

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი

ლალი ქემხაძე

ზოგიერთი ორგანოციკლოსილოქსანის პოლიმერიზაცია
მოდIFIცირებული ბუნებრივი ცეოლითების თანაობისას

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო
ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

02.00.06 – მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

ომარ მუკხანიაძე,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი;

ვაჟა ცხოვრებაშვილი,
ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი,
დოცენტი.

სარჩევი

შესავალი.

თავი 1 ლიტერატურის მიმოხილვა

- 1.1. ორგანოციკლოსილოქსანების იონური პოლიმერიზაციის რეაქციები.
- 1.2. ცეოლიტების ზოგადი დახასიათება.
- 1.3. ცეოლიტების მნიშვნელოვანი თვისებები, მათი კატალიზატორებად გამოყენების პირობებში.
 - 1.3.1. იონური მიმოცვლა.
 - 1.3.2. თერმოსტაბილურობა.
 - 1.3.3. მჟავიანობა.
 - 1.3.4. მოლეკულურ – საცრული ეფექტი.
- 1.4. კლინოპტილოლიტის ზოგადი დახასიათება.
- 1.5. კატალიზური რეაქციები ბუნებრივ ცეოლიტებზე.

თავი 2 სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

- 2.1. ზოგიერთი ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქცებში გამოყენებული საწყისი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის კატალიზური თვისებები .
- 2.2. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
- 2.3. ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
- 2.4. 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის(3,3,3-ტრიფტორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანის ცის-, ტრანს-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
- 2.5. მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლიტური კატალიზატორების თანაობისას მიმდინარე ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი.

თავი 3 ექსპერიმენტული ნაწილი

- 3.1. საწყისი ნივთიერებების დახასიათება.
- 3.2. კლინოპტილოლიტის კათიონმოდოფიცირებული ფორმების დამზადება.
 - 3.2.1. H-კლინოპტილოლიტის დამზადება მარილმჟავას ხსნარით დამუშავების პირობებში.
 - 3.2.2. H-კლინოპტილოლიტის დამზადება მარილმჟავას ხსნარით დამუშავების პირობებში.
 - 3.2.3. კლინოპტილოლიტის K-ფორმის მიღება.
- 3.3. ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას.
 - 3.3.1. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
 - 3.3.2. ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
 - 3.3.3. 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის-(3,3,3-ტრიფტორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
 - 3.3.4. ცის-, ტრანს- 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
 - 3.3.5. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია H_2SO_4 -ის თანაობისას.
 - 3.3.6. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაცია KOH-ის თანაობისას.
 - 3.3.7. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის და ჰექსა-მეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია ალდგენილი H-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.
4. დასკვნები.
5. ლიტერატურა.

შესავალი

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

სილიციუმორგანული პოლიმერების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან კლასს წარმოადგენს პოლორგანოსილოქსანები (პოს). პოს-ის წარმოება მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაში სწრაფად იზრდება. ხაზოვანი პოს-ს არ შეიცავენ ნახშირბადის ატომებს მაკრომოლეკულის ძირითად ჯაჭვში. ისინი გამოირჩევიან მაღალი ელასტიურობით. პოს-ის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანესი თვისებაა მათი ელასტიურობა. მათ, სხვა ელასტომერებთან შედარებით, ახასიათებთ ტემპერატურის განსაკუთრებულად ფართო ინტერვალში ელასტიურობის ხანგრძლივად შენარჩუნება. მაგრამ, ამასთანვე, პოს-ების ტექნიკური და საექსპლოატაციო თვისებები მნიშვნელოვნად არის განპირობებული პოლიმერული ჯაჭვის აღნაგობითა და მეტად მგრძნობიარეა სტრუქტურული არაერთგვაროვნებისა თუ მასში არსებული ქიმიურად აქტიური ცენტრების მიმართ. მაგალითად, პოლიდიმეთილსილოქსანები (პდმს), რომლებსაც ჯაჭვის ბოლოში ჰიდროქსილის ჯგუფები აქვთ, თერმოქანგვით დესტრუქციას უკვე $260-270^{\circ}\text{C}$ -ზე განიცდიან. მრეწველობაში

პოს-ის წარმოების ტექნოლოგია დაკავშირებულია გარკვეულ სირთულეებთან. ასე მაგალითად, სინთეზირებულ პოლიორგანოსილოქსანში კატალიზატორის ნარჩენისა და სხვადასხვა მინარევების არსებობა იწვევს პოს-ის საექსპოლოატაციო თვისებების მნიშვნელოვან გაუარესებას. ეს უფრო მკვეთრად გამოიხატება ტემპერატურის ზრდის პირობებში. ზემოთაღნიშნულიდან გამომდინარე ისეთი სილიციუმორგანული პოლიმერების მისაღებად, რომლებიც, მაგალითად, ერთმანეთს უთავსებენ თერმოქანგვით სტაბილურობასა და ელასტიურობას, დღის წესრიგში რჩება პოს-ის სინთეზის მეთოდების დახვეწა. მრეწველობაში პოს-ის მიღების ყველაზე გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს ციკლოსილოქსანების კატალიზური პოლიმერიზაცია. როგორც უკვე ავღნიშნეთ, ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის პროდუქტი საჭიროებს ნარჩენი კატალიზატორის შემდგომ მოცილებას, რისი განხორციელებაც შესაძლებელია გარეცხვისა ან ქიმიური დეზაქტივირების გზით. რაც დაკავშირებულია მრავალ ტექნოლოგიურ სირთულეებთან და ხშირად შემთხვევაში არასრულად ხორციელდება.

გაჩნდა მოსაზრება, რომ ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქცია განხორციელდეს ჰეტეროგენული ბუნებრივი ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას. სავარაუდო იყო, რომ ეს საშუალებას მოგვცემდა სრულად დაგვეშორებინა ერთმანეთისაგან კატალიზატორი და პოლიმერი.

ცნობილია სინთეზური, ასევე ბუნებრივი ცეოლითების მაღალი კატალიზური აქტივობა სამრეწველო მნიშვნელობის მქონე მთელი რიგი ქიმიური რეაქციების მიმართ. მათ შორის, სხვადასხვა ორგა-

ნული ნაერთების პოლიმერიზაციის რეაქციების მიმართაც. მრეწველობაში გამოყენებული სხვა სახის კატალიზატორებისაგან განსხვავებით ცეოლითები წარმოადგენენ განსაზღვრული სტრუქტურისა და ფორმის ზომის მქონე მაღალდისპერსიულ სისტემებს. მათ ფორმში შესასვლელი ვიწრო და პრაქტიკულად ერთნაირი ფორმისა და ზომის ფანჯრები აქვთ, მათ სხვადასხვა კატალიზური პროცესის წარმართვის უნარი გააჩნიათ.

ცეოლითების კატალიზური თვისებები მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული მათ ფოროვან სტრუქტურაზე, აქტიური ცენტრების რაოდენობაზე, ძალასა და ბუნებაზე. ცეოლითური კატალიზატორების მოლეკულურ-საცრული ეფექტი განაპირობებს მათ სელექტიურობას სხვადასხვა ორგანული ნაერთების გარდაქმნის რეაქციაში.

ცეოლითები ხასიათდებიან იონმიმოცვლითი უნარით. მათ სტრუქტურაში, სხვადასხვა ტიპის კათიონების შეყვანა, წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე კატალიზატორების მიღების საშუალებას იძლევა.

აღსანიშნავია, რომ ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი და მისი მოდიფიცირებული ფორმები გამოირჩევიან მაღალი კატალიზური აქტიურობით. ისინი ხასიათდებიან სილიციუმის მაღალი შემცველობით, რაც განაპირობებს მათ მდგრადობას აგრესიული გარემოს მიმართ (ტემპერატურა, მჟავა გარემო და სხვ.). ასევე უნდა აღინიშნოს, რომ კლინოპტილოლიტი ფართოდაა გავრცელებული საქართველოს ტერიტორიაზე (ძეგვი, ხეკორძულა, ჭიათურა, სვირი და სხვ.) და გამოირჩევა სიიაფითა და მოპოვების სიადვილით.

ცნობები კლინოპტილოლიტისა და სხვა ბუნებრივი ცეოლითური კატალიზური აქტიურობის შესახებ სხვადასხვა ორგანული ნაერთის პოლიმერიზაციის რეაქციაში არც ისე დიდია. ხოლო ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას არაა შესწავლილი. აქედან გამომდინარე, ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა:

- ბუნებრივი ცეოლიტის საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების კატალიზატური აქტივობის შესწავლა ზოგიერთი ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებში. საკვლევ ცეოლითად შევარჩიეთ საქართველოს მეცნიერების მიერ კარგად შესწავლილი კლინოპტილოლიტი (ხეკორძულას საბადო) მონომერებად კი ავიღეთ ყველაზე გავრცელებილი და კარგად შესწავლილი სამრეწველო მნიშვნელობის მონომერები ორგანოციკლოსილოქსანები: ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი (D_4), ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანი (D_3), 1,3,5-ტრიმეთილ - 1,3,5 - ტრიფთორპროპილციკლოტრისილოქსანი (F_3), ცის-, ტრანს-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლო-ტრისილოქსანი (ცმფ, ტმფ).

- მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარე ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის ოპტიმალური პირობების განსაზღვრა.

- ორგანოციკლოსილოქსანებში Si-ის ატომთან მდგომი ჩამნაცლებლის ბუნების გავლენის დადგენა აღნიშნული კატალიზატორის თანაობისას ჩატარებულ პოლიმერიზაციის რეაქციაზე.

- მიღებული პოლისილოქსანების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების შესწავლა.

- კლინოპტილოლიტის საწყის და მოდიფიცირებულ ფორმებზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენის შესწავლა რაც საშუალებას იძლევა ვცვალოთ ცეოლითების კატალიზური აქტივობის ბუნება, რაც, თავის მხრივ ეფექტური კატალიზატორის შექმნის და ამ კატალიზატორის მრეწველობაში მიზანმიმართულ გამოყენების საშუალებას იძლევა.

გამოკვლევების შედეგად დადგენილია, რომ წყალბადურ ფორმაში მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტი (HCL) საშუალებას იძლევა მაღალი გამოსავლით მიღებულ იქნას გაუმჯობესებული თერმოჟანგვითი მედეგობის მქონე პოლისილოქსანი. დადგენილ იქნა, რომ სილიციუმის ატომთან მდგომ ჩამნაცვლებლის ზომის ზრდასთან ერთად ბრკოლდება პოლიმერიზაციის პროცესი.

თავი 1

ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. ორგანოციკლოსილოქსანების იონური პოლიმერიზაციის რეაქციები

მაღალმოლეკულური სილიციუმორგანული პოლიმერებიდან, მრეწველობასა და ტექნიკაში ყველაზე ფართო გამოყენება ჰპოვეს პოლიმერებმა, რომლებიც ძირითად ჟაჭვში სილოქსანურ ბმებს (Si-O) შეიცავენ. ასეთი სახის პოლიმერებს პოლიორგანოსილოქსანები (პოს) ეწოდება. სილოქსანური ბმის მაღალი ენერგია და იონური ხასიათი განაპირობებს პოს-ის მდგრადობას აგრესიული გარემოს მიმართ. კერძოდ ისინი იჩენენ მაღალ თერმო- და ყინვამედეგობას, 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.

პოს-ის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების თავისებურებებს, ისეთებს როგორებიცაა შედარებით დაბალი სიბლანტე და ზედაპირული დაჭიმულობა, მაღალი კუმშვადობა, ჰიდროფობურობა, მაღალი დიელექტრიკული თვისებები, მოლეკულების მაღალი დრეკადობა და მოლეკულათაშორისი სუსტი ურთიერთქმედებები განაპირობებენ. ხაზოვანი სტრუქტურიდან კიბისებრ სტრუქტურაში გადასვლისას სილოქსანური ჯაჭვის დრეკადობა კლებულობს.

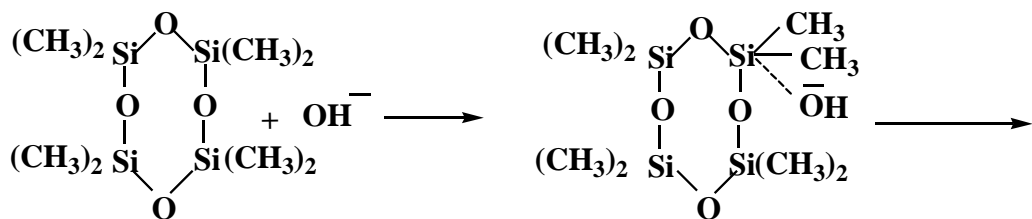
დაბალი მოლეკულური მასის მქონე ხაზოვანი და განტოტვილი პოს-ბი – უფერო ბლანტი სითხეებია; მაღალმოლეკულური ხაზოვანი

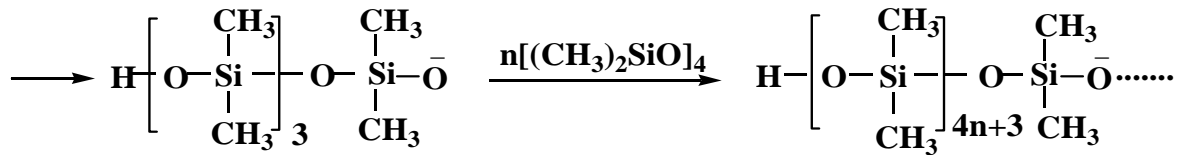
პოს-ბი – ელასტომერები; ხოლო შეკერილი და განტოტვილი – ელასტიური ან მსხვრევადი მინისებრი ნივთიერებებია [1].

სილოქსანური ბმის (SiO) შემცველი სილიციუმორგანულ ნაერთებს აქვთ დიდი პრაქტიკული და მეცნიერული მნიშვნელობა. გასული საუკუნის 50-იან წლებში სახალხო მეურნეობის თითქმის ყველა დარგში, და, აგრეთვე, მედიცინაში შემოიჭრა ჟანგბადშემცველი სილიციუმორგანული პოლიმერები – პოლიორგანოსილოქსანები [2-10], რომელთა მონაცვლეობითი სილიქსანური ბმებით აგებულ სილიციუმ-ჟანგბადოვანი ჩონჩხი გარშემორტყმულია ორგანული ჯგუფებით. პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზისას საწყის და შუალედურ პროდუქტებს წარმოადგენენ სილოქსანური ბმის შემცველი შესაბამისი მონომერები და ოლიგომერები (სილანოლები, სილოქსანოლები, ციკლოსილოქსანები, ალკოქსისილანები და ა.შ.).

პოს-ის სინთეზის ერთ-ერთ ძირითად მეთოდს წარმოადგენს ციკლური ნაერთების პოლიმერიზაცია მჟავა ან ფუძე ბუნების მქონე კატალიზატორების თანაობისას [11-13].

ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს იონური მექანიზმით. კერძოდ, ტუტეების თანაობისას პოლიმერიზაცია მიდის ანიონური მექანიზმით: პროცესის დასაწყისს წარმოადგენს OH⁻ ანიონის კოორდინაცია სილიციუმის ატომთან (სქემა 1).





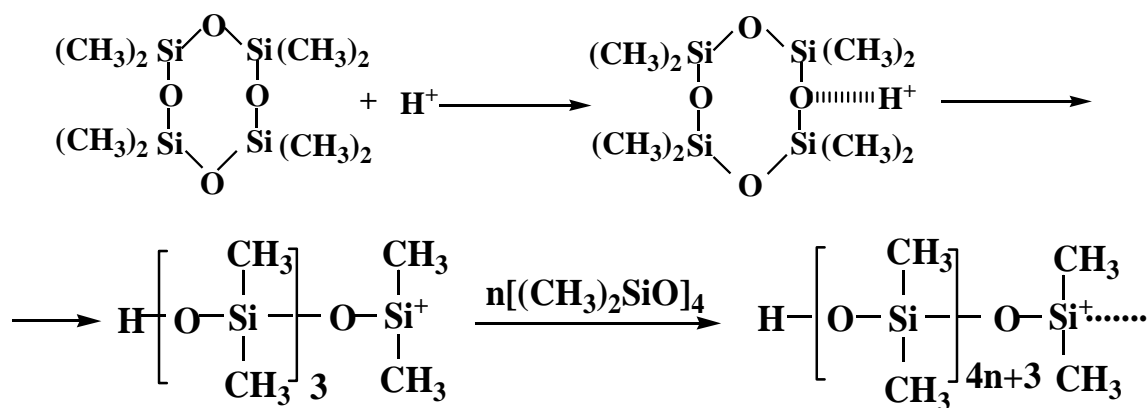
სქემა 1. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ანიონური პოლიმერიზაცია.

სისტემაში მუდმივად არსებული ანტიიონი $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ წარმოადგენს პოლიმერიზაციის მაინიცირებელ ცენტრს.

სილოქსანური ჯგუფის ბიპოლარული ხასიათი მისი კათიონური მექანიზმით პოლიმერიზაციის საშუალებასაც იძლევა, კერძოდ, საყოველთაოდ ცნობილია, რომ გოგირდმჟავა ახდენს ორგანოციკლოსილოქსანების კათიონურ პოლიმერიზაციას შემდეგი სქემის მიხედვით (სქემა 2) [14].

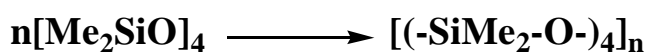
ნაჩვენებია, რომ გოგირდმჟავას თანაობისას მიმდინარე ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაციის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულად იზრდება გოგირდმჟავას კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად [15].

ექვსწევრა ციკლები პოლიმერიზაციის რეაქციებში რვაწევრა ციკლებზე უფრო აქტიურები არიან, რაც განპირობებულია მათი უფრო დიდი დაძაბულობით. პროცესის სიჩქარე დამოკიდებულია სილიციუმის ატომთან ბმული ჯგუფების ბუნებაზე (კლებულობს რიგში $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5$), და, აგრეთვე, სილიციუმის ატომთან მდგომ ორგანული რადიკალების სივრცულ განლაგებაზე. მაგალითად, ცმფ უფრო სწრაფად განიცდის პოლიმერიზაციას ვიდრე მისი ტრანს იზომერი [14].



სქემა 2. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის კათიონური პოლიმერიზაცია.

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



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

მიღებული პოლიმერის საშუალო მოლეკულური მასა არ არის დამოკიდებული რეაქციის ტემპერატურაზე, მაგრამ იცვლება კატალიზატორის კონცენტრაციის უკუპროპორციულად [16-18].

ცნობილია, რომ ექვსწევრა ციკლები, ისეთები, როგორცაა D₃, არიან ბევრად უფრო დაძაბულები, ვიდრე სილიციუმის ატომების დიდი რაოდენობის შემცველი ციკლები და ამის შედეგად ისინი

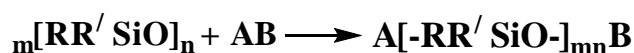
უფრო სწრაფად განიცდიან პოლიმერიზაციას [19,20]. ასე, მაგალითად, D₃-ის პოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარე ორჯერ უფრო მეტია D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარეზე.

ელექტრონული ზემოქმედების, ისევე როგორც ციკლის დაძაბულობის ეფექტი ნაჩვენებია F₃ – ის მაგალითზე. მათი აქტიურობა 4-5-ჯერ მეტია (Me₂SiO)₃ და 400-ჯერ მეტი ვიდრე (Me₂SiO)₄ [21].

ტრიფტორპროპილის ჯგუფით განპირობებული ელექტროფილური ეფექტი, ხელს უწყობს სილიციუმის ატომის ნუკლეოფილურ შეტევას. დიმეთილსილოქსანების პოლიმერიზაციის შესაძლებლობა, ტუტე კატალიზატორებისა და მეოთხედი ამონიუმის ფუძეების თანაობისას პირველად აჩვენა ჰაიდმა [22]. რეაქციის უნარიანობის მიხედვით დადგენილია ფუძეების შედარებითი აქტიურობის მწკრივი: CsOH > RbOH > KOH > NaOH > LiOH. რეაქციის უნარიანობის ასეთი გამოვლინება ნაწილობრივ აისახება ტუტე ლითონის იონური რადიუსის შემცირებით.

პოლიმერიზაციის რეაქციებში ფუძეები გამოიყენება წყალხსნარებისა და მარილის სახით, გამხსნელის თანაობისას და მათ გარეშე [23].

ციკლოსილოქსანები, ურთიერთქმედებისას აგენტის კატალიზურ რაოდენობასთან, რომელიც ხლექს SiO-ბმას, წარმოიქმნება პოლიმერი, რომელიც ჯაჭვის ბოლოებში ბლოკირებულია კატალიზატორის დაშლილი მოლეკულით:



ვინაიდან სილოქსანური ბმა მდგრადია ჰომოლიტური გახლეჩის მიმართ, ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია რადიკალური რეაქ-

ციების ინიციატორების გავლენით საკმაოდ დიდ პრობლემას წარმოადგენს (ლიტერატურაში არ მოიპოვება ინფორმაცია ციკლოსილოქსენების რადიკალური პოლიმერიზაციის შესახებ).

ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ნულკეოფილური ან ელექტროფილური რეაგენტების ზემოქმედებით მიმდინარეობს იონური მექანიზმით, მზარდი ჯაჭვის დადებითი ან უარყოფითი სარეაქციო ცენტრების მონაწილეობით. იონური პოლიმერიზაციის პროცესის ზოგადი კანონზომიერებები, აგრეთვე, დამახასიათებელია ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციისათვის. მიუხედავად კატალიზატორის ბუნებისა, ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია შეიცავს რამოდენიმე ელემენტარულ სტადიას:

1. პოლიმერიზაციის ინიცირება (აქტიური ცენტრების წარმოქმნა, რომელთა რეაქციისუნარიანობა არ იცვლება პოლიმერიზაციის პროცესში). ამ სტადიაზე წარმოიქმნება ხაზოვანი ოლიგომერი სილოქსანური რგოლების იმავე რიცხვით, რამდენიც აქვს საწყის ციკლოსილოქსანს.

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

3. ჯაჭვის გაწყვეტა (აქტიური ცენტრების დაღუპვა).

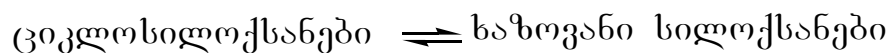
4. ჯაჭვის გადაცემა. იმ შემთხვევაში, როცა აქტიური ცენტრის დაღუპვისას რეგენერირდება კატალიზატორი ან წარმოიქმნება სხვა აქტიური ნაწილაკი, რომელიც ხლექს ციკლოსილოქსანს და ხდება

ახალი მაკრომოლეკულების ცენტრი, ხდება მოლეკულური ჯაჭვის გაწყვეტა და არა კინეტიკურის.

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

პოლიმერიზაციის პროცესის მსვლელობისას აქტიური ცენტრები უტევენ როგორც ციკლოსილოქსანის ასევე ხაზოვანი პოლიმერის სილოქსანურ ბმებს. არადაძაბული ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციისას, რომლებშიც სილოქსანური ბმის ენერგია ახლოსაა პოლიმერის ბმის ენერგიისა, აქტიური ცენტრები ხლეჩენ $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ბმებს როგორც ციკლში, ასევე ხაზოვან მაკრომოლეკულაში [11]. (დასახვეწია)

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



მოცემული წონასწორობის მდგომარეობა დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე, რომელთაგან ყველაზე მნიშვნელოვანია—სისტემაში სილოქსანური რგოლების კონცენტრაცია, სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების ბუნება და ტემპერატურა. ინერტული გამხსნელის შეყვანა ანაცვლებს წონასწორობას მარცხნივ. განზავებისას, ციკლოსილოქსანების წონასწორული კონცენტრაცია იზრდება $(\text{RR}'\text{SiO})_n$ ($n=11\div 40$), ძირითადად ციკლოტეტრასილოქსანებისა და ციკლოპენტასილოქსანების ხარჯზე. ციკლოსილოქსანების ($n=11\div 40$) წონასწორული კონცენტრაცია რჩება მუდმივი [24,25].

წონასწორული მდგომარეობა ციკლოსილოქსანებსა და ხაზოვან ციკლოსილოქსანებს შორის არ არის დამოკიდებული კატალიზატორის (ფუძე ან მჟავა) [26,27] და გამხსნელის (ტოლუოლი, ქსილოლი, იზოოქტანი, ქლორბენზოლი [28], აცეტონი ან მეთილეთილკეტონი [29] ბუნებზე და, ძირითადად, განისაზღვრება სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების ბუნებით. ამ ჩამნაცვლებლების მოცულობის ზრდასთან ერთად წონასწორობა იხრება მარცხნივ.

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

ციკლოსილოქსანების $(RCH_3SiO)_n$ პოლიმერიზაციისას მასაში, პოლიმერის წონასწორული კონცენტრაცია, ჩამნაცვლებლის (R) ბუნებაზე დამოკიდებულებით მცირდება რიგში: $R = H > CH_3 > CH_3CH_2 > CH_2CH_2CH_3 \approx C_6H_5 \gg CH_2CH_2CF_3$ [24, 30].

ციკლოსილოქსანების $(RCH_3SiO)_n$ წონასწორული კონცენტრაციები როცა $n=4$ და $n=5$ იზრდება რიგში $R = H < CH_3CH_2 < CH_3CH_2 \cdot CH_2 < CH_3CH_2CH_2 \cdot$. დიდი ციკლებისათვის ($n>10$) შეიმჩნევა უკუპროპორციული დამოკიდებულება. ციკლოსილოქსანების წონასწორული კონცენტრაცია მცირდება ჩამნაცვლებკლის ზომის ზრდასთან ერთად [30].

ციკლოტრისილოქსანების წონასწორული კონცენტრაცია ყოველთვის მინიმალურია (1 წონით %-ზე ნაკლები) [31], რაც, ცხადია განპირობებულია ექვსწევრა ციკლის დაძაბულობით.

თერმოდინამიკურად უფრო მდგრადია ციკლოტეტრასილოქსანი და ციკლოპენტასილოქსანი, რომელთა შემცველობა წონასწორობისას

მაქსიმალურია. სილოქსანური ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად მისი ბოლოების რგოლებად შეკვრის ალბათობა მცირდება.

წონასწორული მდგომარეობა ციკლოსილოქსანებსა და ხაზოვან ციკლოსილოქსანებს შორის როგორც ხსნარში ასევე მასაში, [26,32] შრომების მონაცემების მიხედვით, არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. მიუხედავად ამისა, ციკლოტეტრა- და ციკლოპენტა-სილოქსანების პოლიმერიზაცია და აგრეთვე სილიციუმის ატომთან მდგომი მეთილური ან 3,3,3-ტრიფტორპროპილური ჯგუფების მქონე სილოქსანური პოლიმერების დესტრუქცია მიმდინარეობს ან ტემპერატურის მცირე რაოდენობის გამოყოფით, ან მისი შთანთქმით [33].

როგორც ჩანს, სწორედ ამით შეიძლება აიხსნას ის, რომ D₄-ის პოლიმერიზაციის დროს ტემპერატურის ზრდისას პოლიმერის გამოსავალი მცირდება [34].

წონასწორობის წანაცვლება მარცხნივ სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების მოცულობის და დამაბულობის ზრდასთან ერთად, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია მხოლოდ პოლიმერების ენტროპიის შედარებით შემცირებასთან, ვინაიდან ციკლოსილოქსანებში მეთილური ჯგუფების როგორც ელექტროდონორული (პროპილური) ასევე ელექტრონოაქცეპტორული (3,3,3-ტრიფტორპროპილური) ჯგუფებით ჩანაცვლებისას ციკლის დამაბულობა იზრდება. ციკლის დამაბულობის ზრდა კი უნდა ანაცვლებდეს წონასწორობას მარჯვნივ, ანუ ციკლოსილოქსანებისკენ [33].

დაბალი წონასწორული კონცენტრაციის გამო მაღალმოლეკულური პოლისილოქსანები, განსაკუთრებულად კი სილიციუმის ატომთან მდგომი პოლარული ჩამნაცვლებლებით, შეიძლება მიღებულ იქნას

მაღალი გამოსავლით მხოლოდ იმ ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციით, რომელთა წონასწორული კონცენტრაცია მცირეა, და ამასთან პოლიმერიზაცია უნდა ტარდებოდეს ისეთ პირობებში, რომლებიც გამორიცხავენ პოლიმერებში სილოქსანური ბმის გახლეჩვას [35].

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

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

ციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის ყველაზე აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ ჰიდროჟანგები, ალკოჰოლატები, ფენოლატები, სილანოლატები, სილოქსანოლატები და მრავალი სხვა. უფრო ღრმად არის შესწავლილი ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ტუტე მეტალების ჰიდროჟანგების, მეოთხეული ამონიუმის და ფოსფონიუმის ტუტეების და მათ წარმოებულების – სილოქსანოლატების თანაობისას [36].

[37] შრომის ავტორების მიერ ნაჩვენებია, რომ მეთილფენილციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარე იზრდება რიგში $D_4 < AD_3 < A'D_3 < A_2D_2 < A_3D \approx A_4$, სადაც A-მეთილფენილსილოქსანური, A'- დიფენილსილოქსანური, D - დიმეთილსილოქსანური რგოლია. [38] შრომის მონაცემებით D_3 -ში მეთილური ჟგუფების არმატული ჯგუფებით ჩანაცვლებისას ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია იზრდება რიგში $D_3 < AD_2 < A'D_2 < A_2D < A'_2D < A_3$. A'_2D , უფრო

ნელა განიცდის პოლიმერიზაციას ვიდრე მისი იზომერი- A_2D , როგორც ჩანს ფენილური ჯგუფების სტერიული ზემოქმედების გამო.

ციკლოსილოქსანების ანიონური პოლიმერიზაციის დროს, პოლიმერის მოლეკულური წონა იზრდება $M:Si$ თანაფარდობის შემცირებისას, სადაც M -ტუტე მეტალის ატომია [39]. კატალიზატორის მცირე კონცენტრაციის პირობებში (1,78 მმოლი/კგ-მდე) პოლიმერიზაციის ხარისხი კატალიზატორის კონცენტრაციის უკუპროპორციულია. კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად ქვემოთ მოყვანილი განტოლების მიხედვით ექსპონენციალურად მცირდება [40].

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

სადაც c – კატალიზატორის კონცენტრაციაა.

D_4 -ის ანიონურ პოლიმერიზაციისას ბლოკში, ტუტე მეტალის ზემოქმედებით, პროცესის ტემპერატურის ცვლილება არ ახდენს გავლენას პოლიმერის მოლეკულურ მასაზე და მცირედ მოქმედებს მის გამოსავალზე [41,42]. D_4 -ის პოლიმერიზაციის შემთხვევაში, α -მეთილსტიროლის და $Na-K$ -შენადნობის ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული “ცოცხალი” პოლიმერის გავლენით ტეტრაჰიდროფურანის ხსნარში, ტემპერატურის ზრდისას პოლიმერიზაციის ხარისხი ოდნავ მცირდება.

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

ელექტრონო-აქცეპტორული ჩამნაცვლებლები, ზრდიან რა ეფექტურ დადებით მუხტს სილიციუმის ატომზე, აადვილებენ მის ნუკლეოფილურ შეტევას ფუძით. ამის შედეგს წარმოადგენს ანიონური პოლიმერიზაციის დაჩქარება, ციკლოსილოქსანებში მეთილური ჯგუფების ვინილური, ფენილური ქლორფენილური და ა.შ. ჯგუფებით ჩანაცვლებისას [43, 44]. D₄-ში მეთილური ჯგუფების შეცვლა ელექტრონო-დონორულ ჯგუფებზე—ეთილური [52], პროპილური [53] ან უფრო გრძელ ალკილურ ჯგუფებზე (C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₉H₁₉, C₁₀H₂₁) [54] ამცირებს ფუძეების თანაობისას მიმდინარე ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის სიჩქარეს [43, 45].

ნებისმიერ ნაერთს, რომელსაც აქვს უნარი გახლიჩოს სილოქსანური ბმა ელექტროფილური მექანიზმით, შეუძლია გამოიწვიოს ციკლოსილოქსანების კათიონური პოლიმერიზაცია. მაგრამ, კათიონური პოლიმერიზაციის იმ კატალიზატორების რიცხვი, რომელიც გამოიყენება პრაქტიკაში არც თუ ისე დიდია [46]. ყველაზე მეტად შესწავლილია გოგირდმჟავას მოქმედების მექანიზმი.

მაღალმოლეკულური პოლიმერების სინთეზის დროს, კონცენტრირებული გოგირდმჟავა გამოიყენება საკმაოდ დიდი რაოდენობებით (1–2 წონითი %). პოლიმერიზაციის პროცესი ორ სტადიად მიმდინარეობს. პირველ სტადიაზე, კონცენტრირებული გოგირდმჟავას თანაობისას, ოთახის ტემპერატურაზე წარმოიქმნება დაბალმოლეკულური პოლიმერი. მეორე სტადიაზე, პოლიმერიზაციის რეაქციის დამთავრებისას სარეაქციო მასაში ემატება წყალი (H₂SO₄-ის წონის 50%), რის შემდეგაც პოლიმერის მოლეკულური მასა მკვეთრად ეცემა, ხოლო

შემდეგ რამოდენიმე დღე ამის განმავლობაში მკვეთრად იზრდება საჭირო ზომამდე [47]

ავტორების [48] მიერ შესწავლილია შერეული არილ (ალკილ)-ციკლოტეტრასილოქსანების კათიონური პოლიმერიზაცია გოგირდმჟავას და ეთილგოგირდმჟავას თანაობისას. ციკლოსილოქსანების აღნიშნულ მჟავებთან ურთიერთქმედებისას ადგილი აქვს ციკლების გახსნას და მათ შემდგომ პოლიმერიზაციას მაღალმოლეკულური ნაერთის წარმოქმნით. ციკლების გახსნის სიჩქარე და პოლიმერის საწყისი ზრდა დამოკიდებულია კატალიზატორის ბუნებაზე, გამოყენებული მჟავას კონცენტრაციაზე და რეაქციის ტემპერატურაზე. ერთსა და იმავე ტემპერატურაზე გოგირდმჟავა აკატალიზებს პოლიმერიზაციას ეთილგოგირდმჟავა –ზე ორჯერ უფრო სწრაფად. ჰეფტამეთილფენილციკლოტეტრასილოქსანის, ჰექსამეთილდიფენილციკლოტეტრასილოქსანის და ჰეფტამეთილქლორ-ფენილციკლოტეტრასილოქსანის, ციკლების გახსნის სიჩქარე ერთმანეთისაგან განსხვავდება. ასე მაგალითად, 5 საათში მიღებული პოლიმერის რაოდენობა შესაბამისად შეადგენდა 52%, 45% და 41%. ანუ ციკლში ფენილური ჯგუფების რაოდენობაზე და ფენილურ ჯგუფში ქლორის ატომის შეყვანაზე დამოკიდებულებით ადგილი აქვს პოლიმერიზაციის სიჩქარის შემცირებას.

1.2. ცეოლიტების ზოგადი დახასიათება

ცეოლიტები წარმოადგენენ ალუმოსილიკატების კრისტალოჰიდრატებს. ისინი ფართოდ არიან გავრცელებული ბუნებაში და ასევე

მიიღებიან სინთეზური გზით. დანალექ ქანებში ბუნებრივი ცეოლითების საბადოები გვხვდება ყოფილ საბჭოთა კავშირის ტერიტორიაზე: აშშ-ში, იაპონიაში, ბულგარეთში, უნგრეთში, იტალიაში, აღმოსავლეთ აფრიკაში, ახალ ზელანდიაში და სხვ.

ცეოლითური ტუფების დიდი საბადოებია აღმოჩენილი საქართველოს ტერიტორიაზე (ძეგვი, ხეკორძულა, თეძამი და სხვ.), რომლებიც იწვევენ დიდ ინტერესს, ვინაიდან ხასიათდებიან ცეოლითის მაღალი შემცველობით (90%-მდე) და მათი ჩაწოლის ხელსაყრელი პირობებით, ანუ ეს იძლევა მათი ღია კარიერული დამუშავების საშუალებას.

ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევამ განაპირობა მათი ფართო გამოყენება მეცნიერებასა და ტექნიკის მრავალ დარგში [49-52]

ცეოლითების კრისტალური სტრუქტურა შექმნილია $[SiO_4]$ და $[AlO_4]$ ტეტრაედრებით. ეს ტეტრაედრები საერთო წვეროებით გაერთიანებულნი არიან ღრუებით და არხებით გამსჭვალულ სამგანზომილებიან კარკასში, რომლებშიც იმყოფებიან კათიონები და წყლის მოლეკულები. კათიონები წარმოადგენენ პერიოდული სისტემის I და II ჯგუფების ელემენტებს, კერძოდ ნატრიუმს, კალიუმს, მაგნიუმს, კალციუმს, სტრონციუმს და ბარიუმს. კათიონები საკმაოდ მოძრავები არიან და სხვა კათიონებთან მიმოცვლის უნარი გააჩნიათ. ზოგიერთ ცეოლითში შესაძლებელია თანდათანობით და შექცევადად ცეოლითური წყლის მოშორება, ხოლო ზოგიერთში, როგორც ბუნებრივ ასევე სინთეზურში, კათიონების მიმოცვლას და დეჰიდრატაციას თან სდევს კარკასის ცვლილებები. ცეოლითების დეჰიდრირების შედეგად მიიღება წვრილფოროვანი სხეული, რომელშიც ფორეისა და

არხების ჯამური მოცულობა ხშირად აღწევს მთელი მოცულობის 20%-ს. ფოროვან სტრუქტურაში შემავალ ფანჯრების დიამეტრს აქვს მოლეკულური ზომები, რომლებიც იცვლება 3-დან 9 Å.

ცეოლითების კრისტალურ სტრუქტურა ძირითადად განპირობებულია ბმის ბუნებით, ე.წ. მეორადი სტრუქტურული ერთეულების ურთიერთგანლაგებით [49].

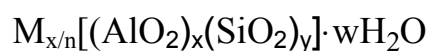
ცეოლითური კარკასის პირველად სტრუქტურულ ერთეულს წარმოადგენს ტეტრაედრი, რომლის ცენტრშიც იმყოფება სილიციუმის ან ალუმინის ატომი, ხოლო წვეროებში ჟანგბადის ოთხი ატომია განლაგებული. ჟანგბადის ყოველი ატომი საერთოა ორი ტეტრაედრისათვის. ამის შედეგად ყველა ტეტრაედრის ერთობლიობა წარმოქმნის უწყვეტ კარკასს.

ცეოლითების კრისტალურ სტრუქტურაზე არსებით გავლენას ახდენს $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ თანაფარდობა. ბუნებრივ ცეოლითებში Si/Al თანაფარდობა შეადგენს 1÷6. თანაფარდობის ქვედა ზღვარი ლევენშტეინის წესით განისაზღვრება, რომლის მიხედვითაც ალუმინსილიკატურ კარკასში ალუმინის შემცველობა არ შეიძლება აღემატებოდეს სილიციუმის შემცველობას, რადგან ცეოლითებში გვხვდება Si-O-Si, Si-O-Al ბმები, და არა Al-O-Al ბმა [53-55]. ამიტომ, შეფარდება Si/Al არ შეიძლება იყოს ერთზე ნაკლები. AlO_4 ტეტრაედრები ვერ შეუერთდებიან სხვა AlO_4 ტეტრაედრებს საერთო ჟანგბადის ატომით და $\text{Si}/\text{Al}=1$ შემთხვევაში სილიციუმისა და ალუმინიუმის ტეტრაედრების მონაცვლეობით მოწესრიგებული კარკასი წარმოიქმნება.

ცეოლითის სტრუქტურის შემადგენლობაში მყოფი სილიციუმის ატომების შეფარდება ალუმინის ატომების მიმართ შეიძლება ვცვალოთ კრისტალური კარკასის ტიპისა ან ცეოლითის სინთეზის პირობების შეცვლით. შეიძლება მაგალითად მიღებულ იქნას პენტასილის ტიპის ცეოლიტი, რომელიც მხოლოდ სილიციუმის ატომებს შეიცავს [56], მაგრამ, როგორც უკვე აღვნიშნეთ არსებობს ალუმინის შემცველობის ზედა ზღვარი.

ტეტრაედრებში Si^{4+} ატომების Al^{3+} ატომებით იზომორფული ჩანაცვლება განაპირობებს კარკასის უარყოფით მუხტს, რომლებიც სტრუქტურის არხებში განლაგებული დადებითად დამუხტული კათიონებით კომპენსირდება. არხებში მყოფი კათიონები ადვილად განიცდიან ჩანაცვლებას და მათ მიმოცვლით კათიონებს უწოდობენ. მათგან განსხვავებით ჩვეულებრივ პირობებში სილიციუმისა და ალუმინის ატომები არ მიმოიცვლებიან და მათ ტეტრაედრულ ან კარკასულ ატომებს უწოდებენ [57]. თუმცა სინთეზურ ცეოლიტებში შესაძლებელია მათი ჩანაცვლება Ga, Ge, Fe, P, B, Ti, Zn [58,59].

ზოგადად, ცეოლიტების ქიმიური შედგენილობა შემდეგი ფორმულით შეიძლება გამოისახოს:



სადაც M- n ვალენტობის მქონე კათიონია; W- წყლის მოლეკულების რაოდენობაა, ხოლო x/n შეფარდება სტრუქტურის მიხედვით ღებულობს მნიშვნელობებს 1-დან 5-მდე; $x \geq 2$, ვინაიდან AlO_4 ტეტრაედრები უერთდება მხოლოდ SiO_4 ტეტრაედრებს; ფორმულის ნაწილი კვადრატულ ფრჩხილებში გამოსახავს კარკასის შედგენილობას [49].

ასეთი შედგენილობის ცეოლითები წარმოიქმნებიან ბუნებაში, გარდა ამისა შესაძლებელია მათი სინთეზი. ცნობილია ორმოცამდე ბუნებრივი და დაახლოებით ასი სინთეზური კლინოპტილოლიტი, თუმცა პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვთ მხოლოდ რამოდენიმე ტიპს.

ცეოლითების უნიკალური თვისებები განაპირობებს მათ გამოყენებას ქიმიური ტექნოლოგიის მრავალ პროცესში (ჰიდროკრეკინგი წყალბადის თანაობისას და მაღალი წნევის პირობებში მიმდინარე კატალიზური კრეკინგი, გოგირდ- და აზოტმემცველი მინარევების მოცილება ნავთობის ფრაქციებიდან, ნავთობქიმიური სინთეზი და სხვ.). ცეოლითების მეშვეობით განხორციელებულ იქნა აქამდე უცნობი პროცესები, ასე მაგალითად, ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას მეთილის სპირტიდან შესაძლებელია მიღებულ იქნას ნახშირწყალბადების ფართო სპექტრი ალკილარომატული ნაერთების ჩათვლით. ვინაიდან მეთანოლი ადვილად მიიღება ნახშირისგან და ბიომასისგან, მომავალში, ნავთობის შეზღუდული მარაგის გამო, ეს მეთოდი ნავთობქიმიური სინთეზის ნედლეულის წარმოების ძირითადი მეთოდი შეიძლება გახდეს [60]. ცეოლითები იჩენენ ისეთ თვისებებს, რომლებიც არ ახასიათებთ ამორფულ კატალიზატორებს. ეს განაპირობებს ცეოლითების დიდ პრაქტიკულ მნიშვნელობას როგორც ადსორბციული და კატალიზური პროცესების ინტენსიფიკატორებს [61].

[62] ნაშრომში განხილულია ცეოლითების თავისებურებანი და იონმიმოცვლითი თვისებები. აგრეთვე განხილულია მიმოცვლის ხარისხის გავლენა, კათიონური ფორმის მიღების, მიმოცვლითი კათიონის ბუნების გავლენა ცეოლითის კატალიზურ თვისებებზე.

მოცემულია ინფორმაცია ნავთობის კრეკინგის და ჰიდროკრეკინგის პროცესში, პარაფინების ჰიდროპოლიმერიზაციის C_5/C_6 , არომატული ნახშირწყალბადების იზომერიზაციის C_8 , ტოლუოლის დისპროპორციონირების, ალკანების და ალკენების დაჟანგვის, მეთანოლის ბენზინად გარდაქმნის, ფიშერ-ტროპის რეაქციებში ცეოლითების გამოყენების შესახებ.

ჩვენი სამუშაოს სპეციფიკიდან გამომდინარე ლიტერატურულ მიმოხილვაში ძირითად ყურადღებას გავამახვილებთ ცეოლითის კატალიზურ თვისებებზე.

კატალიზი იყო და არის ცეოლითების შესწავლისა და გამოყენების ერთ-ერთი ძირითადი მიმართულება. გასული საუკუნის 60-იანი წლებიდან ტარდება კვლევები კატალიზურ რეაქციებზე, როგორც ბუნებრივი, ასევე სინთეზური ცეოლითების თანაობისას. ამასთან დიდი ყურადღება ეთმობა ცეოლითური და ცეოლითის შემცველი კატალიზური სისტემების გამოყენების ახალი სფეროებისა და შესაძლებლობების ძიებას. ცნობილია მრავალი ორგანული და არაორგანული რეაქციები, რომლებშიც დადგენილია ამ კატალიზატორების ეფექტურობა [49].

სინთეზური ცეოლითებისა და ცეოლითშემცველი კატალიზატორებთან ერთად მთელ მსოფლიოში ფართოდ გამოიყენება ბუნებრივი ცეოლითები როგორც ორგანული რეაქციების კატალიზატორები. ბუნებრივი ცეოლითების რამდენიმე ათეული მილიონი ტონა, მთელს მსოფლიოში მოპოვებული მილიარდობით ტონიდან, გამოსადეგია კატალიზში [50]. ბუნებრივი ცეოლითების მრავალი სახეობის არსებობა, მათი სიახვე, მიზნობრივი მინერალებით

ცეოლითური ქანების გამდიდრების მეთოდების შემუშავება და სრულყოფა მათი გამოყენების სფეროს გაფართოვების სტიმულს იძლევა.

ამ დროში ცეოლითური სისტემების ფიზიკო-ქიმიური მედოდებით შესწავლის შედეგად დაგროვდა დიდი ექსპერიმენტული და თეორიული მასალა, რომელიც საშუალებას იძლევა მის საფუძველზე შეიქმნას მოცემული თვისებების მქონე ცეოლითური კატალიზატორების დამზადების მეცნიერული საფუძვლები.

როგორც აღნიშნულ იქნა ცეოლითური კარკასის აღნაგობის თავისებურებას წარმოადგენს მასში არხებისა და ღრუების არსებობა, მათი ზომები მოლეკულთა ზომების თანაზომიერია, რაც განაპირობებს ცეოლითების მაღალ სელექტიურობას ადსორბციულ და კატალიზურ პროცესებში [63].

ცეოლითების თვისებები განისაზღვრება არა მარტო მათი კრისტალური სტრუქტურის თავისებურებებით, არამედ ქიმიური შედგენილობითაც. ცეოლითების კლასიფიკაციის ერთ-ერთი მთავარი მახასიათებელი სიდიდეა ცეოლითის კარკასში არსებული სილიციუმისა და ალუმინის ატომების თანაფარდობა, რომელსაც მოდული ეწოდება. აქედან გამომდინარე ცეოლითებს ყოფენ სილიციუმის დაბალი მაღალი და ზემოდალი შემცველობის მქონე ცეოლითებად [64]. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - სილიკატური მოდული განაპირობებს ცეოლითების სიმტკიცეს, რომელიც ქმნის კრისტალური მესერის ფუძეს [65]. რაც უფრო მაღალია მოდულის მნიშვნელობა ერთი სტრუქტურული ტიპის ცეოლითში, მით უფრო მეტია ცეოლითების მდგრადობა აგრესიული გარემოს მიმართ (თერმო- და

მჟავამდეგობა), ადსორბციული მოცულობა და კატალიზური აქტივობა. ეს ვლინდება როგორც სუფთა ცეოლითებისთვის ასევე ცეოლითშემცველი კატალიზატორებისათვის [66].

ბუნებრივია, რომ პრაქტიკული გამოყენებისთვის ცეოლიტებს უნდა გააჩნდეთ მთელი რიგი საჭირო ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, რომლებითაც განისაზღვრება მათი პრაქტიკული გამოყენების პირობები. მათ შორის უნდა გამოიყოს შემდეგი თვისებები: მაღალი თერმომედეგობა, მდგრადობა აგრესიული გარემოს მიმართ, საკმაოდ დიდი მექანიკური სიმტკიცე, რაც საშუალებას იძლევა მივიღოთ საჭირო ფორმისა და ზომის, ცვეთის მიმართ მედეგი მარცვლები. გარდა ამისა, განსაკუთრებულად უნდა აღინიშნოს მათი ხელმისაწვდომობა და სიაფე, რაც ბუნებრივ ცეოლიტებს კონკურენტუნარიანს ხდის სინთეზური მოლეკულური საცრების მიმართ.

ზემოთ ჩამთვლილი თვისებები განსაზღვრავენ ცეოლიტის მრავალჯერადი რეგენერაციის უნარს, მისი ადსორბენტად, კატალიზატორად, იონმიმომცველად და სხვ. გამოყენებისას.

აუცილებელ ფიზიკო-ქიმიური თვისებებთან ერთად, ცალკეული ბუნებრივი ცეოლიტების გამოყენების პერსპექტივისთვის განმსაზღვრელია მათი გავრცელება, მოპოვების სიმარტივე, მინერალური სისუფთავე და სხვ [67].

ცეოლიტები წარმოადგენენ ძალიან ეფექტურ ჰეტეროგენულ კატალიზატორებს. ცეოლიტების ერთ-ერთ დადებით თვისებას წარმოადგენს ორგანული გარდაქმნების ფართო ინტერვალი, რომლებშიც ისინი იჩენენ აქტიურობას და სელექტიურობას. ძალიან ბევრი ქიმიური რეაქცია კატალიზდება ცეოლიტების მიერ. რეაგენტებისა და

წარმოქმნილი ნივთიერებების მოლეკულების ზომები ცეოლითებზე კატალიზის შემზღუდავ ფაქტორს წარმოადგენს. ცეოლითების თანაობის მიმდინარე ნივთიერების გარდაქმნის სიჩქარე რეაგენტების ან მიღებული მოლეკულების ფორმებში შეღწევის სიჩქარით განისაზღვრება. მიუხედავად იმისა, რომ ასეთ პირობებში აქტიური ცენტრები გამოიყენება არასრულად, ცეოლითების მაღალი აქტიურობა ამართლებს მათ გამოყენებას.

ცეოლითური კატალიზატორების გამოყენებას ართულებს, დაბალი სელექტიურობის უნარი. ცეოლიტების მოდიფიცირება, მაქსიმალური სელექტიურობის მიღების მიზნით, წარმოადგენს საკმაოდ რთულ ამოცანას. ამიტომ საჭიროა არა მხოლოდ რეაქციის მექანიზმის გაგება, არამედ ცეოლითების ქიმიის დეტალური ცოდნა.

ცეოლითურ კატალიზატორზე მიმდინარე რეაქციების სიჩქარე და მიმართულება დამოკიდებულია შემდეგ ფაქტორებზე:

- 1) ცეოლითების ფორმების ზომებზე
- 2) სილიციუმისა და ალუმინის ატომების შეფარდებაზე
- 3) იონური მიმოცვლის უნარის მქონე კათიონების ბუნებაზე
- 4) იონური მიმოცვლის ხარისხზე.

აგრეთვე, ექცევა ყურადღება ცეოლითური კატალიზატორების აქტიურობის და სელექტიურობის გამაძლიერებელი მოლეკულების გავლენას, და, აგრეთვე, მათი თვითმოწამვლის ეფექტს.

კატალიზური რეაქციის დეტალური მექანიზმის დადგენისათვის აუცილებელია ისეთი პარამეტრების განსაზღვრა, როგორცაა სიჩქარე, სელექტიურობა და მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგია, თუმცა ეს მონაცემები არასაკმარისია. მიუხედავად ამისა ცეოლიტების თანაობ-

ბისას მიმდინარე კატალიზური რეაქციების მექანიზმს ადგენენ მხოლოდ ამ პარამეტრების განსაზღვრით. ზოგიერთ შემთხვევაში მექანიზმს საზღვრავენ ცეოლითებზე და სხვა მჟავური ტიპის მყარ კატალიზატორებზე მიმდინარე ერთი და იგივე რეაქციების კინეტიკური პარამეტრების შედარების საფუძველზე. აქედან გამომდინარე, ცეოლითებზე მიმდინარე არც თუ ისე ბევრი რეაქციის მექანიზმი არის შესწავლილი დეტალურად [68]

1.3 ცეოლიტების მნიშვნელოვანი თვისებები, მათი კატალიზატორებად გამოყენების პირობებში.

1.3.1. იონური მიმოცვლა

ცეოლიტის ღრუებსა და არხებში მდებარე კათიონები შეიძლება მიმოცვლილ იქნას სხვადასხვა ბუნებისა და ვალენტობის მქონე კათიონებთან, რაც საშუალებას იძლევა შევიყვანოთ ცეოლიტებში კატალიზურად აქტიური ელემენტები. კათიონების ბუნების და მიმოცვლის ხარისხის შეცვლის შედეგად შესაძლებელია მიღებულ იქნას სხვადასხვა თვისებების მქონე კატალიზატორები. იონური მიმოცვლის საშუალებით ცეოლიტში შესაძლებელია პოლივალენტური კათიონების შეყვანა, რის შედეგადაც ცეოლიტში ადფგილი აქვს დადებითი მუხტების ლოკალურ განაწილებას. ხოლო კათიონებს, შესაბამისი დამუშავების შედეგად შეუძლიათ იმყოფებოდნენ კოორდინაციული გაუგერებლობის მდგომარეობაში და ამ სახით ისინი წარმოადგენენ დონორულ-აქცეპტორულ ურთიერთქმედების უნარის მქონე ცენტრებს.

ცეოლითებში, რომლებიც შეიცავენ გარდამავალი მეტალების კათიონებს, აღმდგენელ ან ჟანგვით გარემოში წარმოიქმნებიან ცენტრები, რომელთაც გააჩნიათ უნარი დააჩქარონ ჟანგვა-აღდგენითი მექანიზმით მიმდინარე რეაქციები [69].

ცეოლითების ფართო გამოყენება მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალ დარგში ძირითადად დაფუძნებულია მათ იონმიმოცვლით უნარზე. კლინოპტილოლიტის კათიონ მოდიფიცირებული ფორმების მისაღებად ძირითადად იყენებენ იონმიმოცვლით მეთოდს. მის წყალბადურ ფორმას ლებულობენ კლინოპტილოლიტის ამონიუმის ფორმის შუალედური პროდუქტების თერმული დაშლით, ანდა მასზე უშუალოდ მჟავის ზემოქმედებით.

ცეოლითებსა და სარეაქციო გარემოში მყოფ რეაგენტებს შორის იონების მიმოცვლის შექცევადი და წონასწორული პროცესი შეიძლება მიმდინარეობდეს შემდეგ პირობებში:

- 1) იონების მიმოცვლა ცეოლითებსა და ხსნარს შორის ნორმალურ წნევასა და 100°C ტემპერატურამდე.
- 2) მიმოცვლა იონებს შორის წყლიან გარემოში მაღალ ტემპერატურასა და წნევის პირობებში;
- 3) იონების მიმოცვლა გაზური ფაზიდან;
- 4) იონების მიმოცვლა ნალღობის ფაზიდან;
- 5) იონების მიმოცვლა მყარ მდგომარეობაში;

ცეოლითის სტრუქტურული თავისებურებები განაპირობებენ იონმიმოცვლით პროცესში მხოლოდ კათიონების მონაწილეობას, მაგრამ იონმიმოცვლით პროცესზე კარკასიც ახდენს გავლენას. ლემენტარულ რგოლში ანიონის მუხტსა და კათიონების რიცხვს განაპირო-

ბებს Si/Al თანაფარდობა. კარკასის ანიონური მუხტის ელექტროქიმიური კომპენსირებისათვის საჭირო კათიონების რიცხვი განისაზღვრება შეფარდებით:

$$X = \frac{\text{კათიონების ექვივალენტების რიცხვი}}{\text{ალუმინიუმის ექვივალენტების რიცხვი}} = 1,0$$

როგორც წესი, მოცემული იონმიმოცვლითი რეაქციისათვის განისაზღვრება სტატისტიკური და დინამიკური მიმოცვლითი ტევადობები. თეორიულად, ცეოლიტის მოცემულ ნიმუშში, სრული მიმოცვლითი ტევადობა ტოლია ალუმინის მოლი ექვ·გ⁻¹, ხოლო კათიონმიმოცვლითი – კათიონების მოლი ექვ·გ⁻¹.

მიმოცვლის რეაქციებში შეიძლება მონაწილეობდნენ არა მხოლოდ მარტივი, არამედ რთული კათიონებიც. მაგალითად $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ და $\text{Pb}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. ერთადერთი შეზღუდვა, რაც შეეხება იონური მიმოცვლით შეყვანილ კათიონიტის ბუნებას, დაკავშირებულია ცეოლიტის მდგრადობის შენარჩუნებასთან მჟავა გარემოში. ღოგორც წესი, მჟავა გარემოში ცეოლიტების ცეოლიტის სტაბილურობა იზრდება Si/Al შეფარდების ზრდასთან ერთად. თუმცა, როცა მიმოცვლა ხდობა ძლიერ მჟავა გარემოში, უნდა გათვალისწინებულ იქნას, რომ გარდა კათიონებისა მიმოცვლის რეაქციებში პროტონებიც შეიძლება მონაწილეობდნენ. ამ დროს ფორებში ძლიერი მჟავური ცენტრები წარმოიქმნებიან [70].

1.3.2. თერმოსტაბილურობა

ცეოლიტების თვისებებზე განსაკუთრებულ გავლენას ახდენს ე.წ. ცეოლიტური წყლის მოლეკულები. „ცეოლიტურს» უწოდებენ იმ წყა-

ლს, რომელიც შეიძლება მოსცილდეს კრისტალს მაღალი ტემპერატურისა და წნევის ზემოქმედებით ცეოლითის სტრუქტურის დაშლის გარეშე და რომელიც ასევე შეიძლება შთაინთქას ცეოლითის მიერ საწყისი პირობების აღდგენით. ცეოლითის კრისტალებში მოლეკულური წყალი არსებობს მოლეკულების სახით, თუმცა ამ კომპონენტის თვისებები და მდგომარეობა არსებითად განსხვავდება იმის და მიხედვით, თუ როგორი თიპის სტრუქტურაში არის იგი განთავსებული.

დაბალი ტემპერატურისა და მაღალი ტენიანობის პირობებში ცეოლითში არსებული წყლის მოლეკულები ისეთ მდგომარეობას იკავებენ, რომელიც ქიმიურ წონასწორობას უზრუნველყოფს. კარკასის ჭარბი უარყოფითი მუხტი კომპენსირდება კათიონისა და კარკასული ჟანგბადის უშუალო დაკავშირებით ან წყლის იმ მოლეკულებით, რომლებიც კათიონის გარშემო წარმოქმნიან ჰიდრატირებულ კომპლექსებს. ცეოლითის ფორებში წყლის ის მოლეკულები, რომლებიც კედლებთან ახლოს იმყოფება, უფრო მყარად არიან დაკავშირებულნი ცეოლითის კარკასულ ჟანგბადთან, ვიდრე სიბრტყის ცენტრთან არსებული წყლის მოლეკულები.

ცეოლითების თანდათანობით გაცხელებისას ინერტული აირის ნაკადში ან ვაკუუმში ადგილი აქვს წყლის მოლეკულების თანდათანობით დესორბციას, რომელის შედეგადაც გამოიყოფა სითბო და ცეოლითი კარგავს წონას ტემპერატურის ინტერვალში 100–250°C.

დეჰიდრირების დროს მრავალმუხტიანი კათიონები, როგორც წესი გადაინაცვლებენ პატარა ღრუებში ან ფორებში, სადაც ისინი, როგორც წესი, კოორდინირებულნი არიან ჟანგბადის იონების დიდ

რაოდენობასთან. ცეოლიტის სტრუქტურის დაშლა მაღალ ტემპერატურაზე შეიძლება დადასტურდეს დიფერენციალური თერმული ანალიზის მრუდებზე ეგზოთერმული პიკების გამოჩენით.

ცეოლიტების დეჰიდრირებისას ჯერ ხდება ადსორბირებული წყლის მოლეკულების მოცილება. ამ დროს ცეოლიტური კარკასის სტრუქტურა, ფორმის სტრუქტურა და ფორმა არ განიცდის ცვლილებებს ანუ საწყისი დეჰიდრატაცია როგორც წესი არ იწვევს სტრუქტურის შეუქცევად ცვლილებებს. ცეოლიტების შემდგომი დეჰიდრატაცია აწვევს სტრუქტურიდან „ცეოლიტური« წყლის მოცილებას, რის გამოც ცეოლიტის სტრუქტურა ირღვევა, მიკროფორების მოცულობა მცირდება, ხოლო მათი ფორმა მახინჯდება. ცეოლიტების უმეტესი ნაწილი ცარკვეულ ზღვრამდე განიცდის დეჰიდრატაციას კრისტალური რღვევის გარეშე. ამგვარად დეჰიდრატირებულ ცეოლიტებს გააჩნია შემდგომი რეჰიდრატაციის უნარი [71]

ცეოლიტების სტაბილურობის ერთ-ერთ მთავარ კრიტერიუმს წარმოადგენს მათი კრისტალური სტრუქტურის მდგრადობა გარკვეულ ტემპერატურამდე გახურებისას. ანუ შესაძლებელია მათი გახურება დეჰიდრატაციის ტემპერატურაზე მაღალ ტემპერატურამდე ისე რომ ცეოლიტის სტრუქტურა არ დაირღვეს. მაგრამ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით დასტურდება, რომ ყველა ცეოლიტის კრისტალური სტრუქტურა გარკვეული ტემპერატურის ზევით განიცდის ამორფიზაციას [72].

ცეოლიტის სტრუქტურის თერმოსტაბილურობა, ცეოლიტის გარკვეული ტიპისათვის შეიძლება განისაზღვროს შემდეგი ფაქტორებით:

ა) Si/Al შეფარდებით. კარკასიდან ალუმინის ატომების თანდათანობითი გამოსვლით იზრდება ცეოლიტების თერმოსტაბილურობა. ეს განპირობებულია იმით რომ Al-O ბმის გახლეჩვის ენერგია SiO-ბმის გახლეჩვის ენერგიაზე ნაკლებია

ბ) მატრიცაში არსებული კათიონების ბუნება. ტუტე ლითონების კათიონებით გამდიდრებული ცეოლიტები ხასიათდებიან უფრო მაღალი თერმოსტაბილურობით ვიდრე კალციუმით გამდიდრებული ნიმუშები

გ) ცეოლიტის კრისტალური მესერის სიმკვრივე. რაც უფრო მკვრივია ცეოლიტის კრისტალური მესერი, მით უფრო თერმოსტაბილური უნდა იყოს ცეოლიტი, ვინაიდან ასეთ შემთხვევაში ცეოლიტის ფორებსა და არხებში გაცილებით ნაკლები თავისუფელი მოცულობაა. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ არის გამონაკლისებიც [73,74].

1.3.3. მჟავიანობა

ცეოლიტების აღმოჩენიდან მოკლე დროში დადგენილ იქნა, რომ ისინი იშლებიან ძლიერი მჟავების ზემოქმედებით და ზოგიერთი მათგანი წარმოქმნიან გელებს. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგიერთი ცეოლიტი, მაგალითად მორდენიტი, იჩენს მდგრადობას მჟავების მიმართ. მისი ძლიერი მჟავათი დამუშავების პირობებში ის განიცდის მხოლოდ დეკათიონირებას [75].

[76] ნაშრომში ავტორების მიერ მოცემულია იმ სილიკატების კლასიფიკაცია, რომლებიც იშლებიან ძლიერი მჟავებით დამუშავების

შედეგად. მათი დაყოფა შეიძლება ორ ტიპად: სილიკატები, რომლებიც გამოყოფენ უხსნად SiO_2 , გელის წარმოქმნის გარეშე და სილიკატები, რომლებიც მჟავათი დამუშავების შედეგად წარმოქმნიან გელებს. ცეოლითები 1,5-ზე ნაკლები ან ტოლი სილიკატური მოდულის მნიშვნელობით გარდაიქმნებიან გელში,

როგორც ჩანს ცეოლითის სტრუქტურის დარღვევის შესაძლებლობა ძლიერი მჟავის ზემოქმედებით კარკასულ ალუმინის რიცხვზეა დამოკიდებული, ვინაიდან ყველაზე მეტად სავარაუდოა, რომ ჰიდროლიზის დროს სწორედ ისინი არიან მჟავას შეტევის ადგილები.

სხვადასვა კლასის ნაერთების რეაქციებში ცეოლითების კატალიზური თვისებების შესწავლის შედეგად მიღებულმა მრავალრიცხოვანმა ექსპერიმენტულმა მონაცემებმა ცხადყო, რომ ისინი იჩენენ ტიპიური მჟავური კატალიზატორების თვისებებს. მჟავური ფუნქცია მჟღავნდება კატალიზატორის უნარში მოახდინოს სუბსტრატის მოლეკულების იონიზაცია პროტონის გადაცემის, მათგან ჰიდრიდ იონის მოხლეჩის ან ელექტრონის გადაცემის გზით. იონიზაციის შედეგად ადგილი აქვს ორი იონიზირებული ფორმის წარმოქმნას მაინც: კარბონიუმის იონების ან იონ-რადიკალების. ცეოლითების დონორო-აქცეფტორული თვისებები თვისისობრივად მტკიცდება ადსორბირებული მოლეკულების იწ, უი, და რადიო-სპექტროსკოპიის მონაცემების შესწავლით. როგორც წესი ძირითადად იყენებენ იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდს. ცეოლითზე მყოფი ჰიდროქსილური ჯგუფების მჟავურ ბუნებას ადასტურებს ის ფაქტი, რომ ყველა ცეოლითი, რომლებსაც აქვთ სტრუქტურული OH-ჯგუფების შთანთქმის ზოლი

დაახლოებით 3650სმ^{-1} , ფუძეების ადსორბციის შემდეგ ადგილი აქვს ერთის მხრივ ამ ზოლის ინტენსივობის შემცირებას, ხოლო მეორეს მხრივ BH^+ ფუძეების პროტონიზირებული ფორმებისათვის დამახასიათებელი ზოლების გაჩენას [77].

როგორც [78] ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ 300°C -ზე ვაკუუმირებულ დეკათიონირებულ ცეოლითზე ზოლების 3650სმ^{-1} -ზე ინტეგრალური ინტენსივობა ხაზოვან დამოკიდებულებაშია ადსორბირებული პირიდინის რაოდენობასთან. ამავე დროს [79] ნაშრომში დეკათიონირებული ცეოლითების სერიისათვის ნაჩვენებია, რომ 3650 სმ^{-1} და პირიდინის 1545სმ^{-1} ზოლების ინტენსივობა ჭარბი ფუძის ადსორბციის შემდეგ კარგად კორელირდებიან. იწ სპექტრების მონაცემები ფუძეების ადსორბირების შედეგად პროტონიზირებული ფორმების წარმოქმნის შესახებ სრულად დასტურდება უი სპექტრების გამოკვლევის შედეგებით [80-83].

[84] ნაშრომში ავტორების მიერ იწ სპექტროსკოპული ანალიზის მეთოდით შესწავლილ იქნა ზოგიერთი სტრუქტურული ცვლილებები, რომლებსაც ადგილი აქვს სხვადასხვა ცეოლითებზე მინერალური მჟავების ზემოქმედებისას. ცნობილია, რომ იწ სპექტროსკოპია ალუმინსილიციუმჯანგბადოვანი კარკასის რხევის სიხშირის უბნებში ($200\text{-}1300\text{ სმ}^{-1}$) წარმოადგენს ხვადასხვა ცეოლითების კრისტალური მესერის ზოგიერთი სტრუქტურული დახასიათების მიღების მგრძნობიარე მეთოდს. ავტორების მიერ შესწავლილ იქნა სხვადასხვა ცეოლითების იწ-სპექტრები, მათ შორის ხეკორძულას საბადოში მოპოვებული კლინოპტილოლიტის.

საკვლევი ცეოლიტების მჟავური დამუშავება ტარდებოდა სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე მდულარე მარილმჟავაში.

მორდენიტის დამუშავებისას სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავათი, მჟავას ნორმალობის ზრდისას, შესაბამისი შტანთქმის ინტენსივობა სპექტრში უმნიშვნელოდ იზრდება, რაც დაკავშირებულია მორდენიტის მაღალი მედეგობით მჟავას მიმართ (ნახ.1). თუმცა 9.4N მარილმჟავაში ხანგრძლივი დამუშავების შემდეგ, შეინიშნება ზოლების 570-627 cm^{-1} შესამჩნევი ზრდა. ეს შტანთქმა დამახასიათებელია სილიციუმ (ალუმინი) - ჟანგბადის (Si(Al)-O) ტეტრაედრების გარე ბმების რხევებისათვის. ვინაიდან ხაზები განხილულ უბანში სპეციფიურია ცეოლიტის კრისტალური მესერის ტოპოლოგიისათვის, აღნიშნული ცვლილებები უნდა მიეწეროს სტრუქტურის გარკვეულ ამორფიზაციას. მეორე მხრივ, ორი ზოლის ფარდობითი სიხშირეები 440 და 1055 cm^{-1} (საწყისი ცეოლიტის სპექტრში), რომლებიც დაკავშირებულია Si(Al)-O ჯგუფების შიდატეტრაედრულ რხევებთან, მჟავური დამუშავების შედაგად არ იცვლება შესამჩნევად. ამ ზოლების ასეთი ქცევა სავსებით გასაგებია, ვინაიდან ისინი თანაბრადაა დამახასიათებელი როგორც საწყისი ცეოლიტის კრისტალური ფაზისათვის, ასევე მისგან მიღებულ ამორფულ ალუმოსილიკატურ ფაზისათვის.

შაბაზიტისა და კლინოპტილოლიტის სპექტრებში სრულიად ანალოგიურ ცვლილებებს აქვს ადგილი. მაგრამ შაბაზიტის შემთხვევაში ცვლილებები სპექტრში ხდება გაცილები ადრე და მიდის უფრო ღრმად, ვიდრე მორდენიტის შემთხვევაში. იწ სპექტროსკოპიის მონაცემები უშუალოდ მიუთითებენ მჟავას კონცენტრაციის ზრდისას

სამგანზომილებიანი კარკასის დაშლაზე და Si-O-Al ჯაჭვის საშუალო სიგრძის შემცირებაზე.

კლინოპტილოლიტს, მჟავამედეგობის მიხედვით უკავია შუალედური მდგომარეობა შაბაზიტსა და მორდენიტს შორის.

იწ სპექტრები ალუმინსილიციუმჟანგბადური კარკასის რხევების უბანში შეიძლება გამოყენებულ იქნას ნაწილობრივ ამორფიზირებულ ნიმუშებში ცეოლითური ფაზის შემცველობის რიცხვობრივი განსაზღვრისათვის. ნიმუშებში კრისტალური ცეოლითური ფაზის წილის დაახლოვებით რიცხვობრივ კრიტერიუმად შეიძლება მიღებულ იქნას $610-650\text{სმ}^{-1}$ უბანში მდებარე ზოლის ოპტიკური სიმკვერივის შეფარდება $460-465\text{სმ}^{-1}$ უბანში მდებარე ზოლის ოპტიკურ სიმკვერივესთან. პირველი ამ ზოლებიდან სპეციფიურია (დამახასიათებელია) ცეოლითის კრისტალური სტრუქტურისათვის, ხოლო მეორე პრაქტიკულად არაა დამოკიდებული ალუმოსილიკატური სისტემის ფაზურ შედგენილობაზე.

მჟავათი დამუშავების შედეგად ცეოლითის კრისტალური მესერის დაშლასთან ერთად ადგილი აქვს დეალუმინირებას, ეს პროცესი ასევე აისახება იწ სპექტრებში. ძირითადად იგი იწვევს ზოგიერთ ზოლების მოკლეტალღურ გადანაცვლებას. [83]

ავტორების მიერ ნაშრომებში [84-86] ნაჩვენებია, რომ ცეოლითების დეალუმინირების შედეგად ადგილი აქვს მჟავური ცენტრების სიძლიერის ზრდას. კერძოდ [86] ნაშრომში ნაჩვენებია რომ დეალუმინირების შედეგად პროტონული ცენტრების საერთო რაოდენობა არ იზრდება, თუმცაღა ამ დროს მნიშვნელოვნად მჟავური ცენტრების რიცხვი.

ცეოლითებში არსებობენ, როგორც ბრენსტედის, ასევე ლუისის მჟავური ცენტრები. პირველები წარმოადგენენ კარკასის ჟანგბადის ატომებთან დაკავშირებულ პროტონებს; ხოლო მეორეებს შეიძლება წარმოადგენდნენ ალუმინის ატომები, რომლებიც იმყოფებიან ჟანგბადის დეფიციტის მქონე ადგილებში და კატიონების განლაგების ადგილებში.

ცეოლითის სტრუქტურაში პროტონები შეიძლება შეყვანილ იქნას იონური მიმოცვლით, ამონიუმის ფორმის თერმული დაშლით, კატიონების ჰიდროლიზით ან მათი აღდგენით უფრო დაბალ ვალენტურ მდგომარეობამდე.

ფუძეების მოცულობით მოლეკულებთან რეაგირების დროს, ჰიდროქსილური ჯგუფების აქტიურობა შეიძლება დაკავშირებულ იქნას მათ დაბალ მჟავურ ძალასთან ან იმასთან, რომ ეს ჯგუფები განლაგებულნი არიან ცეოლითის მცირე ზომის ფორებში, რომლებიც მიუწვდომელნი არიან ასეთი დიდი ზომის მოლეკულებისათვის.

წარმოქმნილი სტრუქტურების შემდგომი დეჰიდრირების შედაგად ადგილი აქვს ჰიდროქსილური ჯგუფების მოცილებას და ლუისის მჟავური ცენტრების წარმოქმნას [87].

რომ მივიღოთ სრული წარმოდგენა შედარებით დიდი ხვედრითი ზედაპირის მქონე მყარი სხეულის ზედაპირის შესახებ საჭიროა განისაზრვროს მჟავური ცენტრების სიძლიერე, მათი განაწილების სიმკვრივე და ბუნება.

კატალიზატორის ზედაპირული მჟავიანობის ცნება თავდაპირველად შემოღებულ იქნა იმისათვის, რომ ახსნილიყო მყარი სხეულების კატალიზური აქტიურობა ქიმიური რეაქციების დროს,

შუალედური ნაერთების წარმოქმნის გზით (კარბონიუმის იონები). მაგალითად, კრეკინგის, პოლიმერიზაციის, იზომერიზაციის, ალკილირების რეაქციებში. ამ პროცესების მექანიზმი შეიძლება აიხსნას თუ დავუშვებთ, რომ შუალედური ნაერთები წარმოიქმნებიან მორეაგირე მოლეკულებისა და კატალიზატორის მჟავური ცენტრების ურთიერთქმედების შედეგად.

მყარ მჟავას გააჩნია უნარი ფუძე ბუნების ადსორბირებული მოლეკულა გარდაქმნას შეუღლებულ მჟავურ ფორმად. მჟავურ ცენტრს შეუძლია გადასცეს პროტონი მყარი სხეულიდან ადსორბირებულ მოლეკულას (ბრენსტედის მჟავური ცენტრი) ან ელექტრონული წყვილი ადსორბირებული მოლეკულიდან მყარი სხეულისკენ (ლუისის მჟავური ცენტრი).

როგორც ჩანს, ჰიდროქსილური ჯგუფები, კატიონები და ლიუისის ცენტრები ასრულებენ ადსორბირებული ცენტრების ფუნქციას. ჰიდროქსილური ჯგუფების ბუნება და რიცხვი დამოკიდებულია კატიონების ტიპზე და ცეოლიტების წინასწარი თერმული დამუშავების პირობებზე.

როგორც ცნობილია OH-ჯგუფები ჩნდებიან ცეოლიტებში შემდეგ შემთხვევებში : ამონიუმის ან ალკილამონიუმის თერმული დაშლის დროს; წყლის მოლეკულების დისოციაციის შედეგად კატიონების ძლიერი ელექტროსტატიკური გავლენის შედეგად; მჟავა გარემოში მდგრადი ცეოლიტებიდან კატიონების მჟავას ხსნარების პროტონებთან მიმოცვლის შედეგად.

კატალიზატური თვისებების მქონე ცეოლიტების უმრავლესობას, ჰიდროქსილური ჯგუფები განლაგებული აქვს მსხვილ და (ან) ვიწრო ფორებში.

ვარაუდობენ, რომ წყლის ორთქლის ზემოქმედების შედეგად წყლებიან ბმები Al–O–Si და წარმოიქმნებიან ახალი ჰიდროქსილური ჯგუფები.

წყლის ორთქლით დამუშავების პირობებზე და საწყის ცეოლიტში ნატრიუმის შემცველობაზე დამოკიდებულებით მიიღება ერთნაირი სტრუქტურის მქონე ცეოლიტების (ფოჟაზიტის ტიპის) თანმიმდევრობითი რიგი, მაგრამ ელემენტარული რგოლის შემცირებადი პარამეტრით. ამ ცეოლიტებში ალუმინის ატომები იკავებენ კათიონების ლოკალიზაციის ადგილებს, ხოლო “ალუმინის” ვაკანსიები კარკასში ივსებიან სილიციუმის დიოქსიდით, ცეოლიტის ამორფიზირებული ფაზიდან; ამასთან ცეოლიტის თერმული და ჰიდროთერმული სტაბილურობა იზრდება.

ცეოლიტების დაწვრილებითი დეალუმინირების სქემა შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი სქემის მიხედვით:

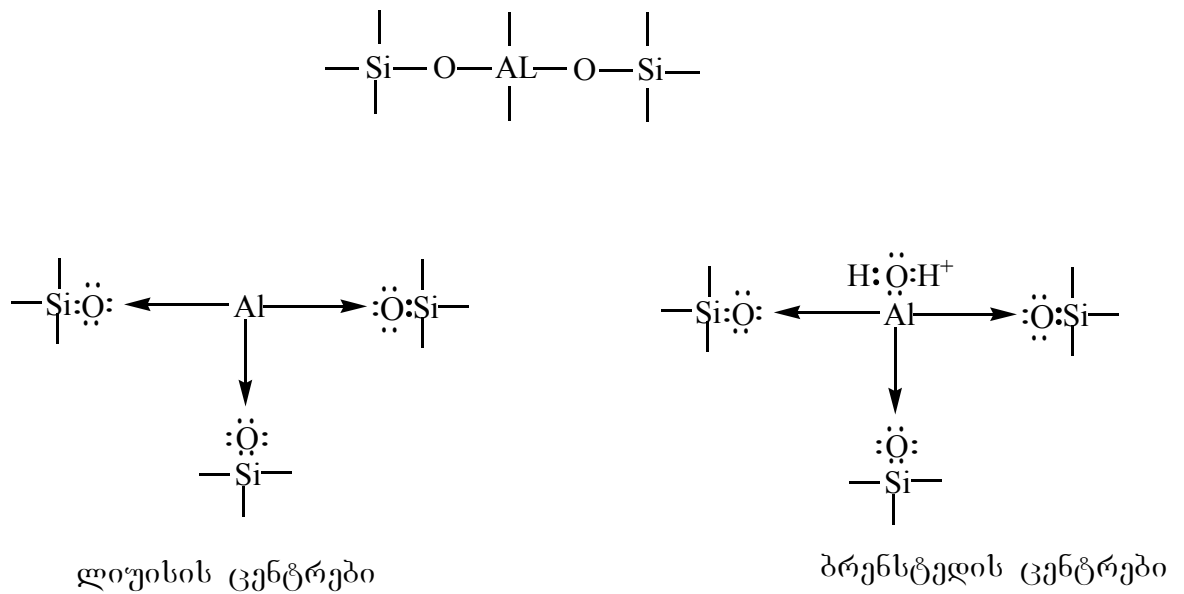
მჟავა გარემოში სტაბილური კლინოპტილოლიტი თანდათანობით განიცდის დეალუმინირებას ძლიერი არაორგანული მჟავების გარემოში ან ხელატწარმომქმნელი აგენტების თანაობისას. მჟავა გარემოში სტაბილური ცეოლიტების დეალუმინირების შესახებ არაფერი არ არის ცნობილი, თუმცაღა ამ დროს სავარაუდოა რომ ხდება ზემოთ აღწერილი გადაჯგუფებები.

ცეოლიტში ლიუისის მჟავური ცენტრი წარმოიქმნება ორი ჰიდროქსილის ჯგუფის მოცილების დროს. ელექტრონების დეფიციტის

მქონე ცენტრების არსებობას ადასტურებს ცეოლითზე N, N-დიმეთილთიენილის ადსორბციის დროს კათიონ რადიკალების წარმოქმნა:

ლუისის მჟავური ცენტრები შეიძლება წარმოქმნილ იქნას ცეოლითის H-ფორმაზეც, მასზე ორგანული მოლეკულების ადსორბციის დროს, ტემპერატურულ ინტერვალში 100–350°C.

ოთხვალენტიანი სილიციუმისა და სამვალენტისნი ალუმინის ბით იზომორფული ჩანაცვლების შედეგად მიიღება ცეოლითის ბიანი ალუმინსილიციუმ ჟანგბადოვანი კარკასი. ჩანაცვლებამ უნდა მოგვცეს შემდეგი სტრუქტურა:



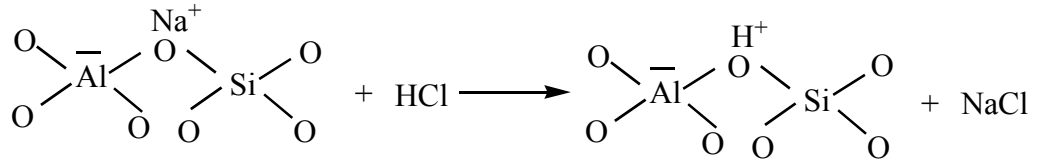
ცეოლითაბის კატალიზური აქტიურობის, სელექტიურობის და სტაბილურობის გაზრდის მიზნით ხშირად ახდენენ მათ მიზანმიმართულ მოდიფიცირებას იონური მიმოცვლის გზით – კრისტალური კარკასის უარყოფითი ელექტრონული მუხტის მაკომპენსირებელი კათიონების ჩანაცვლებით სხვა განსხვავებულ ბუნებისა და ვალენტობის მქონე კათიონებით. ეს პროცესი ძირითადად ხორციელდება

ცეოლიტების სხვადასხვა ტემპერატურაზე დამუშავებისას შესაბამისი მეტალების მარილების ხსნარებით. იონური მიმოცვლის ხასიათი დამოკიდებულია ჩანაცვლებული კათიონის ბუნებაზე, ზომასა და მუხტზე, ცეოლიტის შედგენილობასა და სტრუქტურაზე, ხსნარის კონცენტრაციაზე. აგრეთვე გამხსნელის ბუნებაზე. როდესაც იონმიმოცვლა ტარდება ძლიერ მჟავა არეში, კათიონების გარდა მიმოცვლის რეაქციებში მონაწილეობს აგრეთვე პროტონი, რის შედეგადაც მიიღება ცეოლიტის წყალბადური ანუ დეკათიონირებული ფორმა, რომელსაც გააჩნია კათიონების დეფიციტი, ხოლო კარკასის უარყოფით მუხტს ასრულებს პროტონები (H^+) ან ჰიდროქსონიუმის იონები (H_3O). ე.ი. მჟავა არეში მოდიფიცირებულ ცეოლიტებში არსებობს როგორც ბრენსტედის, ასევე ლუისის მჟავური ცენტრები. პირველი მათგანი წარმოადგენს კარკასის ჟანგბად – ატომებთან ბმულ პროტონებს, ხოლო ლუისის მჟავურ ცენტრებს წარმოადგენს კათიონები ან ალუმინის ის ატომები, რომელთა კოორდინაციული რიცხვი სამია და ლოკალიზებულია ჟანგბადის დეფიციტის ანუ კათიონების მდებარეობის ადგილებში.

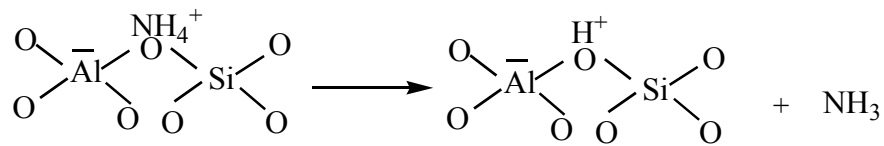
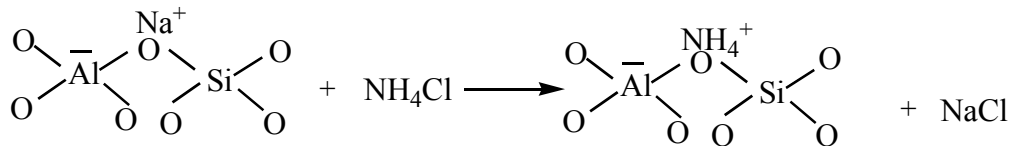
მიუხედავად იმისა, რომ სუფთა ალუმინსილისკატებისაგან ცეოლიტები განსხვავდება კრისტალური სტრუქტურით, მჟავურობით და კატალიზური აქტიურობით აქტიური მჟავური ცენტრები (ბრენსტედის) შემდეგი პროცესების შედეგად წარმოიქმნებიან:

1) მჟავამედეგი ცეოლიტების კარკასის უარყოფითი მუხტის მაკომპენსირებელი კათიონების პროტონებით ჩანაცვლებისას ანუ

ცეოლიტის დამუშავებისას სხვადასხვა კონცენტრაციის მინერალური მჟავების ხსნარით:

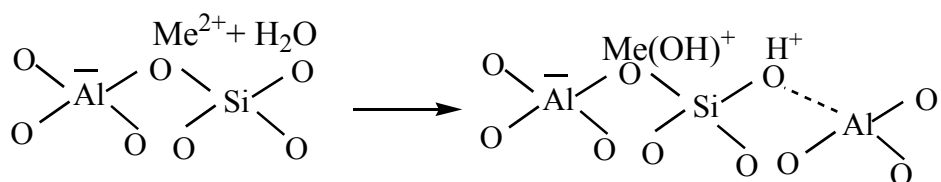


2) ცეოლიტების ამონიუმის ჩანაცვლებული ფორმების მიღებითა და მათი შემდგომი თერმული დამუშავებით:

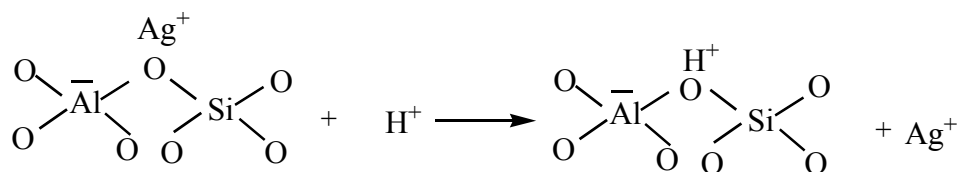


ამ დროს ცეოლიტის სტრუქტურაში პროტონების რაოდენობა თანდათანობით იზრდება, რის გამოც, ადგილი აქვს დეალუმინირებასა და ცეოლიტის სტრუქტურის რღვევას.

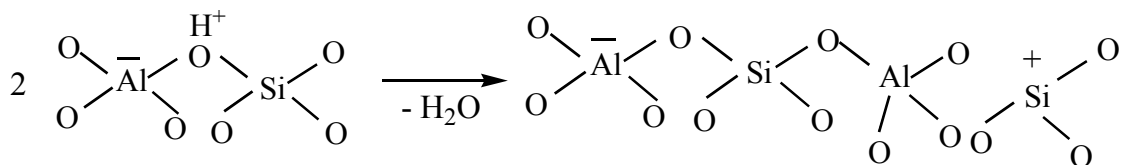
3) პოლივალენტურ კათიონების ძლიერი ელექტრული ველის მოქმედებით ადსორბირებული წყლის მოლეკულების დისოციაციისას:



4) ცეოლიტის ზოგიერთი კატალიზური ფორმის წყალბადით აღდგენისას [69] :



მაღალ ტემპერატურაზე წარმოქმნილი სტრუქტურის შემდგომი დეჰიდრირებისას ხდება OH-ჯგუფების მოცილება და ლუისის მჟავური ცენტრების წარმოქმნა. ამ დროს ორი ბრენსტედური ცენტრიდან მიიღება ერთი ლუისის ცენტრი:



ამრიგად შეიძლება დავასკვნათ, რომ ბუნებრივი კლინოპტილოტის როგორც საწყის, ასევე დეკათიონირებულ ფორმებში კატალიზურად აქტიურ ცენტრებს, კარბონიუმ-იონური მექანიზმით მიმდინარე რეაქციების მიმართ, წარმოადგენს ძლიერი მჟავური ცენტრები.

მჟავური ცენტრების კონცენტრაცია დამოკიდებულია საწყის ნიმუშში პოლივალენტური კათიონების რაოდენობაზე, ხოლო დეკათიონირებულ ნიმუშში–ტუტე ლითონების ჩანაცვლების ხარისხზე. ამასთან ძლიერი ბრენსტედის მჟავური ცენტრების დაახლოებით 30% ლოკალიზებულია კატალიზატორის გარე ზედაპირზე და ხელმისაწვდომია როგორც მცირე, ისე დიდი ზომის მოლეკულებისათვის, ხოლო დანარჩენი 70% იმყოფება რა მცირე არხებში, ხელმისაწვდომია

მხოლოდ მცირე ზომის მოლეკულებისათვის, რაც განაპირობებს კატალიზური პროცესების შერჩევითად წარმართვას.

1.3.4. მოლეკულურ – საცრული ეფექტი

ვინაიდან ცეოლითის ფორებისა და ღრუების შემავალი ფანჯრების ზომები მოლეკულების ზომების თანატოლადია, ისინი საშუალებას იძლევიან სხვადასხვა ფორმებისა და ზომების მოლეკულური ნარევიდან გამოყოფილ იქნას გარკვეული ტიპის მოლეკულები. კატალიზისათვის ასეთი სისტემა არის ძალიან სელექტიური, თუ აქტიური ცენტრები განლაგებულნი არიან ცეოლითის ღრუებისა და ფორების შიგნით.

შიგა ზედაპირის მისაწვდომობა მორეაგირე მოლეკულებისათვის წარმოადგენს უმნიშვნელოვანეს კრიტერიუმს ცეოლითის კატალიზატორად გამოყენების შესაძლებლობისათვის. ერთადერთ გამონაკლისს წარმოადგენს კლინოპტილოლიტი; მასში, გარე ზედაპირზე მოდის მთელი ზედაპირის 30%, რის შედეგადაც მას შეუძლია გამოიჩინოს კატალიზური აქტიურობა მსხვილი მოლეკულების გარდაქმნის რეაქციებში, მათი გარე ზედაპირთან ურთიერთქმედების ხარჯზე [88].

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ცეოლითები, ქიმიური შედგენილობის მიხედვით, შეიძლება განხილულ იქნას როგორც შესაბამისი ალუმოსილიკატების მჟავების მარილები. ცეოლითების კარკასი წარმოადგენს ამ მჟავების უსასრულო პოლიმერულ ანიონს, რომლის ჯამური უარყოფითი მუხტი რიცხობრივად ტოლია (Al_2O_3) ტეტრაედრების რაოდენობის ან ალუმი-

ნის ატომების რიცხვისა ამ ანიონში. ჩვეულებრივ მდგომარეობაში ცეოლითის კრისტალების ელექტრონეიტრალობას უზრუნველყოფს ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების კათიონების არსებობა, ალუმინის შემცველობის ექვივალენტური რაოდენობით.

მიუხედავად ალუმოსილიკატური მარილების ფართო გავრცელებისა დედამიწის ქერქის მინერალებს შორის, აღსანიშნავია რომ თვითონ ეს მჟავები ბუნებაში არ არსებობენ.

მჟავური ხსნარებით ან სხვა ხერხებით ცეოლითების გამოტუტვის შედეგად შესაძლებელია მიღებულ იქნას ცეოლითის კრისტალები კათიონების საკმაოდ მნიშვნელოვანი დეფიციტით. ასეთ შემთხვევაში საქმე გვაქვს დეკათიონირებულ ცეოლითებთან ან ცეოლითების H-ფორმასთან, ვინაიდან დეკათიონირებულ ცეოლითებში მხოლოდ პროტონებს ან ჰიდროქსონიუმის იონებს შესწევთ უნარი მათი კარკასის (Si,Al,O) უარყოფითი მუხტის კომპენსირების. ცეოლითების H-ფორმები შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც მყარი კრისტალური ალუმოსილიკატური პოლიმჟავები, ხოლო ნაწილობრივ დეკათიონირებული ცეოლითები – როგორც ამ პოლიმჟავების მჟავე მარილები. მართლაც, ცეოლითის H-ფორმები ამჟღავნებენ მჟავურ თვისებებს. ისინი შეიძლება გატიტრულ იქნას ტუტის ხსნარებით, ხოლო მათი წყლის გამონაწვლილს, კათიონირებულ ცეოლითებისაგან განსხვავებით, რომლებიც ყოველთვის იძლევიან ძლიერ ტუტე რეაქციას, აქვს მჟავა უბანში მდებარე pH.

ცეოლითის H-ფორმები ჩვეულებრივ კათიონირებულ ცეოლითებისაგან სხვა პარამეტრებითაც განსხვავდებიან: კრისტალური მესერის თერმოსტაბილურობით, ადსორბციული თვისებებით, დეჰიდრირების

მრუდების ხასიათით, წყლის შემცველობით და მათი იწ სპექტრების თავისებურებებით. ზოგიერთი თიპის დეკათიონირებული ცეოლითები გამოირჩევიან მაღალი კატალიზური აქტიურობით კრეკინგის, იზომერიზაციის, დეჰიდრირების და სხვ.რეაქციებში.

კატალიზის პრობლემებთან დაკავშირებით, აქტიური ცენტრების ბუნებასა და კატალიზის პროცესში ალუმოსილიკატური კატალიზატორების ზედაპირზე შექცევადი ქიმიური გარდაქმნების ბუნების გამოკვლევის მიზნით, განსაკუთრებულ ინტერესს წარმოადგენენ ცეოლითის H-ფორმები.

ცეოლითების ტევადობა და იონური მიმოცვლის სელექტიურობა განპირობებულია რამოდენიმე ფაქტორით: კარკასის ტოპოლოგიით, იონების ზომებით და მუხტით, ელექტროლიტის კონცენტრაციით გარეშე ველში, ტემპერატურით, გარემოს ხასიათით.

კლინოპტილოლიტის ფართო გამოყენებამ განაპირობა მათი იონ-მიმოცვლითი თვისებების ღრმა შესწავლა. დაგროვდა მრავალი მონაცემი კლინოპტილოლიტის იონმიმოცვლელად გამოყენების შესახებ. სხვადასხვა ავტორების შრომებიდან ჩანს, რომ იონური მიმოცვლა კლინოპტილოლიტებზე დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორებზე: ცეოლითური კარკასის მუხტი, მუხტის სიმკვრივე, სელექტიურობა, მიმოცვლითი პოიზიციების მისაწვდომობა, ცეოლითის შემცველობა ქანებში და სხვა [63].

1.4. კლინოპტილოლიტის ზოგადი დახასიათება

კლინოპტილოლიტი წარმოადგენს ბუნებაში ერთ-ერთ ყველაზე მეტად გავრცელებულ ცეოლიტს. იგი როგორც ცალკე მინერალი პირველად განსაზღვრულ იქნა შალერის მიერ, რომელმაც კლინოპტილოლიტი მიაკუთვნა მორდენიტის ჯგუფს [89]. 1960წელს კი კლინოპტილოლიტი საბოლოოდ გამოყოფილ იქნა, როგორც ცალკეული მინერალი. იგი განეკუთვნება ჰეილანდიტის სტრუქტურულ ჯგუფს, რომელშიც ასევე შედის სტილბიტი. თუმცა ზოგიერთი კრისტალური თავისებურებებით იგი მორდენიტის სტრუქტურასთან უფრო ახლოსაა [49]. კლინოპტილოლიტის შესწავლისადმი მიძღვნილია მრავალი სამეცნიერო ნაშრომი [57].

კლინოპტილოლიტური მინერალების ქიმიური შედგენილობა Si/Al შეფარდების მაღალი ცვალებადობით ხასიათდება. სხვა ცეოლიტებისაგან განსხვავებით კლინოპტილოლიტი გამოირჩევა სილიციუმის მაღალი შემცველობით. ამ ცეოლიტებში Si/Al შეფარდება იცვლება დიაპაზონში 8,5-11 [90]. კლინოპტილოლიტი ფართოდაა გავრცელებული საქართველოს ტერიტორიაზე. მათი თვისებაბის შესწავლის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ ისინი ხასიათდებიან სილიკატური მოდულის მაღალი ფარდობით. მაგალითად, თეძამის საბადოს კლინოპტილოლიტის შემთხვევაში $SiO_2/Al_2O_3=6,58$, ძეგვის საბადოს კლინოპტილოლიტისათვის $SiO_2/Al_2O_3=8,05$, ხოლ ხეკორძულას საბადოში მოპოვებული კლინოპტილოლიტისათვის $SiO_2/Al_2O_3=8,48$ [91]. კლინოპტილოლიტში, მიმოცვლითი კათიონების შედგენილობაში შეიმჩნევა მნიშვნელოვანი ვარიაციები. როგორც წესი, სილიციუმის

დაბალი შემცველობის მქონე ნიმუშები გამდიდრებულია კალციუმით, ისინი, აგრეთვე, შეიცავენ ბარიუმს და სტრონციუმს, ხოლო სილიციუმის მაღალი შემცველობის მქონე წარმომადგენლები კი გამოირჩევიან ნატრიუმის და კალიუმის მაღალი შემცველობით. როგორც წესი, კალიუმის იონების რაოდენობა მეტია ნატრიუმის იონებთან შედარებით [91]. კლინოპტილოლიტისათვის დამახასიათებელია მონოკლინური სინგონია, ელემენტალური რგოლის შემდეგი პარამეტრებით: $a=7,41\text{\AA}$; $b=17,89\text{\AA}$; $c=15,85\text{\AA}$; მისი ტიპური ოქსიდური ფორმულაა - $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; ელემენტალური რგოლის მოცულობა - 2100\AA^3 ; სიმკვრივე - $2,16\text{ გ/სმ}^3$; კარკასის თავისუფალი მოცულობა - $0,34\text{ სმ}^3/\text{სმ}^3$ [57].

კლინოპტილოლიტის თერმული მდგრადობა დამოკიდებულია მის ქიმიურ შედგენილობაზე. ზოგიერთი საბადოს კლინოპტილოლიტი, მაგალითად, ხეკორძულა მდგრადია 700°C -ზე, ზოგი მათგანი კი ირღვევა უკვე 400°C -ზე (სვირი, ახალციხე) [91]. ანუ შეიძლება ითქვას, რომ კლინოპტილოლიტის მაღალი თერმოსტაბილურობა დაკავშირებულია სილიკატური მოდულის მაღალ მნიშვნელობასთან. ასე, მაგალითად, ჰეილანდიტი 300°C -ზე გაცხელებისას განიცდის სრულ ამორფიზაციას, ხოლო კლინოპტილოლიტი ინარჩუნებს მდგრადობას 700°C -მდე [92]. მეორეს მხრივ [93] ნაშრომის ავტორების მიერ ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლიტის თერმოსტაბილურობა განისაზღვრება არა მხოლოდ Si/Al შეფარდების მაღალი მნიშვნელობით, არამედ კლინოპტილოლიტის კათიონური შედგენილობითაც. ასე მაგალითად კლინოპტილოლიტში კალიუმის და ნატრიუმის შემცველობა აღემატება კალციუმის შემცველობას. ჰეილანდიტში კი

პირიქით. ამასთან კლინოპტილოლიტის სტრუქტურაში K^+ კათიონების შეყვანა იწვევს ნიმუშის თერმოსტაბილურობის გაზრდას და ცეოლიტის მთელი კრისტალური სტრუქტურის მოწესრიგებას [94].

ქიმიური შედგენილობის მიხედვით, შეიძლება გამოიყოს კლინოპტილოლიტის სამი ტიპი, K^+ , Na^+ და Ca^{2+} კათიონების დომინირებით [95]. თუმცა ზოგიერთ შემთხვევაში რომელიმე კათიონის დომინირებული შემცველობის ნიმუშის ცალკე გამოყოფა საკმაოდ ძნელია.

როგორც ყველა ცეოლიტები, კლინოპტილოლიტი ხასიათდება მოლეკულურ-საცრული თვისებებით. ამ ცეოლიტის შემავალი ფანჯრების დიამეტრი მისაწვდომია იმ მოლეკულებსათვის, რომელთა კრიტიკული დიამეტრი 3,5 Å ტოლია [49]. ცეოლიტების მნიშვნელოვან სორბციულ მახასიათებელს წარმოადგენს შიდაკრისტალურ ღრუებში არსებული წყლის რაოდენობა, რომელიც მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ცეოლიტის კათიონურ ფორმაზე.

სხვა ცეოლიტებისაგან განსხვავებით კლინოპტილოლიტი უფრო ადვილად კარგავს წყალს [95]. ასე, მაგალითად, $200^{\circ}C$ -მდე გაცხელებული კლინოპტილოლიტი კარგავს წყლის მთელი შემცველობის 80,3%-ს. იმავე ტემპურატურულ რეჟიმში NaA , NaX , NaY ცეოლიტები შესაბამისად კარგავენ ~50, 57 და 60%.

როგორც ზემოთ იქნა აღნიშნული, კლინოპტილოლიტშემცველი ტუფი ხასიათდება გარკვეული ადსორბციულ-სელექტიური თვისებებით იმ ნივთიერებების მიმართ, რომელთა მოლეკულები ხასიათდებიან შედარებით მცირე კრიტიკული დიამეტრით. ასეთებია, მაგალითად, წყალი, მეთანოლი, ნახშირორჟანგი, ჟანგბადი, აზოტი [96-100].

კლინოპტილოლიტის ნიმუშში უფრო მსხვილფორიანი კომპონენტების მნიშვნელოვანი რაოდენობის არარსებობის კონტროლის მიზნით შერჩეულ იქნა ბენზოლი (მოლეკულის კინეტიკური დიამეტრი ტოლია 5,85 Å). ბენზოლის ადსორბციის შესწავლამ აჩვენა, რომ კლინოპტილოლიტის მიკროფორები მიუწვდომელია ბენზოლის მოლეკულებისათვის, რაც ადასტურებს იმას, რომ ეს მოლეკულები სორბირდებიან მხოლოდ მეორად ფორიან სტრუქტურაში.

კლინოპტილოლიტი ინარჩუნებს კრისტალურ სტრუქტურას მაღალ ტემპერატურულ პირობებში ძლიერი მინერალური მჟავებით დამუშავების შედეგადაც კი. შედარებით განზავებული მჟავების გამოყენებისას თავდაპირველად ხდება ცეოლიტის სტრუქტურაში ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების კატიონების ჩანაცვლება H^+ ან H_3O^+ იონებით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმა (HCL). HCL მაღალ ტემპერატურაზე დამუშავების პირობებში გადადის დეკატიონირებულ ფორმაში. [101,102]

კლინოპტილოლიტის დამუშავება მჟავას ხსნარებით, კერძოდ გარკვეული კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარით (1-2N), როგორც ჩანს, დეკატიონირების ხარჯზე, აფართოვებს კლინოპტილოლიტის შემავალ ფანჯრებს და მას შეუძლია შთანთქას უფრო მსხვილი ზომის მოლეკულების მქონე ნივთიერებები, მაგალითად, ბენზოლი და იზოპენტანი. მჟავას კონცენტრაციის გაზრდით ხდება კლინოპტილოლიტის სტრუქტურიდან ალუმინის ატომების ნაწილის მოცილება ანუ დეალუმინირება, რის შედეგადაც იცვლება მისი მოლეკულურ-საცრული, კატალიზური და სხვა თვისებები [103]. მაგალითად, იცვლება ადსორბციის უნარი წყლის ორთქლის, მეთანოლის

ეთანოლის, ბენზოლისა და იზოპენტანის მიმართ [92, 104, 105]. კერძოდ ამ დროს ადგილი აქვს მიკრო- და გარდამავალი ფორების მოცულობის ზრდას და მეორადი მიკროფორების სისტემის მკვეთრ განვითარებას. კლინოპტილოლიტის შემდგომი ხანგრძლივი დამუშავებით ცხელი კონცენტრირებული მჟავებით იწვევს კლინოპტილოლიტის სტრუქტურის სრულ ამორფიზაციას, რასაც თან სდევს მეორადი ფორების ხვედრითი ზედაპირის შემცირება [106]. კლინოპტილოლიტის დეალუმინირება მთავრდება მისი ცხელი 3N-ის კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარით დამუშავების შედეგად [107] .

კლინოპტილოლიტი, როგორც მჟავათი დამუშავების შემთხვევაში, ასევე ტუტე გარემოში განიცდის დეალუმინირებას. ძლიერ ტუტე გარემოში კლინოპტილოლიტის სტრუქტურა ირღვევა დაბალ ტემპერატურაზეც კი [108].

[109] ნაშრომის ავტორის მიერ ჩატარებული გამოკვლევის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ კლინოპტილოლიტის დამუშავებისას 0,01N კალიუმისა და ნატრიუმის ტუტის ხსნარებით, რაიმე მნიშვნელოვანი სტრუქტურული ცვლილებები შემჩნეული არ იყო. მაგრამ ტუტის კონცენტრაციის გაზრდისას (0,1-1N) ადგილი ჰქონდა კლინოპტილოლიტის დეალუმინირებას. ამავე დროს ხდება კალციუმის იონების ჩანაცვლება ნატრიუმის იონებით. 2,5N ნატრიუმის ტუტის ზემოქმედებით კი მიიღწევა კლინოპტილოლიტის სრული ამორფიზაცია .

შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ კლინოპტილოლიტის დამუშავებისას მჟავების და ტუტეების სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებით ადგილი აქვს კათიონმოდიფიცირების, დეკატიონირების და დეალუმინირების პროცესს. ეს საშუალებას გვაძლევს მოვახდინოთ საწყისი

კლინოპტილოლიტის მიზანმიმართული მოდიფიცირება, რის შედეგადაც შეიძლება გაიზარდოს მისი თერმოსტაბილურობა და გაუმჯობესდეს მისი მოლეკულურ-საცრული და კატალიზური თვისებები.

[110] ნაშრომის ავტორების მიერ შესწავლილია კლინოპტილოლიტის (ძეგვის საბადო) კათიონჩანაცვლებული ფორმების შესწავლა თერმული ანალიზით. კლინოპტილოლიტის საფუძველზე მომზადებულ იქნა ლითიუმის, კალიუმის, ნატრიუმის, კალციუმისა და ცეზიუმის კათიონჩანაცვლებული ფორმები. ავტორების მიერ დადგენილ იქნა, რომ ნიმუშში წყლის შემცველობა, დეჰიდრატაციის ტემპერატურული ინტერვალი, პროცესის მაქსიმალური ტემპერატურა, დეჰიდრატაციის აქტივაციის ენერგია დიდადაა დამოკიდებული ჩანაცვლებული კათიონის ბუნებაზე. შემოწმებულია აღნიშნული ნიმუშების ჰიდროთერმული სტაბილურობა. ნიმუშები ცხელდებოდა 600°C-ზე 2 საათის განმავლობაში, წყლის ორთქლის გარემოში. ნაჩვენებია, რომ ამგვარად დამუშავებული ნიმუშები გაცილებით მაღალი რეჰიდრატაციული უნარით ხასიათდებიან.

იწ სპექტრული მონაცემების მიხედვით ამგვარი დამუშავება მნიშვნელოვნად ზრდის შეწვავილი ცეოლითების თერმულ სტაბილურობას, რაც სრულად შეესაბამება თერმული ანალიზის შედეგებს.

ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი და მისი მოდიფიცირებული ფორმები შეიძლება იყვნენ კეთილშობილი ან გარდამავალი მეტალეზის მატარებლები. ასეთი მეტალკლინოპტილოლიტური კატალიზატორები შეიძლება გამოყენებულ იქნას მრავალი რეაქციების დაჩქარებისათვის, მაგალითად, იზომერიზაციის, ალკილირების, ჰიდროგენიზა-

ციის და სხვ. კლინოპტილოლიტის H-ფორმები იჩენენ მაღალ აქტიურობას სპირტების დეჰიდრატაციის რეაქციებში.

დეკათიონირებული კლინოპტილოლიტები და მისი პოლივალენტურ კათიონებიანი ფორმები სპირტების დეჰიდრატაციის რეაქციებში იჩენენ უფრო მაღალ აქტიურობას ვიდრე საწყისი ნიმუშები [57].

1.5. კატალიზური რეაქციები ბუნებრივ ცეოლითებზე

ცეოლიტების უნიკალური თვისებები საშუალებას იძლევა, მათ საფუძველზე, შემუშავებულ იქნას სხვადასხვა ქიმიური რეაქციების კატალიზატორები.

მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაში ფართოდ გამოიყენება ცეოლითური კატალიზატორები. ცეოლითური კატალიზისადმია მიძღვნილი მრავალი მონოგრაფია და სხვა მასალები [111-124].

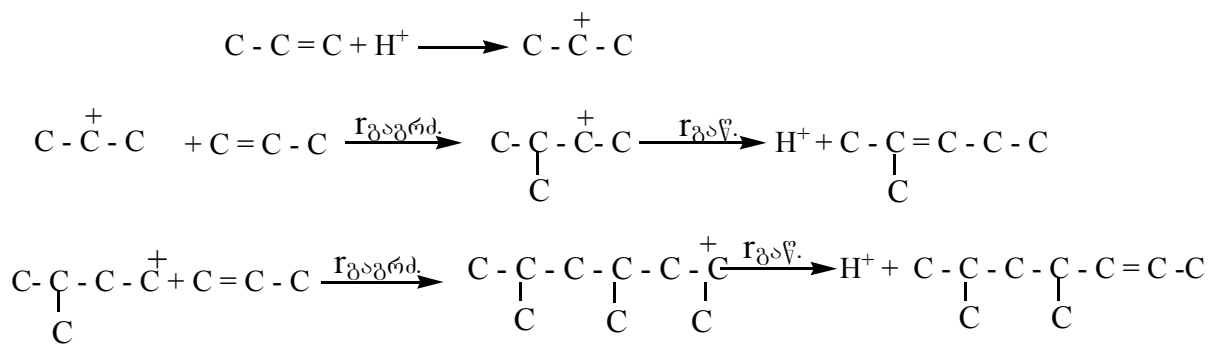
ცეოლითების ქიმიური მოდიფიცირების ხარჯზე ჩნდება ფართო შესაძლებლობები კრისტალების სტრუქტურისა და თვისებების კონტროლირებადი ცვლილებების განხორციელებისათვის.

კატალიზურ რეაქციებში ცეოლითების და მათი მოდიფიცირებული ფორმების გამოყენების პერსპექტივაზე და სულ უფრო დიდ გამოყენებაზე მეტყველებს ფართო სამეცნიერო ლიტერატურა.

ჩვენი სამუშაოს თემიდან გამომდინარე ყურადღებას გავამახვილებთ სხვადასხვა ორგანული ნაერთების კატალიზური პოლიმერიზაციის რეაქციებზე ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას.

ზოგიერთ ორგანული ნაერთების პოლიმერიზაციის და ოლიგომერიზაციის რეაქციებში სხვადასხვა ტიპის სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლიტების კატალიზატორებად გამოყენების შესაძლებლობა დადგენილი იყო ცეოლიტური კატალიზის საწყის პერიოდში [125-127].

მჟავების მიერ კატალიზებული ოლიგომერიზაციისა და პოლიმერიზაციის რეაქციები კარგად აიხსნება კლასიკური კარბონიუმონური თეორიით [121]:



სადაც r გაგრძ. და r გაწ. – შესაბამისად ჯაჭვის გაგრძელებისა და გაწყვეტის რეაქციების სიჩქარეებია.

ოლეფინების დაბალტემპერატურული პოლიმერიზაციის მაღალ-მოლეკულური პროდუქტების წარმოქმნა, მჟავური თვისებების მქონე ცეოლიტებზე, აღმოჩენილია, როგორც ეს სავარაუდო იყო, კარბონიუმონური თეორიის საფუძველზე. ზოგიერთი უჯერი ეთერები, Y-ცეოლიტის H-ფორმაზე [119] და მორდენიტის H-ფორმაზე [119, 120] კარბონიუმონური მექანიზმით განიცდიან პოლიმერიზაციას.

მორდენიტის H-ფორმის გამოყენების შემთხვევაში პოლიმარული მოლეკულები საშუალოდ შეიცავენ ათ მონომერულ ერთეულს, ხოლო რეაქციის კინეტიკა ნაწილობრივ განისაზღვრება, კატალიზატორის ყოველი ნაწილაკის გარშემო პოლიმერის მზარდ ფენაში მონომერების

მოლეკულების დიფუზიით ($\tau_{1/2}$). ცეოლითური კატალიზატორის ფორებში პოლიმერის უმნიშვნელო რაოდენობა წარმოიქმნება. ამავე დროს Y ცეოლითის H-ფორმის ფორებში წარმოიქმნება პოლიმერის მნიშვნელოვანი რაოდენობა. ამ შემთხვევაში რეაქციის კინეტიკა ემორჩილება ელოვიჩის განტოლებას ($r \sim \ln \tau$), ანუ წარმოქმნილი პოლიმერი თანდათანობით ახდენს ცეოლითის ფორების ბლოკირებას [120]. ადგეზია პოლიმერსა და ცეოლითს შორის საკმაოდ დიდია. ამიტომ, ცეოლითების თანაობისას მიმდინარე პოლიმერიზაციის რეაქციების შედეგად შესაძლებელია პოლიმერული კომპოზიციური მასალების მიღება [120]. ცეოლითების თანაობისას, ასევე განიცდიან პოლიმერიზაციას იზობუტილენი და [116] სტიროლი [118]. პოლიმერული მოლეკულებისათვის მისაწვდომი ცეოლითის ღრუების მოცულობით, როგორც ჩანს, განისაზღვრება რეაქციის სიჩქარე და მიღებული პროდუქტის მოლეკულური მასა.

[116] შრომის ავტორების მიერ შესწავლილ იქნა იზობუტილენის პოლიმერიზაცია სხვადასხვა სინთეზური ცეოლითების თანაობისას. მოცემულ სამუშაოში გამოყენებული იყო A, X, Y და α ტიპის ცეოლითები. კერძოდ 3A, 4A, 5A, 10X და 13X – ფორების შესაბამისი ზომებით: 3Å, 4.2Å, 5Å, 8Å, 10Å. აგრეთვე კატალიზატორებად გამოყენებულ იქნა სხვა ცეოლითები: SK45(α ტიპის მიმოცვლილი კალიუმით), SK100 (დეკათიონირებული Y ტიპი, 0,5% Pd-ით), SK110 (ნაწილობრივ დეკათიონირებული Y ტიპი, 0,2% MnO–თი), SK200 (Y ტიპი მიმოცვლილი კალციუმით, 0,5% Pt-ით), SK400 (Y ტიპის მიმოცვლილი ნატრიუმით, 1.0% Cu-ით).

რეაქციის პროდუქტები უპირველეს ყოვლისა იყვნენ დაბალი დუდილის ტემპერატურის მქონე ტელომერები, მაგრამ თითქმის ყველა შემთხვევაში იყო ფორმირებული პოლიმერი.

ვინაიდან იზობუტილენი განიცდის პოლიმერიზაციას კათიონური მექანიზმით, სავარაუდოა, რომ ცეოლიტების თანაობისას მისი პოლიმერიზაცია მიდის კათიონურად აქტიურ უბნებზე. ეს მტკიცდება იმით, რომ იზობუტილენის პოლიმერიზაციას ადგილი აქვს, მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ცეოლიტის ფორმების ზომები 5 Å-ს აღემატება. ანუ იზობუტილენს არ შეუძლია შეაღწიოს ფორებში, რომელთა ზომაც 5 Å-ზე ნაკლებია. აქედან გამომდინარე პოლიმერის გამოსავალი და იზობუტილენის კონვერსია მაქსიმალური იყო კათიონმიმოცვლითი თვისებების მქონე ცეოლიტებისათვის.

პოლიმერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობდა საკმაოდ ნელა და აქედან გამომდინარე პოლიმერის გამოსავალი და იზობუტილენის კონვერსია იზრდებოდა დღეების განმავლობაში. გარდა ამისა, როგორც სავარაუდო იყო ტემპერატურის ზრდისას პოლიმერის მოლეკულური მასა მცირდებოდა.

უმეტეს შემთხვევაში მიღებული პოლიმერები ხასიათდებოდნენ მოლეკულური მასის ბიმოდალური განაწილებით.

ავტორების მიერ გაკეთდა დასკვნა, რომ A, X, Y და α ტიპის ცეოლიტები წარმოადგენენ აქტიურ კატალიზატორებს იზობუტილენის პოლიმერიზაციის რეაქციაში.

[122] ნაშრომის ავტორების მიერ განხორციელებულ იქნა 1,3-ბუტადიენის პოლიმერიზაცია Co^{2+} იონებით მოდიფიცირებული Y-ცეოლიტის თანაობისას.

ნაშრომებში [123] ნაჩვენებია, რომ დაბალი რიგის ოლეფინების ოლიგომერიზაცია ინტენსიურად მიმდინარეობს პენტასილის ტიპის ცეოლითების თანაობისას. ავტორების მიერ [124] შესწავლილია სხვადასხვა სტრუქტურული ტიპის დეკათიონირებული ცეოლითების კატალიზური აქტივობის შესწავლა პროპილენის და იზობუტილენის პოლიმერიზაციის რეაქციებში. გამოყენებულ იქნა შემდეგი ტიპის ცეოლითები: L, Y, მორდენიტი, ერიონიტი, პენტასილი. ყველა (კათიონების მიმოცვლის სხვადასხვა ხარისხის მქონე) დეკათიონირებული ფორმები მიღებულ იქნა შესაბამისი ამონიუმიანი ფორმების რეაქციის წინ გაცხელებით 400-450°C-ზე ჰაერის ნაკადის არეში. გამონაკლისს წარმოადგენდა L-ცეოლითი, რომელსაც აცხელებდნენ 400°C-ზე ნაკლებ ტემპერატურის პირობებში, მისი კრისტალური სტრუქტურის დაშლის თავიდან აცილების მიზნით.

კატალიზატორების აქტივობას საზღვრავდნენ როგორც რეაქციის თხევადი პროდუქტების გამოსავლის ასევე ოლიგომერიზაციის რეაქციის საწყისი სიჩქარის მიხედვით.

ავტორების მიერ დადგენილ იქნა რომ 50-200°C-ზე იზობუტილენი განიცდის სელექტიურ დი- და ტრიმერიზაციას, მაშინ როდესაც პროპილენის ოლიგომერიზაციას აქვს ადგილი მხოლოდ 200°C-ზე მეტ ტემპერატურულ რეჟიმში. აგრეთვე პროპილენის ოლიგომერიზაციას თან სდევს მიღებული ოლიგომერების იზომერიზაცია, გახლექვა და სხვა გარდაქმნები.

ყველაზე დიდ აქტივობას იჩენს L-ცეოლითი, ხოლო ყველაზე ნაკლებად აქტიური ამ რეაქციაში არის პენტასილის ტიპის ცეოლი-

თი, რომელიც ოლეფინის მოლური მიწოდების პირობებში კარგავს პენტასილებისათვის დამახასიათებელ მუშაობის სტაბილურობას.

წვრილფორებიან ცეოლითებზე (პენტასილი, ერიონიტი) 200°C-ზე ქვევით იზობუთილენი სელექტიურად განიცდის დი- და ტრიმერიზაციას ძირითადად კრისტალების გარე ზადაპირზე ლოკალიზებულ აქტიურ ცენტრებზე.

2. სამუშაოს შედეგები და მათი განსჯა

2.1. ზოგიერთი ორგანოციკლოსილოქსანის პოლიმერიზაციის რეაქციებში გამოყენებული საწყისი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის კატალიზური თვისებები

როგორც ლიტერატურიდან არის ცნობილი ორგანოციკლოსილოქსანები ადვილად განიცდიან პოლიმერიზაციას როგორც კათიონური, ასევე ანიონური მექანიზმით. ლიტერატურაში უამრავი მასალაა ამ სფეროში. მკვლევარები ძირითად ყურადღებას აქცევენ პროცესის დახვეწას, ოპტიმიზაციას, სასურველი თვისებების მქონე პოლიმერების სინთეზს. განსაკუთრებული ადგილი უკავია კატალიზური პროცესების ფუნდამენტურ კვლევას. ეს სამუშაოები ძირითადად მოიცავს ახალ კატალიზურ სისტემებს, მიღებული პოლიმერების თვისებების დამოკიდებულებას გამოყენებული კატალიზატორების ბუნებასთან და სარეაქციო პირობებთან.

მნიშვნელოვანი პრობლემაა, რომ კატალიზატორმა რეაქციის დასრულების შემდეგ სრულად დაკარგოს აქტივობა ან ადვილი იყოს

მისი სარეაქციო ნარევიდან მოცილება. ეს მეტად შრომატევადი და რთულად განსახორციელებელი პროცესია.

აღნიშნულიდან გამომდინარე მიზნად დავისახეთ შეგვეჩია ისეთი კატალიზატორები, რომლებიც ერთსა და იმავე დროს აქტიურებიც იქნებოდნენ და პრობლემასაც არ შექმნიდნენ მზა პოლიმერების საექსპლუატაციო თვისებების გაუარესების თვალთახედვით.

არჩევანი შევაჩერეთ ბუნებრივ ცეოლითებზე. როგორც ლიტერატურული მიმოხილვიდან ჩანს, კათიონმოდდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითების სხვადასხვა ორგანულ და არაორგანულ რეაქციებში კატალიზატორად გამოყენებას ეძღვნება მრავალი ნაშრომი. ლიტერატურაში ასევე მოიპოვება მონაცემები ბუნებრივი ცეოლითების სხვადასხვა ორგანული ნაერთების პოლიმერიზაციის რეაქციებში კატალიზატორად გამოყენების შესახებ. თუმცა, ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქცია ბუნებრივ ცეოლითებზე პრაქტიკულად არ არის შესწავლილი.

მიზნად დავისახეთ პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზის ყველაზე კლასიკურად ქცეული და კარგად შესწავლილი რეაქციის, ციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის განხორციელება იმ განსხვავებით, რომ კატალიზატორად ვიყენებდით კლინოპტილოლიტის გარკვეულ მოდიფიკაციებს. კერძოდ დავინტერესდით კატალიზური პროცესის შესწავლით, თვით კატალიზატორის ქცევით ზემოხსენებულ რეაქციებში. გამოყენებული კატალიზატორის მოცილება რეაქციის პროდუქტიდან ბევრად უფრო გაადვილდებოდა, რასაც თავისთავად გავლენა უნდა მოეხდინა მიღებული პოლიმერის საექსპლუატაციო თვისებებზე.

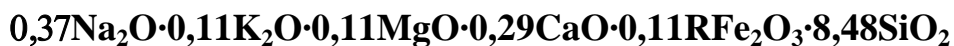
ბუნებრივი ცეოლითების ფართო გამიდან ჩვენი სამუშაოს კვლევის ობიექტად შევარჩიეთ ხეკორძულას საბადოში (საქართველო) მოპოვებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტი*, რომელიც გამოირჩეოდა კრისტალური ფაზის მაღალი პროცენტული შემცველობით, რასაც ადასტურებს საწყისი, ქიმიურად დაუმუშავებელი ნიმუშის როგორც რენტგენოგრაფიული (ნახაზი 1), ასევე იწ სპექტრული ანალიზი (ნახაზი 3).

რენტგენოდიფრაქტომეტრულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ საწყისი ნიმუში წარმოდგენილია კლინოპტილოლიტით, რომლის შემცველობა დაახლოებით 80% იყო, კვარცითა და მინდვრის შპატით. საწყის სინჯში, კლინოპტილოლიტის შემცველობის განსაზღვრის მიზნით, ვადარებდით ძეგვის საბადოში მოპოვებული ეტალონური კლინოპტილოლიტის დუბლეტის (3,96-3,92) ორდონაციას, რომელშიც უკანასკნელის შემცველობა 85%-ის ტოლია (ნახაზი 2). კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუშის იწ სპექტრული ანალიზის შედეგები სრულ თანხვედ-

** კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუში მოწოდებულ იქნა ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის ნსახელმწიფო უნივერსიტეტის ფიზიკის ფაკულტეტის ნაევარგამტარულ მასალათა მცოდნეობის ლაბორატორიის განყოფილების გამგის, ე.მ.დ., ლალი ახალბედაშვილის მიერ.*

რაშია რენტგენოგრაფიული ანალიზის შედეგებთან. კლინოპტილოლიტის საწყისი სინჯის იწ სპექტრის სურათზე ნათლად ჩანს ტეტრაედრებსმორისი დეფორმაციული და სავალენტო რხევის ზოლების მაღალი ინტენსივობა და დახვეწილი ფორმები, რაც ცეოლიტის ნიმუშის მაღალ კრისტალურობაზე მიუთითებს (ნახაზი 3).

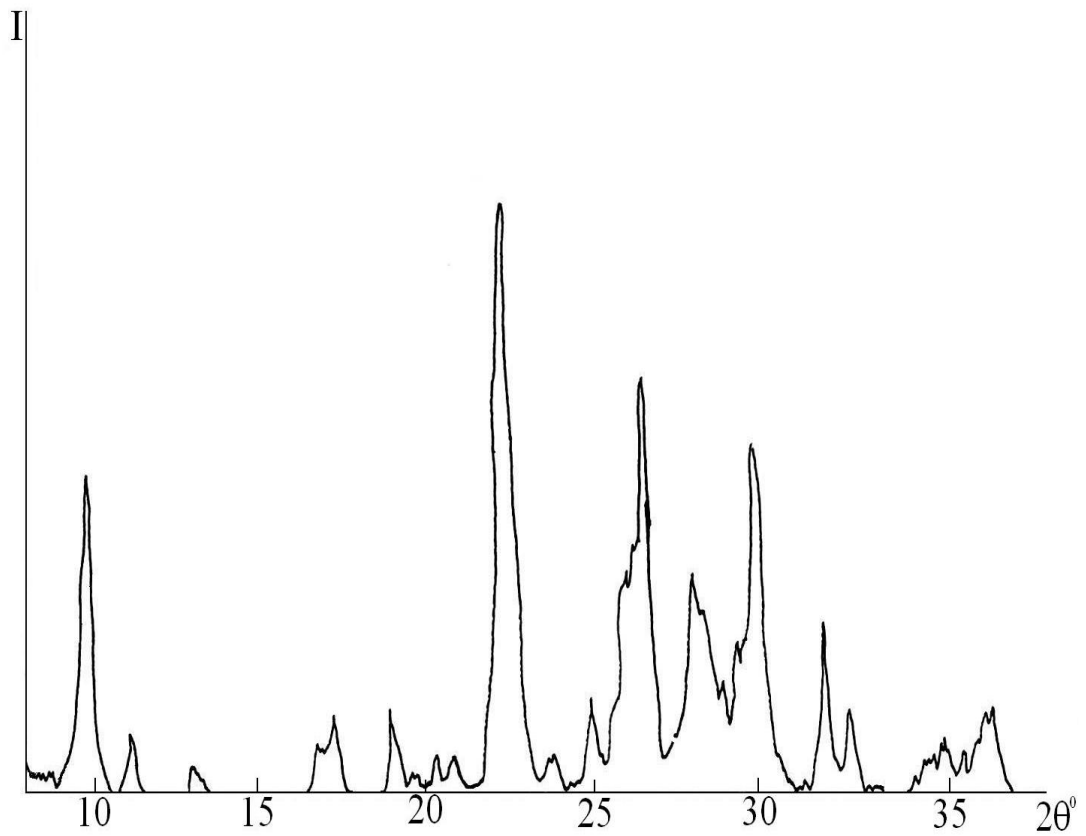
კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუშის ქიმიური შედგენილობა სქემა 1-ზე მოყვანილი ფორმულით გამოისახება:



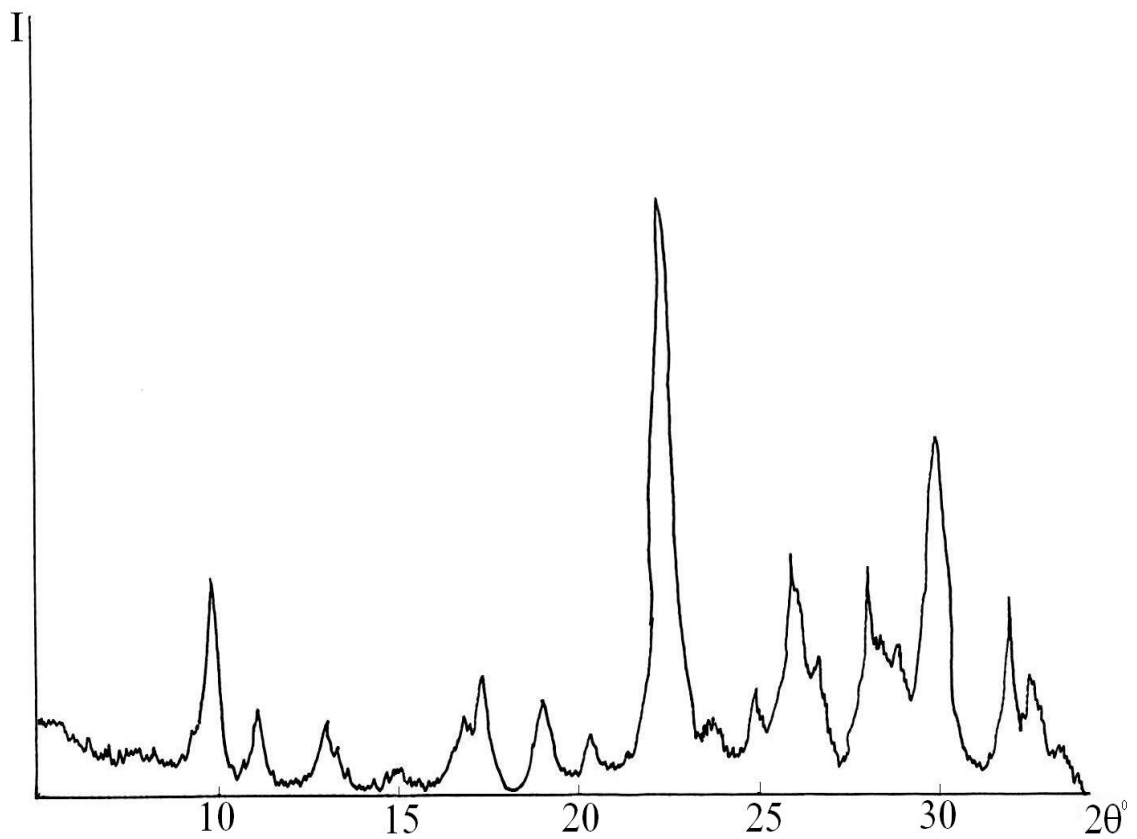
სქემა 1. კლინოპტილოლიტის საწყისი, ქიმიურად დაუმუშავებელი ნიმუშის ქიმიური შედგენილობა.

ფორმულიდან ჩანს, რომ კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუში სილიკატური მოდულის მაღალი მნიშვნელობით გამოირჩევა ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,48$), რაც მიუთითებს ნიმუშის მდგრადობაზე აგრესიული გარემოს მიმართ. სქემა 1-ზე მოყვანილი ფორმულიდან ასევე ჩანს, რომ კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუში გამდიდრებულია ნატრიუმის იონებით, რაც სილიციუმის მაღალი შემცველობის მქონე ნიმუშებს ახასიათებთ.

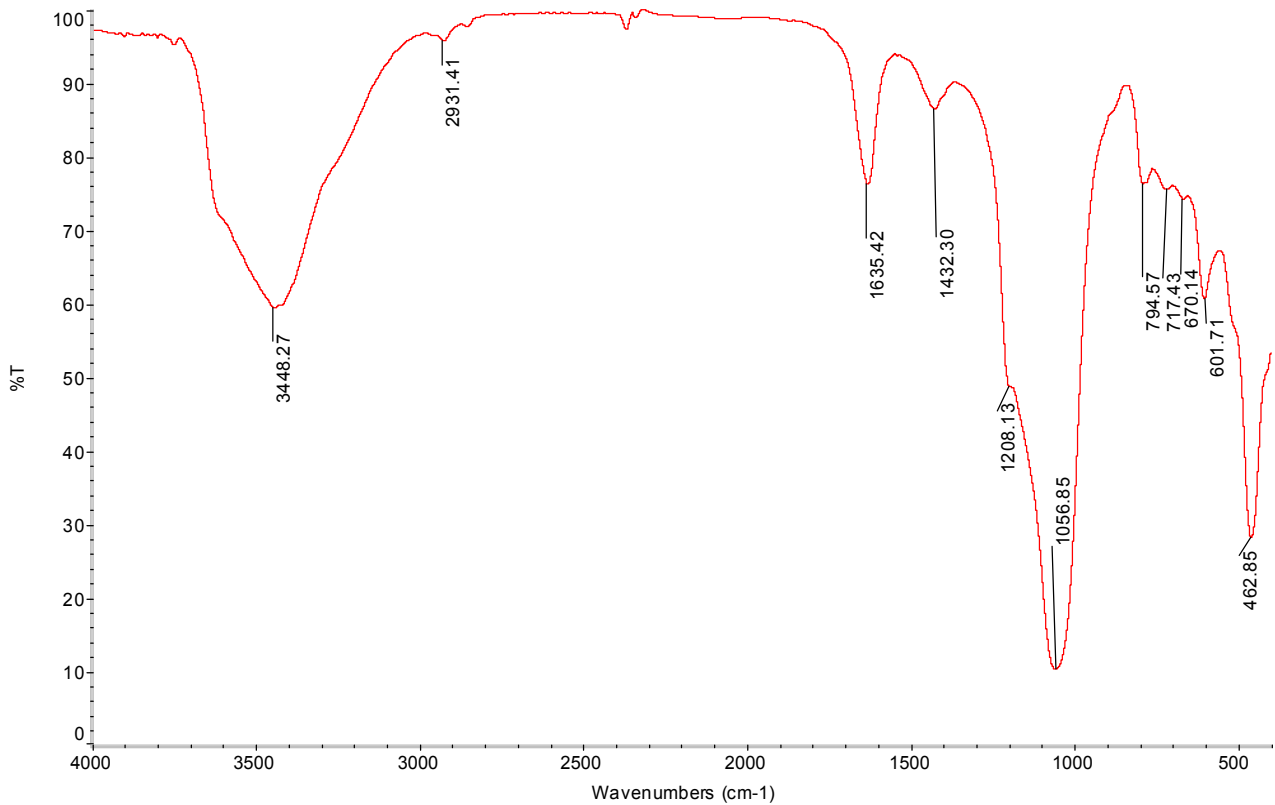
საწყისი კლინოპტილოლიტის (საწყისი-CL), მოდიფიცირება მოვახდინეთ წყალბადურ ფორმაში (H-CL) და აგრეთვე კალიუმის ფორმაში (K-CL). წყალბადურ ფორმებს ვღებულობდით ორი გზით: 1) საწყისი კლინოპტილოლიტის სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარებით დამუშავების შედეგად, კერძოდ 1N, 2N, 3N. შესაბამისად მიღებულ იქნა H-CL-I, H-CL-II, H-CL-III. 2) საწყისი კლინოპტილოლიტის დამუშავებით ამონიუმის ქლორიდით და მიღებული $\text{NH}_4\text{-CL}$ -ის შემდგომი თერმული დამუშავებით. კალიუმის ფორმა მიღებულ იქნა H-CL-ის კალიუმის ნიტრატის 1N მქონე ხსნარით დამუშავების პირობებში.



ნახაზი 1. კლინოპტილოლიტის (ხეკორძულას საბადო) საწყისი, ქიმიურად დაუმუშავებელი ნიმუშის დიფრაქტოგრამა.



ნახაზი 2. ეტალონური კლინოპტილოლიტის (ძეგვის საბადო) საწყისი, ქიმიურად დაუმუშავებელი ნიმუშის რენტგენოგრამა.



ნახაზი 3. კლინოპტილოლიტის საწყისი, ქიმიურად დაუმუშავებელი ნიმუშის იწ სპექტრი.

ცხრილი 1-ში მოყვანილია სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარით დამუშავებული კლინოპტილოლიტის ქიმიური შედეგნილობა. ცხრილი 1-დან ჩანს, რომ მჟავათი დამუშავების შედეგად კათიონების მაქსიმალური მიმოცვლა ხდება 1N მარილმჟავას

ხსნარით დამუშავების პირობებში. მჟავას შემდგომი კონცენტრაციის ზრდის პირობებში კათიონების შემცველობა პრაქტიკულად უცვლელი რჩება. ხოლო სილიკატური მოდულის მნიშვნელობა მჟავას კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად იზრდება, რაც ნიმუშის დეალუმინირებაზე მიუთითებს.

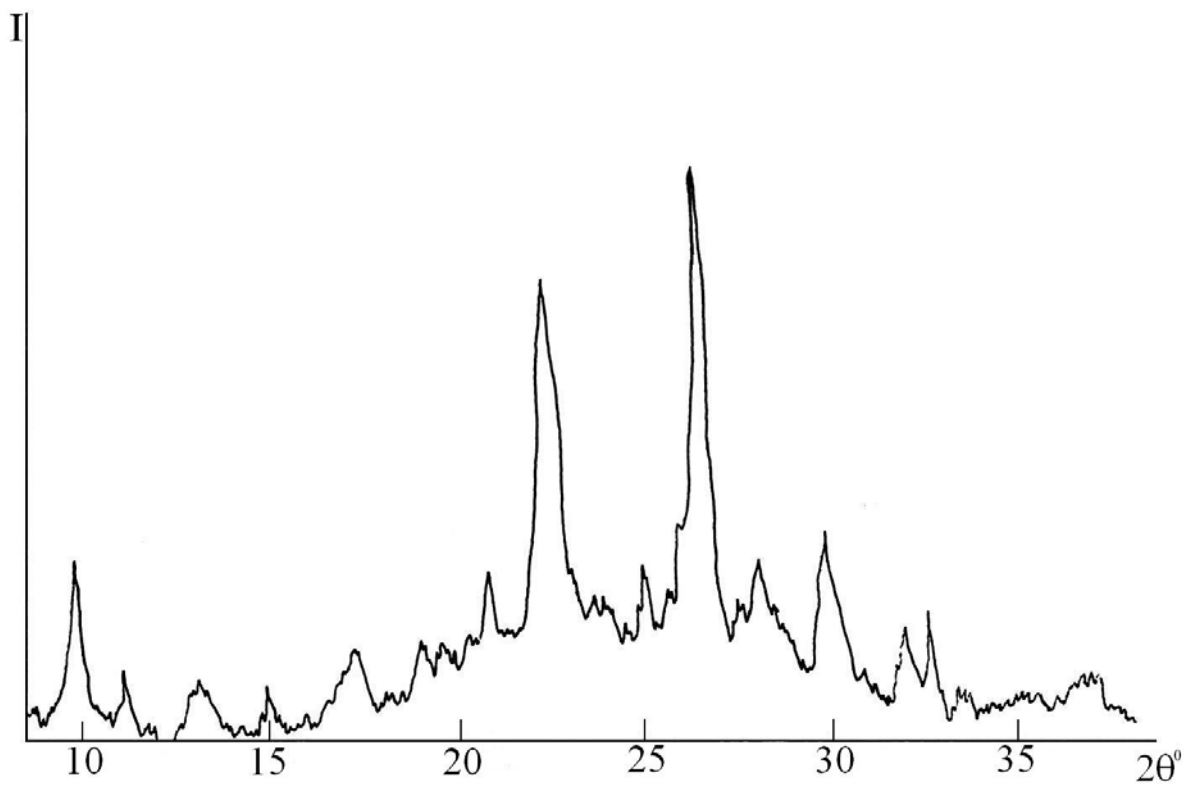
კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმების რენტგენოგრაფიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ მჟავას კონცენტრაციის ზრდის შედეგად ადგილი აქვს კლინოპტილოლიტის კრისტალური კარკასის თანდათანობით დაშლას (ნახაზი 4-6).

ცხრილი 2-ში მოყვანილია კლინოპტილოლიტის საწყისი, წყალბადური და რეაქციის შემდგომი ფორმების რენტგენოგრაფიული მონაცემები.

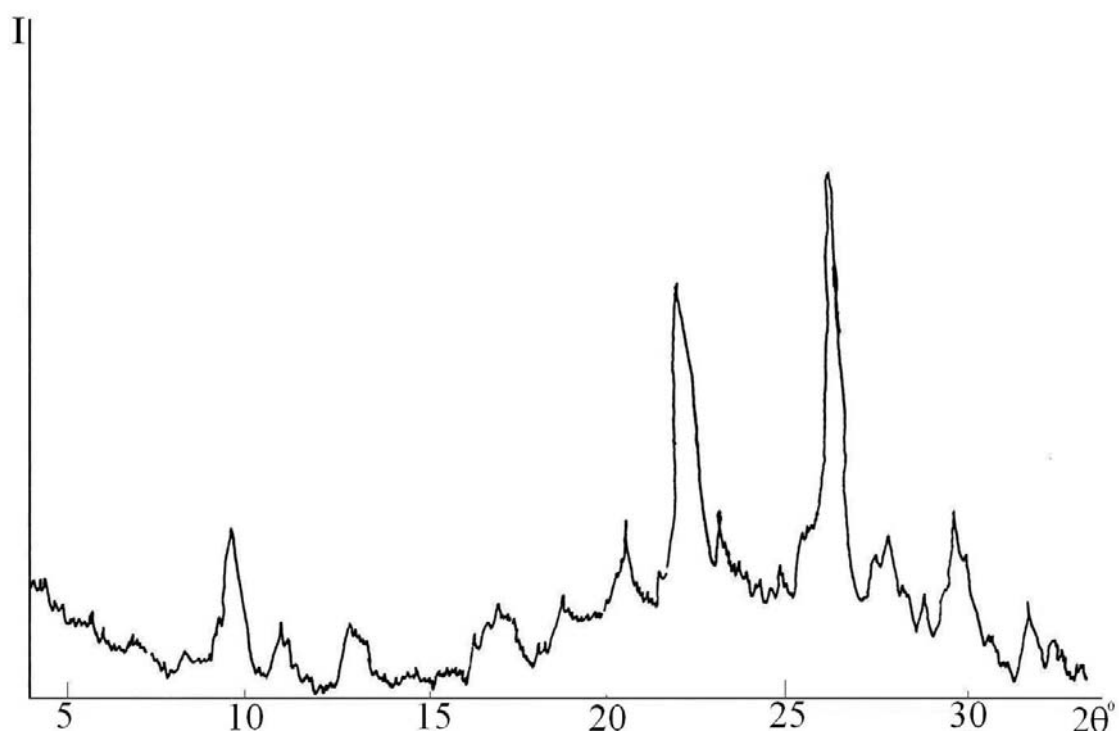
ცხრილი 1

ორგანოციკლოსილოსილოქსენების პოლიმერიზაციის რეაქციაში შესწავლილი საწყისი და მოდიფიცირებული CL-ის ქიმიური შედგენილობა

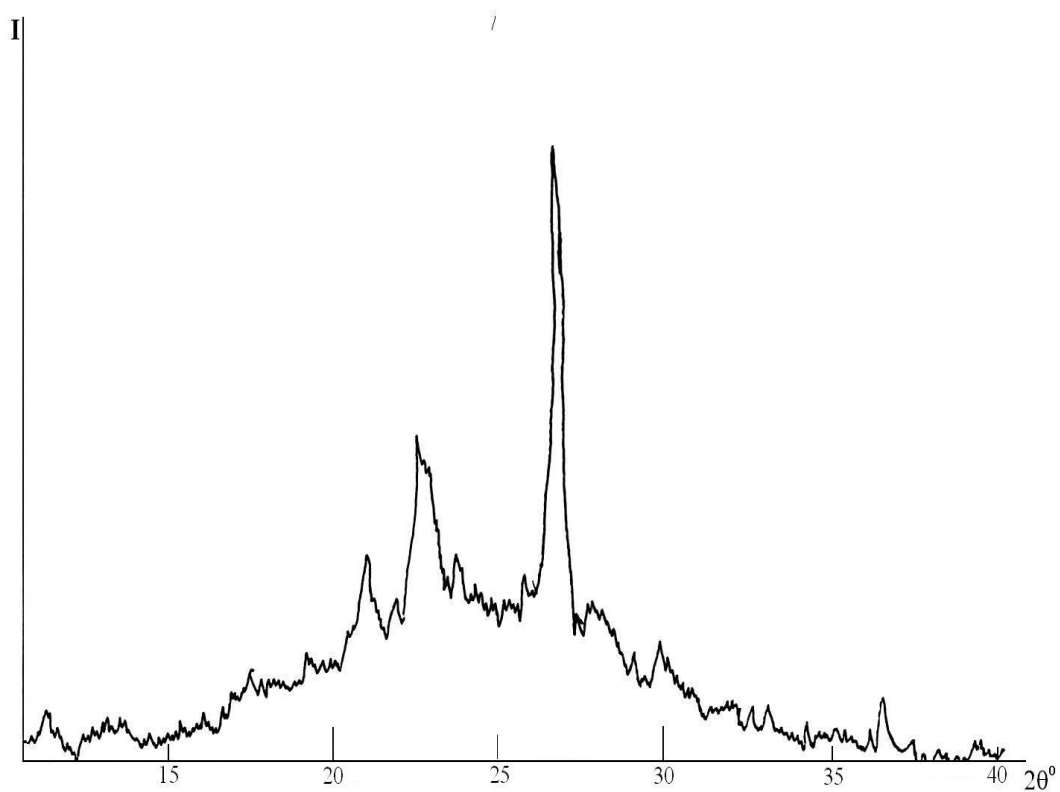
№	ნიმუში	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა
1	CL- საწყისი	8,48	0,37Na ₂ O·0,11K ₂ O·0,11MgO·0,29CaO·0,11RFe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·8,48SiO ₂
2	H-CL-I	19,83	0,12Na ₂ O·0,12K ₂ O·0,18MgO·0,47CaO·0,09Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·19,83SiO ₂
3	H-CL-II	21,54	0,12Na ₂ O·0,12K ₂ O·0,15MgO·0,47CaO·0,09Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·21,54SiO ₂
4	H-CL-III	57,81	0,12Na ₂ O·0,12K ₂ O·0,15MgO·0,47CaO·0,09Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·57,81SiO ₂



ნახაზი 4. კატალიზატორის H-CL-I-ის დიფრაქტოგრამა რეაქციამდე



ნახაზი 5. კატალიზატორის H-CL-II-ის რენტგენოგრამა



ნახაზი 6. კატალიზატორის H-CL-III-ის დიფრაქტოგრამა რეაქციამდე

ცხრილი 2

კლინოპტილოლიტის საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების კრისტალური ფაზის შედგენილობა და ძირითადი რეფლექსები

ნიმუშის სახელწოდება	hkl-020		hkl-300 400		hkl-421		hkl-350 151		%
	d(A°)	J%	d(A°)	J%	d(A°)	J%	d(A°)	J%	CL
ეტალონური-CL (ძეგვი)	9.03	33	3.97	100	3.93	66	2.98	60	85
საწყისი-CL (ხეკორძულა)	9.01	55	3.97	100	3.93	70	2.98	60	80
HCL-I რეაქციამდე	9.01	50	3.97	100	3.93	85	2.98	40	53
H-CL-II რეაქციამდე	9.07	43	3.97	100	3.93	83	2.97	43	42
H-CL-III რეაქციამდე	9.02	40	3.97	100	3.92	80	2.98	45	23
H-CL-I რეაქციის შემდეგ;	8.98	50	3.97	100	3.92	80	2.98	45	43
H-CL-I რეაქციის შემდეგ	9.08	60	3.97	100	3.93	80	2.98	33	45
H-CL-I რეაქციის შემდეგ	8.96	57	3.97	100	3.92	70	2.98	28	43
H-CL-I რეაქციის შემდეგ	9.01	60	3.96	100	3.92	72	2.98	44	43
H-CL-II რეაქციის შემდეგ	9.01	70	3.97	100	3.92	61	2.98	30	28
H-CL-III რეაქციის შემდეგ	9.02	50	3.97	100	3.92	72	2.97	31	14

hkl- მილერის ინდექსები; d (A°)- სიბრტყეთაშორისი მანძილები; J%- ძირითადი რეფლექსები.

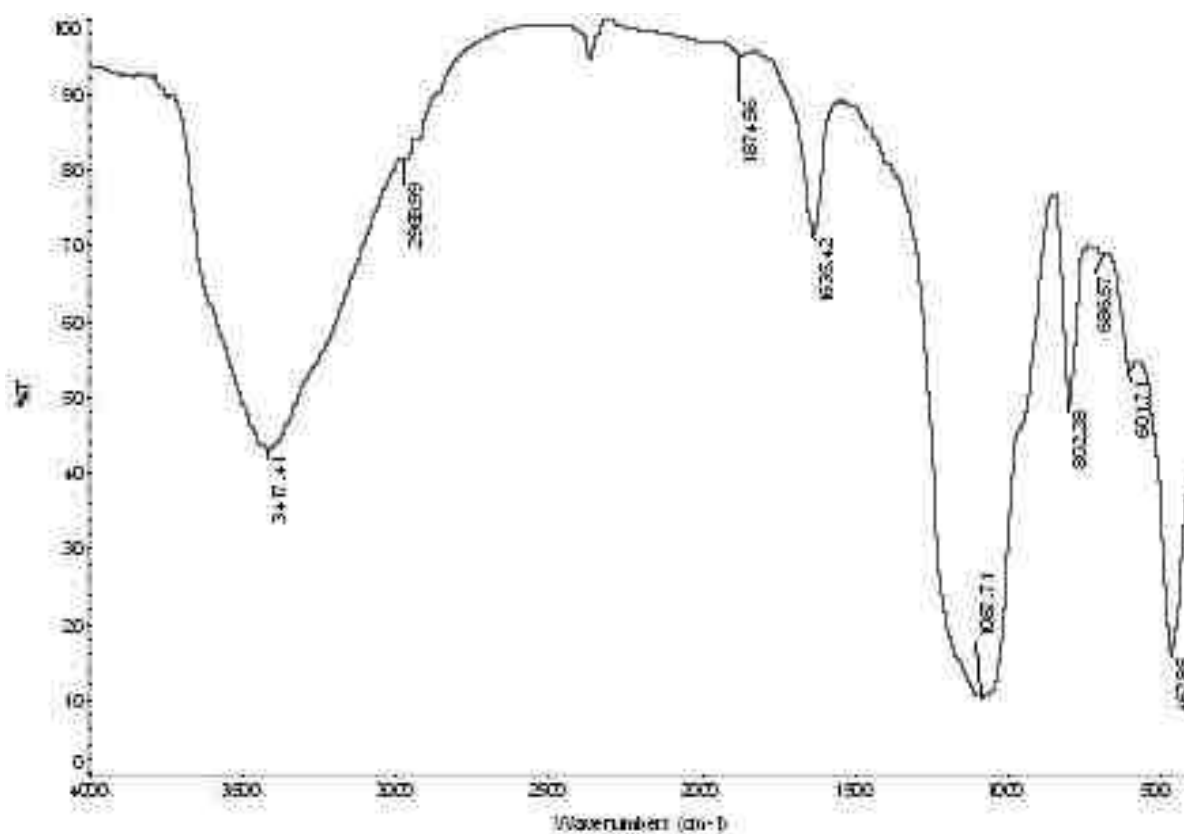
იწ სპექტრული ანალიზის შედეგები ასევე ადასტურებენ, რომ მარილმჟავას კონცენტრაციის ზრდისას, რომლითაც დამუშავებული იყო კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუში, ხდება ცეოლითური კარკასის კრისტალური ფაზის თანდათანობითი შემცირება და, შესაბამისად, ამორფული ფაზის ზრდა. ამაზე მიუთითებს კლინოპტილოლიტის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგები, აგრეთვე წყალბადური ფორმების - H-CL-I, H-CL-II და H-CL-III-ის იწ სპექტრებში დეფორმაციული და სავალენტო რხევების ზოლების ინტენსივობის შემცირება 601, 670, 1280 სმ^{-1} –ზე და 800 და 956 სმ^{-1} -ზე ზოლების ინტენსივობის ზრდა.

შედეგად კლინოპტილოლიტის სპექტრის სურათი თანდათანობით ემსგავსება სილიკაგელის სპექტრის სურათს (ნახაზი 7-9).

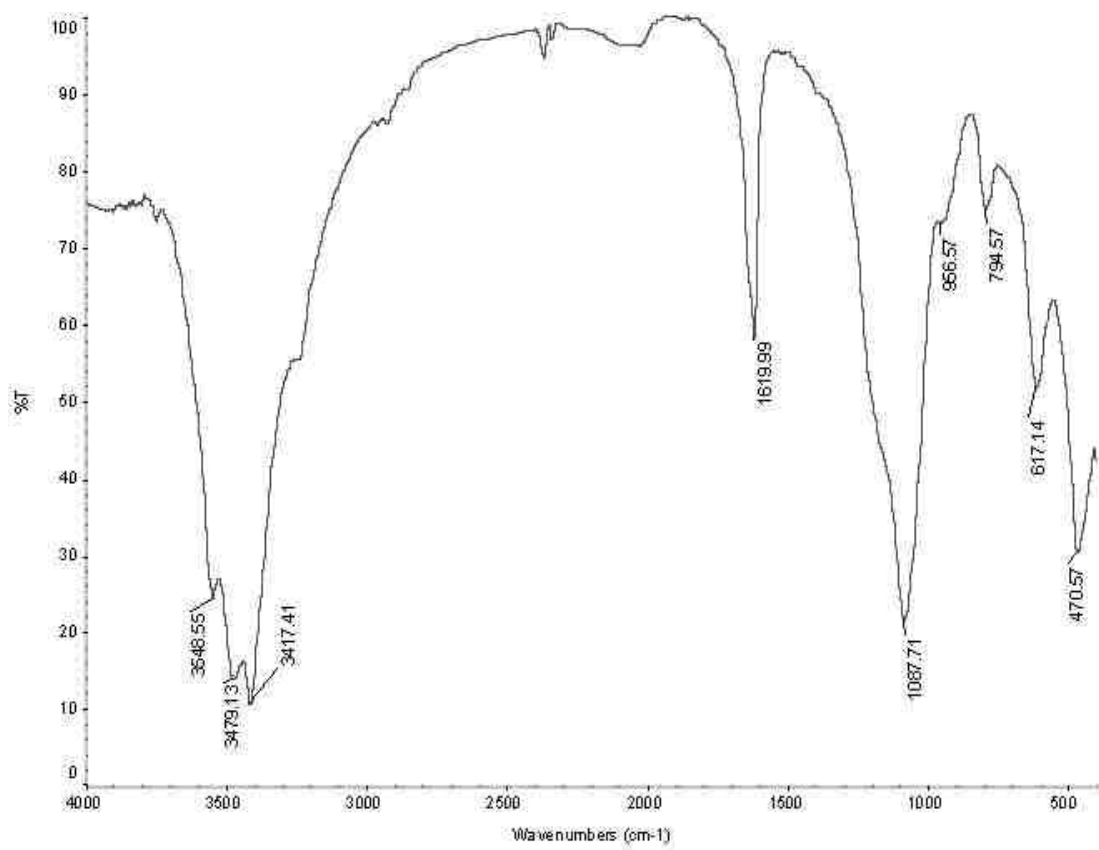
2.2. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის თანაობისას

კვლევის საწყის ეტაპზე შევისწავლეთ ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის საწყისი ფორმის, (საწყისი-CL), წყალბადური ფორმების და კათიონმოდიფიცირებული, კერძოდ, კალიუმის ფორმის კატალიზური აქტიურობა ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის (D_4) პოლიმერიზაციის რეაქციებში. ამ მონომერზე არჩევანი შევაჩერეთ ვინაიდან, მისი პოლიმერიზაცია კლასიკური მჟავა და ფუძე ბუნების კატალიზატორების თანაობისას კარგადაა შესწავლილი. რაც საშუალებას მოგვცემდა შეგვედარებინა ერთმანეთსათვის ორი სახის პროცესი: 1)

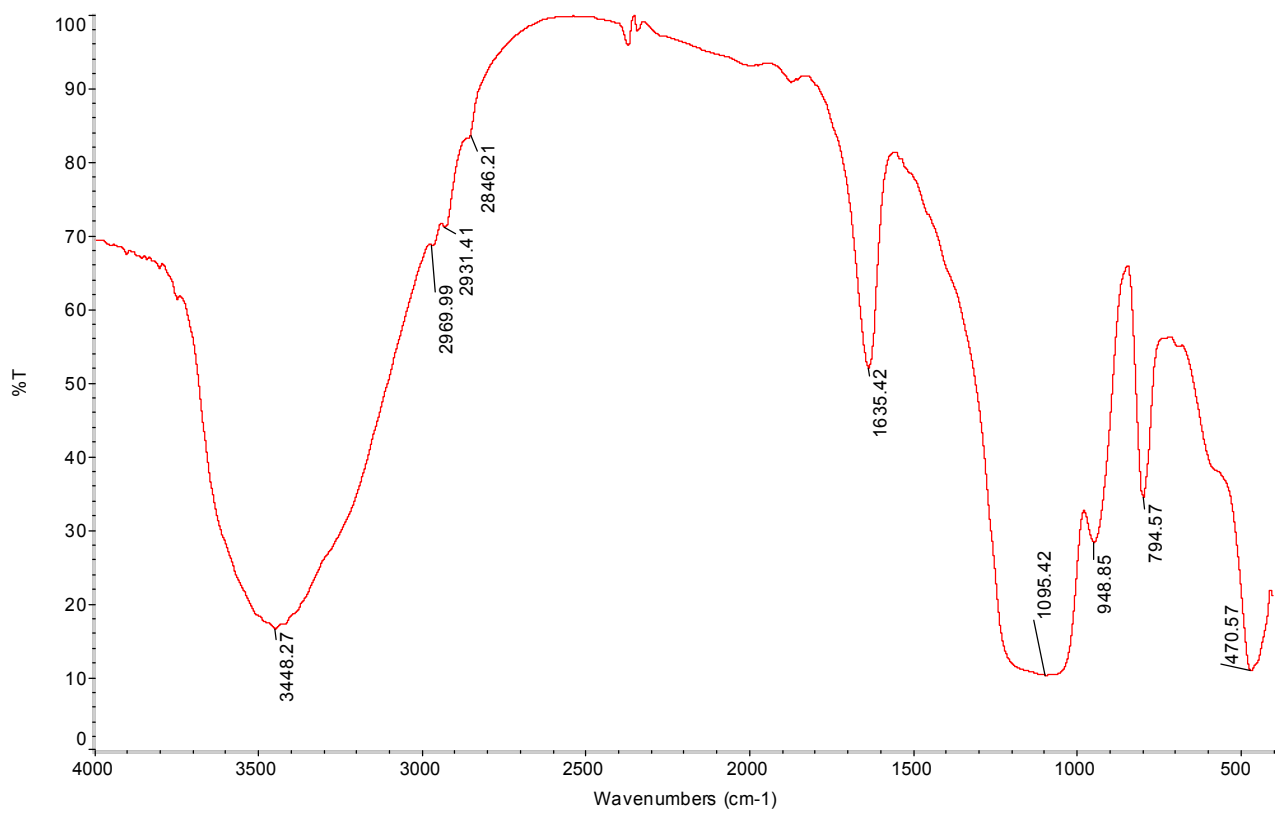
D₄-ის პოლიმერიზაცია მჟავა და ფუძე ბუნების მქონე კატალიზატორების თანაობისას; 2) D₄-ის პოლიმერიზაცია მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითების თანაობისას.



ნახაზი 7. H-CL-I-ის კატალიზატორის იწ სპექტრი რეაქციამდე.



ნახაზი 8. H-CL-II კატალიზატორის ირ სპექტრი რეაქციამდე.



ნახაზი 9. H-CL-III კატალიზატორის იწ სპექტრი რეაქციამდე.

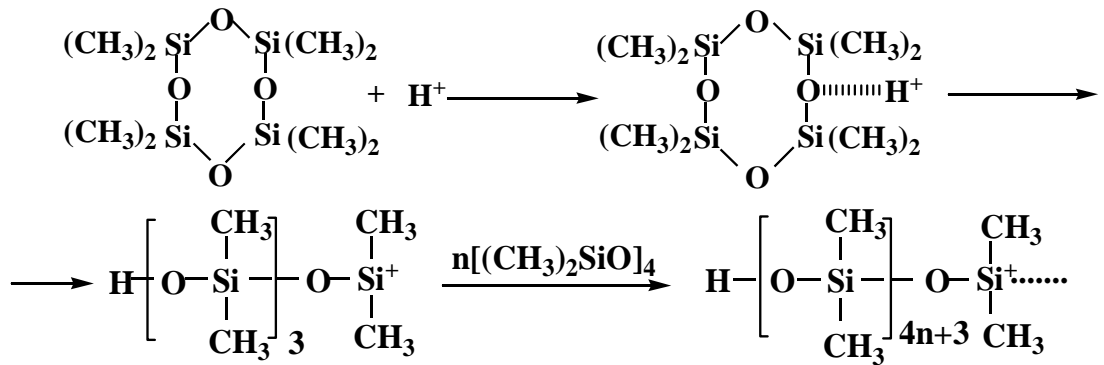
D₄-ს უპირატესობა მივანიჭეთ ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანთან (D₃) შედარებით, ვინაიდან მისი რვაწევრა ციკლი უფრო ნაკლებადაა დამაბული ვიდრე D₃-ის ექვსწევრა ციკლი და შედარებით ძნელად განიცდის პოლიმერიზაციას. აქედან გამომდინარე კატალიზატორის აქტიურობა უფრო მკვეთრად იჩერნდა თავს. სქემა 2 და სქემა 3-ზე მოყვანილია D₄-ის პოლიმერიზაციის შესაბამისად კათიონური და ანიონური პოლიმერიზაციის რეაქციების მექანიზმი:

თავდაპირველად შესწავლილ იქნა ქიმიურად დაუმუშავებული კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუშის კატალიზური აქტიურობა D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციებში. მიუხედავად მრავალჯერადი ცდისა და რეაქციის პირობების თანდათანობით გამკაცრებისა (1-72 სთ; 100-160°C), დადებითი შედეგები ვერ იქნა მიღწეული. რაც მეტყველებს იმაზე, რომ წინასწარი გააქტიურების გარეშე დაუმუშავებელი კლინოპტილოლიტი D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციაში კატალიზურად ინერტულია (ცხრილი 3-6).

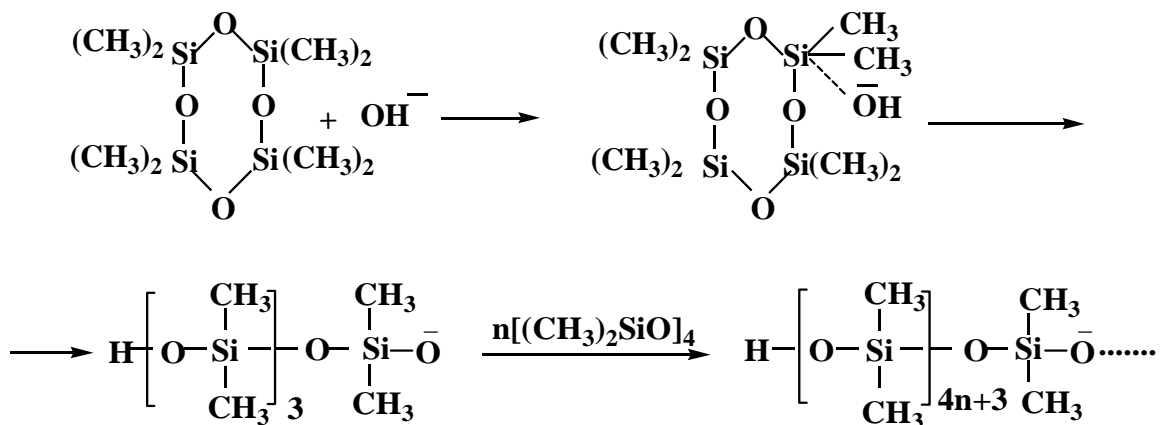
ვიცოდით რა კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმის მაღალი კატალიზური აქტიურობის შესახებ, რომელსაც ისინი ავლენენ სხვადასხვა ქიმიურ პროცესებში, გადავწყვიტეთ ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებში კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირებული ფორმების გამოყენება.

აღსანიშნავია, რომ წინასწარი დაქუცმაცების შედეგად მიღებული კლინოპტილოლიტის ნაწილაკების ზომა გავლენას ახდენდა კატალიზატორის აქტიურობაზე. ნაწილაკების გარკვეული სიდიდის

მიღწევამდე ცეოლითური კატალიზატორი ინარჩუნებდა კატალიზურ ინერტულობას. D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციაში დადებითი შედეგი



სქემა 2. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის კათიონური პოლიმერიზაცია.



სქემა 3. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის ანიონური პოლიმერიზაცია.

მიღებულ იქნა 0,5 მმ-ზე ნაკლები ნაწილაკების ზომის მქონე კლინოპტილოლიტის ზოგიერთი წყალბადური ფორმის თანაობისას (ცხრილი 3). ეს აიხსნება იმით რომ კლინოპტილოლიტის ნაწილაკების ზომის შემცირებასთან ერთად იზრდება კატალიზატორის გეომეტრიული ზედაპირის ფართობი. რაც იძლევა საფუძველს ვივარაუდოთ, რომ პოლიმერიზაციის პროცესს წარმართავენ კატალიზატორის ზედაპირზე არსებული მჟავური ცენტრები, რომლებიც კატალიზატორის ნაწილაკების ზომის შემცირებასთან ერთად მონომერის მოლეკულებისათვის უფრო ხელმისაწვდომნი ხდებიან. და რომ არსებობს რაღაც კრიტიკული ფართობი, რომელიც აუცილებელია რეაქციის პროცესის წარმართვისათვის.

ცხრილი 3

D₄-ის პოლიმერიზაცია ნაწილაკების სხვადასხვა ზომის მქონე მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას

№	მონომერი;	№	მონომერი;	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატ-რის კონც, %	რეაქციის ტ-რა; T°C;	რეაქციის დრო; წთ	რეაქციის შედეგი	[η]* დლ/გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₄	საწყისი-CL		1,5–0,5	10,45	100-160	72	–	–	–	–
2	D ₄	H-CL-I		1,5	10,45	120	72	–	–	–	–
3	D ₄	H-CL-I		1	10,45	120	72	–	–	–	–
4	D ₄	H-CL-I		0,5	10,45	120	1	პდმს**	0,64	1,5	65
5	D ₄	H-CL-I		< 0,5	10,45	120	1	პდმს	0,79	1,6	80
6	D ₄	H-CL-II		1,5	10,45	120	72	–	–	–	–
7	D ₄	H-CL-II		1	10,45	120	72	–	–	–	–
8	D ₄	H-CL-II		0,5	10,45	120	1	პდმს	0,75	1,8	70
9	D ₄	H-CL-II		< 0,5	10,45	120	1	პდმს	0,87	2,1	85
10	D ₄	H-CL-I V		1,5	10,45	120	72	–	–	–	–
11	D ₄	H-CL-IV		1	10,45	120	72	–	–	–	–
12	D ₄	H-CL-IV		0,5	10,45	120	1	პდმს	0,49	0,9	60
13	D ₄	H-CL-IV		< 0,5	10,45	120	1	პდმს	0,57	1,2	78

* 1% ხსნარი ტოლუოლში, 25⁰C-ზე

** აქ და შემდგომში პოლიდიმეთილსილოქსანი

რეაქციის მსვლელობაზე, გარდა კლინოპტილოლიტის ნაწილაკების ზომისა გავლენას ახდენს საწყისი ნიმუშების მოდიფიცირების მეთოდები. ცხრილი 4-ში მოცემულია კლინოპტილოლიტის საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების თანაობისას მიმდინარე D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციების შედეგები და მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი თვისებები.

როგორც ცხრილი 4-დან ჩანს D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციაში, ჩვენს მიერ შესწავლილი კატალიზატორებიდან ყველამ არ გამოიჩინა

კატალიზური აქტიურობა. H-CL-II და H-CL-IV-ის თანაობისას პროცესი მიდის პოლიმერის წარმოქმნით, ხოლო საწყისი-CL და H-CL-III ვერ იჩენენ კატალიზურ აქტიურობას D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციაში.

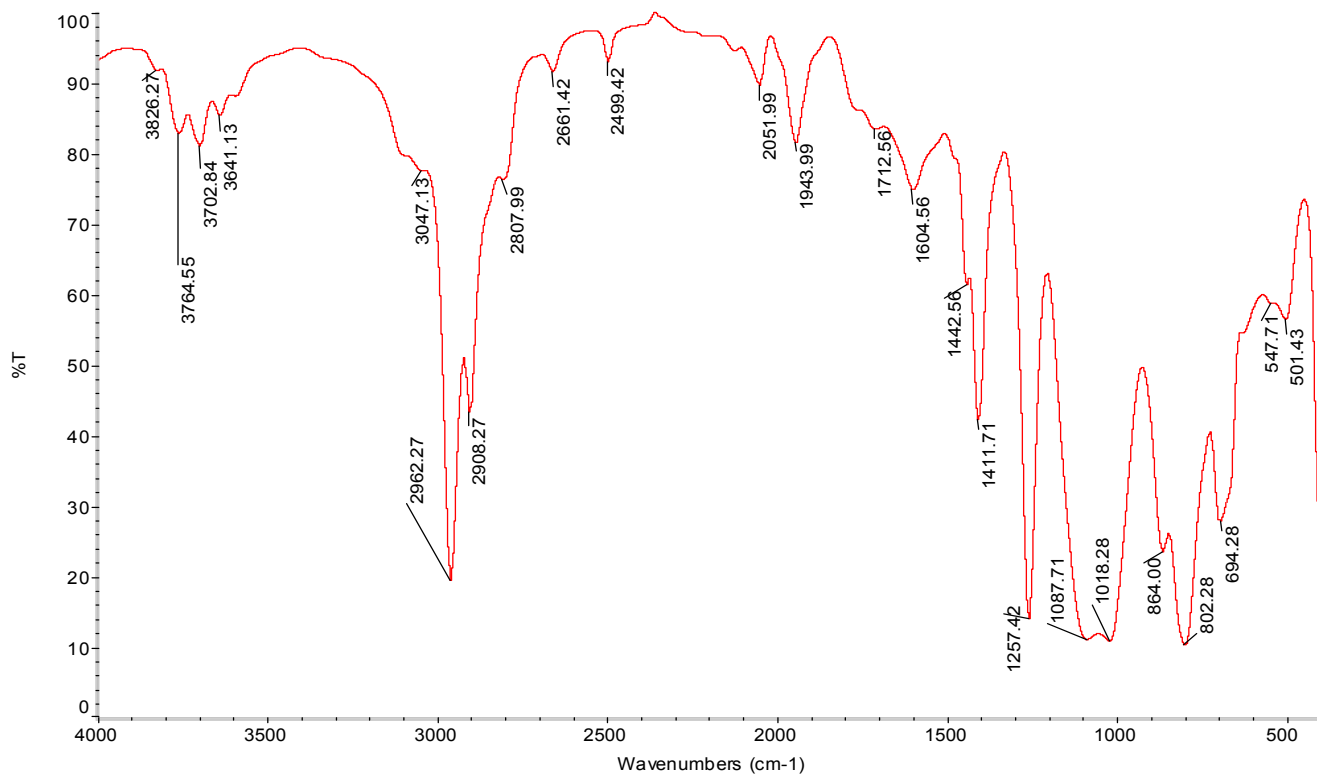
სარეაქციო პირობებად შევარჩიეთ : არგონის არე 100-150°C ტემპურატურაზე, 0,5-3 საათის განმავლობაში, მუდმივი მორევით. მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას მიმდინარე D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციების შედეგად მიღებულ იქნა გამჭვირვალე კაუჩუკისებრი ნივთიერება, რომელიც კარგად იხსნებოდა სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელში, კერძოდ ტოლუოლში, აცეტონში, ნაფტაში და სხვა. რეაქციის პროცესის მიმდინარეობას ვაკონტროლებდით სარეაქციო მასის სიბლანტის ცვლილებისა და პოლიმერის გამოსავლის მიხედვით. მიღებული პოლიმერების აგებულება და შედგენილობა დადასტურებულია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით.

ცეოლითირი კატალიზატორის თანაობისას სინთეზირებული პოლიდიმეთილსილოქსანის (პ1) იდენტიფიკაცია მოვახდინეთ მისი და კატალიზატორების – KOH-ის და H₂SO₄-ის თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანების (პ2) იწ სპექტრების შედარების საშუალებით. იწ სპექტრულმა ანალიზმა ცხადყო, რომ (პ1) და (პ2) -ის იწ

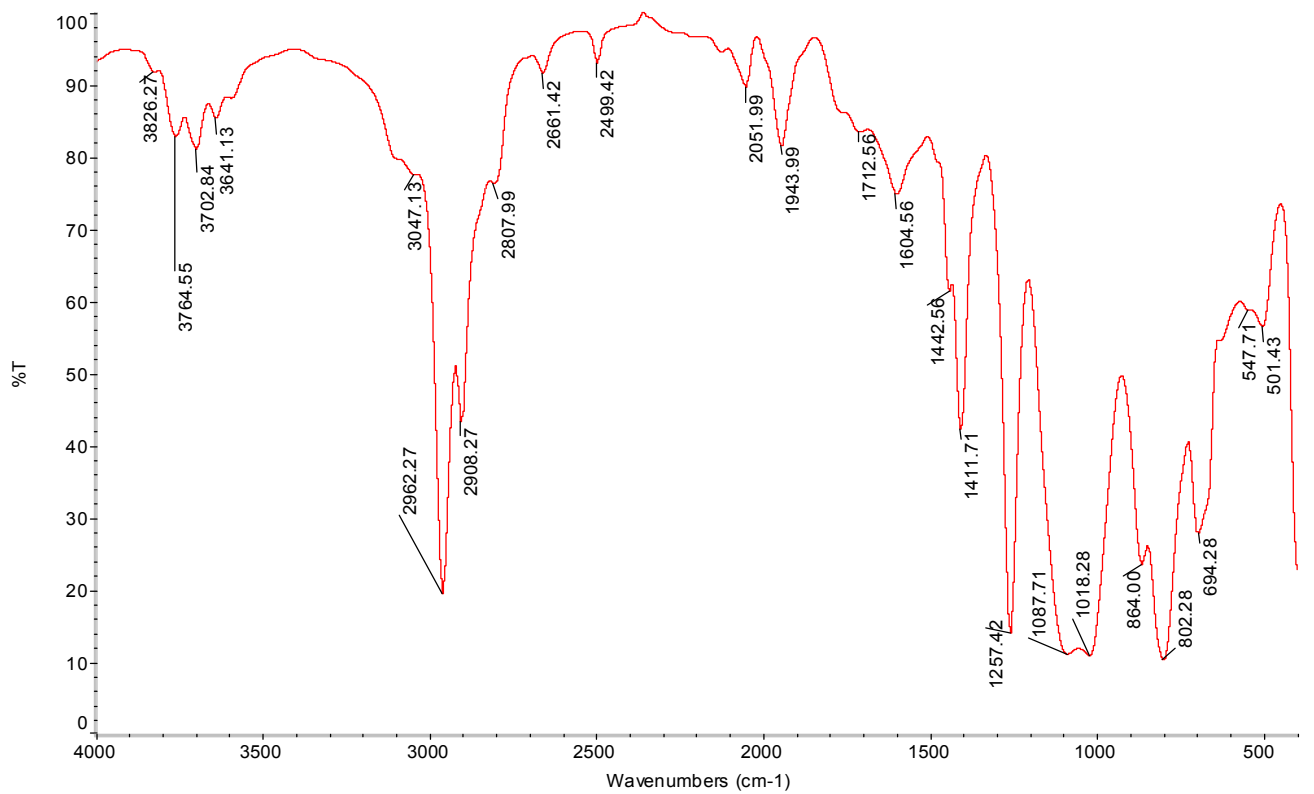
ცხრილი 4

D₄-ის პოლიმერიზაცია სხვადასხვა სახის კატალიზატორების
თანაობისას

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი;	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალ-რის კონც: %	რეაქციის ტ-რა; T°C;	რეაქციის დრო; t _{ხო}	$[\eta]$ დლ/გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₄	–	საწ.-CL	< 0,5	10,45	120	1	–	–	–
2	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	120	1	0,79	1,6	80
3	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	120	1	0,87	2,1	85
4	D ₄	–	H-CL-III	< 0,5	10,45	120	1	–	–	–
5	D ₄	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	120	1	0,57	1,2	78
6	D ₄	–	K-CL	< 0,5	10,45	120	1	–	–	–
7	D ₄	პდმს	KOH	–	0,01	110	1	0,92	1,5	88
8	D ₄	პდმს	H ₂ SO ₄	–	0,01	110	1	0,83	1,4	85



ნახაზი 10. KOH- კატალიზატორის თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანის იწ სპექტრი.



ნახაზი 11. H-CL-II კატალიზატორის თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანის იწ სპექტრი.

სპექტრები სრულ თანხვედრაშია ერთმანათთან. რაც უტყუარი დასტურია იმისა, რომ ჩვენ მიერ სინთეზირებული ნივთიერება წარმოადგენს პოლიდიმეთილსილოქსანს (ნახაზი 10-11).

მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანის თვისებებზე გავლენას ახდენდა კატალიზატორის კონცენტრაცია, და ტემპერატურა (ცხრილი 5-6).

კატალიზატორის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად იზრდებოდა როგორც პოლიდიმეთილსილოქსანის მოლეკულური მასა, ასევე მისი გამოსავალი. როგორც წესი კატალიზურ პოლიმერიზაციების რეაქციებში კატალიზატორის კონცენტრაციის ზრდისას პოლიმერის მოლეკულური მასა კლებულობს. ტემპერატურის გაზრდით თუმცა უმნიშვნელოდ, მაგრამ ასევე იზრდება, მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანის მოლეკულური მასა და გამოსავალი. აღსანიშნავია, რომ პოლიმერიზაციის პროცესის დაწყების შემდეგ ადგილი აქვს მოლეკულური მასის სწრაფ ზრდას, და შემდეგ შემცირებას მუდმივ მნიშვნელობამდე, რაც პოლიმერიზაციის პროცესის წონასწორულ ხასიათზე მიუთითებს.

დადგენილია, რომ D_4 -ის პოლიმერიზაციის რეაქციის შედეგად დიდი გამოსავლით მიიღება პოლიდიმეთილსილოქსანი, რომლის მოლეკულური მასა მერყეობს $0,5 \times 10^5$ დან $2,3 \times 10^5$ -მდე. დადგენილია პოლიმერიზაციის რეაქციის ჩატარების ოპტიმალური პირობები (ცხრილი 3-7).

მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ გამოყენებული კატალიზატორი ადვილად სცილდება რეაქციის პროდუქტს, და იგი არ ტოვებს კვალს

მიღებულ პოლიმერში. ეს საკითხი უფრო დაწვრილებით განხილულია ქვემოთ.

აგრეთვე გამოკვლევულ იქნა იმ რეგენერირებული კატალიზატორების აქტიურობა, რომლებმაც წარმართეს ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის პროცესი. რეგენერირებულმა კატალიზატორ-

ცხრილი 5

D₄-ის პოლიმერიზაცია სხვადასხვა კონცენტრაციით აღებული მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას. მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი თვისებები.

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც; %	რეაქციის ტ-რა; T ⁰ C;	ლეაქციის დრო; t სთ	[η] დლ/გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	2,61	110	1	0,2	0,6	68
2	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	5,22	110	1	0,49	0,9	70
3	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	7,84	110	1	0,48	1,03	76
4	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	110	1	0,533	1,5	84
5	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	2,61	110	1	0,424	0,7	75
6	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	5,22	110	1	0,521	1,1	78
7	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	7,84	110	1	0,751	1,72	81
8	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	110	1	0,89	2,3	87
9	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	2,61	110	1	0,321	0,5	60
10	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	5,22	110	1	0,488	0,8	65
11	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	7,84	110	1	0,673	1,08	72
12	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	10,45	110	1	0,691	1,5	77

ცხრილი 6

D₄-ის პოლიმერიზაცია მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურულ რეჟიმში.
მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი თვისებები

1	მონომერი;	რეაქც. პედეგი;	კატალიზირი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც. %	რეაქციის ტ-რა ; T ^o C;	რეაქციის დრო; წთ	[η] დლ/გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₄	-	საწყისი H-CL	< 0,5	10,45	120-160	72	-	-	-
2	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	110	1	0,533	1,5	80
3	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	120	1	0,79	1,6	84
4	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	130	1	0,81	1,6	85
5	D ₄	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	150	1	0,7	1,7	83
6	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	110	1	0,87	2,1	85
7	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	120	1	0,89	,3	87
8	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	130	1	0,75	2,1	87
9	D ₄	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	150	1	0,87	2,2	85
10	D ₄	-	H-CL-III	< 0,5	10,45	100-160	72	-	-	-
11	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	10,45	110	1	0,691	1,5	77
12	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	10,45	120	1	0, 57	1,2	78
13	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	10,45	130	1	0,4	1,1	74
14	D ₄	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	10,45	150	1	0,5	1,2	76
15	D ₄	-	K-CL	< 0,5	10,45	100-160	72	-	-	-

რებმა პრაქტიკულად იგივე შედეგები აჩვენეს რა შედეგებიც მოგვცეს პირველი გამოყენების შემთხვევაში.

დადგენილია, რომ კატალიზატორი ხანგრძლივი დროით ინარჩუნებს აქტიურობას. კერძოდ სამი წლის წინ დამზადებული კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმები პირვანდელ აქტიურობას ინარჩუნებენ პოლიმერიზაციის რეაქციებში.

2.3. ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის თანაობისას

კვლევის მეორე ეტაპზე შესწავლილია ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის (D_3) პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას. ექვსწევრა ციკლი გამოირჩევა უფრო დიდი დამაბულობით ვიდრე რვაწევრა ციკლი, რის შედეგადაც მისი პოლიმერიზაცია მიდის უფრო რბილ პირობებში. მიუხედავად ამისა, ჩვენს მიერ შესწავლილი კატალიზატორებიდან, დადებითი შედეგები მივიღეთ სწორედ იმ ნიმუშების თანაობისას მიმდინარე რეაქციებში, რომლებმაც გამოიჩინეს კატალიზური აქტიურობა D_4 -ის პოლიმერიზაციის რეაქციაში (ცხრილი 7).

როგორც მოსალოდნელი იყო D_3 -ის პოლიმერიზაციის რეაქცია წარიმართა უფრო რბილ პირობებში. რეაქციის შედეგად მიღებულ იქნა გამჭვირვალე კაუჩუკისებრი ნივთიერება, რომელიც KOH -ის და H_2SO_4 -ის თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანების

იდენტურია, რაც აგრეთვე დასტურდება იწ სპექტრული ანალიზის საშუალებით.

შემუშავებულია რეაქციის ოპტიმალური პირობები. არგონის არეში, ტემპერატურულ შუალედში 100-130°C და მუდმივი მორევის პირობებში სინთეზირებულ იქნა მაღალი მოლეკულური მასის მქონე ($0,4 \times 10^5$ დან $2,5 \times 10^5$ -მდე) პოლიდიმეთილსილოქსანი.

D₃-ის პოლიმერიზაციის რეაქციის პირობები და მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანების ზოგიერთი თვისებები მოცემულია ცხრილებში 7-10.

დადგენილია, რომ კლინოპტილოლიტის ნაწილაკების ზომა D₃-ის პოლიმერიზაციის შემთხვევაშიც ახდენს გავლენას პოლიმერიზაციის პროცესზე (ცხრილი 8). ცხრილი 8-დან ჩანს, რომ შესწავლილ რეაქციებში ნაწილაკების მხოლოდ გარკვეული ზომები (< 0,5) იჩენენ კატალიზურ აქტიურობას. რაც აისახება ზოგადად რეაქციის მსვლელობაზე და აგრეთვე მიღებულ პოლიდიმეთილსილოქსანის მოლეკულურ მასასა და გამოსავალზე.

D₃-ის პოლიმერიზაცია სხვადასხვა სახის კატალიზატორების თანაობისას

№	მონომერი	რეაქციის უძღვე;	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკე- ბის.ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც: %	რეაქციის ტ-რა ; T ⁰ C;	რეაქციის დრო; წთ	[η] მ ³ /გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₃	–	CL საწისი	< 0,5	10,45	80	72	–	–	–
2	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	80	1	0,491	1,5	80
3	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	80	1	0,876	2,05	89
4	D ₃	–	H-CL-III	< 0,5	10,45	80	1	–	–	–
5	D ₃	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	80	1	0,484	1,2	67
6	D ₃	–	K-CL	< 0,5	10,45	80	72	–	–	–
7	D ₃	პდმს	KOH	–	0,01	80	1	0,824	1,4	84
8	D ₃	პდმს	H ₂ SO ₄	–	0,01	80	1	0,878	1,5	85

კატალიზატორის კონცენტრაციაც ახდენს გავლენას D₃-ის პოლიმერიზაციის პროცესზე. აქაც პოლიმერის გამოსავალი და მოლეკულური მასა კატალიზატორის კონცენტრაციის პირდაპირ-პროპორციულია (ცხრილი 9).

ტემპერატურის ზრდისას პოლიდიმეთილსილოქსანის გამოსავალი და მოლეკულური მასები უმნიშვნელოდ იზრდება.

შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ H-CL-I, H-CL-II და H-CL-IV წარმოადგენენ ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაციის რეაქციის აქტიურ კატალიზატორს. ხოლო საწყისი H-CL, H-CL-III და K-CL თანაობისას D₃ არ განიცდის პოლიმერიაციას.

ცხრილი 8

D₃-ის პოლიმერიზაცია ნაწილაკების სხვადასხვა ზომის მქონე მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც.	რეაქციის ტ-რა ; T°C;	რეაქციის დრო; t სთ	[η] გლ/გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₃	–	საწყ.-CL	1,5–0,5	10,45	80–150	72	–	–	–
2	D ₃	–	H-CL-I	1,5	10,45	80–150	72	–	–	–
3	D ₃	–	H-CL-I	1	10,45	80–150	72	–	–	–
4	D ₃	პდმს	H-CL-I	0,5	10,45	80	1	0,305	0,6	70
5	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	80	1	0,491	1,31	80
6	D ₃	–	H-CL-II	1,5	10,45	80-150	72	–	–	–
7	D ₃	–	H-CL-II	1	10,45	80–150	72	–	–	–
8	D ₃	პდმს	H-CL-II	0,5	10,45	80	1	0,563	1,47	80
9	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	80	1	0,876	2,05	89
10	D ₃	–	H-CL-IV	1,5	10,45	80–150	72	–	–	–
11	D ₃	–	H-CL-IV	1	10,45	80–150	72	–	–	–
12	D ₃	პდმს	H-CL-IV	0,5	10,45	80	1	0,32	0,29	60
13	D ₃	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	80	1	0,484	1,1	67

ცხრილი 9

D₄-ის პოლიმერიზაცია სხვადასხვა კონცენტრაციით აღებული მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას. მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი თვისებები

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც.; %	რეაქციის ტ-რა; T°C;	რეაქციის დრო; t სთ	[η] გლ/გ	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	2,61	80	1	0,2	0,6	69
2	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	5,22	80	1	0,39	0,8	72
3	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	7,84	80	1	0,37	1,09	75
4	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	80	1	0,491	1,5	80
5	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	2,61	80	1	0,424	0,5	75
6	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	5,22	80	1	0,521	1,1	78
7	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	7,84	80	1	0,751	1,72	81
8	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	80	1	0,876	2,05	89
9	D ₃	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	2,61	80	1	0, 28	0,5	48
10	D ₃	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	5,22	80	1	0,25	0,6	56
11	D ₃	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	7,84	80	1	0,56	0,8	58
12	D ₃	პდმს	H-CL-I V	< 0,5	10,45	80	1	0,484	1,2	67

D₃-ის პოლიმერიზაცია მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის თანაობისას სხვადასხვა ტემპერატურულ რეჟიმში. მიღებული პოლიმერების ზოგიერთი თვისებები

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის %	რეაქციის ტ-რა ; T°C;	რეაქციის დრო; t _თ	$[\eta]$ გ/მ ³ /	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	გამოსავლიანობა, %
1	D ₃	–	საწ. H-CL	< 0,5	10,45	80-160	72	–	–	–
2	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	80	1	0,491	1,5	80
3	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	100	1	0,356	1,6	83
4	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	110	1	0,45	1,5	80
5	D ₃	პდმს	H-CL-I	< 0,5	10,45	130	1	0,49	1,4	85
6	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	80	1	0,876	2,05	89
7	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	100	1	0,851	2,1	88
8	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	110	1	0,569	1,8	89
9	D ₃	პდმს	H-CL-II	< 0,5	10,45	130	1	0,657	1,9	85
10	D ₃	–	H-CL-III	< 0,5	10,45	100-160	72	–	–	–
11	D ₃	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	80	1	0,484	1,2	67
12	D ₃	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	100	1	0,498	1,1	68
13	D ₃	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	110	1	0,351	1,2	67
14	D ₃	პდმს	H-CL-IV	< 0,5	10,45	130	1	0,322	1,3	67
15	D ₃	–	K-CL	< 0,5	10,45	100–160	72	–	–	–

2.4. 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის-(3,3,3-ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანის ცის-, ტრანს-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი და მოდიფიცირებული ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის თანაობისას

შესწავლილი ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას D_4 -ის და D_3 -ის პოლიმერიზაციის რეაქციების მსვლელობისას დადებითი შედეგის მიღების შემდეგ დავინტერესდით, თუ რა გავლენას მოახდენდა ორგანოციკლოსილოქსანებში სილიციუმის ატომთან მდგომი ორგანული რადიკალების ბუნება და ზომა მათ პოლიმერიზაციის პროცესზე ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას. იყო ვარაუდი, რომ ამ შემთხვევაშიც შესაძლებელი იქნებოდა პოლიდიმეთილსილოქსანის მიღება.

ამ მზნით შევარჩიეთ შემდეგი მონომერები: 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის-(3,3,3-ტრიფთორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანი (F_3), ცის-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანი (ცმფ) და ტრანს-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანი (ტმფ).

მიუხედავად იმისა, რომ ამ მონომერების პოლიმერიზაციის რეაქციის პირობებს თანდათან ვამკაცრებდით პოლიდიმეთილსილოქსანის სინთეზი ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას ვერ მოხერხდა. ჩვენს მიერ გამოყენებული კატალიზატორები, ყველაზე მკაცრ პირობებშიც კი არ იჩენენ კატალიზურ აქტიურობას F_3 , ცმფ და ტმფ-ის პოლიმერიზაციის რეაქციებში. ჩვენი ვარაუდი არ

გამართლდა. არაერთი მცდელობის მიუხედავად სასურველი შედეგი ვერ მივიღეთ. რეაქციების პირობები და შედეგები მოცემულია ცხრილებში 11-13.

როგორც ჩანს, სილიციუმის ატომთან მდგომი ჩამნაცვლებლების ბუნება და ზომა გავლენას ახდენენ ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას მიმდინარე ორგანოციკლოსილოსილოქსანების პოლიმერიზაციის პროცესზე, ისევე როგორც ეს ხდება მათი ანიონური და კათიონური პოლიმერიზაციის კლასიკური კატალიზატორების თანაობისას. ციკლოტრისილოქსანის აქტიურობის მიუხედავად ციკლის გახსნის მიმართ შემდგომი პოლიმერიზაციით, მეთილური რადიკალების მცირე ზომა ხელს უწყობს პოლიმერიზაციას, რადიკალის ზომის გაზრდა და ჰეტეროელემენტის შეყვანა სრულიად აბრკოლებს პოლიმერიზაციის პროცესს. ამის შედეგად გაკეთდა დასკვნა, რომ სილიციუმის ატომთან მდგომ ჩამნაცვლებლის ზომას და ბუნებას აქვს გადამწყვეტი მნიშვნელობა ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებში ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას.

F₃-ის პოლიმერიზაცია ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკე- ბის.ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც; %	რეაქციის ტ-რა ; T°C;	რეაქციის დრო; t _თ	გამოსვლიანობა, %
1	F ₃	–	საწყისი -CL	< 0,5	10,45	100-170	72	0
2	F ₃	–	H-L-I	< 0,5	10,45	100-170	72	0
3	F ₃	–	H-CL-II	< 0,5	10,45	100-170	72	0
4	F ₃	–	H-CL-III	< 0,5	10,45	100-170	72	0
5	F ₃	–	H-CL-IV	< 0,5	10,45	100-170	72	0
6	F ₃	–	K-CL	< 0,5	10,45	100-170	72	0

ცმვ-ის პოლიმერიზაცია ცეოლითური კატალიზატორების
თანაობისას

№	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც, %	რეაქციის ტ-რა; T°C;	რეაქციის დრო; t _თ	გამოსავლიანობა, %
1	ცმვ	–	საწყისი -CL	< 0,5	10,45	70–130	72	0
2	ცმვ	–	H-CL-I	< 0,5	10,45	70-130	72	0
3	ცმვ	–	H-CL-II	< 0,5	10,45	70-130	72	0
4	ცმვ	–	H-CL-III	< 0,5	10,45	70-130	72	0
5	ცმვ	–	H-CL-IV	< 0,5	10,45	70-130	72	0
6	ცმვ	–	K-CL	< 0,5	10,45	70-130	72	0

ტმფ-ის პოლიმერიზაცია ცეოლითური კატალიზატორების
თანაობისას.

1	მონომერი	რეაქციის შედეგი	კატალიზატორი	კატ-ის ნაწილაკების ზომა, მმ	კატალიზატორის კონც, %	რეაქციის ტ-რა ; T°C;	რეაქციის დრო; სთ	გამოსავლიანობა, %
1	ტმფ	–	საწ. H-CL	< 0,5	10,45	110–150	72	0
2	ტმფ	–	H-CL-I	< 0,5	10,45	110–150	72	0
3	ტმფ	–	H-CL-II	< 0,5	10,45	110–150	72	0
4	ტმფ	–	H-CL-III	< 0,5	10,45	110–150	72	0
5	ტმფ	–	H-CL-IV	< 0,5	10,45	110–150	72	0
6	ტმფ	–	K-CL	< 0,5	10,45	110–150	72	0

2.5. მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითური

კატალიზატორების თანაობისას მიმდინარე

ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი.

უნდა აღინიშნოს, რომ ძალიან ცოტა, ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას მიმდინარე კატალიზური რეაქციის მექანიზმია შესწავლილი. ჩვენს მიერ განხორციელებულ იქნა მცდელობა თუ რა მექანიზმით წარიმართებოდა ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის პროცესი კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმების თანაობისას. ამ მიზნისთვის პირველ რიგში დავეყრდენით რენტგენოგრაფიულ და იწ სპექტრულ კვლევას.

ი.წ. სპექტრები ცეოლიტის კარკასის რხევის უბანში შეიძლება დაიყოს ორ ტიპად:

1. შიგატეტრაედრულ რხევებად, რომლებიც წარმოქმნიან ცეოლიტის პირველად სტრუქტურულ ერთეულებს. ისინი არ არიან ძირითადი მახასიათებლები ცეოლიტის სტრუქტურისათვის და მდებარეობენ $950-1200 \text{ სმ}^{-1}$ და $420-500 \text{ სმ}^{-1}$ შუალედში.

2. ტეტრაედრებს შორის რხევებად, რომლებიც მიეკუთვნებიან მეორად სტრუქტურულ ერთეულებს. ეს რხევები დამახასიათებელია ცეოლიტის სტრუქტურისათვის და მდებარეობენ $400-420 \text{ სმ}^{-1}$, $500-650 \text{ სმ}^{-1}$ და $1200-1250 \text{ სმ}^{-1}$ შუალედში [125].

ცეოლიტების მჟავათი დამუშავების მიმართ მეტად მგრძობიარენი არიან სწორედ მეორადი სტრუქტურული ერთეულები, რომლებიც ცეოლიტურ სტრუქტურას ახასიათებენ, მაშინ, როდესაც შიგატეტრაედრული რხევის ზოლები, რომლებიც ცეოლიტების პირველად

სტრუქტურულ ერთეულებს წარმოადგენენ ამ დროს თითქმის უცვლელნი რჩებიან (ნახაზი 4-6).

კლინოპტილოლიტის სხვადასხვა კონცენტრაციის მარილმჟავათი დამუშავების შემდეგ თანდათანობით მცირდება ტეტრაედრებშორისი დეფორმაციული და სავალენტო რხევის ზოლების ინტენსივობა 601, 670, 1280 სმ^{-1} -ზე. გარდა ამისა, მჟავას კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად სპექტრში ჩნდებიან და თანდათან ძლიერდებიან ზოლები 800 და 956 სმ^{-1} -ზე. რითაც სპექტრის სურათი თანდათანობით უახლოვდება სილიკატის სპექტრის სურათს [126]. სილიკატის სპექტრში, ზოლს 803 სმ^{-1} -ზე მიაკუთვნებენ Si-O-Si ბმების სიმეტრიულ ვალენტურ რხევას, ხოლო მხარს 965 სმ^{-1} -ზე Si-O⁻ ჯგუფების „დაბოლოების“ სიმეტრიულ ვალენტურ რხევებს [127], რომლებიც ანალოგიური არიან სილიკატური ანიონების ვალენტური რხევებისა.

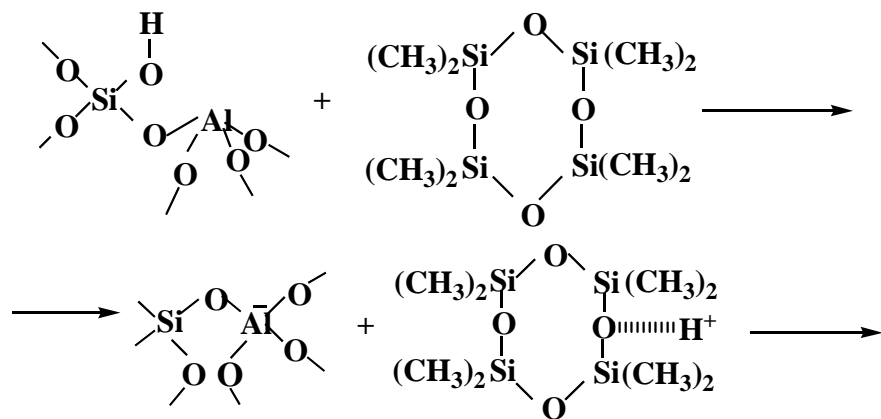
ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, სპექტრული ცვლილებები, რომლებსაც ადგილი აქვთ კლინოპტილოლიტის სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე მარილმჟავას ხსნარით დამუშავებისას მიუთითებენ მჟავას კონცენტრაციის ზრდასას სამგანზომილებიანი სტრუქტურის თანდათანობით დაშლაზე და Si-O-Si(Al) ჯაჭვის საშუალო სიგრძის შემცირებაზე (ნახაზი 7-9).

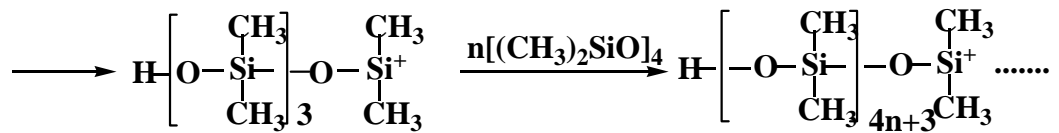
ცნობილია, რომ HCL-I და HCL-IV-ს აქვთ ჰიდროქსილური ჯგუფების მრავალფეროვანი, მაგრამ განსხვავებული საფარი აქვთ. HCL-IV-ში განსაკუთრებით აღენიშნება 3615 სმ^{-1} -ზე ჰიდროქსილური ჯგუფების ინტენსიური. HCL-I-ში HCL-IV-ისაგან განსხვავებით, მჟავას კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად აღენიშნება ზოლის 3740 სმ^{-1}

1-ზე ინტენსივობის ზრდა. შესაბამისად მცირდება ზოლის ინტენსივობა 3615 სმ⁻¹-ზე. ცეოლიტების ამორფიზაციისას, ამ ზოლის ინტენსივობა ნულის ტოლი ხდება [128]. ე.ი. 3740 სმ⁻¹ ზოლის ინტენსივობის გაზრდა დაკავშირებულია ცეოლიტის მიკროფორული სტრუქტურის შემცირებასთან და მისი გეომეტრიული ზედაპირის ზრდასთან, ხოლო ზოლის 3615 სმ⁻¹-ზე შედარებით მაღალი ინტენსივობა ცეოლიტის მიკროფორული სტრუქტურის მაღალ ხარისხზე მიუთითებს.

ამ მონაცემებზე დაყრდნობით, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჩვენს მიერ ჩატარებული რეაქცია ძირითადად მიმდინარეობს ბრენსტედის მჟავურ ცენტრებზე, ვინაიდან HCL-IV-ზე ეს ცენტრები უფრო დიდი მოლეკულებისათვის შედარებით მწელად მისაწვდომია, და რეაქციის გამოსავალიც ნაკლებია. მჟავით დამუშავების შემდეგ როდესაც იზრდება გეომეტრიული ზედაპირი ეს ცენტრები უფრო ხელმისაწვდომი ხდებიან, რის შედეგადაც ხდება რეაქციის გამოსავლიანობის გაზრდა.

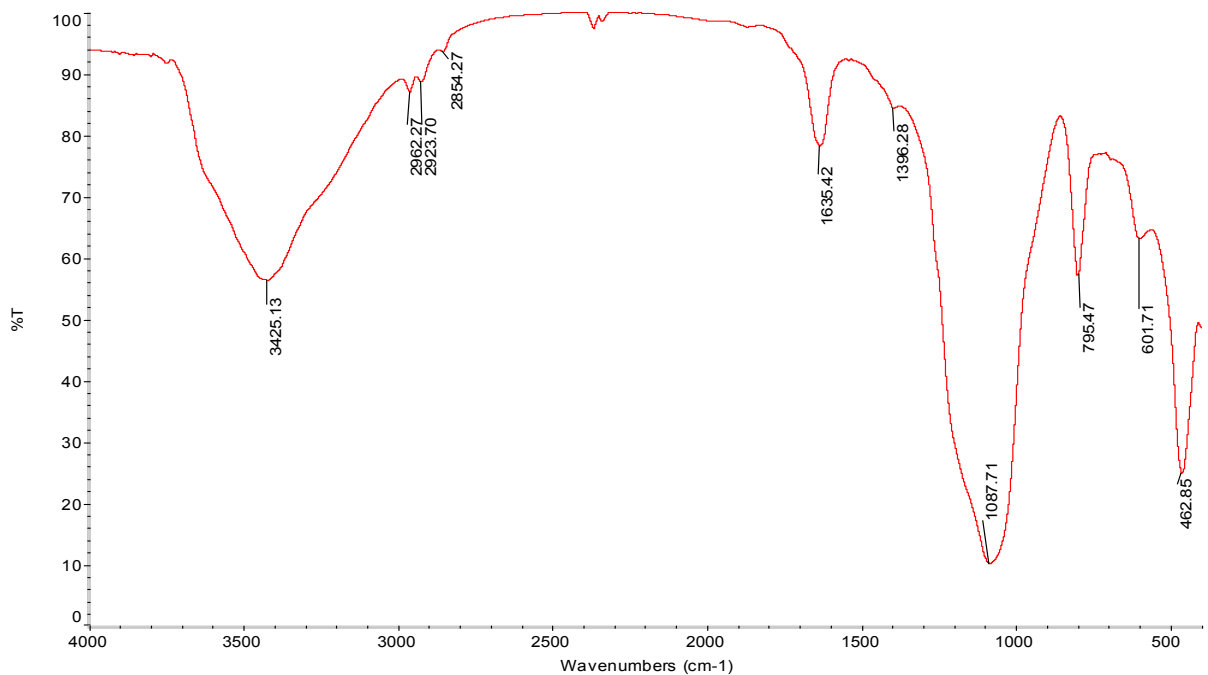
სავარაუდოა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს მე-4 სქემაზე მოყვანილი ფორმულის მიხედვით:



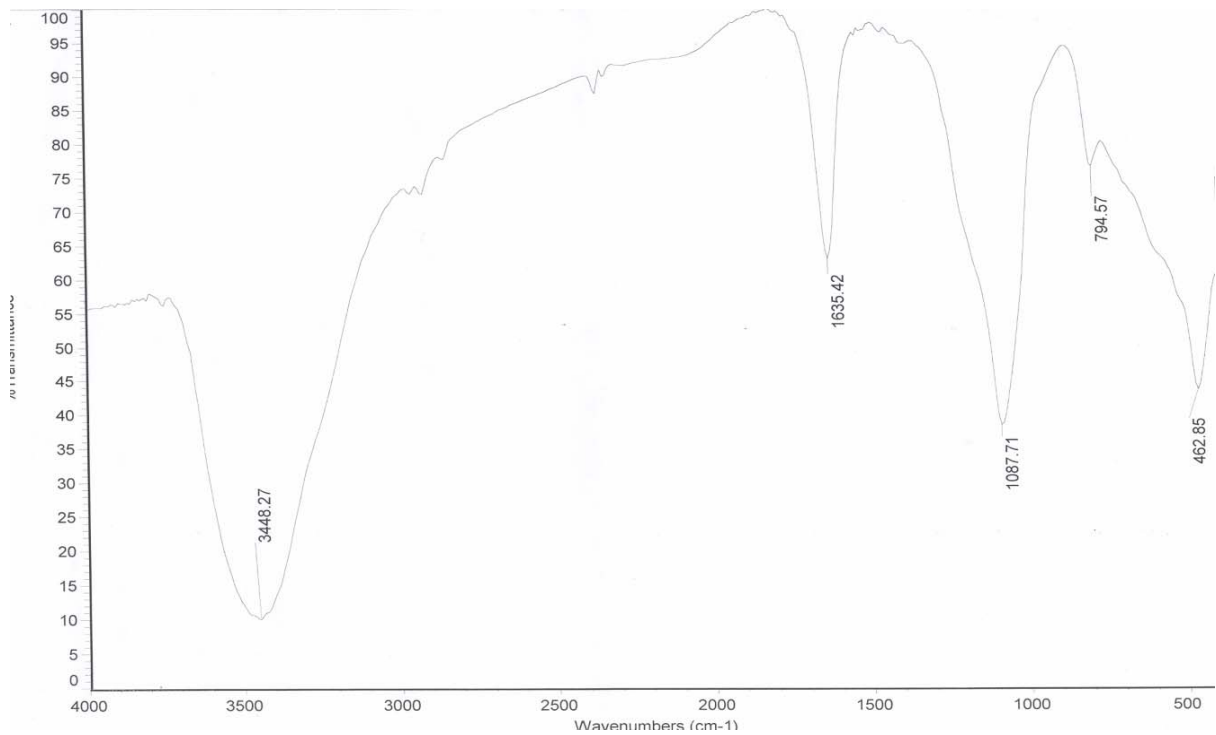


სქემა 4. D₄-ის პოლიმერიზაციის რეაქციის სავარაუდო მექანიზმი, კლინოპტილოლიტის H-ფორმის თანაობისას.

აღსანიშნავია, რომ რეაქციის შემდეგ კატალიზატორის ამორფული ფაზა მთლიანად სცილდება, რაზეც მიუთითებს ცეოლიტის ამორფიზაციის შედეგად წარმოქმნილი ზოლების 956 სმ⁻¹-ზე გაქრობა და 800 სმ⁻¹-ზე ინტენსივობის შემცირება (ნახაზი 12-14).



ნახაზი 12. კატალიზატორი H-CL-I პოლიმერიზაციის რეაქციის შემდეგ.



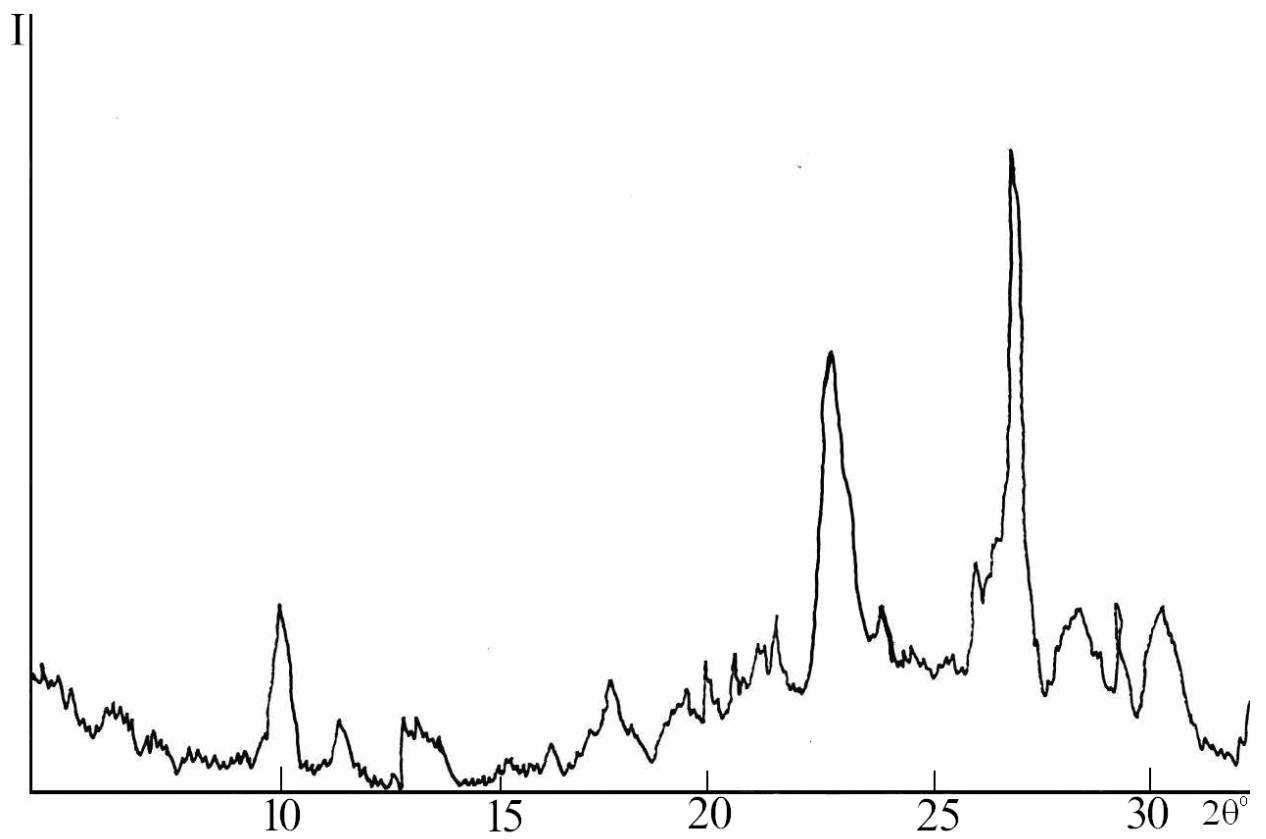
ნახაზი 14. კატალიზატორი H-CL-II პოლიმერიზაციის რეაქციის შემდეგ

სხვადასხვა კონცენტრაციის მჟავით დამუშავების შემდეგ, აგრეთვე ხდება Si-O-Si(Al) სავალენტო რხევების ზოლის სიხშირის შეცვლა 1056 cm^{-1} -დან 1095 cm^{-1} -მდე. ცნობილია, რომ ცეოლითში ამ ზოლის სიხშირე დიდადაა დამოკიდებული $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის ფარდობაზე. რაც მეტია მოდულის მნიშვნელობა, მით მეტია ზოლის სიხშირე. ჩვენს შემთხვევაში მოდულის მნიშვნელობა იზრდება, რაც გამოწვეულია კლინოპტილოლიტის კარკასიდან ტეტრაედრული ალუ-

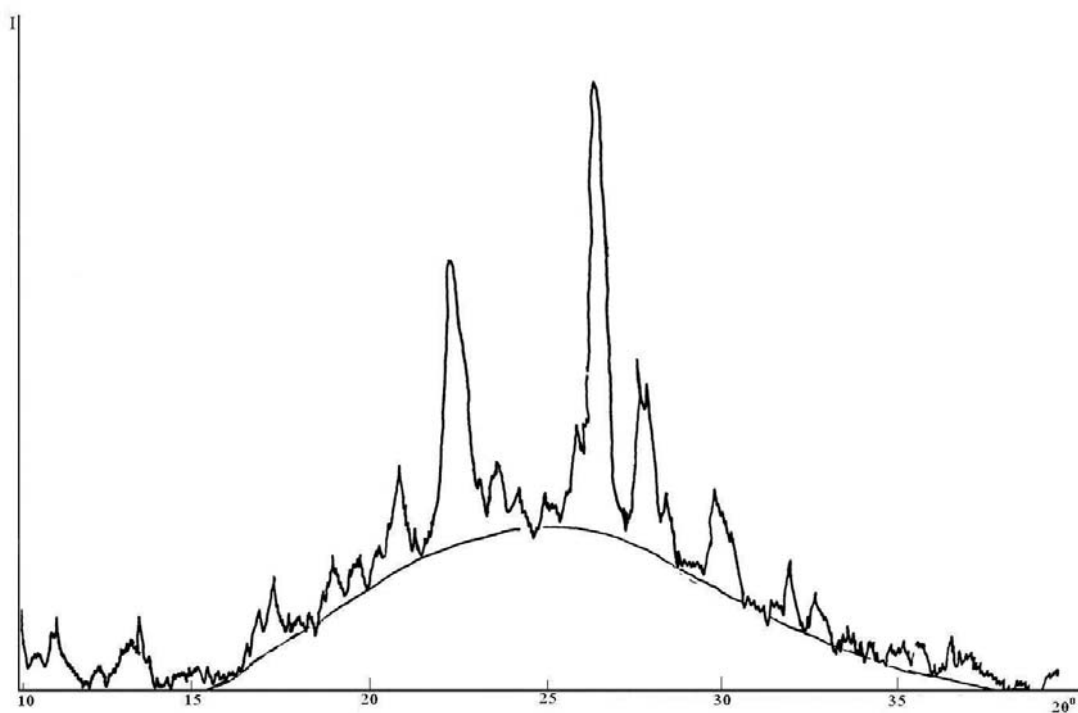
მინის გამოსვლით (დეალუმინირებით), რომელიც მიმოიცვლება ნატრიუმის კათიონებთან და იკავებს კათიონების პოზიციას [129].

ცხრილი 7 მონაცემების თანახმად საწყისი კლინოპტილოლიტის IN მარილმჟავათი დამუშავების შედეგად ხდება კრისტალური ფაზის ნაწილობრივი ამორფიზაცია, ხოლო მინარეგების შემცველობა, კერძოდ მინდვრის შპატისა და კვარცის, პრაქტიკულად უცვლელი რჩება. რაც შეეხება რეაქციაში ნამუშევარ H-ფორმას, მასში კლინოპტილოლიტის შემცველობა მცირდება 43–45%–მდე, რაც შეიძლება დაკავშირებული იყოს წარმოქმნილი პოლიმერის ზემოქმედებით კატალიზატორის ზედაპირთან. მარილმჟავას კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად, რომლითაც მუშავდება საწყისი კლინოპტილოლიტი, კლინოპტილოლიტის პროცენტული შემცველობა რეაქციაში ნამუშევარ H-ფორმებში მცირდება 28–14%– მდე (ნახაზი 15-17).

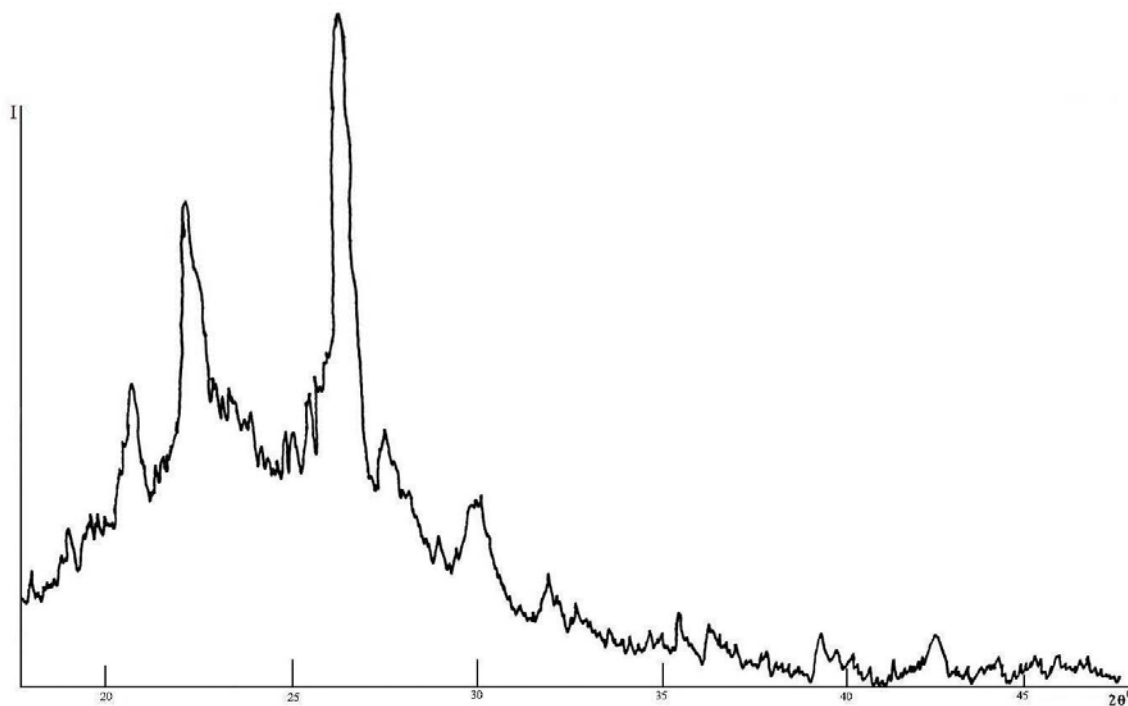
ექსპერიმენტულ მონაცემებზე დაყრდნობით, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მოცემული რეაქციისათვის განმსაზღვრელია პროცესი, რომელიც მიმდინარეობს ბრენსტედის მჟავურ ცენტრებზე. აქვს რა შედარებით დიდი ზომები D₄-ს არ შეუძლია შეაღწიოს კატალიზატორის ფორებში. ამის შედეგად რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს კარკასის გარეთ, D₄-ის ახლოს მყოფი მოძრავი იონების ხარჯზე.



ნახაზი 15. კატალიზატორის H-CL-I დიფრაქტოგრამა რეაქციის შემდეგ



ნახაზი 16. კატალიზატორის H-CL-II-ის დიფრაქტოგრამა რეაქციამდე



ნახაზი 17. კატალიზატორის H-CL-III –ის დიფრაქტოგრამა რეაქციის შემდეგ

თუმცადა, სავარაუდოა, რომ უმოქმედოდ არ რჩებიან კრისტალის ზედაპირზე მყოფი აქტიური ცენტრები და პარალელურად ხდება ამ ცენტრების დაფარვა პოლიმერული შრით. ამას ადასტურებს კატალიზატორის ზედაპირის ელექტრონულ-მიკროსკოპიული სკანირების მონაცემები.

სკანირების შედეგებიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ საწყისი კლინოპტილოლიტის ზედაპირი განსხვავდება რეაქციაში ნამუშევარი H-ფორმის ზედაპირისგან. სურათებზე აშკარად ჩანს ზედაპირის პოლიმერული საფარი, რომელიც ავსებს სიბრტყეთაშორის მოცულობებს. მეორეს მხრივ ის, რომ პოლიმერის ზედაპირი იფარება პოლიმერული შრით მტკიცდება იმით, რომ რეაქციის შედეგად კატალიზატორი იცვლის ფერს, კერძოდ თეთრი ფერიდან გადადის რუხში, ხოლო გარეცხვის, გაშრობის და შემდგომი გაცხელების შემდეგ ($600-650^{\circ}\text{C}$) კვლავ ხდება თეთრი. ფერის ასეთი ცვლილება შეიძლება იყოს პოლიმერის დაფენისა და შემდგომი გამოწვის შედეგი.

რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ რეაქციის შემდეგ H-ფორმა-I-ში რჩება კრისტალური ფაზის 53%, H-ფორმა-II და H-ფორმა-III-ში შესაბამისად 28 და 14%. აქედან გამომდინარე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ კატალიზური პროცესისათვის განმსაზღვრელია კრისტალური ფაზის პროცენტული შემცველობის სიდიდე .

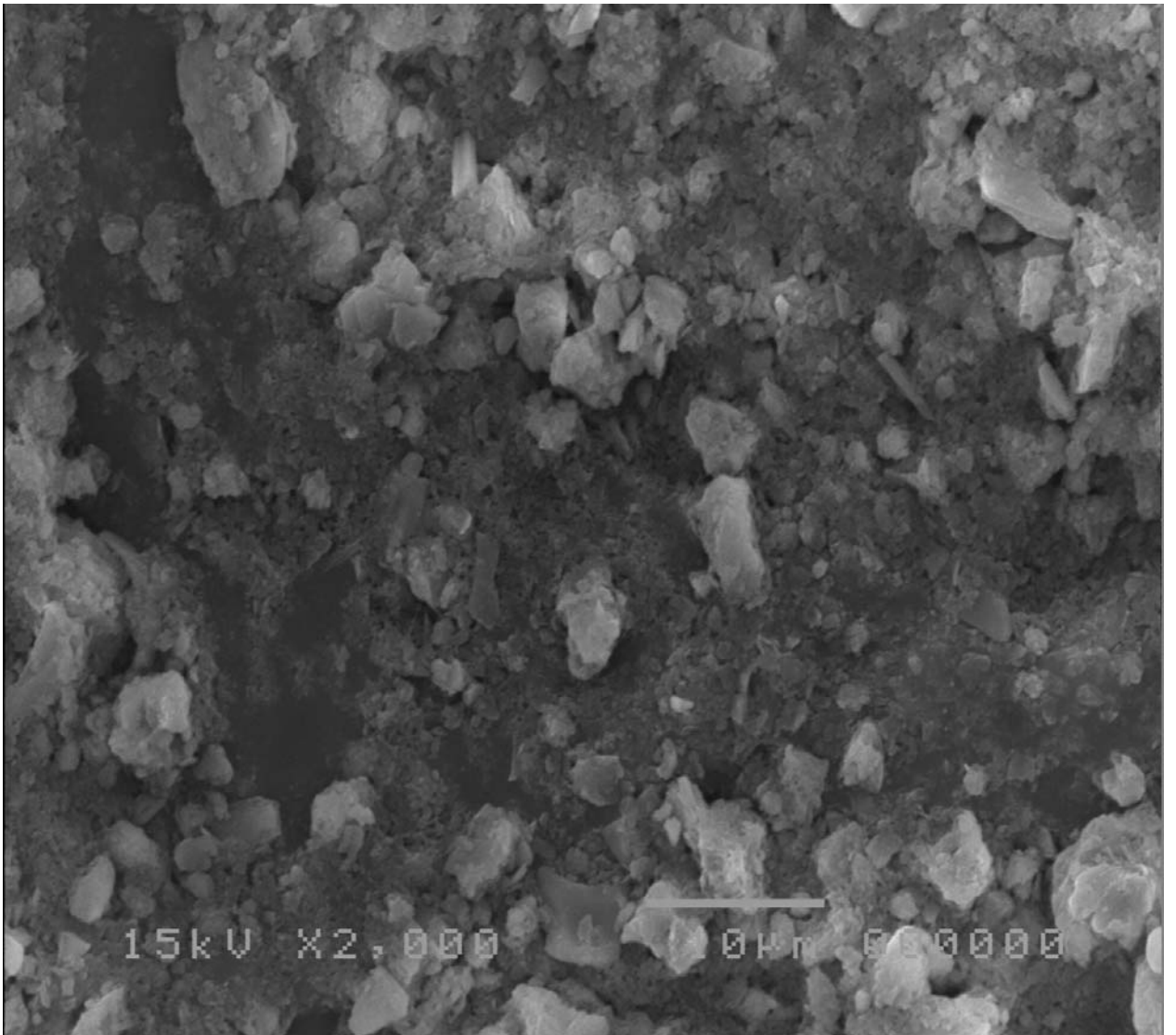
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემები სრულ თანხვედრაშია ჩვენს დასკვნასთან, რომ კატალიზს ახორციელებენ ბრენსტედის მჟავური ცენტრები და ალუმინის კათიონები, რომლებიც დეალუმინირების შედეგად იკავებენ კათიონების პოზიციებს.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ დეჰიდრატირებულ (550°C) K-ცეოლითში პრაქტიკულად არ არის როგორც ბრენსტედის ასევე ლიუისის მჟავური ცენტრები [140]. იგივე შეიძლება ითქვას K-კლი-

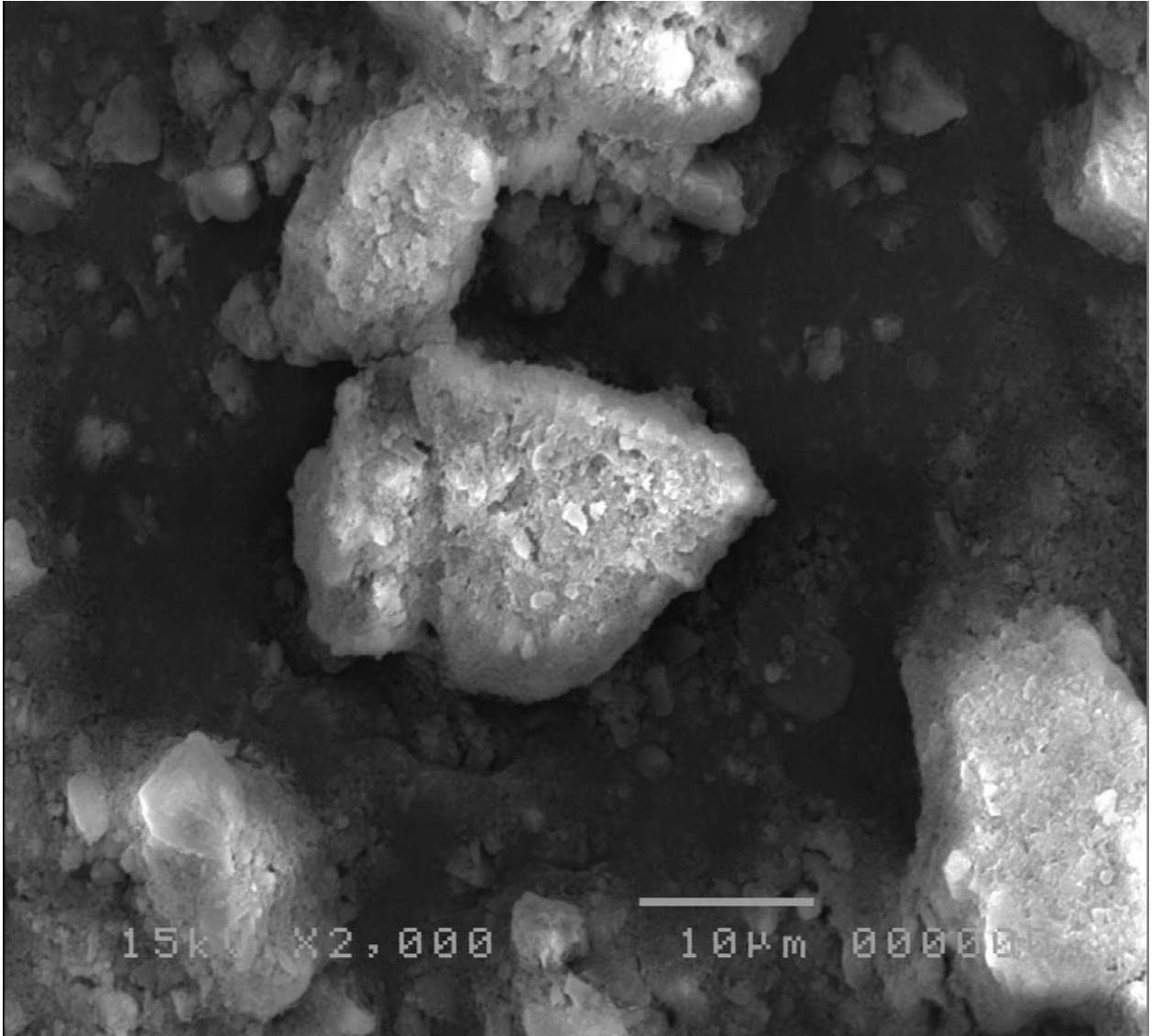
ნოპტილოლიტზე, ვინაიდან იგი არ იჩენს აქტიურობას მოცემულ რეაქციებში.

როგორც აღნიშნულ იქნა, ჩვენს მიერ შესწავლილ პოლიმერიზაციის რეაქციებში, H-CL-III არ იჩენს კატალიზურ აქტიურობას. ეს კიდევ ერთხელ ადასტურებს კრისტალური და ამორფული ფაზების თანაფარდობის განმსაზღვრელ როლს ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებში, ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას. H-CL-II და H-CL-III კატალიზატორებს შორის ძირითადი განსხვავება მდგომარეობს იმაში, რომ H-CL-III-ში მნიშვნელოვნადაა შემცირებული კრისტალური ფაზის შემცველობა რაც სავარაუდოდ განაპირობებს მის კატალიზურ ინერტულობას. კათიონების კონცენტრაცია კი გავლენას არ უნდა ახდენდეს აღნიშნულ პროცესზე, ვინაიდან ორივე ნიმუშში მათი შემცველობა პრაქტიკულად თანაბარია (ცხრილი 2).

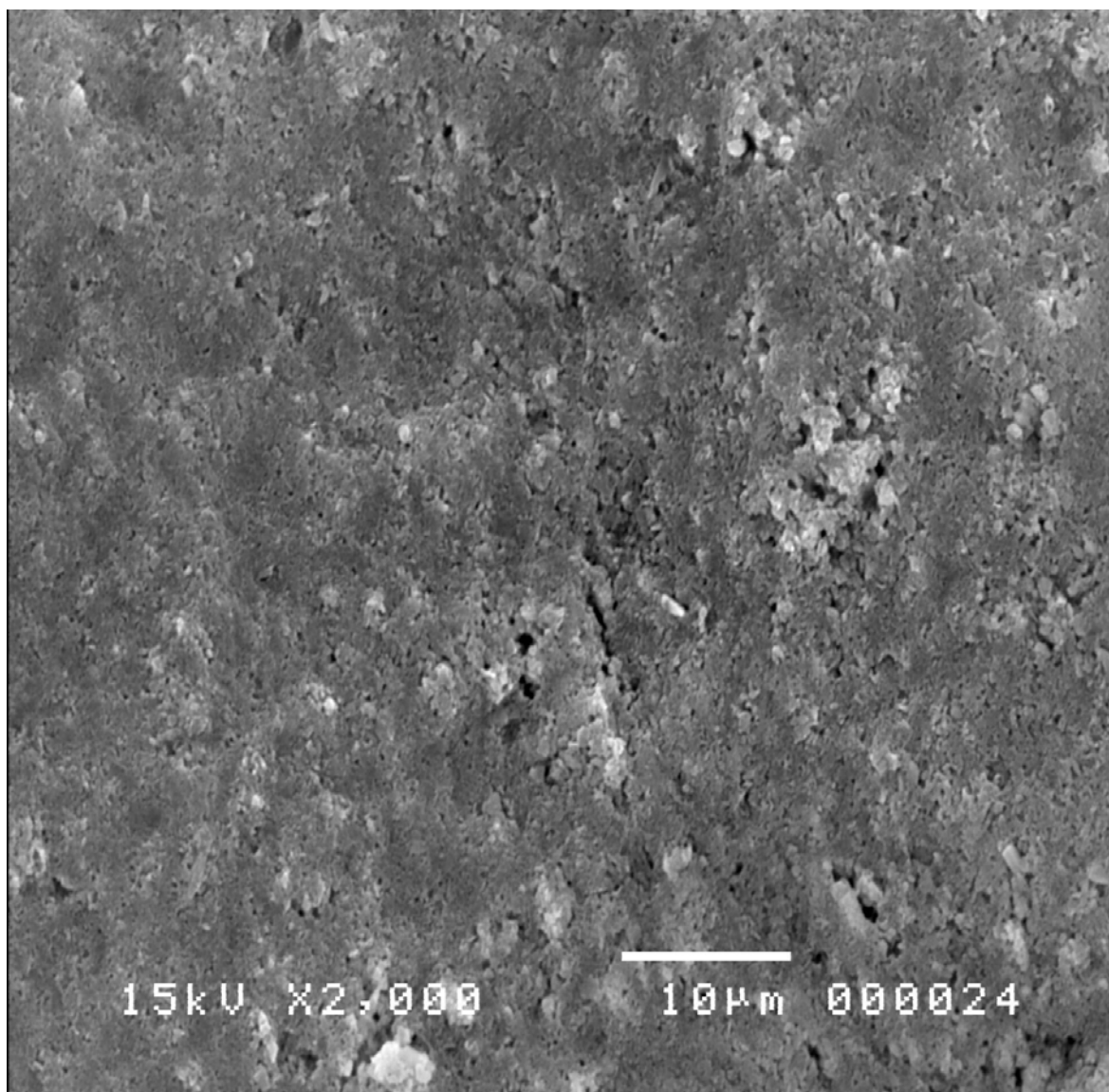
ჩვენს მიერ ჩატარებულმა ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის გამოკვლევამ დაადასტურა, რომ მისი სტრუქტურა ლამელურია. მისი ძლიერი მინერალური მჟავებით დამუშავებისას კრისტალური სტრუქტურის ნაწილი იშლება, იზრდება ამორფული სტრუქტურის ხვედრითი წილი. გამოკვლევამ აჩვენა, რომ კატალიზურად აქტიურია როგორც ცეოლიტის კრისტალური, ისე ამორფული ფაზა. ზედაპირის აქტიური ბრენსტედის ცენტრები რეაქციის დაწყებიდან მოკლე ვადაში გადაიფარება პოლიმერის შრით და წყვეტს აქტიურობას და ძირითად დატვირთვა მოდის ამორფულ ნაწილზე.



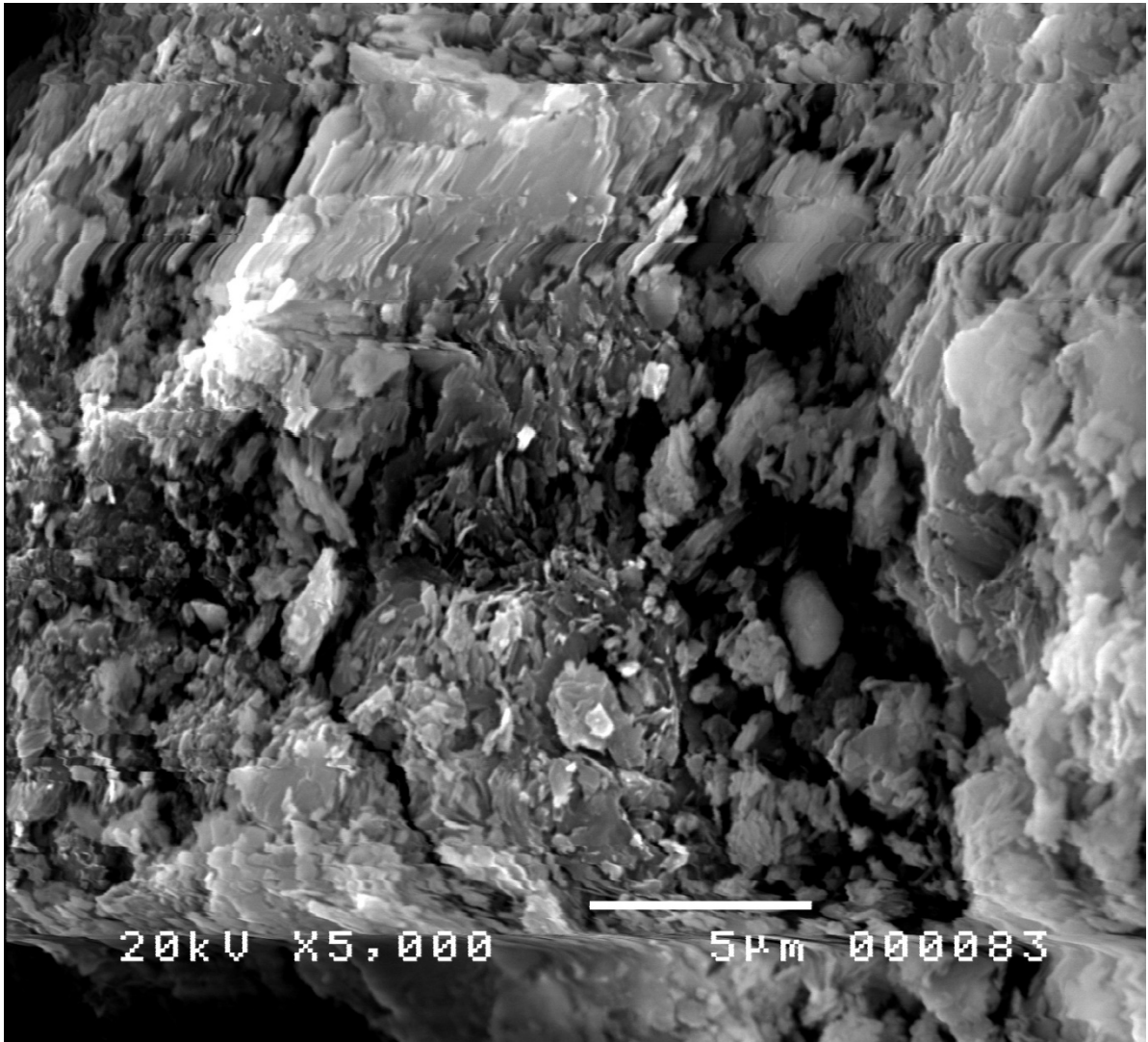
სურათი 1. საწყისი H-CL-ის ელექტრონულ-მიკროსკოპული სკანირების სურათი. (15 kv x 2000)



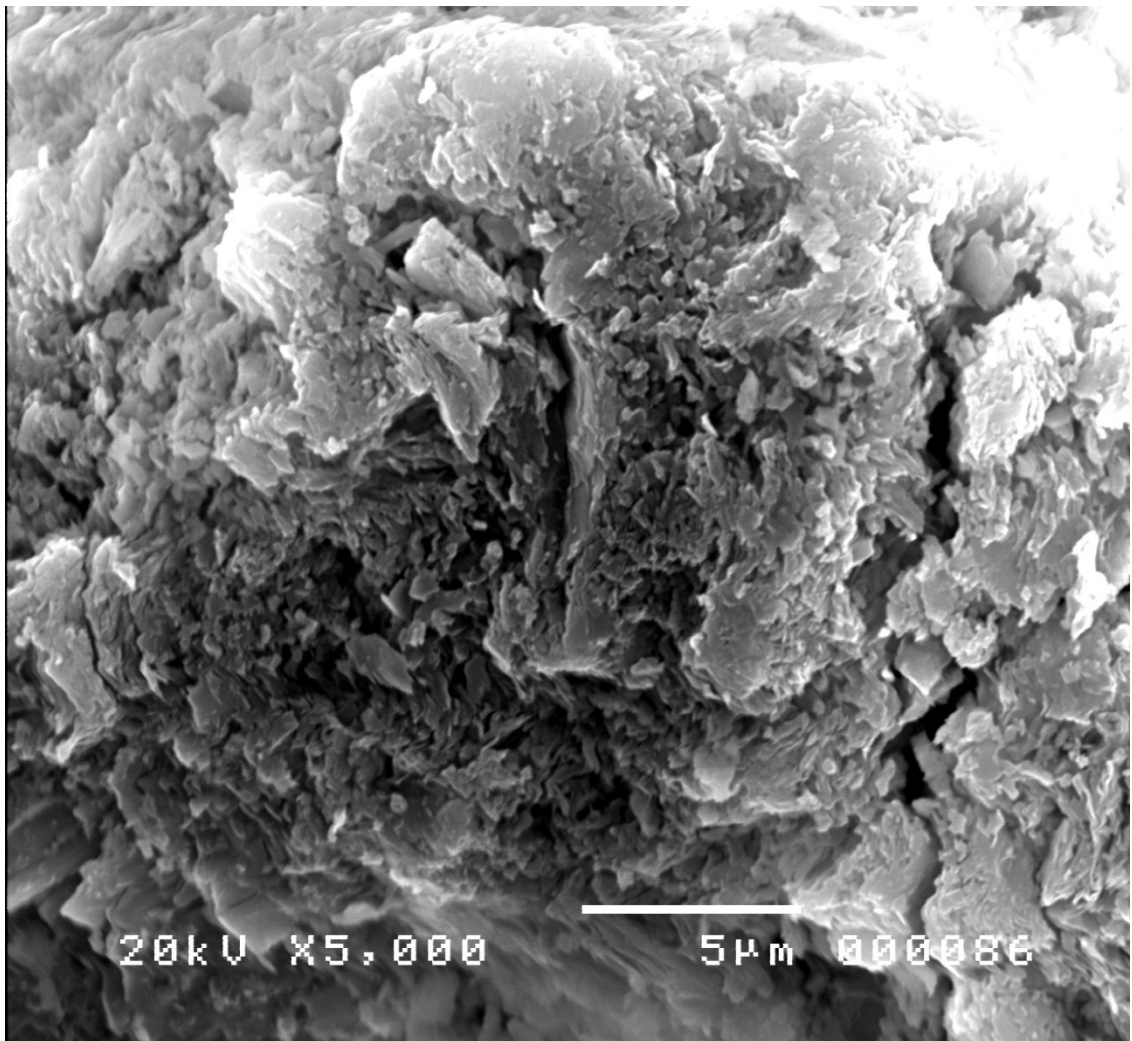
სურათი 2. H-CL-II-ის ელექტრონულ-მიკროსკოპული სკანირების სურათი. (15 kv x 2000)



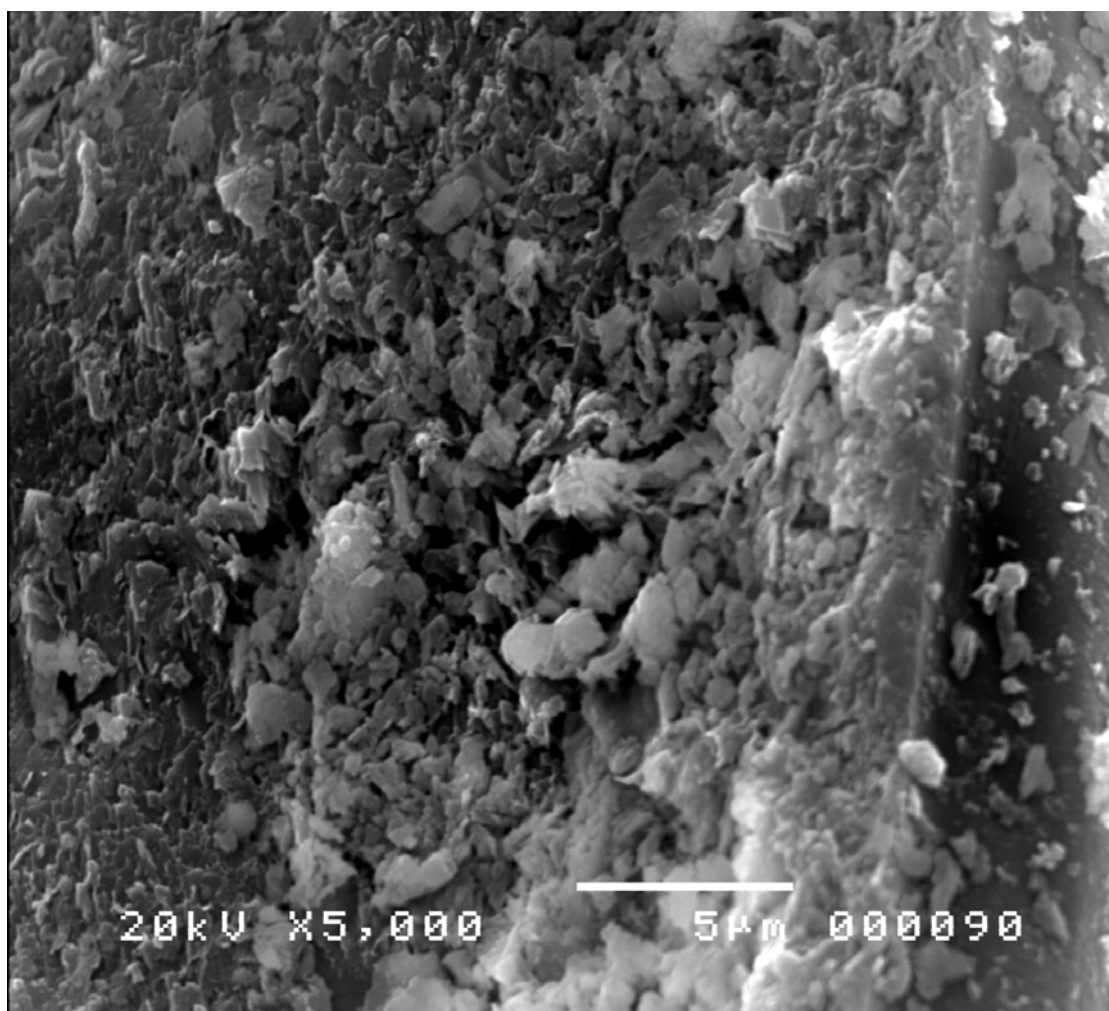
სურათი 3. რეაქციის შემდგომი H-CL-ის ელექტრონულ –
მიკროსკოპული სკანირების სურათი. (15 kv x 2000)



სურათი 4. საწყისი H-CL-ის ელექტრონულ-მიკროსკოპული სკანირების სურათი. (20 kv x 2000)



სურათი 5. H-CL-II-ის ელექტრონულ-მიკროსკოპული სკანირების სურათი (20 kv x 2000)



სურათი 6. რეაქციის შემდგომი H-CL-ის ელექტრონულ –
მიკროსკოპული სკანირების სურათი. (15 kv x 2000)

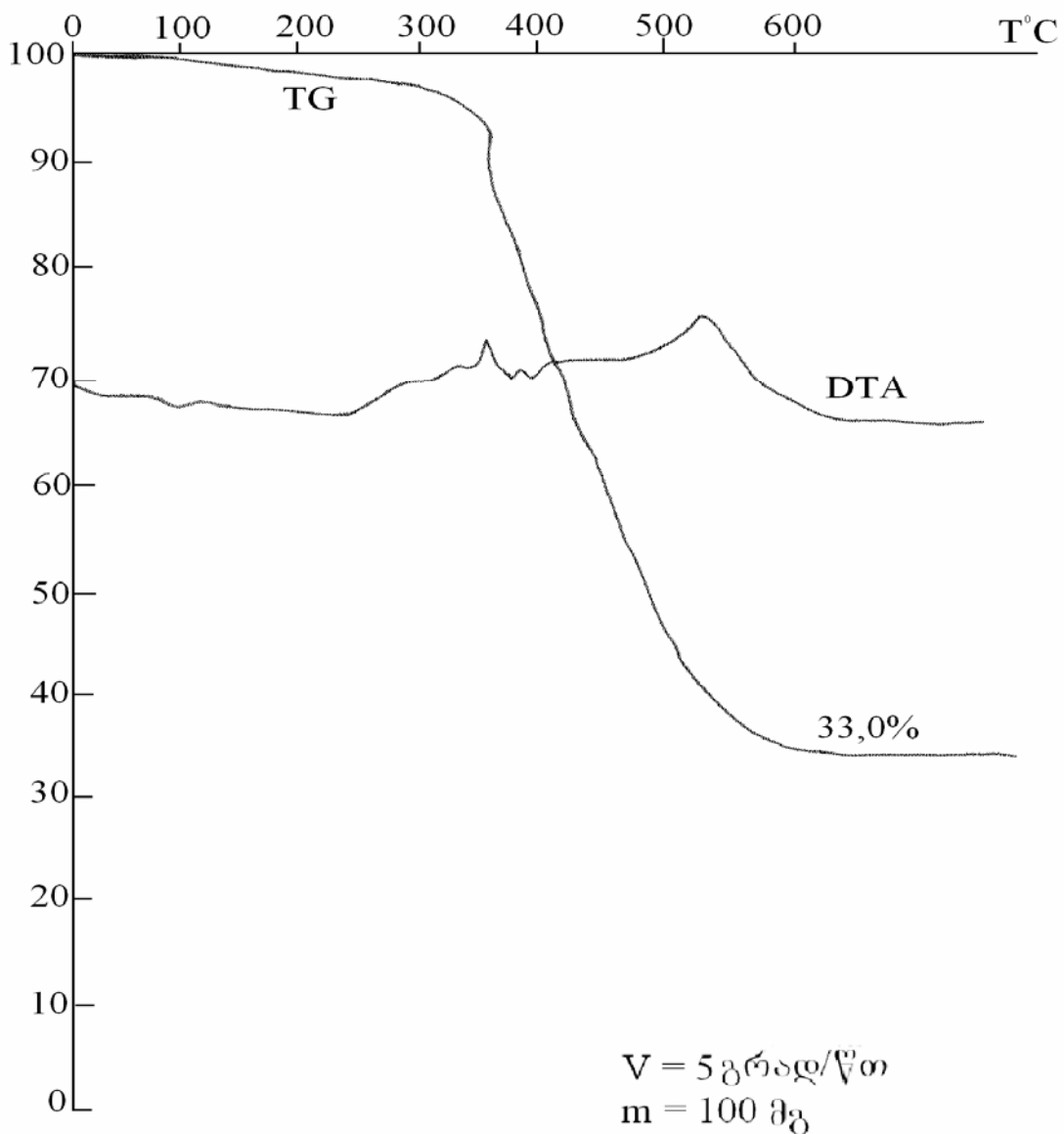
იწ სპექტრების შედარებითა ანალიზმა დაადასტურა პროტონული მჟავის თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანისა (პ1) და საკვლევი კატალიზატორით მიღებული პოლიმერის (პ2) იდენტურობა, ბუნებრივია ამ მეთოდის გარჩევის საზღვრებში.

გელშელწვევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგები ადასტურებს, რომ წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულურ მასური განაწილება, როგორც ერთ ისე მეორე შემთხვევაში, მონომოდალურია.

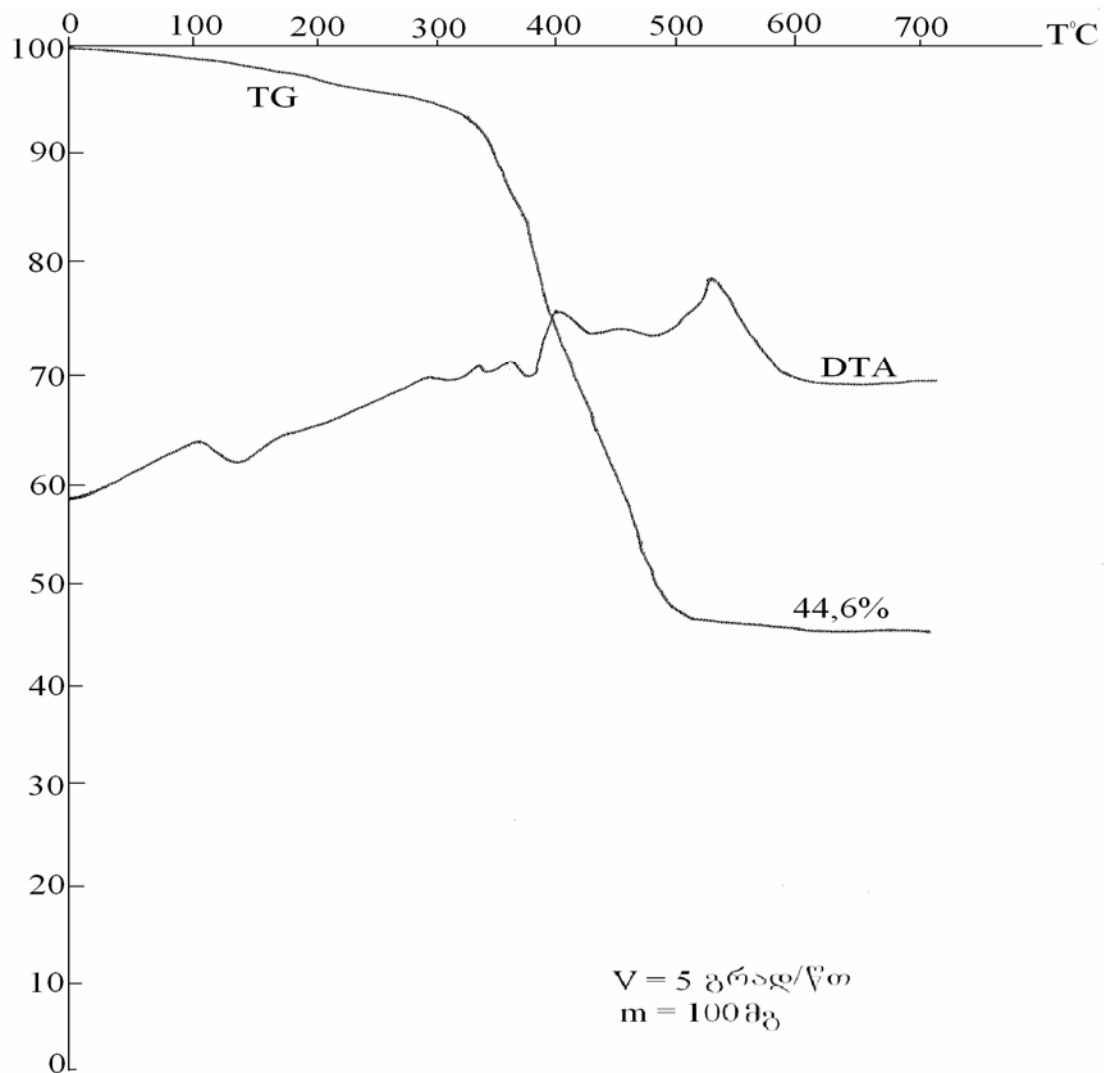
მიუხედავად ასეთი შედეგისა, საჭიროდ ჩავთვალეთ პ1 და პ2-ის უფრო დეტალური გამოკვლევა. მნიშვნელოვანი ინფორმაციის მიღება შეიძლება პოლიმერის თერმულ თვისებებზე კატალიზატორის შესაძლო ნარჩენების შესწავლისას. დაახლოებით ერთნაირი მნიშვნელობის ($2,3-2,5 \times 10^5$) მოლეკულური მასის მქონე პ1 და პ2 ნიმუშების პოლიმერების თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის შედეგები (ნახ. 11) ცალსახად გვიჩვენებს, რომ თერმოჟანგვითი დესტრუქცია ორივე პოლიმერისათვის მიდის დეპოლიმერიზაციის პროცესის დომინირებით.

პოლიმერიზაციის დაწყებიდან რამდენიმე წუთის განმავლობაში პოლიმერის მოლეკულური მასის უცარი ზრდა, და შემდგომ ნაწილობრივი დაცემა მუდმივი სიდიდის მიღწევამდე უნდა აიხსნას ორი თანხვედნილი პროცესით. კერძოდ, ერთის მხრივ, პროცესი წონასწორულია(2), მეორეს მხრივ, სავარაუდოა, რომ კატალიზატორის ზედაპირზე დაწყებულმა პროცესმა თავის წვლილი უნდა შეიტანოს მასის პირველადი ზრდის პროცესში.

შედეგები სრულიად აშკარად გვიჩვენებს, რომ თერმოჟანგვითი დესტრუქციის პროცესში დომინირებს დეპოლიმერიზაციის პროცესი. გამოთვლებმა აჩვენა, რომ პ2-ის შემთხვევაში დეპოლიმერიზაციის ალბათობა 1,5-ჯერ მეტია, ვიდრე პ1-ის შემთხვევაში.



ნახაზი 18. პოლიდიმეთილსილოქსანის (პ1) თერმოგრაფიმეტრული მრუდი



ნახაზი 19. პოლიდიმეთილსილოქსანის (32) თერმოცრავიმეტრული მრუდი.

ეს მიუთითებს კლინოპტილოლიტის კატალიზით მიღებული პოლიმერის შედარებით რეგულარულ სტრუქტურაზე. რაც გამოწვეულია იმ ფაქტით, რომ 31 დაშლას იწყებს საკმაოდ გამოხატული

ენდოპროცესის პირობებში 150°C–ზე, რაც არ შეინიშნება 32–ის შემთხვევაში. შედეგად, დეპოლიმერიზაციის პროცესი არ შეიძლება მიმდინარეობდეს შეუფერხებლივ, მაკროჯაჭვში გაჩენილი დეფექტების გამო.

პოლიმერში გადასული ალუმინის კომპლექსების შესაძლო დესტრუქციული ფენომენი შესასწავლილ იქნა ატომურ-ადასორბციული სპექტრომეტრიული მეთოდით. შევეცადეთ აღმოგვეჩინა ალუმინის კვალი გაფილტრულ პოლიმერში. საკონტროლო ნიმუშთან შედარებამ დაადასტურა ასეთი მოვლენის არ რსებობა.

ზემოთაღნიშნულიდან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ კლინოპტილოლიტის მჟავური ფორმის კატალიზატორით მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანი გამოირჩევა სტრუქტურის მეტი რეგულარობით. შედეგად ამისა თერმოჟანგული დესტრუქციული პროცესები წარმართება სელექტიურად, რაც მისი კონტროლის საშუალებას აფართოებს. დადგენილია, რომ კატალიზატორის ნარჩენებისაგან განთავისუფლება ხდება სრულად, შედეგად ამისა გამოირიცხება საექსპლუატაციო პირობებში გარეშე აქტიური ცენტრების მავნე ზემოქმედება პოლიმერის თერმულ თვისებებზე.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

ამ თავში მოცემულია პოლიორგანოსილოქსანების სინთეზი ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას.

გამოსავალ ციკლოსილოქსანებს ვღებულობდით ლიტერატურაში ცნობილი მეთოდების მიხედვით.

ი.წ. სპექტრები გადაღებულია “Termonikolivity AVATAR-370” ტიპის სპექტრომეტრზე აბების სახით KBr-თან, დიაპაზონი 400-4000 სმ⁻¹, გაზომვის სიზუსტით 0,5 სმ⁻¹.

სისუფთავე შემოწმებულია გაზურ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით ადსორბენტი SE30

რენტგენოგრაფიული ანალიზი ჩატარებულია დიფრაქტომეტრზე “ДроН-1,5”, გამოსხივება CuK_α, Ni-ფილტრი.

პოლიმერების მოლეკულური მასა განსაზღვრულია ვისკოზიმეტრიული მეთოდით, უბელოდეს ვისკოზიმეტრით, ტოლუოლის ხსნარში.

თერმოგრაფიმეტრული ანალიზი ჩატარებულია პაულიკ-ერდის დერივატოგრაფზე. ცდების დროს წონაკის რაოდენობა შეადგენდა 50 მგ., ხოლო ტემპერატურის სიჩქარე იყო 5 გრად/წთ.

3.1. საწყისი ნივთიერებების დახასიათება

ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანი – Si₄C₈H₂₄O₄. T_{დუღ}= 175·60°C (760მმ. ვწყ. სვ), n = 1,3968, d = 0,9561, M = 296,6. ლიტ. მონაცემები [130]

ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანი – Si₄C₆H₁₈O₃. T_{დუღ}=134°C (760მმ. ვწყ. სვ), n=1,4078, M = 222,5. ლიტ. მონაცემები [131].

1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის(3,3,3-ტრიფტორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანი - Si₃C₁₂H₂₁O₃F₉. T_{დუღ}=95°C (3მმ. ვწყ. სვ), n=1,3696, d = 0,9561, M = 222,5. ლიტ. მონაცემები [132].

ცის-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანი-
 $\text{Si}_3\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$. $T_{\text{ფლ}}=165-168^\circ\text{C}$ (1.5მმ. ვწყ. სვ), $T_{\text{ლ}}=99,5^\circ\text{C}$, $M = 408,7$. ლიტ.
მონაცემები [133].

ტრანს-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანი-
 $\text{Si}_3\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$. $T_{\text{ფლ}}=190^\circ\text{C}$ (1.5მმ. ვწყ. სვ), $T_{\text{ლ}}=39,5^\circ\text{C}$, $n = 1,5397$, $d = 1,1062$,
 $M = 408,7$. ლიტ. მონაცემები [134].

ტრიმეთილტრიფენილციკლოტრისილოქსანის იზომერების გამოყოფა

დავამზადეთ ცმფ და ტმფ-ის იზომერების ნარევის 30% –იანი ხსნარი ჰექსანში, გავფილტრეთ და შევდგით მაცივარში. ერთ საათში გამოიყო თეთრი ფერის ნემსისებრი კრისტალები (ტრანს იზომერი). ნარევი გავფილტრეთ, ფილტრატი კვლავ შევდგით მაცივარში და დავტოვეთ ღამით. ამის შემდეგ გამოიყო უფერო მსხვილი კრისტალები (ცის იზომერები). შემდეგ იგივე გავიმეორეთ უკვე გამოყოფილ ცის და ტრანს იზომერებზე. გამოყოფილ ცმფ-ის და ტმფ-ის იდენტიფიკაციას ვახდენდით ლლობის ტემრერათურის განსაზღვრის მეშვეობით.

3.2. კლინოპტილოლიტის კათიონმოდიფიცირებული ფორმების დამზადება.

3.2.1. H-კლინოპტილოლიტის დამზადება მარილმჟავას ხსნარით დამუშავების პირობებში

მჟავური ბუნების აქტიური ცენტრების მქონე ცეოლითური კატალიზატორების შესწავლის მიზნით, კვლევის ობიექტად შევარჩიეთ ხეკორძულას საბადოში მოპოვებული კლინოპტილოლიტი ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 8,48$) საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმები.

საწყის ნიმუშს ვაქუცმაცებდით წინასწარი ქიმიური დამუშავების გარეშე. საცრების წყობილის მეშვეობით ცალ-ცალკე გამოვყოფდით საჭირო ზომის ფრაქციებს ($1,5 \pm 0,5 \text{ მმ}$).

სამყელა მრგვალძირა კოლბაში ჩავტვირთეთ 10გ საწყისი კლინოპტილოლიტი და მივუმატეთ 150 მლ 1N (2N, 3N) მარილმჟავას ხსნარი. მიღებულ ნარევს ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 4 საათის განმავლობაში, უწყვეტი მორევის პირობებში, $90-100^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე. მჟავათი ამგვარად დამუშავებულ ნიმუშს ვფილტრავდით და ვრეცხავდით ბიდისტილატით ნეიტრალურ რეაქციამდე. აგრეთვე ვამოწმებდით ქლორ-იონის უარყოფით რეაქციას. მიღებულ ნიმუშს, 2 საათის განმავლობაში ვაშრობდით თერმოსტატში $120-150^\circ\text{C}$. მჟავით მოდიფიცირებული ნიმუშების კრისტალური სტრუქტურის ცვლილებას ვაკონტროლებდით რენტგენოსტრუქტურული და ი.წ.სპექტრული ანალიზის მეშვეობით.

რენტგენოგრაფიული ანალიზის მიხედვით ყველა ნიმუში გარკვეულწილად ინარჩუნებს კრისტალურ სტრუქტურას. 3N მარილმჟავა-

თი დამუშავებულ მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლიტში ძირითადი რეფლექსების ინტენსივობა საგრძნობლადაა შემცირებული, მაგრამ კრისტალური სტრუქტურის 14% მაინც არის შენარჩუნებული (ცხრილი 7).

3.2.2. H-კლინოპტილოლიტის დამზადება ქლორიანი ამონიუმით დამუშავების პირობებში

მრგვალძირა სამყელა კოლბაში ჩავტვირთეთ 10გ კლინოპტილოლიტი და მივუმატეთ 150მლ 1N ქლორიანი ამონიუმი და გავაცხელეთ 1 საათის განმავლობაში წყლის აბაზანაზე მორევის პირობებში. შემდეგ სარეაქციო მასა გავფილტრეთ და დამუშავებული კლინოპტილოლიტი გავრეცხეთ გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე და გავაშრეთ ჰაერზე. იგივე გავიმეორეთ 2-ჯერ. NH_4 -ცეოლიტის წყალბადურ ფორმაში გადაყვანა ხდებოდა 350°C – ზე გაცხელებით 4 საათის განმავლობაში.

3.2.3. კლინოპტილოლიტის K-ფორმის მიღება

სამყელა მრგვალძირა კოლბაში ჩავტვირთეთ 10გ H-კლინოპტილოლიტი, მივუმატეთ 150მლ 1N KNO_3 -ის ხსნარი და გავაცხელეთ 2 საათის განმავლობაში წყლის აბაზანაზე $90-100^\circ\text{C}$ მორევის პირობებში. შემდეგ სარეაქციო მასა გავფილტრეთ, დამუშავებული კლინოპტილოლიტი გავრეცხეთ ბიდისტილატით ნეიტრალურ რეაქციამდე და გავაშრეთ თერმოსტატში $120-50^\circ\text{C}$. შემდეგ მიღებული ნიმუში იგივე პირობებში კვლავ დავამუშვე

150მლ 1N KNO₃-ის ხსნარით გავრეცხე ბიდისტილათით და გავაშრეთ თერმოსტატში 120-150°C .

3.3. ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაცია ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას.

3.3.1. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას

მრგვალძირა ოთხეულა კოლბაში ვათავსებდით 0,1 - 0,5გ 1N (2N, 3N) მარილმჟავათი დამუშავებულ კლინოპტილოლიტს, კოლბას ვარგებდით სარეცხ, უკუმაცივარს, საწვეთ ძაბრს, თერმომეტრს და ვიწყებდით გაცხელებას 350°C – ზე 4 საათის განმავლობაში. შემდეგ სისტემას ვაცივებდით არგონის არეში პოლიმერიზაციის რეაქციის ტემპერატურამდე (110–150°C). წვეთ-წვეთობით (30 წთ-ის განმავლობაში) ვამატებდით 2 – 5 მლ D₄-ს მორევის პირობებში. რეაქციის ხანგრძლივობის დრო შეადგენდა 0,5 – 3 საათს. საწყისი კლინოპტილოლიტის, H-ფორმაIII-ის და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას მიმდინარე რეაქციის პროდუქტი წარმოადგენდა თხევად მასას, რომლის გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობა D₄-ის გარდატეხის მაჩვენებლის ტოლია, რაც ადსტურებს იმ ფაქტს, რომ მონომერის გარდაქმნა ვერ მოხერხდა. H-CL-I, H-CL-II-ის და H-CL-IV-ის თანაობისას მიმდინარე რეაქციის ნაწარმი წარმოადგენდა პოლიმერისა და H-კლინოპტილოლიტის ნარეცხს რომელიც პოლიმერთან შეწონილ მდგომარეობაში იმყოფებოდა. შემდეგ

რეაქციის ნაწარმს ვხსნიდით ორგანულ გამხსნელში (ნაფტა) და ცენტრიფუგის საშუალებით ვლექავდით კატალიზატორს. მიღებულ პოლიმერისა და გამხსნელის ნარევს ვაცილებდით ერთმანეთს ვაკუუმის საშუალებით (2 მმ. ვწყ. სვ. 50°C). რეაქციის შედეგად მიიღება გამჭირვალე კაუჩუკისებრი პოლიმერი.

მიღებული პოლიმერის იდენტიფიკაციას ვაწარმოებდით ი.წ. სპექტრული ანალიზის საშუალებით. ვსაზღვრავდით პოლიმერის სიბლანტეს და მოლეკულურ მასას.

რეაქციის ნაწარმისა და ნაფტას ხსნარიდან დალექილ H-კლინოპტილოლიტს გამოვწვლილავდით სოქსლეტის აპარატში ნაფტათი 4 საათის განმავლობაში და შემდეგ ვაშრობდით ვაკუუმზე (2 მმ. ვწყ. სვ. 50°C). H-კლინოპტილოლიტში რეაქციის შედეგად მომხდარ სტრუქტურულ ცვლილებებს ვსაზღვრავდით რენტგენოგრაფიული ანალიზის მეშვეობით.

3.3.2. ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.

მრგვალძირა ოთხყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა თერმომეტრი, სარევი, საწვეთი ძაბრი და უკუმაცივარი ჩავტვირთეთ 0,1 - 0,4გ H-კლინოპტილოლიტი და გავაცხელეთ 340 - 350°C-ზე 4 საათის განმავლობაში. შემდეგ სისტემას ვაცივებდით არგონის არეში რეაქციის ტემპერატურამდე (90-130°C) და მუდმივი მორევის პირობებში წვეთწვეთობით ვამატებდით თხევად მდგომარეობაში გადაყვანილ 1 – 5გ D₃. რეაქციის ხანგრძლივობის დრო შეადგენდა

0,5 - 8 საათს. საწყისი კლინოპტილოლიტის, H-CL-III-ის და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას მიმდინარე რეაქციის პროდუქტის გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობა D_3 -ის გარდატეხის მაჩვენებლის ტოლია, რაც ადსტურებს იმ ფაქტს, რომ მონომერის გარდაქმნა ვერ მოხერხდა. H-ფორმა-I, H-ფორმა-II -ის და H-ფორმა-IV-ის თანაობისას მიმდინარე რეაქციის შედეგად მიიღება კაუჩუკისებრი ნივთიერება, რომელშიც შეწონილ მდგომარეობაში იმყოფებიან კლინოპტილოლიტის ნაწილაკები. მიღებულ სარეაქციო ნარევს ვხსნიდით ორგანულ გამხსნელში (ნაფტა) და ცენტრიფუგის საშუალებით ვლექავდით H-კლინოპტილოლიტს. მიღებულ პოლიმერისა და გამხსნელის ნარევს ვაცილებდით ერთმანეთს ვაკუუმის საშუალებით (2 მმ. ვწყ. სვ. 50°C). რის შედეგადაც მიიღება გამჭვირვალე კაუჩუკისებრი პოლიმერი.

მიღებული პოლიმერის იდენტიფიკაციას ვაწარმოებდით ი.წ. სპექტრული ანალიზის საშუალებით. ვსაზღვრავდით პოლიმერის სიბლანტეს და მოლეკულურ მასას.

რეაქციის ნაწარმისა და ნაფტას ხსნარიდან დალექილ H-კლინოპტილოლიტს ვრეცხავდით სოქსლეტის აპარატში ნაფტათი 4 საათის განმავლობაში და შემდეგ ვაშრობდით ვაკუუმზე (2 მმ. ვწყ. სვ. 50°C). H-კლინოპტილოლიტში რეაქციის შედეგად მომხდარ სტრუქტურულ ცვლილებებს ვსაზღვრავდით რენტგენო-სტრუქტურული ანალიზის მეშვეობით.

3.3.3. 1,3,5–ტრიმეთილ–1,3,5ტრის-(3,3,3ტრიფტორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.

მრგვალძირა კოლბაში მოვათავსე 0,1 – 0,5 გ კლინოპტილოლიტის შესაბამისი ნიმუში და დავიწყე გაცხელება 340 - 350°C –ზე 4 საათის განმავლობაში. შემდეგ, სისტემა გავაცივე რეაქციის ტემპერატურამდე (100 – 110°C) და არგონის მიწოდებისა და მუდმივი მორევის პირობებში წვეთწვეთობით დავამატე 2 – 5 მლ F₃. რეაქციის ხანგრძლივობა შეადგენდა 1 საათიდან 3 დღემდე. კლინოპტილოლიტის ნებისმიერი ნიმუშის გამოყენების შემთხვევაში რეაქციის შედაგად მიიღება თხევადი მასა. განვსაზღვრეთ სარეაქციო მასის გარდატეხის მაჩვენებელი, რომლის მნიშვნელობაც ემთხვევა F₃-ის გარდატეხის მაჩვენებლის სიდიდეს. რეაქცია არ მიდის.

3.3.4. ცის-, ტრანს- 1,3,5–ტრიმეთილ–1,3,5–ციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია საწყისი-, H- და K-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.

მრგვალძირა კოლბაში მოვათავსე 0,1 – 0,5 გ კლინოპტილოლიტის შესაბამისი ნიმუში და დავიწყე გაცხელება 340 - 350°C –ზე 4 საათის განმავლობაში. შემდეგ, სისტემა ვაცივებდით რეაქციის ტემპერატურამდე (70 – 180°C) და არგონის მიწოდებისა და მუდმივი მორევის პირობებში წვეთწვეთობით ვუმატებდით

მონომერის 2 – 5გ. რეაქციის ხანგრძლივობა შეადგენდა 1 საათიდან 3 დღემდე. კატალიზატორის და მონომერის ნებისმიერი კომბინაციის შემთხვევაში რეაქცია არ მიდის, რაც დასტურდება რეაქციის პროდუქტების ლღობის ტემპერატურების განსაზღვრით.

3.3.5. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის პოლიმერიზაცია H_2SO_4 -ის თანაობისას.

სამყელა მრგვალძირა კოლბაში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, სარევი და თერმომეტრი მოვათავსეთ 4მლ D_4 და 0,04 მლ H_2SO_4 (96,6%, $d=1,836$). ვაცხელეთ $100^{\circ}C$ –ზე 1 საათის განმავლობაში მორევის პირობებში. რეაქციის ნაწარმი, მჟავას ნარჩენების მოცილების მიზნით გავხსენით ორგანულ გამხსნელში (ნაფტა), გადავიტანეთ გამყოფ ძაბრში და გავრეცხეთ გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. შემდეგ გავაშრეთ ვაკუუმზე (2 მმ. ვწყ. სვ. $50^{\circ}C$) მუდმივ წონამდე.

განვსაზღვრეთ მიღებული პოლიმერის სიბლანტე და მოლეკულური მასა.

3.3.6. ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანების პოლიმერიზაცია KOH -ის თანაობისას.

სამყელა მრგვალძირა კოლბაში ჩავტვირთეთ 4 მლ D_4 და 0,005 გ KOH . კოლბას მოვარგეთ თერმომეტრი, უკუმაცივარი და სარევი. ვაცხელეთ 1 სთ–ის განმავლობაში მუდმივი მორევის

პირობებში 110°C-ზე. რეაქციის პროდუქტი წარმოადგენს გამჭვირვალე კაუჩუკისებრ ნივთიერებას. რეაქციის ნაწარმი, მჟავას ნარჩენების მოცილების მიზნით გავხსენით ორგანულ გამხსნელში (ნაფტა), გადავიტანეთ გამყოფ ძაბრში და გავრეცხეთ გამოხდილი წყლით ნეიტრალურ რეაქციამდე. შემდეგ გავაშრეთ ვაკუუმზე (ნარჩენი წნევა 2 მმ. Hg სვეტის, 50°C) მუდმივ წონამდე.

ვსაზღვრავდით მიღებული პოლიმერის სიბლანტესა და მოლეკულურ მასას.

3.3.7. ოქტამეთილციკლოტეტერასილოქსანის და ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია ალდგენილი H-კლინოპტილოლიტის თანაობისას.

შესწავლილი კატალიზატორებიდან შევარჩიეთ ჩვენს მიერ ჩატარებულ რეაქციებში კატალიზურად აქტიური ნიმუშები, კერძოდ: H-ფორმა-I, H-ფორმა-II -ის და H-CLIV და შეძლებისდაგვარად მოვახდინეთ მათი ზედაპირიდან პოლიმერული ნარჩენების მოცილება. კლინოპტილოლიტის ნიმუშები, გავრეცხეთ სოქსლეტის აპარატში 180-190°C-ზე 5-საათის განმავლობაში.

გამხსნელად გამოვიყენეთ ნაფტა. გარეცხილი ნიმუშები გავაშრეთ ვაკუუმზე (ნარჩენი წნევა 2 მმ. Hg სვეტის, 50°C) მუდმივ წონამდე. შემდეგ მიღებული ნიმუშები კვლავ გამოვიყენეთ 4 და 3-ის პოლიმერიზაციის რეაქციებში. ღეაქცია ჩავატარეთ იგივე მეთოდით. მონომერის და კატალიზატორის ნებისმიერი კომბინაციის შემთხვევაში მიღებულ იქნა პოლიდიმეთილსილოქსანი.

დასკვნები

1. ორგანოციკლოსილოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციებში კატალიზატორებად პირველად იქნა გამოყენებული მოდიფიცირებული ცეოლითური კატალიზატორი. კერძოდ, სხვადასხვა ფორმაში მოდიფიცირებული ხეკორძულას საბადოში მოპოვებული ბუნებრივი ცეოლითი – კლინოპტილოლიტი.

2. შესწავლილია ოქტამეთილციკლოტეტრასილოქსანის და ჰექსამეთილციკლოტრისილოქსანის პოლიმერიზაცია ჰეტეროგენული კატალიზატორების – კლინოპტილოლიტის სხვადასხვა მოდიფიცირებული ფორმების თანაობისას.

– პოლიმერიზაციის რეაქციის შედეგად მაღალი გამოსავლით მიღებულია პოლიდიმეთილსილოქსანური პოლიმერები, რომელთა მოლეკულური მასა პირობებისა და მიხედვით მერყეობს $0,5 \times 10^5$ - $2,31 \times 10^5$ ინტერვალში.

3. დადგენილია რეაქციის ჩატარების ოპტიმალური პირობები და ნაჩვენებია რომ პოლიმერის გამოსავალსა და მოლეკულურ მასაზე დიდ გავლენას ახდენს კლინოპტილოლიტის დაქუცმაცების შედეგად მიღებული ნაწილაკების ზომა, ტემპერატურა და კატალიზატორის კონცენტრაცია. კატალიზური აქტიურობა გამოიჩინა: H-CL-I, H-CL-II და H-CL-IV.

4. დადგენილია მარილმჟავას ზღვრული კონცენტრაცია (1N-2N), რომლითაც შესაძლებელია კლინოპტილოლიტის საწყისი ნიმუშის დამუშავება ისე, რომ შენარჩუნდეს მისი კატალიზური აქტივობა.

5. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერიზაციის რეაქციის ჩატარების შემდეგ ჰეტეროგენული კატალიზატორი ადვილად სცილდება მიღებულ პოლიდიმეთილსილო-ქსანურ პოლიმერს, რაც მნიშვნელოვნად აუმჯობესებს სინთეზირებული პოლიმერის საექსპლუატაციო თვისებებს.

6. ატომურ-ადსორბციული სპექტროსკოპიული ანალიზის შედეგად სინთეზირებულ პოლიდიმეთილსილოქსანში არ იქნა აღმოჩენილი ალუმინის კვალი, რომელიც გამოდის ცეოლითის კარკასიდან დეალუმინირების შედეგად. რაც კიდევ ერთხელ ადასტურებს იმას, რომ კატალიზატორის ნარჩენები არ რჩება პოლიმერში.

7. იწ სპექტროსკოპიული და რენტგენოგრაფიული ანალიზის საფუძველზე დადგენილია რეაქციის სავარაუდო მექანიზმი. რეაქცია მიდის კატალიზატორის ზედაპირზე არსებული აქტიური ბრენსტედის მჟავური ცენტრების მეშვეობით, ანუ კათიონური პოლიმერიზაციის მექანიზმით. დადგენილია, რომ შესწავლილი ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანები KOH-ის და H_2SO_4 -ის თანაობისას მიღებულ პოლიდიმეთილსილოქსანების იდენტურები არიან.

– დადგენილია რომ კატალიზატორის აქტიურობას განაპირობებს კლინოპტილოლიტის კრისტალური ფაზის პროცენტული შემცველობა.

8. ელექტრონულ-მიკროსკოპიული სკანირების მეთოდის მეშვეობით შესწავლილია ის ცვლილებები, რომლებიც მიმდინარეობს კლინოპტილოლიტის ზედაპირზე. დადგენილია, რომ საწყისი კლინოპტილოლიტის ნიმუშის სტრუქტურა ლამელურია. რგანოციკლოსი-

ლოქსანების პოლიმერიზაციის რეაქციაში მონაწილეობის შემდეგ კატალიზატორის ზედაპირი არ იცვლება და იფარება პოლიმერის თხელი ფენით, რაც მათი რეგენერირების საშუალებას იძლევა.

9. დადგენილია, რომ ექვსწევრა ორგანოციკლოსილოქსანებში სილიციუმის ატომთან დაკავშირებული ორგანული რადიკალის მოცულობის ზრდასთან ერთად 1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრის-(3,3,3-ტრიფტორპროპილ)ციკლოტრისილოქსანი და ცის-, ტრანს-1,3,5-ტრიმეთილ-1,3,5-ტრიფენილციკლოტრისილოქსანი ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას პოლიმერიზაციას არ განიცდიან.

10. ნაჩვენებია, რომ კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმები საკმაოდ ხანგრძლივი დროის განმავლობაში (3–4 წელი) ინარჩუნებენ აქტიურობას, რაც კატალიზატორისათვის ძალზედ მნიშვნელოვანი თვისებაა. აგრეთვე დადგენილია, რომ რეგენერირებული კატალიზატორი კვლავ ინარჩუნებს აქტიურობას, რაც მისი მრავალჯერადი გამოყენების საშუალებას იძლევა.

11. მიღებული პოლიმერების თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის მეშვეობით დადგენილია, რომ ცეოლითური კატალიზატორის თანაობისას მიღებული პოლიდიმეთილსილოქსანები გამოირჩევიან სტრუქტურის უფრო მეტი რეგულარობით და აგრეთვე გაუმჯობესებულია მათი თერმოდესტრუქციული და თერმოჟანგვითი თვისებები, რაც აუმჯობესებს მათ საექსპლუატაციო თვისებებს.

ლიტერატურა

1. Андрианов К.А. Полимеры с главными неорганическими цепями молекул. М., 1962, с.115;
2. Rochov. W.G. An Introduction to the Chemistry of Silikones. Ed. N. Y., J. Wiley a. Sons., 1951, p.127-128;
3. Hunyar. A. Chemie der Silicone. 2 Aufl. Berlin, Verlag Technik, 1959, 134-135;
4. McGregor R.R. Silicones and Their Uses. London, McGraw-Hill, 1954, 209-210;
5. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига, Зинатне, 1971 ;
6. Earbon C. Organosilikon Compaunds. London, Butterworths, 1960, 81-82;
7. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М. Госэнэргоиздат, 1958, с.198 ;
8. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и область применения кремнийорганических продуктов. М. Химия, 1976, с.270 ;
9. Соболевский М. В., Назарова Д.В., Воропаева Л. М., Кузнецова А.А., Голошина М.Л., Савушкина В. И., Чернышев Е.А. Способ получения полиорганосилоксанов. А.С. 265445 СССР Кл. 390-Б.И.-№10-1970 ;
10. Надмьян С.Р., Симановская Е.И., Северный В.В., Савушкина В.И., Чернышев Е.А., Табенко Б.М. Способ получения полиорганосилоксанов. А.С. 556157 СССР Кл, С 08G, 47/06-Б.И.-№16-1977 ;
11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. М. Наука, 1976, с.144 ;

12. Warrick E.L. Copolymeric siloxane elastomers and methods of producing them. Пат. США., 2560498, 1951, С.А. 1950, 45, с.7866;
13. Hurd C.B. Studies on siloxanes. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v.68 №3, p.264-371;
14. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полимеров. Л., Изд. „Наука”, 1982, с.86;
15. Kozima K. J.Chem. Soc., Pure Chem. Soc., 1955, №76, p.1205;
16. Warick E.L. Method of polymerizing organosiloxanes with alkoxides and alcohol-hydroxide complexes. Пат. США., 2634252, 1953;
17. Hyde J.F., Johanson O.K. Method of polymerizing organosiloxanes. Пат. США., 2453092, 1948;
18. Андрианов К.А., Якушкина С.Е. Синтез и полимеризация некоторых органоциклосилилдиметилсилоксанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, С.1396;
19. Андрианов К.А., Соколов Н.Н. О гидролизе дифункциональных кремнийорганических мономеров. ДАН СССР, 1955, 101, №1, с.81-84;
20. Kantor S.W. The hydrolysis of methoxysilanes, dimethylsilanediol. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v.75, №11, p.2712-2714;
21. Hurd D.T., Ostroff R.C., Corrin M.L. The mechanism of the base-catalyzed rearrangement of organopolysiloxanes J. Amer. Chem. Soc., 1954, v.76, №1, p.246-252;
22. Hude I.F., De Long R.C.J. Condensation products of the organosilane diols. J. Amer.Chem.Soc., 1941, v.63, №4, p.1194-1196;
23. Yong C.W, Serwais P.C, Currie C.C, Hunter M.J. Organosilicon polymers. Infrared studies on cyclic bisubstituted siloxanes. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v.70, p.3758-3764;

24. Beevers M.S., Semlyen J.A. Equilibrium ring-concentration and the statistical conformations of polymer chains: Stereoisometric cyclics in poly-(phenylmethylsiloxane)equilibrates. *Polymer*, 1971, 12, p.373-381;
25. Semlien J.A., Wright P.V. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformation of polymer chains: Oligometric Dimethylsiloxanes. *Polymer*. 1969, v.10, №7, p.543-553;
26. Carmichael J.B, Winger R. Cyclic distribution in dimethylsiloxanes. *J.Polym. Sci*, 1965, A3, №3, p.971-984;
27. Kantor S.W., Crubb W.T., Ostroff R.C. The mechanism of the acid-and base-catalysed equilibration of siloxanes. *J.Amer. Chem. Soc.* 1954, v.76, №20, p. 5190-5196;
28. Carmichael J.B., Gordon D.J., Isackson F.J. Dilution Effects on dimethylsiloxane ring-chain equilibria. *J.Phys.Chem.* 1967, v.71, №7, p.2011-2015;
29. Южелевский Ю.А., Коган Е.Г., Дмоховская Е.Б. Химия гетероциклических соединений. 1967, с.951 ;
30. Wright P.V., Semlyen J.A. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformation of polymer chains: Substituent effects in polysiloxane systems. *Polymer*, 1970, 11, №9, p.462-471;
31. Brown J.F., Slusarczuk G.M.F.. Macrocyclic methylsiloxanes *J.Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, №4, p.931;
32. Morton M., Bostik E.E. Anionic polymerization of octamethylcyclotetra-siloxane in tetrahydrofuran solution. *J.Polym.Sci.* 1964, 2A, №2, p.523-533;
33. Южелевский Ю.А., Соколов В.В., Тагиева Л.В., Каган Е.В. Высокомолекулярные соединения. 1971, 13Б, №2, с.95 ;
34. Kucera M., Lanikova J. Neutralization of Residual in polydimethylsiloxane. Effect of neutralization on the thermal stability of the polymer. *J.Polim. Sci.* 1961, 53,p.301;

35. Андрианов К.А. Высокомолекулярные соединения. 1969, А2, 5, С.829
36. Коршак В.В., Виноградов С.В., Калачев А.И., Валецкий П.М., Титова Н.С. Высокомолекулярные соединения, 1972, А14, с.1306 ;
37. Андрианов К.А., Вардосанидзе Ц.Н., Ногайдели А.И., Якушкина С.Е. О полимеризации метилфенилциклосилоксанов. Высокомолекулярные соединения. 1966, №8, с.1252-1256;
38. Южелевский Ю.А., Курлова Т.В., Чернышев Е.А., Кузнецова А. Г. Анионная полимеризация циклосилоксанов с ароматическими группами у атомов кремния. Высокомолекулярные соединения, 1972,
39. Андрианов К.А., Синягина. Андрианов К.А., Вардосанидзе Ц.Н., Ногайдели А.И., Якушкина С.Е. Высокомолекулярные соединения. 1966, №8, с.1252 ;
40. Кучера М. Реакции передачи цепи при анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. Высокомолекулярные соединения. 1960, №2, с.1860-1869;
41. Kucera M. Changes in the rate of anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane caused by the formation of complexes on silanolate active centers. J.Polym. Sci, 1962, v.58, N166 p.1263-1281;
42. Kucera M., Lanikova J. Thermal stability of polydimethylsiloxane. J.Polym. Sci, 1961, v.54, N160, p.375-384;
43. Андрианов К.А. О полимеризации кремнийорганических циклических соединений. Высокомолекулярные соединения, 1969, 11А, с. 1362 ;
44. Андрианов К.А., Петрова И.М., Якушкина С.Е. Об активности октаметилциклотетрасилоксана в реакции анионной полимеризации. Высокомолекулярные соединения. 1970, 12А, №8, с. 1683-1686;
45. Тимофеева Н.П., Южелевский Ю.А., Каган Е.Г. В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., Наука, 1971, с.153 ;

46. Карлин А.В., Рейхсфельд В.О., Каган Е.Г., Лобков Ю.А., Южелевский Ю.А., Гринцевич И.Г. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Л., „Химия, 1973, с.176 ;
47. Гормонов И.В. Синтетический каучук. Л., Химия, 1983, с.418;
48. Андрианов К.А. Якушкина С.Е. Полимеризация смешанных арил (алкил)- циклотетрасилоксанов. Высокомолекулярные соединения, 1959, №4, с.613-618 ;
49. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.781;
50. Tsitsishvili G.V., Andronikasvili T. G., Kirov G.V., Filipova L. D. Natural Zeolites.- London.: Elis Norwood, 1992, p.295;
51. Van der Wael I.G., Van Bekkum N.I. Molekular microporous materials in organic synthesis Porous Mat., 1998, v.5, N3-4 p.288-303;
52. Maier W.M., Olson D.N., Bearloher Ch. - Atlas of Zeolite Structure Types. London.: Elsevier, 1996, p. 229;
53. Laewenstein W. The Distribuytion of Aluminium in the Tetraedra of Silikates and Aluminates. Amer. Min. 1954, v.39, p. 92-96;
54. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М., Наука, 1973, с.202;
55. Break D. In: Properties and Applications of Zeolites. Whitestable: Liths Ltd, Whistable, 1980, p. 391-422;
56. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасил. Успехи химии. 1983. Т.52, №12, с.1921-1973;
57. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Природные цеолиты и возможности их использования в народном хозяйстве. Тб., 1978;
58. Романовский Б.В. Соединения включения цеолитов: синтез, физико-химические свойства и применение как катализаторов. Кинетика и катализ, 1999. т.40, №5, с. 742-751;

59. Дементьев С.Н., Дербашук В.А., Сереткин Ю. В. Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов. Новосибирск, Наука, 1989, с.125;
60. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы. Соросовский образовательный журнал. №12, с. 47-45;
61. А.А. Кубасов. Цеолиты - кипящие камни. Соросовский образовательный журнал. 1998, №7, с. 71-72;
62. Ribero F., Lemos F., Henriges C., Ribero H. Zeolites: some catalytic applications. „Ion Exchange: Sci. and Technol.: Proc. NATO Adv.Study Inst., Troia, July 14-26, 1985“. Dordrecht e.a., 1986, p. 513-525;
63. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов Л. Наука.1968, с. 159-160;
64. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.Я. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., Наука, 1970, с.81;
65. Maier W.M. , Olson D.N., - Atlas of Zeolite Structure Types. Structure Commission of the International Zeolite Association. 1978;
66. Топчиева К.В. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. 1976, Изд московского университета, с.132-133;
67. Рустамов М.И. Природные цеолиты. Труды IV-Болгаро-Советского симпозиума по природным цеолитам. София 1986. с.213;
68. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М., Химия, 1983, с.56-57;
69. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Изд. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск. 1982, с.9-10;
70. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. М., Наука.1985, с. 47;

71. Торий К., Хотта М., Асака М., Недро К. Ж. Физ. Хим. 1977, т.17, с.13;
72. Михайлов А.С. Сов. геология. 1977, т.8, с. 14-23;
73. Гогишвили В.Г., Хундадзе А.Г., Амирханова Н.Т. Гидротермальное превращение дзегвского клиноптилолита в морденит. В кн. ; Клиноптилолит, Тбилиси, Изд. „Мецниереба“, 1977, с. 75-83;
74. Цицишвили Г.В., Кванталиани Л.К. и др. Физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Сб. Геология, Тб. Мецниереба, 1985, с.161;
75. Смит Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М., Изд., „Мир, с.
76. Murata K.J., Amer. Mineral., 1968, 53,p.216 ;
77. Топчиева К.В. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. 1976, Изд московского университета, с.29-30;
78. Hughes T.R., White H.M. A study of the surface structure of decationized Y Zeolite by quantitative infrared Spectroscopy. J.Phys. Chem., 1967, 71, №7 p.2192-2201;
79. Ward J.W., Hansford R.C. The nature of active sites on zeolites sodium hydrojen zeolite. J. Catalysis, 1969, 13, №4, p.364-372;
80. Киселев А.В., Купча Л.А., Лыгин В.И. Ультрафиолетовые спектры дифениламина, адсорбированного цеолитами X и Y. Кинетика и катализ, 1967, 8, №2, с.475-477;
81. Купча Л.А., Лыгин В.И. Минеева Л.В. Исследование адсорбции нафтаценов и ароматических аминов катионированными и декатионированными цеолитами. Кинетика и катализ, 1968, 9, №4, с. 840-846;

82. Киселев А.В., Купча Л.А., Лыгин В.И. Ионизация молекул бензола, кумола и пиридина, адсорбированных Са и Н цеолитами. Кинетика и катализ, 1969, 10, с.449-452;
83. Киселев А.В., Купча Л.А., Лыгин В.И., Шацкий В.Г. Кинетика и катализ. 1968, 9, 349-353;
84. Чарквиани М.К., Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П. Инфракрасная спектроскопия природных высококремнистых цеолитов. Природные цеолиты. Труды Сов.-Болг. симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов. Тбилиси, Мецниереба, 1979, с 259-262;
85. Pichat P., Beaumont R., Barthomeuf D., Trambouze y. Proc. Intern. Congr. Catalysis, 5th Palm Beach, 1972, preprint №19 ;
86. Pichat P., Beaumont R., Barthomeuf d., Trambouze y. Proc. Intern. Congr. Catalysis, 5th Palm Beach, 1972, preprint №18 ;
87. Ward J.W. The nature of active sites on zeolites. The effects of the silicato-alumina ratio on the acidity of synthetic faujasite-type. J Catalysis, 1970, 17, №3, p. 355-358;
88. Якобс П. Карбонийионная активность цеолитов. М., Химия, 1983, с 56;
89. Shaller W.T. The mordenite ptilolite group: clinoptilolite, a new species Amer. Miner., 1932, 10, p.305;
90. Mumpton F.A. Clinoptilolite redefined. Amer. Miner., 1960, v.45, p.351-369;
91. Батиашвили Г.В., Ахвледиани Р.А., Гвахариа Г.В., Схиртладзе Н.И., Микадзе Г.А., Чичинадзе Т.С. Некоторые экспериментальные данные по изучению свойств клиноптилолитов грузинских месторождений. В сб. Клиноптилолит, Тб. Мецниереба, 1977, с.60-67;

92. Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г. Клиноптилолит, ВИЭМС, М., 1974, серия IV;
93. Mason B., Sand L.B. Amer. Miner., 1960, v.45, p.351;
94. Minato H., Utada M. Molekular sieves Zeolites, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971, 535-539;
95. Белицкий И.А., Щербатюк Н.Е., Смирнова Л.В. Сорбционные и молекулярно-ситовые свойства природного клиноптилолита. Изв АН СССР сер. хим., 1971, т.6, №14, с.138-143;
96. Цицишвили Г.В., Барнабишвили Д.Н., Гогодзе Н.И., Сорбционные свойства некоторых природных цеолитов. Сообщения АН ГССР, 1976, 83, №3, с.625-628;
97. Дубинин М.М., Ложкова Н.С., Окусайтис Б.А. Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита. Изв. АН СССР. сер. хим., 1976, №4, с.731-735;
98. Белицкий И.А., Щербатюк Н.Е., Краснова Н.В. Сорбционные свойства катионзамещенных форм клиноптилолита. Изв. АН СССР сер.хим. 1973, т.1, №2, с.84-87;
99. Мирсалимов А.М., Нуминов С.З. Сорбция паров H₂O природными цеолитами. Узбекский химический журнал, 1970, №5, с.44-49;
100. Уротадзе С.Л., Лукин В.Д., Цицишвили Г.В., Астахов В.А. Прак. Химии. 1976, №481, с. 76-80;
101. Barrer R.M., Murphy E.V.J. Influence of decationation and dealumination on sorption by mordenite and clinoptilolite J.Chem. Soc. 1970, A, №15, p. 2506-2514;
102. Broussard L., Shoemaker D.P. The structures of syntetic molekular sieves. J.Amer.Chem. Soc. 1960, v.82, №5, p.1041-1051;
103. Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг. Каталитические свойства dealюминированных цеолитов типа фожазита. Кинетика и катализ. 1970, т. 11, вып.2, с. 490-499;

104. Цицишвили Г.В., Барнабишвили Д.Н., Коридзе З.И., Крупенникова А.Ю. Влияние химического модифицирования на адсорбционные свойства клиноптилолита. Сообщения АН ГССР, 1973, 69, №2, с.345;
105. Barrer R.M., Makki M.B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canad. J. Chem.* v.42, №6, p. 1481-1487;
106. Жданов С.П., Новиков Б.Г. Изв. АН БССР, сер. хим. , 1966, №1, с. 127-132;
107. Поляков В. Е. и др. Хим. и техн. воды. 1979, 1, с 19-24;
108. Barrer R.M., Gram P.J. Molec. siev. Zeolites II, *Adv. in Chem. Ser.*, 1971, v.102, p. 105-126;
109. Коридзе З.И., Крупенникова А.Ю., Андроникашвили Т.Г. Влияние агрессивных сред на состав клиноптилолита. В сб.: Клиноптилолит., Тбилиси, Мецниереба, 1977, с.96;
110. Цицишвили Г.В., Кванталиани Л.К., Чипашвили Д.С., Кантария М. Л. Термическая и гидротермическая стабильность катионзамещенных форм клиноптилолита. Изв. АН ГССР, 1987, т.13, №1, с. 26-29;
111. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.778;
112. Миначев Х.М. Цеолиты и каталитический синтез. В кн.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск, Наука, 1977, с. 3-18.
113. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. I и II . М., Мир., 1980, с.928;
114. Vaughan D.E. W. Properties and applications of Zeolites . Kent, Whistable Lihts Ltd, Whistable, 1980, p. 294;
115. Burbidze B.W., Keen J.M., Eyles M.K. *Amer.Chem.Soc.* 1971, №9, p. 400;

116. R.A. Rhein., Y.S. Clarke. Molekular-sieve catalysed polymerization of izobutilen. *Polymer*, 1973, v.14, p.333-336;
117. Эйдуc Я.Т. и др. Превращение пропилена в присутствии аморфных и кристаллических алюмосиликатных катализаторов. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, №1, с. 129-134.
118. Barson C.A., Knight J.R., Robb J.C. *BritiSh Polymer J.*, 1972, №4, с. 427;
119. Barrer R.M., Oei A.T.T. Polymerization with Zeolite catalysts. Polymerization of n-butylvinyleter by H-mordenite. *J. Catalysis*, 1973, №30, p. 460;
120. Barrer R.M., Oei A.T.T. Polymerization with Zeolite catalysts. Vinyl ethers over H-mordenite and H-Y. *J. Catalysis*, 1974, v34, №1, p. 19-28;
121. German J. E. Catalytic conversion of hydrocarbons. Academic Press, New York and London, 1969, p. 145-149;
122. Kuzuo Soga, Kazumori Yamamoto, Saki Ji Ikeda. Polymerization of 1,3-butadiene over cobalt exchanged Y-zeolite. *J. Polrm. Bulleten*, 1980, v.2, №10, p. 659-662;
123. Брагин О.В., Якерсон В.И., Васина Г.В. Исследование каталитических свойств пентасилсодержащих композиций в реакциях превращения углеводородов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1989, №2, с. 254-255;
124. Миначев Х.М., Бондаренко Т.Н., Кондратьев Д.А. Активность цеолитов различного структурного типа в олигомеризации олефинов C₃-C₄. *Изв. АН СССР сер. хим.*, 1987, №6, с.1225-1230;
125. Flanigen E.H. Zeolites and Molecular Seives. In. "Introdaction to Zeolite Science and Practice". Elsevier: Amsteredam, 2001, p.1062 ;
126. Чарквиани М.К., Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П., В сб. "Адсорбенты, их получение, свойства, применение". Ленинград, Изд. Наука, 1978, с.119-122 ;

127. Лазарев А.Н., Миргородский А.Н., Игнатъев П.С. "Колебательные спектры сложных окислов, силикаты и их аналоги", Ленинград, Изд. "Наука", 1975, с. 213-214 ;
128. Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П., Цицишвили В.Г., Цинцкаладзе З.П. Изв. АН Грузии сер. хим. 2005 № 3-4, т.31, с.290-293 ;
129. Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П., Цицишвили В.Г., Цинцкаладзе З.П. Зависимость частот ИК-полос от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах. Химический журнал Грузии 2005, т.5, №2, с.141-143 ;
130. Coubeau J., Paulin D. Darstellung von methylsiliciumizocyanaten. Chemische Berichte, 1960, v.93, p.1111;
131. Lewis R.N. Methylphenylpolysiloxanes. J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, №3, p. 1115-1117;
132. Pierse O.R., Holbrook G.W., Johanson E.D., Saylor J.C. Industrial and engineering Chemistry. 1960, 52, p.783;
133. Wilcock D.F. Vapor pressure – viscosity relations in methylpolysiloxanes. J. Amer. Chem. Soc. 1946, v. 68, p. 691-696;
134. Patnode W.I., Wilcock D.F. Methylpolysiloxanes. J. Amer. Chem. Soc. 1946, v. 68, p. 358-363;
135. McCusker P.A., Ostdick T. Reactions of haloboranes with organocyclosiloxanes. J. Amer. Chem. Soc. 1958, v. 80, p. 1103-1106.