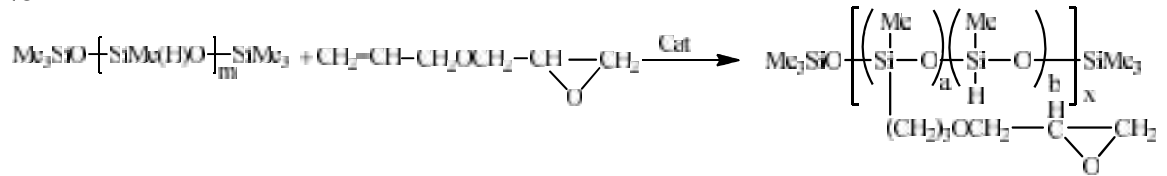


სქემა 1.5. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირტთან

სადაც $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)](x) = 53$

შეკერვის რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც მოლეკულათაშორისი, ასევე შიგამოლეკულური დეჰიდროკონდენსაციისა და ჰიდროსილილირების რეაქციების შედეგად.

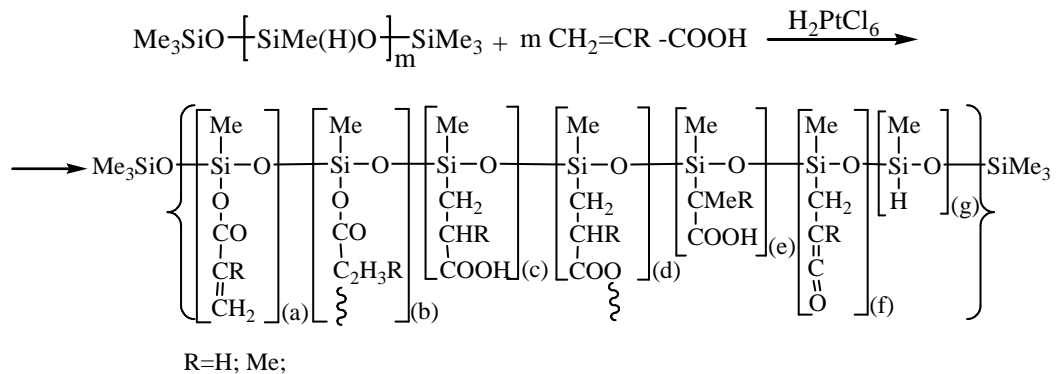
შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინაქლორ-წყალბად-მჟავას და Pt/C-ს (5%) თანაობისას, რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის (სქემა 1.6) მიხედვით [51, 52]:



სქემა 1.6. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილის სპირტთან

სადაც $[(a)+(b)](x)=n$; $n \approx 30, 53$.

შესწავლილია α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები აკრილისმჟავასა და მეთაკრილის მჟავასთან პლატინაქლორ-წყალბადმჟავას და Pt/C-ს თანაობისას. აღნიშნული რეაქციები მიმდინარეობს, როგორც ჰიდროსილილირების ასევე დეჰიდროკონდენსაციის გზით. უპირატესად მიმდინარეობს ჰიდროსილილირების რეაქცია, რომელიც თავისმხრივ მიმდინარეობს როგორც ანტიმარკოვნიკოვის ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. რეაქციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს ნაწილობრივ გელის წარმოქმნას, რეაქციის შედეგად მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერები სქემის მიხედვით [53,54]:

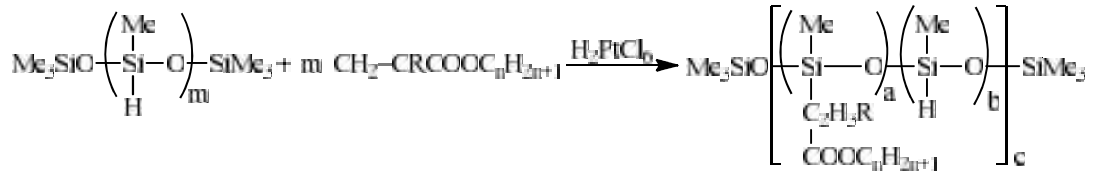


სქემა 1.7. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილისმჟავასა და მეთაკრილის მჟავასთან

სადაც $m \approx 53$, $[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)+(g)](x)=35$.

ავტორის მიერ ასევე შესწავლილია აკრილისა და მეთაკრილის მჟავას ნ-ალკილირებულ და სილილირებულ ეთერებთან α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები. აღნიშნულ შემთხვევებში მიმდინარეობს რეაქციები უპირატესად ანტიმარკოვნიკოვის წესის მიხედვით [55, 56].

მეთილჰიდრიდსილოქსანების მიერთების რეაქციები აკრილის- და მეთაკრილის-მჟავას რთულ ეთერებთან მიმდინარეობს სხვადასხვა რგოლიანი ოლიგომერების წარმოქმნით შემდეგი სქემით:

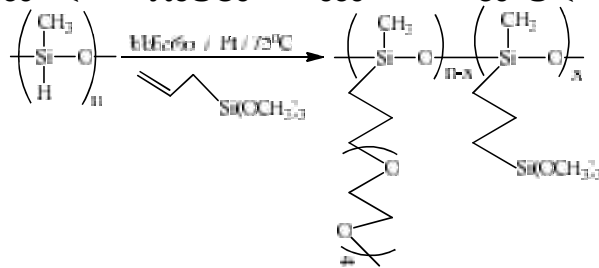


სქემა 1.8. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილისმეთაკრილის მჟავასთან

სადაც: [(a)+(b)](c)=m≈30, 35;

მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან მიმდინარეობს, როგორც ანტიმარკოვნიკოვის ასევე მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით [54].

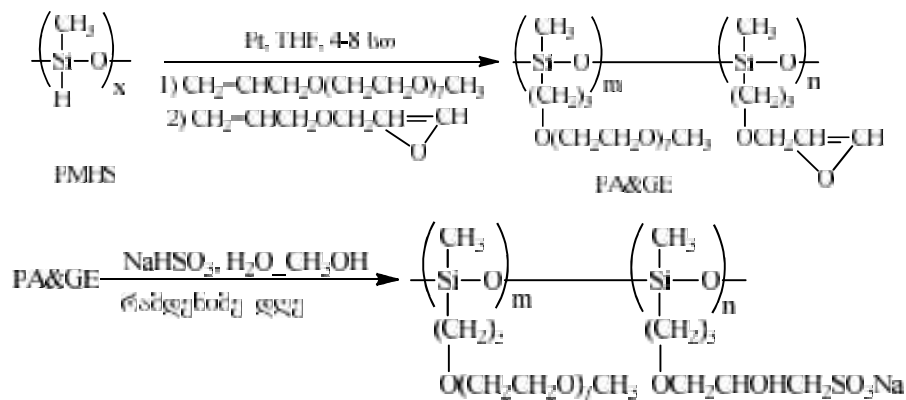
ავტორების მიერ სინთეზირებულია სავარცხლისებური აღნაგობის პოლიმერი ტრიმეთოქსისილილის გვერდითა ჯგუფებით ქვემოთ მოცემული სქემით:



სქემა 1.9. სავარცხლისებური აღნაგობის პოლიმერი ტრიმეთოქსისილილის გვერდითა ჯგუფებით

მიღებული პოლიმერისგან ზოლ-გელ მეთოდით დამზადებულია მარილშემცველი პოლიმერ მემბრანები, რომელთა იონური გამტარობა 1.4×10^{-4} ს/სმ⁻¹ ტოლია 30°C-ზე [50].

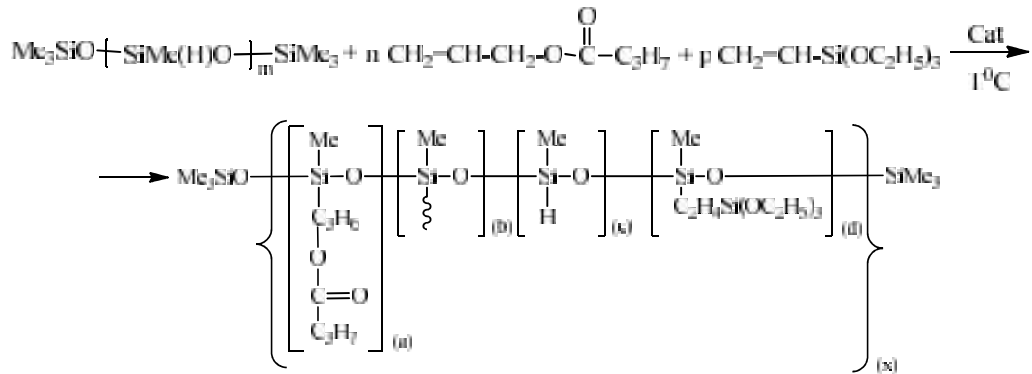
სავარცხლისებური აგებულების პოლისილოქსანი ოლიგო(ოქსიეთილენ)-ის გვერდითა ჯგუფებით და ასევე სულფონატის ჯგუფებით დასინთეზებულ იქნა PMHS-ის ჰიდროსილილირების რეაქციებით ალილმეთოქსიპოლი(ეთილენ გლიკოლთან) და ალილგლიციდილის ეთერთან და შემდგომ მათი სულფონირებით. ასეთი პოლიმერისაგან დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარობა აღწევს 10^{-6} ს/სმ⁻¹ 25 °C-ზე და 10^{-5} ს/სმ⁻¹-ს 70 °C-ზე [57].



სქემა 1.10 PMHS-ის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილმეთოქსიპოლი(ეთილენ გლიკოლთან) და ალილგლიციდილის ეთერთან და შემდგომ მათი სულფონირება.

დასინთეზებულ იქნა მეთილსილოქსანური პოლიმერები პროპილ ბუტირატის და ეთოქსის გვერდითა ჯგუფებით, α,ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდროქსისილოქსანი ჰიდროსილილირების რეაქციით ალილბუტირატთან და დეჰიდროკონდენსაციის რეაქციით მშრალ ეთილის სპირტში $[(Pt_2[(VinSiMe_2)_2O]_3]_{\text{პლატინის}} \text{ქლორწყალბად-მჟავის, კატალიზატორის და Pt/C-ს კონცენტრირებული ხსნარით მშრალ ტოლუოლში.}$

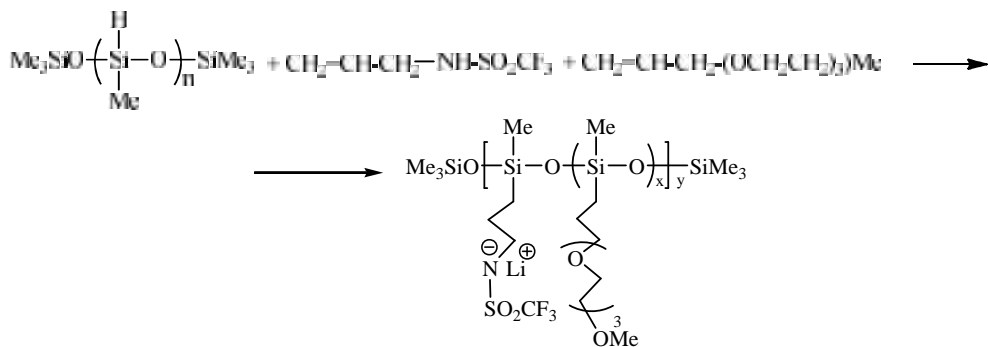
ზოგადად PMHS ჰიდროსილილირება ალილბუტირატთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის თანახმად, სადაც: $[(a)+(b)+(c)](x)=m \approx 35$; კატ. - კარსტდეტის კატალიზატორი:



სქემა 1.11. PMHS ჰიდროსილილირება ალილბუტირატთან

სინთეზირებული ოლიგომერები არის მინისებური თხევადი პროდუქტები, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში სპეციფიური სიბლანტით $\eta_{sp} \approx 0.07 - 0.10$. ოლიგომერების აღნაგობა და შედგენილობა დადგენილია ელემენტური და ფუნქციონალური ანალიზებით, FTIR, 1H , ^{13}C და ^{29}Si ბმრ სპექტრული მონაცემებით. მიღებული ოლიგომერები დოპირებული ორი ტიპის ლითიუმის მარილებით: ტრიფლატი (CF_3SO_3Li) - S_1 და (ტრიფთორმეთანსულფონილ)იმიდი ($CF_3SO_2N(Li)SO_2CF_3$) - S_2 სხვადასხვა კონცენტრაციების რაოდენობით (10 და 20 წონითი %). მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარებლობა ოთახის ტემპერატურაზე იცვლება ზღვარში: 7×10^{-4} და 4×10^{-5} ს/სმ [63].

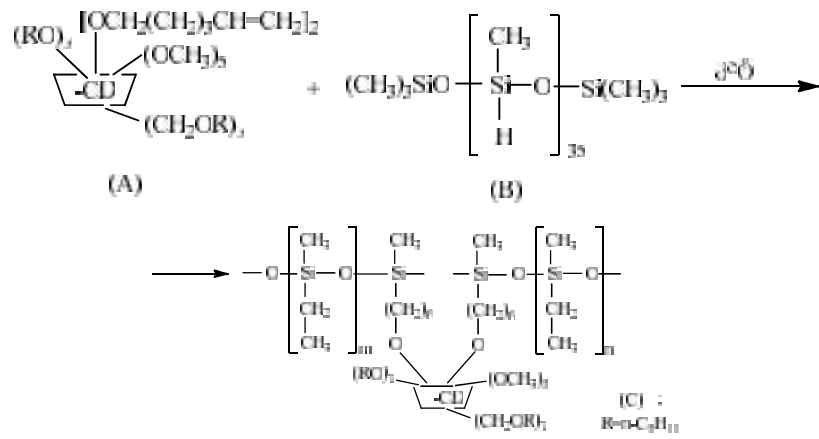
ავტორების მიერ შესწავლილია მეთილჰიდრიდსილოქსანის ($M_w=1900$) საფეხურებრივი ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილტრიფთორმეთილსულფონ-ამიდთან (5%) და ალილ(ტრიოქსიეთილენ)მეთილის ეთერთან (95%) $50-75^\circ C$ ტემპერატურაზე, კარსტედის კატალიზატორის ($Pt(0)$ ტეტრამეთილდივინილდი-სილოქსანის კომპლექსი ქსილოლში) თანაობისას, ტოლუოლხსნარში [58]:



სქემა 1.12. PMHS ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილ ტრიფტორმეთილსულფონ-ამიდთან და ალილ(ტრიოქსიეთილენ)მეთილის ეთერთან

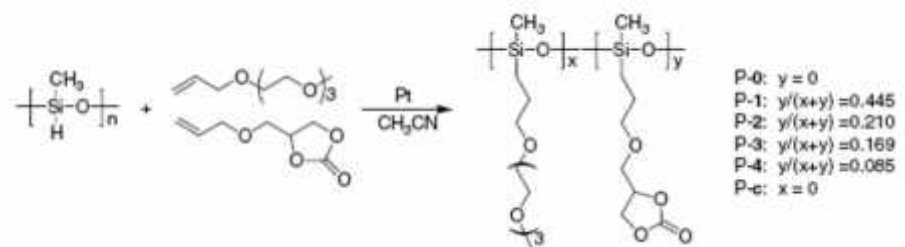
შემდგომში გამხსენლი შეცვლილ იქნა ტეტრაჰიდროფურანით და დამატებულ იქნა ლითიუმის ჰიდრიდი (LiH). დადგენილია, რომ ამ გზით მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტის გამტარებლობა შეადგენს $1,2 \times 10^{-6}$ ს/სმ⁻¹.

ახალი ჯგუფების შემცველი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფიისათვის იქნა მიღებული ოლიგომეთილჰიდრიდსილოქსანის (m=35) ჰიდრიდული მიერთებით ბიკის(2,6-დი-ო-პენტილ-3-ო-ჰექს-6-ენილ)-პენტაკის(2,6-დი-ო-პენტილ-3-ო-მეთილ)-β-ციკლოდექსტრინთან პლატინის კატალიზატორის თანაობისას ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ცნობილი მეთოდით შემდეგი სქემის მიხედვით [59]:



აღნიშნული ახალი სტაციონალური ფაზა გაზ-თხევადურ ქრომატოგრაფიაში ხასიათდება ქრომატოგრაფიული სვეტის მაღალი ეფექტურობით, წარმოადგენენ ქირალური და აქირალური იზომერების საუკეთესო დამყოფებს. დაფიქსირებულია საინტერესო თვისება, რომ მეტა- და პარაქლორ ტოლუოლის დაყოფის უნარი მცირდება ტემპერატურის შემცირებასთან ერთად 80-110°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

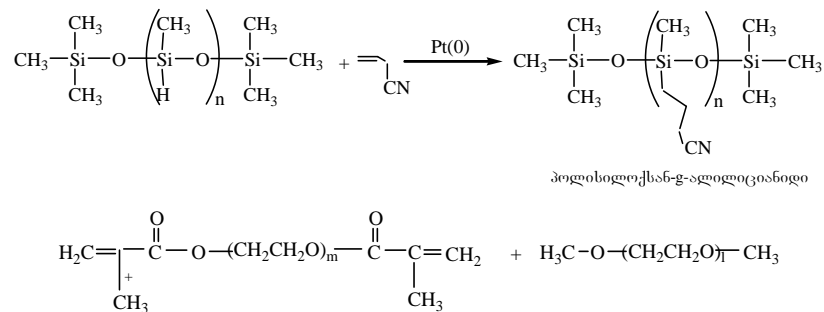
ახალი სავარცხლისებური აღნაგობის პოლისილოქსანები შერეული ჩამნაცვლებული ჯგუფებით მიღებულ იქნა პოლიმეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებით 4-ალილოქსიმეთილ-[1,3]-დიოქსალონ-2-ონ და ტრი(ეთილენგლიკოლ)ალილმეთილეთერთან კატალიზატორის დიციკლოპენტადიენ პლატინა(II) დიქლორის ხსნარის დიქლორმეთილენში თანაობისას, აცეტონიტრილის ხსნარში, 80°C ტემპერატურაზე. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [60]:



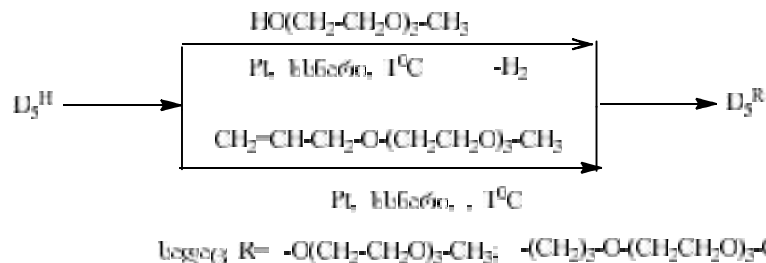
დადგენილია, რომ კარბონატული პოლარული ჯგუფების შეტანით გვერდით ჯაჭვში და მასში ლითიუმების(ტრიფტორსულფონილ)იმიდის შეტანით მიღებული პოლიმერების იონური ელექტროგამტარებლობა იზრდება და ამ სერიის პოლიმერებისათვის შეადგენს $1,62 \times 10^{-3}$ ს/სმ⁻¹. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერები რომლებიც შეიცავენ კარბონა-

ტულ ჯგუფებს დიდი რაოდენობით ამჟღავნებენ უფრო დაბალ ელექტროგამტარებლობას გაზრდილი სიბლანტის და გამინების ტემპერატურის გამო.

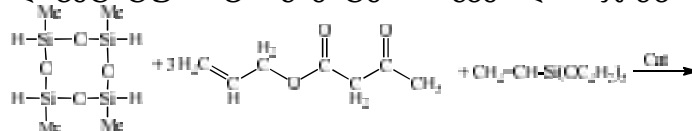
შესწავლილია პოლი(მეთილჰიდროსილოქსანი)ს (Mn=390) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას დასინთეზირებულია პოლისილოქსანები ალკილ ციანიდური ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. მიღებული სილოქსანური მატრიციდან, პოლი(ეთილენგლიკოლ)-დიმეთილეთერის (პეგდმე) და პოლი(ეთილენგლიკოლ)დიმეთაკრილატის (პეგდმა) თერმული დამუშავებით მიღებულია ურთიერთგამჭოლი მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტი, რომელშიც იონური გამტარებლობა იცვლება $1.05 \times 10^{-3} \div 6.96 \times 10^{-4}$ ს/სმ⁻¹. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით [61]:

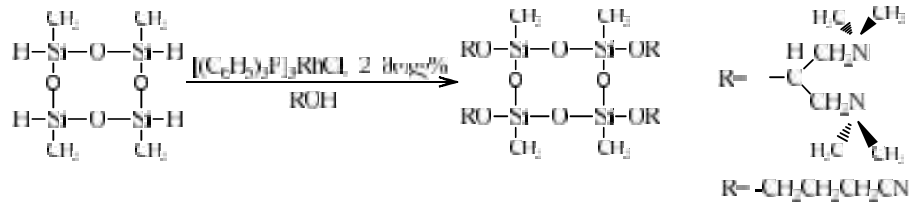


დასინთეზებულია სავარცხლისებური აგებულების ციკლური სილოქსანები ციკლოპენტასილოქსანი ოლიგოეთილენგლიკოლის შემცველობით. მიღებული ნივთიერებებისაგან დამზადებულია პოლიმერ-ელექტროლიტები ლითიუმის მარილის დამატებით (ლითიუმის ტრიფლატი), რომელთა იონური გამტარობა $6.62 \times 10^{-5} \div 1.43 \times 10^{-4}$ ს/სმ⁻¹ ზღვარშია [62].

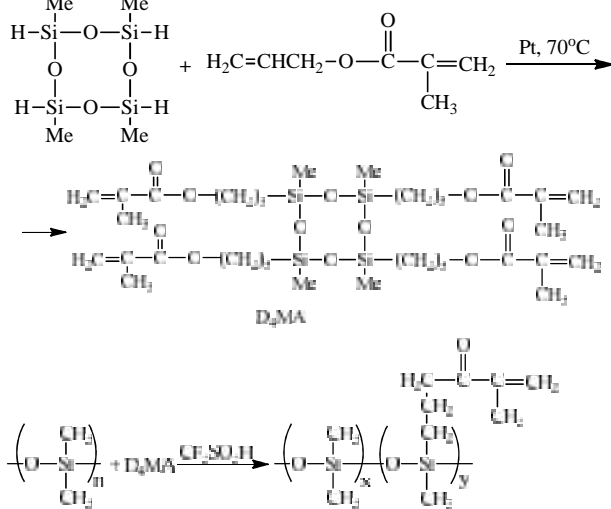


სავარცხლისებური აგებულების პოლიმერები მიღებულ იქნა 2 საფეხურიანი სინთეზის გზით პროპილაცეტატური ფრაგმენტებით გვერდით ჯაჭვში [63]:

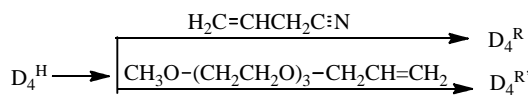




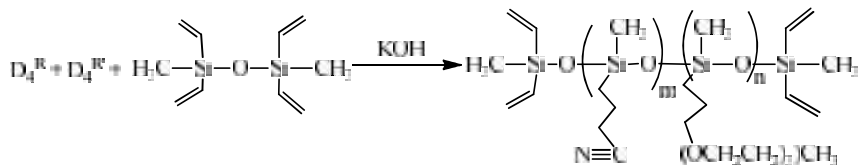
შესწავლილია სინთეზი, რომელიც ტარდება 2 ეტაპად, თავდაპირველად განხორციელდა D₄^H-ის მოდიფიცირება ალილ მეთილმეტაკრილატთან და შემდეგ თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ხაზოვან PDMS [66], შედეგად მიღებულია თანაპოლიმერი მეთილაკრილატის ჯგუფების სხვადასხვა სიჭარბით, რომელიც წარმოდგენილია სქემაზე:



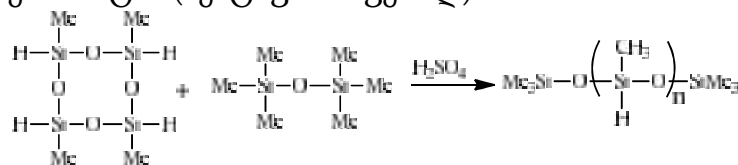
ჩატარებულია D₄^H-ის ჰიდროსილირების რეაქციები ალილციანიდთან (D₄^R) და ტრიეთილენგლიკოლმეთილ ალილ ეთერთან (D₄^{R'}) გამხსნელში კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობით და შემდეგ ორივე ციკლის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია 1.1.3.3-ტეტრავინილდიმეთილდისილოქსანთან [67]. მიღებული პოლიმერისგან დამზადებულია მყარი პოლიმერ ელექტროლიტი უი დასხივებით, იონური გამტარობა 1.15×10⁻⁵ ს/სმ-1 20°C-ზე და 1 × 10⁻⁴ ს/სმ-1 60°C-ზე:

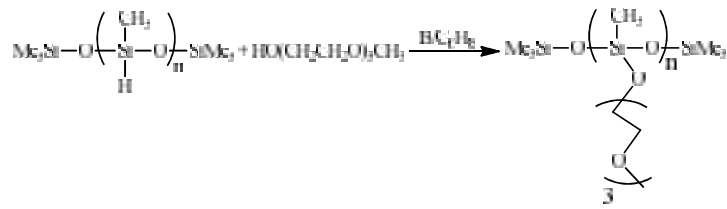


სადაც, R = -CH₂CH₂CH₂C≡N R' = -CH₂CH₂CH₂(CH₂CH₂O)₃OH₃C



შესწავლილია D₄^H-ის პოლიმერიზაციის რეაქცია ჯაჭვის ჩამკვეთ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან და შემდგომ დეჰიდროკონდენსაციის რეაქცია ტრი(ეთილენგლიკოლ)მეთილ ეთერთან ტრი(პენტაფთორფენილ)ბორანის თანაობით [68]:





მიღებული პოლიმერისგან დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტის იონური გამტარობა $2.66 \times 10^{-4} - 2.01 \times 10^{-4}$ ს/სმ ზღვარშია.

ასევე შესწავლილია ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები და მათ ბაზაზე დამზადებულია მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები [69-74].

ჰიდროსილილირების რეაქციები გამოირჩევიან დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობით. ისინი წარმოადგენენ ყველაზე ეფექტურ და მოსახერხებელ მეთოდს შესაბამისი სილიციუმორგანული ნაერთების მისაღებად. მათ ფართოდ იყენებენ, როგორც შესაბამისი სილილირებული დაბალმოლეკულური ნაერთების, ასევე მაღალმოლეკულური ნაერთების მისაღებად და მათი მოდიფიკაციისთვის. მათდამი გამოწვეული დიდი ინტერესი განპირობებულია მეთოდის სიმარტივით, მოხერხებულობით, თანამდე პროდუქტების არ არსებობითა და შესაძლო სინთეზების ძალიან დიდი რიცხვით, რომლებიც შემდგომში შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა პრაქტიკული მიზნებისათვის [75].

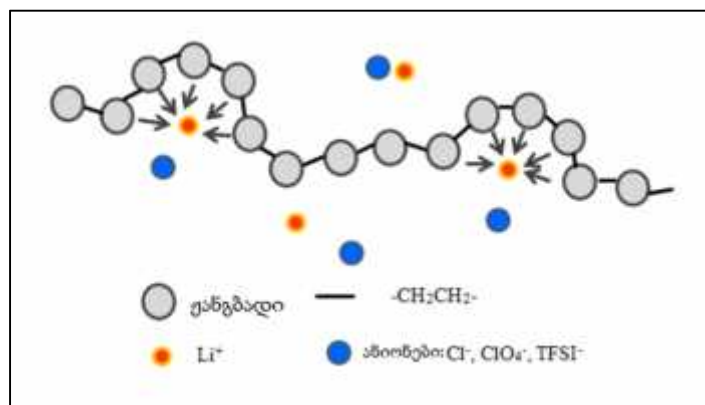
1.3 პოლიმერელექტროლიტები

ბოლო წლებში დიდი ინტერესი მიიპყრო პოლიმერების ბაზაზე მიღებულმა მყარმა ელექტროლიტებმა. ახალი თაობის ელექტრონული მოწყობილობების სწრაფმა განვითარებამ, როგორცაა ენერჯის წყაროები, მონიტორები და სენსორები მოითხოვა აქტიური კვლევა მყარი პოლიმერელექტროლიტების, რათა გააუმჯობესონ მათი იონური და თერმული გამტარობა, ქიმიური მდგრადობა [76].

პოლიმერ-ელექტროლიტები პირველად აღმოჩენილ იქნა პიტერ ვრაითის მიერ 1970 წ. [77]. ადრეული პოლიმერელექტროლიტები წარმოადგენს მარტივი პოლიმერის ნარევს მარილთან. პოლიმერ-ელექტროლიტების მიმართ არის ძალიან დიდი ინტერესი, რადგან ისინი წარმოადგენენ თხევადი ელექტროლიტების შემცვლელებს. უნდა აღინიშნოს, რომ მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები არიან უსაფრთხო, მსუბუქი, მდგრადები კოროზიის, აალებადი ან ტოქსიკური სითხეების მიმართ, ასევე მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტებისგან შესაძლებელია სხვადასხვა გეომეტრიული ფორმის მიღება პოლიმერების სტრუქტურების მოქნილობის გამო. თხევადი ელექტროლიტების მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტებით ჩანაცვლებით დააჩქარებს ისეთი ტექნოლოგიების განვითარებას როგორცაა, ლეპტოპები, ელექტრო ხელსაწყოები [78-85]. უფრო მეტიც, მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების სფეროში პროგრესი დაეხმარება იონების ტრანსპორტირების ფენომენის ახსნას. თუმცა, მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტების განვითარება არის საკმაოდ ნელი, რადგანაც პოლიმერებში იონების ტრანსპორტირების მექანიზმი ბოლომდე არ არის ამოხსნილი. დღეისათვის არცერთი პოლიმერ ელექტროლიტური სისტემის გამტარობას ოთახის ტემპერატურაზე არ მიუღწევია 10^{-3} ს/სმ⁻¹, რომე-

ლიც არის მნიშვნელოვანი მოთხოვნა. პოლიმერები, რომლებიც გამოიყენება მყარ პოლიმერ-ელექტროლიტებად უნდა გააჩნდეთ დონორი ატომები როგორცაა, O, N და სხვ. მაგალითად, პოლიეთილენოქსიდი, მას შეუძლია კოორდინაცია კათიონთან, რომელიც მარილების გახსნით მიიღება. პოლიმერი, რომელიც შედგება ერთმანეთთან დაკავშირებული მრავალი განმეორებადი სტრუქტურული ერთეულისგან Li^+ იონები შემოეხვევიან პოლიმერების სტრუქტურულ ერთეულს. მაგალითად, პოლიეთილენოქსიდი, რომელშიც შერეულია ლითიუმის მარილი, პოლიმერი შემოეხვევა კათიონს გარშემო გვირგვინის მსგავსად. მოლეკულურ დინამიკურმა სიმულაციამ აჩვენა, რომ ერთი Li^+ იონი შეიფუთება პოლიეთილენოქსიდის ჯაჭვის ხუთი ეთერის ჟანგბადებით (ნახაზი 1.1) თხევადი ელექტროლიტების მსგავსად, დამატებული მარილები მთლიან არ დისოცირდება პოლიმერებში. პოლიმერსა და კათიონს შორის ურთიერთქმედება არ შეიძლება იყოს ძლიერი, სხვაგვარად არ მოხდება კათიონების დიფუზია პოლიმერში. იონებს შორის ურთიერთქმედება დამოკიდებულია მასპინძელი პოლიმერების დიელექტრიკულ მუდმივაზე. მიუხედავად იმისა, რომ პოლიეთილენოქსიდს აქვს დაბალი დიელექტრიკული მუდმივა (დაახლოებით ~5-7), ეთილენის ოქსიდის ჯგუფი არის საუკეთესო გამხსნელი Li^+ კათიონებისთვის. რაც შეიძლება გამოწვეულია მისი განსაკუთრებული სივრცული სტრუქტურით [87-89].

ავტორების მიერ შესწავლილია სხვადასხვა ლითიუმის მარილები [76-77]. დადგინილია, რომ ლითიუმის ბის(ტრიფთორმეთან)სულფონიმიდს ($LiTFSI$) გააჩნია მაღალი დისოციაციის ხარისხი სხვა მარილებთან შედარებით, როგორცაა $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, და $LiAsF_6$. $LiN(CF_3SO_3)_2 - LiTFSI$ აქვს მაღალი დაბალი მესერის ენერგია, მუხტი შეიძლება ლოკალიზდეს იმიდის ანიონებზე ორი ტრიფთორმეთანსულფონიდის ჯგუფებით. მარილების დისოციაციის ხარისხი დამოკიდებულია მარილების მთლიან კონცენტრაციაზე. როცა მარილის კონცენტრაცია იზრდება, როგორც წესი იონების აგრეგატებს წარმოქმნიან ერთმანეთთან. შედეგად, თავისუფალი იონების კონცენტრაცია იზრდება თავდაპირველად, მარილის მთლიანი შემცველობის გაზრდით და როდესაც მიაღწევს მაქსიმუმს, იწყება შემცირება.



ნახაზი 1.1. ლითიუმის იონების გახსნა პოლიეთილენოქსიდში

სივრცითი სტრუქტურა ხელსუწყობს პოლიმერების კრისტალიზაციის აღმოფხვრას [89]. დისოციაციის ხარისხი მცირდება მარილის კონცენტრაციის გაზრდით. პოლიეთილენოქსიდის ბაზაზე დამზადებულ ელექტროლიტებში მარილის ოპტიმალური კონ-

ცენტრაცია არის O:Li=25. O:Li არის მოლური თანაფარდობა ჟანგბადისა (რომელიც არის თანაბრად პოლიეთილენის ოქსიდის განმეორებად სტრუქტურულ ერთეულში) და ლითიუმის კათიონების რიცხვს შორის ცხრილში ნაჩვენებია შესწავლილი პოლიმერები, რომლებსგანაც მზადდება მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები [91-94].

როგორც უკვე აღვნიშნეთ მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები მიიღება მარილების გახსნით პოლარულ პოლიმერ მატრიცაში. იმისათვის, რომ მიღწეულ იქნას პოლიმერ-ელექტროლიტების მაღალი იონური გამტარობა, აუცილებელია პოლიმერი იყოს ამორფული ან დაბალი კრისტალურობით ხასიათდებოდეს [86].

მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები ჩვეულებრივ 3 ძირითად კატეგორიებად იყოფიან: მყარი, კომპოზიციური და გელ პოლიმერ-ელექტროლიტები. მყარ პოლიმერელექტროლიტებს უწოდებენ გამხსნელისგან თავისუფალ ელექტროლიტებს, რომლებიც მყარი პოლიმერისა და მარილების ბაზაზე მიიღება. მყარ პოლიმერელექტროლიტებს, სადაც დამატებულია არაორგანული ნაწილაკები (Al_2O_3 , SiO_2 და სხვ.) კომპოზიციურ პოლიმერ-ელექტროლიტებს უწოდებენ, ეს დანამატები ხშირად აუმჯობესებენ მექანიკურ თვისებებს და გამტარობის უნარს. გელ პოლიმერ-ელექტროლიტები მოიცავს ორივეს როგორც მყარ ასევე კომპოზიციურ პოლიმერელექტროლიტებს და უწოდებენ ასევე ჰიბრიდ პოლიმერელექტროლიტებს [96].

ცხრილი 1.1 ხშირად გამოყენებული ზოგიერთი პოლიმერ-ელექტროლიტური სისტემა

№	მასპინძელი პოლიმერი	განმეორებადი სტრუქტურული ერთეული
1	პოლიეთილენ ოქსიდი	CH_2CH_2O
2	პოლიპროპილენ ოქსიდი	$CH(CH_3)CH_2O$
3	პოლიდიმეთილსილოქსანი	$SiO(CH_3)_2$
4	პოლიაკრილონიტრილი	$CH_2CH(CN)$
5	პოლიმეთილმეტაკრილატი	$CH_2C(CH_3)COOCH_3$
6	პოლივინილიდენფთორიდი ჰექსაფთორპროპილენი	$[CH_2CF_2][CF_2CF(CF_3)]$
7	პოლივინილიდენფთორიდი	CH_2CF_2
8	პოლივინილ ქლორიდი	CH_2CHCl

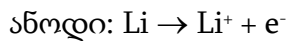
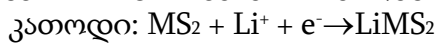
პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით პოლიმერელექტროლიტებს უნდა ახასიათებდეთ შემდეგი 2 ფუნქცია: პირველი საშუალება უნდა მისცენ იონებს იმოძრაონ ელექტროდებს შორის და შეასრულონ მექანიკური გამყოფის როლი, რათა თავიდან იქნეს აცილებული მოკლე ჩართვები მათ შორის [97-98].

მყარ პოლიმერ-ელექტროლიტებს გააჩნიათ მაღალი პოტენციალი, რათა გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა ხელსაწყოებში ესენია: დამუხტვადი ელემენტები, სენსორები, ელექტროქრომული მონიტორები და სხვ. [99].

ადრეულ მოდელებში, პირველ და მეორად ბატარეებში დადებითი ელექტროდი დამზადებულია მეტალური ლითიუმის ბაზაზე. უსაფრთხოების საკითხებთან დაკავშირებით მეტალური ლითიუმი ჩაანაცვლეს ნახშირბადის ლითიატით (გრაფიტი და

ლითიუმის კარბონატი (LiC_6) და სხვა მასალების ლითიატები, როგორც ანოდები. პარალელურად, კათოდების კვლევას წინ უძღოდა მეტალ-ოქსიდური კათოდების სინთეზი უმაღლესი პოტენციალის მისაღებად. მაგალითად, Li_xMO_2 სადაც M შეიძლება იყოს ნიკელი (Ni), კობალტი (Co), ან მანგანუმი (Mn). 1991 წ. იენისში პირველად სონის კორპორაციის მიერ კომერციალიზებულ იქნა შემდეგი სისტემის ელემენტი-გრაფიტ/ლითიუმ კობალტის ოქსიდი (C/LiCoO_2), რომელსაც გააჩნდა ღია წრიული პოტენციალი-4.2V და მოქმედი ძაბვა-3.6V [100-103].

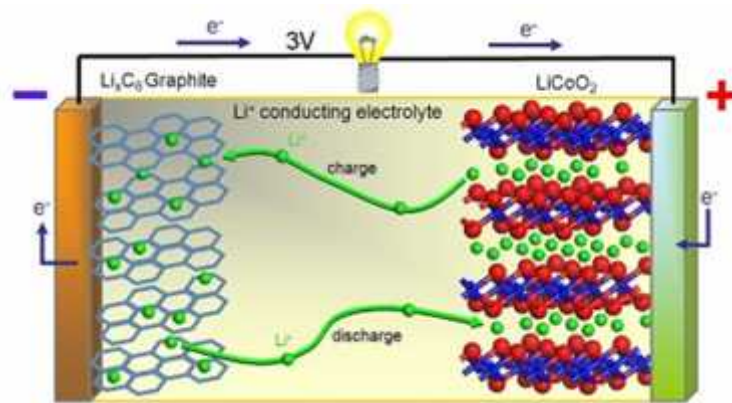
ლითიუმ-იონ ელემენტების მუშაობის პრინციპი: ლითიუმ-იონ ელემენტები ხასიათდება განმუხტვის პროცესებით. განმუხტვის დროს, აღდგენა ხდება კათოდის მიერ ელექტრონების შექმნის შედეგად, ხოლო დაჟანგვა-ანოდის მიერ ელექტრონების დაკარგვით, რაც ნაჩვენებია შემდეგი რეაქციებით:



(M = Ti ან Mo)

მეტალ-იონ პოლიმერული ელემენტები შედგება 3 ფენისგან: ანოდი, ელექტროლიტი და კათოდი (ნახაზი 1.2). ელექტროდის მასალების ელექტროქიმიური თვისებები დამოკიდებულია შემდეგ ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებებზე: ზომა, ჰომოგენურობა და ზედაპირის ფართობზე [104].

ლითიუმის ელემენტები უზრუნველყოფენ მაღალ სიმკვრივეს და დიზაინის მოქნილობას. დღეისათვის არსებული ლითიუმის ელემენტები ხასიათდებიან მაღალი სპეციფიკური ენერგიით (>130 ვტ.სთ კგ⁻¹), მაღალი ენერგიის სიმკვრივე (>300 ვტ.სთ ლ⁻¹), ქსელის მაღალი ძაბვა (3.5 ვ), ასევე მოქმედების ხანგრძლივობა (500-1000) დამუხტვა/განმუხტვა.



ნახაზი 1.2. ჩვეულებრივი ლითიუმ-იონ ელემენტის სქემა

ისეთი ელექტროლიტების შერჩევა რომელთა მყარი ფაზა წარმოადგენს გარემოსათვის უფრო უსაფრთხოს არის აქტუალური საკითხი. პოლიმერები, რომლებიც შეიცავენ ეთერებს, მის ნაწარმებს ან სხვა დანამტებს უნდა ჰქონდეთ უნარი გახსნან ლითიუმის მარილები და ასეთი პოლიმერების ბაზაზე მზადდება პოლიმერ-ელექტროლიტები. პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტრული გამტარობის გაუმჯობესება ოთახის ტემპურატურაზე მოითხოვს კომპლექსურ მიდგომას [105-108].

დღეისათვის პოლიმერულ მატრიცაში გამტარობის გაუმჯობესების მიზნით აქტიურად გამოიყენებენ მყარ შემავსებლებს. ეს მიდგომა პირველად წარმოდგენილი იქნა ვესტონის და სტილის მიერ. გამოყენებული შემავსებლის ნაწილაკების ზომა დაახლოებით 10 ნმ-დან რამდენიმე მიკრონამდეა.

ცხრილში 1.2 მოცემულია პოლიმერ-ელექტროლიტების გამტარობა 20°C.

მასპინძელი პოლიმერი	განმეორებადი ერთეული	პოლიმერ ელექტროლიტის ნიმუში	გამტარობა 20°C (ს/სმ)
პოლიეთილენ ოქსიდი, PEO	$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	$(\text{PEO})_8:\text{LiClO}_4$	10^{-8}
პოლიოქსიმეთილენი, POM	$-\text{[CH}_2\text{O]}_n-$	$\text{POM}:\text{LiClO}_4$	10^{-8}
პოლიპროპილენ ოქსიდი, PPO	$-\text{[(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	$(\text{PPO})_8\text{LiClO}_4$	10^{-8}
პოლიოქსიმეთილენ ოლიგო ეთილენი, POO	$-\text{[(CH}_2\text{O)CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	$(\text{POO})_{25}:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	3×10^{-8}
პოლიდიმეთილსილოქსანი, DMS	$-\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{SiO]}_n-$	$\text{DMS}:\text{LiClO}_4$	10^{-4}
უჯერი ეთილენის ოქსიდის სეგმენტები, UP	$-\text{[HC=CH((CH}_2\text{)}_4\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{(CH}_2\text{)}_4\text{)]}_x-$	$\text{UP}:\text{LiClO}_4$	10^{-5}
პოლი[(2-მეთოქსი)ეთილგლიციდილის ეთერი], PMEGE	$-\text{[CH}_2\text{CHO]}_n-$ $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$	$(\text{EO}:\text{Li}^+ = 32 : 1)$ $(\text{PMEGE})_8:\text{LiClO}_4$	10^{-5}
პოლი[(მეთოქსი)პოლი(ეთილენგლიკოლი)] მეთაკრილატი $\text{PMG}_n(\text{EO}:\text{Li}^+ = 18:1)$	$-\text{[CH}_2\text{C(CH}_3\text{)(COO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{CH}_2\text{)]}_n-$	$\text{PMG}_{22}:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	3×10^{-5}
(PEO-PPO-PEO)-SC SC = შეკერილი სილოქსანი	$\text{PEO-(H}_2\text{C)}_3\text{-Si(CH}_3\text{)-O-Si(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_3\text{-PEO}$ $\text{PEO-(H}_2\text{C)}_3\text{-Si(CH}_3\text{)-O-Si(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_3\text{-PEO}$	$(\text{PEO-PPO-PEO})\text{-SC}:\text{LiClO}_4$ (4:1 მოლ)	$1\text{-}3 \times 10^{-5}$
PEOდამყნობილი პოლისილოქსანი, PGPS	$-\text{[SiO(CH}_3\text{)(CH}_2\text{CH}_2\text{PEO)]}_n-$	$\text{PGPS}:\text{LiClO}_4$	10^{-4}
პოლი[ბის-2-(2-მეთოქსიეთოქსი)ეთოქსი]ფოსფაზანი, MEEP	$-\text{[N(CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{)]}_n-$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$	$(\text{MEEP})_4:\text{LiBF}_4$ $(\text{MEEP})_4:\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_4$ $(\text{MEEP})_4:\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_4$	2×10^{-5} 5×10^{-5} 10^{-4}

თავი 2

ექსპერიმენტული მონაცემების განსჯა

2.1. მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი 3-ციანოპროპილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში

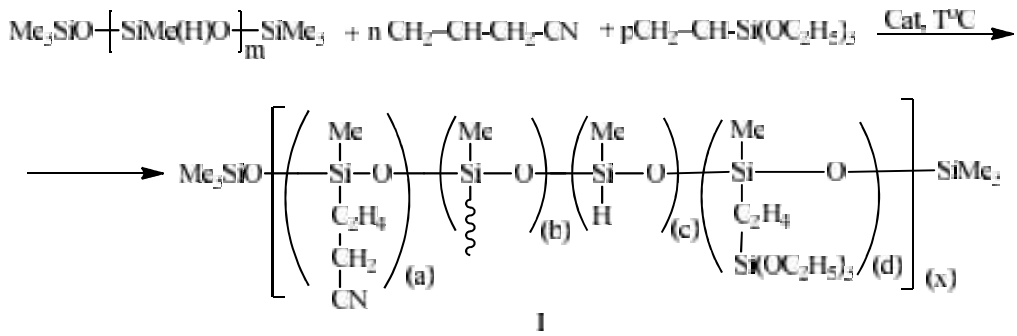
ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი 3-ციანოპროპილის ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. ამ მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილია ოლიგომეთილჰიდროსილოქსანის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხით $n \approx 35$) ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას.

საწყისი კომპონენტების წინასწარი გაცხელებისას $60-80^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, $((\text{Pt}_2[(\text{VinSiMe}_2)_2\text{O}]_3) - \text{პლატინა}(0)-1,3\text{-დივინილ}-1.1.3.3\text{-ტეტრამეთილდისილოქსანის კომპლექსი})$ კატალიზური რაოდენობის კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, დადგენილ იქნა, რომ გვერდით რეაქციების მიმდინარეობას ადგილი არ აქვს.

α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციას ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან, კარსტედის კატალიზატორის თანაობით, ვატარებდით სხვადასხვა ტემპერატურაზე $60, 70$ და 80°C -ზე [109]. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაფიქსირებდით აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში. დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად და გვრჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმა.

ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილია აბსოლუტური ტოლუოლის და ტჰვ განზავებულ ხსნარში ($C \approx 6,8 \times 10^{-2}$ მოლი/ლ), საწყისი კომპონენტების 1:70 და 1:30:5 მოლური თანაფარდობით კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, ინერტულ არეში. დადგენილია, რომ აღნიშნული რეაქცია არ მიმდინარეობს სრულად და გარკვეული დროის შემდეგ (~ 72 სთ) შეიმჩნეოდა გელის წარმოქმნის რეაქციები. სარეაქციო არედან გამოყოფილ იქნა ხსნადი ნაწილი (75%), გადალექვისა და გამხსნელის მოცილების შემდეგ წარმოადგენს უფერო გამჭვირვალე ბლანტ სითხეს. რომელიც უფრო კარგად იხსნება ტეტრაჰიდროფურანში, ვიდრე ტოლუოლში. იგივე რეაქცია ჩატარებულ იქნა აბსოლუტური ტეტრაჰიდროფურანის განზავებულ ხსნარში, კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას, ინერტულ არეში, მაგრამ აქაც, $80-100$ სთ-ის განმავლობაში ყველა აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმა არ შედის ჰიდროსილილირების რეაქციაში ($\sim 10\%$) და ადგილი აქვს გაკერვის რეაქციებს. გაკერვის რეაქციები, როგორც ცნობილია შეიძლება განხორციელდეს ნარჩენი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მოლეკულათშორისი მიერთებით ციანიდურ ჯგუფზე, ან $\equiv\text{Si-H}$ ბმის მოლეკულათშორისი დეჰიდროკონდენდენსაციის რეაქციით.

ამდენად, მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან ზოგადად შეიძლება გამოისახოს შემდეგის ქემით (2.1):



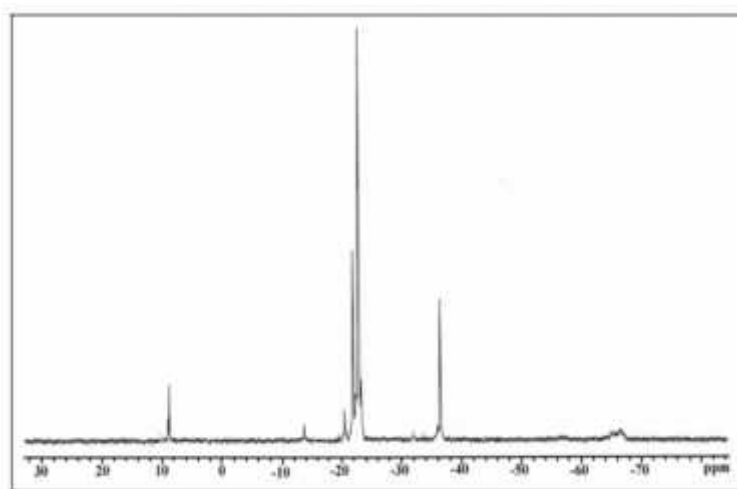
სქემა 2.1. მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილ-ციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან

სადაც [(a)+(b)+(c)](x)=m=35. m:n=1:70 თანაფარდობა, p=0; ტოლუოლში: I¹-60°C, I²- 70°C, I³- 80°C; I³- 80°C (ტჰვ); m:n:p=1:30:5- II; m, n და p - საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობა.

ხსნადი ნაწილის გამოტანის შემდეგ, ოლიგომერები გადალექილ იქნა-ჰექსანით, რომელთა სიბლანტეები შესაბამისად ტოლია η_{sp}=0.09-0.11. სინთეზირებული ოლიგომერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან წყალში. მიღებული ოლიგომერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია იწ, ¹H, ¹³C და ²⁹Si სპექტრული გამოკვლევებით.

ოლიგომერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1040 სმ⁻¹ უბანში დამახასიათებელი ხაზოვანი ≡Si-O-Si≡ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის, 1263 სმ⁻¹ უბანში დამახასიათებელი ≡Si-CH₃ ბმისათვის, 2865 სმ⁻¹ უბანში შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელია -CH₂- ბმისათვის, შთანთქმის ზოლი 2247 სმ⁻¹ უბანში დამახასიათებელია ციანიდური -CN ჯგუფის ვალენტური რხევებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160 სმ⁻¹ უბანში, რაც დამახასიათებელია რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის, ტრიმეთილსილილირებული ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 840 სმ⁻¹ უბანში, და შთანთქმის ზოლი 2976 სმ⁻¹ უბანში, დამახასიათებელი ვალენტური რხევებისათვის -CH₃ ჯგუფში [110-111].

I ოლიგომერების ²⁹Si ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.1) შეიმჩნევა Me₃SiO ჯგუფისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ≈9.5 ვმნ უბანში, ≡Si-O-Si≡ ბმისათვის დამახასიათებელი სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით δ≈-21÷-23 და δ≈-36.2 ვმნ უბანში. ასევე შეიმჩნევა სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ≈-13.8 ვმნ-ში, რაც ≡Si-H ბმების ჰომოდეჰიდროკონდენსაციით შეიძლება წარმოიქმნას, რაც თანხვედრაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან[112].

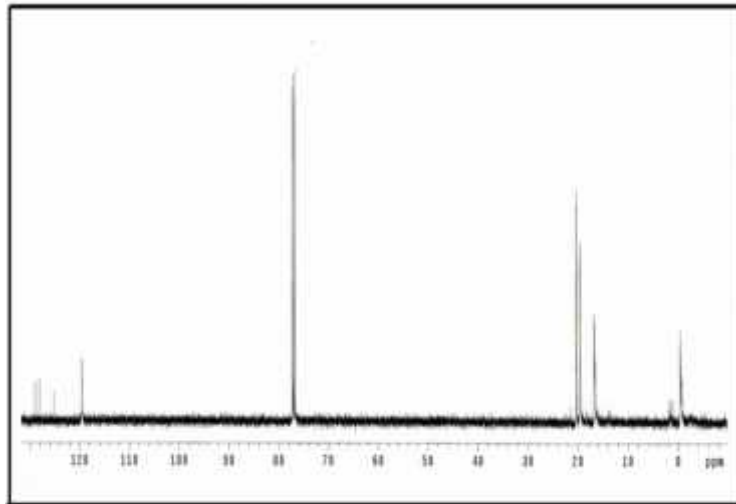


ნახაზი 2.1. I ოლიგომერის ^{29}Si ბმრს სპექტრი

I ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა ტრიმეთილსილილის ჯგუფების $-\text{SiCH}_3$ (3H) და $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ შთანთქმისათვის დამახასიათებელი დუბლეტური და მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.12-0.095$ ვმნ, მარკოვნიკოვის წესით მიერთებისას მეთილის პროტონებისათვის (ფრაგმენტში $=\text{CHCH}_3$) დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი (3H) ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1.15$ ვმნ, ასევე შეიმჩნევა ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიღებული პროდუქტისათვის დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი ($-\text{Si}-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტში) ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.74$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა მულტიპლეტური (2H) სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=2.40$ ვმნ დამახასიათებელი CN ბმასთან არსებული მეთილენური პროტონებისათვის. ^1H ბმრ სპექტრიდან გამომდინარე ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს ანტი-მარკოვნიკოვის წესით. თანაფარდობა მარკოვნიკოვის და ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე რეაქციებს შორის შეადგენს 15:85 შესაბამისად.

I ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CN}$ (ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიერთება) $\equiv\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$ (მარკოვნიკოვის წესით მიერთება) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta\approx-0.1$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის. სიგნალები წანაცვლებით $\delta\approx 119$ ვმნ $\underline{\text{C}}\text{N}$ ციანიდური ჯგუფისათვის, $\delta\approx 21,0$ ვმნ ციანიდურ ჯგუფთან დაკავშირებულ მეთილენური ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ თვის, სიგნალები $\delta\approx 16,1$ და $\delta\approx 16,2$ ვმნ დამახასიათებელია $\underline{\text{C}}\text{H}-$ და $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ფრაგმენტში შემავალი ნახშირბადის ატომებისათვის, $\delta\approx 19,5$ ვმნ სილიციუმთან დაკავშირებული $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ თვის.

ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მოცემულია ცხრილში 2.1.



ნახაზი 2.2. I ოლიგომერის ^{13}C სპექტრი. (ტოლუოლხსნარიდან გამოტანილი).

ცხრილი 2.1

ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

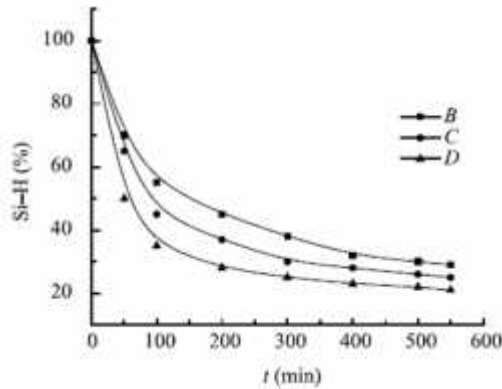
#	გამოსავალი, %	რეაქციის ტემპ-რა, °C	η_{sp}^*	$T_g, ^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$ PD
I ¹	82	60	0.09	-	-	-
I ²	79	70	0.09	-59.0	-	-
I	75	80	0.10	-60.2	8.531	4.718(1.8)
I ³	81	80	0.10	-66.7	8.586	4.761(1.8)
II	78	80	0.11	-	8.932	5.234(1.7)

- 0.1%-იან ტოლუოლის ხსნარში 25°C-ზე. **საშუალო მოლეკულური მასები გათვლილი იქნა გელშელწევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

დადგენილი იქნა, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად 60-დან 80°C-მდე წყალბადის კონვერსია იზრდება 74%-დან 88%-მდე.

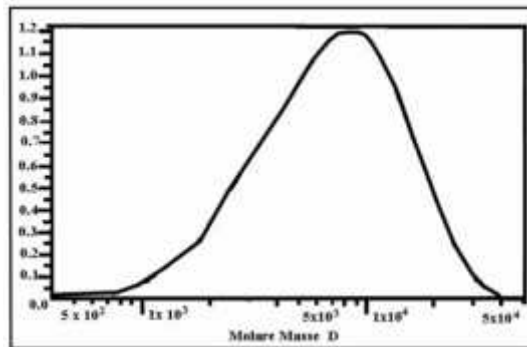
შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის კინეტიკა. მე-2.3 ნახაზიდან ჩანს, რომ 80°C ტემპერატურაზე ალილციანიდთან ჰიდროსილილირების დროს რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაცია 20%-ია, ხოლო 80°C-ზე 30%-ია. ე.ი. ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიღრმე იზრდება.

II ოლიგომერისთვის ჩატარებულია გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. მე-2.4 ნახაზზე მოცემულია II ოლიგომერის მოლეკულურ-მასური განაწილების დიფერენციალური მრუდი. საიდანაც ჩანს, რომ II ოლიგომერს გააჩნია ფართო მონომოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. განსაზღვრულია საშუალო მოლეკულური მასები და პოლიდისპერსობა, რომელიც შეადგენს: $M_n=4,761 \times 10^3$, $M_n=4,718 \times 10^3$, $M_w=8,531 \times 10^3$, $M_w=8,586 \times 10^3$; დეტექტორებად გამოყენებულია ულტრაისფერი და ინფრაწითელი გამოსხივება შესაბამისად.



ნახაზი 2.3. აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში სხვადასხვა ტემპერატურაზე. სადაც მრუდი B შეესაბამება 80°C , C- 70°C და მრუდი D -60°C .

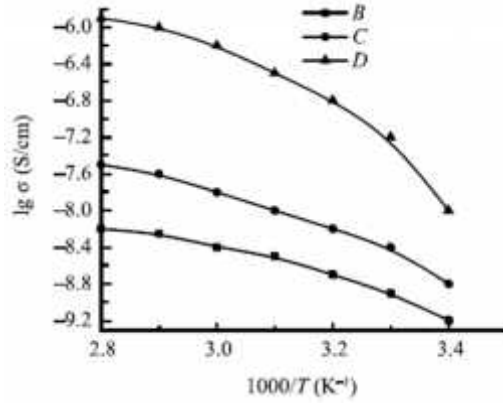
სრული ჰიდროსილირებისას მიღებული ოლიგომერის მოლეკულური მასა არ უნდა აღემატებოდეს $4,6 \times 10^3$. გაზრდილი მოლეკულური მასა მოლეკულათშორისი განტოტვით შეიძლება აიხსნას. მიღებული ოლიგომერების მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდი მონომოდალური ხასიათისაა პოლიდისპერსულობის ხარისხი შეადგენს $D=1,79-1,83$ (უი და იქ დეტექტორები შესაბამისად).



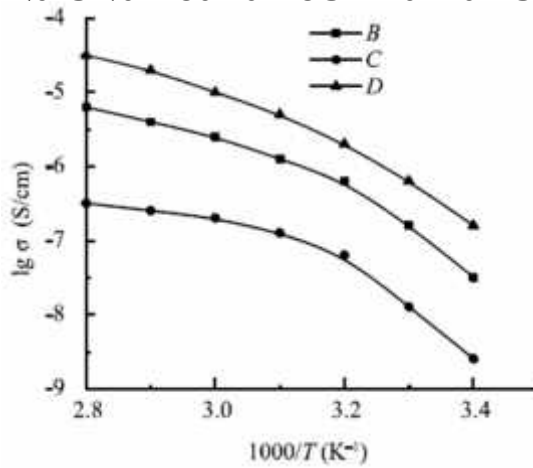
ნახაზი 2.4. II ოლიგომერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი.

II ოლიგომერის და ლითიუმი სმარილების [S₁-ლითიუმ ტრიფტორმეთილსულფონატი (ტრიფლატი CF₃SO₃Li); S₂-ლითიუმ ბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდი - (F₃C(SO₂)N(Li⁺)(SO₂)CF₃) ბაზაზე და ასევე, ალუმინის ოქსიდის დამატებით მომზადებულია ელექტროლიტური მემბრანები. შესწავლილია მათი ელექტროგამტარობის ტემპერატურასთან დამოკიდებულება (ნახაზი 2.5– 2.6).

პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარობის შედეგების შედარებამ აჩვენა, რომ მნიშვნელოვანი გავლენა აქვს შერჩეული მარილების ტიპსა და კონცენტრაციას. მარილის კონცენტრაციის ცვლილებით იზრდება შესწავლილი პოლიმერ-ელექტროლიტის გამტარობაც. ამ მასალების გამტარობის შემცირების ფენომენი კი $25-90^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში, ასევე ცნობილია სხვა ავტორების შრომებშიც [113, 114]. ალუმინის ჟანგის შემცველი პოლიმერ-ელექტროლიტი ხასიათდება შედარებით მაღალი ელექტროგამტარობით ვიდრე ანალოგიური პოლიექტროლიტი ალუმინის ოქსიდის გარეშე. ამ შემთხვევაში შესაძლოა



ნახაზი 2.5. II ოლიგომერის და S₁ მარილის სხვადასხვა კონცენტრაციის 5 (B), 5 (5% Al₂O₃) (C) და 10 % (D) დოპირებით მიღებული ელექტრული მემბრანების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსის კოორდინატებში.



ნახაზი 2.6. II ოლიგომერის და S₂ მარილის სხვადასხვა კონცენტრაციის 5 (B), 10(C) და 20 % (D) დოპირებით მიღებული ელექტრული მემბრანების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსის კოორდინატებში.

ცხრილი 2.2

ელექტროლიტების იონ-გამტარობა 25 და 90°C

	ოლიგომერი	მარილი %	σ 25°C, (ს/სმ)	σ 90°C, (ს/სმ)
1	II	S ₁ (5)	7.8x10 ⁻¹⁰	6.3x10 ⁻⁹
2	II	S ₁ (5) + Al ₂ O ₃ (5)	2x10 ⁻⁹	3.2x10 ⁻⁸
3	II	S ₁ (10)	8x10 ⁻⁹	1.23x10 ⁻⁷
4	II	S ₂ (5)	3.2x10 ⁻⁹	3.2x10 ⁻⁷
5	II	S ₂ (10)	3.2x10 ⁻⁸	7x10 ⁻⁶
6	II	S ₂ (20)	1.6x10 ⁻⁷	3.2x10 ⁻⁵

ოქსიდი უზრუნველყოფს მიკროსტრუქტურის წარმოქმნას, სადაც იონების გადაადგილება უფრო ადვილია. ცხრილი 2.2 -დან ჩანს, რომ S₂ მარილის შემცველი პოლიელექტ-

როლიტების გამტარობა უფრო მაღალია, ვიდრე S_1 მარილის შემცველობის შემთხვევაში. როგორც ჩანს, S_2 მარილის მოლეკულები ელექტროლიტებში ქმნიან შედარებით მაღალიონიზირებად კომპლექსებს S_1 მარილთან შედარებით. თუმცა, ცალკეულ შემთხვევაში ეს კანონზომიერება ირღვევა ელექტროლიტების ელექტროგამტარობის ექსტრემალური ხასიათის გამო. ზემოთ აღწერილი მოვლენების ხასიათი პრაქტიკულად მეორდება მაღალ ტემპერატურებზეც (რაც უფრო მაღალია ელექტროლიტის საწყისი გამტარობა, მით მეტია იგი მაღალ ტემპერატურებზე). პოლიელექტროლიტების ელექტროგამტარობის სიდიდის ცვლილების ხასიათი ნიმუშების ციკლური ტემპერატურული დატვირთვისას განმეორებადია მცირე ჰისტერეზისით.

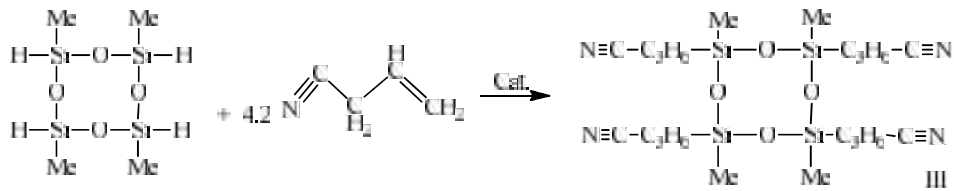
ამდენად, ჩვენს მიერ პირველად შესწავლილი α, ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება არ მიმდინარეობს სრულად, სარეაქციო არეში რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური $\equiv Si-H$ ბმა და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი განტოტვილი სილოქსანური პოლიმერები.

ოლიგომერების დოპირებით ლითიუმის ტრიფლატით და ლითიუმბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდით დადგენილია, რომ ლითიუმის იმიდური მარილის შემთხვევაში პოლიელექტროლიტის იონგამტარებლობა ერთი რიგით მაღალია, ვიდრე ტრიფლატთან მიღებული მყარი პოლიელექტროლიტის იონგამტარებლობაზე.

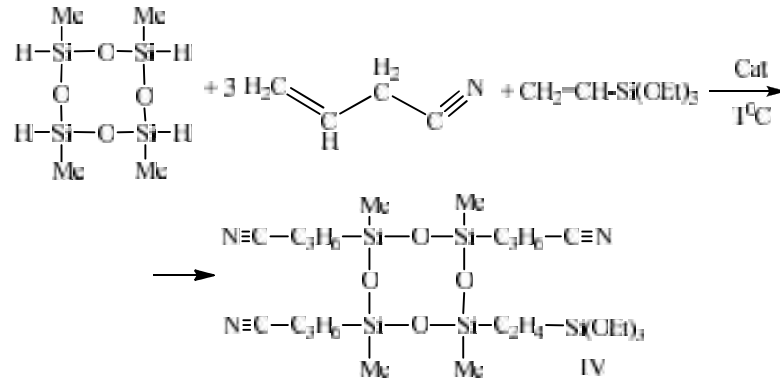
2.2 ციანიდური ჯგუფების შემცველი ორგანოციკლოსილოქსანების სინთეზი, მათი პოლიმერიზაცია და პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანები მათ ბაზაზე

სავარცხლისებური აღნაგობის პოლიმერების სინთეზის მიზნით, პროპილციანიდური ჯგუფების რეგულარული განლაგებით გვერდით ჯაჭვში, ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა 2.4.6.8-ტეტრაჰიდრო-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^H) ცის-და ტრანს-იზომერული ნარევის ჰიდრიდულიმიერთების რეაქცია ალილციანიდთან და ასევე ვინილტრიეთოქსისილანთან, პლატინის ოჯახის კატალიზატორების თანაობისას, მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 და 1:3:1 თანაფარდობით.

რეაქციას ვატარებდით 50%-იან განზავებულ ტოლუოლის ხსნარში 60-70°C. დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ძალიან ნელა, როგორც პლატინა-ქლორწყალბადმჟავას, ასევე კარსტდეტის კატალიზატორზე. რეაქციის სიჩქარის გაზრდის მიზნით დამამთავრებელ სტადიაზე რეაქციის ტემპერატურას ვზრდიდით 80°C ტემპერატურამდე. როგორც ლიტერატურული მონაცემებიდან არის ცნობილი, ალილურ ნაერთებთან მიერთება შეიძლება წარიმართოს როგორც მარკოვნიკოვის, ასევე ანტი-მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით. შესაბამისად მიიღება α - და β -მიერთების ადუქტები. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის (2.2 და 2.3) მიხედვით:



სქემა 2.2. D_4^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან.

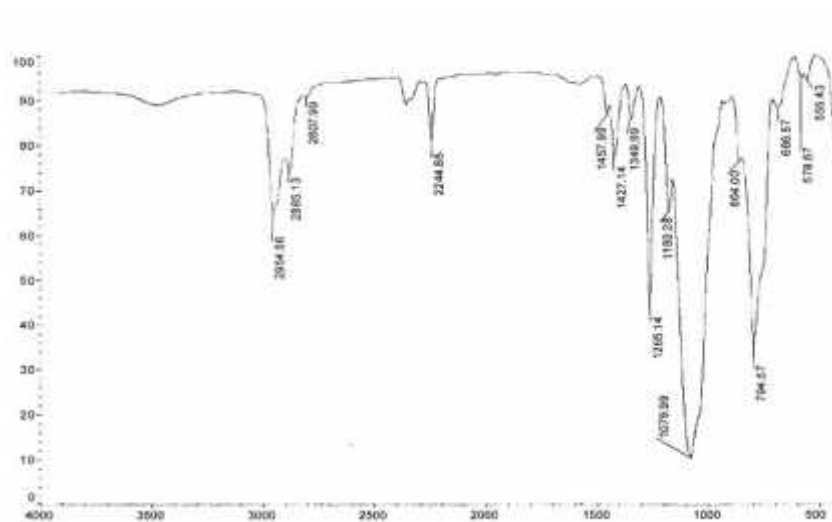


სქემა 2.3. D_4^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან.

ვინაიდან საწყისი D_4^H წარმოადგენს იზომერულ ნარევს, ამდენად III და IV ნივთიერებებიც ციკლების იზომერულ ნარევს წარმოადგენს მიღებული ნივთიერებები წარმოადგენს გამჭვირვალე ბლანტ სითხეებს, რომელებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. განსაზღვრულია მიღებული ნივთიერების, გარდატეხის მაჩვენებელი, სიმკვრივე და მოლეკულური რეფრაქცია, რომელთა მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში. გარდა ამისა მათი შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ და ბმრ (^{29}Si , ^{13}C და ^1H) სპექტრული ანალიზით

მიღებული III ნივთიერების იწ სპექტრში (ნახაზი 2.7) შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1080 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელი ხაზოვანი $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის, 1265 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-CH}_3$ ბმისათვის, 2885 სმ^{-1} უბანში შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელია $-\text{CH}_2-$ ბმისათვის, შთანთქმის ზოლი 2244 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელია ციანიდური $-\text{CN}$ ჯგუფის ვალენტური რხევებისათვის. სპექტრში არ შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში, რაც დამახასიათებელია რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის [115].

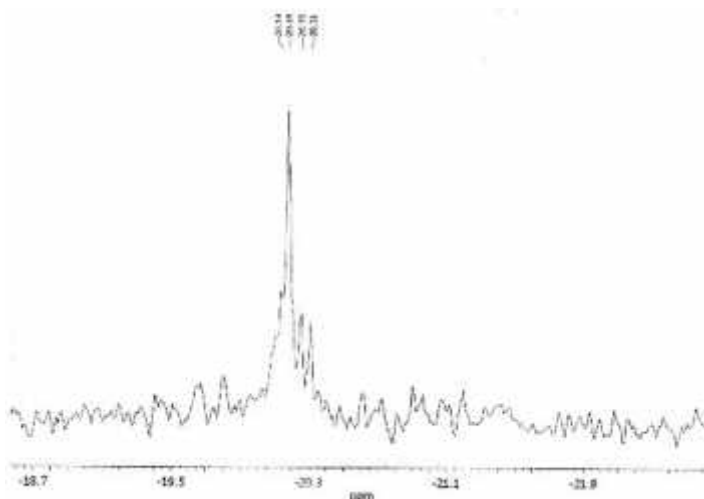
IV მიღებული ნივთიერების იწ სპექტრში III ნივთიერების იწ სპექტრული მონაცემებისაგან განსხვავებით დამატებით ჩნდება შთანთქმის ზოლი 956 სმ^{-1} უბანში, რომელსაც მივაკუთვნებთ ეთოქსილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებს. სპექტრში არ შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში, რაც დამახასიათებელია რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის.



ნახაზი 2.7. III ნივთიერების იწსპექტრი

III ნივთიერების ^{29}Si ბმრ (ნახაზი 2.8) სპექტრში შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი მხოლოდ ერთი მაქსიმუმით, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = -20.0$ ვმნ, რაც მიუთითებს ციკლურ ნაერთში მხოლოდ D სტრუქტურის არსებობას [116].

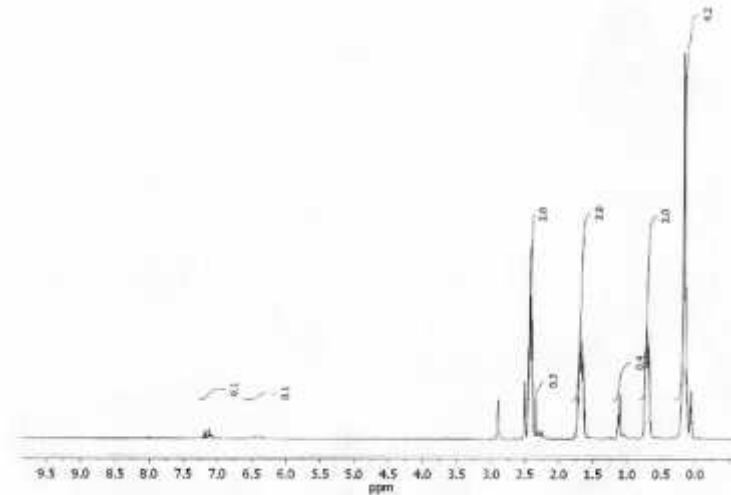
სინთეზირებული ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.9) შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ (3H) ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 0.12$ ვმნ, მარკოვნიკოვის წესით მიერთებისას მეთილის პროტონებისათვის (ფრაგმენტში $=\text{CHCH}_3$) დამახასიათებელი ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta = 1.15$ ვმნ.



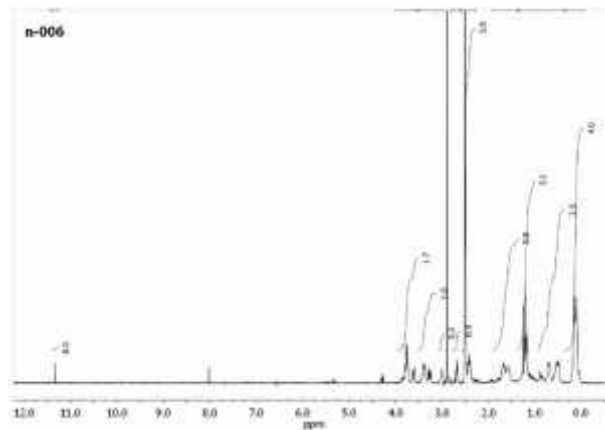
ნახაზი 2.8. III ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრი

ასევე შეიმჩნევა ანტი-მარკოვნიკოვის წესით მიღებული პროდუქტისათვის დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი ($\equiv\text{Si-CH}_2$ ფრაგმენტში) ქიმიური წანაცვლებით $\delta = 0.74$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta = 2.40$ და $\delta = 1.71$ ვმნ რომელიც შესაბამისად პროტონებს მეთილენურ ჯგუფში (2H) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ და $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ ფრაგმენტში შესაბამისად. ^1H ბმრ სპექტრიდან გამომდინარე

ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს ანტიმარკოვნიკოვის წესით. თანაფარდობა მარკოვნიკოვის და ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე რეაქციებს შორის შეადგენს 20:80 შესაბამისად. ამდენად დადგენილია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს მხოლოდ ალილურ ჯგუფზე და ნიტრილურ ჯგუფზე მიერთებას ადგილი არ აქვს.



ნახაზი 2.9. III ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრი

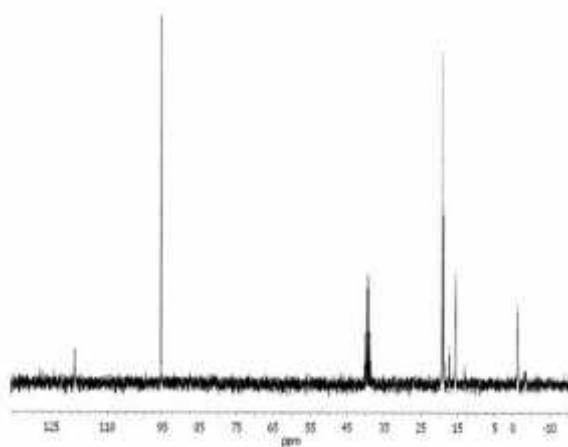


ნახაზი 2.10. IV ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრი

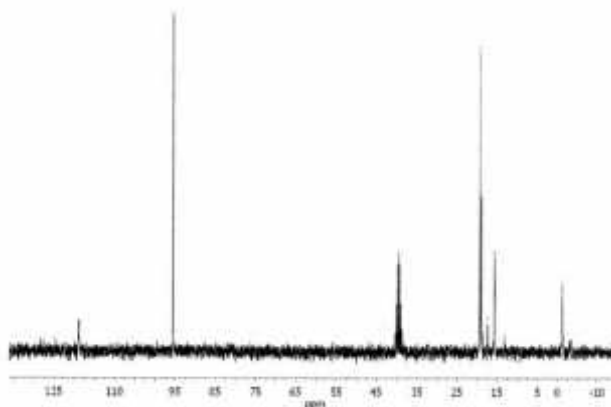
IV ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.10) შეიმჩნევა თითქმის ყველა ის სიგნალი, რაც III ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრშია. აქ დამატებით შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი ეთოქსილის ჯგუფში არსებული მეთილენური ჯგუფის პროტონებისათვის -CH₂O- ფრაგმენტში ქიმიური წანაცვლებით δ≈ 3.70 ვმნ და მეთილის პროტონებისათვის ტრიპლეტური სიგნალი -CH₂O-CH₃ ზედდებამია ფრაგმენტში =CHCH₃ მეთილის პროტონების ქიმიურ წანაცვლებასთან.

შესწავლილია III და IV ნივთიერების ¹³C სპექტრი (ნახაზი 2.11 და ნახაზი 2.12), სადაც ≡Si-CH₂-CH₂-CH₂CN (ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიერთება) ≡Si-CH(CH₃)CH₂CN (მარკოვნიკოვის წესით მიერთება) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით δ≈-1.20 ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის, სიგნალები წანაცვლებით δ≈119.4 ვმნ CN ციანიდური ჯგუფისთვის δ≈15,6 ვმნ ციანიდურ ჯგუფთან დაკავშირებულ მეთილენური

ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის $-CH_2-$ -თვის, სიგნალები $\delta \approx 18,9$ და $\delta \approx 19,3$ ვმნ დამახასიათებელია $\underline{C}H-$ და $-CH_3$ ფრაგმენტში შემავალი ნახშირბადის ატომებისათვის, $\delta \approx 19,5$ ვმნ სილიციუმთან დაკავშირებული $-CH_2-$ -თვის.



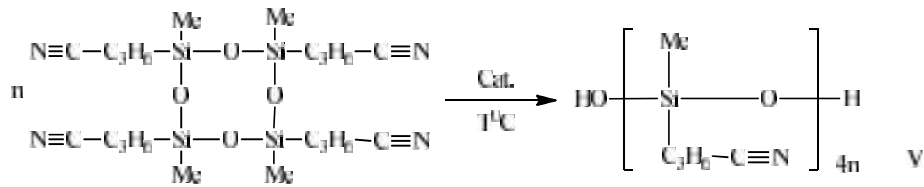
ნახაზი 2.11. III ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი



ნახაზი 2.12. IV ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი

IV ნივთიერების ^{13}C სპექტრში (ნახაზი 2.12) შეიმჩნევა ყველა ის სიგნალი, რაც დამახასიათებელია III ნივთიერებისათვის. დამატებითი სიგნალები არ შეინიშნება ან ზედდებაშია.

შესწავლილი იქნა III და IV ნივთიერებების პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის (ჯაჭვის ჩამკეტ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან) რეაქციები ნუკლეოფილური კატალიზატორის ფხვიერი, უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა სარეაქციო მასის 0.01 მასური %. რეაქციას ვატარებდით აბსოლუტურად მშრალ გამხსნელში ($C = 0.8606$ მოლი/ლ) ინერტული აირის არეში, $60-80^{\circ}C$ ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ ციკლური ნაერთის პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს ძალიან ნელა, $80-100$ სთ-ის განმავლობაში [117]. ოპტიმალურ ტემპერატურაა $80-90^{\circ}C$ ტემპერატურაზე ტოლუოლის ხსნარში პოლიმერიზაციის და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციების ჩატარებისას მიღებული პოლიმერი გამოილექება ხსნარიდან, ხოლო ტეტრაჰიდროფურანში ჩატარებისას პოლიმერი რჩება ხსნარში. ზოგადად რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით (2.4):

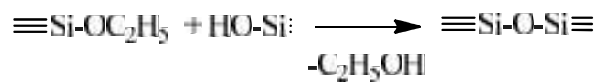


სქემა 2.4. III ნივთიერების პოლიმერიზაციის რეაქცია

III ნივთიერების პოლიმერიზაციის რეაქციები ჩავატარეთ ჯაჭვის ჩამკეტი-მარეგულირებელი აგენტის გარეშე, ვინაიდან მაკრომოლეკულების ბოლოში დარჩე-ნილი ჰიდროქსილის ჯგუფებით შესაძლებელი იქნებოდა ზოლ-გელური რეაქციების წარმართვა.

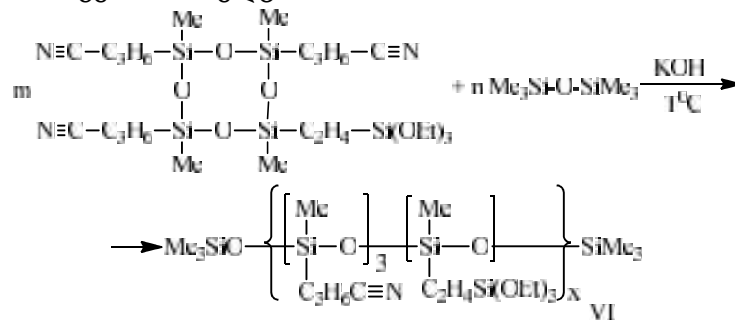
მიღებული V ოლიგომერის გამოსავალი გადალექვის შემდეგ არ აღემატება 60-62%, ხოლო სიბლანტე შეადგენდა $\eta_{sp} = 0.06$.

პირველ რიგში IV ნივთიერებისათვის ჩატარებულ იქნა პოლიმერიზაციის რეაქცი-ები, მაგრამ აღმოჩნდა, რომ პოლიმერიზაციის რეაქციების ჩატარებისას მიიღებოდა შეკერილი პოლიმერები, რაც შესაძლებელია მომხდარიყო მაკრომოლეკულის კიდურა ჰიდროქსილის ჯგუფის და გვერდითი ეთოქსილის ჯგუფების ურთიერთქმედების შედეგად. შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 2.5. კიდურა ჰიდროქსილის ჯგუფის და გვერდითი ეთოქსილის ჯგუფების ურთიერთქმედების რეაქცია

ამიტომ ხსნადი ოლიგომერების მიღების მიზნით ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა IV ნივ-თიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჩატარებულ იქნა მარეგულირებელი აგენ-ტის ჰექსამეთილდისილოქსანის თანაობისას, სხვადასხვა თანაფარდობით და შესწავლ-ილ იქნა მარეგულირებელი აგენტის გავლენა ოლიგომერის მოლეკულურ მასაზე. რეაქ-ცია მიმდინარეობს 2.6 სქემის მიხედვით:



სქემა 2.6. IV ნივთიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან

მიღებული VI ნივთიერების გამოსავალი გადალექვის შემდეგ არ აღემატება 73-75%, ხოლო სიბლანტე შეადგენდა $\eta_{sp} = 0.25-0.29$.

სადაც: m:n თანაფარდობისას 4:0.8 (VI), 4:0.5 (VI²), 4:0.4 (VI³).

ცხრილი 2.3

2.4.6-ტრიპროპილციანიდ-8-ეთილტრიეტოქსისილან-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლო-ტეტრასილოქსანის და ჰექსამეთილდისილოქსანის (HMDS) თანაპოლიმერიზაციის მიღებული ოლიგომერების ზოგიერთი მახასიათებელი

№	მონომერი		მოლ-ური თანაფ $D_4^{RR'}$:მა	რეაქ. ტემ-რა $T^{\circ}C$	პოლიმერიზაციის ხარისხი $4n$		მოლ. მასა**	η_{sp}	გამოს, %
	ციკლი	მარეგულ. აგენტი			გამოთვ. n	ნაპოვნი n			
VI	$D_4^{RR'}$	HMDS	4:0.8	60	5	5.2	<u>3317</u> 3440	0.25	73
VI ²	$D_4^{RR'}$	HMDS	4:0.5	60	8	8.5	<u>5210</u> 5525	0.27	75
VI ³	$D_4^{RR'}$	HMDS	4: 0.4	60	10	10.3	<u>6472</u> 6661	0.29	75

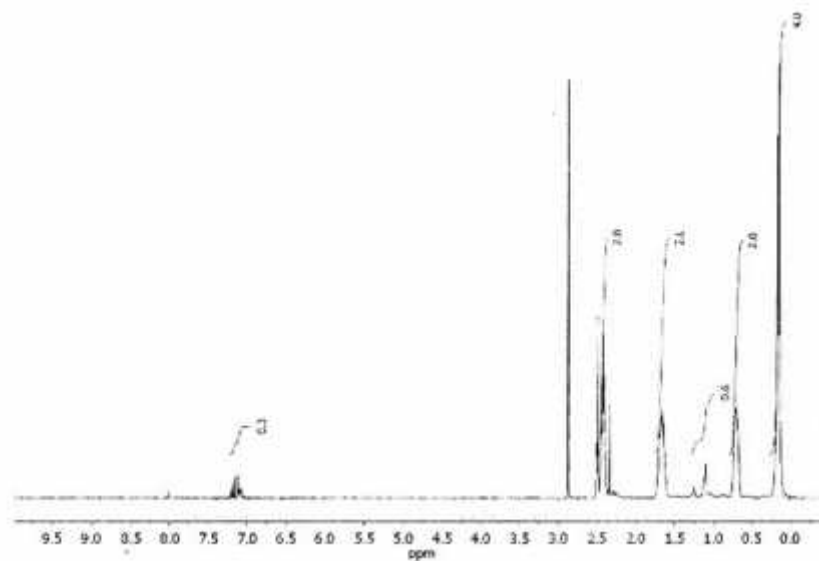
მიღებული V და VI ოლიგომერის შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულ იქნა კვლევის ფიზიკურ ქიმიური მეთოდებით, იწ, ^{29}Si , 1H და ^{13}C ბმრ სპექტრული გამოკვლევებით.

მიღებული V ოლიგომერის იწ სპექტრში (ნახაზი 2.13) შენარჩუნებულია $\equiv Si-O-Si \equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1080 სმ^{-1} უბანში, $\equiv Si-CH_3$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1265 სმ^{-1} უბანში, შთანთქმის ზოლი 2885 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელია $-CH_2-$ ბმისათვის, შთანთქმის ზოლი 2244 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელია ციანიდური $-CN$ ჯგუფის ვალენტური რხევებისათვის.

მიღებული VI ოლიგომერის იწ სპექტრში V ნივთიერების იწ სპექტრული მონაცემებისაგან განსხვავებით დამატებით ჩნდება შთანთქმის ზოლი 956 სმ^{-1} უბანში, რომელსაც მივაკუთვნებთ ეთოქსილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებს. სპექტრში არ შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში, რაც დამახასიათებელია რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv Si-H$ ბმისათვის.

V ოლიგომერის ^{29}Si ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.13) შეიმჩნევა $\equiv Si-O-Si \equiv$ ბმისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \sim -20 \div -23$ ვძმ-ში. VI ოლიგომერის ^{29}Si ბმრ სპექტრში კი შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი $\delta \sim -15.09$, $\delta \sim -22.58$ და $\delta \sim -58.79$ ვძმ, რაც დამახასიათებელია ციკლოტეტრასილოქსანური ფრაგმენტის M, D და T რგოლებისათვის (ნახაზი 2.14).

სინთეზირებული V ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.15) შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-Me}$ (3H) ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 0.12$ ვმნ, მარკოვნიკოვის წესით მიერთებისას მეთილის პროტონებისათვის (ფრაგმენტში $=\text{CHCH}_3$) დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1.15$ ვმნ. ასევე შეიმჩნევა ანტი-მარკოვნიკოვის წესით მიღებული პროდუქტისათვის დამახასიათებელი დუბლეტური სიგნალი ($\equiv\text{Si-CH}_2$ ფრაგმენტში) ქიმიური წანაცვლებით $\delta = 0.74$ ვმნ. სპექტრში ასევე შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta = 2.40$ და $\delta = 1.71$ ვმნ რომელიც შეესაბამება პროტონებს მეთილენურ ჯგუფში (2H) $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ და $-\text{CH}_2-$ ფრაგმენტში. ^1H ბმრ სპექტრიდან გამომდინარე ჰიდროსილილირება უმთავრესად მიმდინარეობს ანტიმარკოვნიკოვის წესით. თანაფარდობა მარკოვნიკოვის და ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიმდინარე რეაქციებს შორის შეადგენს 20:80 შესაბამისად.

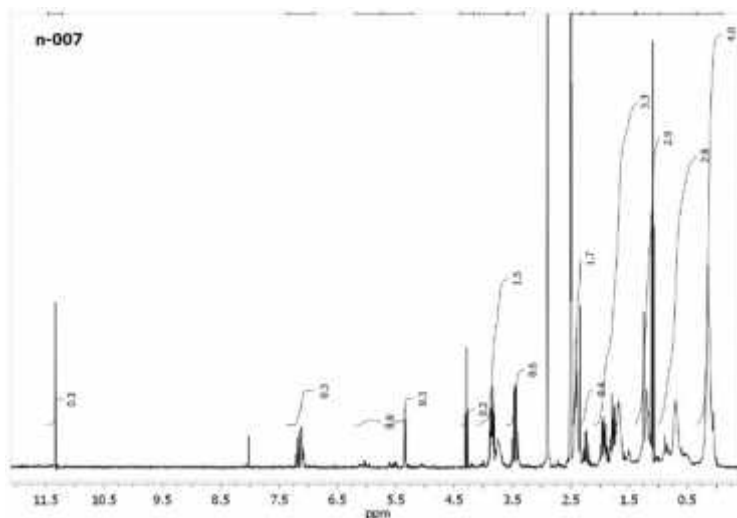


ნახაზი 2.15. V ოლიგომერის ^1H ბმრ სპექტრი

სინთეზირებული VI ოლიგომერის ^1H ბმრ (ნახაზი 2.16) სპექტრში V ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრის განგანსხვავებით დამატებით ჩანს მულტიპლეტური სიგნალი- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ფრაგმენტში ნახშირბადის ატომისათვის დამახასიათებელი ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx 3.83$.

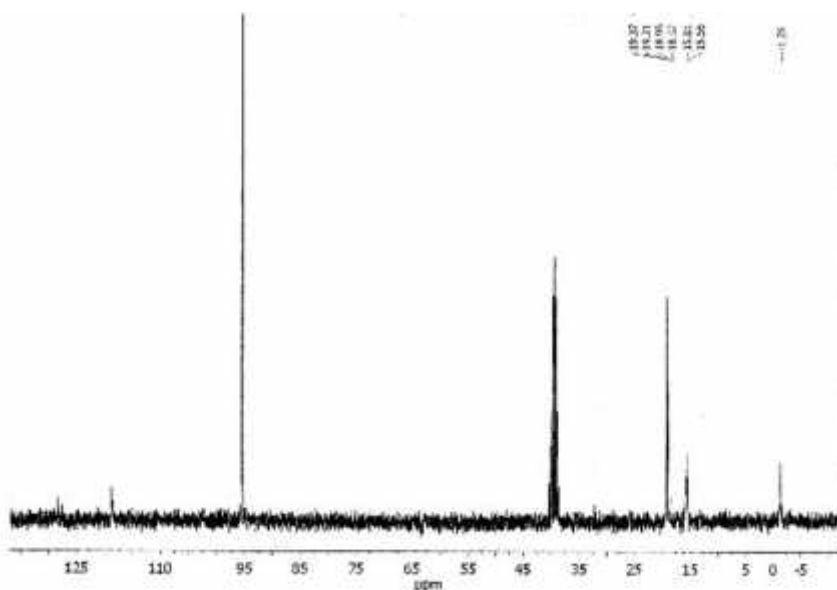
V ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში (ნახაზი 2.17) $\equiv\text{Si-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CN}$ (ანტიმარკოვნიკოვით მიერთება) $\equiv\text{Si-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$ (მარკოვნიკოვით მიერთება) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx -1.26$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის, სიგნალები წანაცვლებით $\delta=118.7$ ვმნ CN ციანიდური ჯგუფისათვის, სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=15.8$ და 15.6 ვმნ დამახასიათებელია ნახშირბადის ატომისათვის CHCH_3 ფრაგმენტში შესაბამისად, ციანიდურ ჯგუფთან დაკავშირებულ მეთილენური ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის $-\text{CH}_2-$ თვის, სიგნალები $\delta=19.4$ და $\delta=19.3$ ვმნ დამახასიათებელია ანტიმარკოვნიკოვის და მარკოვნიკოვის გზით მიერთებულ პროდუქტში, შეიმჩნევა

ასევე სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=18,9$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმთან დაკავშირებული $-\underline{C}H_2-$ ნახშირბადის



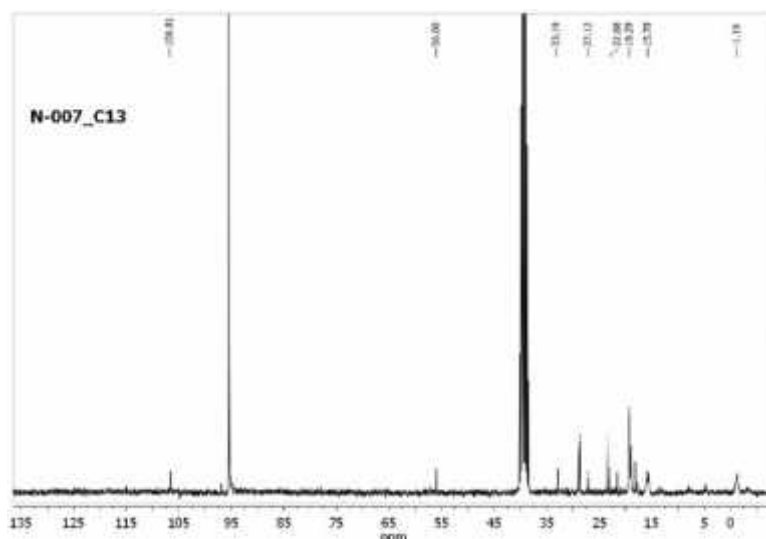
ნახაზი 2.16. VI ოლიგომერის 1H ბმრ ბმრ სპექტრი

ატომებისათვის, და სიგნალი $\delta=18,5$ ვმნ შეესაბამება მეთილენურ ნახშირბადის ატომს ფრაგმენტში $-CH_2-\underline{C}H_2-CH_2-$.



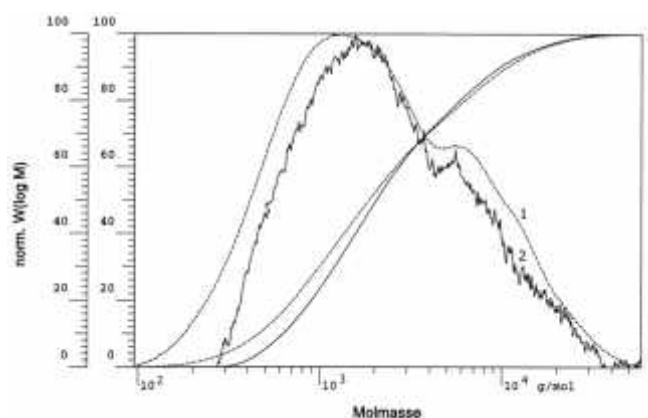
ნახაზი 2.17. V ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი

VI ოლიგომერის ^{13}C სპექტრში (ნახაზი 2.18) V ოლიგომერის ^{13}C სპექტრისგან განსხვავებით დამატებით შეინიშნება სუსტი სიგნალი $-Si(OC_2H_5)$ ფრაგმენტში ნახშირბადის ატომისათვის დამახასიათებელი ქიმიური წანაცვლებით $\delta\approx 56$ ვმნ.



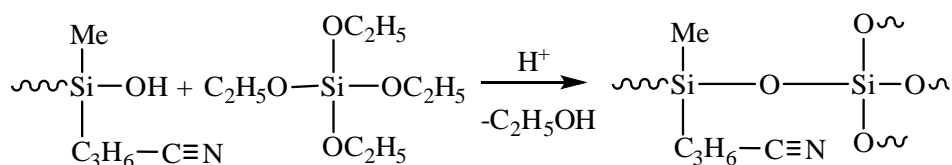
ნახაზი 2.18. VI ნივთიერების ¹³C ბმრ სპექტრი

2.19 ნახაზზე მოცემულია V ოლიგომერის გელშელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები და განსაზღვრულ იქნა მიღებული ოლიგომერის მოლეკულური მასა, რომელიც შეადგენს $\bar{M}_n = 1.102-1.451 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w = 3.980-4.082 \cdot 10^3$, ხოლო პოლიდისპერსობა შეადგენს $D=3.7$.



ნახაზი 2.19. V ოლიგომერის გელშელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდები. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება უი (UV 254) დეტექტორს, ხოლო მრუდი 2 ინფრაწითელ დეტექტორს (RI).

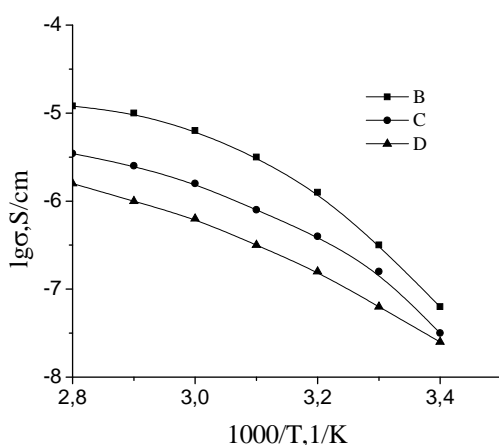
ჩატარებულ იქნა V და VI ოლიგომერების ზოლ-გელური რეაქცია ტეტრაეთოქსისილანთან ლითიუმის მარილების სხვადასხვა კონცენტრაციებით დამატებით მარილმჟავას 0.01 M ეთილის სპირტსნარის თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



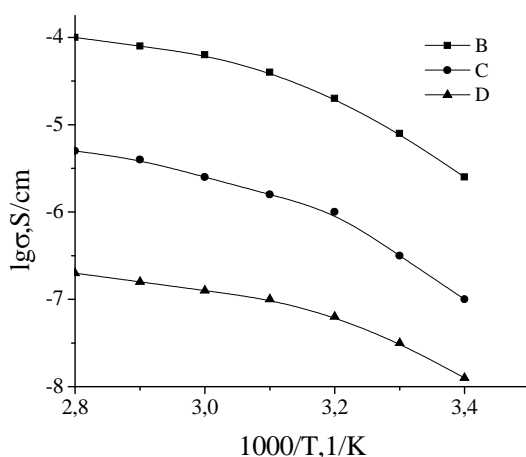
V ოლიგომერის ბაზაზე ზოლ-გელური პროცესით მიღებული მემბრანები ოდნავ წებვადია, რაც დაბალი მოლეკულური მასებით შეიძლება აიხსნას. ამიტომ შემდგომში მემბრანების დასამზადებლად არ გამოგვიყენებია ელექტროფიზიკური თვისებები არ შეგვისწავლია.

ლითიუმის მარილისა და VI ოლიგომერის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში ვურევდით, ვასხავდით სპეციალურ მრგვალ ფორმაში. ვტოვებდით გამხსნელის აორთქლების მიზნით, შემდეგ ვაშრობდით ვაკუუმზე და ვღებულობდით ფირებს. შემდეგ განისაზღვრა აღნიშნული ფირების ელექტროგამტარობა.

ჩატარდა სინთეზირებული VI ოლიგომერის ბაზაზე დამზადებული მემბრანების ელექტროფიზიკური თვისებების შესწავლა. გაზომილ იქნა პოლიელექტროლიტების ელექტროგამტარობა და მათი დამოკიდებულება გარემოს ტემპერატურაზე (ნახაზი 2.20, 2.21).



ნახაზი 2.20. VI ოლიგომერის საფუძველზე მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტროგამტარობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებები არენიუსის კოორდინატებში ნიმუშებისათვის, რომლებიც შეიცავენ S_1 მარილს 5 (B), 25 (C) და 15 მას.% (D) ოდენობით.



ნახაზი 2.21. VI² ოლიგომერის საფუძველზე მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტროგამტარობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებები არენიუსის კოორ-

დინატებში ნიმუშებისათვის, რომლებიც შეიცავენ S₂ მარილს 15 (B), 5 (C) და 25 მას.% (D) ოდენობით

გამტარებლობის სიდიდეები საწყის (25°C) და საბოლოო (90°C) ტემპერატურებზე მოყვანილია ცხრილში (ფრჩხილებში–ტრიფლატის კონცენტრაციები მას.%–ში).

ცხრილი 2.4 მემბრანების ელექტროგამტარებლობა 25°C და 90°C ტემპერატურაზე

N	ოლიგომერი	მარილი, მას.%	ს/სმ (25°C)	ს/სმ (90°C)
1	VI	S ₁ (5)	6x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻⁵
2	VI	S ₁ (15)	2.5x10 ⁻⁸	2.5x10 ⁻⁶
3	VI	S ₁ (25)	3.3x10 ⁻⁸	3.4x10 ⁻⁶
4	VI	S ₂ (5)	1x10 ⁻⁷	5x10 ⁻⁶
5	VI	S ₂ (15)	1.2x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁴
6	VI	S ₂ (25)	1.3x10 ⁻⁸	2x10 ⁻⁷

მიღებული შედეგების შედარება ერთმანეთთან გვიჩვენებს, რომ პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტროგამტარობაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს როგორც პოლიმერის, ასევე მარილის გვარობა. რადგან პრაქტიკული თვალსაზრისით მიღებული მასალები წარმოადგენს უპირველეს ყოვლისა როგორც ოთახის ტემპერატურაზე მომუშავე პოლიელექტროლიტებს, მთავარი ყურადღება მიქცეული იყო პოლიმერულ მატრიცაში მუხტის გადატანის მოვლენებისადმი სახელდობრ აღნიშნულ ტემპერატურაზე.

ამდენად, ჩვენს მიერ პირველადაა შესწავლილი D₄^H-ის ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას და ნაჩვენებია, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს სრულად და არ რჩება რეაქციაში შეუსვლელი აქტიური ≡Si-H ბმა და მიიღება სხვადასხვა რგოლიანი განტოტვილი სილოქსანური პოლიმერები.

მიღებულია D₄^R და D₄^{R,R'} ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები, რომელთა შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ²⁹Si, ¹H, ¹³C ბმრ სპექტრებით, მოლეკულური რეფრაქციით და მოლეკულური მასების განსაზღვრით.

შესწავლილია D₄^R და D₄^{R,R'} ტიპის ნაერთების პოლიმერიზაციისა და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჯაჭვის ჩამკვეტ (მარეგულირებელ) აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან ასევე მის გარეშე, ნუკლეოფილური კატალიზატორის უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას.

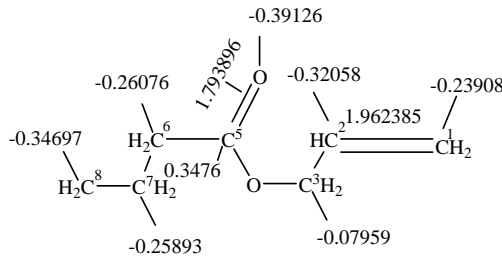
ოლიგომერების დოპირებით ლითიუმის ტრიფლატით და -ლითიუმბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდით. დადგენილია, რომ მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონგამტარებლობა ოთახის ტემპერატურაზე იცვლება ზღვარში 1x10⁻⁴ და 6x10⁻⁸ ს/სმ.



2.3 D₄^H-ის ალილბუტირატთან ჰიდროსილილირების რეაქციები და მათგან პოლიმერ-ელექტროლიტების მიღება

ნახევრად ემპირიული ქვანტურ-ქიმიური AM1 მეთოდით გათვლილ იქნა ალილბუტირატში ელექტრონული მახასიათებლები: მუხტის სიდიდეები ნახშირბადის ატომებზე და ზმის რიგები. მიღებული შედეგები გამოსახულია მოლეკულურ დიაგრამაზე:

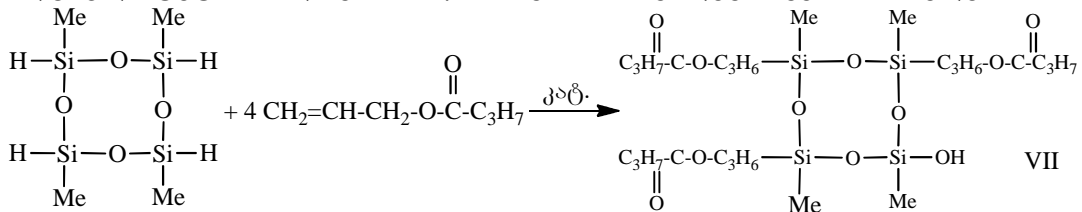
დიაგრამა 1
მუხტის სიდიდეები, ზმის რიგები და ზმის სიგრძეები ალილბუტირატის მოლეკულაში



როგორც მოლეკულური დიაგრამიდან ჩანს მუხტის მაქსიმალური მნიშვნელობა შეინიშნება C₁ და C₂ ნახშირბადის ატომზე. ამდენად, მუხტების სიდიდიდან გამომდინარე ჰიდროსილილირებაც ყველაზე უფრო მეტად უნდა წარიმართოს ნახშირბადის 1 ან 2 ატომზე.

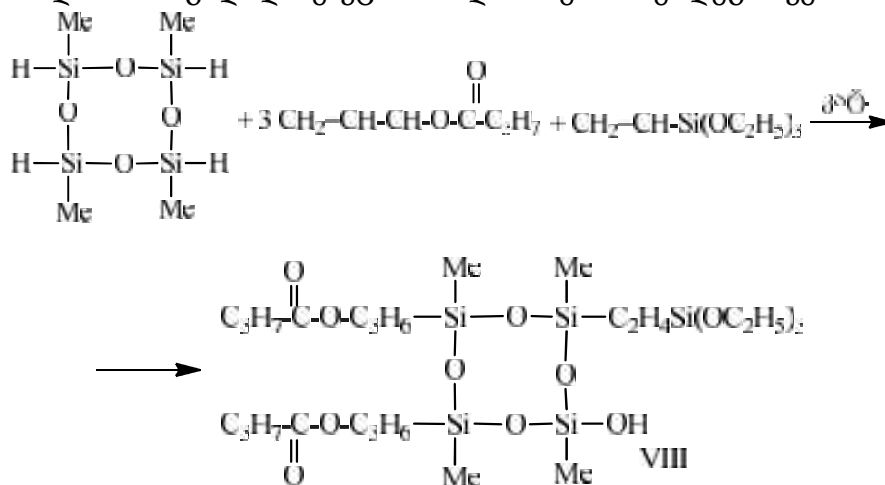
D₄^H-ის ალილბუტირატთან ჰიდროსილილირების რეაქციები შესწავლილ იქნა ნალღობში, მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 თანაფარდობით, პლატინის ოჯახის სხვადასხვა კატალიზატორის თანაობისას 60–80°C ტემპერატურაზე. 80°C ტემპერატურაზე რეაქციის ჩატარებისას როგორც კარსტდეტის, ასევე პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას. რეაქცია მიმდინარეობს ძლიერ ენერგიულად და 10 წუთში რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ზმის კონცენტრაცია არ აღემატებოდა 5–8%, ხოლო ნახშირზე დაფენილი პლატინის (Pt/C) თანაობისას რეაქცია ნაკლებ აქტიურად მიმდინარეობს. რეაქციის მიმდინარეობისას ვაკვირდებოდით აქტიური ≡Si-H ზმის შემცირებას დროში. ნახაზზე 2.32 მოცემულია აქტიური ≡Si-H ზმის კონცენტრაციის შემცირება დროში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან [118].

შესაბამისად ჩატარებულ იქნა 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას, 2.4.6-ტრიპროპილბუტირატ-8-ჰიდროქსი-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის წარმოქმნით, შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 2.7. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან

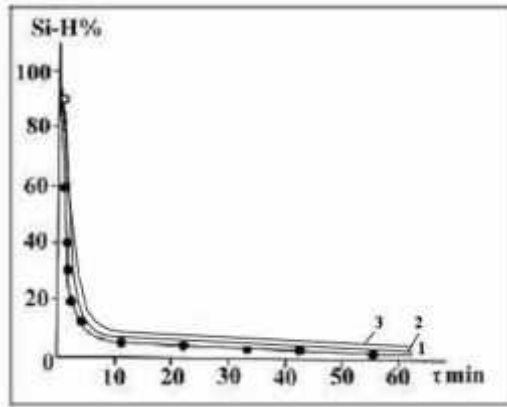
ანალოგიურად ჩატარებულ იქნა 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლო-ტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან და ვინილ-ტრიეთოქსისილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:3:1 თანაფარდობით, კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას. რეაქციის პირველ სტადიაზე სარეაქციო არეში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანს და კატალიზატორს ვუმატებდით ალილბუტირატს და მოგვიანებით 3 სთ-ის შემდეგ ვუმატებდით ვინილ-ტრიეთოქსისილანს. ზოგადად რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



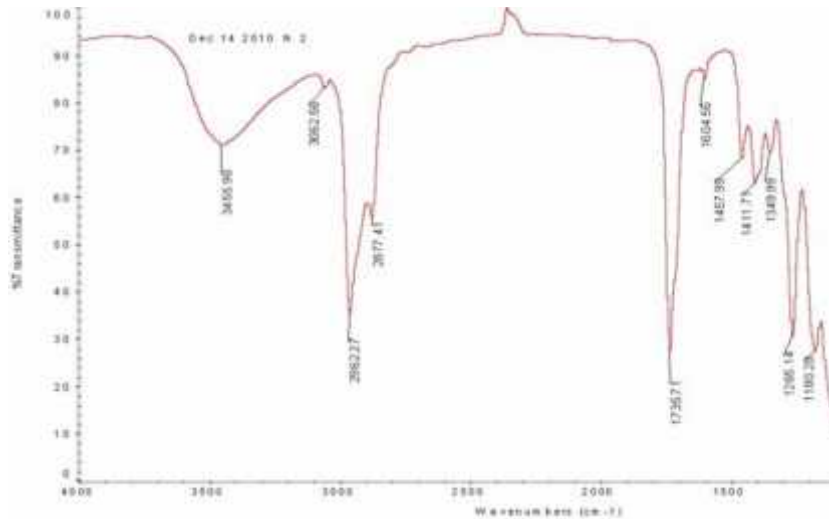
სქემა 2.8. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან

როგორც 2.22 ნახაზიდან ჩანს ჰიდროსილილირების რეაქციაში აქტიურობის მიხედვით ყველაზე აქტიური კარსტედის კატალიზატორია, შემდეგ პლატინაქლორწყალბადმჟავას და ნახშირზე დაფენილი პლატინის (Pt/C) კატალიზატორები. 2.22-ე ნახაზზე 1 მუდი შეესაბამება კარსტედის კატალიზატორს, 2 მრუდი პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორს და 3-შეესაბამება Pt/C.

შესწავლილია კარსტედის კატალიზატორის თანაობისას მიღებული VII და VIII ნაერთის იწ სპექტრები. სპექტრში (ნახაზი 2.23) არ შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160-2170 cm^{-1} უბანში. რაც მიუთითებს იმაზე რომ ჰიდროსილილირების რეაქცია წარიმართა ბოლომდე [115]. სპექტრში 1080 cm^{-1} უბანში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, შთანთქმის ზოლი 1187 cm^{-1} უბანში შეესაბამება C-O-C ბმას, სპექტრში შეიმჩნევა C-H ბმის დეფორმაციული რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ ჯგუფში 1265 cm^{-1} უბანში. C-H ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2800-3100 cm^{-1} უბანში, -OH ბმის ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი დეფორმაციული რხევებისათვის შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 3100-3600 cm^{-1} უბანში, მაქსიმუმით 3456 cm^{-1} უბანში. არადა სრული მიერთების შემთხვევაში და საერთოდ ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობა გამორიცხული უნდა ყოფილიყო.



ნახაზი 2.22. აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან.



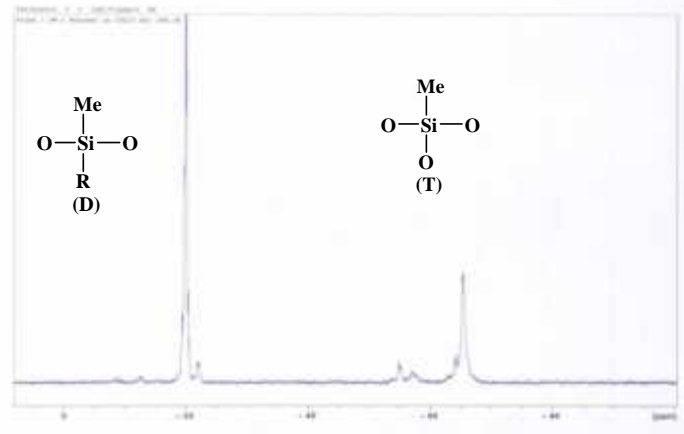
ნახაზი 2.23. VIII ნივთიერების იწ სპექტრი

ჩატარებულია მიღებული VIII პროდუქტის იწ გამოკვლევა, როგორც 2.23 ნახაზიდან ჩანს სპექტრში არ შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი $2160\text{--}2170\text{ cm}^{-1}$ სპექტრში. შთანთქმის ზოლი 1735 cm^{-1} უბანში შეესაბამება რთულეთერულ ჯგუფში კარბონილურ ჯგუფს. არადა სრული მიერთების შემთხვევაში და საერთოდ ჰიდროქსილის ჯგუფი არსებობა აქაც გამორიცხული უნდა ყოფილიყო, როგორც ეს მოხდა მარტო ალილბუტირატის მიერთების შემთხვევაშიც [122].

VII ნივთიერებისათვის ჩატარებულია ჩუგაევ-ცერევიტინოვის მეთოდით ჰიდროქსილის ჯგუფის განსაზღვრა და დადგენილია, რომ ციკლოტეტრასილოქსანურ ფრაგმენტში გვაქვს ერთი ჰიდროქსილის ჯგუფი. რომელიც შესაძლებელია წარმოიქმნას $\equiv\text{Si-H}$ ბმის ჰიდროლიზით ჰაერში არსებული ტენით. თუმცა რეაქციები ტარდებოდა ინერტული აირის Ar-ის არეში.

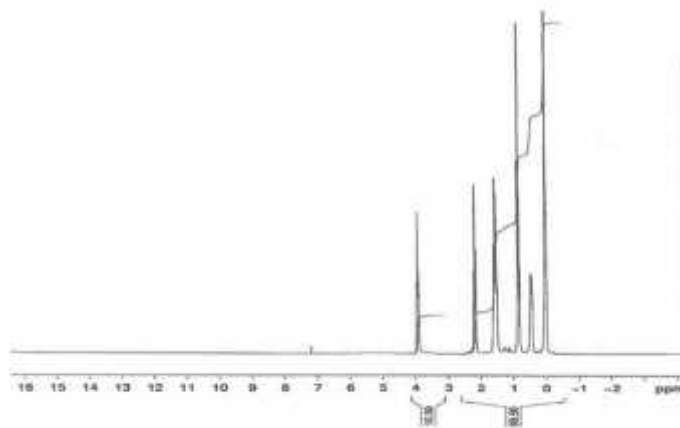
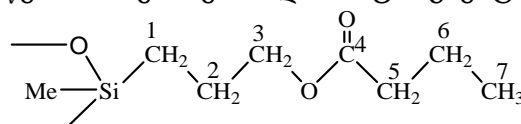
ჩატარებულია VII ნაერთის ^{29}Si ბმრ გამოკვლევა, საიდანაც ჩანს რომ სპექტრში არის $\text{RR}'\text{SiO}$ (D) ხაზოვანი ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაც-

ვლებით $\delta = -22$ ვმნ და სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta = -66$ ვმნ, დამახასიათებელი სილიციუმის ატომისათვის T ფრაგმენტში (ნახაზი 24).

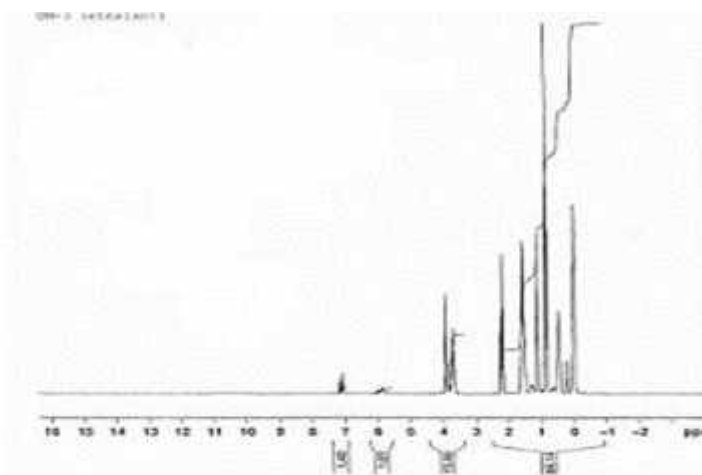


ნახაზი 2.29. VII ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრი

ჩატარებულია VII და VIII ნივთიერების ^1H და ^{13}C ბმრ გამოკვლევა. 2.25 ნახაზზე მოცემულია VII ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრი. სპექტრში შეიმჩნევა ჯგუფების $-\text{SiCH}_3$ პროტონებისათვის (3H) დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta = 0.1$ ვმნ. ^1H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი მეთილის პროტონებისათვის C^7H_3 ფრაგმენტში ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 0.9$ ვმნ-ში, მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 1.6$ ვმნ-ში შეესაბამება მეთილენის პროტონებს C^6H_2 და C^2H_2 ფრაგმენტში, აქ ადგილი აქვს მეთილენური პროტონების ზედდებას. მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 2.2$ ვმნ-ში, შეესაბამება მეთილენის პროტონებს C^5H_2 ფრაგმენტში. ხოლო მულტიპლეტური სიგნალი ცენტრით $\delta = 3.8$ ვმნ, შეესაბამება მეთილენურ პროტონებს C^3H_2 ფრაგმენტში. უმთავრესად ჰიდროსილირება მიმდინარეობს ანტი-მარკოვნიკოვის წესით. თუმცა მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 1.5$ ვმნ-ში, შეესაბამება მეთილის ჯგუფის პროტონებს მარკოვნიკოვის წესით მიერთების დროს ფრაგმენტში $=\text{CH}-\text{CH}_3$.



ნახაზი 2.25. VII ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრი

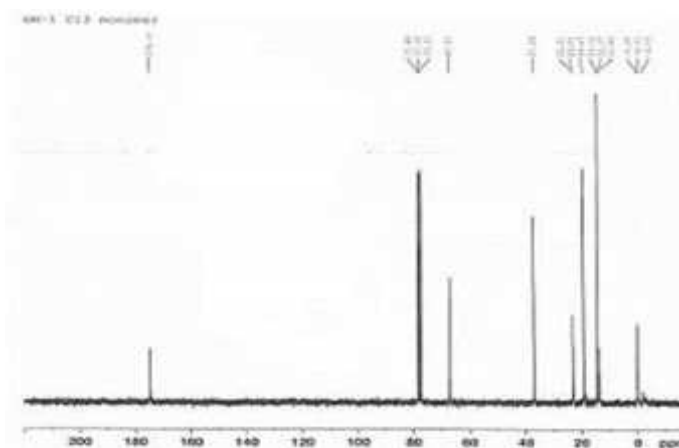


ნახაზი 2.26. VIII ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრი

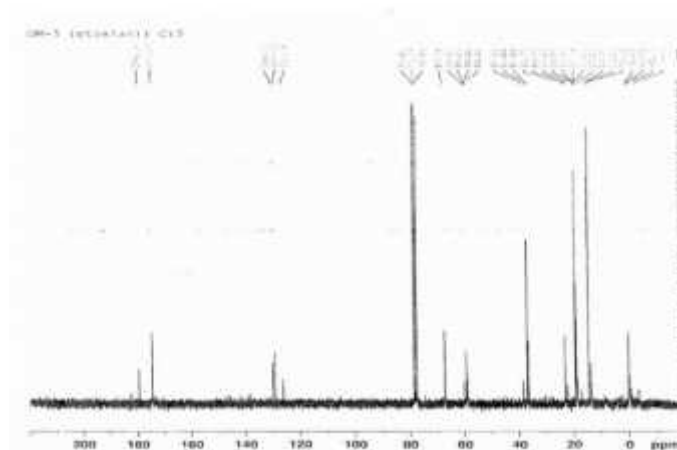
VIII ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრში, რომელიც მოცემულია ნახაზზე 2.26 შეიმჩნევა იგივე სიგნალები, როგორც VII ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრზეა მოცემული, აქ დამატებით აღინიშნება OCH_2CH_3 ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=3.85$.

VII ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.27) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx -0.2$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის, სიგნალები წანაცვლებით $\delta=13.6; 14.6; 19.27; 23.04; 23.12; 37.02$ და 67.17 ვმნ შეესაბამება $\text{C}^1, \text{C}^7, \text{C}^6, \text{C}^5, \text{C}^3$ ნახშირბადის ატომებს. ხოლო სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით 174.56 ვმნ შეესაბამება C^4 ნახშირბადის ატომებს კარბონილურ ჯგუფში.

2.28-ე ნახაზზე მოცემულია VIII ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი, აქაც შეინიშნება იგივე სიგნალები, როგორც VII ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრში. ასევე შეინიშნება დამატებითი სიგნალები, რომელიც დამახასიათებელია OCH_2CH_3 ფრაგმენტისათვის ქიმიური წანაცვლებით $\delta=59$ ვმნ.

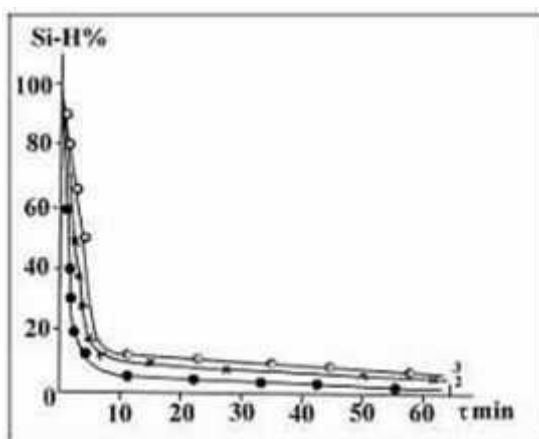


ნახაზი 2.27. VII ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი



ნახაზი 2.28. VIII ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი

დადგენილია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარე იზრდება. 2.29 ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან 70, 75 და 80°C ტემპერატურაზე. საიდანაც ჩანს, რომ რეაქცია პირველი 10 წუთის განმავლობაში მიმდინარეობს ძალიან აქტიურად, შემდგომში კი ნელა.

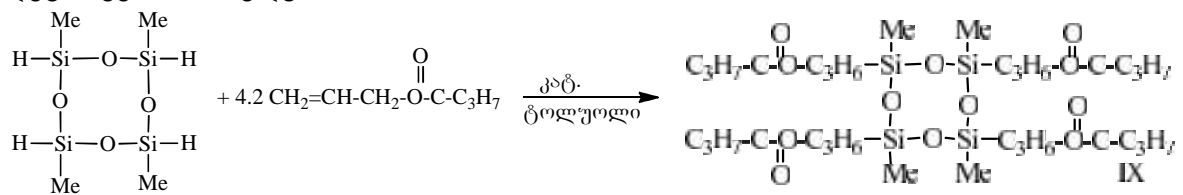


ნახაზი 2.29. $\equiv\text{Si-H}$ ბმისკონცენტრაციის შემცირება დროში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან 70, 75 და 80°C ტემპერატურაზე (გამხსნელის გარეშე). სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 80°C ტემპერატურას, 2 – 75°C და 3 – 70°C ტემპერატურას

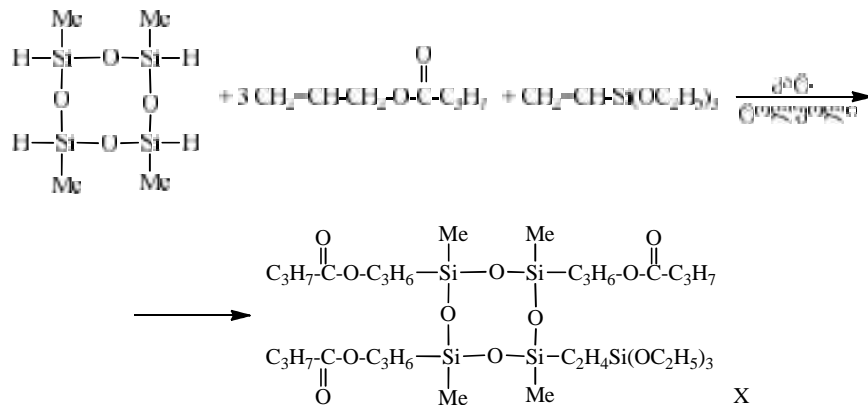
შესწავლილია 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირებისას ალილბუტირატთან რეაქციისას კონცენტრაციის შეზღუდვების სიდიდის დამოკიდებულება დროზე. საიდანაც გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის მუდმივები, რომელიც შესაბამისად შეადგენს $k_{70^\circ\text{C}}=1.944$, $k_{75^\circ\text{C}}= 3.839$, $k_{80^\circ\text{C}}=9.657$ მოლი/ლ. წმ $^{-1}$.

როგორც ჩანს ნაღვლობში ჰიდროსილილირების რეაქციის ჩატარებისას, რეაქცია მიმდინარეობს ძლიერ აქტიურად და ამ დროს გვერდით რეაქციებს აქვს ადგილი.

გვერდითი რეაქციების თავიდან აცილების მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან (1:4.2 თანაფარდობით) და ვინილტრიეთოქსისილანთან 1:3:1 თანაფარდობით აბსოლუტური ტოლუოლის ხსნარში 50°C ტემპერატურაზე. ჩატარებულ იქნა აქტიური ≡Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირების მონიტორინგი დროში. დადგენილია, რომ განზავებულ ხსნარებში რეაქციის ჩატარებისას ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს აქტიურად გარკვეული ინდუქციის პერიოდით, მაგრამ არა ისე აქტიურად, რომ გვერდითი რეაქციები გამოიწვიოს. შესაბამისად 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციები აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში (50%-იანი ხსნარი) მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



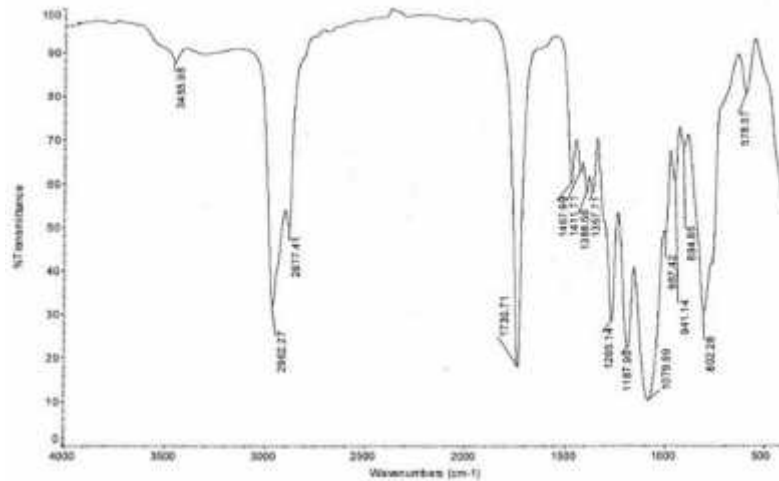
სქემა 2.9.2. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტოლუოლში ალილბუტირატთან



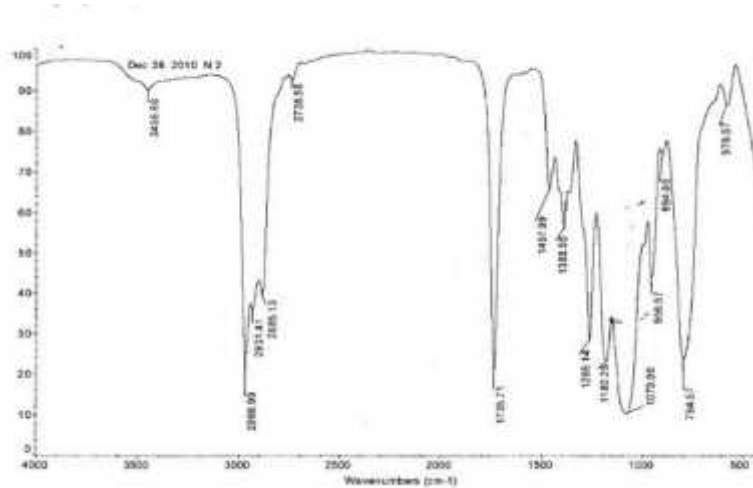
სქემა 2.10. 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქცია ტოლუოლში ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსი სილანთან

მიღებული ნივთიერებები წარმოადგენენ ოდნავ მოყვითალო, გამჭვირვალე, ბლანტ სითხეებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. ნივთიერებები იდენტიფიცირებული იქნენ მოლეკულური მასების განსაზღვრით, მოლეკულური რეფრაქციით, იწ და ბირთვული მაგნიტური რეზონანსული სპექტრებით.

მიღებული IX და X ნივთიერებების იწ სპექტრში (ნახაზი 2.30, 2.31) არ შეიმჩნევა რეაქციაში შეუსვლელი ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160-2170 სმ⁻¹ უბანში.



ნახაზი 2.30. IX ნივთიერების იწ სპექტრი

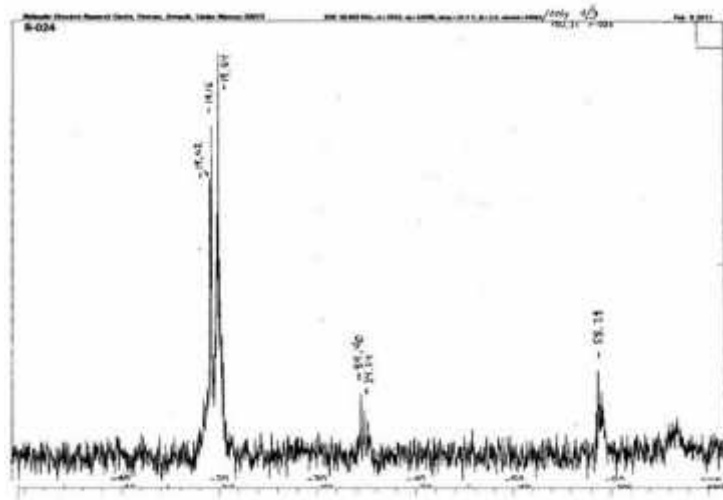


ნახაზი 2.31. X ნივთიერების იწ სპექტრი

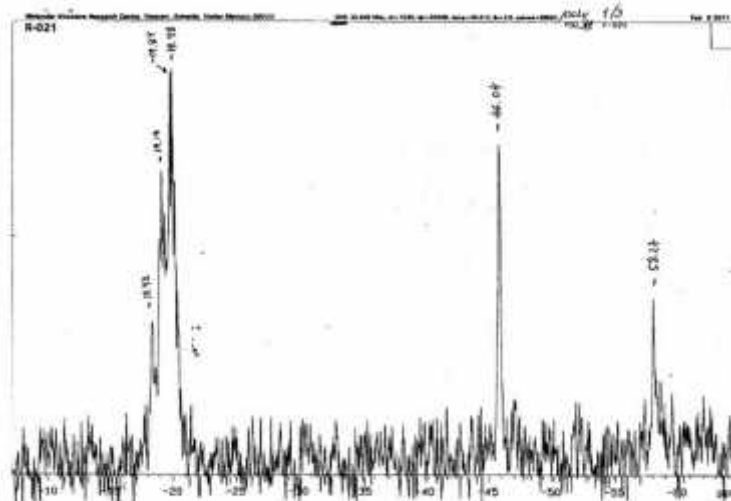
სპექტრში 1079 cm^{-1} უბანში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, შთანთქმის ზოლი 1187 cm^{-1} უბანში შეესაბამება C-O-C ბმას, სპექტრში შეიმჩნევა C-H ბმის დეფორმაციული რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფში 1265 cm^{-1} უბანში. C-H ბმებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ უბანში, -OH ბმის ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი დეფორმაციული რხევებისათვის შეიმჩნევა სუსტი შთანთქმის ზოლი $3100\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ უბანში, მაქსიმუმით 3456 cm^{-1} უბანში. არადა სრული მიერთების შემთხვევაში და საერთოდ ჰიდროქსილის ჯგუფი არსებობა გამორიცხული უნდა ყოფილიყო. X ნივთიერების იწ სპექტრში იგივე შთანთქმის ზოლებია, როგორც IX ნივთიერების იწ სპექტრში. აქ დამატებით შეიმჩნევა ეთოქსილის ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 956 cm^{-1} უბანში [120].

2.32-ე და 2.33-ე ნახაზზე მოცემულია IX და X ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრი, საიდანაც ჩანს რომ სპექტრში არის $\text{RR}'\text{SiO}$ (D) ხაზოვანი ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta = -22$ ვმნ. სპექტრში არ შეიმჩნევა სიგნალი ქი-

მიური წანაცვლებით $\delta = -66$ ვმნ. რაც მიუთითებს იმაზე, რომ გვერდითი რეაქციები ამ დროს არ შეინიშნება [121].

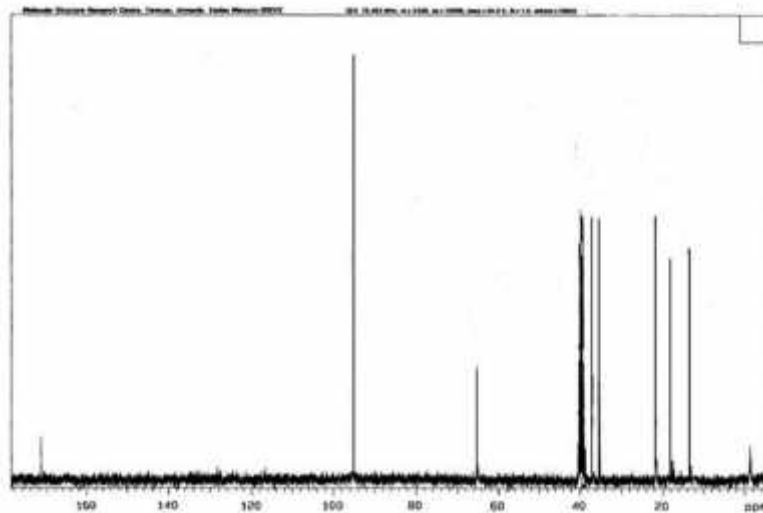


ნახაზი 2.32. IX ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრი

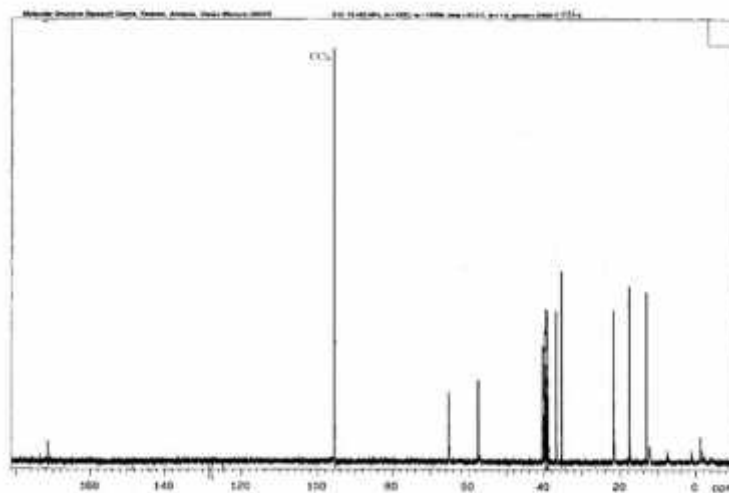


ნახაზი 2.33. X ნივთიერების ^{29}Si ბმრ სპექტრი

IX და X ნივთიერებების ^{13}C ბმრ (ნახაზი 2.34, 2.45) სპექტრებში შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx -0.2$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის, სიგნალები წანაცვლებით $\delta = 13.11$ ვმნ, 13.25, 17.53, 21.57, 35.3, 38.7 და 65.16 ვმნ შეესაბამება $\text{C}^7, \text{C}^2, \text{C}^1, \text{C}^6, \text{C}^5, \text{C}^3$ ნახშირბადის ატომებს. ხოლო სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით 171.53 ვმნ შეესაბამება C^4 ნახშირბადის ატომებს კარბონილურ ჯგუფში. X ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა დამატებითი სიგნალები მეთილენური ჯგუფის ნახშირბადებისათვის 9.0 და 12.41 ვმნ $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ფრაგმენტში შესაბამისად და სიგნალი 57.5 ვმნ ეთოქსილის ჯგუფის მეთილენური ნახშირბადისათვის.

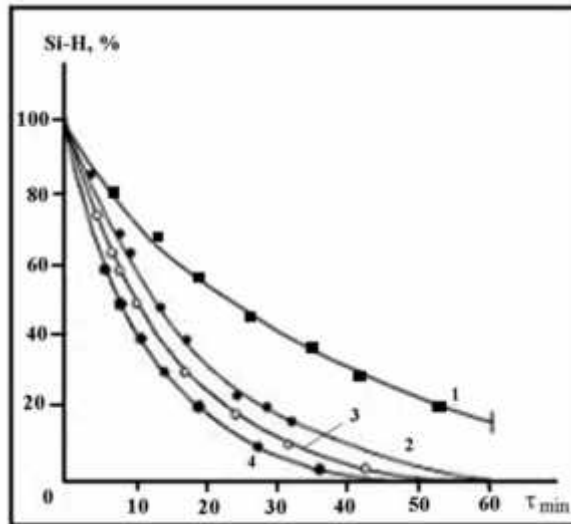


ნახაზი 2.34. IX ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი



ნახაზი 2.35. X ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი

შესწავლილია 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ალილბუტირატთან ჰიდროსილილირების რეაქციისას (1:4.2 თანაფარდობით) 50% ტოლუოლის ხსნარში $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში. 2.36 ნახაზზე მოცემულია $\equiv\text{Si-H}$ ბმის კონცენტრაციის ცვლილება დროში სხვადასხვა ტემპერატურაზე რეაქციის შესწავლისას. საიდანაც ნათლად ჩანს, რომ ჰიდროსილილირება ნახშირზე დაფენილი პლატინის თანაობისას ხსნარში მიმდინარეობს შედარებით ნელა კარსტედის კატალიზატორთან შედარებით.



ნახაზი 2.36. \equiv Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან. სადაც 1 მრუდი შეესაბამება 50°C (კატ.-Pt/C), მრუდი 2 – 30°C, მრუდი 3 = 40°C და 4 = 50°C ტემპერატურას (კარსტდეტის კატალიზატორი), აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში C=0.1272 მოლი/ლ

შესწავლილია \equiv Si-H ბმის კონცენტრაციის შემცირება დროში 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან 50, 40 და 30°C ტემპერატურაზე, აბსოლუტურად მშრალი ტოლუოლის ხსნარში C=0.1272 მოლი/ლ კონცენტრაციისას. დადგენილია, რომ რეაქცია ხსნარში მიმდინარეობს აქტიურად პირველი 10 წუთის განმავლობაში.

ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივების განსაზღვრის მიზნით შესწავლილია კონცენტრაციის შეზღუდვით სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ნათლად ჩანს სწორხაზოვანი დამოკიდებულება, და რომ საწყის სტადიებზე 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ჰიდროსილილირების რეაქციებისას ალილბუტირატთან არის მეორე რიგის. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, რომელიც შესაბამისად ტოლია $k_{30^{\circ}\text{C}}=0.4663$, $k_{40^{\circ}\text{C}}=0.6494$ და $k_{50^{\circ}\text{C}}=0.9657$ მოლი/ლ. წმ⁻¹. გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი, რომელიც შესაბამისად შეადგენს $\gamma=1.4\div 1.5$.

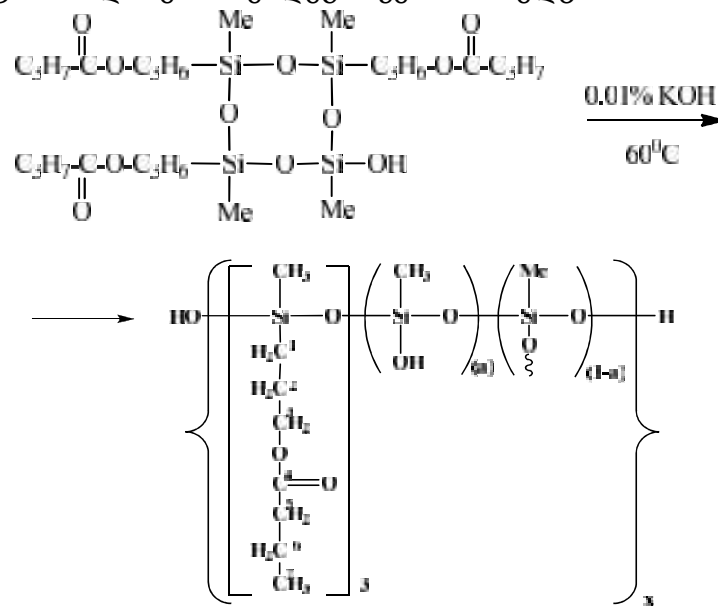
შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის მუდმივას ლოგარითმის დამოკიდებულება ტემპერატურის შეზღუდვით სიდიდესთან. საიდანაც გათვლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია, რომელიც შეადგენს 29,96 კჯ/მოლ-ზე.

ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქციები დეტალურად იქნა შესწავლილი ინერტულ ატმოსფეროში, როგორც ნალღობში 50-120°C ტემპერატურულ ინტერვალში, ასევე ტოლუოლ ხსნარში 50-110°C ტემპერატურაზე, ფხვნილისებრი, უწყლო კალიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა რეაქციაში მონაწილე კომპონენტების საერთო მასის 0.05 - 0.1%. ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაცია ჩატარებულია, როგორც მოლეკულური მასის მარეგულირებელი, ჯაჭვის ჩამკეტი აგენტის ჰექსამეთილდისილოქსანის თანაობისას, ასევე მის გარეშე. დადგენილი იქნა, რომ

პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს 48–64 საათის განმავლობაში. კინეტიკური პარამეტრების დადგენა დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორიმეტრული მეთოდით შეუძლებელი იქნა პოლიმერიზაციის პროცესის ხანგრძლივობის გამო. ამიტომ გამოყენებული იქნა გაზ-თხევადური ქრომატოგრაფია.

დადგენილია, რომ თანაპოლიმერიზაციის რეაქციებში მიღებული პოლიმერების მოლეკულურ მასებზე მნიშვნელოვანი გავლენა გააჩნია საწყისი მონომერის და მოლეკულური მასის მარეგულირებელი ჯაჭვის ჩამკეტი აგენტის თანაფარდობას.

ჩატარებულია VII და VIII ნივთიერებების პოლიმერიზაცია ნუკლეოფილური კატალიზატორის, უწყლო KOH-ის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა ციკლური ნაერთის საერთო მასის 0.01%-ის რაოდენობით. რეაქცია ჩატარებულია მოლეკულური მასის მარეგულირებელი დანამატის გარეშე. დადგენილია, რომ პოლიმერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობს ძალიან ნელა. VII ნივთიერების პოლიმერიზაციის დროს მიიღება ხსნადი დაბალმოლეკულური პოლიმერი, შემდეგი სქემის მიხედვით:

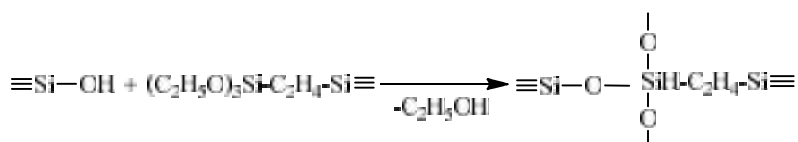


სქემა 2.11. VII ნივთიერების პოლიმერიზაციის რეაქცია (XI)

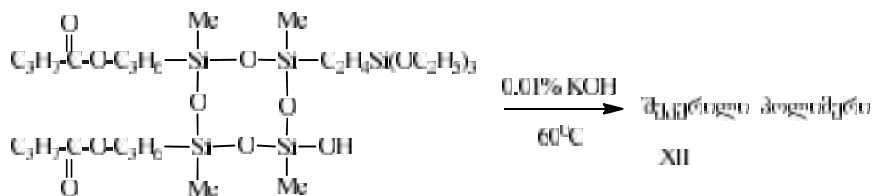
სადაც: XI¹ – 50°C, XI² – 60°C, XI³ – 80°C, XI⁴ – 110°C (KOH – 0.01%), XI⁵– 50°C, XI⁶– 60°C, XI⁷– 80°C, XI⁸– 110°C (KOH – 0.05%), XI⁹– 60°C (KOH – 0.01% გამხსნელის გარეშე), XI¹⁰– 60°C (KOH – 0.01% გამხსნელის გარეშე).

XI³ და XI⁷ოლიგომერები წარმოადგენენ ბლანტ, უფერო გამჭვირვალე სისტემებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში, η_{sp}=0.025-0.35.

VIII ნივთიერების პოლიმერიზაციის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს შეკერილი სისტემების წარმოქმნას, ვინაიდან პოლიმერიზაციის მიმდინარეობისას მიღებული პოლიმერის ელემენტური რგოლის შემადგენლობაში შედის როგორც ეთოქსილის ჯგუფები, ასევე ჰიდროქსილის ჯგუფები. გარდა ამისა მიღებული პოლიმერის კიდურა ჯგუფებიც ჰიდროქსილის ჯგუფებია, რომლებიც ასევე შედიან ეთოქსილის ჯგუფებთან რეაქციებში პოლიმერიზაციის პროცესის მიმდინარეობისას. ზოგადად პოლიმერიზაციის ჩატარებისას მიმდინარეობს შემდეგი გვერდითი რეაქციები:

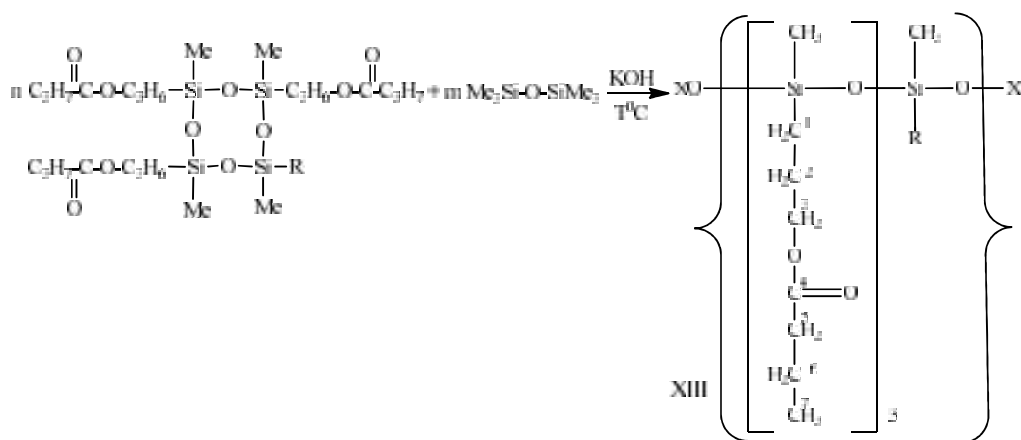


ასე რომ VIII ნივთიერებისპოლიმერიზაცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სქემა 2.12. VIII ნივთიერებისპოლიმერიზაცია

დადგენილია 2.4.6.8-ტეტრა(პროპილბუტირატ)-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4^{R}) და 2.4.6-ტრი(პროპილბუტირატ)-8-ეთილტრიეთოქსისილან-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ($\text{D}_4^{\text{RR}'}$) მოლეკულური მასის მარეგულირებელ ან ე.წ. ჯაჭვის ჩამკვეთ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან, კატალიზატორის უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას პოლიმერიზაციისა და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციების ოპტიმალური პირობები. სასურველია, რომ თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები სასურველია ჩატარებულ იქნას 60–70°C ტემპერატურულ ინტერვალში, ინერტულ არეში, აბსოლუტურად მშრალი გამხსნელის არეში. რეაქცია აღნიშნულ პირობებში მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

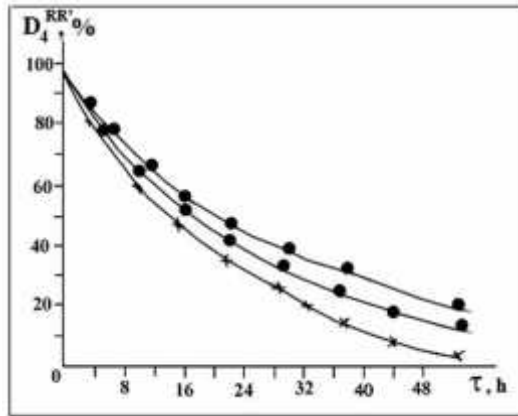


სქემა 2.13. $\text{D}_4^{\text{RR}'}$ თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან

სინთეზირებული პოლიმერები წარმოადგენენ გამჭვირვალე, მოყვითალო, ბლანტ პროდუქტებს, რომლებიც კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში $n_{\text{sp}} \approx 0.06 - 0.19$. სტრუქტურა და შედგენილობა განსაზღვრულ იქნა FTIR, ^1H , ^{13}C და ^{29}Si ბმრ სპექტრებით.

შეფერილობის მოხსნის მიზნით პოლიმერის ტოლუოლხსნარს ვადულებდით უკუმაცივარზე გააქტივებულ ნახშირზე 10 საათის განმავლობაში და ვღებულობდით გამჭვირვალე უფერულ პოლიმერებს.

შესწავლილია კონცენტრაციის შემცირება დროში $\text{D}_4^{\text{RR}'}$ -ის (ნახაზი 2.37) თანაპოლიმერიზაციის დროს ჰექსამეთილდისილოქსანთან (მოლური თანაფარდობით 0.5:4).



ნახაზი 2.37. $D_4^{RR'}$ -ის კონცენტრაციის შემცირება დროში. $D_4^{RR'}$ -ის თანაპოლიმერიზაციის დროს ჰექსამეთილდისილოქსანთან, (მოლური თანაფარდობით 0.5:4). სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 70°C , 2 – 60°C და 3 - 50°C ($C=0.8606$ მოლი/ლ)

შესწავლილია კონცენტრაციის შეზღუდვით სიდიდის დამოკიდებულება დროზე, საიდანაც ჩანს რომ კონცენტრაციის მიმართ რეაქცია არის მეორე რიგის. გათვლილია თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარის მუდმივები, რომელიც შესაბამისად შეადგენს $k_{40^{\circ}\text{C}} = 4.6630 \times 10^{-2}$, $k_{50^{\circ}\text{C}} = 5.6577 \times 10^{-2}$, $k_{60^{\circ}\text{C}} = 7.002 \times 10^{-2}$, მოლი/ლ. წმ⁻¹, ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma=1.2$.

ასევე შესწავლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურის შეზღუდვით სიდიდესთან და გათვლილია თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგია, რომელიც შეადგენს $E_{აქტ} = 170.73$ კჯ/მოლი.

ოლიგომერების ზოგიერთი მახასიათებელი მოცემულია ცხრილში 2.5.

ცხრილი 2.5

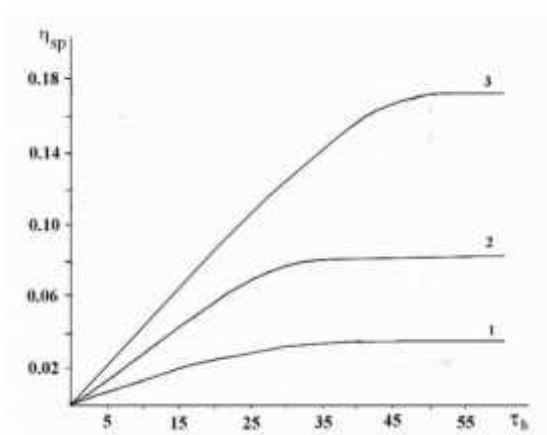
ოლიგომერების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

	პოლიმერის სტრუქტურა	კატ. კონცენტრაცია	რეაქ-ის ტემ-რა, $T^{\circ}\text{C}$	რეაქ-ის დრო, სთ	η_{sp}
XI ¹		0.01	50	48	0.16
XI ²		0.01	60	55	0.18
XI ³		0.01	80	55	0.08
XI ⁴		0.01	110	52	0.038
XI ⁵		0.05	50	55	0.045
XI ⁶		0.05	60	52	0.038
XI ⁷		0.05	80	52	0.35
XI ⁸		0.05	110	52	0.025
XI ^{9*}		0.01	60	56	0.025

XI ^{10*}		0.01	70	55	0.082
-------------------	--	------	----	----	-------

*გამხსნელის გარეშე ნალღობში.

განსაზღვრული იქნა რეაქციის ოპტიმალური პირობები და დადგენილია, რომ სასურველია პოლიმერიზაციის რეაქციები ჩატარებულ იქნას 50-60°C ტემპერატურულ ინტერვალში. 2.38-ე ნახაზზე წარმოდგენილია სიბლანტის დამოკიდებულება დროზე VII ნივთიერების პოლიმერიზაციის დროს სხვადასხვა ტემპერატურაზე. ნაჩვენებია, რომ ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად მიღებული პოლიმერების სიბლანტე მცირდება.

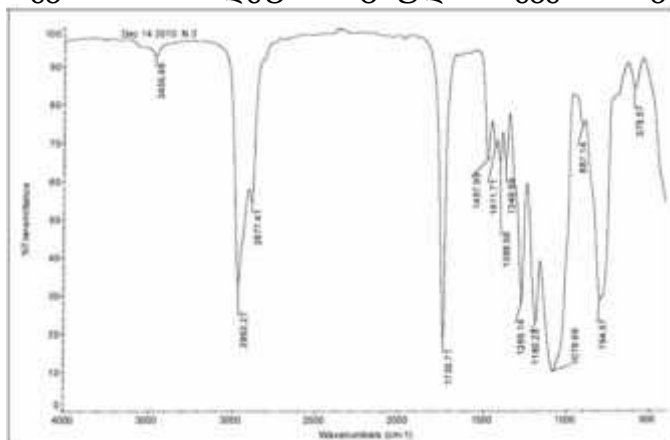


ნახაზი 2.38. სიბლანტის ცვლილების დამოკიდებულება დროზე V ნივთიერების პოლიმერიზაციის დროს სხვადასხვა ტემპერატურაზე. სადაც მრუდი 1 შეესაბამება 110°C, 2 – 80°C და 3 – 60°C

უნდა აღინიშნოს, რომ ოლიგომერების შემადგენლობაში შემავალი ჰიდროქსილის ჯგუფები თავის მხრივ არავითარ ზეგავლენას არ ახდენს პოლიმერის დანიშნულებაზე, რამე თუ ზოლ-გელის პროცესის წარმართვისათვის ელემენტურ რგოლში არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფებიც კიდურა ჯგუფებთან ერთად ღებულობენ მასში მონაწილეობას. გარდა ამისა ჰიდროქსილის ჯგუფები მონაწილეობენ განტოტვის რეაქციებში, რაც თავის მხრივ ზრდის პოლიმერის მოლეკულურ მასას.

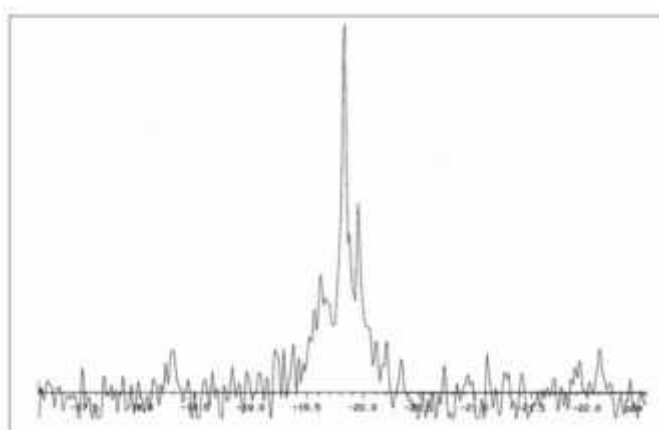
შესწავლილია XI³ პოლიმერის იწ სპექტრი, საიდანაც ჩანს, რომ პოლიმერებში Si-OH ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ინტენსივობა საწყის მონომერთან შედარებით შემცირებულია, რაც თავის მხრივ ამ ჯგუფებზე მიმდინარე დეჰიდრატაციის რეაქციებით შეიძლება აიხსნას. შესწავლილია მიღებული პოლიმერების FTIR გამოკვლევა. XIII ოლიგომერის იწ სპექტრში როგორც 2.39-ე ნახაზებიდან ჩანს სპექტრში 1020

სმ⁻¹ უბანში შეიმჩნევა ≡Si-O-Si≡ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი, შთანთქმის ზოლი 1172 სმ⁻¹ უბანში შეესაბამება C-O-C ბმას, სპექტრში შეიმჩნევა C-H ბმის დეფორმაციული რხევებისათვის [122–123].



ნახაზი 2.39. XIII ოლიგომერის იწ სპექტრი

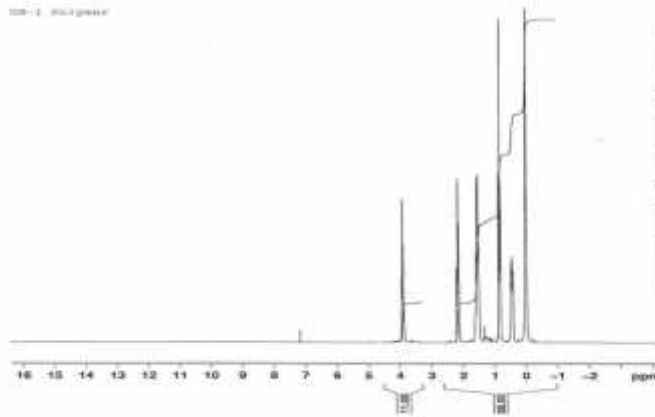
ჩატარებულია სინთეზირებული ოლიგომერების ²⁹Si ბმრ გამოკვლევები. 2.40-ე ნახაზზე მოცემულია XIII ოლიგომერის ²⁹Si სპექტრები. როგორც 2.40-ე ნახაზიდან ჩანს XIII პოლიმერის ერთი მაქსიმუმი ქიმიური წანაცვლებით δ=-19.8 ვმნ, რაც მიუთითებს პოლიმერიზაციის რეაქციის ხაზოვან ბუნებას.



ნახაზი 2.40. XIII ოლიგომერის ²⁹Si სპექტრი

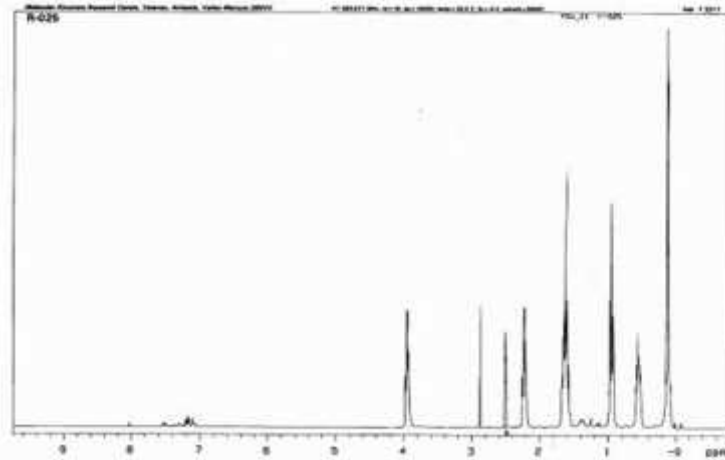
XI³პოლიმერისათვის ჩატარებულია ¹H ბმრ სპექტრული გამოკვლევები (ნახაზი 2.41). ¹H ბმრ სპექტრში შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი მეთილის პროტონებისათვის C⁷H₃ ფრაგმენტში, ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=0.9 ვმნ-ში, მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=1.6 ვმნ-ში, შეესაბამება მეთილენის პროტონებს C⁶H₂ და C²H₂ ფრაგმენტში, აქ ადგილი აქვს მეთილენური პროტონების ზედდებას. მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=2.2 ვმნ-ში, შეესაბამება მეთილენის პროტონებს C⁵H₂ ფრაგმენტში. ხოლო მულტიპლეტური სიგნალი ცენტრით δ=3.9 ვმნ, შეესაბამება მეთილენურ პროტონებს C³H₂ ფრაგმენტში. უმთავრესად ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ანტი-მარკოვნიკოვის წესით. თუმცა მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით δ=1.4 ვმნ-ში, შეესაბამება

მეთილის ჯგუფის პროტონებს მარკოვნიკოვის წესით ნიერთების დროს ფრაგმენტში $=\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$.



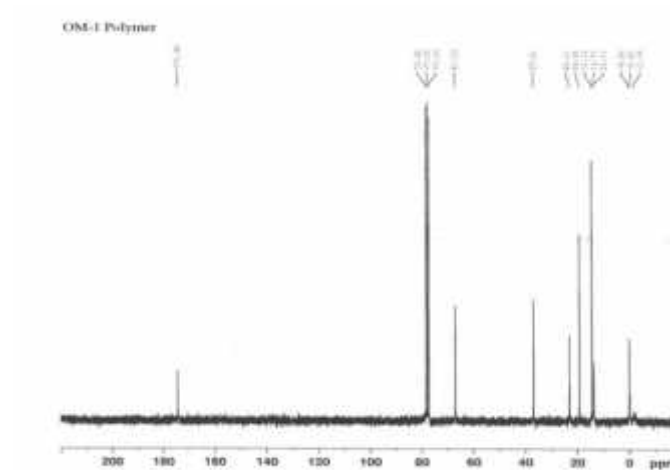
ნახაზი 2.41. XI³ ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი

XIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 42) შეიმჩნევა იგივე სიგნალები როგორც XI³ პოლიმერის ¹H ბმრ სპექტრში. სინგლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით 0.1-0.2 ვმნ, დამახასიათებელი $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ და SiMe_3 პროტონებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=1.7$ ვმნ-ში, რომელიც შეესაბამება მეთილენის პროტონებს C^6H_2 და C^2H_2 ფრაგმენტში, აქ ადგილი აქვს მეთილენური პროტონების ზედდებას. უმთავრესად ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ანტი-მარკოვნიკოვის წესით.

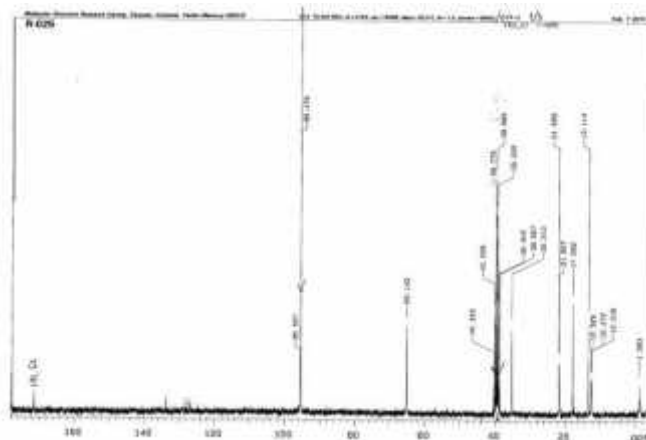


ნახაზი 2.42. XIII ოლიგომერის ¹H ბმრ სპექტრი

XI³ ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.43) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta \approx -0.2$ ვმნ დამახასიათებელი სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომისათვის, სიგნალები წანაცვლებით $\delta=14.6$ ვმნ, 19.27, 23.12, 37.02 და 67.17 ვმნ შეესაბამება C^7 , C^6 , C^5 , C^3 ნახშირბადის ატომებს. ხოლო სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით 174.56 ვმნ შეესაბამება C^4 ნახშირბადის ატომებს კარბონილურ ჯგუფში.



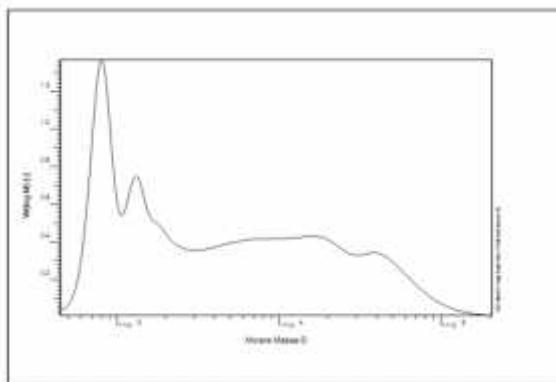
ნახაზი 2.43. XI³ოლიგომერის ¹³C სპექტრი



ნახაზი 2.44. XIII ოლიგომერის ¹³C ბმრ სპექტრი

XIII ოლიგომერის ¹³C ბმრ (ნახაზი 2.44) სპექტრში შეიმჩნევა იგივე რეზონანსული სიგნალები, როგორც XI³ოლიგომერის ¹³C სპექტრის შემთხვევაში.

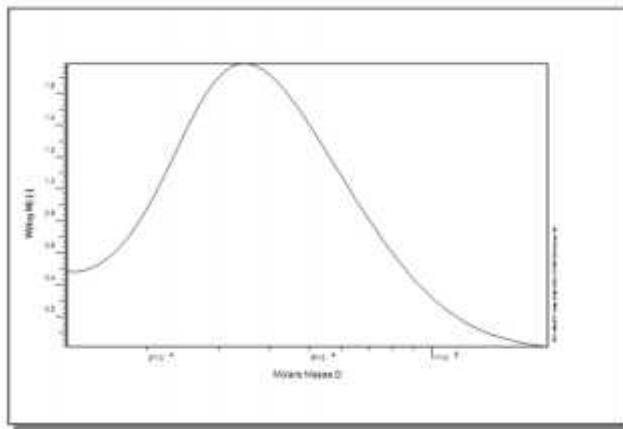
XI³ და XI⁷ ოლიგომერებისათვის ჩატარებულია GPC გამოკვლევები. ნახაზებზე 2.45-2.46 წარმოდგენილია XI³ და XI⁷ პოლიმერის GPC მრუდები.



ნახაზი 2.45. XI³ პოლიმერის GPC მრუდი

XI³ პოლიმერის გელ-შელწევადი ქრომატოგრაფიული მონაცემები

Detector	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D (Mw/Mn)	Vp (ml)	Mp (g/mol)	Area (ml*V)
RI 101	1978,56	12716,60	6,43	29,92	800,19	0,03



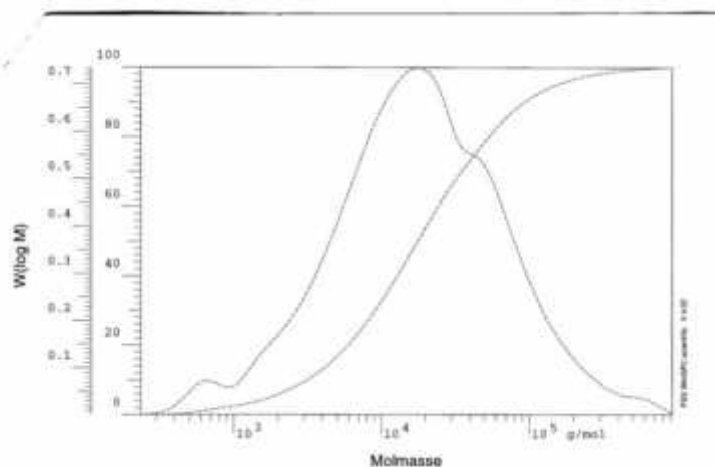
ნახაზი 2.46. XI⁷ პოლიმერის GPC მრუდი

XI⁷ პოლიმერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მონაცემები

Detector	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D (Mw/Mn)	Vp (ml)	Mp (g/mol)	Area (ml*V)
RI	32822,40	42592,10	1,30	23,63	34456,50	0,01

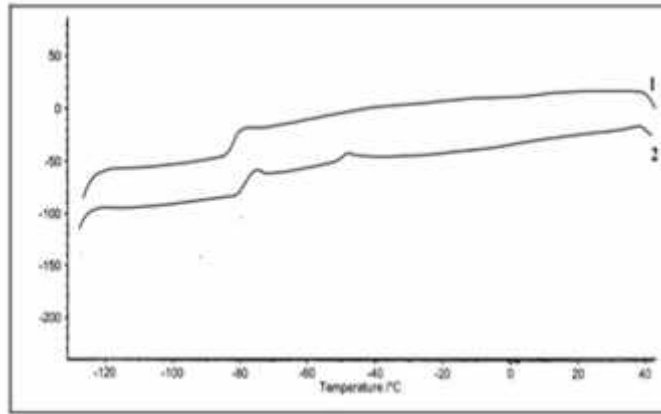
საიდანაც ჩანს რომ XI³ პოლიმერს გააჩნია ტეტრამოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილება. რაც შესაძლებელია აიხსნას პოლიმერიზაციის რეაქციის პარალელურად მიმდინარე ჯაჭვის გადაცემის რეაქციები, რომელიც შეიძლება ციკლში არსებულმა ჰიდროქსილის ჯგუფმა გამოიწვიოს. XI³ და XI⁷ პოლიმერების საშუალო რიცხვითი და საშუალო წონითი მოლეკულური მასების მნიშვნელობები და პოლიდისპერსობა 6.43 ტოლია.

სინთეზირებული პოლიმერისათვის XIII ჩატარებულია გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა. 2.47-ნახაზზე წარმოდგენილია სინთეზირებული პოლიმერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა.



ნახაზი 2.47. XIII პოლიმერის გელ-შელწვევადი ქრომატოგრაფიული მრუდი

დადგენილია, რომ პოლიმერის მოლეკულური მასა იცვლება შემდეგ ინტერვალში ინტერვალში $\bar{M}_n=1.887-6.938 \times 10^3$, ხოლო პოლიდისპერსობა იცვლება $D=4.08-5.97$. პოლიმერს გააჩნია ბი- და ტრი- მოდალური მოლეკულურ-მასური განაწილების მრუდები.



ნახაზი 2.48. პოლიმერების DSC მრუდები.

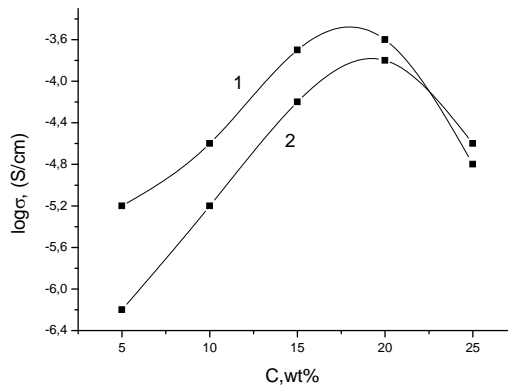
სადაც 1 მრუდი შეესაბამება $XI^2,2 - XI^3$

XI^3 პოლიმერის ბაზაზე დამზადებულ იქნა პოლიმერული მემბრანები. კერძოდ XI^3 პოლიმერის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში დავამატეთ რამდენიმე წვეთი ტეტრეთოქსისილანი როგორც გამკერავი აგენტი და 5% ლითიუმის ტრიფლუატის მარილის (S_1) ხსნარი ტეტრაჰიდროფურანში და მიღებული იქნა მემბრანა XI^3S_1 , რომლის თვისებები განხილული იქნება ქვემოთ.

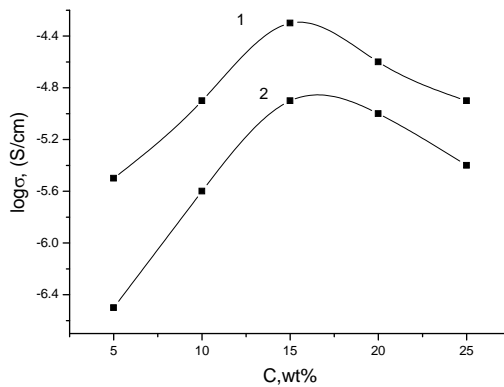
ელექტროგამტარობის ტემპერატურული დამოკიდებულებები და ვოლტამოგრამები პირველ ეტაპზე გადაღებული იყო პოლიელექტროლიტების მემბრანების ნიმუშებისთვის პოლიმერებისა (XI^5 და XI^6) და მისი შემცველი ორი ტიპის (S_1 და S_2) მარილის საფუძველზე (კონცენტრაციებით 5, 10 15 და 20 მას.%).

უპირველეს ყოვლისა საჭირო იყო განგვესაზღვრა პოლიელექტროლიტების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება მათი შემცველი ლითიუმის მარილების კონცენტრაციაზე. ნახაზებზე 2.49 და 2.50 მოყვანილი მრუდები გვიჩვენებენ, რომ ამ დამოკიდებულებებს გააჩნიათ მაქსიმუმები. გამტარობის ზრდა ცხადია გამოწვეულია დენის მატარებელი მუხტების კონცენტრაციის ზრდით გარკვეულ სიდიდემდე, რომელიც თავის მხრივ დამოკიდებულია ნივთიერებისა და მისი შემცველი მარილის ტიპზე. მარილის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა იწვევს გამტარობის ჯერ გამუდმდევას, ხოლო შემდეგ შემცირებას. მრუდების ეს ხასიათი მიეწერება ორი კონკურირებადი პროცესის თანაარსებობას: ა) გამტარობის ზრდა მუხტების კონცენტრაციის ზრდის შედეგად და ბ) იონურ წყვილთა წარმოქმნის ალბათობის ზრდა, რაც მიზეზია ამ წყვილთა ტრანსპორტის შესუსტებისა. ნახაზების 2.59 და 2.60 მონაცემების თანახმად მაქსიმუმები მრუდებზე ჩნდება მარილების დაახლოებით 15 და 20 მას. %-ის შესაბამისად XI^5S_1 და XI^6S_2 მარილებისათვის, მაშინ როდესაც XI^5S_1 და XI^6S_2 სისტემებისთვის ეს მაქსიმუმები წანაცვლებულია მცირე კონცენტრაციებისაკენ. ეს აიხსნება უფრო იმით, რომ XI^5 პოლიმერის სეგმენტალური მოძრაობა უფრო ინტენსიურია მეორესთან შედარებით და

ამავე დროს S_1 მარილის ანიონი ასევე მეტი ძვრადობით ხასიათდება S_2 -ის ანიონთან შედარებით. რაც წინააღმდეგობაშია ზოგიერთი ავტორის მიერ ადრე გამოთქმულ მოსაზრებასთან.



ნახაზი 2.49.XI პოლიმერის ბაზაზე S_1 (1) და S_2 (2) მარილების შემცველობით მიღებული პოლიელექტროლიტების იონური გამტარობის დამოკიდებულება მარილის კონცენტრაციაზე 25°C ტემპერატურაზე



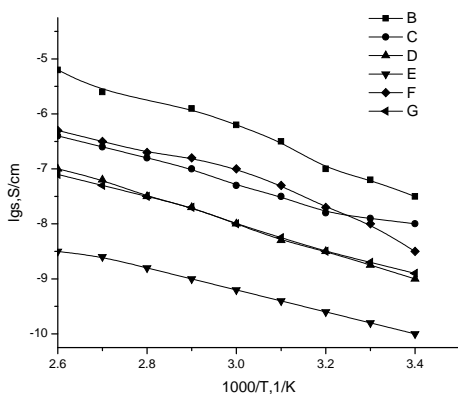
ნახაზი 2.50. XI^o პოლიმერის ბაზაზე S_1 (1) და S_2 (2) მარილების შემცველობით მიღებული პოლიელექტროლიტების იონური გამტარობის დამოკიდებულება მარილის კონცენტრაციაზე 25°C ტემპერატურაზე

სხვა სიტყვებით ზემოთ აღნიშნული იონური წყვილების წარმოქმნას ადგილი აქვს S_1 მარილის შედარებით უფრო მაღალი კონცენტრაციებისათვის, ვიდრე S_2 მარილის შემთხვევაში. მიუხედავად ამ განსხვავებისა, მეორე ტიპის მარილისათვის აღნიშნული მოვლენა უნდა მივაწეროთ ამ მარილის იონთა შედარებით დაბალი მიგრაციის უნარიანობას; მოყვანილი მრუდების მაქსიმუმების აბსოლუტური მნიშვნელობები ასევე განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. XI^o პოლიმერის შემცველი ნაერთებისათვის მაქსიმუმები რამდენადმე მაღალია, ვიდრე XI^o პოლიმერის შემცველ ნაერთებისთვის. მაშასადამე პირველი ტიპის სისტემების მიკროსტრუქტურა უფრო ხელსაყრელია მუხტის გადატანისათვის მეორე ტიპის სისტემებთან შედარებით.

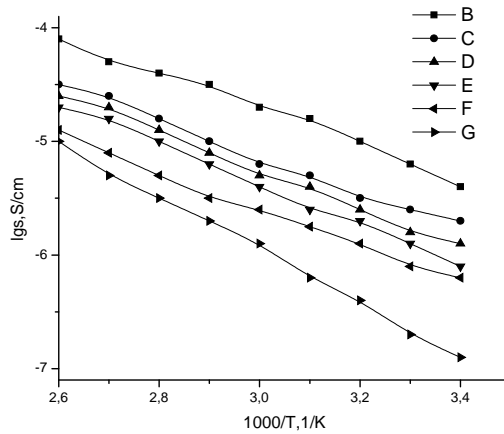
კარგად ცნობილ ექსპერიმენტალურ შედეგებზე დაყრდნობით გვერდითი ჯგუფების სიგრძის ელექტროლიტების ელექტროგამტარობაზე ზეგავლენის შესახებ შეიძლება

ვივარაუდოთ, რომ გამტარი კომპლექსები, რომლებიც შეიცავს გრძელ გვერდით ჯგუფებს ერთი შეხედვით უნდა იყოს უფრო მეტად გამტარი, ვიდრე მოკლე გვერდით ჯგუფიანი. ზოგიერთი უცხოელი ავტორისა და ჩვენს მიერ მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების მიხედვით თუ ვიმსჯელებთ, მივალთ იმ დასკვნამდე, რომ ამჟამად ჯერ კიდევ ვერ დავამტკიცებთ ცალსახად კორელაციას გვერდითი ჯგუფების სიგრძესა და პოლიმერ-ელექტროლიტების ელექტროგამტარობას შორის [124-127]. ამ გადახრების მთავარი მიზეზი უნდა ვეძიოთ არა მარტო გვერდითი ჯგუფების სიგრძის ფაქტორში. აქ გასათვალისწინებელია აგრეთვე ისეთი ფაქტორები, როგორცაა მაკრომოლეკულათა მორფოლოგია, მათი კონფორმაცია და მისი დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, მარილთა შემცველი იონების ზომები და ძვრადობა, მარილის მოლეკულების პოლიმერულ მატრიცაში განაწილების ხასიათი, დონორულ- აქცეპტორული ჯგუფების არსებობა მოლეკულებში და სხვ. გარდა ამისა ნაერთების მიკროსტრუქტურის ელექტროგამტარობაზე გავლენის კვლევისას მხედველობაშია ასევე მისაღები სისტემაში არსებული თავისუფალი მოცულობის სიდიდე. უნდა აღინიშნოს ის ფაქტიც, რომ არ არის დადგენილი თუ რამდენად წრფივია დამოკიდებულება გვერდითი ჯგუფების სიგრძესა და სისტემის ელექტროგამტარობას შორის. თავისუფალი მოცულობის ზუსტი შეფასება, რომელიც შეიძლება ჩატარდეს სხვადასხვა მეთოდებით, მნიშვნელოვნად შეუწყობდა ხელს დასმული პრობლემის გადაჭრას.

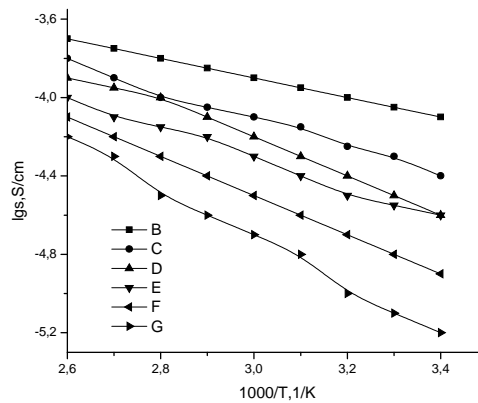
2.51-2.52-ე ნახაზებზე წარმოდგენილია პოლიელექტროლიტური მემბრანების ელექტროგამტარობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების დიაგრამები არენიუსის კოორდინატებში.



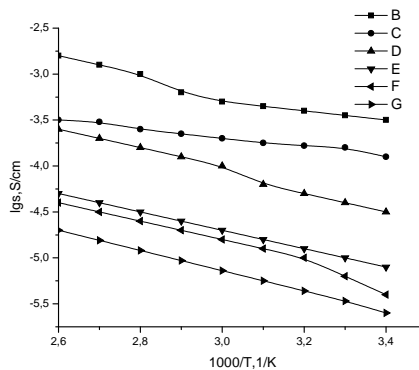
ნახაზი 2.51. ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსის კოორდინატებში 5% ლითიუმის მარილის შემცველი პოლიელექტროლიტებისთვის. სადაც მრუდი B შეესაბამება XI^3S_1 , C – XI^3S_2 , D - XI^3S_1 , E - XI^3S_2 , F – XI^6S_1 , G – XI^6S_2



ნახაზი 2.52. ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსის კოორდინატებში 10% ლითიუმის მარილის შემცველი პოლიელექტროლიტებისთვის. სადაც მრუდი B შეესაბამება XIS_1 , C – XFS_2 , D - XI^3S_1 , E - XI^3S_2 , F – XI^6S_1 , G – XI^6S_2



ნახაზი 2.53. ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსის კოორდინატებში 15% ლითიუმის მარილის შემცველი პოლიელექტროლიტებისთვის XFS_1 (1), XFS_2 (2), XI^3S_1 (3), XI^3S_2 (4), XI^6S_1 (5), XI^6S_2 (6)



ნახაზი 2.54. ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე არენიუსის კოორდინატებში 20% ლითიუმის მარილის შემცველი პოლიელექტროლიტებისთვის

ბისტვის. სადაც მრუდი B შეესაბამება პოლიმერელექტროლიტი $XI^{\circ}S_1$, C – $XI^{\circ}S_2$,
D - $XI^{\circ}S_1$, E - $XI^{\circ}S_2$, F – $XI^{\circ}S_1$, G – $XI^{\circ}S_2$

როგორც 2.53-2.54-ე ნახაზებიდან ჩანს, მოყვანილი საკვლევი პოლიელექტროლიტების ელექტროგამტარობის ტემპერატურული დამოკიდებულების ხასიათი მნიშვნელოვნად არის განპირობებული ელექტროლიტის რეცეპტურით, რაც წარმოადგენს ნაერთების მიკროსტრუქტურის ფორმირების ბაზისს. თუმცა ელექტროლიტების ელექტრო-გამტარობის ტემპერატურული ყოფაქცევის ცალსახა დახასიათება რთულდება იმ ფაქტორების გათვალისწინებით, რომლებიც აღნიშნული გვექონდა ზევით.

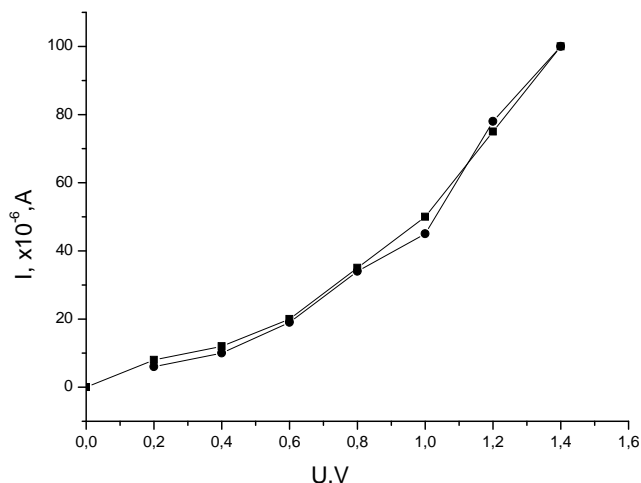
აქტივაციის ენერგიები შედარებით ნაკლებია როგორც პირველი, ისე მეორე მარილის შემცველი XI პოლიმერის ბაზაზე მიღებული ნივთიერებებისა როდესაც მარილის კონცენტრაცია 15 მას %-ია, ვიდრე ანალოგიური ნივთიერებებისათვის, რომლებშიც იგივე მარილი 5,10,20 და 25 მას. %-ს შეადგენს. ასევე შედარებით დაბალი აქტივაციური ენერგიის მნიშვნელობებით ხასიათდება ნაერთები XI° პოლიმერის ბაზაზე ოღონდ მარილის 20 მას.% შემცველობით. ეს მონაცემები გარკვეულ კორელაციაშია ამ ნივთიერებების გამტარობის მარილის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებასთან. ეს შედეგები გვიჩვენებენ ნაერთების მიკროსტრუქტურების განსხვავებაზე, რომელიც მარილის შემცველობაზე დამოკიდებულია. ცხრილში 2.7 მოყვანილია $XI^{\circ}S_1$, $XI^{\circ}S_2$, $XI^{\circ}S_1$, $XI^{\circ}S_2$ ელექტროგამტარობის აქტივაციის ენერგიების გამოთვლილი სიდიდეები.

ცხრილი 2.7

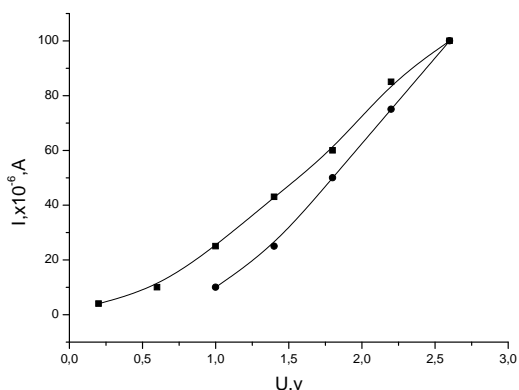
საკვლევი პოლიელექტროტების $XI^{\circ}S_1$, $XI^{\circ}S_2$, $XI^{\circ}S_1$, $XI^{\circ}S_2$ ელექტროგამტარობის აქტივაციის ენერგიების გამოთვლილი სიდიდეები

მარილის კონცენტრაცია მას. %	$E_a \times 10^{-3} eV$			
	$XI^{\circ}S_1$	$XI^{\circ}S_2$	$XI^{\circ}S_1$	$XI^{\circ}S_2$
5	72	74	73	77
10	63	69	71	74
15	60	67	66	68
20	67	63	68	70
25	69	72	69	71

ჩატარებული იყო სამუშაოები იგივე კომპლექსების ვოლტამპერული მახასიათებლების შესწავლის მიმართულებით (ციკლური ვოლტამოგრაფიები). შესაბამისი მრუდები საილუსტრაციოდ მოყვანილია ნახაზებზე 2.55-2.56.



ნახაზი 2.55. ციკლური ვოლტამოგრამები ნიმუშისთვის XI'S₁ მარილის 20%-იანი შემცველობით 20°C-ზე



ნახაზი 2.56. ციკლური ვოლტამოგრამები ნიმუშისთვის XI'S₂ 20°C-ზე (მარილის შემცველობა 20 მას.%)

მიღებული პოლიელექტროლიტების ვოლტამოგრამები გვიჩვენებენ რომ ძაბვების აღებულ შუალედებში დენის სიდიდე ყველგან იზრდება გარკვეული გადახრებით წრფივობიდან. აღსანიშნავია, რომ ვოლტამოგრამა გადაღებული ელექტრული ძაბვის შემცირებისას უმრავლეს შემთხვევაში უმნიშვნელოდ განსხვავდება ძაბვის ზრდისას გადაღებული ვოლტამოგრამისგან, ე.ი. მიღებული ჰისტერეზისი მეტად მცირეა. აქედან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ძაბვების მოცემულ შუალედებში ელექტრული დენით გამოწვეული სითბური ეფექტები, რომლებმაც შეიძლება იმოქმედონ მიკროსტრუქტურის ცვლილებაზე და შესაბამისად მუხტების გადატანის პროცესზე, მეტად უმნიშვნელოა.

გვერდითი ჯგუფების პოლიელექტროლიტების გამტარობაზე კარგად ცნობილი ზეგავლენის გათვალისწინებით მოსალოდნელი იყო, რომ პოლიმერელექტროლიტური

კომპლექსები, რომლებიც შეიცავენ გრძელჯაჭვიან გვერდით ჯგუფებს უფრო მაღალი გამტარობის იქნებოდა, ვიდრე მოკლეჯაჭვიანის შემცველი პოლიელექტროლიტები. მაგრამ როგორც არსებული ლიტერატურული წყაროებიდან და ჩვენი მონაცემებიდან ჩანს ეს მტკიცება ყოველთვის არ არის მართებული. ამ გადახრების მთავარი მიზეზი ჩვენი ვარაუდით უნდა ვეძიოთ არა მარტო გვერდითი ჯაჭვების სიგრძეში, არამედ აქ მხედველობაშია მისაღები აგრეთვე პოლიმერულ მატრიცაში არსებული თავისუფალი სივრცე, სადაც იონებს უხდებათ ტრანსპორტირება, იონიზაციის პოტენციალი და სხვ.

პრაქტიკული ინტერესებიდან გამომდინარე ნივთიერებების ელექტროგამტარობის სიდიდის შეფასებას ახდენენ 30-90°C შუალედში. ამ სიდიდეთა რიცხვითი მონაცემები აღნიშნული შუალედის ზღვრულ ტემპერატურებზე მოყვანილია ქვემოთ (ცხრილი 2.8-2.9)

2.8 და 2.9 ცხრილის მონაცემებიდან გამომდინარე ელექტროგამტარობის აქტივაციის ენერჯიის სიდიდეები გარკვეულწილად დამოკიდებულია მარილის კონცენტრაციაზე.

ცხრილი 2.8

XI¹S₁ ნაერთის ელექტროგამტარობის მნიშვნელობები, განსაზღვრული 30 და 90°C ტემპერატურებისას

მარილი	S ₁					S ₂				
	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
კონც. მას. % (30°C), ს/სმ	6.3 x 10 ⁻⁶	1.2 x 10 ⁻⁵	3.2 x 10 ⁻⁴	3.5 x 10 ⁻⁴	1.6 x 10 ⁻⁵	6.4 x 10 ⁻⁷	6.6 x 10 ⁻⁶	1.5 x 10 ⁻⁵	1.3 x 10 ⁻⁴	7.2 x 10 ⁻⁶
(90°C), ს/სმ	2.5 x 10 ⁻⁴	5.2 x 10 ⁻⁵	7.9 x 10 ⁻⁴	1.1 x 10 ⁻³	2.4 x 10 ⁻⁴	3.3 x 10 ⁻⁵	2.3 x 10 ⁻⁵	6.2 x 10 ⁻⁵	3.4 x 10 ⁻⁴	2.6 x 10 ⁻⁵

ცხრილი 2.9

XI²S₂ ნაერთის ელექტროგამტარობის მნიშვნელობები, განსაზღვრული 30 და 90°C ტემპერატურებისას

მარილი	S ₁					S ₂				
	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
კონც. მას. % (30°C), ს/სმ	3.4 x 10 ⁻⁶	6.1 x 10 ⁻⁶	5.3 x 10 ⁻⁵	2.5 x 10 ⁻⁵	1.2 x 10 ⁻⁵	3.2 x 10 ⁻⁷	2.6 x 10 ⁻⁶	1.4 x 10 ⁻⁵	2.2 x 10 ⁻⁵	4.4 x 10 ⁻⁶
(90°C), ს/სმ	1.1 x 10 ⁻⁴	1.4 x 10 ⁻⁴	2.8 x 10 ⁻⁴	2.1 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ⁻⁴	1.5 x 10 ⁻⁴	2.3 x 10 ⁻⁴	1.3 x 10 ⁻⁴	3.4 x 10 ⁻⁴	7.2 x 10 ⁻⁵

შესწავლილ იქნა D_4^H ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილბუტირატთან პლატინის კატალიზატორის თანაობით. პოლიმერიზაციისა და თანაპილიმერიზაციის რეაქციებით 2.4.6.8-ტეტრა(პროპილბუტირატი)-2.4.6.8-ტეტრამეთილციკლოსილოქსანის მარეგულირებელ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან ან მის გარეშე ნუკლეოფილური კატალიზატორის კალიუმის ტუტის თანაობით მიღებულია სავარცხლისეზური აგებულების ოლიგომერები რეგულარული ჯაჭვით პროპოლ ბუტირატის გვერდითა ჯგუფებით.

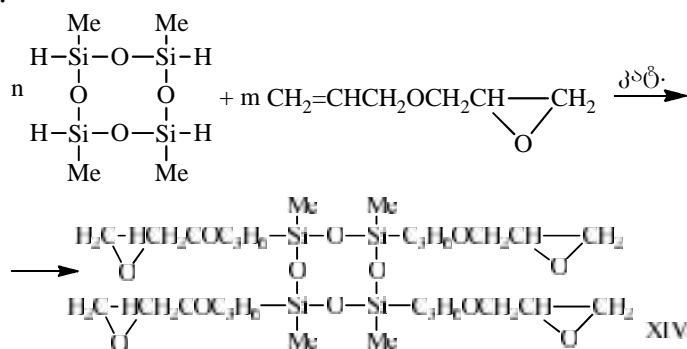
შესწავლილია სავარცხლისეზური აგებულების პოლისილოქსანები ბაზაზე მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტები, რომელშიც დოპირებულია ლითიუმის მარილები სხვადასხვა კონცენტრაციებით, ნაჩვენებია, რომ იონური გამტარობა ექსტრემალური ხასიათისაა. ლითიუმის მარილის კონცენტრაციის დოპირებით იონური გამტარობის შემცირება აიხსნება იონთა წყვილების წარმოქმნით.



2.4 სავარცხლისეზური აგებულების პოლიმერები გვერდითა ეპოქსი ჯგუფებითა და პე მათ ბაზაზე

შესწავლილია ხაზოვანი ორგანოსილოქსანური ოლიგომერები პროპილგლიციდილის გვერდითა ჯგუფებით. ამ მიზნით ჩატარებულია D_4^H ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინის კატალიზატორის თანაობით ($Pt_2[(VinSiMe_2)_2O]_3$), (0.1 M ხსნარი ტჰფ). ჰიდროსილილირების რეაქციების კინეტიკას სწავლობენ მშრალ ტოლუოლის ხსნარში. ჰიდროსილილირების რეაქციის დასრულებას ვამოწმებდით $\equiv Si-H$ ბმისათვის დამახასიათებელი ზოლის გაქრობით 2160 cm^{-1} უბანში. შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის კინეტიკა მშრალ ტოლუოლში $C=0.1272$ მოლ/ლ კონცენტრაციაზე [128].

D_4^H ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან გამოისახება შემდეგი სქემის მიხედვით:

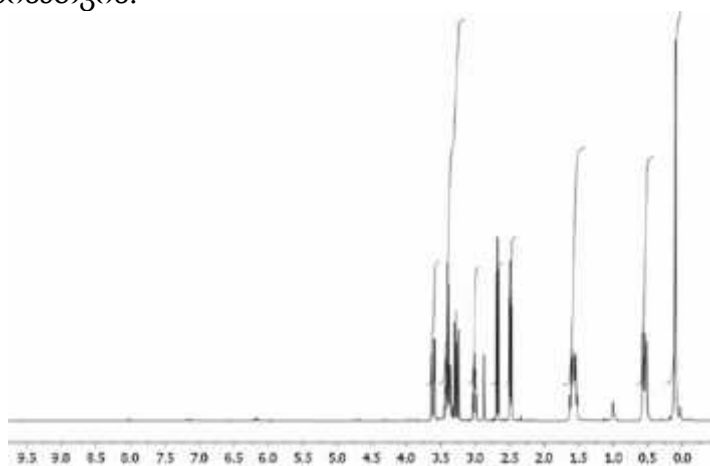


სქემა 2.14 D_4^H ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან

სადაც $50^\circ\text{C}-\text{XIV}$, $40^\circ\text{C}-\text{XIV}^1$, $60^\circ\text{C}-\text{XIV}^2$.

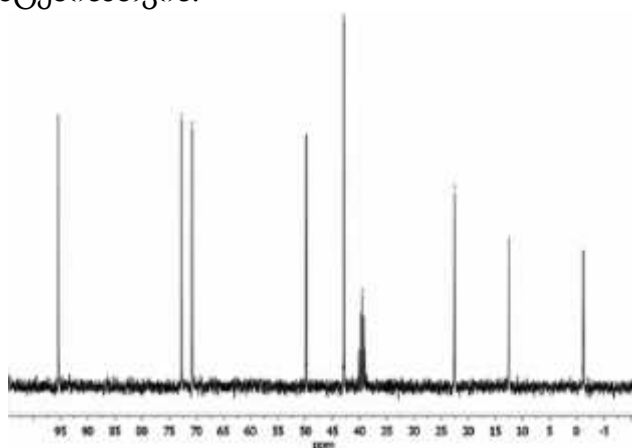
სინთეზირებული ოლიგომერიდან XIV გამხსნელის მოშორების შემდეგ მიიღება უფრო ან მოყვითალო გამჭვირვალე პროდუქტი, რომელიც იხსნება ორგანულ გამხსნელში.

შესწავლილია XIV ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრი (ნახაზი 2.57) სპექტრში შეიმჩნევა მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.05$ ვმნ უბანში. ასევე შეიმჩნევა მულტიპლეტური სიგნალი $-\text{Si}-\text{CH}_2-$ (ანტიმარკოვნიკოვის წესით მიერთება) ფრაგმენტისათვის დამახასიათებელი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.5$ ვმნ. მულტიპლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=1.0$ ვმნ დამახასიათებელია $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{ფრაგმენტის (მარკოვნიკოვის წესით მიერთება) მეთილის პროტონებისათვის. მულტიპლეტური სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით } \delta=1.5, 2.6, 3.0, 3.25, 3.40 \text{ და } 3.70 \text{ ვმნ დამახასიათებელია } -\text{CH}_2-, \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}, -\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-, -\text{CHOCH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O} \text{ და } -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2 \text{ ფრაგმენტებისათვის.}$



ნახაზი 2.57. XIV ნივთიერების ^1H ბმრ სპექტრი

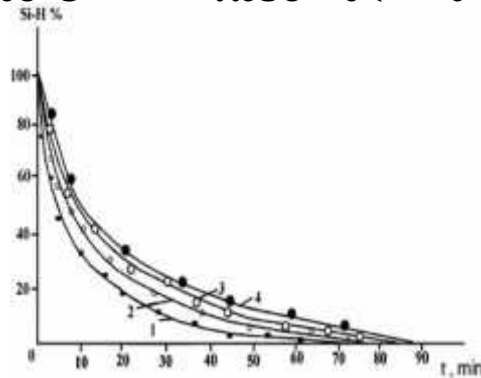
XIV ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.58) შეიმჩნევა მეთილის ჯგუფის ნახშირბადისთვის დამახასიათებელი სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=-1.07$ ვმნ უბანში. სიგნალები ქიმიური წანაცვლებით $\delta=12.52, 22.56, 42.94, 49.77, 70.83$ და 72.76 ვმნ უბანში დამახასიათებელია $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-, -\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-, -\text{CHOCH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ და $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-$ ფრაგმენტებისათვის:



ნახაზი 2.58. XIV ნივთიერების ^{13}C ბმრ სპექტრი

განსაზღვრულია D_4H -ის ალილგლიციდილის ეთერთან ჰიდროსილილირების რეაქციის აქტივაციის ენერგია და სიჩქარის მუდმივა კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას. ნა-

ხაზზე 2.59-ზე წარმოდგენილია $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფის კონცენტრაციის დამოკიდებულება დროზე, ნახაზიდან ჩანს რომ ყველა აქტიური $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფი შედის რეაქციაში:



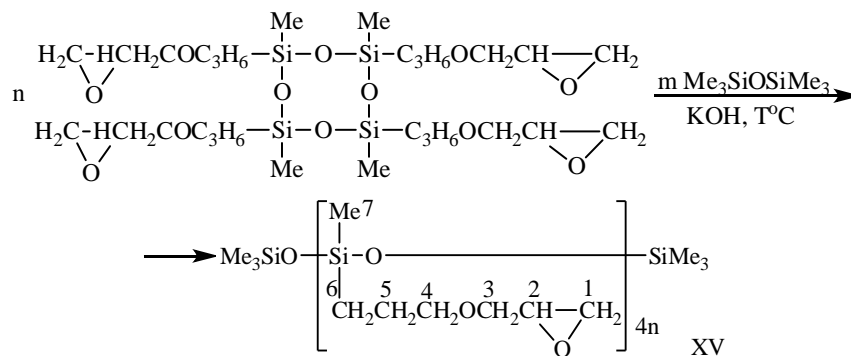
ნახაზი 2.59.XIV ნივთიერების $\equiv\text{Si-H}$ ჯგუფის კონცენტრაციის დამოკიდებულება დროზე DH^4 ჰიდროსილილირების რეაქციისას ალილგლიციდილის ეთერთან

სადაც 50°C-1, 40°C-2, 60°C-3 კარსტდეტის კატ. და 30°C-4 სპაიერის კატ.

როგორც ნახაზი 2.59-ზე ჩანს DH^4 ჰიდროსილილირების რეაქციისას ალილგლიციდილის ეთერთან ორივე კატალიზატორის შემთხვევაში ერთნაირად მიმდინარეობს. ტემპერატურის გაზრდით იზრდება რეაქციის სიჩქარეც.

შესწავლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები DH^4 ჰიდროსილილირების რეაქციისას ალილგლიციდილის ეთერთან სხვადასხვა ტემპერატურაზე: $k_{30^\circ\text{C}}=0.9657$, $k_{40^\circ\text{C}}=1.1917$ და $k_{50^\circ\text{C}}=1.4826$ მოლი/ლ. წმ⁻¹.

ჩატარებული იქნა თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ნუკლეოფილური კატალიზატორის კალიუმის ტუტის თანაობით მარეგულირებელ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან განზავებული ტოლუოლის ხსნარში. უწყლო კალიუმის ტუტის ფხვნილი დამატებული იქნა მასის 0.01% რაოდენობით 60-70°C-ზე. რეაქცია გამოისახება შემდეგი სქემით:



სქემა 2.15. XV ნივთიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია

სადაც n:m=4:0.8 მოლური თანაფარდობა 60°C-XV, 4:0.5 მოლური თანაფარდობა 60°C-XV¹, 4 :0.4 მოლური თანაფარდობა 60°C-XV².

ცხრილი 2.10

ციკლური და ხაზოვანი ეპოქსიდური ნივთიერებების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები.

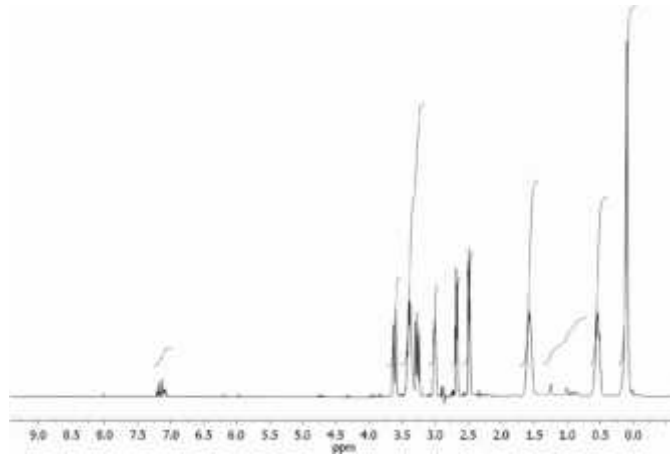
№	გამოსავ., %	რეაქც. ტემპ. °C	მოლური თანაფარდობა n:m		M		ეპოქსი* %		η**
			n	m	ნაპოვნი	გამოთვ ლილი	ნაპოვნი	გამოთვ ლილი	
XIV	95	50	1	4.2	685	697	24.68	24.71	-
XIV ¹	95	40	1	4.2	-		24.62	24.71	-
XIV ²	93	30	1	4.2	-		24.64	24.71	-
XV	86	60	4	0.8	3710	3642	23.58	23.61	0.08
XV ¹	85	60	4	0.5	-	5730	23.96	24.01	0.07
XV ²	82	60	4	0.4	7300	7122	24.00	24.15	0.06

*ეპოქსი ჯგუფები გათვლილია ლიტერატურის მიხედვით

**1% ტოლუოლის ხსნარი 25°C-ზე

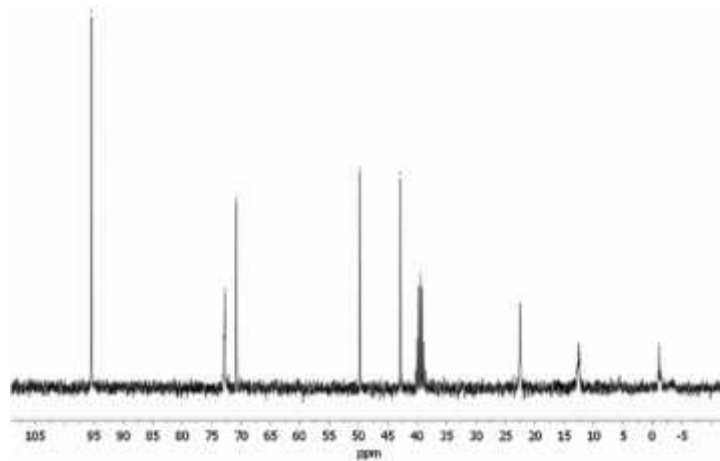
დადგენილია, რომ ჯაჭვის გახსნით მიმდინარე თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია გრძელდება 48-64 სთ-ის განმავლობაში. განსაზღვრულია თანაპოლიმერიზაციის რეაქციის ოპტიმალური პირობები და დადგენილია, რომ რეაქცია უკეთესად მიმდინარეობს გამხსნელში ვიდრე ნალღობში 60-70°C-ზე. მიღებული სავარცხლისებური აგებულების ოლიგომერი გვერდითა ჯგუფებით არის უფერო, გამჭვირვალე და იხსნება ორგანულ გამხსნელში, სიბლანტე შეადგენს $\eta=0.06-0.08$. ოლიგომერის შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ¹H, ¹³C სპექტრული მონაცემებით.

ნახაზზე 2.60 მოცემულია XV ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრი, სადაც შეინიშნება იგივე სიგნალები, როგორც ნივთიერება XIV შემთხვევაში და დამატებით ჩანს ტრიმეთილსილოქსანის ჯგუფის მეთილენური პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით $\delta=0.05$ ვმნ, ხოლო მეთილის ჯგუფისთვის $\delta=0.01$ ვმნ უბანში. მულტიპლეტური სიგნალები $\delta=0.49$; 1.0; 1.50; 3.0, 3.30, 3.4, 3.70; 2.5, 2.7; 2.38, 2.63 ვმნ დამახასიათებელია -C₆H₂-, CH₃-CH= (მარკოვნიკოვის მიერთება), -C⁵H₂-, C³H₂-, -C⁴H₂-, -C²H and -C¹H₂ ჯგუფების პროტონებისათვის.



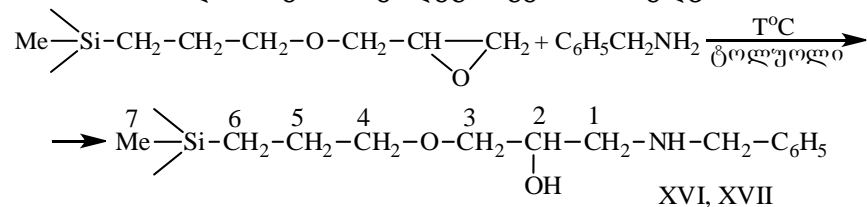
ნახაზი 2.60. XV ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრი

ნახაზზე 2.61-ზე XV ნივთიერების ¹³C ბმრ სპექტრზე ჩანს სიგნალები ქიმიური გადანაცვლებით δ=-1.01 ვმნ (C⁷); 12.44 ვმნ (C⁶); 22.53 ვმნ (C⁵); 72.76 ვმნ (C⁴); 70.84 ვმნ (C³); 49.84 ვმნ (C²) და 42.93 ვმნ (C¹).



ნახაზი 2.61. XV ნივთიერების ¹³C ბმრ სპექტრი

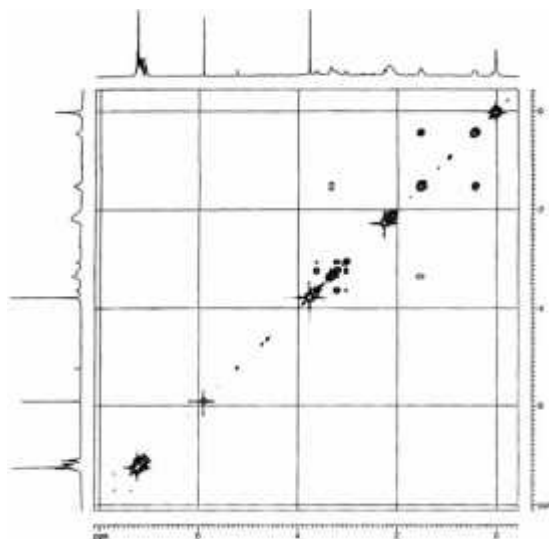
ეპოქსი ჯგუფების შემცველი XIV და XV ნივთიერებები ურთიერთქმედებენ პირველად და მეორად ამინებთან. რეაქცია მიმდინარეობს მშრალი ტოლუოლის 10%-იან ხსნარში. სარეაქციო ნარევს აცხელებენ ტოლუოლის დუღილის ტემპერატურამდე 12 სთ-ის განმავლობაში. XIV და XV ნივთიერებების ეპოქსიდური ჯგუფების ჯაჭვის გახსნის რეაქცია პირველად ბენზილ ამინთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



სქემა 2.16. ეპოქსიდური ჯგუფის ჯაჭვის გახსნის რეაქცია ბენზილამინთან

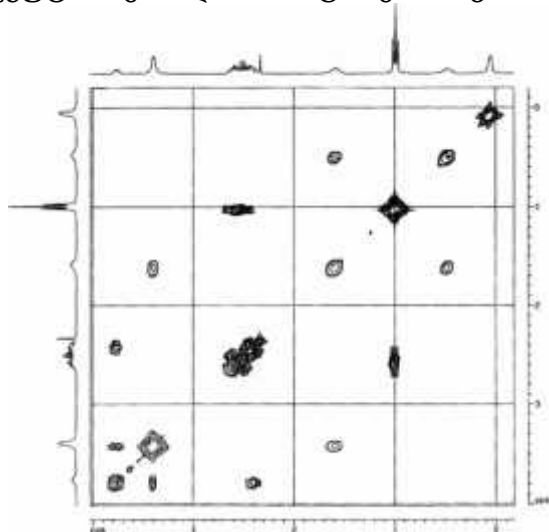
სადაც XIV-გან მიღებული XVI, XV-გან მიღებული XVI.

XIV და XV ნივთიერებების ეპოქსიდური ჯგუფების ჯაჭვის გახსნის რეაქცია დიეთილ ამინთან მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



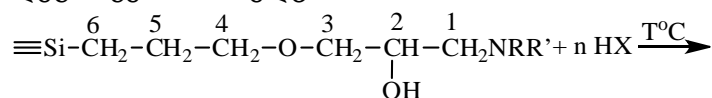
ნახაზი 2.62. XVIII ნივთიერების ჰომობირთვული COSY ბმრ სპექტრი

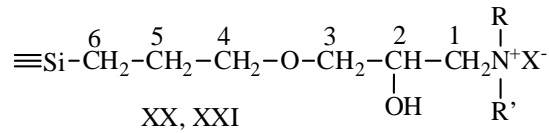
XVIII ნივთიერების COSY ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.63) შეინიშნება მეთილის პროტონებისათვის დამახასიათებელი სიგნალი ქიმიური გადნაცვლებით $\delta=0.1$ ვმნ, რეზონანსული მულტიპლეტური სიგნალები ქიმიური გადნაცვლებით $\delta=0.5, 1.5$ და 3.4 შეესაბამება 6, 5 და 4 პოზიციაში მყოფი მეთილენის პროტონებს. ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური გადნაცვლებით $\delta=1.0$ ეთილის ჯგუფის მეთილის პროტონებისთვის არის დამახასიათებელი.



ნახაზი 2.63. XIX ნივთიერების ჰომობირთვული COSY ბმრ სპექტრი

შესწავლილია ორგანოსილოქსანის მეოთხეული ამონიუმის მარილის რეაქცია HBr-თან და ჰიდროქსიორგანოსილოქსანთან. რეაქცია ჩატარებულ იქნა მშრალ ტოლუოლის ხსნარში 0°C -ზე $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ჯაჭვის შენარჩუნების მიზნით. ექვიმოლური HBr-ის რეაქციით ამინოჰიდროქსილ ნაერთებთან (XVIII, XIX) მეოთხეული ამონიუმის მარილის წარმოქმნით მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

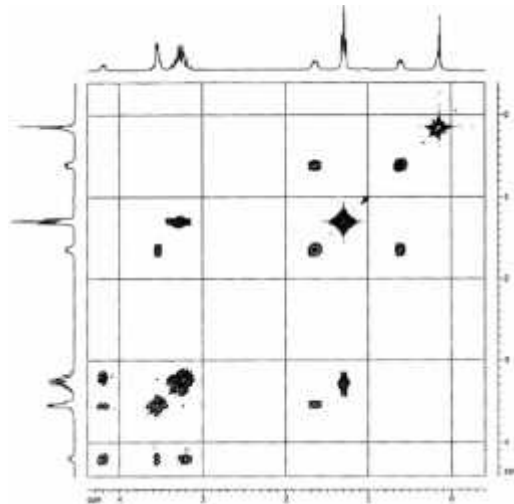




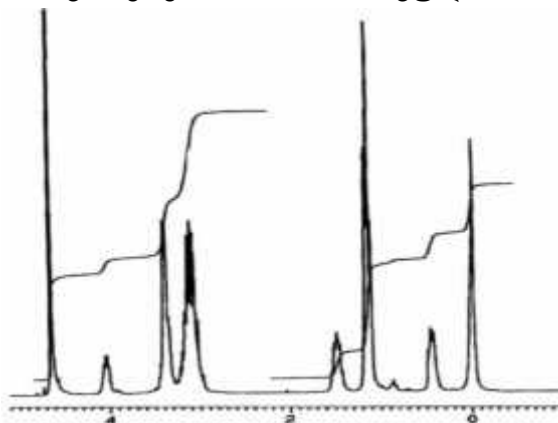
სქემა 2.18. HBr-ის რეაქცია ამინოჰიდროქსილ ნაერთებთან

სადაც XVIII ციკლური ნივთიერებიდან მიღებული - XX, როცა -R=R'=C₂H₅; XIX ხაზოვანი ნივთიერებიდან მიღებული - XXI, როცა -R=R'=C₂H₅;

მიღებული პროდუქტი არის მინისებური, გამჭვირვალე, უფერო პროდუქტი, რომელიც იხსნება წყალში. შესწავლილია XX და XXI ნივთიერებებისათვის ¹H, COSY ბმრ სპექტრი (ნახაზი 2.64 2.65), სადაც შეიმჩნევა რეზონანსული სინგლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=0.1-0.3 ვმნ სილიციუმის ატომთან მდგარი CH₃- ჯგუფის მეთილ პროტონისათვის დამახასიათებელი. მულტიპლეთური სიგნალი ქიმიური წანაცვლებით δ=0.5, 1.3-1.7, 3.2 და 3.6 ვმნ (NCH₂CH₃ ჯგუფის 6-1 პოზიცია) მეთილენური პროტონებისათვის არის დამახასიათებელი.



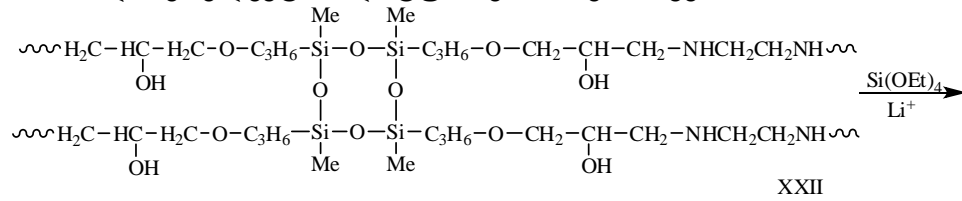
ნახაზი 2.64. XX ნივთიერების კომობირთვული COSY ბმრ სპექტრი



ნახაზი 2.65. XXI ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრი

XIV ნივთიერებიდან ეთილენდიამინის ჯგუფებით დამზადებულია მყარი, გამჭვირვალე, მოყვითალო ფერის პოლიმერელექტროლიტური ფირი.

XIV ნივთიერება ეთილენდიამინის ჯგუფებით ტეტრაეთოქსისილანთან ერთად ზოლ-გელური პროცესით ლითიუმის მარილების (S₁, S₂) სხვადასხვა კონცენტრაციების დამატებით ვლუბულობით პოლიმერელექტროლიტურ მემბრანებს (სქემა 2.19):

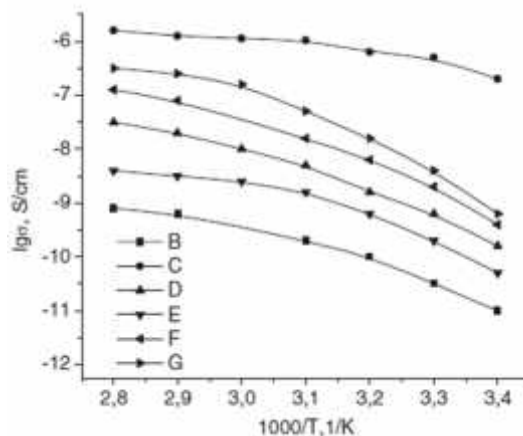


→ მყარი პოლიმერ ელექტროლიტური მემბრანა

სქემა 2.19. მყარი პოლიმერ ელექტროლიტური მემბრანის სინთეზი

შესწავლილია პოლიმერ-ელექტროლიტების σ იონური გამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურასა და ლითიუმის მარილები სკონცენტრაციაზე.

ნახაზზე 2.66 ნაჩვენებია პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარობის დამოკიდებულება ლითიუმის მარილების S₁ და S₂ კონცენტრაციაზე არენიუსის კოორდინატებში. ნახაზზე ჩანს იონური გამტარობის ზრდა მარილის კონცენტრაციის და ატემპარტურის გაზრდასთან ერთად.



ნახაზი 2.66. პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარობის დამოკიდებულება ლითიუმის მარილების კონცენტრაციაზე არენიუსის კოორდინატებში: S₁ - 5 (F), 10 (G) 15 % (C) და S₂ - 5 (B), 15 (E), 20 % (D).

ცხრილი 2.12-ში ჩანს, რომ პოლიმერ-ელექტროლიტების იონური გამტარობა S₁ მარილის 5 და 15%-იანი შემცველობით 30°C-ზე მესამე მონაცემისგან მკვეთრად განსხვავდება. ეს ეფექტი აიხსნება, იმით რომ მარილის შემადგენლობა ეფექტურად არის ჩართული დამუხტვისას გადაცემაში, მისი კარგი ხსნადობის, პოლიმერულ მატრიცაში დისოციაციის უნარის და ასევე იონების ძვრადობის გამო.

ცხრილი 2.12

№	მარილი	კონცენ. %	σ (30°C), ს/სმ	σ (90°C), ს/სმ
1	S ₁	5	4.1×10^{-10}	1.3×10^{-7}
2	S ₁	10	6.4×10^{-10}	3.1×10^{-7}
3	S ₁	15	2.0×10^{-7}	1.6×10^{-6}

4	S ₂	5	1.6 x 10 ⁻¹¹	7.9 x 10 ⁻¹⁰
5	S ₂	15	5.2 x 10 ⁻¹¹	4.1 x 10 ⁻⁹
6	S ₂	20	1.6 x 10 ⁻¹⁰	3.2 x 10 ⁻⁸

მემბრანები S₂ მარილების შემცველობით აჩვენებს კონცენტრაციის იგივე დამოკიდებულებას იონურ გამტარობაზე. ეპოქსიდური ჯგუფების შემცველი ოლიგომერების ბაზაზე დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტები შესწავლილია ასევე სხვა ავტორების მიერ [129-130].

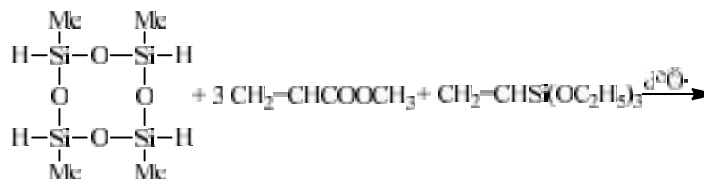
ახალი ეპოქსი შემცველი ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები დასინთეზებულ იქნა ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოსილოქსანების ჰიდროსილილირების რეაქციებით ალილგლიციდილის ეთერთან პლატინის კატალიზატორის თანაობით. ეპოქსი ჯგუფების ჯაჭვის გახნის რეაქცია ჩატარებულია პირველად და მეორად ამინებთან და მიღებულია ამინოჰიდროქსილ წარმოებულები.

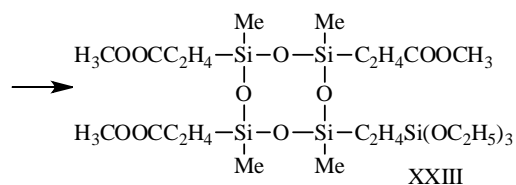
ზოლ-გელური პროცესებით ლითიუმის მარილების დოპირებით დამზადებულია პოლიმერ-ელექტროლიტური მემბრანები. S₂ მარილის სხვადასხვა კონცენტრაციების დოპირებით დამზადებული პოლიმერ-ელექტროლიტები ხასიათდებიან უფრო მაღალი იონური გამტარობით ვიდრე S₁ მარილის შემთხვევაში.



2.5 D₄^H ჰიდროსილილირების რეაქციები მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან და მისი თანაპოლიმერიზაცია

საწყისი ორგანოციკლოტეტრასილოქსანების მიღების მიზნით ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა ცის- და ტრანს-იზომერული ნარევის 2,4,6,8-ტეტრაჰიდრო-2,4,6,8-ტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D₄^H) ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია აკრილისმჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან 1:3:1 თანაფარდობით პლატინის ოჯახის კატალიზატორების თანაობით. რეაქციას ვატარებდით 50%-იან განზავებულ ტოლუოლის ან ტეტრაჰიდროფურანის (ტჰფ) ხსნარში 60-70⁰C. დადგენილ იქნა, რომ ჰიდროსილილირება მიმდინარეობს ძალიან ნელა, როგორც პლატინაქლორწყალბადმჟავას კატალიზატორზე ასევე კარსტედის კატალიზატორზე. ამიტომ ნახშირზე დაფენილი პლატინის კატალიზატორი ჰიდროსილილირების რეაქციებში არ გამოგვიყენებია. რეაქციის სიჩქარის გაზრდის მიზნით დამამთავრებელ სტადიაზე სარეაქციო ნარევის რეაქციის ტემპერატურას ვზრდით 80⁰C ტემპერატურამდე [131]. რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:

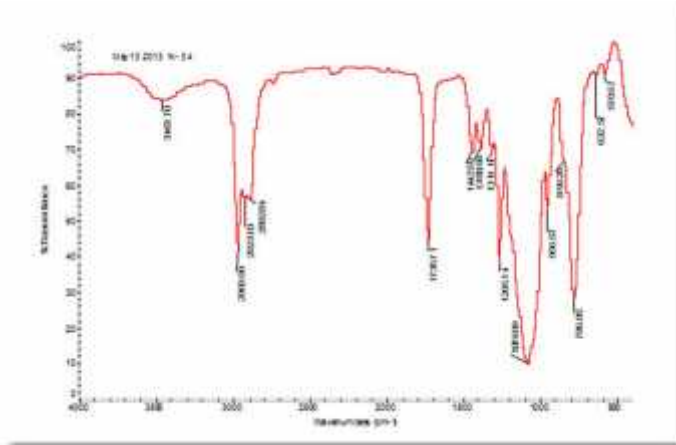




სქემა 2.20. D₄^H ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთილაკრილატთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან

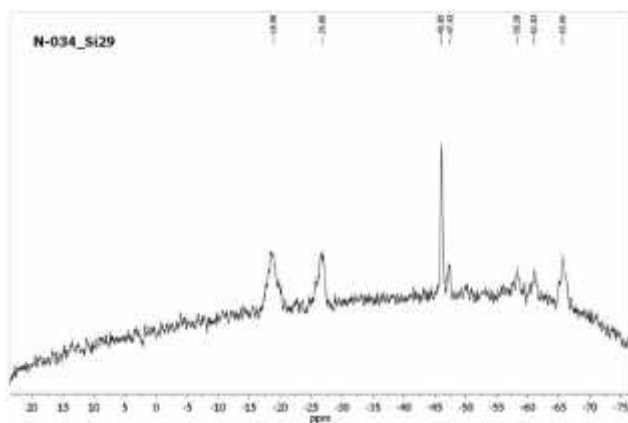
რეაქციის შედეგად მიღებული ნივთიერება წარმოადგენს გამჭვირვალე ბლანტ სითხეს, რომლებიც კარგად იხსნება ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში. განსაზღვრულია მიღებული ნივთიერების, გარდატეხის მაჩვენებელი, სიმკვრივე და მოლეკულური რეფრაქცია. XXIII ნივთიერებისთვის: $n_4^{20} = 1.4389$; $D_4^{20} = 1.1185$; თეორიული - $MR_D = 153.36$; ნაკონი $MR_D = 152.67$.

მიღებული XXIII ნივთიერებების იწსპექტრში (ნახაზი 2.67) შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1087cm^{-1} უბანში დამახასიათებელი ხაზოვანი $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის ციკლოტეტრასილოქსანურ ფრაგმენტში, 1255cm^{-1} უბანში დამახასიათებელი $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ ბმისათვის, 2885cm^{-1} უბანში შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელია $-\text{CH}_2-$ ბმისათვის, სპექტრში არ შეიმჩნევა ასევე შთანთქმის ზოლი 2160cm^{-1} უბანში, რაც დამახასიათებელია რეაქციაში შეუსვლელი $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ბმისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა კარბონილური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1736cm^{-1} უბანში, ასევე შეიმჩნევა რთულეთერული ჯგუფისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1197cm^{-1} უბანში.



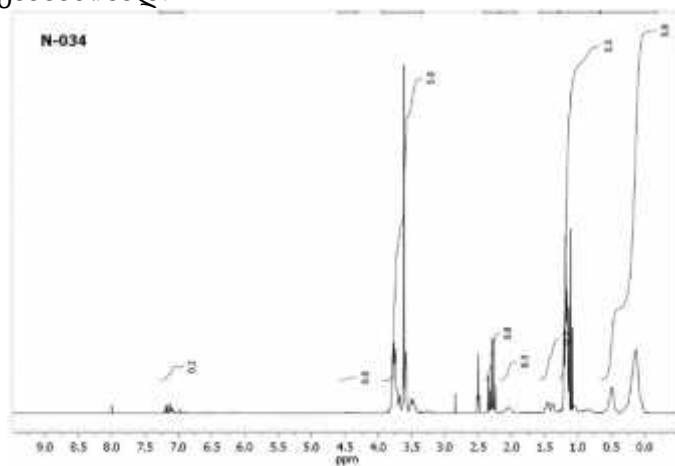
ნახაზი 2.67. XXIII ნივთიერების იწსპექტრი

XXIII ნივთიერების ²⁹Si ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.68) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი $\delta \approx -18.98$ და $\delta \approx -26.86$ ვმნ, რაც დამახასიათებელია ციკლოტეტრასილოქსანური ფრაგმენტის D რგოლებისათვის. რეზონანსული სიგნალი $\delta \approx -46.09$ და $\delta \approx -47.43$ ვმნ და $\delta \approx -58.28$ და $\delta \approx -61.03$ შეესაბამება M^(OR)₂ და D^{OR} ფრაგმენტებს. ხოლო რეზონანსული სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta \approx -65.66$ ვმნ შეესაბამება T ფრაგმენტებს [132], რაც ადასტურებს რეაქციის მიმართულებას აღნიშნულ სტრუქტურის წარმოქმნით.



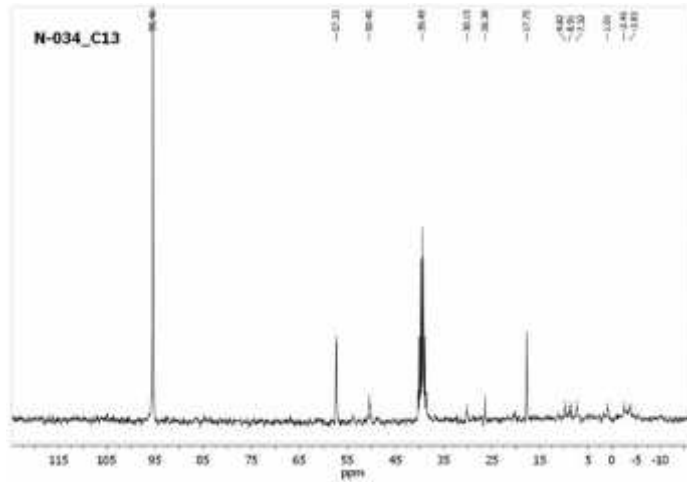
ნახაზი 2.68.XXIII ნივთიერების ²⁹Si ბმრსპექტრი

XXIII ნივთიერებისათვის ($D_4^{RR'}$) ჩატარებულია ¹H ბმრ სპექტრული გამოკვლევა (ნახაზი 2.69). $D_4^{RR'}$ -ის ¹H ბმრ არ შეიმჩნევა $\equiv Si-H$ დამახასიათებელი სიგნალი 4.1-4.3 ვმნ უბანში, რაც მიუთითებს რეაქციის სრულ მიმდინარეობაზე. როგორც 2.69-ე ნახაზიდან ჩანს სპექტრში შეიმჩნევა გაფართოებული სინგლეტური სიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta=0.1-0.3$ ვმნ, რაცდამახასიათებელიაიზომერულციკლოტეტრასილოქსანურნარევი $\equiv Si-Me$ ჯგუფის მეთილის პროტონებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე რეზონანსული ტრიპლეტური გაფართოებული სიგნალი დამახასიათებელი $\equiv Si-CH_2$ ჯგუფში მეთილენური პროტონებისათვის. ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta=1.1$ ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთინურ ჯგუფში მარკოვნიკოვის წესით მიერთების დროს.ტრიპლეტური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta=1.2$ ვმნ, და მულტიპლეტურისიგნალები 2.3, 3.6 და 3.8 ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთილისა და ეთილენურ ჯგუფებში $\underline{CH_3}CH_2O-$, $-\underline{CH_2}CO-$, $O\underline{CH_2}$ და $O\underline{CH_2} CH_3$ შესაბამისად.



ნახაზი2.69.XXIII ნივთიერების ¹H ბმრ სპექტრი

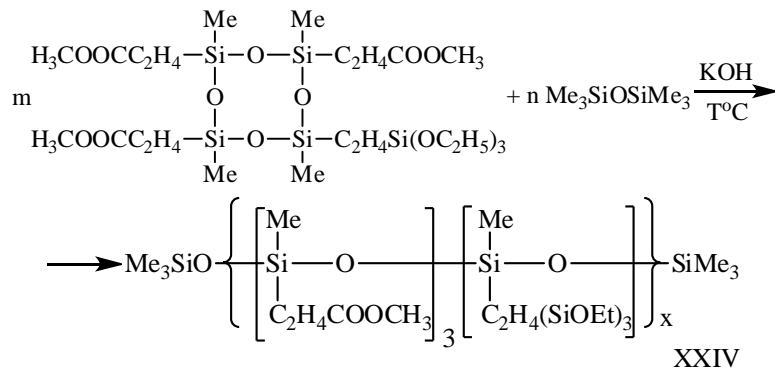
XXIII ნივთიერების ¹³C სპექტრში (ნახაზი 2.70) შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალები ქიმიური გადაადგილებით: $\delta\sim-3.83, -2.45, 1.01, 17.75, 26.38, 30.13, 50.45$ და 57.33 ვმნ დამახასიათებელი ნახშირბადის ბირთვისთვის ფრაგმენტებში: $\equiv Si-CH_3$ (მარკოვნიკოვი, ანტი-მარკოვნიკოვი), $\underline{CH_3}CH_2O-$, $\equiv Si-CH_2$, $-\underline{CH_2}CO-$, $-\underline{CH}(CH_3)-$, $\underline{CH_3}O-$ და $O\underline{CH_2} CH_3$ შესაბამისად. ¹³C ბმრსპექტრიშესაბამისობაშია¹H ბმრ სპექტრთან.



ნახაზი 2.70. XXIII ნივთიერების ¹³C ბმრ სპექტრი

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ეთოქსილის ჯგუფების შემცველი ციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის დროს ადგილი აქვს შეკერილი უხსნადი პოლიმერების წარმოქმნას [133], რაც აიხსნება მაკრომოლეკულათშორისი კონდენსაციის რეაქციებით $\equiv\text{Si-OH}$ და $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ჯგუფებს შორის. ამიტომ გადაწყვიტეთ შეგვესწავლა $\text{D}_4^{\text{R,R}}$ თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჰექსამეთილდისილოქსანთან, როგორც მარეგულირებელ აგენტთან. მარეგულირებელი აგენტი უმრავლეს შემთხვევაში ახდენს მოლეკულური მასის რეგულირებას [134].

შესწავლილია XXIII ნივთიერების თაპოლიმერიზაციის რეაქციები მარეგულირებელ აგენტთან ჰექსამეთილდისილოქსანთან ნუკლეოფილური კატალიზატორის ფხვიერი, უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა სარეაქციო მასის 0.01 მასური %. რეაქციას ვატარებდით აბსოლუტურად მშრალ გამხსნელში ($C=0.8606$ მოლი/ლ) ინერტული აირის არეში, 60-80 °C ტემპერატურულ ინტერვალში. დადგენილ იქნა, რომ ციკლური ნაერთის პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს ძალიან ნელა, 80-100 საათის განმავლობაში. პოლიმერიზაციის რეაქციის ჩატარების ოპტიმალურ ტემპერატურაა 80-90°C ტემპერატურა. ტოლუოლის ხსნარში თაპოლიმერიზაციის ჩატარებისას მიღებული პოლიმერი გამოილექება ხსნარიდან, ხოლო ტეტრაჰიდროფურანში თაპოლიმერიზაციის ჩატარებისას პოლიმერი რჩება ხსნარში. ზოგადად პოლიმერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



სქემა 2.21. XXIII ნივთიერების თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია

სადაც $m:n=8:1$.

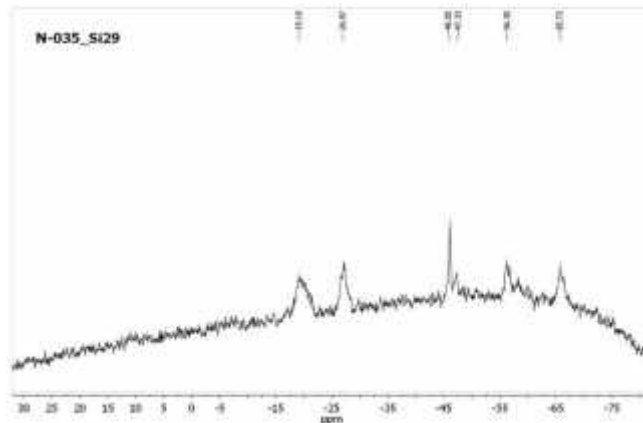
მიღებული XXIV ოლიგომერის გამოსავალი გადალექვის შემდეგ არ აღემატება 60-62%, ხოლო სიბლანტე შეადგენდა $\eta_{sp} = 0.27$.

სინთეზირებული პოლიმერის შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია კვლევის იწ, ^{29}Si , ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრებით.

მიღებული XXIV ნივთიერების იწ სპექტრში შეიმჩნევა შთანთქმის ზოლი 1080 სმ^{-1} უბანში დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ბმის ასიმეტრიული ვალენტური რხევებისათვის. 1265 სმ^{-1} უბანში შეიმჩნევა $\equiv\text{Si-CH}_3$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი. სპექტრში შეიმჩნევა -CH- ბმის ვალენტური რხევებისათვის შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2885 სმ^{-1} უბანში და კარბონილური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1736 სმ^{-1} უბანში.

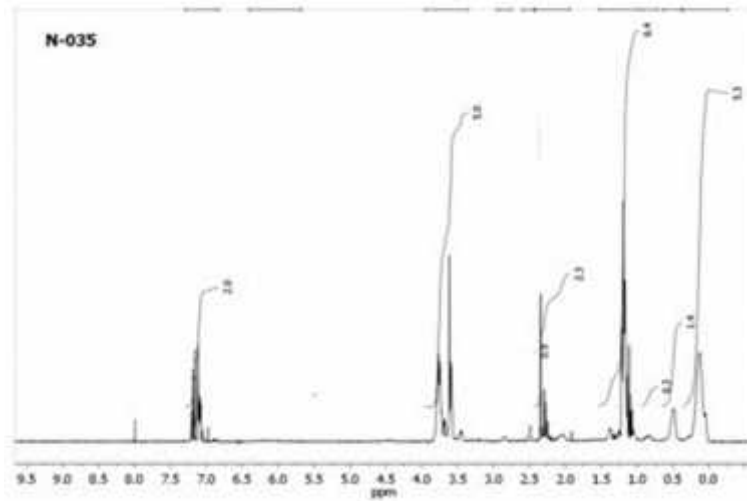
XXIV პოლიმერის ^{29}Si ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.71) შენარჩუნებულია ყველა ის სიგნალი რაც საწყისი ნივთიერების ბმრ სპექტრში იქნა აღნიშნული. კერძოდ შეიმჩნევა რეზონანსული სიგნალი $\delta \approx -19.10$ და $\delta \approx -26.97$ ვმნ, რაც დამახასიათებელია ციკლოტეტრასილოქსანური ფრაგმენტის D რგოლებისათვის. რეზონანსული სიგნალი $\delta \approx -46.05$ და -47.33 ვმნ და $\delta \approx 56.30$ ვმნ შეესაბამება $\text{M}^{(\text{OR})}_2$ და D^{OR} ფრაგმენტებს. ხოლო რეზონანსული სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta \approx -65.73$ ვმნ შეესაბამება T ფრაგმენტებს.

XXIV პოლიმერის ^1H ბმრ სპექტრში (ნახაზი 2.72) შეიმჩნევა სინგლეთურისიგნალი ქიმიური წანაცვლების ცენტრით $\delta = 0.1-0.3$ ვმნ რაც დამახასიათებელია იზომერულ სილოქსანურ ნარევეში $\equiv\text{Si-Me}$ ჯგუფის მეთილის პროტონებისათვის. სპექტრში შეიმჩნევა ასევე რეზონანსული ტრიპლეთური გაფართოებული სიგნალი დამახასიათებელი $\equiv\text{Si-CH}_2$ ჯგუფში მეთილენური პროტონებისათვის. ტრიპლეთური სიგნალი ქიმიური გადაადგილებით $\delta = 1.1$ ვმნ შეესაბამება პროტონებს მეთილურ ჯგუფში მარკოვნიკოვის წესით მიერთების დროს.



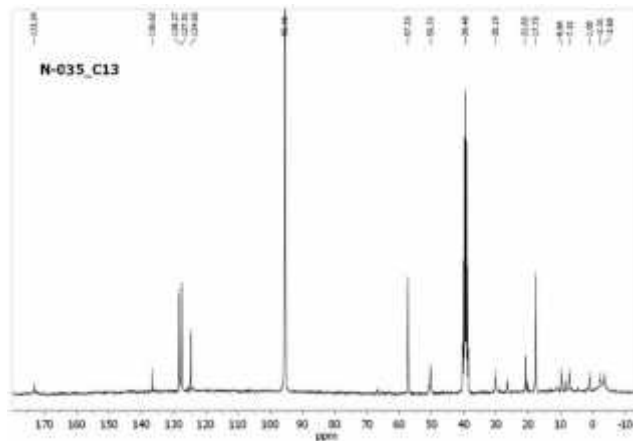
ნახაზი 2.71. XXIV ოლიგომერის ^{29}Si ბმრ სპექტრი

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



ნახაზი 2.72. XXIV ოლიგომერის ^1H ბმრ ბმრ სპექტრი

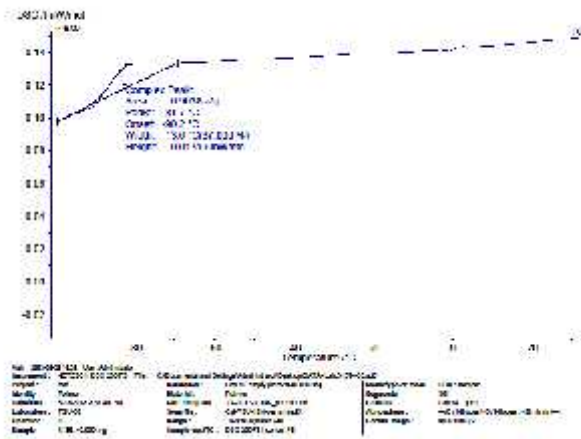
ჩატარებულია XXIV პოლიმერის ^{13}C სპექტრული გამოკვლევა. სპექტრში (ნახაზი 2.73) შეიმჩნევა თითქმის ყველა ის რეზონანსული სიგნალები, რაც აღნიშნებოდა საწყისი ნივთიერების სპექტრში.



ნახაზი 2.73. XXIV ოლიგომერის ^{13}C ბმრ სპექტრი

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

ჩატარებულია პოლიმერის დიფერენციალურ სკანირებადი გამოკვლევა. როგორც წარმოდგენილი 2.74-ე ნახაზიდან ჩანს სინთეზირებული პოლიმერი ხასიათდება მხოლოდ ერთი გამინების ტემპერატურით $T_g = -81.7^\circ\text{C}$.



ნახაზი 2.74. XXIV პოლიმერის დსკ მრუდი.

ფირების მისაღებად პირველ რიგში დავამზადეთ ლითიუმ ტრიფლატის (LiSO_3CF_3) და ლითიუმ ბის(ტრიფტორმეთილსულფონილიმიდის) $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}^+]$ ხსნარები ტეტრაჰიდროფურანში, სადაც აღნიშნული მარილი იყო პოლიმერის საერთო მასის 5–20%-ის რაოდენობით. ლითიუმის მარილის გასახსნელად ვიყენებდით ტეტრაჰიდროფურანს, დაახლოებით 0.8 გ. 2 მლ ტეტრაჰიდროფურანში. პოლიმერის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში ვურევდით სპეციალურ მრგვალ ტეფლონის 4 სმ დიამეტრის ცილინრისებურ ფორმაში, ვუმატებდით საჭირო რაოდენობის ლითიუმის მარილის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში და 1-2 წვით 0.1 ნ HCl-ის სპირტხსნარს და ვურევდით 30 წუთი. ნარევს ვტოვებდით გამხსნელის აორთქლების მიზნით ინერტულ არეში, შემდეგ ვაერთებდით ვაკუუმზე და ვღებულობდით გამჭვირვალე მოყვითალო ფერის ფირებს. მარილმჟავას სპირტხსნარის დამატებისას მიმდინარეობს ზოლ-გელური პროცესი, რომელსაც თან ახლავს გაკვრვის რეაქციები.

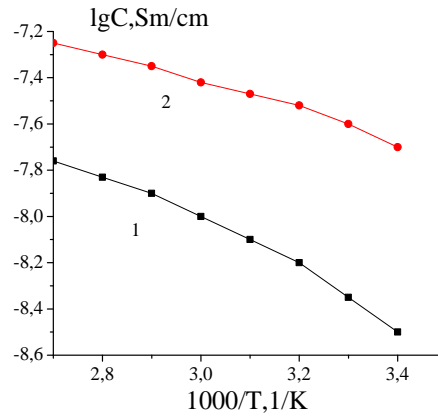
ჩატარდა სინთეზირებული პოლიელექტროლიტებისა და მათ საფუძველზე მიღებული მემბრანების ელექტროფიზიკური თვისებების შესწავლა. გაზომილი იქნა პოლიელექტროლიტების ელექტროგამტარობა და მათი დამოკიდებულება გარემოს ტემპერატურაზე.

ჩვენს მიერ მიღებული ნივთიერებიდან დავამზადეთ მყარი პოლიმერელექტროლიტური მემბრანები ლითიუმის მარილების სხვადასხვა კონცენტრაციების შემცველობით 5%, 15%, 20%, შემდეგ აღნიშნული მემბრანებისათვის შესწავლილ იქნა კუთრი მოცულობითი ელექტროგამტარობის სიდიდის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. 2.75-ე ნახაზზე მოყვანილი მრუდები გვიჩვენებენ, რომ მათი ხასიათი შეესატყვისება ამჟამად არსებული სხვადასხვა აღნაგობის სილიციუმორგანული პოლიმერებისა და ლითიუმის ზოგიერთი მარილის საფუძველზე მიღებული პოლიელექტროლიტების ანალოგიურ დამოკიდებულებებს. კერძოდ, ისინი აღიწერებიან პოლიელექტროლიტის ელექტროგამტარობის ე.წ. ფოგელტამან-ფულჩერის კარგად ცნობილი ფორმულით, რომელიც გამარტივებული სახით ჩაიწერება:

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

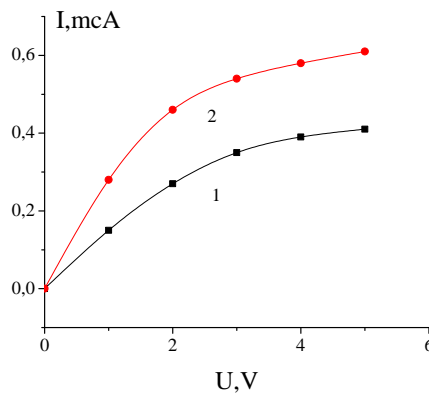
სადაც, a არის ექსპონენტწინა მუდმივა, E - მუხტის გადატანის აქტივაციის ენერგია, k - ბოლცმანის მუდმივა.

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



ნახაზი 2.75. 15(1) და 20 მას. % (2) ლითიუმის მარილის- ტრიფლატის და XXIV პოლიმერის ბაზაზე მიღებული მემბრანების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

15(1) და 20 მას.% (2) ლითიუმის ტრიფლატის და XXIV პოლიმერის ბაზაზე მიღებული მემბრანების ვოლტამოგრამების ხასიათი სრულ შესაბამისობაშია მათი ელექტროგამტარობის სიდიდებთან (ნახაზი 2.76).



ნახაზი 2.76. 15(1) და 20 მას.% (2) ლითიუმის ტრიფლატის და XXIV პოლიმერის ბაზაზე მიღებული მემბრანების ვოლტამოგრამები.

ამრიგად, XXIV პოლიმერის ბაზაზე მიღებული ელექტროლიტის ელექტროგამტარობის ტემპერატურული დამოკიდებულებებისა და შესაბამისი ვოლტამოგრამების საფუძველზე შეიძლება ცალსახად გამოითქვას მოსაზრება იმის შესახებ, რომ იონური გამტარებლობის ხასიათი მნიშვნელოვნად არის განპირობებული ელექტროლიტების პოლიმერული მატრიცის აღნაგობაზე. იგი უპირველეს ყოვლისა გამოიხატება ელექტროგამტარობის საწყის სიდიდეთა რამდენიმე რიგით განსხვავებაში. აქედან გამომდინარე შეიძლება ვივარაუ-

დოთ, რომ ამ ტიპის მემბრანების მიკროსტრუქტურა იონებისთვის უფრო მაღალი გამჭოლიანობისაა. ეს შეიძლება მივაწეროთ XXIV პოლიმერის შედარებით რთულ აღნაგობას გვერდითი ჯგუფების ჰეტეროგენულობის გამო, რაც შეიძლება მიზეზი იყოს მაკრომოლეკულათა ე.წ. მკვრივი შეფუთვისა, თუმცა ამ მოსაზრების (ჰეტეროგენულობის ზრდა მიზეზია ელექტროლიტის სიმკვრივის ზრდისა) განზოგადება ცალსახად მაკრომოლეკულების ყველა სისტემისთვის არასწორი იქნებოდა, რადგან საკმაოდ მაღალი ჰეტეროგენულობა პრინციპში ხელს უწყობს მაკრომოლეკულების მეჩხერ განლაგებას პოლიმერულ მატრიცაში.

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

აღნიშნული ნაერთების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია, მოლეკულური მასების განსაზღვრით, მოლეკულური რეფრაქციით, ^{29}Si , 1H , ^{13}C ბმრ და FTIR სპექტრული მონაცემებით.

შესწავლილია $D_4^{R,R'}$ ტიპის ნაერთის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჩამკეტ აგენტთან (ჰექსამეთილდისილოქსანთან) ერთად უწყლო კალიუმის ტუტის (0.01 - 0.005% მასის) თანაობისას, ინერტულ არეში, 50-110^o C ინტერვალში და სინთეზირებულია ხაზოვანი აღნაგობის პოლიმერები მეთილაკრილატური ჯგუფების რეგულარული განლაგებით გვერდით ჯაჭვში.

პოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილია ^{29}Si , 1H , ^{13}C ბმრ და FTIR სპექტრული მონაცემებით.

ეთოქსილიანი პოლიმერებზე ლითიუმის ტრიფლატის, და 1-2 წვეთი 0.1 მ HCl-ის სპირტსხნარის დამატებისას მიმდინარე ზოლ-გელური პროცესით მიიღებულია მყარი პოლიმერელექტროლიტი.

შესწავლილია მიღებული პოლიმერელექტროლიტების ელექტროფიზიკური თვისებები.



თავი 3

ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1 ინსტრუმენტული გამოკვლევები

მიღებული მონომერული ნივთიერებების სისუფთავეს ვაკონტროლებდით გაზთხევადურ ქრომატოგრაფზე -8 ~, ფაზა -100 (10%), ქრომოსორბზე NAW, გაზ-მატარებელი-ჰელიუმი, 2 მ სიგრძისკალონკა.

FTIR სპექტრები ყველა სინთეზირებული ოლიგომერისა გადაღებულია სპექტროფოტომეტრზე.

1H , ^{13}C და ^{29}Si ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები გადაღებულია სპექტრომეტრზე - «Varian Mercury 300VX», სამუშაო სიხშირით 300 მჰერცი, დეიტერირებულ

ქლოროფორმის ან $C_2D_2Cl_4$ ხსნარში. დეიტერირებული გამხსნელი ასრულებდა აგრეთვე სტანდარტის როლს.

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

3.2. საწყისი ნახევრაპროდუქტების დახასიათება

ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანი $m \approx 35$ გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანი $d_4^{20} = 0.991$; გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ტრიეთოქსივინილსილანი $T_{\text{ღლ}} \approx 160-161^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1.3980$; $d_4^{20} = 0.903$; გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ალილციანიდი $T_{\text{ღლ}} \approx 116-121^\circ\text{C}$; $T_{\text{ღვ}} \approx 87^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1.006$; გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ალილგლიციდილს ეთერი გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ალილბუტირატი გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

აკრილის მჟავას ეთილის ეთერი გამოყენებულ იქნა მზა სახით ABCR-დან.

კარსტდეტის კატალიზატორი გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ლითიუმ ტრიფტორმეთილსულფონატი (ტრიფლატი CF_3SO_3Li) გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

ლითიუმ ბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდი - $(F_3C(SO_2)N(Li^+)(SO_2)CF_3)$ გამოყენებულ იქნა მზა სახით Aldrich-დან.

3.3r, δ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის (PMHS) ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან

ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 5,00 გ (0.077 მოლი) მეთილჰიდრიდსილოქსანი 10.35 გ (0.154 მოლი) ალილციანიდთან და 5.5 მლ აბსოლუტური ტოლუოლი. ვახდენდით სარეაქციო სისტემის თერმოსტატირებას 80°C ტემპერატურაზე და რეაქციას ვატარებდით მუდმივი მორევის პირობებში მაგნიტური სარეველას საშუალებით ზეთის აბაზანაზე დავამატებდით კარსტდეტის კატალიზატორს. Si-H ბმის რაოდენობას რეაქციის მსვლელობისას ვსაზღვრავდით მსგავსად ჩუგაევ-ცერევიტინოვას ცნობილი მეთოდით. დროის განსაზღვრულ ინტერვალებში ვსაზღვრავდით Si-H ბმის პროცენტობას. რეაქციის დრო 8 სთ. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის კონცენტრირებული ხსნარიდან ვახდენდით მიღებული ოლიგომერის გადალექვას ნ-ჰექსანით, ხოლო შემდეგ ვაკუმირებას მუდმივ მასა-მდე. მივიღეთ 9.5 გ (75%) მოყვითალო ბლანტი ოლიგომერი XXVIII. ასევე ჩავატარეთ დანარჩენი რეაქციებიც 60°C და 70°C ტემპერატურებზე ზემოთ აღნიშნული მეთოდის ანალოგიურად. რეაქციის შედეგად მიიღება მოყვითალო არომატული ტიპის ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი ოლიგომერები.

3.4 ტეტრაჰიდროტეტრამეთილციკლოტეტრასილოქსანი (D₄^H)ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან

ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 1.5000 გ (0.006 მოლ) D₄^H და 1.71 გ (0.0255 მოლ) ალილციანიდი. ნარევეს დავამატეთ 3 მლ ტოლუოლი და 0.1 M კარსტდეტის კატალიზატორი. კოლბა ჩავდგით ზეთის აბაზანაში და ვურიეთ დაახლოებით 6 სთ. რეაქციის დამთავრებას ვამოწმებდით იწ სპექტრზე ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის გაქრობით 2160 სმ⁻¹.

3.4.1 D₄^H-ისჰიდროსილილირების რეაქცია ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან

ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი და ინერტული აირის გასატარებელი მილი. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 1.000 გ (0.0041 მოლ) D₄^H, 0.8357 გ (0.0124 მოლ) ალილციანიდი და 0.79123 გ (0.0004 მოლ) ვინილტრიეთოქსისილანი. ნარევეს დავამატეთ 3 მლ ტოლუოლი და 0.1 M კარსტდეტის კატალიზატორი. კოლბა ცავდგით ზეთის აბაზანაში და ვურიეთ დაახლოებით 6 სთ. რეაქციის დამთავრებას ვამოწმებდით იწ სპექტრზე ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის გაქრობით 2160 სმ⁻¹.

3.5 D₄^H-ისჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან

ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, საწვეთი ძაბრი და ვაკუუმის გასატარებელი მილი. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 2.00 გ (0.0083 მოლ) D₄^H, კოლბას მივუერთეთ ვაკუუმი საათნახევრის განმავლობაში, ამის შემდეგ დავამატეთ 4.4764 გ (0.03493 მოლ) ალილბუტირატი. ნარევეს დავამატეთ 3 მლ ტოლუოლი და 0.1 M პლატინის ქლორწყალბად მჟავას ხსნარი ტჰფ-ში. კოლბა ჩავდგით ზეთის აბაზანაში და ვურიეთ 50°C-ზე 3 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დამთავრებას ვამოწმებდით იწ სპექტრზე ≡Si-H ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის გაქრობით 2160 სმ⁻¹.

3.5.1 D₄^H ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილბუტირატთან და ვინილტრიეთოქსილანთან

ორყელა კოლბაში მოვათავსეთ D₄^H, ვინილტრიეთოქსისილანი და ალილბუტირატი, რომლებიც ავიღეთ 1:1:3 მოლური თანაფარდობით, დავამატეთ კარსტედის კატალიზატორი და ჩავუშვიეთ ზეთის აბაზანაში. რეაქცია ჩავატარეთ აბს. ტოლუოლის არეში 60 °C ტემპერატურაზე. უნდა აღვნიშნოთ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს საკმაოდ სწრაფად ≈3სთ ის შემდეგ მისი დასრულება შევამოწმეთ FTR სპექტრის საშუალებით, სადაც არ აღმოჩნდა

$\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში. ამის შემდეგ გავასუფთავეთ და შევისწავლეთ მიღებული ნივთიერება.

3.6 D_4^{H} -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან

ჰიდროსილილირების რეაქციას ვატარებდით სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, საწვეთი ძაბრი და ვაკუუმის გასატარებელი მილი. სარეაქციო კოლბაში მოვათავსეთ 1.5000 გ, (0.006 მოლ) D_4^{H} , კოლბას მივუერთეთ ვაკუუმი საათნახევრის განმავლობაში, ამის შემდეგ დავამატეთ 2.9014 გ (0.02619 მოლ). ნარევეს დავამატეთ 3 მლ ტოლუოლი და 0.1 M პლატინის ქლორწყალბად მჟავას ხსნარი ტჰფ-ში. კოლბა ჩავდგით ზეთის აბაზანაში და ვურიეთ 50°C -ზე 8 სთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დამთავრებას ვამოწმებდით იწ სპექტრზე $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის გაქრობით 2160 სმ^{-1} .

3.7 D_4^{H} -ის ჰიდროსილილირების რეაქცია აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან

ორყელა კოლბაში მოვათავსეთ D_4^{H} , ვინილტრიეთოქსისილანი და აკრილის მჟავას მეთილის ეთერი, რომლებიც ავიღეთ 1:1:3 მოლური თანაფარდობით, დავამატეთ კარსტედის კატალიზატორი და ჩავუშვით ზეთის აბაზანაში. რეაქცია ჩავატარეთ აბს. ტოლუოლის არეში 60°C ტემპერატურაზე. უნდა აღვნიშნოთ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს საკმაოდ სწრაფად ≈ 3 სთ ის შემდეგ მისი დასრულება შევამოწმეთ FTR სპექტრის საშუალებით, სადაც არ აღმოჩნდა $\equiv\text{Si-H}$ ბმისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 2160 სმ^{-1} უბანში. ამის შემდეგ გავასუფთავეთ და შევისწავლეთ მიღებული ნივთიერება.

3.8 $\text{D}_4^{\text{R,R}'}$ -ის თანაპოლიმერიზაციის რეაქცია ჰექსამეთილდისილოქსანთან.

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

3.9 D_4^{R} -ის პოლიმერიზაციის რეაქცია

ჩავატარეთ მიღებული ციკლის პოლიმერიზაციის რეაქცია ნუკლეოფილური კატალიზატორის ფხვიერი, უწყლო კალიუმის ტუტის თანაობისას, რომელიც აიღებოდა სარეაქციო მასის 0.01 მასური %. რეაქცია ჩავატარეთ აბსოლუტურად მშრალ გამხსნელში ინერტული აირის არეში, $60-80^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. პოლიმერიზაციის რეაქციის მიმდინარეობას ვამოწმებდით ვისკოზიმეტრული მეთოდით. როდესაც ნივთიერ-

ების სიბლანტე გახდა მუდმივი გავრეცხეთ, გავასუფთავეთ და შევისწავლეთ ზემოთ აღნიშნული მეთოდებით.

3.10 მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტის მიღება

ფირის მისაღებად პირველ რიგში დავამზადეთ ლითიუმ ტრიფლატის (LiSO_3CF_3) ან ლითიუმ ბის (ტრიფტორმეთილსულფონილიმიდის) $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}^+]$ ხსნარები ტეტრაჰიდროფურანში, სადაც აღნიშნული მარილი იყო პოლიმერის საერთო მასის 5, 10, 15, 20%-ის რაოდენობით. ლითიუმის მარილის გასახსნელად ვიყენებდით ტეტრაჰიდროფურანს, დაახლოებით 0.8 გ. 2 მლ ტეტრაჰიდროფურანში. ლითიუმის მარილისა და პოლიმერის ხსნარს ტეტრაჰიდროფურანში ვურევდით, ვასხავდით სპეციალურ მრგვალ ფორმაში. ვტოვებდით გამხსნელის აორთქლების მიზნით, შემდეგ ვაერთებდით ვაკუუმზე და მივიღეთ ფირები. შემდეგ ისაზღვრება აღნიშნული ფირების ელექტროგამტარობა.

დასკვნა

1. შესწავლილია პოლიმეთილ(ჰიდრიდ)დისილოქსანის PMHS ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან და ვინილტრიეთოქსისილანთან მორეაგირე კომპონენტების 1:28:7 თანაფარდობით კარსტდეტის კატალიზატორის თანაობისას და მიღებულია გვერდით ჯაჭვში ელექტრონოდონორული ჯგუფების შემცველი სავარცხლისეზური აგებულების სილოქსანური პოლიმერები.
2. დადგენილია ჰიდროსილილირების რეაქციის ოპტიმალური პირობები. შესწავლილია ჰიდროსილილირების რეაქციის კინეტიკა. გათვლილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და დადგენილია მიღებული ოლიგომერების სხვადასხვა რგოლიანობა.
3. რეგულარული აღნაგობის სავარცხლისეზური აგებულების მეთილსილოქსანური ოლიგომერების მიღების მიზნით პირველ სტადიაზე შესწავლილია D_4^{H} -ის ჰიდროსილილირების რეაქციები ალილციანიდთან, ალილბუტირატთან, ალილგლიციდილის ეთერთან, აკრილის მჟავას მეთილის ეთერთან და ასევე ვინილტრიეთოქსისილანთან, მორეაგირე კომპონენტების 1:4.2 და ასევე 1:3:1 თანაფარდობით. მიღებულია D_4^{R} და $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ ტიპის ორგანოციკლოტეტრასილოქსანები, რომელთა შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ სპექტრებით, მოლეკულური რეფრაქციით და მოლეკულური მასების განსაზღვრით.
4. შესწავლილია D_4^{R} და $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ ტიპის ნაერთების პოლიმერიზაციისა და თანაპოლიმერიზაციის რეაქციები ჯაჭვის ჩამკვეტ (მარეგულირებელ) აგენტთან HMDS-თან ასევე მის გარეშე, ნუკლეოფილური კატალიზატორის უწყლო კალიუმის ტუტის, ასევე ტუტე მეტალთა ფთორიდების თანაობისას.
5. დადგენილია, რომ $\text{D}_4^{\text{R,R'}}$ მარეგულირებელ აგენტთან თანაპოლიმერიზაციისას მათი თანაფარდობის ცვლილებით შესაძლებელია მიღებული ოლიგომერების მასების რეგულირება.
6. ალილბუტირატის პოლიმერიზაციის რეაქციისათვის განსაზღვრულია რეაქციის რიგი, რეაქციის სიჩქარის მუდმივები და პოლიმერიზაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგია.
7. მიღებული პოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა დამტკიცებულია იწ, ^{29}Si , ^1H , ^{13}C ბმრ სპექტრებით. ჩატარებულია გელმელწვევადი ქრომატოგრაფიული, დიფერენცი-

ალურ სკანირებადი კალორიმეტრული, ფართეკუთხოვანი რენტგენოგრაფული და თერმოგრაფიმეტრული გამოკვლევები

8. სინთეზირებული ოლიგომერების ლითიუმის მარილებით სხვადასხვა რაოდენობით (5, 10, 15, 20%) [ლითიუმ ტრიფტორმეთილსულფონატი ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ტრიფლატი) ლითიუმ ბის(ტრიფტორმეთილსულფონილ)იმიდი - $(\text{F}_3\text{C}(\text{SO}_2)\text{N}^-(\text{Li}^+)(\text{SO}_2)\text{CF}_3)$] დოპირებისას და ზოლ-გელური რეაქციებით მიღებულია მყარი პოლიმერ-ელექტროლიტები.
9. შესწავლილია პოლიმერ ელექტროლიტური მემბრანების ელექტრო-ფიზიკური თვისებები. იონგამტარობის ტემპერატურული მახასიათებლები და მისი დამოკიდებულება ლითიუმის მარილის კონცენტრაციაზე და გამოყენებული მარილის ტიპზე იმპედანს სპექტროსკოპიული მეთოდით.
10. დადგენილია, რომ ჩვენს მიერ მიღებული პოლიმერ-ელექტროლიტების იონგამტარებლობა ოთახის ტემპერატურაზე იცვლება ზღვარში $1.1 \times 10^{-4} \div 7 \times 10^{-7}$ ს/სმ.

ლიტერატურა

1. Yilgor. I., McGrath. J. E.. Polysiloxane copolymers/anionic polymerization. Adv. Polym. Sci. , 1988, 1-86;
2. Khananashvili L.M., Mukbaniani O.V., and Zaikov G.E. The book, New Concepts in Polymer Science, «Elementorganic Monomers: Technology, Properties, Applications». Printed in Netherlands, 2006, ///VSP///, Utrecht;
3. Logar N.Z, and Kaučič V. Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment. Acta Chim. Slov. 2006, 53, 117-135;
4. Mukbaniani O.V.,and Zaikov G.E.The book, New Concepts in Polymer Science, «Cycloliner Organosilicon Copolymers: Synthesis, Properties, Application».Printed in Netherlands, ///VSP///, Utrecht, Boston – 2003, 1-499;
5. Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem. Rev. 2004, 104, 4303-4417;
6. Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries. Solid State Ionics. 1994, 69, 173-183;
7. Karatas Y., Kaskhedikar N., Burjanadze M., Wiemhöfer H.-D. Synthesis of Cross-linked Comb Polysiloxane for Polymer Electrolyte Membranes, Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 419-425;
8. Hooper R., Lyons L. J., Mapes M. K., and Schumacher D., Moline D.A., and West R. Highly Conductive Siloxane Polymers. Macromolecules 2001, 34(4), 931-936;

9. Zhengcheng Zhang, Ann Simon, Jin J.J., Lyons L.J., Amine K., and West R. Synthesis and conductivity study on oligoethyleneoxy-functionalized cyclic siloxanes. *Polymeric Materials: Science & Engineering* 2004, 91, 587;
10. Kanga Y., Lee W., Dong Hack Suh, Changjin Lee. Solid polymer electrolytes based on cross-linked polysiloxane-g-oligo(ethylene oxide): ionic conductivity and electrochemical properties. *Journal of Power Sources* 2003, 119, 448-453;
11. Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Wilmer D., Roling B., Wiemhöfer H.-D. Ionic conductivity of polymer electrolyte membranes based on polyphosphazene with oligo (propyleneoxide) side chains, *Solid State Ionics* 2006, 177, 703-707;
12. Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Roling B., Wiemhöfer H.-D. Polyphosphazene Based Composite Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics* 2006, 177, 2699-2704;
13. Paulsdorf J., Kaskhedikar N., Burjanadze M., Obeidi S., Stolwijk N.A., Wilmer D., and Wiemhöfer H.-D. Synthesis and ionic conductivity of polymer electrolytes based on a polyphosphazene with short side groups, *Chem. Mater.* 2006, 18, 1281-1288;
14. Kaskhedikar N., M. Burjanadze, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer. Polymer electrolytes based on crosslinked cyclotriphosphazenes, *Solid State Ionics* 2006, 177, 3129-3134;
15. Marciniec B., Guli J., Maciejewski H. *Encyclopedia of Catalysis*. John Wiley & Sons Inc., 2002, 1-28;
16. Sommer L.H., Pietrusza E.W., Withmore F.C. Peroxide-catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene. *J. Amer.Chem.Soc*, 1947, 69(1), 188-192;
17. Marciniec B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Pergamon Press, Oxford, 1992, 1-766;
18. Лукевиц Э.Я., Воронков М.Г. Гидросилилирование, гидрогермирование и гидростаннирование, Издательство Академии наук Латвийской ССР. Институт Органического Синтеза, 1964, 7-22;
19. Larry N. Lewis. On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112(16), 5998-6004;
20. Sprengers J.W., Mars M.J., Duin M.A., Cavel K.J. Selective hydrosilylation of styrene using an in situ formed platinum(1,3-dimesityl-dihydroimidazol-2-ylidene) catalyst. *J. Organomet. Chem.*, 2003, 679(2), 149-152;
21. Toshiaki M., Takehiko S., Shinzi K. Cobalt Carbonyl Catalyzed Hydrosilylation of Nitriles: A New Preparation of N,N-Disilylamines. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 449-453;
22. USP 2632021, 1953. Wagner G.H., Strother C.O. *Organosilicon compounds*. CA., 1954, 48, 2761;
23. Giorgi G., De Angelis F., Re N., Sgamellotti A. A density functional study on the Pt(0)-catalysed hydrosilylation of ethylene. *J. of Molecular Structure Theochem*, 2003, 623(3), 277-288;
24. USP №2823218. Speier J.L., Hook P.F. "Organosilicon compounds". CA., 1959, 53, 16965;
25. Speier J.L., Webster J.A., Bernes G.H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. II The of group VIII metal catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79(4), 974-979;

26. Plueddemann E.P., Fange G. "Epoxyorganosiloxanes". J. Am. Chem. Soc., 1959, 81(11), 2632-2635;
27. Ryan J.W., Speier J.L. Addition of silicon hydride to olefinic double bonds IV, Speier J.L., The addition of styrene and α -methylstyrene. J. Org. Chem., 1959, 24(10), 2052-2053;
28. Sakaki S., Mizoe N., Sugimoto M., Musashi Y. "Pt-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical study of the reaction mechanism". //Coordination Chemistry Reviews, 1999, 190, 933-960;
29. Qian Jiang Miao, Zheng-Ping Fang, Guo Ping Cai. Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions. Catalysis Communications, 2003, 4, 637-639;
30. Platinum Catalysts for Hydrosilylation. <http://www.scientificspectator.com/documents/-silicone%20spectator/Hydrosilylation%20Catalyst%202.pdf>
31. Larry N. Lewis, Judith Stein, Yan Gao, Robert E. Colborn and Gudrun Hutchins. Their Synthesis and Activity in Hydrosilylation. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry. Platinum Metals Rev., 1997, 41(2), 66-75;
32. Vekki de D.A., Skvortsov N.K. "Metal Complex Catalyzed Hydrosilylation of Vinyl-Ethyl Hydrosiloxanes". Review Chemistry and Chemical Technology. Technology of Organic Substances, 2010.
33. Toshiaki Murai, Takehiko Sakane, and Shinzi Kato. "Cobalt Carbonyl Catalyzed Hydrosilylation of Nitriles: A New Preparation of N,N-Disilylamines". //J. Org. Chem. 1990, 55, 449-453;
34. USP 2632021, 1953. Wagner G.H., Strother C.O. "Organosilicon compounds". CA., 1954, 48, 2761;
35. Giorgi G., De Angelis F., Re N., Sgamellotti A. "A density functional study on the Pt(0)-catalysed hydrosilylation of ethylene". //J. of Molecular Structure Theochem, 2003, 623(1) 277-288;
36. USP №2823218. Speier J.L., Hook P.F. "Organosilicon compounds". CA., 1959, 53, 16965;
37. Speier J.L., Webster J.A., Bernes G.H. "The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. II the of group VIII metal catalysts". //J. Am. Chem. Soc., 1957, 79(4), 974-979;
38. Plueddemann E.P., Fange G. "Epoxyorganosiloxanes". //J. Am. Chem. Soc., 1959, 81(11), 2632-2635;
39. Ryan J.W., Speier J.L. "Addition of silicon hydride to olefinic double bonds IV, Speier J.L., The addition of styrene and α -methylstyrene". //J. Org. Chem., 1959, 24(10), 2052-2053;
40. Sakaki S., Mizoe N., Sugimoto M., Musashi Y. "Pt-catalyzed hydrosilylation of ethylene. A theoretical study of the reaction mechanism". //Coordination Chemistry Reviews, 1999, 190, 933-960;
41. Пухнаревич В.Б., Трофимов Б.А., Кольлев Л.И., Воронков М.Г. "Эволюция гомогенных катализаторов в процессе ацетиленовых углеводородов". //Журн. Общ. Химии, 1973, 43(12), 2691-2694;
42. Revunova K., Nikonov G.I. Base-catalyzed hydrosilylation of ketones and esters and insight into the mechanism. Chem. Eur. J. 2014, 20, 839-845;
43. Жданов А.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. 1,2-Бициклосилоксанилэтанов. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. N 1. С. 241-244;

44. Андрианов К.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. Синтез органоциклотетрасилоксанов с карбосилоксановыми группами. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1975, N 1. С. 129-131;
45. Андрианов К.А., Жданов А.А., Родионова Е.Ф., Василенко Н.Г. Синтез органоциклосилоксанов, содержащих силоксанэтиленовые группы у одного атома кремния. // Ж. общей химии. 1975. Т. 45, Вып. С. 2444-2448;
46. Андрианов К.А., Жданов А.А., Родионова Е.Ф., Василенко Н.Г. // Высокомолекул. соед. Серия А. 1976. 18, N 7. С. 1642-1646;
47. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Хананашвили Л.М., Кузнецова Н.В. реакции согидролиза метилаллилдихлорсилана с метил-И Этилдихлорсиланами. // Ж. общей химии. 1965. Т. 35, Вып. 4. С. 698-700;
48. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Зайцева М.Г., Хананашвили Л.М. // Химия гетероцикл. соед. 1967, N 1. С. 32-34;
49. Siska David P. And Shriver D. F. "Li⁺ Conductivity of polysiloxane-trifluoromethylsulfonamide polyelectrolytes". Chem. Mater. 2001, 13, 4698-4700;
50. Zhang H.B., Ling Y., Fu R.N., Wen Y.X., Gu J.L. "A new gas chromatographic stationary phase: polysiloxane with β -cyclodextrin side chain for the separation of chiral and positional isomers". Chromatographia, 1997, 46, 1/2, 151-165;
51. Karatas Yunus, Kaskhedikar Nitin, Burjanadze Marina, Wiemho Hans-Dieter. „Synthesis of Cross-Linked Comb Polysiloxane for Polymer Electrolyte Membranes“. Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 419-425;
52. გურგენიძე გ. საკანდიდატო დისერტაცია, „სავარცხლისებური აღნაგობის მეთილსილოქსანური ოლიგომერების სინთეზი და კვლევა“. თბილისი 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი;
53. Mukbaniani O.V., Scherf U., Gurgenidze G.N., Karchkhadze M.G., Meladze S.M., Khananashvili L.M. "Comb-type Organosilicon Compounds with Epoxy Groups in the Side Chain". Intern. Journ. of Polymeric Materials, 2001, 48(3), 267-293;
54. ფირცხელიანი ნ. საკანდიდატო დისერტაცია, „ α , ω -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის მიერთების რეაქციები აკრილისა და მეთაკრილის მჟავებთან და მათ ეთერებთან“. თბილისი 2003 წ., თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი;
55. Mukbaniani O., Zaikov G., Pirckheliani N., Tatrishvili T., Meladze S., Pachulia Z., Labartkava M. "Hydrosilylation and Dehydrocondensation Reactions of Methylhydridesiloxane to Acrylic and Methacrylic Acids". Journ. Applied Polymer Science, 2007, 103, 3243-3252;
56. ფირცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ნ., ხანანაშვილი ლ., ლაბარტყავა მ., მუკბანიანი ო. "α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერთან". საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია, 2004, 30, 3-4, 261-265;
57. ფირცხელიანი ნ., თათრიშვილი თ., მუკბანიანი ნ., ხანანაშვილი ლ., ლაბარტყავა მ., მუკბანიანი ო. "α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია მეთაკრილის მჟავას სილილირებულ ეთერთან". საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია, 2004, 30, 3-4, 62-67;
58. Guang-bin Zhou, Ishrat M. Khan, and Johannes Smid' „Solvent-Free Cation-Conducting Polysiloxane Electrolytes with Pendant Oligo(oxyethylene) and Sulfonate Groups“ Macromolecules 1993, 26, 2202-2208;

59. Mukbaninai o., Markarashvili E., Koynov K., Chigvinadze M., Aneli J., Tatrishvili T. Solid Polymer Electrolyte Membranes Based on Siliconorganic Backbone". *Macromol. Symp.* 2013, 328, 38–44;
60. Zhang H.B., Ling Y., Fu R.N., Wen Y.X., Gu J.L. "A new gas chromatographic stationary phase: polysiloxane with β -cyclodextrin side chain for the separation of chiral and positional isomers". *Chromatographia*, 1997, 46, 1/2, 151-165;
61. Zhengcheng Zhang, Leslie J. Lyons, Ryan West. Khalil Amine & Robert West. "Synthesis and ionic conductivity of mixed substituted polysiloxanes with oligoethyleneoxy and cyclic carbonate substituents". *Silicon Chemistry*, 2005, 3, 259–266;
62. Min K.H., Kim D.B., Kang Y. K., Suh D. H., "Ionic conductivity and morphology of semi-interpenetrating-type polymer electrolyte entrapping poly(siloxane-g-allyl cyanide)". *Journ. Appl. Pol. Science*, 2008, 107, 1609–1615;
63. Zhengcheng Zhang, Leslie J. Lyons, Ryan West. Khalil Amine & Robert West. "Synthesis and ionic conductivity of mixed substituted polysiloxanes with oligoethyleneoxy and cyclic carbonate substituents". *Silicon Chemistry*, 2005, 3, 259–266;
64. Markarashvili E.G., Tatrishvili T.N., Aneli J.N., Abadie M.J.M., Mukbaniani O.V. Siloxane based polymer electrolytes with propylacetoacetate pendant groups. 9th International Symposium on Polyimides and High Performance Polymers & Materials, June 3-5, 2013, P13.
65. Rutnakornpituk M. "Modification of epoxy–novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization". *European Polymer Journal* 2005, 41, 1043–1052.
66. Thomas E. Ready, Bhanu P. S. Chauhan, Philip Boudjouk. „Facile and Effective Synthesis of Siloxane-Based Polyamines“. *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 654–657;
67. Boonlom Thavornnyutikarn, Rutchanee Nonthabenjawan, Paradorn Ngamdee, Wanida Janvikul. Synthesis, Characterization and Crosslinking of Dual-Curable Siloxane Copolymers. *Journal of Metals, Materials and Minerals.* 2008, 18(2), 213-218;
68. Young Sik Lee, Gi Sang Song, Yongku Kang, Dong Hack Suh. The polymer electrolyte based on polysiloxane containing both alkyl cyanide and oligo ethylene oxide pendants. *Electrochimica Acta* 2004, 50, 311–316;
69. Zhengcheng Zhang, Leslie J. Lyons, Jay J. Jin, Khalil Amine, Robert West. Synthesis and ionic conductivity of cyclosiloxanes with ethylenoxy-containing substituents. *Chem. Mater.* 2005, 17, 5646-5650;
70. Koshar et al. Use of Bis(Fluoroaliphaticsulfonyl)imides in polymerization of United States Patent organocyclosiloxanes. 1981, 4, 247674;
71. Hongwei Wanga, Junjie Oua, Hui Lina, Zhongshan Liua, Guang Huanga, Jing Donga, Hanfa Zou. Chromatographic assessment of two hybrid monoliths prepared via epoxy-amine ring-opening polymerization and methacrylate-based free radical polymerization using methacrylate epoxy cyclosiloxane as functional monomer. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1367, 131–140;
72. Kress J. D., Leung P. C., Tawa G. J., Hay P. J. Calculation of a Reaction Path for KOH Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(8), 1954–1960;

73. Pu Yan, Qiusheng Song, Bin Fei, Yuhu Zhang. Kinetics of Emulsion Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane/Tetraethylorthosilicate. (School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui 230009, China); *Petrochemical Technology*; 2010-02;
74. Kricheldorf R. Hans. Cyclic Polymers: Synthetic Strategies and Physical Properties. *J. Polym. Chem.*: 2010, 48 , 251-284;
75. Yashiro, T., Kricheldorf, H. R. and Schwarz, G. Polymerization of Cyclosiloxanes by Means of Triflic Acid and Metal Triflates. *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, 211: 1311–1321. doi: 10.1002/macp.200900662;
76. Mark. J. E., Thermodynamics of Polymer Compatibility. *Macromolecules*, 1978, 11 (4), 690–695;
77. Yilgor. I., McGrath. J. E., Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of Recent Developments. *Adv. Polym. Sci.* , 1988, 1, 1-86;
78. Logar N.Z, and Kaučič V. Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment. *Acta Chim. Slov.* 2006, 53, 117-135;
79. Vakihara Masataka. Recent developments in lithium ion batteries. *J. Mater. Sci. and Eng. R33*, 2001, 109-134;
80. Bruce G. Peter, Scrosati Bruno, Tarascon Marie-Jean. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2930 – 2946;
81. Scrosati Bruno, Garche Jürgen. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. of Power Sources* 195, 2010, 2419–2430;
82. Armand M. Tarascon J. Building better batteries. *Nature* 451, 2008, 652-657, doi:10.1038/451652a;
83. Wu H, Chan G, Choi JW, Ryu I, Yao Y. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology* 7, 2012, 310–315;
84. Scrosati Bruno, Hassoun Jusef, Sun Yang-Kook. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ. Sci.*, 2011,4, 3287-3295;
85. Quartarone Elian, Mustarelli Piercarlo. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2011,40, 2525-2540;
86. DeBolt. L. C., Mark. J. E., J. Effects of bond-angle inversion on the statistical properties of poly(dimethylsiloxane). *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1988, 26, 989-995;
87. Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nyström, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hawker, C. J. "Applications of Orthogonal “Click” Chemistries in the Synthesis of Functional, Soft Materials", *Chem. Rev.* 2009,109, 5620-5686;
88. Malmberg, C. G.; Maryott, Dielectric constant of water from 00 to 100°C. *A. A. J Res Nat Bur Stand* 1956, 56, (1), 1-8;
89. Chernyak, Y. Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters] *Chem Eng Data* 2006, 51, (2), 416-418;
90. Ue, M.; Mori, S. Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent. *J. Electrochem Soc* 1995, 142, (8), 2577-2581;
91. Ue, M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone. *J Electrochem Soc* 1994, 141, (12), 3336-3342;

92. Mantia F.La, Wessells C.D., Deshazer H.D., Cui Yi. Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries. 2013, 31, 141-144;
93. Fenton, D. E., Parker, J. M., and Wright, P. V. Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer* 14, 1973, 589–589;
94. Dudley, J. T., Wilkinson, D. P., Thomas, G., Levae, R., Woo, S., Blom, H., et al. (1991). Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *J. Power Source*, 1991, 35, 59–82;
95. Armand, M. The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 1994, 69, 309–319;
96. Armand, M., Endres, F., Macfarlane, D. R., Ohno, H., and Scrosati, B.. Ionicliquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.*2009, 8, 621–629;
97. Goodenough J. B., and Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* 2010, 22, 587–603;
98. Guerfi, A., Duchesne, S., Kobayashi, Y., Vijn, A., and Zaghib, K. LiFePO₄ and graphite electrodes with ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)(-) for Li-ion batteries. *J. Power Sources* 2008, 175, 866–873;
99. Tarascon, J. M., and Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 2001, 414, 359–367;
100. Barchasz, C., Lepretre, J. C., Patoux, S., and Alloin, F. (Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* 2013, 89, 737–743;
101. Agrawal, R. C.; Pandey, G. P. Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *J Phys D Appl Phys* 2008, 41, 22-23;
102. Ellis, B. L., Lee, K. T., and Nazar, L. F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries. *Chem. Mater.* 2010, 22, 691–714;
103. Evers, S., and Nazar, L. F. (2013). New approaches for high energy density lithiumsulfur battery cathodes. *Acc. Chem. Res.* 46, 1135–1143;
104. Dissanayake, M. A. K. L., Jayathilaka, P. A. R. D., Bokalawala, R. S. P., Albinsson, I., and Mellander, B.-E. Effect of concentration and grain size of alumina filler on the ionic conductivity enhancement of the (PEO)₉LiCF₃SO₃:Al₂O₃ composite polymer electrolyte. *J. Power Sources* 2003, 119-121, 409–414;
105. Wu Xu, L.-M. W., C. Austen Angell. PolyMOB⁺–lithium salt complexes: from salt-in-polymer to polymer-in-salt electrolytes. *Electrochimica Acta* 2003, 48, 2037-2045;
106. Zlatka Gadjourova, David P. Tunstall & Peter G. Bruce. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Nature* 2001, 520-523;
107. Mikrajuddin Abdullah, Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama. Polymer Electrolyte Nanocomposites. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Edited by H. S. Nalwa 8, 731–762;
108. Ritchie Andrew, Howard Wilmont. Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 162, 2006, 809–812;
109. Stone G. M., Mullin S. A., Teran A. A., Hallinan D. T., Minor A. M., Hexemer A., Balsaraa N. P. Resolution of the Modulus versus Adhesion Dilemma in Solid Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries. *J. of The Electrochemical Society*, 2012, 159 (3), 222-227;

110. Aravindan, V., Gnanaraj, J., Madhavi, S. and Liu, H.-K. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 14326–14346. doi:10.1002/chem.201101486;
111. Tatrishvili T., Jalagonia N., Gelashvili K., Khachidze M., Markarashvili E., Aneli J., Mukbaniani O. Quantum Chemical Calculations of Hydrosilylation Reaction of Oligomethylhydrosiloxane to Allyl Cyanide and Polymer Electrolyte Membranes on their Basis. *Oxidation Communications*, 38, No 1, 13–24, 2015;
112. Беллами Л “Инфракрасные спектры сложных молекул” ИЛ. М.,1963, 480-485;
113. Чумаевский Н.А “Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IV Б и V Б групп”. М., Наука 1971;
114. Larry N. Lewis, Judith Stein, Yan Gao, Robert E. Colborn and Gudrun Hutchins. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry, their synthesis and activity in hydrosilylation. *Platinum Metals Rev.*, 1997, 41(2), 66-75;
115. Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Wilmer D., Roling B., Wiemhofer H.-D: Ionic conductivity of polymer electrolyte membranes based on polyphosphazane with oligo (propylene oxide) side chains. *Solid State Ionics*, 2006, 177, 703-707;
116. Zhou G.B., Khan I.M., Smid J. Solvent-free cation conducting polysiloxane electrolytes with pendant oligo(oxyethylene) and sulfonate groups. *Macromolecules*, 1993, 26 (9), 2202-2208;
117. Беллами Л “Инфракрасные спектры сложных молекул” ИЛ. М.,1963, 480-485;
118. Frank Uhlig. ²⁹Si NMR Some Practical Aspects. Gelest, Inc 2005, 208-222;
119. McGrath J. E., Synthetic Importance and Industrial Applications of RingOpening Polymerization, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991, 42(43), 69-91;
120. Jalagonia N., Tatrishvili T., Markarashvili E., Aneli J., Grazulevicius J., Mukbaniani O. Synthesis and Ionic Conductivity of Siloxane Based Electrolytes with Propyl Butyrate Pendant Group. *Korean Chem., Eng. Res.*, 2016, 54(1), 33-43;
121. Allcock H.R.; Olmeijer D.L.; O’Connor S.J.M. Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles. *Macromolecules* 1998, 31, 753-759;
122. Allcock H.R.; Sunderland N.J.; Ravikiran R.; Nelson J.M. Effect of Oligo(ethyleneoxy)cyclotriphosphazenes, Tetraglyme, and Other Small Molecules on the Ionic Conductivity of the Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene] (MEEP)/Lithium Triflate System. *Macromolecules* 1998, 31, 8026-8035;
123. Zhou G.B.; Khan I.M.; Smid J. Nanoscale, conformal polysiloxane thin film electrolytes for three-dimensional battery architectures. *Macromolecules* 1993, 26, 2202-2208;
124. Matsumi N.; Sugai K.; Ohno H. Ion Conductive Characteristics of Alkylborane Type and Boric Ester Type Polymer Electrolytes Derived from Mesitylborane. *Macromolecules*, 2003, 36(7), 2321-2326;
125. Hooper R.; Lyons L.J.; Moline D.A.; West R. Novel siloxane polymers as polymer electrolytes for high energy density lithium batteries. *Silicon Chemistry* 2002, 1(2), 121-128;
126. Hooper R.; Lyons L.J.; Moline D.A.; West R. Highly Conductive Siloxane Polymers. *Organometallics* 1999, 18, 3249-3251;

127. Mark A. Ratner and Duward F. Shriver. Ion transport in solvent-free polymers. *Chem. Rev.*, 1988, 88 (1), 109–124;
128. Xinyu Hu, Wei Wei, Xiaoliang Qi, Hao Yu, Liandong Feng, Junjian Li, Shiming Wang, Jianfa Zhanga and Wei Dong. Preparation and characterization of a novel pH-sensitive Salecan-g-poly(acrylic acid) hydrogel for controlled release of doxorubicin. *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, 2685-2697;
129. Zhang Z.C., Sherlock D., West R., Lyons L.J., Amine K., Modification of poly-methylhydrosiloxane by dehydrocoupling reactions catalyzed by transition metal complexes: Evidence for the preservation of linear siloxane structures. *Macromolecules*, 2003, 36, 9176-9180;
130. Mukbaniani O., Aneli J., Esartia I., Tatrishvili T., Markarashvili E., Jalagonia N.. Siloxane Oligomers with Epoxy Pendant Groups. *Macromol. Symp.* 2013, 328, 25–37;
131. Fish D., Khan I., Wu E., Smid Polymer electrolyte complexes of LiClO₄ and comb polymers of siloxane with oligo-oxyethylene side chains. *J. Polymer J.*, 1988, 20, 281;
132. Xueying Q., Jinglun W., Lingzhi Zh., Organosilicon Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(5), 810-822;
133. Jalagonia N., Esartia I., Tatrishvili T., Markarashvili E., Aneli J., Mukbaniani O.. Siloxane matrix with methylpropionate side groups and polymer electrolyte membranes on their basis. *Oxid. Commun.*, 2016, 39, 2, 1282-1292;
134. Marciniac B., Guli J., Maciejewski H. “Encyclopedia of Catalysis”, John Wiley & Sons, Inc., 2002, 1-28.
135. Sommer L.H., Pietruza E.W., Withmore F.C., “Peroxide-catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene”. *Journ. Am. Chem. Soc.* 1947, 69(1), 188 - 202
136. Marciniac B., “Comprehensive Handbook on Hydrosilylation”, Pergamon Press, Oxford, 1992, 1-766;