

УДК 541.64:541.49:546.289

*М.А. Мартинюк ^а, С.М. Савін ^а, Т.В. Ложичевська ^б, О.О. Кіосе ^а, О.Е. Марцинко ^а***ВПЛИВ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV) З ГАЛОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ЕТИЛГАЛАТОМ НА ПОЛІКОНДЕНСАЦІЮ ТА РАДИКАЛЬНУ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЮ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕІНАТФТАЛАТУ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**^а Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна^б Одеський національний медичний університет, м. Одеса, Україна

Вивчено вплив комплексів германію(IV) з галовою кислотою (H₄Gal) та етилгалатом (H₂EtGal) на процес поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем. Досліджено радикальну кополімеризацію в масі модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метилметакрилатом на початкових стадіях при 50 та 60°C. Розраховано параметри кінетики радикальної кополімеризації: швидкість та значення температурного коефіцієнта реакції. Показано, що хімічна модифікація поліглікольмалеїнатфталатів комплексами германію(IV) з галовою кислотою та етилгалатом дозволяє підвищити початкову швидкість реакції поліконденсації в 1,5 та 2,7 рази, а її глибину на 15 та 35%, відповідно. Застосування модифікованих ПГМФ в реакції радикальної кополімеризації з метилметакрилатом приводить до зменшення початкової швидкості реакції та її температурного коефіцієнту порівняно з немодифікованими. Найменше значення $\gamma=1,44$ спостерігається при застосуванні як модифікатора комплексу германію(IV) з галовою кислотою. Згідно з комп'ютерними розрахунками, застосування модифікованих олігоестерів дозволяє суттєво збільшити розмір кополімерного блоку з 40 до 1420 см³ в умовах неізотермічного формування, що створює можливість усунення технологічної проблеми перегріву в промислових системах значного об'єму, зокрема у формах для одноразового заливання полімерних блоків, ємностях для фарб або компаундів.

Ключові слова: поліконденсація, радикальна кополімеризація, температурний коефіцієнт кополімеризації, комплексні сполуки, германій(IV), галова кислота, етилгалат, ІЧ-спектроскопія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-166-3-72-78

Вступ

На теперішній час кополімери з вініловими мономерами є найпоширенішими з усіх пластмас промислового виробництва, синтез яких викликає значний інтерес дослідників [1,2]. Сучасні розробки в галузі термореактивних зв'язуючих речовин спрямовані на створення полімерів з по-

кращеною стійкістю до ультрафіолетового випромінювання, підвищеною механічною міцністю та адгезією тощо. Це дозволяє розширити сферу застосування полімерних матеріалів у таких інноваційних галузях, як виробництво електронних компонентів, біоматеріалів, нанокompозитів. Наприклад, кополімери, які мають унікальні

© М.А. Мартинюк, С.М. Савін, Т.В. Ложичевська, О.О. Кіосе, О.Е. Марцинко, 2026

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/>).*М.А. Martyniuk, S.M. Savin, T.V. Lozhychevska, O.O. Kiose, O.E. Martsynko*

реологічні, хімічні та наноструктурні характеристики, використовуються для 3D-друку та забезпечують великий потенціал для розвитку виробництва як самої техніки, так і витратних матеріалів [3]. Насьогодні розроблено екологічні та ефективні методи синтезу кополімерів на основі метилметакрилату з високим показником заломлення, прозорістю та термічною стабільністю для сучасних лінз, датчиків зображення, антивідблискових покриттів [4,5]. Слід зазначити, що кополімери на основі ненасичених олігоестерів мають низьку вартість завдяки доступності вихідних основних компонентів, на їх основі створюється багато корисних полімерних матеріалів, зокрема з регульованою пористістю [6]. Для цього активно вивчаються особливості процесів поліконденсації [7,8].

Одним із важливих напрямків синтезу полімерних термореактивних поліефірних зв'язаних з унікальними комбінаціями властивостей, які можна адаптувати до конкретних експлуатаційних завдань, є введення в структуру полімеру різних модифікаторів та наповнювачів, які дозволяють регулювати його характеристики в залежності від вимог до кінцевого продукту [9].

В результаті систематичних досліджень в галузі одержання та кополімеризації поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ), авторами [10–12] доведено, що введення модифікаторів на стадії синтезу дозволяє покращити як якість ПГМФ, так і кінцевого полімерного продукту. Зокрема, була показана ефективність використання модифікуючих добавок комплексів Ge(IV) з гідроксикарбоновими кислотами (винною, лимонною, ксиларовою) як для підвищення швидкості поліконденсації, так і для зниження температурного коефіцієнту реакції кополімеризації, що є актуальним при виготовленні великогаба-

ритних виробів, при формуванні яких неможливо забезпечити повний вихід теплоти [11,12]. Таким чином, є доцільним пошук нових модифікаторів, які дозволять знизити температурний коефіцієнт реакції радикальної кополімеризації на початкових стадіях.

Метою даної роботи є дослідження реакцій поліконденсації (ПК) малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем в присутності модифікаторів (комплексів германію(IV) з галовою кислотою та етилгалатом) та радикальної кополімеризації на початкових стадіях одержаного поліетиленглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом в масі.

Методика експерименту

Для поліконденсації та кополімеризації використані сполуки: малеїновий ангідрид (МА, CAS 108-31-6), фталевий ангідрид (ФА, CAS 85-44-10), етиленгліколь (ЕГ, CAS 107-21-1), метилметакрилат (ММА, CAS 80-62-6), пероксид бензоїлу (ПБ, CAS 94-36-0). ПБ очищували переосадженням в етанолі з розчину хлороформу за методикою. ММА відмивали від інгібітору, сушили та переганяли при низькому тиску безпосередньо перед синтезом.

Вихідними реагентами для синтезу координаційних сполук обрані реактиви: GeO₂ (CAS 1310-53-8), галова кислота (H₄Gal, CAS 149-91-7), етилгалат (H₃EtGal, CAS 831-61-8). Сполуки синтезували згідно з [13]. Комплекси [Ge(H₂Gal)(H₃Gal)₂]·H₂O (**1**), [Ge(HEtGal)(H₂EtGal)₂]·2H₂O (**2**) (рис. 1) ідентифіковані методами елементного аналізу (Elemental Analyzer CE-440, ICP-OES Optima 8000 PerkinElmer), ІЧ-спектроскопії (4000–400 см⁻¹, спектрометр Frontier PerkinElmer) та мас-спектрометрії (TSQ Fortis Triple Quadrupole Mass Spectrometer ThermoFisher Scientific).

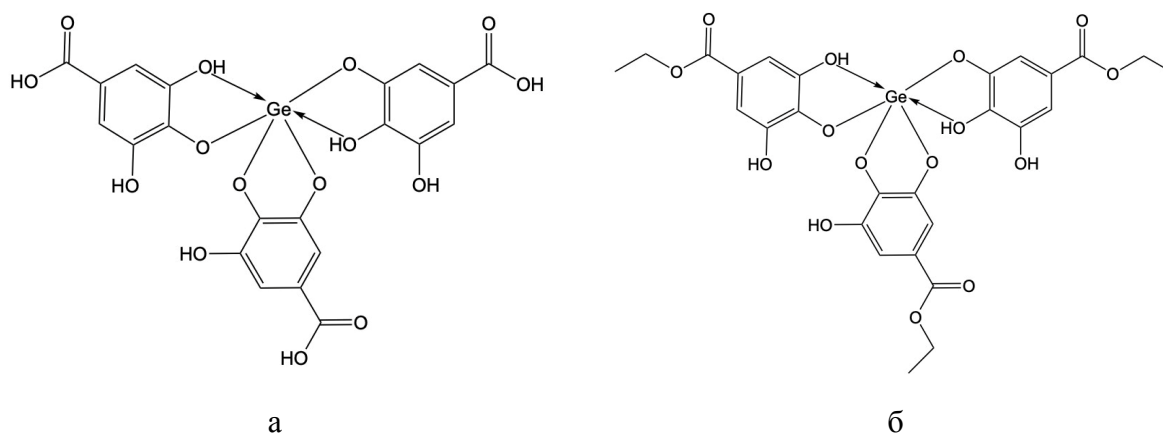


Рис. 1. Схема будови модифікаторів – комплексів [Ge(H₂Gal)(H₃Gal)₂]·H₂O (**1**) (а) і [Ge(HEtGal)(H₂EtGal)₂]·2H₂O (**2**) (б) без урахування кристалізаційних молекул води [13]

Influence of germanium(IV) complexes with gallic acid and ethyl gallate on polycondensation and radical copolymerization of polyglycol maleinatephthalate with methyl methacrylate

Розраховано для $C_{21}H_{16}GeO_{16}$ (**1**) (%): C 42,24; H 2,68; Ge 12,17. Знайдено (%): C 41,81; H 2,53; Ge 12,00. ІЧ-спектр (ν , cm^{-1}): 3419 $\nu(OH)$, 3060 $\nu_s(C-H)$, 1716 $\nu(COOH)$, 1598, 1531, 1451 $\nu(C-C_{ar})$, 1268, 1238 $\delta(C_{ph}-O-H)$, 1075 $\nu(C-O)$, 833 (Ge-O). Мас-спектр ESI(-) (m/z): $[Ge(H_2Gal)_3]^{2-}$ (289), $[Ge(H_3Gal)(H_2Gal)]^{-}$ (579).

Розраховано для $C_{27}H_{30}GeO_{17}$ (**2**) (%): C 46,38; H 4,29; Ge 10,39. Знайдено (%): C 45,88; H 4,26; Ge 10,28. ІЧ-спектр (ν , cm^{-1}): 3436 $\nu(OH)$, 3089 $\nu_s(C-H)$, 1586, 1542, 1438 $\nu(C-C_{ar})$, 1221 ($C_{ph}-O-H$), 1065 $\nu(C-O)$, 829 (Ge-O). Мас-спектр ESI(-) (m/z): H_2EtGal^{-} (197), $[Ge(HEtGal)_3]^{2-}$ (330), $[Ge(H_2EtGal)(HEtGal)]^{-}$ (663).

Вихідний ненасичений полієфір ПГМФ (рис. 2) був одержаний поліконденсацією етиленгліколю та малеїновим і фталевим ангїдрідами з невеликим надлишком першого кореагенту при співвідношенні 1,05:1:1 в присутності модифікатора (вміст Ge в ПГМФ 0,05 моль/л) при температурі 180°C за методикою, описаною у [10]. Перебіг реакції контролювали, вимірюючи об'єм води, що виділяється в результаті поліконденсації в насадці Дина-Старка, а також періодично паралельно визначаючи кислотне число до його постійного значення. Молекулярну масу поліестерів лінійної будови визначали за кислотним числом за формулою:

$$\bar{M} = (56,11 \cdot 1000) / KЧ \quad (1)$$

Одержаний ПГМФ сушили з використанням натрій сульфату при 180°C в повітряному термостаті протягом 2–3 годин. Модифіковані ПГМФ (м-ПГМФ) також були досліджені ІЧ-спектроскопії на вказаному вище приладі.

Кополімеризацію одержаних м-ПГМФ з ММА (50 мас.%) досліджували методом дилатометрії з використанням ініціатора – пероксиду бензоїлу (ПБ) (0,05 моль/л) в діапазоні температур від 55–65°C. Реакцію проводили у водному термостаті за допомогою розбірних дилатометрів із застосуванням катетометра КМ-6 та центрифуги ЦУМ-1 за методикою [14].

Для визначення швидкості кополімеризації отриманих м-ПГМФ з ММА окремо отримували кополімер при 60°C, прогрівали до 120°C для досягнення максимального ступеню перетворення і визначали густину отриманого кополімеру при 20°C за допомогою пікнометра.

Глибину полімеризації S (%) розраховували за формулою:

$$S = \Delta V \cdot (100/g) \cdot (1/d_m - 1/d_n) \quad (2)$$

де S – глибина полімеризації заполімеризованого олігомери (%); g – наважка олігомеру (г); d_m, d_n – густина олігомеру і полімеру при температурі полімеризації, відповідно; ΔV – контракція полімеризаційної системи за певний час (мл).

Після побудови кінетичної кривої залежності глибини полімеризації від часу за тангенсом кута нахилу кривої розраховували швидкість кополімеризації на початкових стадіях ($W_{поч}$, %/с). Початкову швидкість в моль/(л·с) реакції кополімеризації на початкових стадіях було перераховано зі значень швидкості, яку визначали графічним методом.

Температурний коефіцієнт (γ) радикальної кополімеризації на початкових стадіях визначали за формулою Вант-Гоффа. Методом кінцевих елементів, описаним у роботі [15], було проведено розрахунки для системи з найменшим значенням γ .

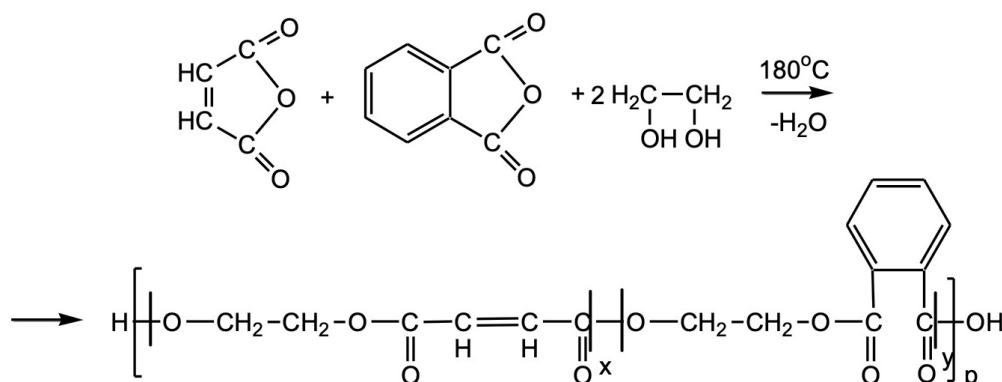


Рис. 2. Схема синтезу поліглікольмалеїнатфталату

Результати та обговорення

Немодифікований ПГМФ – це в'язка олігомерна сполука світло-жовтого кольору, яка здатна вступати в реакцію радикальної кополімеризації з вініловими мономерами. Середня молярна маса отриманого ПГМФ 1500–1700 г/моль.

ПГМФ, модифікований комплексом $[\text{Ge}(\text{HEtGal})(\text{H}_2\text{EtGal})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), мав такий же колір, що і немодифікований ПГМФ; при застосуванні комплексу $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) модифікація надавала темно-червоного забарвлення. В обох випадках відбувалось підвищення середньої молярної маси до 2200–2500 г/моль, і відповідно, збільшення в'язкості.

Процес поліконденсації тривав 30–45 хвилин при температурі 180°C. Результати експерименту наведено на рис. 3.

Проведені за отриманими даними розрахунки (табл. 1) показали, що модифікація полігліколь-малеїнатфталатів як комплексами германію(IV), так і лігандами, підвищує початкову швидкість та глибину поліконденсації, але суттєво не впливає на

час реакції. Найбільше зростала початкова швидкість при застосуванні комплексу **1** з галловою кислотою (в 2,7 рази), глибина поліконденсації збільшувалась при цьому в 1,3 рази.

Визначено, що в ІЧ-спектрах синтезованих модифікованих ПГМФ присутні характерні смуги поглинання в інтервалі 1640 cm^{-1} , які відповідають $\text{C}=\text{C}$ ненасиченим зв'язкам малеїнового ангідриду (на рис. 4 для прикладу наведено ІЧ-спектр ПГМФ, модифікованого комплексом **1**). Таким чином, усі отримані м-ПГМФ здатні до радикальної кополімеризації з вініловими мономерами.

Можна припустити, що наявність у H_4Gal та комплексі **1** вільних карбоксильних груп, здатних безпосередньо вступати в поліконденсацію, забезпечує додаткове збільшення ступеня поліконденсації та в'язкості продукту, порівняно з немодифікованими ПГМФ, H_3EtGal та комплексом **2**.

Проведено кополімеризацію модифікованих ПГМФ з метилметакорилатом при масовому

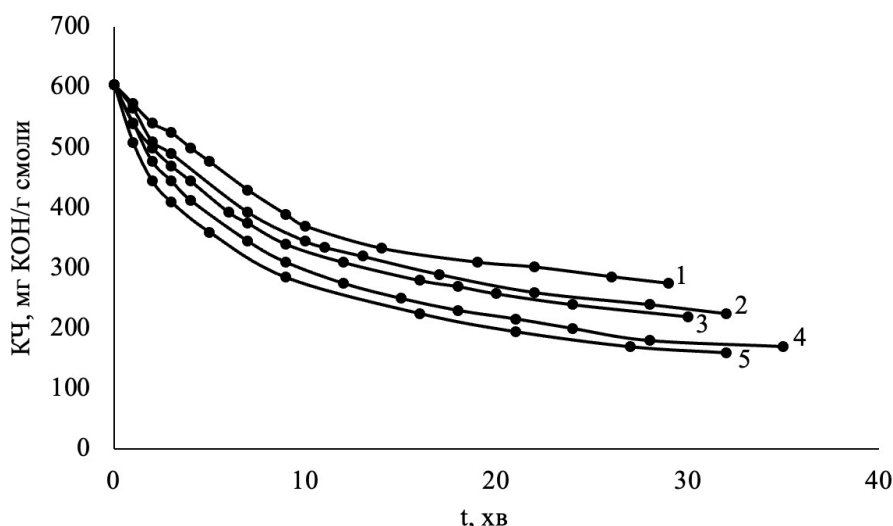


Рис. 3. Зміна кислотного числа (КЧ) при поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем, у присутності модифікаторів: 1 – відсутній; 2 – H_3EtGal ; 3 – $[\text{Ge}(\text{HEtGal})(\text{H}_2\text{EtGal})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – H_4Gal ; 5 – $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$; $T=180^\circ\text{C}$

Таблиця 1

Кінетичні характеристики процесів поліконденсації МА, ФА з ЕГ

Модифікатор	Початкова швидкість ПК, $W_{\text{ПК}} \cdot 10^3$, моль/(л·с)	Глибина ПК, S за 30 хв, %	Час реакції, хв
–	7,76	55,0	29
H_4Gal	14,67	70,0	32
$[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	20,63	74,2	30
H_3EtGal	10,15	61,6	35
$[\text{Ge}(\text{HEtGal})(\text{H}_2\text{EtGal})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	12,00	63,3	32

співвідношенні м-ПГМФ:ММА=1:1, вміст ПБ складав 0,05 моль/л, вміст модифікаторів-комплексів дорівнював 0,05 моль/л, лігандів – 0,15 моль/л (з урахуванням складу комплексів). Розраховано початкову швидкість та температурний коефіцієнт реакції (табл. 2).

Як видно з табл. 1, в усіх випадках модифікація ПГМФ приводить до зниження як швидкості кополімеризації з метилметакрилатом, так і температурного коефіцієнту γ радикальної кополімеризації на початкових стадіях процесу. Найбільш ефективним є комплекс германію(IV) з галовою кислотою $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), який забезпечує одночасно зниження швидкості реакції радикальної кополімеризації та γ .

Слід зазначити, що значення γ при застосуванні розглянутих комплексів нижче, ніж при модифікації супрамолекулярними солями на основі комплексів германію(IV) та олова(IV) з винною кислотою, для яких визначено γ в діапазоні 1,73–2,86 [12].

Для оцінки ефективності модифікації ПГМФ було проведено комп'ютерний розрахунок допомогою спеціалізованого програмного забезпечен-

ня на основі методу кінцевих елементів [15] для системи без модифікатора та системи з модифікатором, який дозволяє максимально знизити температурний коефіцієнт кополімеризації. Теплофізичні характеристики, необхідні для проведення розрахунків, були визначені раніше [15]. Показано, що при виготовленні циліндричного зразку висотою рівною радіусу у тонкошаровій формі при повітряному охолодженні максимально допустимий об'єм, при якому температура у центрі зразка при його формуванні не перевищує 95°C , становить 40 cm^3 (без модифікатора, $\gamma=2,10$). При застосуванні як модифікатора комплексу германію(IV) з галовою кислотою максимально допустимий об'єм збільшується до 1420 cm^3 ($\gamma=1,44$).

Таким чином, застосування розглянутих комплексних модифікаторів ПГМФ при їх кополімеризації з метилметакрилатом сприяє усуненню технологічної проблеми перегріву при одержанні великогабаритного полімерного виробу та підвищенню безпеки використання великого резервуару для олігомерів, що важливо для сучасних технологій.

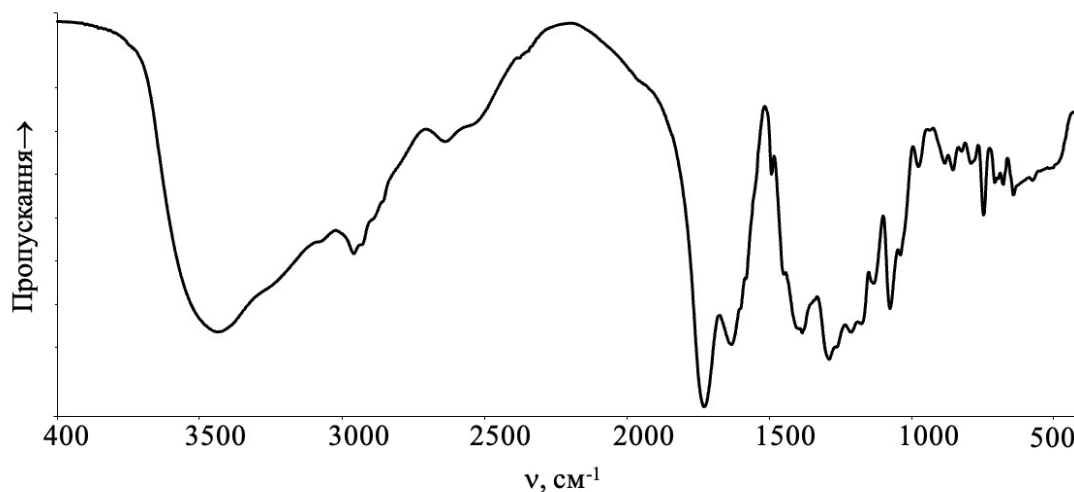


Рис. 4. ІЧ-спектр ПГМФ, модифікованого комплексом 1

Таблиця 2

Кінетичні характеристики процесів кополімеризації модифікованих комплексами м-ПГМФ з ММА

Модифікатор ПГМФ	Швидкість ($W_{\text{поч}} \cdot 10^3$), моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹			Температурний коефіцієнт, γ
	55 ⁰ С	60 ⁰ С	65 ⁰ С	
–	0,71	1,49	2,88	2,10
H ₄ Gal	0,64	1,36	2,85	2,10
$[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{H}_3\text{Gal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	0,16	0,21	0,23	1,44
H ₃ EtGal	0,23	0,64	1,24	1,90
$[\text{Ge}(\text{HEtGal})(\text{H}_2\text{EtGal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	0,19	0,27	0,52	1,80

Висновки

1. Модифікація поліглікольмалеїнатфталатів комплексами германію(IV) з галовою кислотою та етилгалатом дозволяє підвищити початкову швидкість реакції поліконденсації в 1,5 та 2,7 рази, а її глибину на 15 та 35%, відповідно.

2. Застосування модифікованих ПГМФ в реакції радикальної кополімеризації з метилметакрилатом призводить до зменшення початкової швидкості реакції та її температурного коефіцієнту порівняно з немодифікованими. Найменше значення $\gamma=1,44$ спостерігається при застосуванні як модифікатору комплексу германію(IV) з галовою кислотою.

3. Згідно з комп'ютерними розрахунками, застосування модифікованих олігоестерів дозволяє суттєво збільшити розмір кополімерного блоку з 40 до 1420 см³ в умовах неізотермічного формування, що створює можливість усунення технологічної проблеми перегріву в промислових системах значного об'єму, зокрема у формах для одноразового заливання полімерних блоків, ємностях для фарб або компаундів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Fakirov S.* Fundamentals of polymer science for engineers. – New York: Wiley VCH GmbH, 2017. – 386 p.
2. *Nitroxide mediated copolymerization of acrylates, methacrylates and styrene: the importance of side reactions in the polymerization of acrylates / Simula A., Ballard N., Aguirre M., Leiza J.R., van Es S., Asua J.M.* // *Eur. Polym. J.* – 2019. – Vol.110. – P.319-329.
3. *Block copolymers: emerging building blocks for additive manufacturing / Fergerson A.S., Thakkar H.B., Wu J., Davidson E.C.* // *Adv. Funct. Mater.* – 2025. – Vol.36. – Art. No. e23525.
4. *Higashihara T., Ueda M.* Recent progress in high refractive index polymers // *Macromolecules.* – 2015. – Vol.48. – No. 7. – P.1915-1929.
5. *Li C.-Y., Yu S.-S.* Efficient visible-light-driven RAFT polymerization mediated by deep eutectic solvents under an open-to-air environment // *Macromolecules.* – 2021. – Vol.54. – No. 21. – P.9825-9836.
6. *Grande D., Rohman G.* Oligoester-derivatized (semi-)interpenetrating polymer networks as nanostructured precursors to porous materials with tunable porosity // *Chem. Afr.* – 2019. – Vol.2. – No. 2. – P.253-265.
7. *Yokozawa T., Ohta Y.* Control of polycondensation // *Macromolecular engineering.* – New York: Wiley VCH GmbH, 2022. – P.1-71.
8. *The influence of solid-state polycondensation of polyethylene terephthalate on its rheological properties / Chervakov D.O., Ved V.V., Fedan V.V., Sukhyu K.M., Chervakov O.V.* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2024. – No. 6. – P.144-149.
9. *Підковинська У.В., Савченко В.О.* Вплив наповнювачів на структуру та властивості полімерної матриці // *Нові матеріали та технології в металургії та машинобудівництві.* – 2024. – № 1. – С.24-30.
10. *Активация процессов получения полигликоль-малеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами / Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В.* // *Вісн. Одеського нац. ун-ту. Хімія.* – 2010. – Т.15. – № 2-3. – С.5-14.
11. *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. Одеського нац. ун-ту. Хімія.* – 2021. – Т.26. – № 4. – С.61-69.
12. *Кіосе О.О., Савін С.М., Афанасенко Е.В.* Солі та подвійні тартратгерманати/станнати 3d-металів як модифікатори ненасичених олігоестерів // *Питання хімії та хім. технол.* – 2023. – № 2. – С.67-74.
13. *Martyniuk M.A., Martsynko O.E.* Synthesis and research of coordination compounds of germanium(IV) with gallic acid and ethyl gallate // *Visn. Odes. Nac. Univ. Him.* – 2024. – Vol.29. – No. 2. – P.29-36.
14. *Савин С.Н.* Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // *Вісн. Одеського нац. ун-ту. Хімія.* – 2014. – Т.18. – № 1. – С.71-81.
15. *Савін С.М.* Моделирование розподілу температури в процесах полімеризації методом кінцевих елементів. – Одеса: Гельветика, 2022. – 200 с.

Надійшла до редакції 13.02.2026

Надійшла після виправлення 25.03.2026

Прийнята до публікації 12.05.2026

Опублікована 26.06.2026

INFLUENCE OF GERMANIUM(IV) COMPLEXES WITH GALLIC ACID AND ETHYL GALLATE ON POLYCONDENSATION AND RADICAL COPOLYMERIZATION OF POLYGLYCOL MALEATEPHTHALATE WITH METHYL METHACRYLATE

M.A. Martyniuk^a, S.M. Savin^a, T.V. Lozhychevska^b, O.O. Kiiose^a, O.E. Martsynko^{a,}*

^a Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine

^b Odesa National Medical University, Odesa, Ukraine

* e-mail: lborn@ukr.net

The effect of germanium(IV) complexes with gallic acid (H₄Gal) and ethyl gallate (H₃EtGal) on the polycondensation process of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol was studied. The radical copolymerization of modified polyglycol maleate phthalates (PGMPs) with methyl methacrylate was investigated at the initial stages at 50°C and 60°C. The kinetic parameters of radical copolymerization were calculated: the rate and the temperature coefficient of the reaction. It was shown that the chemical modification of polyglycol maleate phthalates with germanium(IV) complexes of gallic acid and ethyl gallate increases the initial rate of the polycondensation reaction by 1.5 and 2.7 times and the reaction depth by 15% and 35%, respectively. The use of modified PGMPs in the radical copolymerization reaction with methyl methacrylate results in a decrease in the initial reaction rate and its temperature coefficient compared to unmodified PGMPs. The lowest value of $\gamma=1.44$ is observed when the germanium(IV) complex with gallic acid is used as a modifier. According to computer calculations, the use of modified oligoesters allows for a significant increase in the size of the copolymer block from 40 to 1420 cm³ under conditions of non-isothermal molding, which creates the possibility of eliminating the technological problem of overheating in industrial systems of significant volume, in particular in molds for single pouring of polymer blocks, containers for paints or compounds.

Keywords: polycondensation; radical copolymerization; temperature coefficient of copolymerization; complex compounds; germanium(IV); gallic acid; ethyl gallate; IR spectroscopy.

REFERENCES

1. Fakirov S. *Fundamentals of polymer science for engineers*. New York: Wiley VCH GmbH; 2017. 386 p. doi: 10.1002/9783527802180.
2. Simula A, Ballard N, Aguirre M, Leiza JR, van Es S, Asua JM. Nitroxide mediated copolymerization of acrylates, methacrylates and styrene: the importance of side reactions in the polymerization of acrylates. *Eur Polym J*. 2019; 110: 319-329. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.11.041.
3. Fergerson AS, Thakkar HB, Wu J, Davidson EC. Block copolymers: emerging building blocks for additive manufacturing. *Adv Funct Mater*. 2025; 36: e23525. doi: 10.1002/adfm.202523525.
4. Higashihara T, Ueda M. Recent progress in high refractive index polymers. *Macromolecules*. 2015; 48: 1915-1929. doi: 10.1021/ma502569r.
5. Li CY, Yu SS. Efficient visible-light-driven RAFT polymerization mediated by deep eutectic solvents under an open-to-air environment. *Macromolecules*. 2021; 54: 9825-9836. doi: 10.1021/acs.macromol.1c01367.
6. Grande D, Rohman G. Oligoester-derivatized (semi-)interpenetrating polymer networks as nanostructured precursors to porous materials with tunable porosity. *Chem Afr*. 2019; 2: 253-265. doi: 10.1007/s42250-019-00044-3.
7. Yokozawa T, Ohta Y. Control of polycondensation. In: *Macromolecular engineering*. New York: Wiley VCH GmbH; 2022. p. 1-71. doi: 10.1002/9783527815562.mme0013.
8. Chervakov DO, Ved VV, Fedan VV, Sukhyi KM, Chervakov OV. The influence of solid-state polycondensation of polyethylene terephthalate on its rheological properties. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024; (6): 144-149. doi: 10.32434/0321-4095-2024-157-6-144-149.
9. Pidkovynska UV, Savchenko VO. Vplyv napovniuvachiv na strukturu ta vlastyvoli polimernoï matrytsi [Influence of fillers on the structure and properties of polymer matrix]. *New Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Engineering*. 2024; (1): 24-30. (in Ukrainian). doi: 10.15588/1607-6885-2024-1-4.
10. Chebanenko EA, Martsynko EE, Seifullina II, Savin SN, Lozhichevskaia TV. Aktivatsiia protsessov polucheniya poliglikolmaleinatfталата soedineniyami titana, olova i germaniya s gidroksokarbonovimi kislotami [Activation of polyglycolmaleatephthalate synthesis processes by compounds of titanium, tin and germanium with hydroxycarboxylic acids]. *Visn Odes Nac Univ Him*. 2010; 15: 5-14. (in Russian).
11. Kiiose OO, Savin SM, Seifullina II, Martsynko OE, Chebanenko OA. Vplyv bimetalichnykh kompleksiv hermaniiu(IV) yak modyfikatoriv nenasychenoho olihoesteru na kinetyku yoho kopolimeryzatsii z metylmetakrylatom [Influence of bimetallic complexes germanium(IV) as modifiers of unsaturated oligoester on the kinetics of its copolymerization with methylmethacrylate]. *Visn Odes Nac Univ Him*. 2021; (4): 61-69. (in Ukrainian). doi: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928.
12. Kiiose OO, Savin SM, Afanasenko EV. Soli ta podviini tartratohermanaty/stannaty 3d-metaliv yak modyfikatoriv nenasychenykh olihoesteriv [Salts and double tartratogermanates/stannates of 3d-metals as modifiers of unsaturated oligoesters]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (2): 67-74. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74.
13. Martyniuk MA, Martsynko OE. Synthesis and research of coordination compounds of germanium(IV) with gallic acid and ethyl gallate. *Visn Odes Nac Univ Him*. 2024; (2): 29-36. doi: 10.18524/2304-0947.2024.2(88).322127.
14. Savin SN. Kinetika polimerizatsii oligomernikh sistem s povishennoi vyzkostyuu [Kinetics of polymerisation of oligomeric systems with enhanced viscosity]. *Visn Odes Nac Univ Him*. 2014; 18: 71-81. (in Russian). doi: 10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710.
15. Savin SM. Modeliuvannia rozpodilu temperatury v protsesakh polimeryzatsin metodom kintseyvkh elementiv [Modeling of temperature distribution in polymerization processes by the finite element method]. Odesa: Helvetyka; 2022. 200 p. (in Ukrainian).