

УДК 541.49+541.64

*О.О. Кіосе, С.М. Савін, Е.В. Афанасенко***СОЛІ ТА ПОДВІЙНІ ТАРТРАТОГЕРМАНАТИ/СТАННАТИ 3d-МЕТАЛІВ ЯК МОДИФІКАТОРИ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ****Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна**

В роботі наведено результати систематичного дослідження впливу ацетатів, ацетилацетонатів і подвійних тартратогерманатів/станнатів 3d-металів на модифікацію поліглікольмалеїнатфталату. Визначено параметри кополімеризації одержаних модифікованих олігоестерів з мономером метилметакрилатом та олігомером триетилглікольдиметакрилатом. Модифікатори додавали в реакційну суміш перед початком поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем за температури 175°C. Кінетику кополімеризації на початкових стадіях визначали методом дилатометрії в інтервалі температур від 50°C до 60°C. Встановлено, що модифікація поліглікольмалеїнатфталату вивченими подвійними комплексними сполуками дозволяє помітно підвищити швидкість і суттєво знизити температурний коефіцієнт реакції кополімеризації, а у випадку модифікації ацетатами та ацетилацетонатами підвищується як швидкість, так і температурний коефіцієнт реакції. Доведено переваги досліджених подвійних різнометальних змішанолігандних координаційних сполук як модифікаторів, в порівнянні зі стандартними промисловими системами, ацетилацетонатами та ацетатами металів. Охарактеризовані модифікатори здатні значно покращити характеристики напівфабрикатів при промислового виробництві кополімерних продуктів без істотної зміни технологічного процесу.

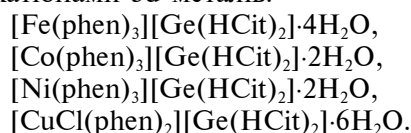
**Ключові слова:** поліконденсація, кополімеризація, ацетилацетонати, подвійні комплексні сполуки, германій, станум, 3d-метали, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74**Вступ**

На данній час хімічна модифікація ненасичених олігоестерів при подальшій кополімеризації з вініловими мономерами в блоці знаходить широке застосування для одержання сучасних термореактивних полімерних матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками [1]. Інтерес до використання різних типів модифікаторів зокрема, ацетатів, ацетилацетонатів та подвійних тартратогерманатів/станнатів 3d-металів зумовлений їх високою селективністю і реакційною здатністю останніх. Варіативність кристалічної будови, наявність поляризованих метал-лігандних зв'язків, активних донорних центрів, різноманітних електростатичних взаємодій, а також центрів утворення водневих зв'язків дозволяє впливати на дизайн

кінцевого кополімеру і наділяє його особливими функціональними властивостями [2–5].

Раніше, як модифікатори поліглікольмалеїнатфталату, були досліджені бісцитратогерманати(IV) з комплексними 1,10-фенантроліновими катіонами 3d-металів:



Слід відмітити, що навіть при додаванні їх в незначній концентрації в якості модифікаторів спостерігалась зміна швидкості та глибини поліконденсації і швидкості кополімеризації одержаного модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з вініловими мономерами. Суттєвою перевагою даних модифікаторів є те, що їх можна використовувати при температурі 30°C, при якій

© О.О. Кіосе, С.М. Савін, Е.В. Афанасенко, 2023

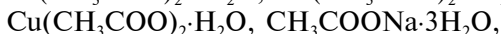
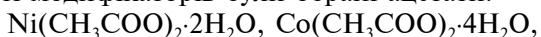


This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Salts and double tartratogermanates/stannates of 3d-metals as modifiers of unsaturated oligoesters*

радикальна кополімеризація з немодифікованим поліглікольмалеїнатфталатом не відбувається. Біметалевий комплекс  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , згідно з результатами досліджень, значно прискорює кополімеризацію з триетиленглікольди-метилметакрилатом [1].

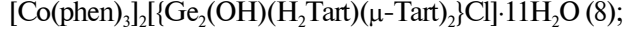
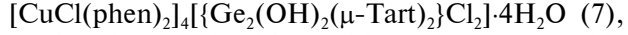
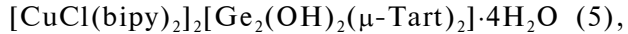
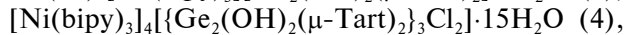
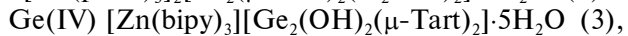
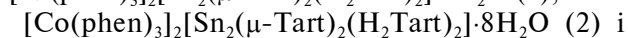
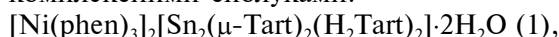
В продовження цих досліджень, нами в якості модифікаторів були обрані ацетати:



ацетилацетонати:  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а також гетерометалічні супрамолекулярні солі з тартратогерманатними(станнатними) аніонами і 1,10-фенантроліновим (2,2'-біпіридиновим) катіонами 3d-металів. Передбачалось, що їх використання забезпечить можливість одержання стійких до біологічної корозії лакофарбових матеріалів та спеціальних мікродобрив пролонгованої дії. Було враховано, що особливості складу і будови комплексних сполук, наявність біоактивних протилежно заряджених структурних юнітів, призведе до реалізації сукупності різних механізмів антимікробної та ензим-ефекторної дії. Присутність в їх складі лігандів з донорними атомами – киснем і азотом – буде сприяти стабілізації активних центрів полімеру, що приведе до налаштування структури ланцюгу. Біосумісність, безпечність наведених тартратогерманатів(станнатів) доведена багатьма дослідженнями, а їх фізичні характеристики – висока термостійкість, оптична прозорість – вказують на можливість застосування як модифікаторів для різних кополімерів [6].

Таким чином, метою даного дослідження було:

– одержати поліглікольмалеїнатфталати, що модифіковані ацетатами:  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ацетилацетонатами:  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і подвійними комплексними сполуками:



– встановити вплив особливостей складу і будови наведених сполук на кінетичні характе-

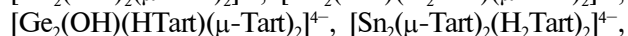
ристики кополімеризації на початкових стадіях одержаних модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом і з триетиленглікольдиметилметакрилатом, порівняти їх з немодифікованими системами;

– дослідити фізико-механічні характеристики одержаних кополімерів.

#### **Методика експерименту**

Як модифікатори використовували ацетати металів кваліфікації «ч.д.а.», ацетилацетонати одержували взаємодією водних розчинів солей відповідних металів з ацетилацетоном у присутності амоніаку.

Супрамолекулярні солі одержували за оригінальною методикою, що передбачає утворення двох окремих конструкційних блоків до водного розчину тартратогерманатної(станнатної) кислоти додавали комплекс d-металу з 1,10-фенантроліном/2,2'-біпіридином в 96% етанолі та одержували суміш, з якої селективно у твердому стані виділяли сполуки, що містять аніони різної будови:



що селективно розпізнаються октаедричними катіонами  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}/[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , та у випадку купруму –  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^{1+}$ ,  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^{1+}$

(рис. 1). Повна характеристика одержаних супрамолекулярних солей була встановлена методами РСА, елементного аналізу, мас-, ІЧ-спектроскопії. Зроблено кількісну оцінку міжмолекулярних електростатичних (водневих, стекінг) взаємодій з використанням методу Хіршфельда, що детально представлено у попередніх публікаціях [7–9].

Поліглікольмалеїнатфталати одержували поліконденсацією фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем (рис. 2) на масляній бані за температури 175°C з використанням насадки Діна-Старка до досягнення постійного значення кислотного числа.

Для одержання модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів у реакційне середовище додавали модифікатори – ацетати, ацетилацетонати та наведені вище подвійні комплексні сполуки германію (IV) та стануму (IV) з 3d-металами. Майже в усіх випадках спостерігали повне розчинення модифікатору з утворенням кольорового, прозорого олігоестеру. При модифікації ацетилацетонатом  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та ацетатом  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  спостерігалось утворення тонкодисперсної суспензії білого кольору. В деяких випадках, при використанні як модифікаторів  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,

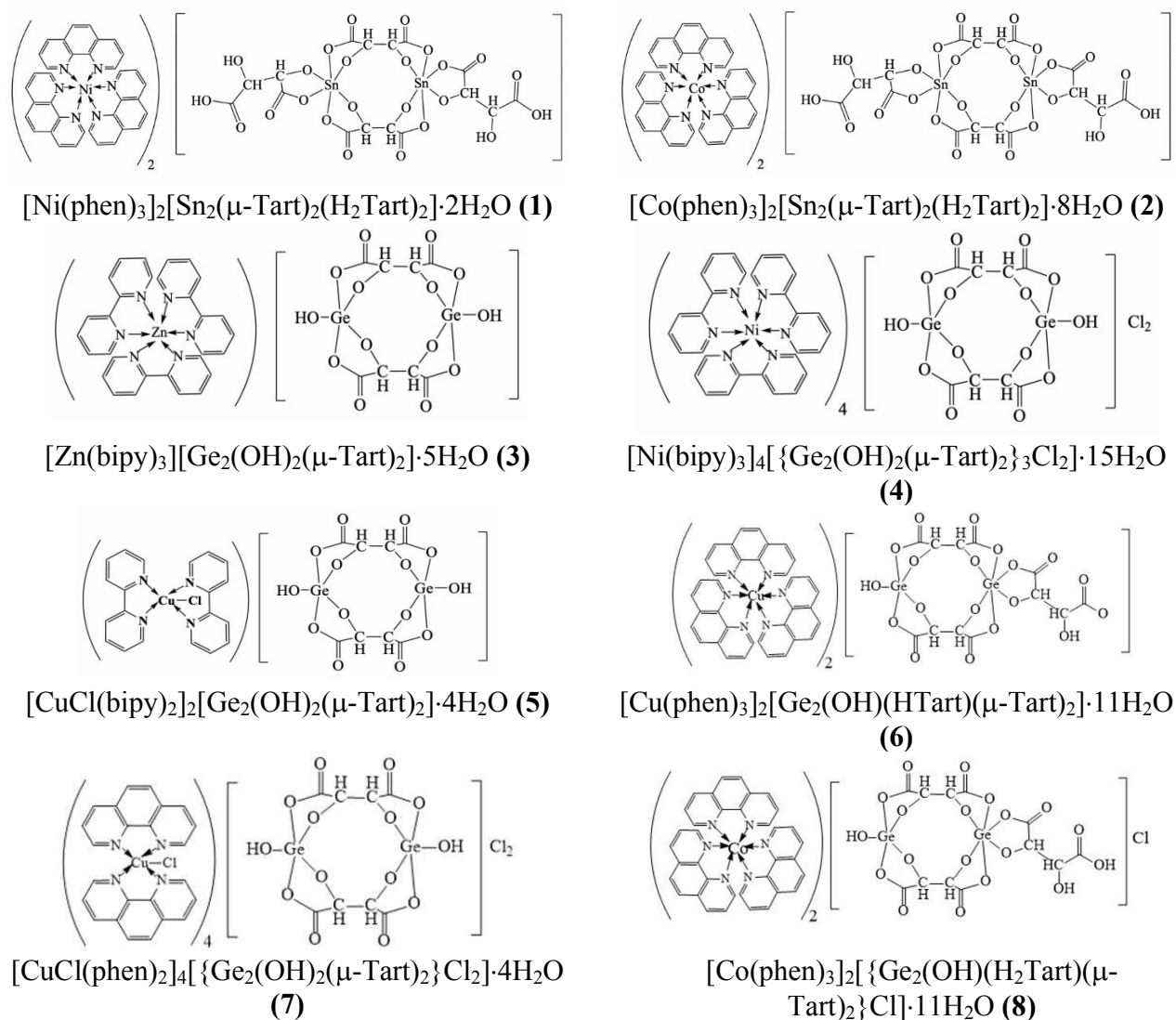


Рис. 1. Схеми будови супрамолекулярних солей – модифікаторів поліглікольмалеїнатфталатів

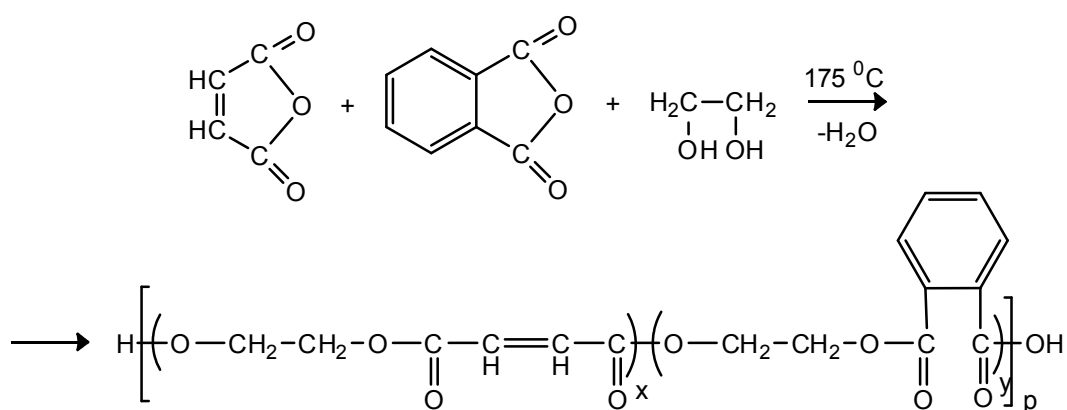


Рис. 2. Схеми поліконденсації фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем

$\text{Sn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ , в'язкість продукту була надвеликою, що змусило зменшити кількість модифікатора на порядок – з 1 до 0,1 моль/л. Зміни у зовнішньому вигляді і властивостях модифікованих полімерів, що спостерігались, свідчать про можливість утворення зв'язків з термінальними оксигенами та формування розгалуженої системи водневих зв'язків. Особливості будови супрамолекулярних солей забезпечили формування розгалуженої системи водневих зв'язків, яка істотно вплинула на властивості одержаних поліглікольмалеїнафталатів.

Кополімеризацію модифікованих поліглікольмалеїнафталатів з метилметакрилатом, триетиленглікольдиметилметакрилатом вивчали методом дилатометрії з використанням катетометра КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 та розбірних дилатометрів за методикою [1]. Модифікований поліглікольмалеїнафталат розчиняли в циклогексаноні в співвідношенні 1:2; для підвищення швидкості розчинення виконували перероблення ультразвуком при 30 кГц протягом 10 хв з використанням диспергатора УЗДН-1. Потім додавали метилметакрилат та 0,01 моль/л пероксиду бензоїлу як ініціатора. Швидкість реакції кополімеризації з метилметакрилатом вимірювали за температур 50°C і 60°C. Для видалення зайвої вологи перед додаванням пероксиду у суміш вводили безводний  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та витримували 1 добу.

Аналогічно 50%-розчин модифікованого поліглікольмалеїнафталату в триетиленглікольдиметилметакрилаті використовували без додавання розчинника та безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Досліджено деякі фізико-механічні характеристики кополімерів. Ударну міцність визначали маятниковим копром, густину – пікнометром, твердість – твердоміром, температуру склування – пенетрометром, швидкість нагріву складала 5°C за хвилину [1].

#### Результати та обговорення

Результати дослідження кополімеризації поліглікольмалеїнафталату з метилметакрилатом (система 1) та триетиленглікольдиметилметакрилатом (система 2) при використанні в якості модифікаторів низки ацетатів та ацетилацетонатів представлені в табл. 1 і табл. 2. Формули для розрахунку початкової швидкості кополімеризації та температурного коефіцієнта реакції наведені нижче.

$$W_{\text{поч}} = \frac{[M] \cdot W_{\text{копол}}}{60 \cdot 100}, \quad (1)$$

де  $W_{\text{поч}}$  – початкова швидкість кополімеризації,

моль/л·с;  $[M]$  – концентрація мономеру при певній температурі, моль/л;  $W_{\text{копол}}$  – швидкість кополімеризації, %/хв.

$$\gamma = \frac{W_{60}}{W_{50}}, \quad (2)$$

де  $\gamma$  – температурний коефіцієнт реакції;  $W_{50}$  і  $W_{60}$  – початкові швидкості кополімеризації при 50°C і 60°C, відповідно, моль/л·с.

Таблиця 1

#### Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованих ацетатами та ацетилацетонатами поліглікольмалеїнафталатів з метилметакрилатом

Модифікатор	$W \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50°C	60°C	
$\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$	0,0924	0,1782	2
Без модифікатора	0,1433	0,3072	2,1
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,04158	0,0924	2,2
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	0,06435	0,17028	2,6
$\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2^*$	0,04092	0,1122	2,74
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0528	0,1551	2,9
$\text{Sn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	0,0231	0,06765	2,9
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0561	0,198	3,5
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,05775	0,25047	4,3
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$	0,0495	0,2475	5

\* – Примітка: вміст модифікатора: 1 моль/л та 0,1 моль/л (для сполук стануму, плюмбуму, магнію і алюмінію, що позначені зірочкою), пероксиду бензоїлу – 0,1 моль/л.

Таблиця 2

#### Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованих ацетатами та ацетилацетонатами поліглікольмалеїнафталатів з триетиленглікольдиметилметакрилатом

Модифікатор	$W \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50°C	60°C	
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	0,2169	0,4068	2
Без модифікатора	0,9492	1,9933	2,1
$\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$	0,6400	1,4012	2,2
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4926	1,1119	2,25
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,7512	1,8803	2,5
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$	0,8136	2,5764	3,16
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2476	1,0323	4,17
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,8425	3,616	4,3
$\text{Sn}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	0,7186	3,8872	4,6
$\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2^*$	0,3796	2,6442	7

\* – Примітка: вміст модифікатора: 1 моль/л та 0,1 моль/л (для сполук стануму, плюмбуму, магнію і алюмінію, що позначені зірочкою), пероксиду бензоїлу – 0,1 моль/л.

Аналіз результатів, наведених в табл. 1 і 2, свідчить про те, що в системах 1 і 2 швидкість кополімеризації знижувалася приблизно у 3 рази, незалежно від мономеру або олігомеру. В обох системах використання ацетатів та ацетилацетонатів не дозволило суттєво знизити температурний коефіцієнт реакції кополімеризації на початкових стадіях.

Результати дослідження використання як модифікаторів поліглікольмалеїнатфталатів супрамолекулярних солей представлені у табл. 3 з метилметакрилатом (система 3) та табл. 4 з триетиленглікольдиметилметакрилатом (система 4).

Як видно з табл. 3, добавка модифікатора майже у всіх випадках знижує швидкість кополі-

меризації модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом, але при використанні  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (6) – збільшує на 30%. При цьому, найменше значення температурного коефіцієнту реакції спостерігалось при модифікації поліглікольмалеїнатфталатів комплексними сполуками  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) ( $\gamma=1,73$ ) і  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (2) ( $\gamma=1,95$ ).

Результати дослідження систем 3 і 4 свідчать про те, що в залежності від складу, будови наведених модифікаторів, швидкість реакції кополімеризації в порівнянні з немодифікованими системами зменшується в 2 рази при використанні

Таблиця 3

**Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованих супрамолекулярними солями поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом\***

Модифікатор	$W \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50°C	60°C	
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	0,0343	0,0594	1,73
$[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2)	0,0792	0,1551	1,95
Без модифікатору	0,1433	0,3072	2,1
$[\text{Zn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)	0,1216	0,256	2,1
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (4)	0,1408	0,3072	2,18
$[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	0,1574	0,3584	2,27
$[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (6)	0,1638	0,384	2,34
$[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)	0,192	0,448	2,76
$[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (8)	0,1049	0,3008	2,86

\* – Примітка: вміст модифікатора: 0,01 моль/л, пероксиду бензоїлу – 0,1 моль/л, як розчинник застосовано циклогексанон в співвідношенні 1:1 з модифікованим поліглікольмалеїнатфталатом, для видалення зайвої вологи додано  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та витримано 1 добу.

Таблиця 4

**Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованих супрамолекулярними солями поліглікольмалеїнатфталатів з триетиленглікольдиметилметакрилатом\***

Модифікатор	$W \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50°C	60°C	
$[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (8)	0,8009	1,2565	1,56
$[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (6)	1,3740	2,3323	1,7
$[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)	0,7774	1,5368	1,97
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	0,3950	0,8045	2,04
$[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	0,5134	1,0631	2,07
без модифікатору	0,9492	1,9933	2,1
$[\text{Zn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)	0,9781	2,3187	2,37
$[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2)	2,5131	7,9280	3,15
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (4)	0,3073	2,0005	6,5

\* – Примітка: вміст модифікатора: 0,01 моль/л, пероксиду бензоїлу – 0,1 моль/л, як розчинник застосовано циклогексанон в співвідношенні 1:1 з модифікованим поліглікольмалеїнатфталатом, для видалення зайвої вологи додано  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та витримано 1 добу

[Ni(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>Tart)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (1), [CuCl(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O (5), [CuCl(phen)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O (7), [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>Tart)(μ-Tart)<sub>2</sub>}Cl].11H<sub>2</sub>O (8) та збільшується в 2,5 рази при застосуванні модифікатора [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>Tart)<sub>2</sub>].8H<sub>2</sub>O (2). Слід зазначити, що незалежно від зміни швидкості кополімеризації її температурний коефіцієнт зменшується до 1,56 у разі застосування [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>Tart)(μ-Tart)<sub>2</sub>}Cl].11H<sub>2</sub>O (8) і збільшується до 6,5 при застосуванні [Ni(bipy)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>].15H<sub>2</sub>O (4). Більш чутливою до модифікації виявилась система 4, що можна пояснити біфункціональністю триетиленглікольдиметилметакрилату.

Додавання модифікатора суттєво не впливає на фізико-механічні характеристики кінцевого продукту. Ударна в'язкість не змінюється (14–16 кДж/м<sup>2</sup>), температура склування підвищується на 20–30°C (зі 130°C до 160°C), вплив на твердість незначний.

За допомогою спеціальної комп'ютерної програми методом кінцевих елементів [10], були виконані розрахунки для визначення максимального розміру циліндра, висота якого дорівнює радіусу, що відтворюється в неізотермічному режимі у тонкошаровій формі при початковій температурі 20°C і максимальній 90°C (табл. 5). Теплофізичні параметри для розрахунків були обчислені раніше [10]. Розрахунки було зроблено для стандартної системи та для модифікованої комплексною сполукою

[Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>Tart)(μ-Tart)<sub>2</sub>}Cl].11H<sub>2</sub>O (8), що характеризується найменшим температурним коефіцієнтом при кополімеризації з триетиленглікольдиметилметакрилатом.

Було показано, що додаток полімерного наповнювача дуже сильно підвищує безпечний об'єм

системи, що підтверджується (табл. 5).

Розрахунок виявив, що модифікація поліглікольмалеїнатфталату з додаванням 50% наповнювача дозволяє значно підвищити безпечний об'єм системи, який досягає 6500 см<sup>3</sup>, в порівнянні з немодифікованим (120 см<sup>3</sup>) без ризику її перегріву. Це дозволяє знайти рішення технологічної проблеми перегріву для промислових систем з великим об'ємом (форма для одноразової заливки полімерного блоку, ємність для фарби або компаунда).

Загалом можна констатувати, що хімічна модифікація олігомерів сприяє суттєвому зниженню температурного коефіцієнта реакції їх кополімеризації та підвищує безпеку затвердіння системи при виготовленні великих блоків. В цьому плані, перспективним для подальших досліджень є пошук нових модифікаторів координаційної природи.

Представлені у роботі модифікатори можуть бути рекомендовані для вирішення низки технологічних проблем захисту від перегріву неізотермічної системи, що кополімеризується.

#### Висновки

1. Усі вивчені модифікатори вступають у реакцію поліконденсації, утворюючи однорідний, прозорий, забарвлений олігомер, окрім ацетату Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O і ацетилацетонату Sn(O<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

2. Використання ацетатів та ацетилацетонатів як модифікаторів поліглікольмалеїнатфталатів приводить до збільшення швидкості та температурного коефіцієнта реакції радикальної кополімеризації.

3. Простежується вплив складу і будови досліджених супрамолекулярних солей на особливості кополімеризації поліглікольмалеїнатфталатів з вініловими мономерами та олігомерами: тартра-

Таблиця 5

Розрахунки форми циліндра для стандартної та модифікованої комплексом [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>Tart)(μ-Tart)<sub>2</sub>}Cl].11H<sub>2</sub>O системи\*

Система	γ	h, см	d, см	V, см <sup>3</sup>
Триетиленглікольдиметилметакрилат+немодифікований поліглікольмалеїнатфталат (1:1)	2,1	1	2	3
Триетиленглікольдиметилметакрилат+немодифікований поліглікольмалеїнатфталат+наповнювач 50%	2,1	3,4	6,8	120
Триетиленглікольдиметилметакрилат+модифікований поліглікольмалеїнатфталат (1:1)	1,56	3,6	7,2	102
Триетиленглікольдиметилметакрилат+модифікований поліглікольмалеїнатфталат+наповнювач 50%	1,56	8,4	168	6500

\* – Примітка: теплоємність системи 2400 Дж/(м<sup>3</sup>·К), теплопровідність 0,35 Вт/(м·К), коефіцієнт конвекції 2, вміст наповнювача 50%, теплофізичні характеристики такі ж, як у кінцевого полімерного продукту.

гостаннат  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) дає низьке значення температурного коефіцієнта реакції кополімеризації з метилметакрилатом ( $\gamma=1,73$ ), а тарtratoгерманат  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\text{Cl}\}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (8) – з триетиленглікольдиметилметакрилатом ( $\gamma=1,56$ ).

4. Модифікація поліглікольмалеїнатфталатів підвищує температуру склування кополімерів на 30°C, при цьому інші фізико-механічні характеристики суттєво не змінюються.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Вплив* біметалічних комплексів германію (IV) як модифікаторів ненасиченого олігоестеру на кінетику його кополімеризації з метилметакрилатом / Кіосе О.О., Савін С.М., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А. // *Вісн. ОНУ. Хім.* – 2021. – Т.26. – № 4(80). – С.61-69.

2. *Bialek M., Fryga J.* Copolymerization of ethylene with selected vinyl monomers catalyzed by group 4 metal and vanadium complexes with multidentate ligands: a short review // *Polymers.* – 2021. – Vol.13. – No. 24. – Art/ No. 4456.

3. *Duda A.* ROP of cyclic esters. Mechanisms of ionic and coordination processes // *Polymer science: a comprehensive reference.* – 2012. – Vol.4. – P.213-246.

4. *Ikpo N., Flogeras J.C., Kerton F.M.* Aluminium coordination complexes in copolymerization reactions of carbon dioxide and epoxides // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol.42. – P.8998-9006.

5. *Kumar S., Dholakiya B.Z., Jangir R.* Role of organometallic complexes in olefin polymerization: a review report // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – Vol.953. – Art. No. 122066.

6. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V.* Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for preparation of low toxic drugs with a wide therapeutic action // *Visn. Odes. Nac. Univ. Him.* – 2015. – Vol.20. – No. 4(56). – P.6-13.

7. *Supramolecular salts* of germanium (IV) with tartaric acid, zinc and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine: synthesis, structural features and selective recognition / Afanasenko E., Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. // *ChemistrySelect.* – 2021. – Vol.6. – P.4028-4032.

8. *Synthesis and stereochemical features* of tartratostannates with complex 1,10-phenanthroline cations of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) / Afanasenko E., Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. // *Polyhedron.* – 2020. – Vol.187. – Art. No. 114625.

9. *Визначення* ролі водневих зв'язків у формуванні кристалів купрум(II) 1,10-фенантролін гідроксикарбоксилатогерманатів методом поверхонь Хіршфельда / Чебаненко О.А., Бучко О.В., Афанасенко Е.В., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е.

// *Вісн. ОНУ. Хім.* – 2021. – Т.26. – № 1(77). – С.85-96.

10. *Савин С.Н.* Моделирование процессов отверждения эпоксидных смол в сферических слоях // *Вісн. ОНУ. Хім.* – 2013. – Т.18. – № 4(48). – С.38-45.

Надійшла до редакції 14.11.2022

## SALTS AND DOUBLE TARTRATOGERMANATES/ STANNATES OF 3d-METALS AS MODIFIERS OF UNSATURATED OLIGOESTERS

*O.O. Kiose\*, S.M. Savin, E.V. Afanasenko*

*Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine*

\* e-mail: mazur.olesya@gmail.com

The paper presents the results of the systematic research into effects of 3d-metals acetates, acetylacetonates and double tartratogermanates/stannates on the modification of polyglycol maleine phthalate. The copolymerization parameters of the prepared modified oligoesters with methyl methacrylate monomer and threeethyleneglycoldimethacrylate oligomer were determined. Modifiers were added to the reaction mixture before the start of polycondensation of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol at the temperature of 175°C. The kinetics of copolymerization at the initial stages was determined by the dilatometry at the temperatures of 50°C to 60°C. It was established that the modification of polyglycol maleinate phthalate with the studied compounds allows significantly increasing the rate and reducing the temperature coefficient of the copolymerization reaction. There advantages of the investigated double multi-metal mixed ligand coordination compounds as modifiers were proved as compared to the standard industrial systems, acetylacetonates and metal acetates. The presented modifiers are able to improve significantly the characteristics of the semi-finished products in the industrial manufacturing of copolymers without the significant change of the technological process.

**Keywords:** polycondensation; copolymerization; acetylacetonate; double complex compound; germanium; tin; 3d-metal; 1,10-phenanthroline; 2,2'-bipyridine.

## REFERENCES

1. Kiose OO, Savin SM, Seifullina II, Martsinko OE, Chebanenko OA. Vplyv bimetalichnykh kompleksiv germaniyu (IV) yak modifikatoriv nenasychenogo oligoesteru na kinetyku yogo kopolimeryzatsiyi z metylmetakrilatom [The influence of bimetallic complexes of germanium (IV) as modifiers of an unsaturated oligoester on the kinetics of its copolymerization with methyl methacrylate]. *Visn Odes Nac Univ Him.* 2021; 26(4): 61-69. (in Ukrainian). doi: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928.

2. Bialek M, Fryga J. Copolymerization of ethylene with selected vinyl monomers catalyzed by group 4 metal and vanadium complexes with multidentate ligands: a short review. *Polymers.* 2021; 13(24): 4456. doi: 10.3390/polym13244456.

3. Duda A. ROP of cyclic esters. Mechanisms of ionic and coordination processes. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* 2012; 4: 213-246. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00104-7.

4. Ikpo N, Flogeras JC, Kerton FM. Aluminium coordination complexes in copolymerization reactions of carbon dioxide and epoxides. *Dalton Trans.* 2013; 42: 8998-9006. doi: 10.1039/C3DT00049D.

5. Kumar S, Dholakiya BZ, Jangir R. Role of organometallic complexes in olefin polymerization: a review report. *J Organomet Chem.* 2021; 953: 122066. doi: 10.1016/j.jorgchem.2021.122066.
6. Seifullina II, Martsinko EE, Afanasenko EV. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of Germanium(IV) for preparation of low toxic drugs with a wide therapeutic action. *Visn Odes Nac Univ Him.* 2015; 20(4): 6-17. doi: 10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690.
7. Afanasenko E, Seifullina I, Martsinko E, Chebanenko E, Dyakonenko V, Shishkina S. Supramolecular salts of germanium (IV) with tartaric acid, zinc and 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine: synthesis, structural features and selective recognition. *ChemistrySelect.* 2021; 6: 4028-4032. doi: 10.1002/slct.202100363.
8. Afanasenko E, Seifullina I, Shishkina S, Martsinko E, Chebanenko E, Dyakonenko V. Synthesis and stereochemical features of tartratostannates with complex 1,10-phenanthroline cations of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). *Polyhedron.* 2020; 187: 114625. doi: 10.1016/j.poly.2020.114625.
9. Chebanenko OA, Buchko OV, Afanasenko EV, Seifullina II, Martsinko OE. Vznachennya roli vodnykh zvyazkiv u formuvanni krystaliv kuprum(II) 1,10-fenantrolin gidroksykarboksylatogermanativ metodom poverkhon Hirshfelda [Determination of the role of hydrogen bonds in the formation of crystals of copper (II) 1,10-phenanthroline hydroxycarboxylatogermanates by the Hirschfeld surface method]. *Visn Odes Nac Univ Him.* 2021; 26(1): 85-96. (in Ukrainian). doi: 10.18524/2304-0947.2021.1(77).226142.
10. Savin SN. Modelirovanie protsessov otverzheniya epoksidnykh smol v sfericheskikh sloyakh [Modeling of curing processes of epoxy resins in spherical layers]. *Visn Odes Nac Univ Him.* 2013; 18(4): 38-45. (in Russian). doi: 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37846.