

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

КЮСЕ ОЛЕСЯ ОЛЕГІВНА

УДК 541.64:542.968:678.04+547-39:547-312+541.49

ДИСЕРТАЦІЯ

**СТВОРЕННЯ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА  
ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОЕСТЕРІВ ЗІ  
СПЕЦИФІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.О. Кюсе

Науковий керівник – Савін Сергій Миколайович, кандидат хімічних наук,

доцент

Одеса – 2023

## АНОТАЦІЯ

**Кіосе О.О. Створення гібридних полімерних композитів на основі модифікованих ненасичених олігоестерів зі специфічними властивостями.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктор філософії за спеціальністю 102 «Хімія». – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, 2023.

Дисертація присвячена дослідженню впливу різного типу модифікаторів поліглікольмалеїнатфталату на кінетику його радикальної кополімеризації з рядом метакрилатних мономерів та олігомерів і застосуванню отриманих продуктів як основи для формування гібридних полімерних композиційних матеріалів зі специфічними властивостями.

В якості модифікаторів було використано ацетати, ацетилацетонати, нітрогеновмісні сполуки, нові координаційні сполуки р-, d-металів та супрамолекулярні солі, які додавалися під час синтезу поліконденсацією малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем. Подальшу кополімеризацію модифікованих полігліколь-малеїнатфталатів (м-ПГМФ) з метакрилатами (ММА, ТГМ-3, МГФ-9) здійснено в інтервалі температур 40 – 60 °С. Визначено швидкість та температурний коефіцієнт реакції залежно від природи модифікаторів.

Встановлено, що на значення кінетичних параметрів радикальної кополімеризації м-ПГМФ з метакрилатами впливає як природа компонентів, так і ініціюючої системи. Застосування ацетатів та ацетилацетонатів, окрім  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , призводить до зниження швидкості та підвищення температурного коефіцієнту реакції радикальної кополімеризації з ММА. У випадку застосування ТГМ-3, найменше значення температурного коефіцієнту виявив  $\text{Al}(\text{acac})_3$ . Кінетичні дослідження кополімеризації м-ПГМФ з ММА з використанням ініціюючої системи  $\text{PB} + \text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з максимальним вмістом хелату виявили, що найменші значення температурного коефіцієнту реакції спостерігаються у випадку модифікації

ацетилацетонатами цирконію (IV) та нікелю (II). Система ПБ+Co(acac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O забезпечує низькі значення температурного коефіцієнту кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3 порівняно із додаванням ПБ без активуючої добавки; заміна метакрилатної складової на МГФ-9 погіршує кінетичні параметри.

Вивчення впливу нових координаційних сполук Ge(IV) та 3d-металів з 1,10-фенантроліном (phen) та 2,2'-біпіридином (bipy) і ксиларовою кислотою (H<sub>5</sub>Xylar) як модифікуючих добавок при кополімеризації м-ПГМФ з ММА виявило, що найбільш ефективними для зниження температурного коефіцієнту є сполуки [Zn(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-HXylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·18H<sub>2</sub>O та [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-HXylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.

Модифікація ПГМФ новими біметалевими комплексами 3d-металів з фенантроліновими та біпіридиновими лігандами, що містили тартрато-германатні/станатні аніони, у більшості випадків призводить до зменшення температурного коефіцієнту реакції кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3. Найбільш ефективним виявився [Cu(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>(OH)(HTart)(μ-Tart)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O (HTart<sup>3-</sup>, Tart<sup>4-</sup> – аніони винної кислоти), його використання, окрім низького коефіцієнту, дозволяє суттєво підвищити швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3. Кополімеризаційна система з ММА є найбільш ефективною у випадку застосування солей [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>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O та [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>]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O.

Дослідження широкого кола нітрогеновмісних органічних сполук (аміни, аміді, амінофеноли, аміноспирти, гідрозини) як модифікаторів ПГМФ, при подальшій кополімеризації з ММА показало, що не вдається встановити чітку кореляцію між кінетичними параметрами та будовою нітрогеновмісної сполуки. Встановлено лише загальну тенденцію, яка полягає у неефективності модифікації біфункціональними сполуками, що містять первинну аміно- та гідроксигрупу, або декілька первинних аміногруп. Найкращим модифікатором, який може бути рекомендований для практичного застосування, виявився 1,10-фенантролін.

Визначені фізико-механічні властивості кополімерних матеріалів дозволяють стверджувати, що модифікація ПГМФ координаційними сполуками суттєво не впливає на експлуатаційні характеристики кополімерів: ударна міцність і твердість складають 12 кДж/м<sup>2</sup> і 8 Н·м, для модифікованих і немодифікованих кополімерів відповідно. Температура склування при використанні максимального додавання металовмісних модифікаторів (0,5-1 моль/л) підвищується від 130 °С до 170 °С; міцнісні характеристики не зменшуються, порівняно з немодифікованими зразками.

Методом комп'ютерного моделювання розраховано максимальний об'єм полімерного блоку, який можна виготовити з композитних матеріалів на основі модифікованих поліестерів, отриманих за низького значення температурного коефіцієнту кополімеризації, без ризику перегріву при затвердженні в неізотермічному режимі.

Визначено кінетичні параметри затвердження епоксидних композитів у присутності низки інертних розчинників. Встановлено, що температурний коефіцієнт реакції затвердження має найменше значення при застосуванні циклогексанону. Із використанням цього розчинника було створено багатокомпонентну систему на основі епоксидної смоли ЕД-20, затвердженої поліетиленполіаміном, із використанням активного розріджувача – гідроксипропілоксирану. Показано, що додавання 6% гідроксипропілоксирану та 6% циклогексанону зменшує температурний коефіцієнт реакції і дозволяє суттєво збільшити ударну міцність епоксидного полімеру з 14 до 25 кДж/м<sup>2</sup>.

На основі досліджених кополімерів м-ПГМФ та епоксидних систем, отримано високонаповнені гібридні полімерні композити крейдою, мідним порошком, крохмалем, епоксидною крихтою та модифікованим поліетилентерефталатом; визначено їх фізико-механічні характеристики. Показано, що ударна міцність, твердість та температура склування отриманих композитів суттєво не відрізняються, але модифікація поліглікольмалеїнатфталату дозволяє значно підвищити об'єм полімерного блоку при формуванні композиту в неізотермічному режимі.

Розроблено спосіб отримання гібридних полімерних композитів на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА з високодисперсним поліетилентерефталатом, що дозволяє підвищити вміст наповнювача до 20%. Запропонований спосіб є перспективним з точки зору вирішення екологічної проблеми – утилізації ПЕТФ-тари, а також, надає композитним матеріалам специфічних властивостей – підвищує водопоглинання з 0,2 до 3,8%, що може бути застосовано в гідропоніці.

Методом вимірювання тангенсу кута діелектричних втрат при різних температурах доведена наявність міжфазного шару, як окремої термодинамічної фази в композитах на основі м-ПГМФ з наповнювачем у вигляді епоксидної крихти. Запропоновано спосіб модифікації поверхні наповнювача, який дозволяє провести дозатвердження низькомолекулярних фракцій на його поверхні. Він полягає у попередньому замочуванні епоксидної крихти у розчині ММА з ПБ, що дозволяє зменшити негативний вплив міжфазного шару і, як наслідок, зберегти міцність гібридних композитних матеріалів при створенні великогабаритних виробів. Також, на основі досліджених полімерних систем створено гібридні композитні матеріали наповнені сплавом Розе, які збільшують на 3 порядки свою електропровідність за температур вище 92 °С.

Здійснено модифікацію поліметилметакрилату шляхом допування металокомплексами  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином та його похідними. Встановлено, що введення комплексу  $Yb^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином у поліметилметакрилаті дозволяє створювати плівки, які мають особливі флуоресцентні властивості – змінюють колір в залежності від довжини хвилі УФ-випромінювання.

*Ключові слова:* поліконденсація, поліглікольмалеїнатфталат, кінетика радикальної кополімеризації, температурний коефіцієнт, ацетати, ацетилацетонати, гетероциклічні аміни, комплексні сполуки р- та 3d-металів, композити, епоксидні смоли, фізико-механічні властивості.

## ANNOTATION

**Kiose O.O. Creation of hybrid polymer composites based on modified unsaturated oligoesters with specific properties.** – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy by specialty 102 “Chemistry”. – Odesa National Mechnikov University, Odesa, 2023.

The dissertation is devoted to the study of the influence of various types of modifiers of polyglycol maleine phthalate on the kinetics of its radical copolymerization with a number of methacrylate monomers and oligomers and the use of the obtained products as a basis for the formation of hybrid polymer composite materials with specific properties.

Acetates, acetylacetonates, nitrogen-containing compounds, new complex compounds of p-, 3d-metals and supramolecular salts were used as modifiers, which were added during the synthesis by polycondensation of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol. Further copolymerization of modified polyglycol maleate phthalates (m-PGMP) with methacrylates (MMA, TGM-3, MGP-9) was carried out in the temperature range of 40-60 °C. The rate and temperature coefficient of the reaction were determined depending on the nature of the modifiers.

It was established that the values of the kinetic parameters of the radical copolymerization of m-PGMP with methacrylates are influenced by both the nature of the components and the initiating system. The use of acetates and acetylacetonates, in addition to  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , leads to a decrease in the rate and an increase in the temperature coefficient of the radical copolymerization reaction with MMA. In the case of using TGM-3,  $\text{Al}(\text{acac})_3$  showed the lowest value of the temperature coefficient. Kinetic studies of the copolymerization of m-PGMP with MMA using the initiating system  $\text{PB} + \text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with the maximum chelate content revealed that the lowest values of the reaction temperature coefficient are observed in the case of modification with zirconium (IV) and nickel (II) acetylacetonates. The  $\text{PB} + \text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  system ensures low values of the temperature coefficient of copolymerization of m-PGMP with TGM-3 compared to

the addition of PB without an activating additive; replacing the methacrylate component with MGP-9 deteriorates the kinetic parameters.

The study of the effect of new coordination compounds of Ge(IV) and 3d-metals with 1,10-phenanthroline (phen) and 2,2'-bipyridine (bipy) and xylaric acid (H<sub>5</sub>Xylar) as modifying additives during the copolymerization of m-PGMP with MMA revealed that the compounds [Zn(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-HXylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·18H<sub>2</sub>O and [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-HXylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O to be the most effective for reducing the temperature coefficient.

The modification of PGMP with bimetallic complexes of 3d metals with phenanthroline and bipyridine ligands containing tartrate-germanate/stannate anions, in most cases leads to a decrease in the temperature coefficient of the copolymerization reaction of m-PGMP with TGM-3. [Cu(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>(OH)(HTart)(μ-Tart)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O (HTart<sup>3-</sup>, Tart<sup>4-</sup> – anions of tartaric acid), its use, in addition to a low coefficient, allows to significantly increase the rate of copolymerization of m-PGMP with TGM-3 was the most effective. The copolymerization system with MMA is most effective in the case of using salts [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>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and [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>]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O.

The study of a wide range of nitrogen-containing organic compounds (amines, amides, aminophenols, amino alcohols, hydrazines) as modifiers of PGMP, with subsequent copolymerization with MMA, showed that it is not possible to establish a clear correlation between the kinetic parameters and the structure of the nitrogen-containing compound. Only a general trend has been established, which is the ineffectiveness of modification with bifunctional compounds containing a primary amino and hydroxy group, or several primary amino groups. 1,10-phenanthroline was the best modifier that can be recommended for practical use.

The determined physical and mechanical properties of copolymer materials allow us to state that the modification of PGMP with coordination compounds does not significantly affect the operational characteristics of copolymers: the impact strength and hardness are 12 kJ/m<sup>2</sup> and 8 N·m, for modified and unmodified

copolymers respectively. The glass transition temperature when using the maximum addition of metal-containing modifiers (0.5-1 mol/l) increases from 130 °C to 170 °C; strength characteristics do not decrease, compared to unmodified samples.

The maximum volume of the polymer block that can be produced from composite materials based on modified polyesters obtained at a low value of the temperature coefficient of copolymerization without the risk of overheating during approval in a non-isothermal mode was calculated using the computer simulation method.

The kinetic parameters of curing of epoxy composites in the presence of a number of inert solvents were determined. It was established that the temperature coefficient of the curing reaction has the lowest value when cyclohexanone is used. With the use of this solvent, a multicomponent system was created based on ED-20 epoxy resin cured by polyethylene polyamine, with the use of an active thinner - hydroxypropyloxirane. It is shown that the addition of 6% hydroxypropyloxirane and 6% cyclohexanone reduces the temperature coefficient of reaction and significantly increases the impact strength of the epoxy polymer from 14 to 25 kJ/m<sup>2</sup>.

On the basis of the investigated m-PGMP copolymers and epoxy systems, highly filled hybrid polymer composites with chalk, copper powder, starch, epoxy crumb and modifiers were obtained.

*Keywords:* polycondensation, polyglycol maleine phthalate, kinetics of radical copolymerization, temperature coefficient, acetates, acetylacetonates, heterocyclic amines, complex compounds of p- and 3d-metals, composites, epoxy resins, physical and mechanical properties.



## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### Список опублікованих праць за темою дисертації

#### *Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Савін, С. М.; **Кіосе, О. О.**; Руденко, В. О.; Ложичевська, Т. В.; Комбіновані системи активних розчинників для епоксидних смол. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2019**, 24 (4(72)), 77-86. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185543](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185543)
2. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М. Вивчення кінетики кополімеризації модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів в присутності діацетилацетонату кобальта. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2020**, 25 (4(76)), 74-80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929)
3. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М.; Сейфулліна, І. Й.; Марцинко, О. Е.; Чебаненко, О. А. Вплив біметалічних комплексів германію(IV) як модифікаторів ненасиченого олігоестеру на кінетику його кополімеризації з метилметакрилатом. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2021**, 26 (4(80)), 61-69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928)
4. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М. Кополімеризація ненасичених олігоестерів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2023**, 28 (1(84)), 45-52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059)
5. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М.; Афанасенко, Е. В. Солі та подвійні тартратогерманати/станнати 3d-металів як модифікатори ненасичених олігоестерів. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, **2023**, 2, 67-74. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74> (SCOPUS)

#### *Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

6. **Кіосе, О. О.**; Заворітна, Т. І.; Сайтарли, С. В.; Пушкарьов, Ю. М.; Савін, С.М. Отримання та властивості структурованого наповнювача на основі модифікованого поліетилентерефталату. *Науково-практична конференція «Інструменти і механізми модернізації наукових та освітніх процесів»*. Львів, 2019, 151-153. <http://molodyvcheny.in.ua/files/conf/other/43dec2019/44.pdf>

7. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В. Вплив активних розріджувачів на температурний коефіцієнт реакції у процесах затверднення епоксидних смол. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції*. “Середняк Т.К.”: Дніпро, 2020, 65-67. <https://www.dsau.dp.ua/ua/page/materiali-konferencij.html>
8. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М. Отримання кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів на основі компонентів з обмеженою термодинамічною сумісністю. *IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»*. Вінниця. 2021, 178. <https://jhps.donnu.edu.ua/article/view/10108>
9. **Kiose, O. O.** The study of the influence of ultrasound on copolymerization processes unsaturated oligoesters with methylmethacrylate. *VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція «Іноземні мови в контексті сучасного розвитку природничих та гуманітарних наук: міждисциплінарний підхід»*. Одеса. 2021, 36-37. [http://lingvo.onu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/03/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A\\_2021\\_FINAL.pdf](http://lingvo.onu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/03/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A_2021_FINAL.pdf)
10. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М. Отримання і властивості гібридних епоксидно-акрилатних композитів. *V Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021»*. “Середняк Т.К.”: Дніпро. 2021, 36-37. <https://www.dsau.dp.ua/ua/page/materiali-konferencij.html>
11. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М.; Семенішин, М. М. Одержання тонких плівок поліметилметакрилату допованих порфіринами та їх комплексами з лантанідами. *III Міжнародна науково-практична конференція «Modern research in world science»*. Львів, 2022, 323. <https://sci-conf.com.ua/iii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-modern-research-in-world-science-12-14-iyunya-2022-goda-lvov-ukraina-arhiv/>

12. **Kiose, O. O.**; Savin, S. M. Obtaining filled polymer composites recycling product of PET-containers. *XII Міжнародна науково-практична конференція «Science, innovations and education: problems and prospects»*. Токіо, 2022, 151-153. <https://sci-conf.com.ua/xii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-science-innovations-and-education-problems-and-prospects-28-30-iyunya-2022-goda-tokio-yaponiya-arhiv/>
13. **Kiose, O.O.**; Савін, С.М.; Пушкарьов, Ю.М.; Сайтарли, С.В. Отримання високодисперсного наповнювача шляхом переробки утилізованої ПЕТФ-тари. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції «XVI Менделєєвські читання»*. Полтава, 2023, 31-32. <http://dspace.pnpu.edu.ua/handle/123456789/21029>
14. **Kiose, O.O.**; Савін, С.М. Отримання гібридних полімерних композитів шляхом послідовного відтвердження двокомпонентних систем. *Матеріали VII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*. ПП «Євро-Волинь»: Житомир, 2023, 220-221. [http://eprints.zu.edu.ua/37140/1/azh\\_2023.pdf](http://eprints.zu.edu.ua/37140/1/azh_2023.pdf)

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. НЕНАСИЧЕНІ ОЛІГОЕСТЕРНІ СМОЛИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ (Огляд літератури).....	21
1.1. Загальні уявлення про способи синтезу, властивості і застосування ненасичених поліестерів .....	21
1.2. Ініціюючі системи для кополімеризації ненасичених поліестерних смол.....	26
1.3. Кополімеризація ненасичених поліестерних смол.....	33
1.4. Процеси спільного затвердження епоксидних і ненасичених олігомерних систем.....	36
1.5. Полімерні композити, наповнені склотканиною та високодисперсними металами.....	42
Висновки до розділу 1.....	45
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ РЕЧОВИН І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ (Експериментальна частина).....	46
2.1. Характеристики вихідних речовин і компонентів кополімеризації.....	46
2.2. Методики вивчення кінетики синтезу і процесів затвердження модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів.....	70
2.3. Методики вивчення складу кополімерів на основі олігоестерних смол .....	72
2.4. Методики визначення фізико-механічних характеристик отриманих кополімерів .....	78
Висновки до розділу 2.....	81
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЛІКОЛЬ- МАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ ШЛЯХОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ.....	82

Висновки до розділу 3.....	88
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСІВ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ З МЕТАКРИЛАТАМИ.....	89
4.1. Дослідження кінетики радикальної кополімеризації модифікованих ацетатами та ацетилацетонатами поліглікольмалеїнатфталатів з метакрилатами.....	89
4.2. Кінетичні дослідження радикальної кополімеризації модифікованих нітрогеновмісними сполуками поліглікольмалеїнатфталатів з ММА.....	99
4.3. Дослідження кінетики радикальної кополімеризації модифікованих моно- і біметалевими координаційними сполуками різних металів поліглікольмалеїнатфталатів з ММА та ТГМ-3.....	103
Висновки до розділу 4.....	113
РОЗДІЛ 5. ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ЗІ СПЕЦИФІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ.....	115
5.1. Застосування активних розріджувачів для епоксидних полімерів...	115
5.2. Створення гібридних полімерних композитів на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА та наповнювачів різної природи .....	121
5.3. Дослідження мікрофазового розподілу в полімерних композитах на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА з епоксидним наповнювачем....	127
5.4. Оптичні властивості поліметилметакрилату модифікованого новими металокомплексами порфіринів .....	129
Висновки до розділу 5.....	134
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	138
ДОДАТОК А.....	152

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

АР – активний розріджувач  
ГКК – гідроксикарбонові кислоти  
ЕГ – етиленгліколь  
ЕД-20 – епоксидіанова смола  
ЕС - епоксидні смоли  
КЧ – кислотне число  
МА – малеїновий ангідрид  
МГФ-9 – дитриетиленглікольдиметакрилатфталат  
ММА – метилметакрилат  
м-ПГМФ – модифікований поліглікольмалеїнатфталат  
НПС – ненасичені поліестерні смоли  
ОЕА – олігоестеракрилат  
ПБ – пероксид бензоїлу  
ПГМФ – поліглікольмалеїнатфталат  
ПЕТФ – поліетилентерефталат  
ПК – поліконденсація  
ПКМ – полімерний композиційний матеріал  
ПМ – поліглікольмалеїнат  
ПММА - поліметилметакрилат  
ПС – полістирол  
ТГМ-3 – триетиленглікольдиметакрилат  
ФА – фталевий ангідрид  
ЦГ – циклогексанон  
bipy – 2,2'-біпіридин  
H<sub>4</sub>Citr – лимонна кислота  
H<sub>4</sub>Tart – тартратна кислота  
H<sub>5</sub>Xylar – ксиларова кислота  
phen – 1,10-фенантролін

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасна динаміка розвитку технічного прогресу у світі потребує особливих матеріалів для створення нових технологій. До них відносять полімерні композити з поліпшеними експлуатаційними характеристиками. Дослідження в цьому напрямку є актуальними для вирішення різноманітних наукових та практичних задач.

Однією з головних проблем при виготовленні великогабаритних виробів із композиційних полімерних матеріалів є значне тепловиділення. Спосіб вирішення цієї проблеми полягає у зниженні температурного коефіцієнту реакції за рахунок модифікації вихідних мономерів та олігомерів спеціальними добавками. Низьке значення температурного коефіцієнту дозволяє отримувати полімерні блоки без ризику перегріву та руйнування, що є актуальним, наприклад, у технологіях 3D-друку. Тому доцільним є пошук нових модифікаторів, які зменшують температурний коефіцієнт реакції та одночасно надають полімерам специфічних властивостей.

Природа наповнювача, поряд з модифікацією вихідних олігомерів, також відіграє суттєву роль для надання композиційним матеріалам особливих властивостей. При цьому важливим є пошук методів для забезпечення якнайбільшого ступеню наповнення, оскільки його кількість безпосередньо впливає на надання тих чи інших властивостей композиту. Не менш важливим є пошук способів обробки наповнювача для збереження експлуатаційних характеристик виробів при додаванні його у значній кількості.

В представленій дисертаційній роботі досліджено вплив різного типу модифікаторів поліглікольмалеїнатфталату на кінетику його радикальної кополімеризації з рядом метакрилатних мономерів та олігомерів і використання отриманих продуктів як основи для формування високонаповнених гібридних полімерних композиційних матеріалів зі специфічними властивостями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана відповідно до держбюджетних тем: «Закономірності

комплексоутворення та полімеризації як основа розробки сучасних хімічних матеріалів» (№ 01.9.10036875, передбачена планом Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія» НАН України); «Хімічне конструювання органо-неорганічних ансамблів координаційної, супрамолекулярної, полімерної природи для використання в якості новітніх матеріалів та фармпрепаратів» (2022-2026 рр., № держреєстрації 0122U201403).

**Мета та завдання дослідження.** *Мета дослідження* – одержання кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метакрилатами та їх застосування для створення високонаповнених гібридних полімерних композитів зі специфічними властивостями.

*Об'єкт дослідження* – створення високонаповнених гібридних композитів на основі кополімерів модифікованих поліестерів з метакрилатами та наповнювачами різної природи.

*Предмет дослідження* – одержання та властивості кополімерів поліглікольмалеїнатфталатів, модифікованих метало- та нітрогеновмісними сполуками, з метакрилатами та наповнених гібридних композитів на їх основі.

*Методи дослідження* – кінетику процесів кополімеризації досліджено методом дилатометрії; будову синтезованих активних розріджувачів доведено мас-спектрометрією; модифіковані олігоестери досліджувались методом ІЧ-спектроскопії; електрофізичні властивості композитів визначено методом вимірювання електропровідності та тангенсу діелектричних втрат; люмінесцентні властивості полімерних плівок оцінено методом спектроскопії; температуру склування зразків визначено диференціально-сканувальною калориметрією; фізико-механічні характеристики вимірювались стандартними методами, відповідно до ДСТУ.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні завдання:

- отримати поліглікольмалеїнатфталати поліконденсацією малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем із додаванням модифікаторів: ацетатів,



ацетилацетонатів, нітрогеновмісних сполук та нових супрамолекулярних металокомплексів;

- здійснити радикальну кополімеризацію м-ПГМФ з метакрилатами за присутності ініціатору пероксиду бензоїлу в діапазоні температур 40-60 °С та оцінити вплив природи модифікуючого агенту на швидкість та температурний коефіцієнт реакції;

- оцінити можливість використання ацетилацетонатів різних металів як компонентів ініціюючих систем ПБ + ацетилацетонат для радикальної кополімеризації м-ПГМФ з метакрилатами, залежно від природи метакрилатної складової;

- здійснити синтез активних розріджувачів – гліцидилгліколю та гідроксипропілоксирану, дослідити їх вплив на кінетичні параметри затвердження епоксидної системи ЕД-20 + 16% поліетиленполіаміну та визначити фізико-механічні характеристики отриманих продуктів;

- отримати високонаповнені гібридні композити на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА з різними наповнювачами за їх максимального вмісту та оцінити вплив природи наповнювача на властивості одержаних композитів;

- дослідити можливість застосування металокомплексів  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином та його похідними як модифікаторів полімерних матеріалів для створення нових композитів зі спеціальними оптичними властивостями.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В дисертації вперше:

- розроблено методики модифікації поліглікольмалеїнатфталатів супрамолекулярними координаційними сполуками Ge(IV)/Sn(IV) та d-металів з тартратною, ксиларовою кислотами та гетероциклічними амінами, які раніше не було застосовано у хімії полімерів, та одержано кополімери з метакрилатами на їх основі;

- знайдено модифікатори поліглікольмалеїнатфталатів, які забезпечують значно нижчий температурний коефіцієнт реакції їх кополімеризації з метакрилатами порівняно з представленими у науковій літературі, що

дозволяє отримувати полімерні блоки більшого розміру при затвердженні в неізотермічному режимі;

- запропоновано спосіб отримання епоксидних полімерів з підвищеною міцністю із додаванням до вихідної епоксидної системи активного розріджувача гідроксипропілоксирану та розчинника циклогексанону;

- реалізовано ідею застосування утилізованих перероблених пляшок з поліетилентерефталату для одержання високонаповнених полімерних композитів з гігроскопічними властивостями;

- показано, що металокомплекс  $Yb^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином може слугувати модифікатором поліметилметакрилатних плівок для надання їм особливих оптичних властивостей.

**Практичне значення роботи** полягає в: можливості підвищити безпеку формування кополімерних блоків на основі модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метакрилатами для отримання композиційних матеріалів зі знизеним ризиком перегріву в неізотермічному режимі затвердження; отриманні епоксидних полімерів з підвищеною у 1,5 рази міцністю на удар та вигин при додаванні гідроксипропілоксирану з циклогексаноном; використанні високодисперсного поліетилентерефталату як екологічно значущого компонента для створення високонаповнених полімерних композитів; розробці способу модифікації поверхні епоксидного наповнювача для отримання композитів на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА, що дозволяє досягнути максимального ступеню наповнення без погіршення експлуатаційних характеристик; можливості використання комплексу  $Yb^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином для створення полімерних матеріалів, які здатні змінювати характер флуоресценції в залежності від довжини хвилі УФ-світла.

**Особистий внесок здобувача** полягає у безпосередній участі в реалізації поставлених завдань на всіх етапах роботи, самостійному виконанні експериментальної частини, аналізі, узагальненні та інтерпретації отриманих

результатів. Спільно з науковим керівником к.х.н., доц. Савіним С.М. проводилося планування роботи і формулювання основних положень і висновків, які виносяться на захист. Отримання комплексів германію(IV), стануму(IV) та 3d-металів з гідроксокарбоновими кислотами, що застосовано в якості модифікаторів, а також дослідження механізму їхньої дії проведено спільно з співробітниками кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова д.х.н., проф. Сейфулліною І.Й., д.х.н., проф. Марцинко О.Е., к.х.н. Чебаненко О.А. Визначення міцності отриманих зразків проведено спільно з науковим керівником, к.х.н., доц. Савіним С.М.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи були представлені на вітчизняних і міжнародних конференціях: Науково-практична конференція «Інструменти і механізми модернізації наукових та освітніх процесів». – м. Львів. – 2019, Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції. – м. Дніпро. – 2020., IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – м. Вінниця. – 2021, VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція «Іноземні мови в контексті сучасного розвитку природничих та гуманітарних наук: міждисциплінарний підхід». – м. Одеса. – 2021, V Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021». – м. Дніпро. – 2021, III Міжнародна науково-практична конференція «Modern research in world science». – м. Львів. – 2022, XII Міжнародна науково-практична конференція «Science, innovations and education: problems and prospects». – м. Токіо. – 2022, Всеукраїнська науково-практична конференція «XVI Менделєєвські читання». – м. Полтава. – 2023, VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – м. Житомир. – 2023., а також у вигляді усної та стендової доповіді на Науковій

конференції професорсько-викладацького складу та наукових працівників ОНУ. Секція «Хімічні науки». – м. Одеса. – 2021-2022.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей в наукових журналах, прийнято участь в 9 українських та міжнародних конференціях, опубліковано 9 тез доповідей.

**Об'єм і структура роботи.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних джерел та додатку А. Робота викладена на 155 сторінках машинописного тексту, містить 12 таблиць і 19 рисунків. Список літературних джерел включає 141 найменування.

**РОЗДІЛ 1**  
**НЕНАСИЧЕНІ ОЛІГОЕСТЕРНІ СМОЛИ ТА**  
**КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ**  
**(Огляд літератури)**

**1.1. Загальні уявлення про способи синтезу, властивості і застосування**  
**ненасичених поліестерів**

Досягнення сучасної полімерної хімії в значній мірі визначаються інтенсивним розвитком технологій поліконденсації (ПК) як найважливішого методу синтезу високомолекулярних сполук [1]. Ще в 1833 році, Гей-Люссак і Пелузе нагріванням молочної кислоти отримали перший поліконденсаційний полімер. В 1930-1940-х роках, ПК знайшла широке використання як для встановлення загальних закономірностей полімеризації, так і для синтезу величезного числа полімерів різних типів. Таким чином, вона відокремилась у самостійний розділ хімії високомолекулярних сполук [1, 2].

В 1960-х роках поряд з високотемпературною ПК почався розвиток інших її нових видів: міжфазна і низькотемпературна ПК в розчині, полірекомбінація, що перебігає за радикальним механізмом, окислювальна дегідрополіконденсація, полікоординація, а, також, найрізноманітніші види поліциклізації та ін. [1, 3]. Поглиблене вивчення поліконденсаційних процесів відкрило можливості спрямованого дизайну полімерного ланцюга, а, отже, і до спрямованого регулювання комплексу властивостей синтезованих полімерів [1, 4]. Слід зазначити, що ПК має велике значення і як метод синтезу природних полімерів, оскільки багато найважливіших біополімерів, таких як білки, нуклеїнові кислоти, крохмаль, целюлоза, хітин та інші, очевидно, утворюються в живих і рослинних організмах за допомогою різних процесів ПК [5]. ПК відкриває найширші синтетичні можливості спрямованого конструювання полімерного ланцюга, отримання полімерів різноманітної хімічної будови і, отже, з великою різноманітністю властивостей, у тому числі

з високою тепло- і термостійкістю, електропровідністю, добрими електроізоляційними властивостями, фізико-механічними показниками та ін. Багато з цих полімерів виробляються в промисловому або дослідному масштабі і знаходять широке застосування в різних галузях [6].

Поліестери представляють групу полімерів величезну за кількістю відомих представників. Вони на сьогоднішній час привертають пильну увагу дослідників і число сполук цього типу безперервно збільшується [5]. Успіхи в цій області полімерної хімії знайшли своє відображення в оглядах і монографіях [6 -8]. Майже всі аліфатичні поліестери, отримані з насичених кислот і гліколів, є низькоплавкими речовинами. Поліестери ароматичних дикарбонових кислот і аліфатичних гліколей в більшості випадків мають високі температури плавлення. На противагу їм, поліарілати, поліестери двохатомних фенолів і ароматичних дикарбонових кислот також відрізняються високими температурами плавлення [6]. При ПК в розплаві дикарбонових кислот і діамінів отримують поліаміди, які також відрізняються високими температурами плавлення, а їх унікальні фізико-механічні властивості дозволяють отримати полімери, які до сьогоднішнього дня неможливо замінити іншими матеріалами [9].

Розрізняють 2 типи ненасичених поліестерів [1]:

1) Ненасичені поліестери, в яких подвійні зв'язки вводять, використовуючи для синтезу ненасичені двоосновні карбонові кислоти або їх ангідриди (фумарова кислота, малеїновий ангідрид).

2) Ненасичені поліестери, які отримують в результаті реакції теломеризації з використанням в якості телогена ненасичених одноосновних кислот (акрилової, метакрилової) або ненасиченого спирту (частіше аллілового).

Поліестери ненасичених кислот на основі етиленгліколю, малеїнової і фумарової кислот були отримані вперше Карозерсом і Арвіном [1, 10] в 1929 р. Автори виявили у цих поліестерах здатність до структурування при нагріванні з переходом у неплавкий і нерозчинний стан. Згодом, такі

поліестери були детально досліджені і знайшли широке застосування в якості зв'язуючого елементу для склопластиків. У цьому випадку найчастіше застосовують суміш поліестеру з вінільною сполукою, кополімеризація яких призводить до утворення тривимірного полімеру. Ці поліестери знайшли широке застосування в техніці, але вони мають невисоку термостійкість; їх кополімери зі стиролом руйнуються при температурі 70-110 °С [11, 12]. З метою підвищення тепло- і термостійкості поліестерів для кополімеризації з ненасиченим поліестером застосовують мономери, що містять два і більше подвійних зв'язків. Утворені при цьому тривимірні поліестери мають більш високі теплові характеристики [11-13].

Поліестерні системи, що містять діалілфталат і ненасичений поліестер етиленгліколю (або інших гліколей) і малеїнової або фумарової кислот (а також ізофталеву або іншу кислоту), відрізняються високою термостійкістю. Збільшення вмісту діалліфталату призводить до підвищення густини сітки, збільшенню термостійкості склопластику [13].

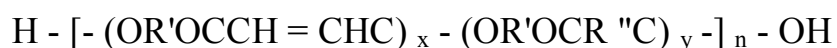
На теперішній час, отримано велику кількість алілових естерів різних полікарбонових кислот, які також знайшли застосування у промисловості при виготовленні склопластиків. Найбільш цікавими серед них є алілові естери фталевої, ізофталевої, малеїнової і хлорендікової кислот. Полімери цих естерів мають термостійкість до 260 °С і вище, застосовуються в авіаційній і ракетній техніці для виготовлення виробів великих розмірів, хімічного обладнання, аблятивних елементів, для виробництва декоративних шаруватих пластиків і термостійкого (до 250 °С) органічного скла. Частково полімеризований діалілфталат, являє собою сухий легкий порошок, що розм'якшується при 90-95 °С і здатний затверджуватися в присутності пероксидів. Затверджений полімер має термостійкість 240-270 °С [13].

Для затвердження нітрогеновмісних ненасичених поліестерних смол зручно використовувати олігомери акрилового ряду, оскільки наявність лише 10 - 15% ланок акрилових естерів у кілька разів знижує швидкість його термічного розпаду, і тим самим підвищує теплостійкість [14].

Велику термостійкість мають поліестери на основі триаліліціанурату. Так, смола є його кополімером з ненасиченим поліестером, має термостійкість 315 °С при тривалому і 540 °С при короткочасному впливі високої температури [15].

Полімер метакрилату 2-алілфенолу, завдяки наявності в його молекулі двох ненасичених груп різної реакційної здатності, полімеризується в дві стадії [16]. Спочатку відбувається утворення плавких, розчинних полімерів, а потім, на другій стадії - полімеризація алільних груп, що призводить до утворення нерозчинних зшитих полімерів. Термостійкість утворених полімерів досягає 350 °С. У роботі [17] показано можливість синтезу термостійких (до 320 °С) поліестерів при полімеризації 2-фурілакрилової кислоти з гліколями.

На теперішній час, з усіх ненасичених конденсаційних поліестерів найбільш поширені поліалкіленглікольмалеїнати - продукти поліконденсації малеїнової кислоти з аліфатичними гліколями. Загальна формула полімалеїнатів (ПМ) має наступний вигляд:



де R' і R'' - радикали, що входять до складу молекул гліколей і модифікуючих кислот;  $x = 1 - 5$ ;  $y = 0 - 5$ ;  $n = 1 - 20$ . Іноді ПМ називають відповідно поліестермалеїнатами.

Для синтезу ПМ, крім малеїнової кислоти, використовують малеїновий ангідрид. Для поліпшення розчинності ПМ в органічних сполуках, здатних до кополімеризації з ними, підвищення вогнестійкості або хімічної стійкості їх кополімерів в поліконденсацію разом з основними реагентами вводять, зазвичай, так звані модифікуючі кислоти або ангідриди. До останніх відносяться фталевий ангідрид, ізофталева і терефталева кислоти, тетра- і гексагідрофталевий, тетрахлор- і тетрабромфталевий, ендометилентетрагідрофталевий і хлорендіковий ангідриди, бурштинова, адипінова, азелаїнова, себацінова та інші кислоти [1, 18].

З двохатомних спиртів, що використовують для синтезу ПМ, найбільш



поширені етилен-, 1,2-пропілен-, диетилен- або триетиленгліколь, неопентилгліколь, гідрований і оксипропілований дифенілолпропан. Іноді, для блокування кінцевих груп поліестерів, з метою підвищення їх сумісності з комономером та водостійкості кополімерів, в реакцію вводять невелику кількість одноатомних спиртів і одноосновних кислот [1].

Затвердження поліестерних смол протікає при 60 – 150 °С за радикальним механізмом, зазвичай, у присутності пероксидних ініціаторів (пероксидів бензоїлу, дикумілу, метилетилкетону або циклогексанону, гідропероксиду кумолу). Використання прискорювачів дозволяє знизити температуру, при якій відбувається затвердження, до 20 - 30 °С, і, навіть, менших температурах (затвердження на холод до -30 °С), у разі додавання до ініціюючої системи диметиланіліну. Ефективні прискорювачі, що застосовують в поєднанні з пероксидом бензоїлу - третинні аміни (наприклад, диметил-, диетил- або диетаноланілін); з пероксидом на основі кетонів і гідропероксидів - деякі солі  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{3+}$ . В якості прискорювачів кополімеризації застосовують також меркаптани,  $\pi$ -комплекси металів, аскорбінову і диоксималеїнову кислоти та ін. [19-21].

При розгляді елементарних стадій процесу поліконденсації постають важливі питання, пов'язані з каталізом цих реакцій. Незважаючи на те, що в ряді випадків ПК може відбуватися за відсутності спеціально введених каталізаторів, каталіз у поліконденсації відіграє велику роль і широко застосовується [8, 22].

Загальною властивістю каталізаторів є їх здатність утворювати проміжні сполуки з реагентами і, тим самим, знижувати загальну енергію активації. ПК характеризується великою різноманітністю хімічних перетворень, залученням до реакції функціональних груп різних типів, каталіз, в цілому, за цим способом отримання високомолекулярних сполук дуже складний. Тому, в даний час, підбір каталізатора для ПК здійснюється, зазвичай, експериментально. Для процесів поліетерифікації використовують каталізатори різної природи: мінеральні кислоти, *n*-толуолсульфо кислоти,

гідрати оксидів лужних і інших металів, органічні основи, а також, оксиди металів (натрій, магній та ін.) [1]. У процесах поліамідування з цією метою застосовують фосфорну і борну кислоти, оксид магнію, хлористий цинк та ін [23]. При поліпереарілуванні, в процесах ацилування і алкілування використовують сполуки типу каталізаторів Фріделя-Крафтса [24, 25]. При взаємодії альдегідів з фенолами і амінами, в якості каталізаторів застосовують різні мінеральні та органічні кислоти, луги, оксиди та солі металів [1]. При дегідрополіконденсації використовують платину, комплекси міді з амоніаком, оксид ванадію та ін. В процесах, що перебігають за радикальним механізмом, застосовують пероксиди, наприклад, пероксид третинного бутилу, в разі іон-радикальної поліконденсації - галоїдні похідні лантанидів [26].

Узагальнення великого експериментального матеріалу дозволило авторам [27] поділити каталізатори ПК на три групи, що утворюють: реакційноздатні катіони, аніони, солеподібні сполуки.

Застосування каталізаторів, безсумнівно, є позитивним з точки зору проведення ПК-процесів у коротший термін і в м'якших умовах. Однак, в ряді випадків використання каталізаторів ускладнюється тим, що вони можуть стимулювати небажані побічні процеси (утворення різноланкового полімерного ланцюга [28], передчасний обрив ланцюга та ін.), погіршення властивостей кінцевого полімеру у виробках. Процес отримання останнього може вимагати залучення спеціальних операцій для очищення від каталізатора. В цілому, проблема каталізу для багатьох ПК-процесів в даний час дуже важлива, актуальна і вимагає поглибленої розробки.

## **1.2. Ініціюючі системи для кополімеризації ненасичених поліестерних смол**

Ненасичені поліестерні смоли (НПС) на основі малеїнового ангідриду (МА), незважаючи на наявність подвійних зв'язків, навіть у жорстких умовах (висока температура, наявність ініціатору), практично не вступають в реакцію

гомополімеризації, але достатньо легко утворюють кополімери з вініловими мономерами та олігомерами. Термічне ініціювання без введення ініціаторів для таких багатокomпонентних систем можливе, але на практиці не застосовується, оскільки швидкість полімеризації при цьому є занадто малою [29-31]. У промисловості такі кополімери отримують виключно з додаванням ініціаторів – органічних пероксидів. Ефективність ініціювання пероксидів ( $f_{ef}$ ) оцінюють за вмістом "активного кисню", часу напіврозпаду при різних температурах і критичної температури розкладу, при якій затвердження мономера перебігає з максимальною швидкістю. Зазвичай, вміст ініціатора, що вводиться в систему, знаходиться в межах 0,1 - 1%. Активність пероксидів для затвердіння олігоестерних смол зменшується в ряду: диацилпероксиди > пероксиди на основі кетонів > гідропероксиди > перестери > диалкілпероксиди [32-34]. Для підвищення вибухо - і пожежо-безпеки пероксидів, їх при зберіганні флегматизують зволоженням, розведенням інертними розчинниками або наповнювачами. Поєднання пероксидів з високою і низькою температурою розкладання сприяє більш рівномірному генеруванню вільних радикалів і перетворенню реагентів [35]. Слід враховувати, що ініціатор не завжди повністю витрачається в ході полімеризації. Так, при 60 °С через 3,5 доби залишається 50% ПБ, при 80 °С - за 6,5 год., при 100 °С - за 2,5 год., при 135 °С - за 6 хв. [36, 37]. Тому, короткочасна термічна обробка сформованого полімеру при високій температурі є бажаною.

Для проведення реакції при температурах 20-40 °С, розкладання пероксиду з утворенням вільних радикалів може бути прискорене за допомогою додавання органічних похідних або комплексних сполук перехідних металів. Якщо при термічному розкладі пероксидів їх  $E_{акт} \sim 126$  кДж/моль, то для активованого розкладання  $E_{акт}$  становить 42-71 кДж/моль [28, 38, 39]. Найбільш ефективними ініціюючими системами, для забезпечення рівномірного утворення радикалів як при низьких, так і при підвищених температурах, є пероксидні похідні кетонів і гідропероксиди, що застосовуються разом з нафтенатами або ацетилацетонатами деяких

перехідних металів. Застосування таких активаторів дозволяє не тільки підвищити швидкість процесу затвердження, а й істотно збільшити конверсію подвійних зв'язків, тобто покращити якість продукту полімеризації. Так, при застосуванні діацетилацетонату кобальту з пероксидом бензоїлу, ступінь полімеризації триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3) підвищується з 95 % до 98 %, в порівнянні з ТГМ-3, який полімеризований при ініціюванні процесу тільки пероксидом [31]. Ефект прискорення полімеризації процесів у присутності деяких хелатів перехідних металів пояснюється розкладом пероксидів через проміжну стадію утворення їх комплексів з активатором [38]. При цьому, одночасно, відбувається і частковий молекулярний розклад пероксиду під впливом каталізатора без утворення вільних радикалів.

У промисловості найбільш широко використовуються в якості ініціаторів пероксид бензоїлу, дикумілу, метилетилкетону, лаурилу, трет-бутилу, циклогексанону, гідропероксид кумолу [31, 40].

У поєднанні з пероксидами застосовують також і третинні аміни. Аліфатичні і ароматичні аміни сильно прискорюють розпад пероксиду бензоїлу [32, 41]. Головна перевага таких систем це можливість проводити затвердження при низьких температурах, а недолік полягає в тому, що при застосуванні залишається на поверхні блоку тонкий шар недополімеризованого матеріалу, який потребує механічного видалення. У певних умовах, при використанні третинних ароматичних амінів, цю реакцію можна використовувати для полімеризації стиролу та метилметакрилату.

Швидкість затвердження олігоестрів значно зростає при використанні двох і більше прискорювачів, наприклад, третинних амінів у поєднанні з кобальтовими сполуками [41]. Відоме застосування в якості прискорювачів сполуки сірки [42] і силіцію [43, 44], які прискорюють розклад пероксиду. При цьому час гелеутворення збільшується, а швидкість досягнення максимальної глибини перетворення знижується, хоча, зрештою, глибина конверсії досягає високих значень за достатній час затвердження. Такий режим важливий для формування великогабаритних виробів, коли ускладнений відвід тепла від

форми [45, 46].

Для проведення досліджень кінетики радикальної кополімеризації НПС на факультеті хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова було отримано ряд комплексів, здатних до активації процесів поліконденсації ФА та МА з ЕГ. Зокрема були вивчені комплекси Ge-Ni(II) та Ge-Cu(II) з гідроксикарбоновими кислотами (ГКК): яблучною ( $H_3Mal$ ), винною ( $H_4Tart$ ), лимонною ( $H_4Cit$ ), молочною ( $H_2Lact$ ), галовою ( $H_4Gal$ ), саліциловою ( $H_2Sal$ ), мигдальною ( $H_2Mand$ ) [47]. Показана залежність активації ПК від стійкості комплексу. Найбільша швидкість процесу була досягнута при використанні комплексів з яблучною кислотою, яка відрізняється найменшою стійкістю при температурі синтезу.

Комплекси тетраклориду германію з такими ГКК, як лимонна та яблучна, активують процеси ПК МА з ЕГ і дозволяють не тільки на порядок збільшити швидкість реакції, але й знизити температуру ПК із 175 до 155 °C [31]. Крім того, деякі активатори, зокрема, комплекси Ge (IV) з гідроксиетилендифосфоновою кислотою не тільки підвищують швидкість ПК, але й надають отриманому ненасиченому олігомеру специфічні оптичні характеристики. Була визначена можливість отримання оптично прозорих кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів (м-ПГМФ) і показано, що повна відсутність кольору досягається тільки при застосуванні в якості модифікаторів комплексів германію з гідроксиетилендифосфоновою кислотою. На відміну від традиційних систем, незначна добавка таких комплексів забезпечує відсутність світлопоглинання не тільки в видимій, але і в ультрафіолетовій області [48].

У роботі [49] як альтернатива комплексам германію, були вивчені комплекси титану та стануму, а саме:  $SnCl_4 \cdot 2H_4Cit \cdot 2H_2O$ ,  $SnCl_4 \cdot H_4Tart \cdot 2H_2O$ ,  $SnCl_4 \cdot 2H_3Mal \cdot 2H_2O$ ,  $TiCl_4 \cdot 2H_4Cit \cdot H_2O$ ,  $TiCl_4 \cdot H_4Tart \cdot H_2O$ ,  $TiCl_4 \cdot 2H_3Mal \cdot H_2O$ ,  $TiCl_3 \cdot 2H_4Cit \cdot 6H_2O$ ,  $TiCl_3 \cdot H_4Tart \cdot 6H_2O$ ,  $TiCl_3 \cdot 2H_3Mal \cdot 6H_2O$ . Паралельно [50] було вивчено процеси поліконденсації борної кислоти з ЕГ та гліцерином у присутності МА, визначено характеристики отриманих олігомерів, їхню

швидкість кополімеризації з ТГМ-3 та запропоновано спосіб отримання полімерних композиційних матеріалів, наповнених високодисперсним станум (II) оксидом у середовищі розчину олігоетиленглікольмалеїнатборату. Особливість отриманих олігомерів у тому, що вони водорозчинні, що вкрай рідко зустрічається в науковій літературі.

Координаційні сполуки металів крім активації здатні надавати полімерному продукту спеціальні характеристики. В цьому випадку, серйозною проблемою може бути надвисока температура ПК, оскільки деякі сполуки розкладаються ще до досягнення 175 °С. Наприклад, для захисту від біологічної корозії в морській воді ефективні сполуки Sn<sup>4+</sup> [51], але безпосереднє їх застосування у якості модифікатора не дає бажаних результатів внаслідок того, що при температурах, значно менших за 60 °С, Sn<sup>4+</sup> відновлюється гліколем до оксиду SnO, який не має біологічної активності [52, 53]. Для вирішення цієї проблеми у роботі [54] запропоновані, у якості модифікаторів поліглікольмалеїнатфталатів (ПГМФ), біметалічні комплекси Sn<sup>4+</sup> та d-металів Co(II) і Ni(II), з лимонною кислотою: [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Sn(HCitr)<sub>2</sub>], [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Sn(HCitr)<sub>2</sub>]. Отримані м-ПГМФ містять у своєму складі Sn<sup>4+</sup>, зі збереженням ступеню окиснення, а отже, кополімери, отримані на їх основі, можуть бути використані як основа покриттів для захисту морських транспортних засобів від молюсків.

Слід зазначити, що введення в молекулу м-ПГМФ деяких d-металів дозволяє помітно підвищити швидкість радикальної кополімеризації отриманого олігомерного продукту з вініловими мономерами. Показано, що при використанні комплексів з ГКК найбільша швидкість кополімеризації спостерігалася при модифікації комплексами, що містять Co<sup>2+</sup> [54].

Модифікування ПГМФ вивченими комплексами, вперше одержаними на кафедрі: [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ge(HCitr)<sub>2</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O, [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Sn(HCitr)<sub>2</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O, [Co<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>( $\mu$ -Tart)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O, [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ge( $\mu_3$ -Xylar)<sub>2</sub>{Co(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>], Co<sub>4</sub>[Ge<sub>6</sub>( $\mu$ -OH)<sub>4</sub>( $\mu$ -O)<sub>2</sub>( $\mu$ -Oedph)<sub>6</sub>] $\cdot$ 52H<sub>2</sub>O дозволяє підвищити початкову швидкість ПК МА та ФА з ЕГ у 5 – 7 разів та глибину ПК з 55 % до 88 %, порівняно з

модифікацією ацетатом кобальту (II) та швидкість кополімеризації з ТГМ-3 у 1,5 – 15 разів. Істотною перевагою вивчених модифікаторів є те, що їх можна використовувати при температурі 30 °С, коли кополімеризація з немодифікованим ПГМФ не відбувається [54].

В межах виконання бакалаврської роботи здобувача [55] було розроблено спосіб отримання полімерних плівок з більш високим вмістом Sn (IV) (не менше 0,1-0,2 моль/л) із застосуванням модифікаторів м-ПГМФ комплексів біс(цитрато)станнатів(IV) Co(II), Ni(II), Mn(II) та Cu(II). Використання біметалічного комплексу Sn(IV)-Mn(II) та ацетату Mn(II) як модифікаторів приводили до отримання непрозорого олігомеру чорного кольору. В усіх інших випадках кінцевий продукт був прозорою, забарвленою в'язкою рідиною без включення нерозчинного осаду, що свідчить про високу термічну стійкість  $\text{Sn}^{4+}$  у вивчених комплексах. Встановлено, що при 175°C найбільша глибина поліконденсації спостерігається при використанні комплексів  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Була проведена кополімеризація м-ПГМФ з епоксидною смолою ЕД-20, вивчено фізико-механічні властивості кополімерів. Встановлено, що характеристики міцності кополімерів з 10% вмістом епоксидної складової на 10-15% нижче, порівняно з тими, в яких співвідношення поліестерної та епоксидної компонент однакові [55].

Задовільні характеристики кополімерних плівок м-ПГМФ з епоксидними олігомерами зберігаються при вмісті поліестерної складової до 90%. Найкращі фізико-механічні властивості спостерігаються у кополімера на основі поліестерної смоли, модифікованої комплексом  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , який запропонований як лакофарбове покриття з біоцидними властивостями [55].

В межах виконання магістерської роботи здобувача визначено кінетичні характеристики процесів кополімеризації ненасичених олігоестерних смол модифікованих біметалевими комплексами:  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

$[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з лимонною кислотою ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ) та фенантроліном  $(\text{phen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  з рядом акрилатів та фізико-механічні характеристики для найбільш ефективних із вивчених систем. Фенантролін був обраний для пастки вільних радикалів, оскільки містить гетероароматичні фрагменти зі сполученими кратними зв'язками [56]. Крім того, фенантролін та його сполуки мають біологічну активність, що дає змогу застосовувати модифіковані ним поліестери у фармакології [57].

Отримані при використанні фенантроліну та зазначених комплексів м-ПГМФ, суттєво не відрізнялися за глибиною поліконденсації та в'язкості, не спостерігалось випадання осаду, навіть після центрифугування та були темно-червоного кольору. Була вивчена кінетика поліконденсації при різному вмісті фенантроліну в ПГМФ. Підвищення вмісту фенантроліну не впливало на швидкість поліконденсації, але помітно збільшувало її глибину. На відміну від стиролу, метилметакрилату та вінілацетату, обрані олігомери розчиняються в м-ПГМФ у будь-яких співвідношеннях [56].

Встановлено, що введення до складу аквакомплексів  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$  та  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$  і комплексів  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  та  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  з фенантроліном замість молекул води дозволяє збільшити швидкість кополімеризації з ТГМ-3 у 4,5-5 разів. Зазначено, що при 40 °С немодифікований ПГМФ взагалі не вступає в реакцію з ТГМ-3, але невеликі добавки фенантроліну (менше 0,05% мас.) дозволяють підвищити мінімальну температуру кополімеризації, що корисно при виготовленні великогабаритних виробів [56].

Встановлено, що для модифікованих систем показники густини, твердості та ударної в'язкості на 5-10% вищі, ніж для немодифікованих. Таким чином, кополімеризація вивчених м-ПГМФ з олігоестеракрилатами (ОЕА) перебігає не тільки з більшою швидкістю, але і при температурі 30 °С без використання спеціальних активуючих добавок. Це може бути особливо важливим у разі виготовлення великогабаритних виробів (яхти, басейни), при будівництві доріг, гребель, мостів. Промислове застосування вивчених



модифікаторів не вимагає істотної зміни існуючих технологій і може бути реалізовано добавкою сухого активатора або його розчину у реакційну суміш перед початком поліконденсації [56].

Слід відзначити, що на сьогоднішній час виробництво сумішей ПГМФ з вініловими мономерами складає 3% від всього виробництва полімерів та 60% від термореактивних напівфабрикатів. З кожним роком зростає об'єм виробництва олігомерних систем за рахунок заміни традиційних матеріалів, таких як сталь та бетон, а також створення нових технологій, наприклад для застосування у 3D-друку на спеціальних принтерах [58, 59].

### 1.3. Кополімеризація ненасичених поліестерних смол

Для розрахунку складу кополімеру на початкових стадіях кополімеризації використовують рівняння Майо-Льюїса:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{d[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

де  $r_1$ ,  $r_2$  - константи кополімеризації;  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ;  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ ;  $k_{11}/k_{22}$  - константи взаємодії радикалів  $M_1 \cdot$  і  $M_2 \cdot$  з власними мономерами, тобто константи росту ланцюга при гомополімеризації мономерів  $M_1$  і  $M_2$  [60, 61].

Дане рівняння слушне як для радикальної, так і іонної кополімеризації, однак константи  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $r_1$  і  $r_2$  будуть сильно відрізнятися в залежності від способу проведення процесу. Також на величину цих констант впливає температура та природа розчинника.

Для визначення складу кополімеру при високих концентраціях використовується інтегральна форма рівняння Майо - Льюїса:

$$\ln \frac{\frac{[M_1]_0}{[M_1]}}{\frac{[M_2]_0}{[M_2]}} = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(1 - r_1) \cdot (1 - r_2)} \ln \frac{(r_1 - 1) \frac{[M_2]}{[M_1]} - r_2 + 1}{(r_1 - 1) \frac{[M_2]_0}{[M_1]_0} - r_2 + 1} \quad (2)$$

де  $[M_1]_0$  і  $[M_2]_0$  - початкові молярні концентрації мономерів [60, 62].

Існуючі методи розрахунку складу кополімеру дозволяють проводити

аналіз не лише двокомпонентних систем, а й трьохкомпонентних. Константи радикальної кополімеризації при цьому використовується між парами мономерів і для розрахунків не потрібне застосування додаткових параметрів. У деяких випадках трьохкомпонентні кополімери мають унікальні характеристики, які неможливо досягти при гомополімеризації кожного з компонентів, наприклад, феноменально висока міцність АВС-пластиків.

Заснована на мікрогетерогенній моделі теорія тривимірної радикальної полімеризації, була представлена в 1977 році і відтоді до неї не було внесено істотних коректив [63, 64]. Показано [63, 65], що згідно з сучасними уявленнями, радикальна полімеризація ОЕА перебігає за класичним механізмом, проходячи через стадії ініціювання, росту, обриву та передачі ланцюга. Водночас перебіг процесу полімеризації супроводжується зміною стану реакційної маси від рідкого до склоподібного. Це впливає на зменшення значень констант швидкостей елементарних стадій. Вже на першій стадії росту ланцюга формуються складні розгалужені макромолекули, які згортаються в клубки і в ході подальшої полімеризації в них відбувається наростання молекулярної маси з утворенням тривимірно-орієнтованих мікросіток. Потім, утворюються глобули розміром 50-60 Å. Після досягнення локального склування в глобулі полімеризація ОЕА перебігає на її периферії. З первинних глобул утворюються вторинні і наступні структурні елементи, що призводить до неоднорідності мікроструктури відтвердженого ОЕА. При його кополімеризації істотним фактором, що визначає кінетику процесу, є вміст зшиваючого агента. Так, для системи ТГМ-3 - ММА, при співвідношенні реагентів 1:4, відносна реакційна здатність ММА ( $r_2$ ) істотно вища, ніж при співвідношенні 1:1 [6]. Це означає, що структурно-фізичні перетворення реакційного середовища пов'язані з утворенням сітчастого кополімера, що супроводжуються зміною кінетичних констант в ході кополімеризації, особливо при високих ступенях перетворення. Кінетична неоднорідність процесу тривимірної кополімеризації призводить до композиційної неоднорідності отриманих кополімерів. Це підтверджують дані дослідження

ЯМР-спектрів кополімерів ТГМ-3 з дейтерованим метилметакрилатом при широкому варіюванні складу мономер-олігомерних сумішей [6, 66].

Найбільш суттєвою особливістю прищепленої кополімеризації ненасичених олігоестерних смол є початок перебігу процесу у в'язкому середовищі за участю утворених макромолекул, при цьому, гель-ефект спостерігається на ранніх стадіях. Для збільшення часу гелеутворення до смол вводять інгібітори: гідрохінон, метилгідрохінон, бутилпірокатехін [67]. Після витрачення інгібітору процес кополімеризації перебігає з автоприскоренням і вже не піддається технологічному контролю [45, 68]. Зі збільшенням ступеню ненасиченості поліестерів, що входять до складу мономервмісних смол, збільшуються парниковий ефект (від 140 до 420 кДж/кг) і ступінь усадки (з 6 до 10%) отриманих кополімерів [45, 68]. На глибоких стадіях тривимірної полімеризації, процес сильно сповільнюється, внаслідок вичерпання ініціатора та імобілізації макрорадикалів.

Для опису процесу утворення мікрофазових станів ОЕА в процесі їх полімеризації (кополімеризації) була запропонована узагальнена кінетична модель формування структури полімерного матеріалу [6]. Процес радикально-ініційованої тривимірної полімеризації розглядається як хімічне перетворення з'єднання реакційно-здатних груп одна з одною. При цьому спостерігаються такі фізичні процеси і явища, як: агрегація ланцюгів, поділ фаз (синергезис) з виділенням із густозшитих макромолекул незшитого полімеру і інших компонентів, перерозподіл міжмолекулярних взаємодій в зв'язку з появою поверхонь розподілу фаз. З самого початку процесу система складається тільки з двох компонентів - розчинного вихідного олігомеру і зерен з гранично можливою глибиною полімеризації, при цьому ця закономірність дотримується для будь-яких ОЕА, навіть тих, які сильно різняться за функціональністю. Зі збільшенням функціональності, гранична глибина полімеризації різко зменшується. Наступний фазовий стан відбувається, коли зерна в процесі росту стикаються один з одним і зрощуються в єдину каркасну структуру. Безперервна фаза виявляється розділена зонами зрощування зерен

на дискретні мікрооб'єми і стає дисперсною [69]. З підвищенням концентрації вузлів сітки до рівня густосітчастих полімерів, морфологічна різноманітність вироджується у глобулярну форму надмолекулярної організації. Тільки для ОЕА з дуже довгими ланцюгами, коли можливе існування міжвузлових ланцюгів сітки в складчастій конформації, аналогічній конформації вихідних олігомерів, утворюються структури з хорошою організацією далекого порядку. Відбувається синергічна взаємодія двох сіток - хімічної і фізичної, їх зв'язаність визначається концентрацією полімерного матеріалу в одиниці об'єму. Вона забезпечує опір деформації при силовому впливі (міцність) і здатність до відновлення після зняття навантаження (релаксацію) [69]. Таким чином, кополімери ОЕА, як правило, мають кращі характеристики міцності в порівнянні з гомополімерами, хоча в деяких випадках це поліпшення майже непомітне, наприклад, при використанні в якості зшиваючого агента вінілацетату [70]. Передбачається, що головним фактором поліпшення властивостей кополімеру є ефективність щеплення, яка визначається як співвідношення кількості щепленого до загальної кількості щепленого і гомополімеру в кополімері [69, 71].

#### **1.4. Процеси спільного затвердження епоксидних і ненасичених олігомерних систем**

В промисловості випускається широкий асортимент епоксидних смол (ЕС). Основний обсяг виробництва припадає на частку епоксидіанових смол, які одержують лужною конденсацією епіхлоргідрину і дифенілпропану - це складає 85% всіх ЕС. [72, 73, 74]. Як затверджувачі ЕС використовують: аліфатичні і циклічні поліаміни, ангідриди, поліізоціанати, фенольні смоли, різні кислоти Льюїса. Найбільш поширеними затверджуючими агентами є аміни. Основні реакції в процесі взаємодії аміну з ЕС представлені схемою [72, 75, 76]:





Відповідні затверджувачі підбирають залежно від температури (високої або низької). Недоліком епоксидних композицій холодного затвердження є низькі фізико-механічні характеристики, пов'язані з невисоким ступенем затвердження (80-85%). Цього недоліку можна уникнути шляхом дозатвердження сформованого виробу при підвищених температурах. Так, для виробів, що одержують затвердженням дигліцидилового естеру дифенілолпропану (ЕД-20) поліетиленполіаміном (ПЕПА), було запропоновано спеціальний режим заливання в форму при особливих умовах нагріву і охолодження. Завдяки цьому ступень затвердження, міцність на стискання, руйнівне напруження при згині, ударна в'язкість композиту була підвищена, відповідно, 95-97% - в 2-3 рази [72].

Відзначено [72, 82], що при збільшенні часу витримки ЕС, затвердженої за допомогою ПЕПА, при температурі вище 120 °С, зростає крихкість отриманих матеріалів і збільшується значення внутрішніх напружень. Це пояснюється тим, що, при високих початкових температурах в момент гелеутворення, фіксується тривимірна сітка з малою щільністю поперечних зв'язків, таким чином, подальший перебіг реакції ускладнюється. Якщо ж дозатвердження проходить при оптимальних температурах (120-150 °С), то утворюється полімер з щільною, упорядкованою структурою і мінімальними залишковими напруженнями, що особливо важливо при формуванні товстостінних виробів. При розкритті епоксидних груп виділяється значна кількість тепла. Для ЕС тепловиділення в процесі затвердження становить 1500 - 2500 кДж/кг, тобто 1 кг ЕС, затвердженої без відводу тепла, нагріється від 20 до 200-250 °С. Для забезпечення кращого відведення тепла, при виготовленні великогабаритних виробів з ЕС, наприклад, деталей складної форми, в ЕС додають металеві наповнювачі: дрібнодисперсну мідь, алюміній, нікель 5-30% мас, залізні ошурки - до 80% мас. [83-85].

Слід зазначити, що експлуатаційні характеристики затверджених ЕС значно підвищує введення модифікаторів. Для підвищення еластичності ЕС застосовуються акрилати. Фрагменти ЕС, що містять подвійні зв'язки,

зшиваються мономером або олігомером. Отриманий продукт являє собою тривимірностий полімер з підвищеною стійкістю до тріщин, твердістю, адгезією, теплостійкістю [13, 86]. Таким чином, механізм затвердження епоксидних систем принципово відрізняється від радикальної кополімеризації. Це дає можливість проводити сумісне затвердження епоксидних та ненасичених олігомерів. Головною перевагою такого способу є можливість послідовного відтвердження композиції, за рахунок різних температурних режимів. Як наслідок – збільшення загального об'єму кінцевого полімерного блоку. Головним недоліком є формування окремої термодинамічної фази, яка погіршує властивості гібридного композиту. У науковій літературі таку фазу прийнято називати міжфазовим шаром. Вперше загальна модель структури наповненого полімеру була представлена Ю.С. Ліпатовим в 1967 р і до теперішнього часу є загальноприйнятою [83].

В результаті аналізу великого числа експериментальних даних встановлено, що при формуванні наповненого композиту, між частинками наповнювача і полімерною матрицею завжди утворюється перехідний (граничний) шар. Внесок граничного шару залежить від концентрації наповнювача. Таким чином, при введенні наповнювача властивості полімерної матриці змінюються [83, 87]. Його наявність може бути доведена такими методами, як: вимірювання тангенса механічних та діелектричних втрат, або диференціально сканованою колориметрією. При підвищенні температури зразка тангенс кута механічних або діелектричних втрат повільно зростає для кожного типу полімера у склоподібному стані, а при переході до високоеластичного стану різко підстрибує, що дає сходинку на графіку.

Якщо система має дві або більше полімерні складові, то спостерігається, відповідно, дві або три сходинки. Якщо провести сумісне затвердження епоксидного та ненасиченого олігоестера, то температурна залежність тангенсу діелектричних втрат завжди буде показувати наявність трьох фаз. Одна з них є міжфазовим шаром, тобто сумішшю частково затверджених олігомерів з недостатньо високою середньою молекулярною масою



макромолекули. Міжфазовий шар забруднює полімерний продукт, тому додаткові засоби зменшення його впливу значно підвищують характеристики гібридних композитів. Введення наповнювача також неминуче призведе до забруднення полімерного блоку міжфазним шаром, так нібито це був недозатверджений олігомер. Тому, дуже важливим показником є термодинамічна сумісність та адгезія поверхні наповнювача до зв'язуючого. Поняття сумісність характеризує здатність різних полімерів утворювати один з одним суміші з задовільними механічними властивостями. Під сумісністю олігомерних систем слід розуміти здатність до молекулярної диспергації приведених у контакт компонентів, тобто їх здатність утворювати справжні розчини, іншими словами - можливість доведення їх змішування до молекулярного рівня. Ця здатність до взаєморозчинення визначається термодинамічними константами компонентів і параметрами стану системи. Розрізняють термодинамічно сумісні, несумісні і обмежено сумісні системи [83].

При виготовленні епоксидного текстолита зі ступенем наповнення 50 об. %, ударна міцність зростає у два рази, якщо наповнювач поліетилен, у порівнянні з ненаповненим епоксидним кополімером, і у 25 разів, якщо наповнювач склотканина. Для оцінки впливу граничного шару використовують значення кута змочування між зв'язуючим та матеріалом, з якого зроблено наповнювач [88]. Так епоксидна композиція на поверхні поліетилену має кут змочування  $55-60^{\circ}$ , а на поверхні бороалюмосилікатного скла  $5-10^{\circ}$ . Саме тому полімерні текстолити, наповнені поліарамідними волокнами (кевлар) мають меншу міцність у порівнянні зі склотекстолитами. Хоча міцність кевларового волокна набагато більша за скловолокно, його кут змочування  $55^{\circ}$  показує обмежену термодинамічну сумісність з полімерною матрицею. Найкращі характеристики досягаються при застосуванні текстолитного наповнювача вуглетканини і тільки її висока вартість є фактором, що обмежує виготовлення виробів з вуглепластиків [89, 90].

Добре зарекомендував себе метод безпосереднього введення у частинки

наповнювача, крейди методом блочної полімеризації, який дозволяє дозатверджувати компоненти міжфазного шару, де задовільні міцнісні властивості композита зберігаються до ступеня наповнення не більш 40 мас.% [91].

### **1.5. Полімерні композити, наповнені склотканиною та високодисперсними металами**

Армовані склотканиною композити мають ряд унікальних властивостей, що забезпечує їх широке застосування в самих різних областях. Найбільш цінними є переваги таких матеріалів: можливість виготовлення продуктів будь-якої геометричної форми і будь-яких розмірів, висока міцність, легкість отримання і обробки, відносно невисока вартість. Зазвичай, як зв'язуючі компоненти використовуються епоксидні або поліестерні смоли, а як армуючі наповнювачі - склотканина, рубані волокна, джгути, сітки або тканини [92, 93]. Найбільші міцнісні властивості досягаються для анізотропних стеклотекстолітів. Якщо навантаження на удар, розкол або згин перпендикулярно шарам текстолиту, то міцність на 10-20 разів більша, ніж у звичайного полімеру, який виступає у ролі зв'язуючого, а якщо паралельно - шарам тканини, тоді міцність у 5-10 разів менша. Зростання міцності залежить від ступеню наповнення; зазвичай найбільша міцність досягається при вмісті наповнювача 80-90% від теоретично можливого, за умов його доброї термодинамічної сумісності з полімерною матрицею. Методами гарячого прасування для стеклотекстолітів вміст наповнювача досягається до 75 мас. %

Додатковим засобом підвищення якості контакту наповнювача з полімерною матрицею може бути його спеціальна обробка. Для захисту від вологи під час зберігання застосовують замаслювачі [94]. Зазвичай використовуються стеаринова кислота, алкілсилани, алкілтитанати. Замаслювачі не тільки захищають скловолокно від вологи повітря, але і

можуть підвищувати сумісність граничного шару з поверхнею наповнювача. Міцність полімеркомпозиційних матеріалів при цьому підвищується у 1,5-2 рази. Також ефективним є додаткове осушення і введення до композиції гідрофобних модифікаторів. Замаслювач повністю видаляється з поверхні склотканини тільки якщо формування композиту проводять гарячим способом (180-220 °С). При температурі відносно невисокій, 20-80 °С, замаслювач доцільно випалити або змити розчинником [94].

Привертає увагу доцільність введення до полімерної матриці металевих порошків, що забезпечують рішення різних проблем: підвищення електропровідності, теплопровідності, поглинання тепла при затвердженні великогабаритних виробів, надання специфічних властивостей лакофарбовим матеріалам (наповнені міддю корабельні фарби) і ін. Останнім часом розглядаються різні способи отримання наповнених композитів з розміром частинок 1 - 50 нм [95, 96]. При досягненні деякого критичного розміру частинок наповнювача властивості композиту змінюються. Наприклад, електропровідність підвищується на кілька порядків, отримують композити з унікальними оптичними, діелектричними і магнітними властивостями [97, 98].

У якості високодисперсних металевих порошків застосовують подрібнену мідь, карбонільний ферум та нікель, цинковий пил, сребрин та ін. Цинковий пил – це промисловий напівфабрикат, в якому вміст металевого цинку не перевищує 90%. Мідь має шар оксиду, карбонільний ферум та нікель є хімічно чистими сполуками [99, 100]. Сребрин у своєму складі має 20%  $Al_2O_3$ . Тим не менш, ці якості значно знижують пірофорність наведених наповнювачів і дозволяють проводити роботу з ними без спеціального обладнання [101].

За останні роки у науковій літературі з'явилися роботи, в яких показано можливість отримання новітніх анізотропних полімерних композитів спеціального призначення, наповнених металевими порошками. Якщо формування проводити у магнітному полі, то частинки феруму або нікелю утворюють орієнтовану структуру і такий композит має дуже високу об'ємну

електропровідність в одному напрямку і дуже низьку у перпендикулярному. Таким чином, досягається локальна електропровідність на 2-3 порядки більша, ніж у аналогічних анізотропних композитів, що наповнені порошками срібла, золота або платини. Такі матеріали застосовуються у мікроелектроніці [102-104]. З усіх наповнювачів металеві порошки є найбільш ефективними для формування таких композитів, де є ризик перегріву системи. Небезпеку може становити дуже висока швидкість реакції затвердження або невеликий температурний інтервал між встановленою та критичною температурами, або при формуванні великогабаритних виробів [103, 105].

У випадку затвердження при підвищеній температурі форму потрібно встановити у водяний термостат, але рівень води підвищувати поступово, доводячи до верху форми. Таким чином, низька теплопровідність наповнювача не дозволяє прогріти систему одразу і час для відведення тепла збільшується [106].

## *Висновки до розділу 1*

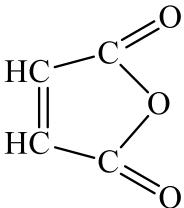
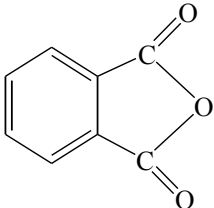
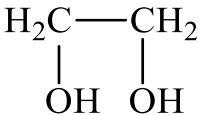
На підставі аналізу огляду наукової літератури можна констатувати:

- Простежується постійно зростаючий інтерес до проведення досліджень, пов'язаних з пошуком різноманітних модифікаторів ненасичених олігоестерів, застосування яких дозволяє покращити ефективність їх кополімеризації з вініловими мономерами та надати специфічні фізико-механічні характеристики отриманим кополімерам.
- У сучасних технологіях композиційних матеріалів у якості полімерної матриці найчастіше застосовують епоксиди або кополімери поліглікольмалеїнатфталатів.
- Вивчено вплив модифікаторів самої різної природи на кінетику реакції кополімеризації ненасичених олігоестерів.
- Застосування модифікаторів дозволяє отримати гібридні композиційні матеріали спеціального призначення за рахунок надання необхідних властивостей олігомерним складовим вихідної суміші.
- До останнього часу практично відсутні дані про вплив модифікаторів ненасичених олігоестерів на температурний коефіцієнт їх радикальної кополімеризації, значення якого є вирішальним для забезпечення формування кополімерного блоку без ризику перегріву та руйнування, а також знаходження такого складу вихідної композиції, при якій цей коефіцієнт мінімальний, що особливо актуально у зв'язку з розвитком технологій 3D – друку.
- У межах виконання здобувачем магістерської роботи було досліджено кінетику радикальної кополімеризації на початкових стадіях модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з різними диакрилатами у присутності пероксиду бензоїлу і показана можливість зниження мінімальної температури процесу до 30 °С. Отримані дані свідчать про перспективність продовження досліджень у даному напрямку.
- Представлена дисертаційна робота є логічним продовженням цих досліджень.

**РОЗДІЛ 2**  
**ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ**  
**РЕЧОВИН І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ**  
**(Експериментальна частина)**

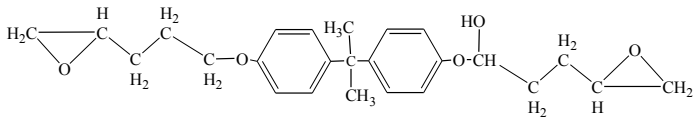
**2.1. Характеристики вихідних речовин і компонентів кополімеризації**

**Вихідні комомери:**

Сполука	Характеристика
<p><i>Малеїновий ангідрид (МА)</i></p> 	<p>Білі кристали, марки «ч.д.а.». <math>M = 98,06</math> г/моль, <math>t_{пл} = 54</math> °С, <math>t_{кип} = 200</math> °С, густина <math>1,48</math> г/см<sup>3</sup>, розчинний у воді, ацетоні, хлороформі.</p>
<p><i>Фталевий ангідрид (ФА)</i></p> 	<p>Білі кристали, марки «ч.». <math>M = 148,12</math> г/моль, <math>t_{пл} = 131,6</math> °С, <math>t_{кип} = 284,5</math> (субл.) °С, густина <math>1,527</math> г/см<sup>3</sup>, розчинний у воді, етанолі.</p>
<p><i>Етиленгліколь (ЕГ)</i></p> 	<p>Безбарвна рідка речовина, марки «ч.д.а.».  <math>M = 62,07</math> г/моль, <math>t_{кип} = 197,2</math> °С, густина <math>1,114</math> г/см<sup>3</sup>, розчинний у воді, етанолі, ацетоні, оцтовій кислоті.</p>

Мономери було очищено за методикою, вказаною в роботі [60].

**Епоксидна складова композиту:**

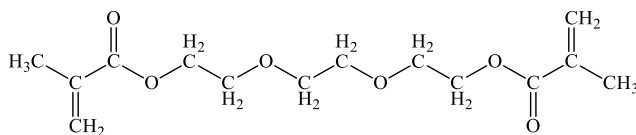
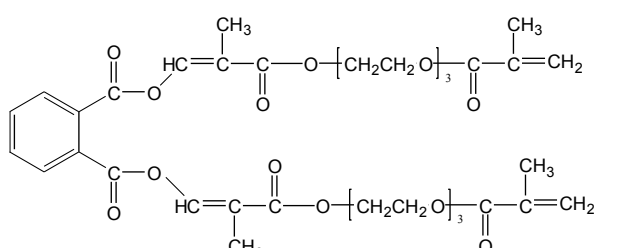
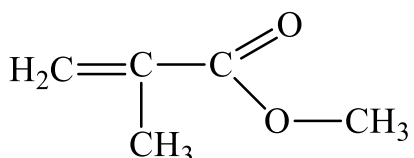
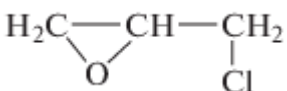
<p><i>Епоксидіанова смола (ЕД-20)</i></p> 	<p><math>M=350-450</math> г/моль, густина <math>1,12</math> г/см<sup>3</sup>, вміст епоксидних груп <math>21,2</math> мас.%. Вміст епоксидних груп в використаних смолах</p>
---	--

	визначено за методикою [73]; за еталон взято епіхлоргідрин.
--	--

### Затверджувач епоксидної смоли:

<p><i>Поліетиленполіамін (ПЕПА)</i></p> $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{[CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH]}_n\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2,$ <p>де <math>n = 2\text{--}3</math>.</p>	<p><math>M = 800</math> г/моль, густина <math>1,04</math> г/см<sup>3</sup>, вміст азоту <math>31,5</math> мас. %.</p>
--	---

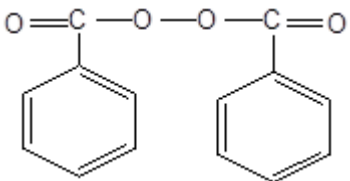
### Як компоненти для кополімеризації було застосовано такі акрилати:

<p><i>Триетиленгліколь диметакрилат</i> (ТГМ-3)</p> 	<p>Прозора безбарвна рідина, марки «ч.». <math>M = 286,32</math> г/моль, густина <math>1,090</math> г/см<sup>3</sup>, розчинний в бензолі, ацетоні, спиртах, хлороформі, мономерах акрилового ряду, стиролі.</p>
<p><i>Дитриетиленгліколь диметакрилат-фталат (МГФ-9)</i></p> 	<p>Прозора рідина жовтуватого кольору, марки «ч.». <math>M = 750</math> г/моль, густина <math>1,165</math> г/см<sup>3</sup>, розчинний в бензолі, ацетоні, спиртах, хлороформі, мономерах акрилового ряду, стиролі.</p>
<p><i>Метилметакрилат (ММА)</i></p> 	<p>Безбарвна, масляниста рідина з ароматичним запахом, марки «ч.д.а». <math>M = 100,12</math> г/моль, <math>t_{\text{кип.}} = 100,3</math> °С, у водних розчинах знижується до <math>83</math> °С, густина <math>0,935</math> г/см<sup>3</sup> (полімер - <math>1,2</math> г/см<sup>3</sup> і більше).</p>
<p><i>Епіхлоргідрин (ЕХГ)</i></p> 	<p>Безбарвна рідина, хлороформоподібного запаху. <math>M = 92,52</math></p>

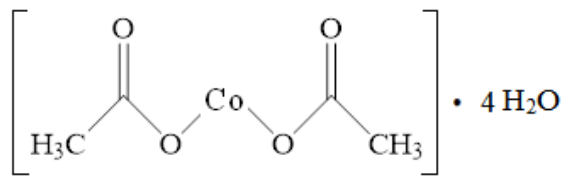
	г/моль, $t_{пл} = -25,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , густина $1,1812 \text{ г/см}^3$ .
<p><i>Етиленхлоргідрин</i></p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	<p>Безбарвна рухлива рідина зі слабким запахом етеру. <math>M = 80,52 \text{ г/моль}</math>, <math>t_{пл} = -62,6 \text{ }^\circ\text{C}</math>, <math>t_{кип} = 128,7 \text{ }^\circ\text{C}</math>, густина (<math>20 \text{ }^\circ\text{C}</math>) <math>1,202 \text{ г/см}^3</math>.</p> <p>Змішується в будь-яких співвідношеннях з водою, а також зі спиртом, диетиловим етером, ацетоном, дихлороетаном і хлороформом. Слабко розчинний у чотирхлористому вуглеці, бензині і октані.</p>

Очистку мономерів проведено за методикою, вказаною в роботі [60].

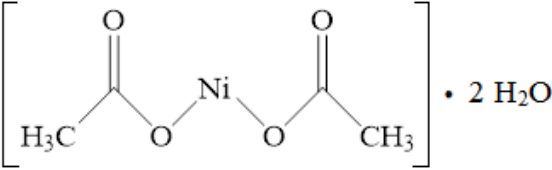
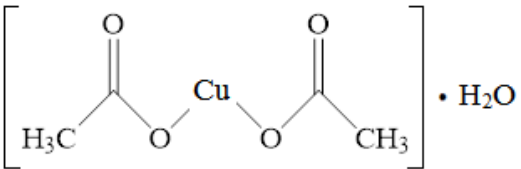
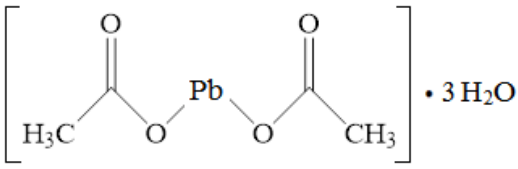
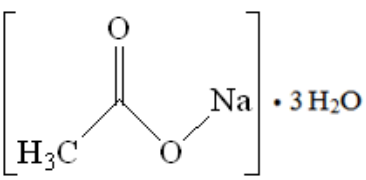
#### Як ініціатор радикальної кополімеризації застосовано:

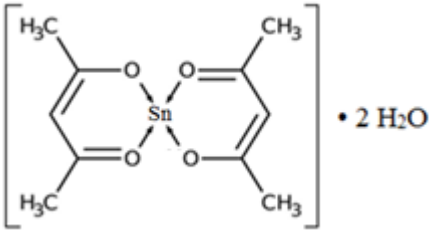
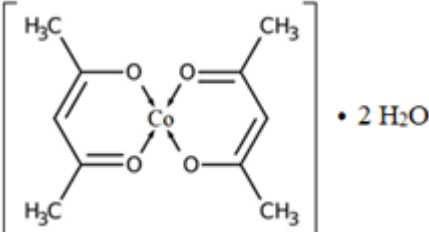
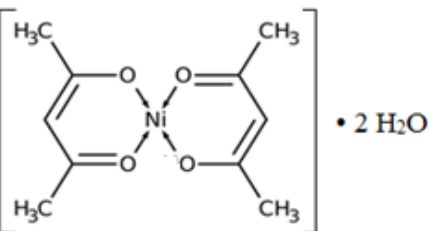
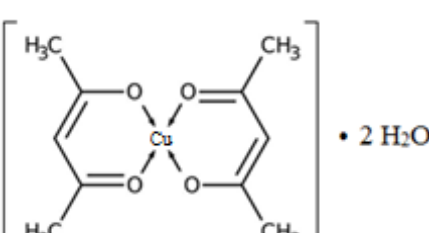
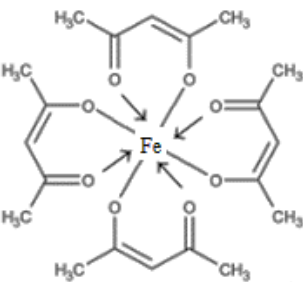
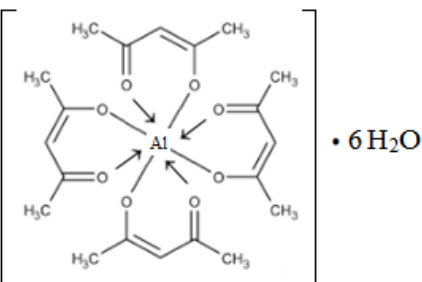
<p><i>Пероксид бензоїлу (ПБ)</i></p> 	<p>Перед використанням перекристалізовано надлишком етилового спирту в розчині хлороформу, марки «ч.д.а.». <math>M = 242 \text{ г/моль}</math>, <math>t_{пл} = 100 \text{ }^\circ\text{C}</math> з розкладанням.</p>
--	--

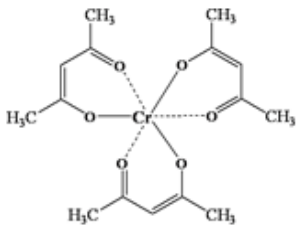
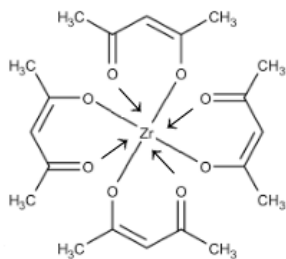
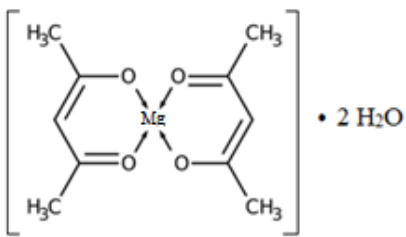
#### Як модифікатори використано:

Модифікатор (Mt, n)	Характеристика
<p><i>Ацетати Mt</i> <math>(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}</math>, де <math>Mt = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Na}</math></p>	
<p><math>Mt (\text{Co}), n = 4</math></p> 	<p>Червоні кристали. <math>M = 213,02 \text{ г/моль}</math>, <math>t_{пл} = 140 \text{ }^\circ\text{C}</math> з розкладанням, розчинність у воді <math>33,7 \text{ мас. \%}</math> при <math>25 \text{ }^\circ\text{C}</math>, розчинний в оцтовій кислоті, ізобутиловому та аміловому спиртах,</p>



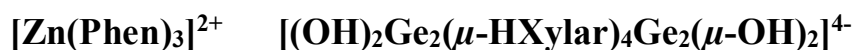
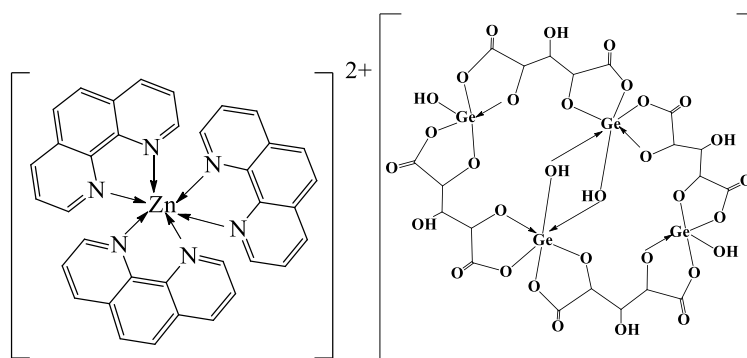
	амілацетаті, погано розчинний в етанолі (0,29 % при 25 °С).
<p style="text-align: center;"><i>Mt</i> (Ni), <math>n = 2</math></p> 	Зелені кристали. $M = 176,80$ г/моль, густина $1,798$ г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді становить $16,6$ г/100 мл.
<p style="text-align: center;"><i>Mt</i> (Cu), <math>n = 1</math></p> 	Темно-синьо-зелені кристали. $M = 199,67$ г/моль, $t_{пл} = 115$ °С, $t_{кип} = 240$ °С, $t_{розкл} = 290$ °С, густина $1,882$ г/см <sup>3</sup> , розчинний у воді ( $7,1$ г/100 мл води), спиртах, діетиловому етері, малорозчинний в ацетоні ( $0,28$ г на 100 мл при 15 °С).
<p style="text-align: center;"><i>Mt</i> (Pb), <math>n = 3</math></p> 	Прозорі кристали. $M = 379,33$ г/моль, густина $2,55$ г/см <sup>3</sup> , $t_{пл} = 280$ °С, розчинність у воді становить $29,3$ г/100 мл (10°С), $55,2$ г/100 мл (25°С), $221,0$ г/100 мл (50°С), добре розчиняється в оцтовій кислоті, метанолі, гліцерині.
<p style="text-align: center;"><i>Mt</i> (Na), <math>n = 3</math></p> 	Прозорі кристали білого кольору. $M = 136,08$ г/моль, $t_{пл} = 328$ °С, $t_{розкл} = 324$ °С, густина $1,45$ г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді $76$ г/100 мл.
<p><i>Ацетилацетонати</i> <math>Mt</math> <math>(O_2C_5H_7)_2 \cdot nH_2O</math>, де <math>Mt = Sn, Co, Ni, Cu, Fe, Al, Cr, Zr, Mg</math></p>	

	<p>Рідина жовтого кольору. <math>M = 352,93</math> г/моль, <math>t_{пл} = -25</math> до <math>-19</math> °С, <math>t_{кип} = 100-5</math> °С, густина <math>1,3</math> г/см<sup>3</sup>.</p>
	<p>Рожевий порошок. <math>M = 257,15</math> г/моль, масова частка основної речовини <math>99,0\%</math>, густина (<math>25</math> °С) <math>0,83</math> г/см<sup>3</sup>.</p>
	<p>Блакитні кристали. <math>M = 256,91</math> г/моль, масова частка основної речовини <math>99,0\%</math>, густина (<math>25</math> °С) <math>1,106</math> г/см<sup>3</sup>.</p>
	<p>Кристалічний порошок від синього до синьо-сіруватого кольору. <math>M = 261,7642</math> г/моль, <math>t_{пл} = 284</math> °С, густина <math>0,721</math> г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді становить <math>0,2</math> г/л (<math>20</math> °С).</p>
	<p>Червоні кристали. <math>M = 356</math> г/моль, зміст Fe <math>15,7</math> мас. %, густина (<math>25</math> °С) <math>1,348</math> г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді при <math>20</math>°С в межах <math>2,0</math> г/л.</p>
	<p><math>M = 100,13</math> г/моль, <math>t_{пл} = -23</math> °С, <math>t_{кип} = 140</math> °С, густина <math>0,975</math> г/мл, розчинний у воді (<math>16</math> г/100 мл) та органічних розчинниках.</p>

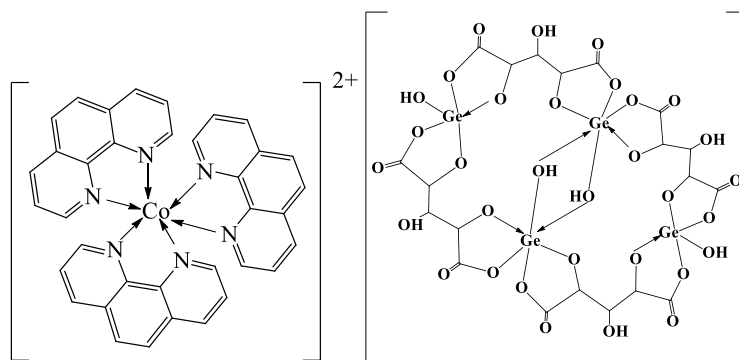
	<p>Червоно-фіолетові кристали, схожі на блискітки. <math>M = 349,32</math> г/моль, <math>t_{пл} = 210</math> °С, <math>t_{кип} = 340</math> °С, густина <math>1,34</math> г/см<sup>3</sup> розчинний в неполярних органічних розчинниках.</p>
	<p>Біла тверда речовина. <math>M = 487,66</math> г/моль, <math>t_{пл} = 191-195</math> °С, густина <math>1,42</math> г/см<sup>3</sup> (20 °С), розчинність у воді становить <math>14</math> г/л.</p>
	<p>Білий порошок. <math>M = 222,56</math> г/моль, <math>t_{пл} = 276</math> °С, розчинність у воді становить <math>12</math> г/л (20 °С).</p>

*Біметалеві комплекси германію (IV) та 3d-металами з ксиларовою (тригідроксикарбоною) кислотою (H<sub>5</sub>Xylar) й лігандами 1,10-фенантроліном/2,2'-біпіридином*

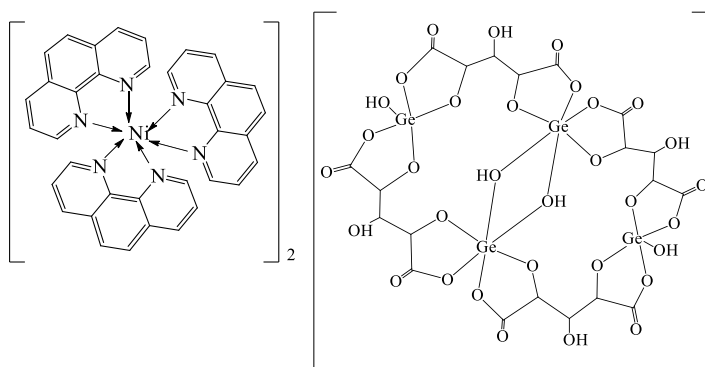
1.  $[Zn(phen)_3]_2[(OH)_2Ge_2(\mu-HXylar)_4Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot 18H_2O$



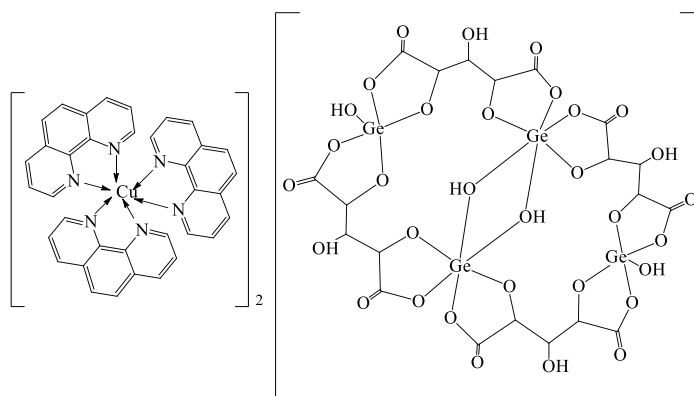
2.  $[Co(phen)_3]_2[(OH)_2Ge_2(\mu-HXylar)_4Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot 12H_2O$



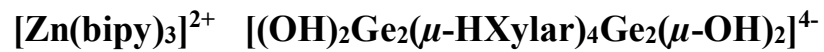
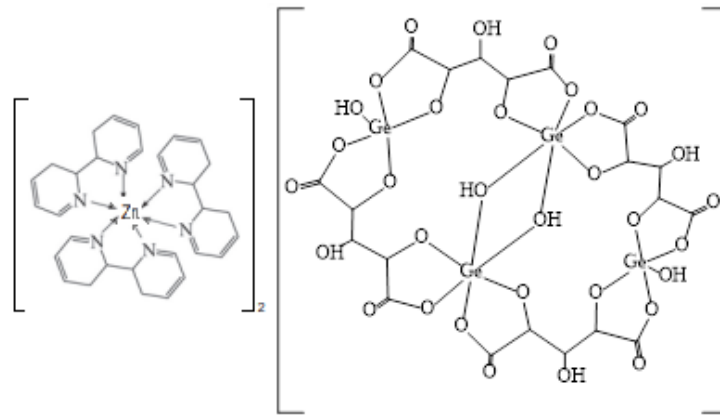
3.  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



4.  $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



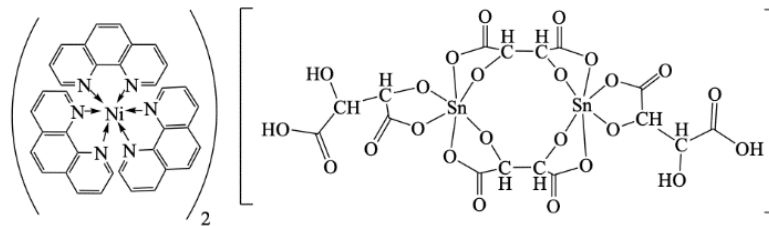
5.  $[\text{Zn}(\text{bipy})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



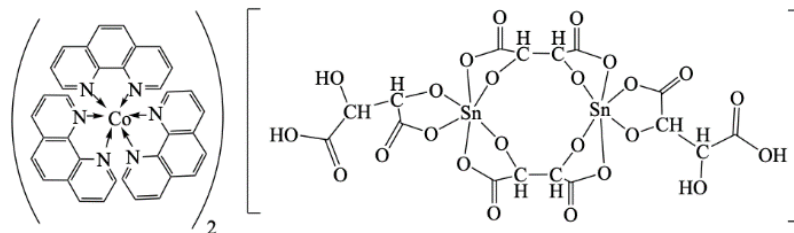
Методика синтезу та характеристики комплексних сполук наведені у роботі [107].

*Супрамолекулярні солі з комплексними 1,10-фенантроліновими/2,2'-біпіридиновими катіонами 3d-металів і тартратогерманатними/станнатними аніонами*

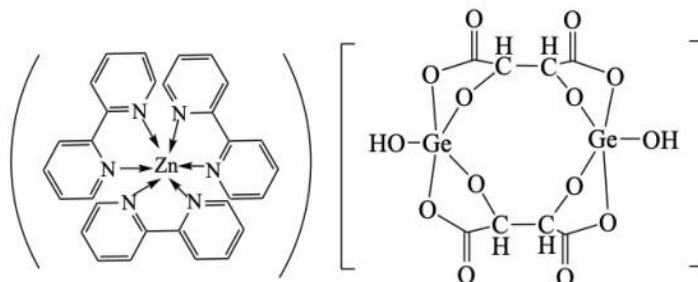
1.  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

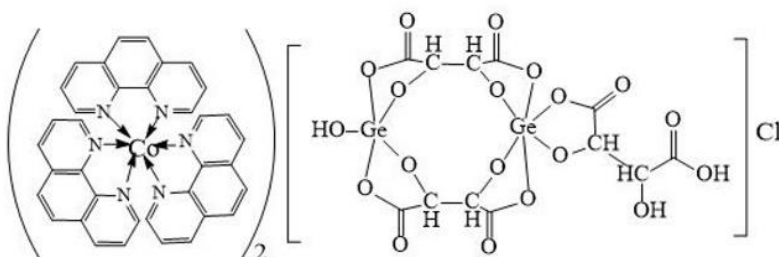
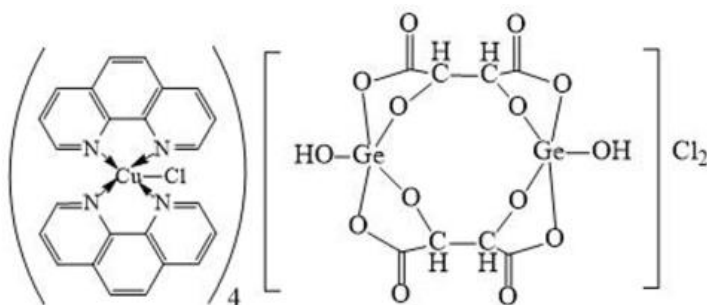
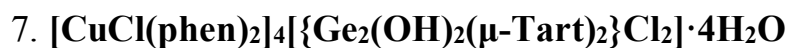
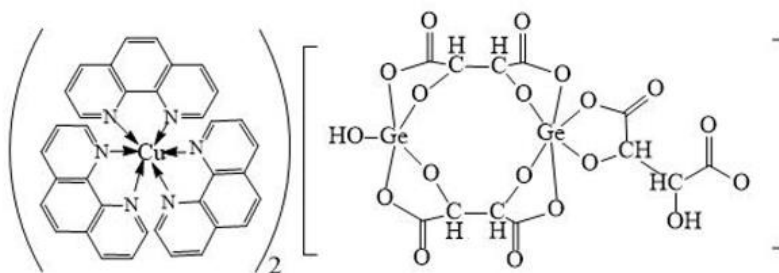
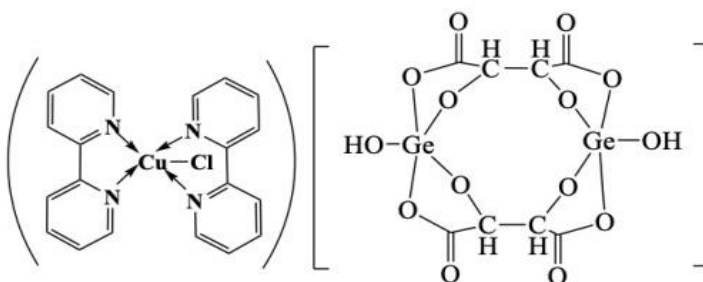
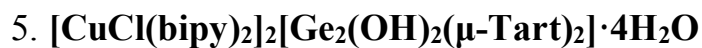
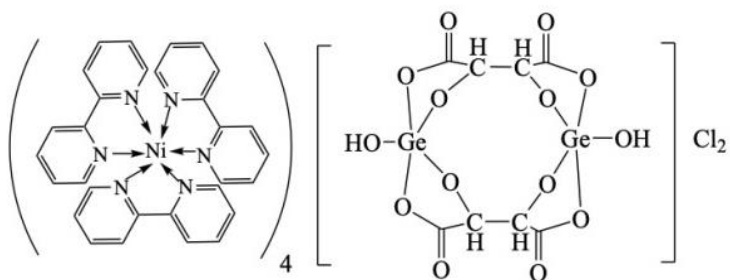
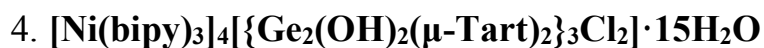


2.  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



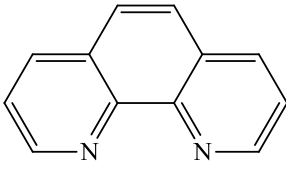
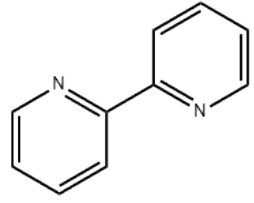
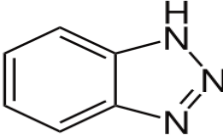
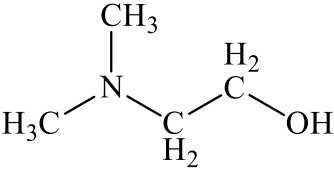
3.  $[\text{Zn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

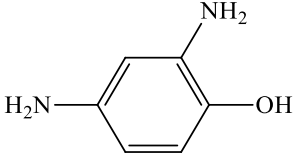
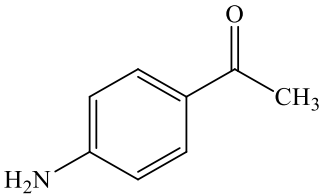
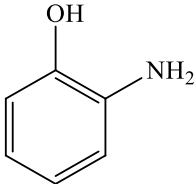
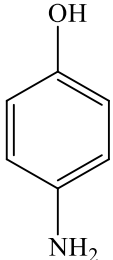
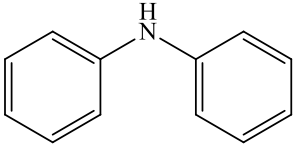




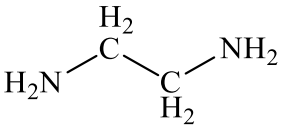
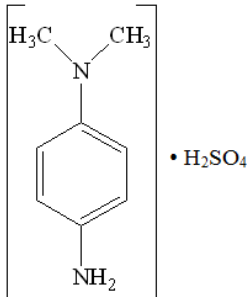
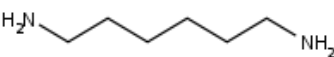
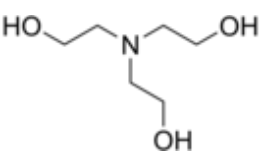
Обрані солуки синтезовані за методиками [108-112], а їх молекулярну, кристалічну структуру задепоновано в Кембріджському кристалографічному банку даних, властивості охарактеризовано сукупністю сучасних методів дослідження.

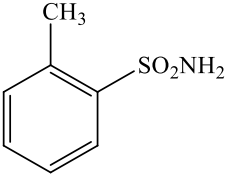
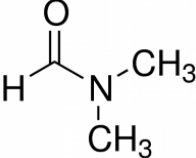
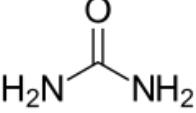
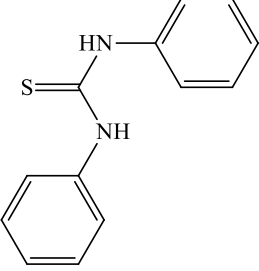
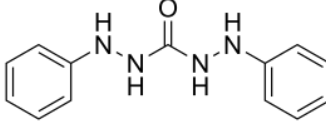
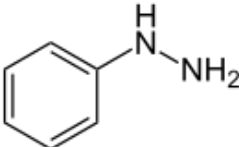
*Нітрогеновімісні сполуки*

Назва	Формула	Характеристика
1,10-Фенантролін		Безбарвні кристали. $M = 180,2$ г/моль, розчинний в етанолі, хлороформі, ацетоні та кислотах, погано розчиняється в воді (в 100 г $H_2O$ розчиняється 0,3 г 1,10-фенантроліну), діетиловому етері.
2,2'-Біпіридин		Білий кристалічний порошок. $M = 156,18$ г/моль, $t_{пл} = 70-73$ °С, $t_{кип} = 273$ °С, густина 1,1668 г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді становить 5,5 г/л (22 °С).
1,2,3-Бензотриазол		Безбарвні або білі (іноді більш темні, аж до коричневого) кристали голчастої форми. $M = 119,12$ г/моль, добре розчиняється в спирті, бензолі, толуолі, метанолі, в воді практично не розчиняється.
Диметилетанол-амін		Безбарвна гігроскопічна в'язка рідина. $M = 89,14$ г/моль, $t_{пл} = -70$ °С, $t_{кип} = 134$ °С, розчинний у воді.

Амідол		Безбарвні або світло-сірі кристали, що темніють від часу. $M = 124,14$ г/моль, $t_{пл} = 78$ °С, розчинність в воді 20 г/100 мл (20 °С), погано розчиняється в спирті та етері.
П-аміноацето- фенон		Рідина жовтого до жовто-коричневого кольору. $M = 135,163$ г/моль, $t_{пл} = 20$ °С, $t_{кип} = 85-90$ °С, густина 1,112 г/мл.
О-амінофенол		Білі кристали, що перетворюються на повітрі на коричневі. $M = 109,14$ г/моль, $t_{пл} = 174$ °С, $t_{кип} = 214$ °С, $t_{спал} = 390$ °С, розчинність у воді 1,7 г/100 мл (0° С).
П-амінофенол		Безбарвні кристали, на повітрі та у водних розчинах розкладаються спершу до темно-коричневого, потім і до чорного кольору. $M = 109,14$ г/моль, $t_{пл} = 186$ °С, $t_{спал} = 500$ °С, розчинність у воді 1,1 г/100 мл (0 °С) та в спирті 4,4 г/100 мл (0 °С).
N,N-дифеніл- амін		Безбарвні кристали, що темніють на світлі. $M = 169,23$ г/моль, $t_{пл} = 54$ °С, $t_{кип} = 302$ °С, густина 1,2 г/см <sup>3</sup> , легко розчинний у діетиловому етері, бензолі, ацетоні, чотирхлористому вуглеці, розчинність при 25 °С в



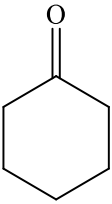
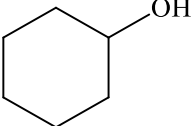
		100 мл етанолу - 44 г, метанолу - 57,5 г, води - 0,03 мг.
Етилендіамін		Безбарвна рідина. $M = 60,1$ г/моль, $t_{пл} = 11$ °С, $t_{кип} = 117-119$ °С, $t_{спал} = 38$ °С, густина $0,899$ г/см <sup>3</sup> (при 20°С), добре розчиняється у воді (з розігріванням розчину), етанолі, гірше - в етері, нерозчинний у бензолі та інших вуглеводнях.
N,N-диметил- <i>n</i> -фенілендіамін сульфат		Кристалічний порошок білого, жовтуватого або рожево-сірого кольору, що темніє на повітрі. $M = 262,33$ г/моль, $t_{пл} = 200-205$ °С з розкладанням, добре розчинний у воді, погано - у спирті, нерозчинний у бензолі та етері.
Гексаметилендіамін		Безбарвні кристали з характерним амінным запахом. $M = 116,21$ г/моль, $t_{пл} = 41$ °С, $t_{кип} = 204$ °С, густина $0,83$ г/см <sup>3</sup> (20 °С) і $0,854$ г/см <sup>3</sup> (25 °С), розчинність у воді $490$ г/л (20 °С).
Триетаноламін		Безбарвна рідина. $M = 149,19$ г/моль, $t_{пл} = 22$ °С, $t_{кип} = 335$ °С, $t_{спал} = 179$ °С, густина $1,124$ г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді $149$ г/100 мл.

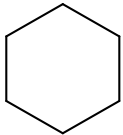
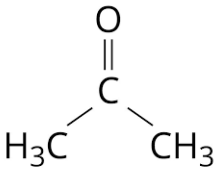
<p><i>O</i>-толуол-сульфамід</p>		<p>Безбарвні кристали. <math>M = 171,21</math> г/моль, <math>t_{пл} = 158,2</math> °С, <math>t_{кип} = 214</math> °С, розчинний в етанолі, ацетоні, у воді 0,17% за масою (25 °С).</p>
<p>N,N-диметилформамід</p>		<p>Безбарвна в'язка рідина. <math>M = 73,09</math> г/моль, <math>t_{пл} = 61</math> °С, <math>t_{кип} = 153</math> °С, <math>t_{спал} = 59</math> °С, густина 0,9445 г/см<sup>3</sup>, розчинний у воді та спирті.</p>
<p>Карбамід</p>		<p>Білі кристали. <math>M = 60,07</math> г/моль, <math>t_{пл} = 132,7</math> °С, <math>t_{кип} = 174</math> °С з розкладанням, густина 1,32 г/см<sup>3</sup>, розчинні в полярних розчинниках (воді, етанолі, рідкому амоніаку).</p>
<p>N,N'-дифенілтіо-сечовина</p>		<p>Безбарвні кристали. <math>M = 228,31</math> г/моль, <math>t_{пл} = 154</math> °С, густина 1,32 г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді 0,01 г/100 мл (19 °С), легко розчинний у діетиловому етері, хлороформі, етанолі.</p>
<p>Дифеніл-карбазид</p>		<p>Білі тверді кристали. <math>M = 242,28</math> г/моль, <math>t_{пл} = 170-175</math> °С, погано розчиняється у воді, але добре розчиняється в органічних розчинниках.</p>
<p>Фенілгідразин</p>		<p>Рідина жовтого кольору. <math>M = 108,14</math> г/моль, <math>t_{пл} = 19,8</math> °С, <math>t_{кип} = 243</math> °С, густина 1,0986 г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді 12,6 г/100 мл,</p>

		розчинний в етанолі, бензолі, діетиловому етері, хлороформі.
Гідразин гідрат	$N_2H_4 \cdot H_2O$	Прозора, безбарвна рідина. $M = 50,04$ г/моль, $t_{пл} = -51,7$ °С, $t_{кип} = 113,5$ °С, густина $1,011$ г/см <sup>3</sup> , розчинний у воді та етиловому спирті, не розчинний в діетиловому етері, хлороформі та бензолі.

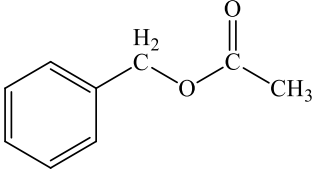
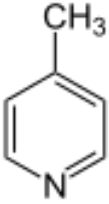
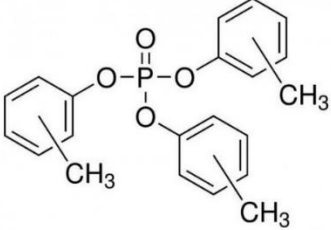
Всі аміни були кваліфікації «ч.д.а.», амідни та гідразини – кваліфікації «ч.».

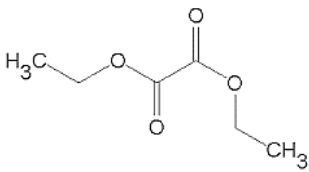
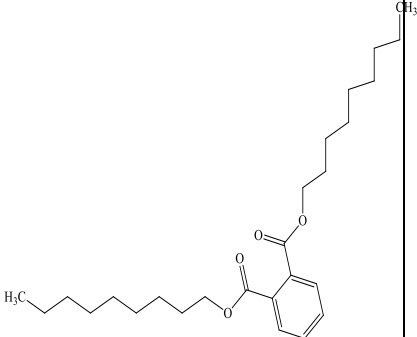
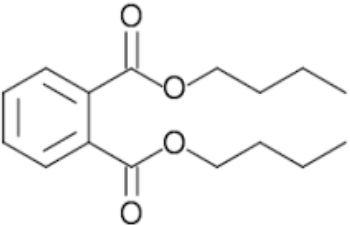
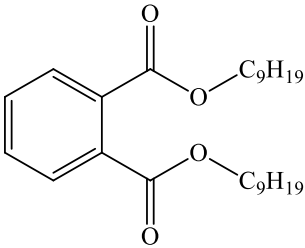
*Як активні розчинники застосовано:*

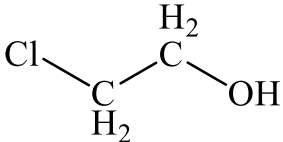
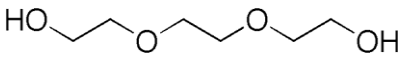
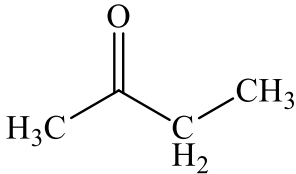
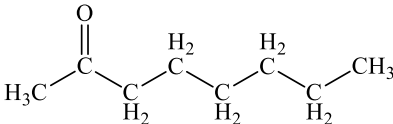
Назва	Формула	Характеристика
Циклогексанон		Безбарвна, масляниста рідина. $M = 98,15$ г/моль, $T_{пл} = -16,4$ °С, $T_{кип} = 155,65$ °С, густина $0,9478$ г/мл, слабкорозчинний у воді (5-10 г/100 мл), змішуваний зі звичайними органічними розчинниками.
Циклогесканол		Безбарвні кристали. $M = 100,16$ г/моль, $T_{пл} = 25,4$ °С, $T_{кип} = 160,8$ °С, густина $0,962$ г/см <sup>3</sup> , розчинний у воді (4-5 % при 20 °С), змішується з більшістю органічних розчинників, розчиняє багато масел, воски та полімери.

Циклогексан		Безбарвна рідина. $M = 84,160$ г/моль, $T_{пл} = 6,5$ °С, $T_{кип} = 80,74$ °С, густина $0,779$ г/мл, нерозчинний у воді.
Ацетон		Летка, безбарвна рідина. $M = 58,079$ г/моль, $T_{пл} = -94,9$ °С, $T_{кип} = 56,5$ °С, $T_{спал} = -17$ °С, густина $0,79705$ г/см <sup>3</sup> (15 °С), необмежено змішується з водою та полярними органічними розчинниками.
Етанол	$CH_3-CH_2-OH$	Безбарвна, легкозаймиста рідина. $M = 46,068$ г/моль, $T_{пл} = -114,14$ °С, $T_{кип} = 78,29$ °С, густина $0,7893$ г/см <sup>3</sup> (20 °С), змішується з водою.
Пропанол	$CH_3-(CH_2)_2-OH$	Безбарвна рідина. $M = 60,0952$ г/моль, $T_{пл} = -127$ °С, $T_{кип} = 97,4$ °С, $T_{спал} = 22$ °С, густина $0,80$ г/см <sup>3</sup> , змішується з водою і утворює з нею азеотропну суміш, розчинний в етанолі, діетиловому етері, ацетоні, бензолі та інших органічних розчинниках.
Бутанол	$CH_3-(CH_2)_3-OH$	Масляниста, безбарвна рідина. $M = 74,12$ г/моль, $T_{пл} = -90,2$ °С, $T_{кип} = 117,4$ °С, $T_{спал} = 34$ °С, густина $0,81$ г/см <sup>3</sup> , змішується з

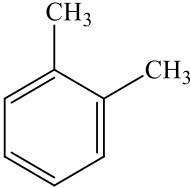
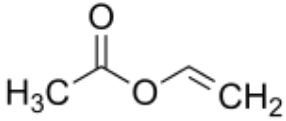
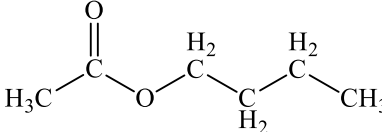
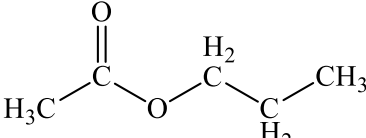
		органічними розчинниками, на відміну від метанолу, етанолу та пропанолу, лише помірно розчиняється у воді – 7,6 г/100 мл води і утворює азеотроп.
Пентанол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	Безбарвна рідина. $M = 88,2$ г/моль, $T_{\text{кип}} = 138,0$ °С, $T_{\text{зам}} = -79,0$ °С, $T_{\text{спал}} = 43$ °С, густина 0,8 г/см <sup>3</sup> , розчинний у воді 2,2 г/100 мл (20 °С).
Гексанол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$	Безбарвна рідина. $M = 102,2$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -44,6$ °С, $T_{\text{кип}} = 157$ °С, $T_{\text{спал}} = 63$ °С, густина 0,82 г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді 0,59 г/100 мл (20 °С).
Гептанол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	Безбарвна рідина. $M = 116,2$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -34$ °С, $T_{\text{кип}} = 175$ °С, $T_{\text{спал}} = 70$ °С, густина 0,82 г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді 0,1 г/100 мл (20 °С).
Октанол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{OH}$	Прозора, безбарвна рідина. $M = 130,23$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -16$ °С, $T_{\text{кип}} = 195$ °С, $T_{\text{спал}} = 81$ °С, густина 0,824 г/см <sup>3</sup> , добре розчинний в спирті, петролейному етері, погано розчинний у воді.
Ундеканол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$	Безбарвна рідина. $M = 172,31$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 19$ °С, $T_{\text{кип}} = 248$ °С (1013 гПа), 130 °С (16 гПа), 60

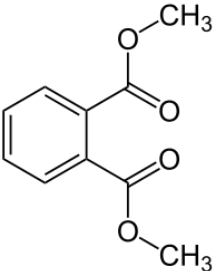
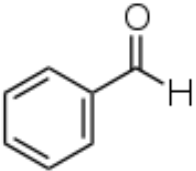
		°C (1 гПа), $T_{\text{спал}} = 110$ °C, густина $0,08334$ г/см <sup>3</sup> , не розчинний у воді, а в 60 %-му етанолі 1:4.
Додеканол	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OH}$	Безбарвна рідина. $M = 186,34$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 24 - 27$ °C, $T_{\text{кип}} = 259$ °C (1013 гПа), $150$ °C (27 гПа), $60$ °C (1 гПа), густина $0,8201$ г/см <sup>3</sup> , нерозчинний у воді, розчинний в етанолі.
Бензилацетат		Прозора, безбарвна або жовтувата рідина. $M = 150,1745$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -51$ °C, $T_{\text{кип}} = 215$ °C, $T_{\text{спал}} = 90$ °C, густина $1,054$ г/мл, розчинність у воді менше $1$ мг/мл ( $22,7$ °C).
7-хлоргептан-1-ол	$\text{HO-(CH}_2\text{)}_7\text{-Cl}$	Безбарвна, прозора рідина. $M = 150,6$ г/моль, $T_{\text{кип}} = 213,6$ °C, $T_{\text{спал}} = 96,5$ °C, густина $0,984$ г/см <sup>3</sup> .
Піколін		Жовтувата рідина з запахом піридину. $M = 93,13$ г/моль, $T_{\text{кип}} = 145$ °C, густина $0,96$ г/см <sup>3</sup> , розчинний у воді.
Трикрезил-фосфат		Безбарвна, з жовтуватим відтінком, прозора, масляниста, густа рідина. $M = 368,37$ г/моль, $T_{\text{кип}} = 290$ °C, густина $1,16$ г/см <sup>3</sup> , не розчинний у воді, але добре розчинний в органічних

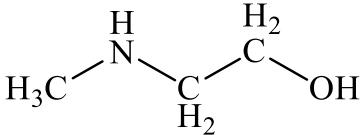
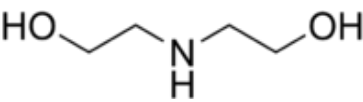
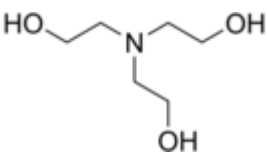
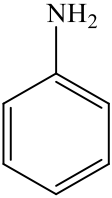
		розчинниках, жирах, деяких маслах.
Діетилксалат		Безбарвна рідина. $M = 146,15$ г/моль, $T_{пл} = -40,6$ °С, $T_{кип} = 185,4$ °С, густина $1,076$ г/см <sup>3</sup> , мало розчинний у воді, змішується зі спиртом, діетиловим етером.
Динонілфталат		Безбарвна рідина. $M = 418,6154$ г/моль, $T_{кип} = 413$ °С, густина $0,97$ г/см <sup>3</sup> , слабо розчинний у воді, розчинний у більшості органічних розчинників.
Дибутилфталат		Безбарвна, масляниста рідина. $M = 278,35$ г/моль, $T_{пл} = -35$ °С, $T_{кип} = 340$ °С, густина $1,05$ г/см <sup>3</sup> , добре розчинний в органічних розчинниках (етанолі, бензолі, ацетоні), малорозчинний у воді ( $\sim 0,1$ % при $20$ °С).
Діоктилфталат		Безбарвна, масляниста рідина. $M = 390,56$ г/моль, $T_{пл} = -50$ °С, $T_{кип} = 384$ °С, густина $0,985$ г/мл ( $25$ °С), змішується з більшістю органічних розчинників, але не розчиняється у воді.

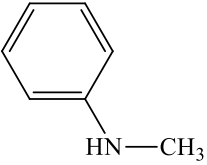
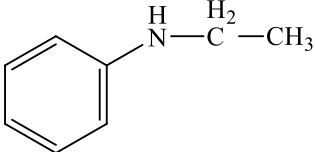
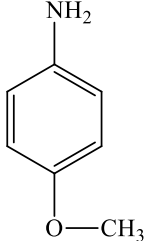
Етиленхлор-гідрин		<p>Безбарвна в'язка рідина. <math>M = 80,52</math> г/моль, <math>T_{пл} = -69</math> °С, <math>T_{кип} = 128,7</math> °С, густина <math>1,205</math> г/см<sup>3</sup>, добре розчинний у воді, етанолі, діетиловому етері, ацетоні, 1,2-дихлоретані та хлороформі, мало розчинний у чотирьохлористому вуглеці та вуглеводнях.</p>
Триетилен-гліколь		<p>Безбарвна в'язка рідина. <math>M = 150,17</math> г/моль, <math>T_{пл} = -7</math> °С, <math>T_{кип} = 285</math> °С, густина <math>1,1</math> г/см<sup>3</sup>, змішується з водою, розчиняється в етанолі, ацетоні, оцтовій кислоті, гліцерині, піридині, альдегідах, мало розчинний в діетиловому етері, не розчинний в маслі, жирі та більшості вуглеводнів.</p>
Метилетил-кетон		<p>Безбарвна, рухлива, легколетка рідина. <math>M = 72,12</math> г/моль, <math>T_{пл} = -86,3</math> °С, <math>T_{кип} = 79,6</math> °С, густина <math>0,805</math> г/см<sup>3</sup>, з водою змішується обмежено, але в будь-яких пропорціях змішується з більшістю органічних розчинників.</p>
Метилгексил-кетон		<p>Безбарвна рідина. <math>M = 128,215</math> г/моль, <math>T_{кип} = 71 - 74</math> °С.</p>



Ксилол		<p>Безбарвна рідина. <math>M = 106,17</math> г/моль, <math>T_{пл} = -24</math> °С, <math>T_{кип} = 144</math> °С, <math>T_{спал} = 32</math> °С, густина <math>0,88</math> г/см<sup>3</sup>, змішується з етанолом, діетиловим етером, ацетоном, хлороформом, бензолом, а розчинність у воді менше <math>0,015\%</math>.</p>
Вінілацетат		<p>Безбарвна рідина. <math>M = 86,090</math> г/моль, <math>T_{пл} = -93,2</math> °С, <math>T_{кип} = 72,8</math> °С, <math>T_{спал} = -8</math> °С, густина <math>0,9256</math> г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді <math>20</math> г/л (<math>20</math> °С).</p>
Бутилацетат		<p>Безбарвна або трохи жовтувата рідина. <math>M = 116,16</math> г/моль, <math>T_{пл} = -76,8</math> °С, <math>T_{кип} = 126,3</math> °С, <math>T_{спал} = 25-29</math> °С, густина <math>0,8813</math> г/см<sup>3</sup>, мало розчинний у воді, утворює з нею азеотропну суміш. Змішується з органічними розчинниками та рослинними оліями; має всі властивості естерів.</p>
Пропілацетат		<p>Безбарвна рідина. <math>M = 102,13</math> г/моль, <math>T_{пл} = -95</math>°С, <math>T_{кип} = 102</math> °С, <math>T_{спал} = 10</math> °С, густина <math>0,888</math> г/см<sup>3</sup>, розчинність у воді <math>2</math> г/100 мл (<math>20</math>°С).</p>

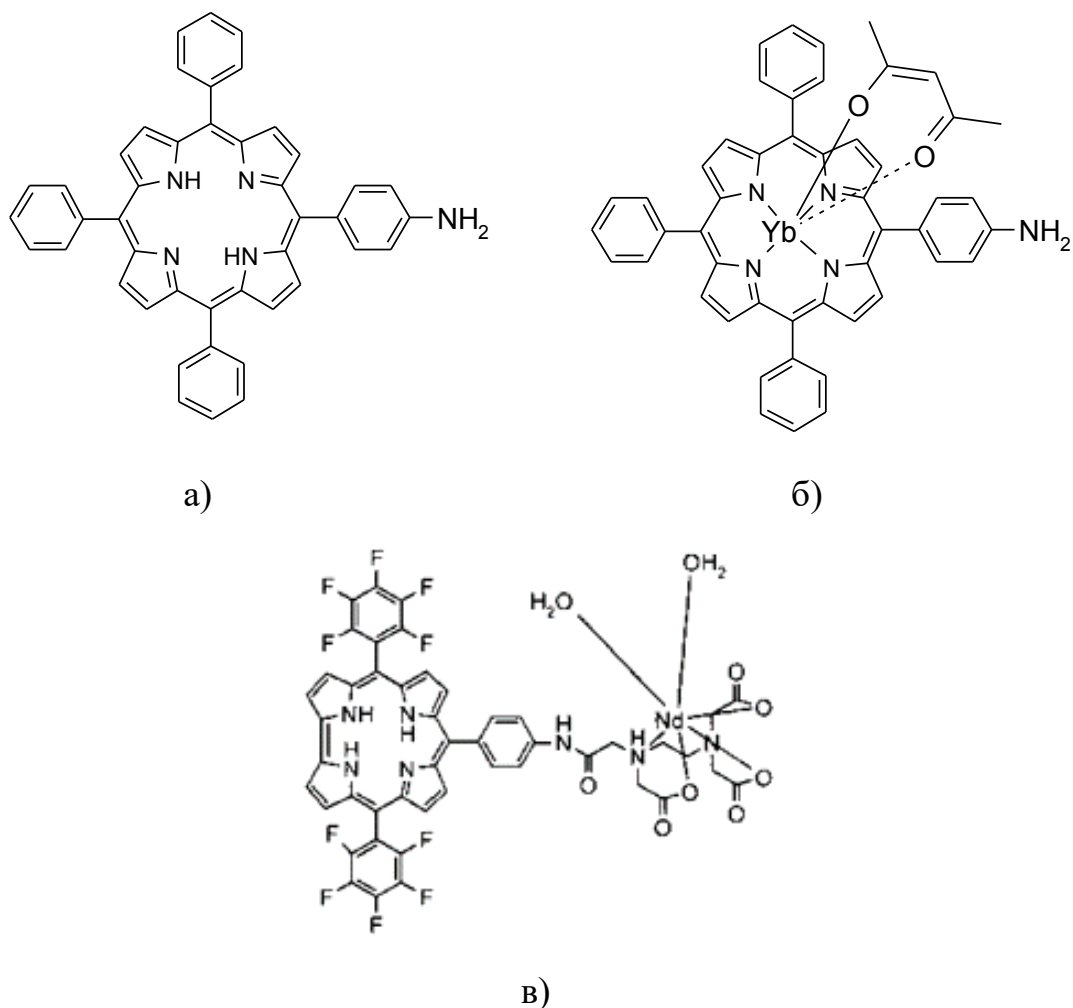
Ізопропіл-ацетат	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Безбарвна рідина. $M = 102,1$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -73$ °С, $T_{\text{кип}} = 89$ °С, густина $0,88$ г/см <sup>3</sup> , слабо розчинний у воді $31$ г/100 мл.
Ізобутилацетат	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Безбарвна рідина. $M = 116,16$ г/моль, $T_{\text{пл}} = -99$ °С, $T_{\text{кип}} = 118$ °С, густина $0,87$ г/см <sup>3</sup> , слабо розчинний у воді, змішується з етанолом, етиловим етером та іншими органічними розчинниками.
Диметилфталат		Безбарвна рідина. $M = 194,2$ г/моль, $T_{\text{пл.}} = 5,5$ °С, $T_{\text{кип.}} = 282$ °С, розчинний в етанолі, бензолі, діетиловому етері, ацетоні, хлороформі, а розчинність у воді $0,5$ % ( $25$ °С).
Бензальдегід		Безбарвна або жовтувата рідина. $M = 106,12$ г/моль, $T_{\text{пл.}} = -26$ °С, $T_{\text{кип.}} = 179$ °С, густина $1,0415$ г/мл, розчинний у рідкому амоніаці, розчинність у воді $0,3$ г/100 мл ( $20$ °С).

N-Метил-етаноламін		В'язка рідина. $M = 75,1$ г/моль, $T_{пл.} = -4,5^{\circ}\text{C}$ , $T_{кип.} = 156^{\circ}\text{C}$ , густина $0,93$ г/мл, змішується з водою.
Діетаноламін		Густа масляниста рідина. $M = 105,14$ г/моль, $T_{пл.} = 27^{\circ}\text{C}$ , $T_{кип.} = 280^{\circ}\text{C}$ , $T_{спал.} = 148,9^{\circ}\text{C}$ , густина $1,0966$ г/см <sup>3</sup> , необмежено розчинний у воді, а в гептані $0,1$ г/100 мл.
Триетаноламін		Безбарвна рідина. $M = 149,19$ г/моль, $T_{пл.} = 22^{\circ}\text{C}$ , $T_{кип.} = 335^{\circ}\text{C}$ , $T_{спал.} = 179^{\circ}\text{C}$ , густина $1,13$ г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді $149$ г/100 мл.
Етиламін	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Безбарвна речовина. $M = 45$ г/моль, $T_{пл.} = -85$ до $-79^{\circ}\text{C}$ , $T_{кип.} = 16,6^{\circ}\text{C}$ , $T_{спал.} = -37^{\circ}\text{C}$ , густина $0,7$ г/см <sup>3</sup> , змішується з водою.
Анілін		Безбарвна рідина, яка з часом доволі швидко окиснюється повітрям та набуває червоно-брунатного кольору. $M = 93,129$ г/моль, $t_{пл.} = -6^{\circ}\text{C}$ , $t_{кип.} = 184^{\circ}\text{C}$ , густина $1,02$ г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді $36$ г/дм <sup>3</sup> ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

N-Метиланілін		Безбарвна або злегка жовта масляниста рідина, стає коричневою при впливі повітря. $M = 107,2$ г/моль, $T_{\text{кип.}} = 194-196$ °С, $T_{\text{пл.}} = -57$ °С, $T_{\text{спал.}} = 79,5$ °С, густина $0,99$ г/см <sup>3</sup> , не розчинний у воді.
N-Етиланілін		Безбарвна рідина, стає коричневим при впливі світла і повітря. $M = 121,2$ г/моль, $T_{\text{кип.}} = 205$ °С, $T_{\text{пл.}} = -63$ °С, $T_{\text{спал.}} = 85$ °С, густина $0,96$ г/см <sup>3</sup> , розчинність у воді $0,24$ г/100 мл (25 °С).
Пара-Анізидин		Безбарвні кристали, що легко окислюються і темніють на повітрі. $M = 123,15$ г/моль, $T_{\text{пл.}} = 56-59$ °С, $T_{\text{кип.}} = 240-243$ °С, $T_{\text{спал.}} = 116$ °С, густина $1,003$ г/см <sup>3</sup> (131 °С), розчинність у воді 3%.

Як наповнювачі було застосовано: крейду ( $D = 50$  мкм), порошок поліетилентерефталату (ПЕТФ) ( $D = 5$  мкм), карбонільний нікель ( $D =$  від 0,1 до 10 мкм), мідний порошок ( $D = 50$  м<sup>2</sup>/г), епоксидну крихту ( $D = 0,8$  м<sup>2</sup>/кг), кварцеве борошно ( $D = 50$  мкм), крохмаль ( $D = 50$  мкм), оксид титану  $\text{TiO}_2$  ( $D = 50$  мкм).

Для дослідження порфірин-сенсibiliзованої 4f-люмінесценції у полімерній матриці використано:



5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірин (а) та його похідні: комплекс з  $\text{Yb}^{3+}$  (ацетилацетонат у якості аксіального ліганду) (б), а також дитопні сполуки на основі цього порфірину, модифіковані по аміногрупі етилендіамінтетраоцтовою (ЕДТА) та диетилентриамінпентаоцтовою (ДТПА) кислотами та їх комплексами з іонами  $\text{Yb}^{3+}$  та  $\text{Nd}^{3+}$  (в), що були синтезовані за методикою [113] та надані співробітниками Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України.

## 2.2. Методики вивчення кінетики синтезу і процесів затвердження модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів

### Методика отримання поліглікольмалеїнатфталатів

Поліглікольмалеїнатфталати отримано поліконденсацією ангідридів дикарбонових кислот (МА, ФА) з ЕГ за методикою [35, 114]. У реактор

поміщували наважки ангідридів і ЕГ. Процес ПК проводили на масляній бані, при температурі 175 °С та постійному перемішуванні механічною мішалкою і періодичному відборі проб з наступним визначенням кислотного числа суміші. Насадка Діна-Старка забезпечувала повертання ЕГ у суміш і збирання поліконденсаційної води. При вивченні процесів ПК, прогрів установки до 175 °С проведено з порожньою колбою, додано 10-15 мл етанолу для прогріву системи і здійснено заміну колб. Таким чином, нагрів колби з реакційною сумішшю до заданої температури займав не більше 5 хв. Теплова інерційність масляної бані дозволяла забезпечити відхилення температури не більше ніж на 0,5-1 °С. ПК проведено до досягнення КЧ 120-50 мг КОН/г, в залежності від зростання в'язкості олігомеру, процес тривав 2-3 години.

### **Методика визначення кінетики і глибини процесу ПК**

З перебігом процесу ПК дикарбонових кислот і гліколів кислотне число реакційної суміші знижується, а кількість води, яка виділяється при ПК, зростає. Визначення КЧ на різних стадіях ПК і вимірювання об'єму виділеної води дає можливість простежити за кінетикою процесу. Кількість виділеної води в процесі поліконденсації можна заміряти, використовуючи насадку Діна-Старка. Якщо вода не вловлюється, то кількість її можна розрахувати, знаючи теоретичне КЧ і КЧ отриманого поліестеру.

Згідно з рівнянням реакції 3 видно, що на 1 моль ангідриду дикарбонової кислоти, що вступив у реакцію ПК, виділяється 1 моль води, а на 1 моль дикарбонової кислоти виділяється 2 моль води. Тоді кількість води  $X$ , що виділилася в процесі отримання поліестеру з певним  $KЧ_{\text{ест}}$ , дорівнюватиме [35, 114]:

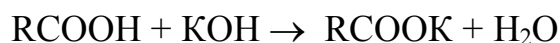
$$X = (1 - KЧ_{\text{ест}} / KЧ_{\text{теор}}) \cdot 18 \cdot n \quad (3)$$

$$X = (1 - KЧ_{\text{ест}} / KЧ_{\text{теор}}) \cdot 18 \cdot 2 \cdot m \quad (4)$$

де  $n$ -число молей ангідриду дикарбонової кислоти;  $m$ -число молей дикарбонової кислоти.

### Методика визначення карбоксильних груп і кислотного числа

Вміст карбоксильних груп і КЧ визначають титруванням розчиненої наважки досліджуваної речовини 0,1 н. спиртовим розчином лугу КОН:



Залежно від розчинника і розчинності речовини використовують спиртовий або водний розчин лугу. Як розчинник можна застосовувати спирт, спирто-бензолну або спирто-естерну суміш (1:1), ацетон, діоксан і ін.

#### Хід визначення

У колбу вміщують 0,3-1,0 г досліджуваної речовини, зваженої з точністю до 0,0002 г (величина наважки визначається вмістом COOH-груп), додають 15-30 мл розчинника і після розчинення наважки титрують з мікробюретки 0,1 н. розчином лугу в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення. Аналізують дві проби, паралельно проводять контрольний дослід з тією ж кількістю розчинника. З отриманих результатів вираховують середнє значення.

КЧ характеризується кількістю КОН (в мг), яке необхідно для нейтралізації карбоксильних груп, що містяться в 1 г аналізованої речовини.

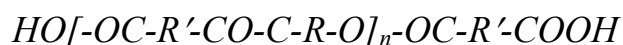
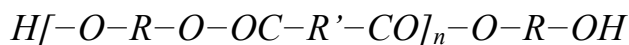
КЧ розраховано за формулою 5:

$$\text{КЧ} = [(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 1000] / g \quad (5)$$

де  $V_1$ -об'єм 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування робочої проби, мл;  
 $V_2$ -об'єм 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування контрольної проби, мл;  
 $F$ -поправочний коефіцієнт 0,1 н. розчину лугу; 0,00561-титр 0,1 н. розчину КОН, г/мл;  $g$ -наважка речовини, г. [35, 114].

#### Визначення молекулярної маси лінійних поліестерів

При отриманні поліестерів утворені полімери можуть складатися із суміші трьох типів макромолекул:



Молекулярну масу поліестерів лінійної будови можна визначити за кислотним числом (рівняння 6) [35, 114]:

$$\bar{M} = (56,11 \cdot 1000) / \text{КЧ} \quad (6)$$

Методика дозволяє визначити молекулярну масу з похибкою 5%.

### **2.3. Методики вивчення складу кополімерів на основі олігоестерних смол**

#### **Методика проведення ІЧ-спектроскопії**

ІЧ-спектри поглинання полімерних зразків реєструвались на спектрофотометрі фірми «Perkin Elmer» «Optima 2000 DV». 25-30 мг м-ПГМФ поміщено між двох таблеток з KBr і знято ІЧ-спектр в діапазоні хвильових чисел 4000-400 $\text{см}^{-1}$ . Результат сканування був представлений в електронному вигляді і оброблений спеціальною комп'ютерною програмою.

#### **Методика проведення мас-спектрометрії**

Мас-спектри записано на мас-спектрометрі «MX-1321» з прямим введенням зразка, при температурі джерела 220 °С, іонізацію проведено пучком електронів з енергією 70 еВ.

#### **Методика визначення люмінесценції**

Оптичні властивості комплексів визначено у тонких плівках. Спектри збудження та випромінювання люмінесценції зареєстровано на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL3-22» («Horiba Jobin Yvon») з використанням Хе-лампи 450 Вт.

#### **Метод спекл-інтерферометрії**

Проаналізовано зернисту структуру зображену на мікрофотографіях, так званих спекл-інтерферограм, які отримано за допомогою лазерного спекл-інтерферометру, а також проведено статистичної обробки для визначення розміру частинок та їх вмісту [115].

#### **Методика визначення глибини полімеризації і щільності зшивання**



Для визначення глибини полімеризації  $S$ , (%) і щільності зшивання  $\rho$ , (моль/см<sup>3</sup>) отриманих полімерів, зразки подрібнювалися до розміру часток не більше 0,3-0,5 мм, упаковано в пакетики з кальки в кількості 0,5-1,5 г. Екстракцію проводили в бензолі або ацетоні в приладі Сокслета протягом 6 ч. Залишок після екстракції висушували при кімнатній температурі, потім при 80 °С. Глибину полімеризації ( $S$ ) визначали, як відношення маси сухого залишку після екстракції до маси зразка до екстракції [116].

Глибину полімеризації  $S$  (%) розраховано за формулою 7:

$$S = \Delta V 100 / g (1/d_m - 1/d_p) \quad (7)$$

де:  $S$ - глибина полімеризації заполімеризованого олігомеру у відсотках;

$g$  - наважка олігомеру в грамах;  $d_m$ ,  $d_p$  - густина олігомеру і полімеру при температурі полімеризації;  $\Delta V$  - контракція полімеризаційної системи за певний час, мл.

### **Методика ультразвукової диспергації**

Важкорозчинну систему м-ПГМФ у розчині ММА було піддано ультразвуковій диспергації на протязі від 30 с до 5 хвилин, потім систему у скляній кюветі було поставлено на магніту мішалку і додатково перемішано. Для диспергування використано ультразвуковий диспергатор УЗДН-1 при частоті від 22 до 44 кГц та потужності 150 Вт.

### **Методика визначення початкової швидкості кополімеризації**

#### **методом дилатометрії**

Початкову швидкість кополімеризації визначено методом дилатометрії. Цей метод заснований на вимірюванні об'єму реакційної суміші при полімеризації мономерів. Утворення полімеру пов'язано зі збільшенням густини, а отже, зі зменшенням об'єму реакційної суміші, яке відбувається в міру перетворення мономера на полімер [117].

Метод дилатометрії також використовується для вимірювання об'єму рідких і твердих тіл і ефективно застосовується для визначення швидкості зміни об'єму мономерів або їх розчинів в процесі полімеризації для розрахунку кінетичних констант [118].

Дилатометр для визначення початкових швидкостей рідких мономерів є колбою об'ємом 5-20 мл з довгим і тонким горлечком, діаметром 2-3 мм. Такий прилад цілком підходить для визначення початкових швидкостей полімеризації стиролу, метилметакрилату і інших мономерів, що відрізняються низькою в'язкістю.

При вивченні кінетики затвердіння олігомерних систем діаметр горлечка повинен бути не менше 8-10 мм, що не дозволяє точно визначити зміну об'єму без спеціальних пристосувань. Одним із способів вимірювання незначної усадки системи є використання катетометру - горизонтального мікроскопа, що дозволяє визначати положення меніска з точністю до 0,01-0,001 мм. Крім незначної зміни висоти стовпчика рідини в дилатометрі суттєвою проблемою є труднощі дегазації системи. Вакуумування ефективно для рідин з в'язкістю не більше 50-100 Па·с, наприклад, для диакрилатів, але вже для епоксидних смол при кімнатній температурі, навіть при тиску менше 5 мм.рт.ст. потрібно кілька годин для повного видалення бульбашок повітря, які неминуче з'являються при перемішуванні смоли з затверджувачем, що неприйнятно в тому випадку, якщо реакція починається при температурі нижче 25 °С. Швидким і ефективним способом видалення бульбашок повітря є центрифугування. У даній роботі запропоновано метод, що дозволяє застосовувати центрифугування при використанні розбірних дилатометрів (рис. 2.1). Розбірний дилатометр є стаканчиком, розміри якого відповідають осередку стандартної центрифуги ЦУМ-1 і гвинт, в центр якого вклеєна скляна трубка.

Стаканчик і гвинт були виготовлені з нержавіючої сталі; перед складанням на гвинт намотували політетрафторетиленову плівку завтовшки 0,2 мм для жорсткої фіксації.

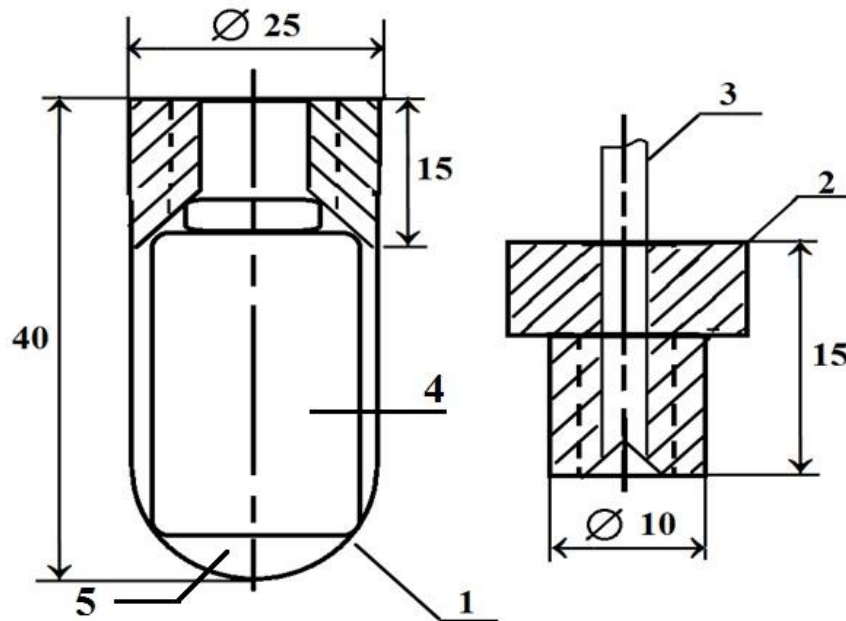


Рис. 2.1. Схема розбірного дилатометра.

1 - кювета для центрифугування; 2 - гвинт; 3 - скляна трубка; 4 - скляна капсула об'ємом 10-15 мл; 5 - полімерний наповнювач [117].

Для калібрування дилатометр було заповнено водою, поміщено у водяний термостат при 30 °С, зафіксовано положення меніска, занурено в нього 5-10 г мідного дроту, зваженого з точністю до 0,001 г і визначено співвідношення зміни висоти стовпчика рідини від об'єму, за допомогою катетометра К-6 з точністю до 0,005 мм. Потім дилатометр було розібрано і висушено. Внутрішній діаметр скляної трубки становив 1,5-3 мм для дослідження кінетики процесу на початкових стадіях і 6-8 мм для повного затвердіння.

Дилатометри перед проведенням полімеризації обробляють таким же чином, як ампули, і ретельно висушують. Після цього певний об'єм реакційної суміші, що містить задану кількість мономера, ініціатора і інших добавок, завантажують в дилатометр. Кількість реакційної суміші повинно бути таким, щоб при розширенні під час термостатування об'єм її не перевищив межі градуйованої частини дилатометра. У той же час обсяг суміші не повинен бути занадто малий, оскільки в цьому випадку не вдасться зняти повну кінетичну криву полімеризації через нестачу поділок в градуйованій частини.

Дилатометр поміщають в термостат з певною температурою, яка підтримується з точністю  $\pm 0,1$  °С. Відлік показань дилатометра починають з того моменту, коли температура реакційної суміші досягне температури термостата (приблизно через 1-2 хв.). Попередньо робиться поправка для початкового об'єму реакційної суміші на величину розширення, викликаного нагріванням. Зменшення об'єму суміші протягом полімеризації фіксують через певні проміжки часу.

Побудовано кінетичну залежність глибини полімеризації від часу  $S = f(t)$ . Швидкість полімеризації на початкових стадіях ( $W_{\text{поч}}$ ) розраховано за тангенсом кута нахилу кривої "глибина полімеризації - час" на прямолінійній ділянці. Початкову швидкість та температурний коефіцієнт реакції кополімеризації на початкових стадіях було перераховано зі значень ефективною швидкості яку визначали графічним методом.

$$W_{\text{поч}} = \frac{[M] \cdot W_{\text{еф}}}{100\%} \quad (8)$$

де:  $W_{\text{поч}}$  – початкова швидкість кополімеризації, мольл<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;  $[M]$  – загальна концентрація ненасичених груп при певній температурі, моль/л;  $W_{\text{еф}}$  – ефективна швидкість кополімеризації на початкових стадіях процесу, % / с.

$$\gamma = \frac{W_{60}}{W_{50}} \quad (9)$$

де:  $\gamma$  – температурний коефіцієнт реакції (коефіцієнт Вант-Гофа),  $W_{50}$  та  $W_{60}$  – швидкості кополімеризації на початкових стадіях при 50 °С та 60 °С, мольл<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>.

### **Методика синтезу активних розріджувачів**

Для визначення впливу активних розріджувачів на температурний коефіцієнт реакції затвердження епоксидного композиту, були синтезовані гліцидилгліколь (АР-118) та гідроксипропілоксиран (АР-102), які є продуктами поліконденсації епіхлоргідрину зі спиртами. В якості вихідних речовин для синтезу АР-118 і АР-102 взято 0,5 моль етиленхлоргідрину (ЕХГ)  $C_2H_5OCl$ ; до нього було додано 0,5 моль епіхлоргідрину (ЕПГ)  $CH_2-O-CH-$

$\text{CH}_2\text{Cl}$ , в обох випадках, а потім 0,5 моль гідроксиду калію (для отримання AP-118) та 150 г цинкового пилу (для AP-102). Конденсацію проведено в круглodonній колбі об'ємом 0,5 л із зворотним холодильником із перемішуванням протягом 5 годин. Продукт реакції відфільтровано на паперовому фільтрі. Проведено відгонку компонентів, що не прореагували, при 130 °C на установці з насадкою Діна-Старка. Вихід становив 75-80% і 45-50% відповідно [132].

### **Методика обробки плівок з поліетилентерефталату**

Перед обробкою амоніаком ПЕТФ-плівки було подрібнено з отриманням волокон різного ступеня дисперсності. Для цього з них вирізано диски діаметром 8-10 см, насаджено їх на шпильку з різьбою, стягнуто гайками, затиснено в патроні токарного верстата і подрібнено на тирсу шириною від 0,1 до 2 мм. Частковий амоноліз проведено в середовищі 20% розчину амоніаку при температурі 20 °C без тиску і 60 °C в автоклаві, який представляв собою тефлоновий стаканчик з кришкою, затиснутий в сталевому кожусі.

Було встановлено, що існує вузький проміжок часу, при якому поверхня волокон ПЕТФ частково гідролізується, зберігаючи свою структуру та міцність. Додатково відзначено, якщо підвищити припустимий час витримки, то наповнювач стає крихким, а при значному часі витримки перетворюється на високодисперсний порошок, після чого процес деструкції зупиняється і розмір частинок не змінюється. Залишок амоніаку було злито, наповнювач промито дистильованою водою та висушено при 40-60 °C. Можлива також високошвидкісна сушка при 180-200 °C, але у цьому випадку колір порошка змінюється з білого на жовтий.

Таким чином, були визначені оптимальні умови переробки ПЕТФ-плівок для отримання нового типу наповнювача: 30 діб при 20 °C і 20 хвилин при 60 °C. Лазерна спекл-інтерферометрія показала наявність двох фаз: основою частинки є інтактний ПЕТФ, а зовнішньою оболонкою є ПЕТФ, підданий частковому амонолізу. Витрата амоніаку не перевищує 10% від

необхідної кількості для повного гідролізу ПЕТФ і перетворення його на амід. Таким чином, запропонований спосіб не тільки руйнує, але й подрібнює ПЕТФ-плівку до високодисперсного полімерного порошку [115, 135-136].

## 2.4. Методики визначення фізико-механічних характеристик отриманих кополімерів

### Методика визначення твердості по Брінелю

Використано твердометр з титановим наконечником, з точністю вимірювання глибини занурення  $n$  0,005 мм при навантаженні 100 Н. Для калібрування (рис. 2.2.) взято циліндричні зразки чистих металів товщиною 16мм і діаметром 40мм [119].

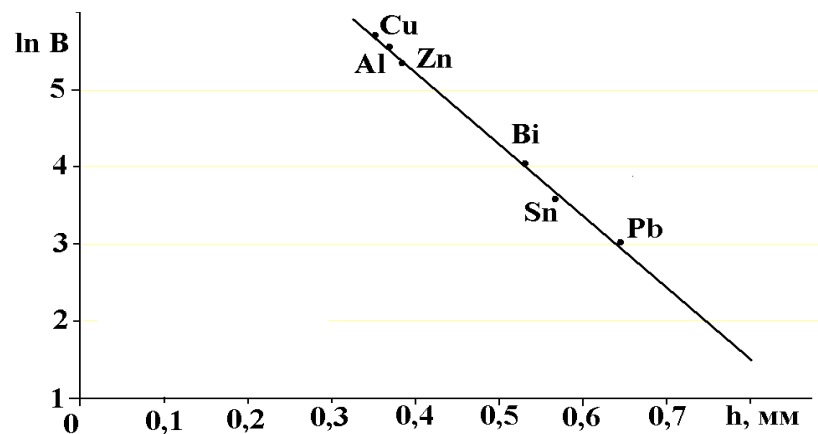


Рис. 2.2. Калібрування твердометра металевими зразками.

Таким чином, значення твердості визначено за формулою 10:

$$B = \exp \cdot (8,95 - 9,343 \cdot h) \quad (10)$$

де  $h$ - глибина занурення наконечника, мм.

### Методика визначення ударної міцності

Ударна міцність  $a_{уд}$  (кДж/м<sup>2</sup>) виготовлених зразків визначалася з допомогою маятничого копра (ДСТУ 9454-88) [119]. Зразок розміром 60×8×6 мм закріплювався між ножами приладу та розколювався при послідовному збільшенні кута відхилення маятника на 5°. Відстань між ножами складала 40 мм. Швидкість маятника за удару становила від 4 до 8 м/с. Для виготовлення зразків заданого розміру використовувалися спеціальні форми для лиття. Зразки випробовувалися не раніше, ніж через 3 доби після затвердження.

### **Методика визначення температури склування**

Нагрівання відбувалось із заданною швидкістю, доти, поки зразком не буде поглинена достатня кількість тепла. При досягненні температури склування, голка протикала зразок і було зафіксовано отримане значення [120]. Температура склування стандартних зразків з ПММА не відрізнялася від табличних даних більш ніж на 2-3 °С.

### **Методика визначення межі міцності при розтягуванні**

Межа міцності при розтягуванні  $\sigma_p$  (МПа) вимірювалася на розривній машині РМ-30-1 (ДСТУ 14236-81) за швидкості розтягування 0,1 м/хв. Для випробувань виготовлялися зразки у формі бруска прямокутного перерізу розмірами 130×15×15 мм з довжиною робочої частини 50 мм [121].

### **Методика визначення межі міцності при статичному згинанні**

Межа міцності при статичному згинанні  $\sigma_{зг}$  (МПа) вимірювалася при короткочасному додатку навантаження на розривній машині РМ-500 (ДСТУ 9550-89). Для випробувань виготовлялися зразки у формі бруска прямокутного перерізу розмірами 130×15×15 мм. Відстань між опорами становила 100 мм, радіус закруглення наконечника дорівнював 15 мм, відповідно до методики [121].

### **Методика визначення водопоглинання**

**Водопоглинання** – це властивість матеріалу вбирати й утримувати воду. Визначено водопоглинання як відношення маси або об'єму поглинутої зразком матеріалу води відповідно до маси сухого зразка у природному стані. Водопоглинання зразка ( $W_i$ ) у відсотках обчислено за формулою:

$$W_m = \frac{m_g - m_c}{m_c} \cdot 100 \% \quad (11)$$

де  $m_g$ - маса зразка, насиченого водою, г;  $m_c$  - маса зразка, висушеного до постійної маси, г;  $\rho_e$  - густина води, яка приймається рівною 1 г/см<sup>3</sup> [122].

### **Методика вимірювання електропровідності та тангенсу кута діелектричних втрат полімерних матеріалів**

Для визначення об'ємної електропровідності та тангенсу кута діелектричних втрат застосовано електровимірювач цифровий Е-7-8 [123]. Для виготовлення зразків проведено затвердження композиції безпосередньо між двома пластинами алюмінієвої фольги (товщиною 0,2 мм), Вирізано диск діаметром 40 мм і затиснено між мідними пластинами, які приєднувалися дротом до електродів вимірювача. Товщина зразків складала 0,1-0,2 мм. Для забезпечення однакової товщини між фольгою поміщений картонний трафарет. Для вимірювання тангенсу кута діелектричних втрат встановлено частоту 999 Гц. Зразки було поміщено у повітряний термостат; вимірювання проведено в діапазоні температур від 40 до 180 °С [102].



## *Висновки до розділу 2*

1. Для вирішення поставлених задач застосовано методики: модифікації ПГМФ металокомплексами та нітрогеновмісними сполуками у процесі їх синтезу шляхом реакції поліконденсації; кополімеризації м-ПГМФ за метакрилатами в присутності та без додаткових компонентів; синтезу активних розріджувачів.
2. Вперше було проведено дослідження методом дилатометрії кінетики кополімеризації систем, в яких ускладнена взаємна розчинність, за допомогою ультразвукового диспергування, центрифугування та використання розбірних дилатометрів. Для систем з невеликою та середньою в'язкістю запропоновані методики дозволяють визначити кінетичні характеристики на початкових стадіях затвердження в діапазоні температур від 30 до 60 °С.
3. Застосовано методики отримання високонаповнених гібридних композитів на основі поліестерних та епоксидних смол із використанням як наповнювачів матеріалів різної природи. Для наповнювача ПЕТФ у вигляді плівок було використано методику його перетворення у високодисперсний порошкоподібний стан.
4. Для дослідження фізико-механічних характеристик отриманих полімерних матеріалів було використано методи визначення: твердість, ударну міцність, густину, водопоглинання, температуру склування.

### РОЗДІЛ 3

## СИНТЕЗ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ ШЛЯХОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ

На першій стадії було одержано немодифікований ПГМФ поліконденсацією малеїнового і фталевого ангідриду з етиленгліколем на масляній бані при 175 °С з застосуванням насадки Діна-Старка для видалення води, схема синтезу представлена на рис. 3.1.

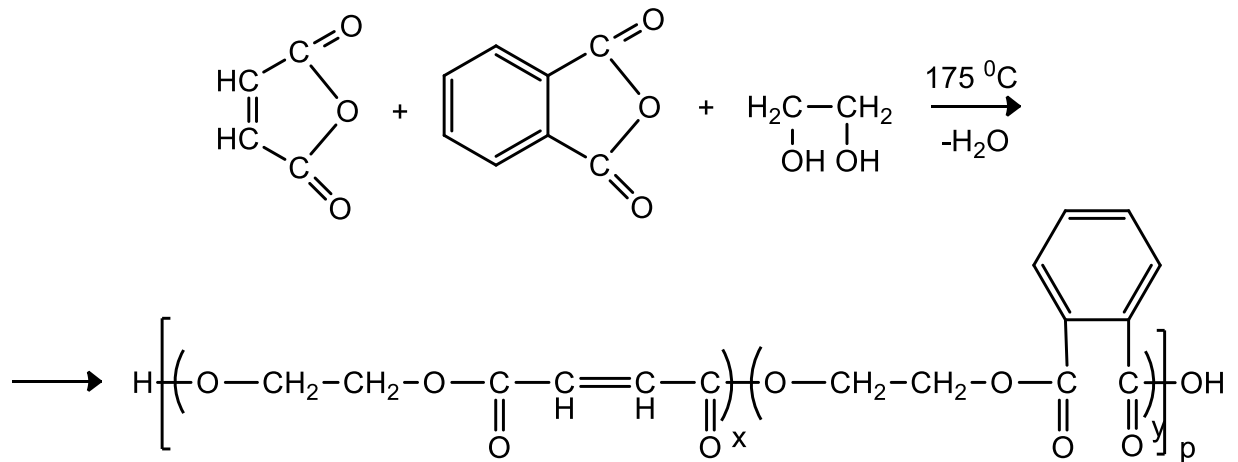


Рис. 3.1. Схема синтезу ненасиченого олігоестеру - поліглікольмалеїнатфталату.

Вибір ангідридної складової обумовлений тим, що МА має найменшу молекулярну масу і високий вміст подвійних зв'язків, які в подальшому будуть застосовуватись для кополімеризації з акрилатними мономерами. ФА суттєво підвищує міцність кополімерів у твердому стані завдяки ароматичному фрагменту. При виборі мономерів важливими критеріями було й те, що обидва ангідриди виробляють у промисловості у великій кількості, вони є доступними, добре зберігаються, мають низьку токсичність.

Для синтезу ПГМФ застосовано співвідношення компонентів МА:ФА:ЕГ=1:1:2. ЕГ введено у надлишку 10%, тому, що частина ЕГ знаходиться у вигляді пари, а для отримання олігоестеру з найбільшим ступенем ПК необхідно забезпечити стехіометричне співвідношення компонентів реакції [124].

На другій стадії було проведено модифікацію ПГМФ шляхом введення широкого кола модифікаторів різного типу:

- ацетилацетонати:  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- ацетати:  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}(\text{Ac}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- нітрогеновмісні сполуки: 1,10-фенантролін, N,N-диметилетаноламін, анілін, амідол, *n*-аміноацетофенон, *o*-амінофенол, *n*-амінофенол, N,N-дифеніламін, етилендіамін, N,N-диметил-*n*-фенілендіамін сульфат, гексаметилендіамін, 1,2,3-бензотриазол, триетаноламін, *o*-толуолсульфамід, N,N-диметилформамід, карбамід, N,N'-дифенілтіосечовина, дифенілкарбазид, фенілгідазин, гідазин гідрат;
- біметалеві комплекси германію (IV) – цинку/кобальту (II)/нікелю (II)/купруму (II) з ксиларовою (тригідроксидикарбоною) кислотою;
- гетерометалічні супрамолекулярні солі з тартратогерманатними (станнатними) аніонами і 1,10-фенантроліновим (phen)/2,2'-біпіридиновим (біру) катіонами 3d-металів.

Модифікатори додавали у широкому діапазоні їх концентрацій від 0,01 до 1 моль/л [124, 126-128]. Попередньо, для вирішення проблеми приготування розчинів з м-ПГМФ, де вміст модифікатора є надвисоким, було розроблено спеціальну методику змішування компонентів за допомогою ультразвука. Відзначено, що навіть при вмісті модифікатора 0,1 моль/л м-ПГМФ повністю розчиняється в ММА, але процес відбувається протягом тривалого часу від 2-3 діб до 5-6 місяців. Це не дає можливості дослідити кінетику кополімеризації, тому що при розчиненні м-ПГМФ у ММА, в якому вже присутній ПБ, кополімеризація починається навіть при відносно низькій температурі. У зв'язку з цим спочатку м-ПГМФ було розчинено в ММА, а потім додано ПБ. При цьому повне розчинення відбувалося за 3-4 доби, тобто не надвисокий час для початку радикальної кополімеризації. Подальша обробка суміші ультразвуком сприяла швидкому розчиненню компонентів,

однак значно підвищила температуру композиції. В зв'язку з цим, ММА було поділено на 2 частини: в першу було додано м-ПГМФ для розчинення під дією ультразвуку, у другій - розчинено ПБ і змішано з готовим розчином м-ПГМФ і першою частиною ММА. Перевагою такої методики є можливість її застосування для інших систем, у яких спостерігається обмежена термодинамічна сумісність компонентів або надвеликий час їх розчинення [125].

Введення досліджених модифікаторів сприяло підвищенню в'язкості поліестерів у 2-3 рази у порівнянні з немодифікованим ПГМФ. Тому слід було переконатися, що в ході модифікації не відбувається руйнування подвійних зв'язків, які в подальшому повинні приймати участь у кополімеризації з акрилатними мономерами. Для цього використали метод ІЧ-спектроскопії. На рис. 3.2. зображений ІЧ-спектр немодифікованого ПГМФ.

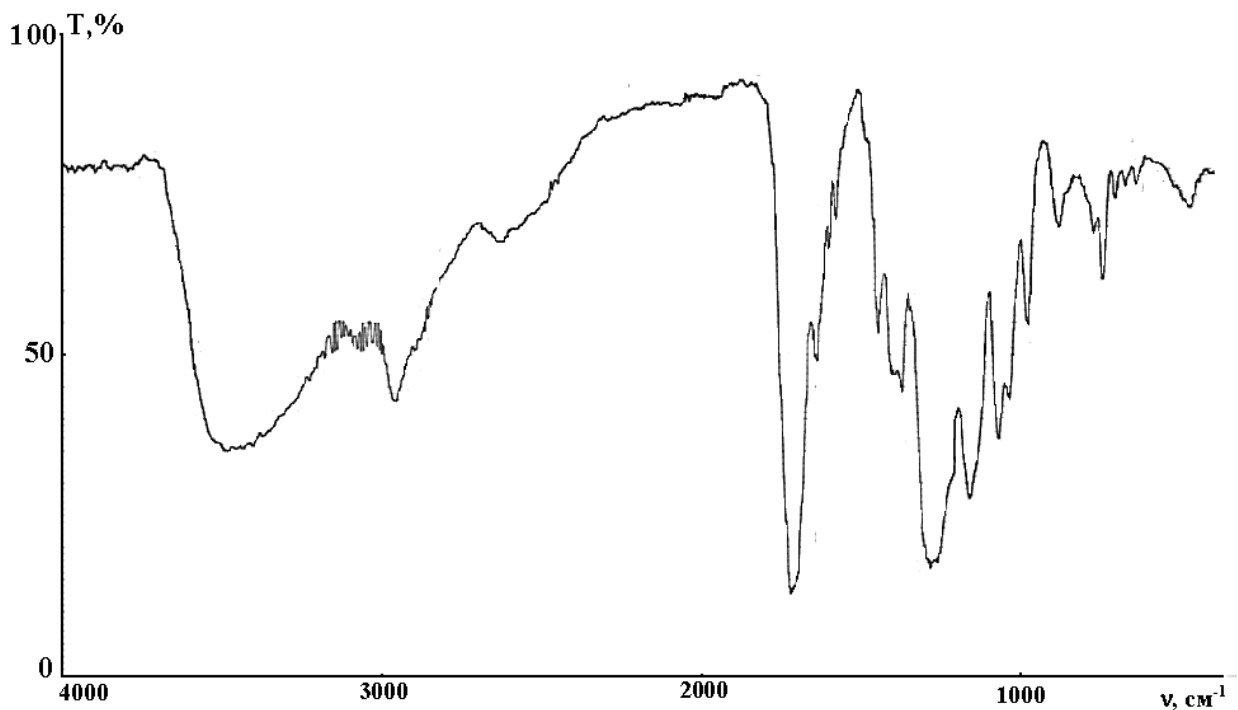


Рис. 3.2. ІЧ-спектр ПГМФ без модифікатора.

ІЧ-спектр немодифікованого ПГМФ має характерні смуги коливання, що притаманні естерам, утвореним з  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених та ароматичних кислот зі спиртами:

Тип коливання	Область поглинання, $\text{cm}^{-1}$ [129]	ПГМФ
$\nu$ (C-H) в ЕГ	2940-2915 2870-2845	2940
$\nu$ (C-H) в МА $\nu$ (C-H) в $\text{C}_6\text{H}_5$ ФА	3080-3030	3030
$\nu$ (C=O) в ненасичених естерах	1730-1715	1730
$\nu$ (C=C) кон'югованих з C=O	1660-1580	1640
$\nu$ (C-O-C) в складних естерах	1180-1130 1310-1250	1180 1250

Порівнюючи ІЧ-спектри немодифікованого ПГМФ (рис. 3.2) зі зразком, який модифікували  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.3), можна бачити, що інтенсивність смуги валентних коливань C=C- зв'язків ( $\nu_{\text{C=C}}=1640 \text{ cm}^{-1}$ ) по відношенню до найбільш інтенсивної смуги валентних коливань C=O- зв'язків ( $\nu_{\text{C=O}}=1730 \text{ cm}^{-1}$ ) після модифікації майже не змінилася. Цей факт засвідчує, що в ході модифікації фрагменти малеїнового ангідриду залишилися незмінними і руйнування C=C- зв'язків не відбулося.

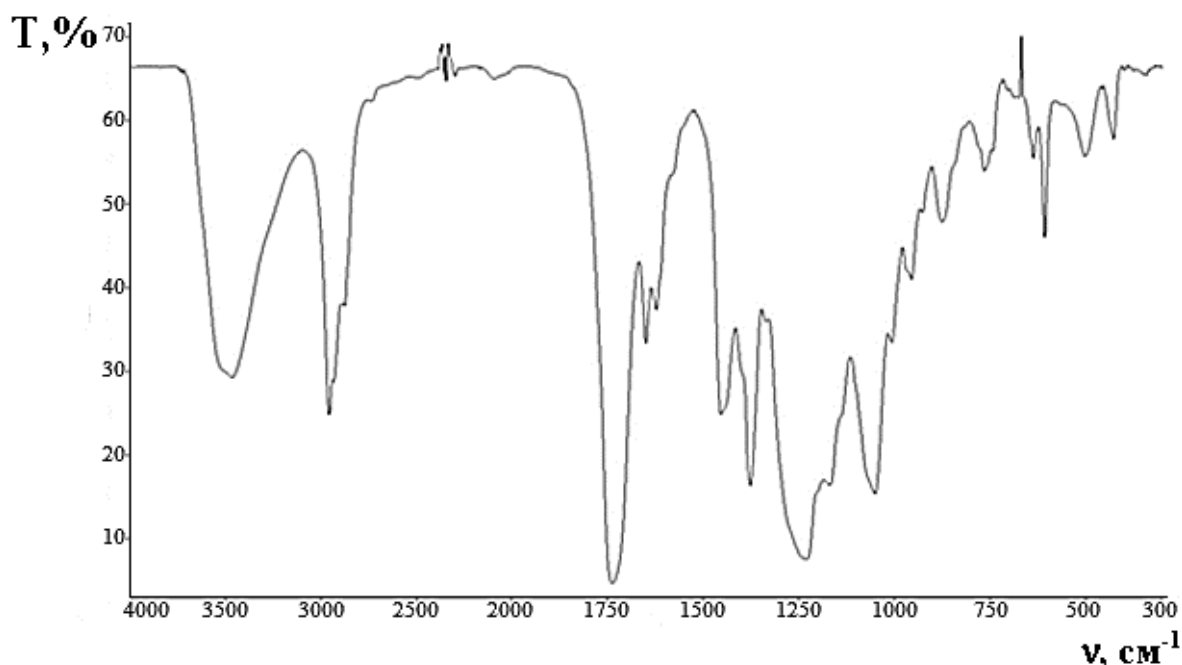


Рис. 3.3. ІЧ-спектр м-ПГМФ, модифікованого ацетилацетонатом кобальту.

Окрім того аналіз ІЧ-спектрів показав, що у зразку, модифікованому  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , відбувається доволі суттєвий зсув смуги валентних коливань

C=O- зв'язків ( $\Delta\nu_{C=O} = - 20 \text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про взаємодію металокомплексу з карбонільними групами ПМГФ. Така взаємодія відбувається внаслідок утворення донорно-акцепторних комплексів між карбонільними групами поліестеру та атомами металу:  $>C=O: \rightarrow Co(acac)_2$ . Утворення таких комплексів широко описано в літературі, наприклад, відомо, що взаємодія карбонільної групи MMA із  $SnCl_4$  викликає зсув смуги валентних коливань групи C=O  $\Delta\nu_{C=O} = - 22 \text{ см}^{-1}$  [129]. Утворення подібних комплексів за рахунок не однієї, а декількох груп  $>C=O$  різних олігомерних молекул, ймовірно, і є причиною збільшення в'язкості поліестерів після додавання модифікаторів.

Потрібно зауважити, якщо взаємодія  $Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$  з карбонільними групами ФА не впливає на здатність до подальшої кополімеризації ПМГФ, то у випадку поліестерних фрагментів МА має місце кон'югація подвійних зв'язків C=C з карбонільною групою. Тому взаємодія C=O групи МА з металосполукою призведе до одночасного перерозподілу електронної густини вздовж всієї кон'югованої системи, у тому числі і на зв'язках C=C у бік зменшення, що сприятиме їх розриву. Як наслідок, в такій системі можна очікувати збільшення швидкості кополімеризації порівняно із немодифікованим поліестером. Це підтверджують і дані ІЧ-спектроскопії: на спектрі зразка, в який додано  $Co(acac)_2 \cdot 2H_2O$ , смуга коливань подвійного зв'язку розщеплюється на дублет, що прямо вказує на вплив модифікатора. Відомо, що такий активуючий вплив чинять металосполуки, в яких атом металу (це переважно d-метали) є координаційно-ненасиченим і має вакантні орбіталі (кислоти Льюїса). Часто утворення подібних міжмолекулярних комплексів між металосполукою і мономером призводить до збільшення реакційної здатності останнього у полімеризаційних процесах [129], проте на швидкість реакції впливає не лише природа металу, а й інші фактори: концентрація металокомплексу, лігандне оточення, будова самого мономеру тощо. Тому узагальнені висновки щодо впливу металовмісних модифікаторів навряд чи можливі. Для кожного модифікатора необхідно проводити окреме

дослідження його поведінки у полімеризаційних процесах, особливо якщо він є новим і до сих пір не був застосований для подібних цілей.

Встановлено, що всі досліджені модифікатори дозволяють отримати прозорі, реакційно здатні до радикальної кополімеризації олігомери, що розчиняються у ММА та інших акрилатах не менше 50 мас. %, за винятком сполук ацетилацетонату стануму та ацетату плюмбуму. При модифікації ними, спостерігалось утворення тонкодисперсної суспензії білого кольору. В деяких випадках, при використанні  $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Al(acac)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Mg(acac)_2$ , в'язкість продукту була надвеликою, що змусило зменшити кількість модифікатора на порядок з 1 до 0,1 моль/л [128].

З аналізу результатів попередніх робіт [55-56], проведених на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ ім. І.І. Мечникова, у тому числі здобувачем, слід очікувати суттєвої зміни швидкості та температурного коефіцієнту реакції кополімеризації отриманих м-ПГМФ з акрилатами на початкових стадіях навіть при відносно невеликій кількості модифікатора. Тому, доцільно було продовжити дослідження впливу вище наведених модифікаторів ПГМФ на процеси кополімеризації. Наявність великої кількості подвійних зв'язків в ПГМФ передбачає його велику реакційну здатність, а також вплив на значення температурного коефіцієнту цієї реакції. Усі отримані м-ПГМФ виявилися здатними до радикальної кополімеризації у присутності органічних пероксидів, що детально описується у наступному розділі.

### *Висновки до розділу 3*

1. Реакцією поліконденсації МА, ФА та ЕГ синтезовано ПГМФ. В процесі синтезу проведено їх модифікацію шляхом додавання модифікаторів різної природи: металокомплексних (ацетатів, ацетилацетонатів, нових супрамолекулярних солей) та нітрогеновмісних сполук.
2. Визначено максимальну розчинність модифікаторів в метакрилатах для подальшої радикальної кополімеризації з ними. Для збільшення розчинності металовмісних модифікаторів застосовано метод ультразвукового диспергування.
3. Виявлено, що всі вивчені модифікатори підвищують глибину поліконденсації ПГМФ і збільшують в'язкість отриманих м-ПГМФ.
4. Методом ІЧ-спектроскопії на прикладі ацетилацетонату кобальту (II) встановлено факт взаємодії карбонільних груп ПГМФ з металокомплексними модифікаторами.



**РОЗДІЛ 4**  
**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСІВ**  
**КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МОДИФІКОВАНИХ**  
**ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ З МЕТАКРИЛАТАМИ**

**4.1. Дослідження кінетики радикальної кополімеризації модифікованих**  
**ацетатами та ацетилацетонатами поліглікольмалеїнатфталатів з**  
**метакрилатами**

Основною задачею введення модифікаційних добавок було зменшення температурного коефіцієнту реакції подальшої кополімеризації м-ПГМФ з акрилатами, при цьому бажано, щоб швидкості реакції залишалися на прийнятному рівні. Значення температурного коефіцієнту в практичному аспекті є важливим для реалізації безпечних умов затвердження композитних матеріалів великих розмірів.

ПГМФ, модифіковані ацетатами та ацетилацетонатами, були використані для подальшої радикальної кополімеризації з ММА та ТГМ-3 при температурах 50 та 60 °С. Співвідношення комономерів складало 1:1. Ініціатором процесу слугував ПБ з концентрацією 0,1 моль/л. Концентрація модифікуючого агента складала 1 моль/л, виявлено, що при такому вмісті зберігається здатність до розчинення в метакрилатах і подальшої кополімеризації з ними, за винятком сполук стануму, плюмбуму та кобальту, яка була на порядок нижчою, це дозволило знизити в'язкість отриманого олігоестеру і таким чином збільшити розчинність в метакрилатах. Результати досліджень наведені в табл. 4.1 та 4.2 для ММА та ТГМ-3, відповідно.

З даних табл. 4.1. можна бачити, що серед сполук, які були взяті для модифікації, лише ацетилацетонати кобальту та міді забезпечують значення температурного коефіцієнту нижче, ніж за відсутності модифікатора. Решта сполук підвищують  $\gamma$ . В цілому зауважено, що ацетилацетонати дають нижчі показники  $\gamma$  порівняно з ацетатами. Найкращий результат проявляє

$\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , хоча його вміст в м-ПГМФ був на порядок меншим решти ацетилацетонатів. При цьому, він виявив не лише низьке значення  $\gamma$ , а й забезпечив підвищення швидкості процесу в 2 рази порівняно з його відсутністю. Решта досліджених металовмісних сполук кополімеризуються з меншими швидкостями.

Така особливість  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  може бути пов'язана з тим, що він збільшує швидкість розкладу ПБ з утворенням вільних радикалів, тому такі системи (ацетилацетонат + ПБ) часто застосовують для радикальної (ко)полімеризації [130]. Друга причина може бути пов'язана з його взаємодією з ПГМФ в процесі модифікації, що було показано методом ІЧ-спектроскопії у попередньому розділі. Це питання потребує додаткових досліджень, але на разі можна з впевненістю сказати, що  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  є найефективнішим модифікатором ПГМФ і може бути рекомендований до застосування у разі кополімеризації з ММА.

Таблиця 4.1

**Початкова швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ММА та температурний коефіцієнт реакції. [Модифікатору] = 1 та \*0,1 моль/л.**

**Ініціатор – ПБ. [ПБ] = 0,1 моль/л**

Модифікатор	$W, \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50 °C	60 °C	
Без модифікатору	0,14	0,30	2,1
* $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,29	0,59	2,0
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	0,09	0,17	2,0
$\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,04	0,09	2,2
* $\text{Al}(\text{acac})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,06	0,17	2,6
* $\text{Mg}(\text{acac})_2$	0,04	0,11	2,7
$\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,15	2,9
* $\text{Sn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02	0,06	2,9
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,05	0,19	3,5
$\text{Na}(\text{Ac}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,25	4,3
* $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,04	0,24	5,0

При зміні комомеру на ТГМ-3 (табл. 4.2) найменше значення  $\gamma$  виявляє  $\text{Al}(\text{acac})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , хоча у випадку ММА він не мав такої особливості. Це

вказує на те, що природа метакрилатного комомера суттєво впливає на механізм реакції радикальної кополімеризації. Швидкості процесу у випадку ТГМ-3 для всіх м-ПГМФ були нижчими, ніж для немодифікованого зразку. Проте варто зауважити, що ацетилацетонат алюмінію є ефективним модифікатором саме для ТГМ-3, оскільки дає низьке значення  $\gamma$ , при цьому такий ефект він забезпечує при доволі малому вмісті в системі.

Таблиця 4.2

**Початкова швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3 та температурний коефіцієнт реакції. [Модифікатору]= 1 та \*0,1 моль/л.**

**Ініціатор – ПБ. [ПБ] = 0,1 моль/л**

Модифікатор	$W, \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50 °С	60 °С	
Без модифікатору	0,94	1,99	2,1
*Al(acac) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,21	0,40	2,0
*Co(acac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,28	0,61	2,2
Cu(acac) <sub>2</sub>	0,64	1,40	2,2
Ni(Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,49	1,11	2,2
Cu(Ac) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,75	1,88	2,5
*Pb(Ac) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,81	2,57	3,2
Co(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,24	1,03	4,2
Na(Ac)·3H <sub>2</sub> O	0,84	3,61	4,3
*Sn(acac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,71	3,88	4,6
*Mg(acac) <sub>2</sub>	0,37	2,64	7,0

Як видно з табл. 4.2 найменше значення температурного коефіцієнту реакції радикальної кополімеризації з ТГМ-3 спостерігається при модифікації Al(acac)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, але отриманий олігомер має дуже високу в'язкість і обмежену розчинність в акрилатах.  $W_{\text{поч}}$  з ТГМ-3 в декілька разів вища у порівнянні з ММА, а значення температурного коефіцієнту реакції радикальної кополімеризації на початкових стадіях приблизно однакові для кожного окремого модифікатора. В усіх випадках, як для кополімеризації з ММА, так і з ТГМ-3 спостерігається зниження  $W_{\text{поч}}$  для наведених у табл. 4.1 та 4.2 модифікаторів [128].

На наступному етапі був проведений пошук ініціюючої системи

кополімеризації, яка б сприяла збільшенню ступеню конверсії подвійних зв'язків та забезпечувала б отримання полімерних матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками. У науковій літературі, практично в усіх роботах по дослідженню таких систем [130] однією з найефективніших вважається, як було зазначено вище, система ПБ + ацетилацетонат. Застосування  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обмежується його низькою розчинністю в компонентах системи. Для подолання цієї проблеми нами було запропоновано способи підвищення розчинності кобальтового хелату: кип'ятіння до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  з  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; з ацетилацетоном та без нього, а також з  $\text{CaCl}_2$ . Визначено, що найкращі умови розчинності  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  спостерігаються при застосуванні надлишку хелату за умов попереднього кип'ятіння його в ММА в присутності ацетилацетону та безводного сульфату натрію. Таким чином, концентрацію металокомплексу у розчині було підвищено з  $0,02$  моль/л до  $0,33$  моль/л [124].

Окрім  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  також було обрано  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , який має набагато вищу розчинність в мономері, а за активуючою здатністю не набагато поступається кобальтовому хелату, а також ацетилацетонати  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Кінетика радикальної полімеризації досліджувалась за умов максимального вмісту активаторів в системі. Для  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вона складала  $0,02$  моль/л, для  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  –  $0,07$  моль/л. Процес здійснено за трьох температур:  $40$ ,  $50$ ,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Металокомплекси вводили у кількості, що відповідає їх максимальній розчинності при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в ММА [124]. Кінетичні характеристики реакції радикальної кополімеризації на початкових стадіях представлені у табл. 4.3.

Як видно з табл. 4.3, найбільша швидкість кополімеризації ММА спостерігається при застосуванні найбільш концентрованих розчинів  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  після кип'ятіння з  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При таких умовах відбувається часткове окиснення з переходом  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  (рожеве забарвлення розчину змінюється на зелене), що ймовірно збільшує розчинність. Якщо не піддавати додатковій обробці розчин активатора в мономері, то найбільшу швидкість при максимальному вмісті активатора забезпечує  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

Таблиця 4.3

**Кінетичні характеристики кополімеризації ПГМФ з ММА  
за різних температур. Ініціатор - система ПБ + ацетилацетонат.**

**[ПБ] = 0,1 моль/л**

Активатор	[Акт.], моль/л	W, · 10 <sup>3</sup> моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>			Температурний коефіцієнт γ
		40 <sup>0</sup> С	50 <sup>0</sup> С	60 <sup>0</sup> С	
Без активатора	-	0,03	0,14	0,31	2,1
Fe(асас) <sub>3</sub>	0,07	0,23	0,45	0,92	2,0
Cr(асас) <sub>3</sub>	0,5	0,06	0,13	0,26	2,1
Co(асас) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,02	0,08	0,28	0,59	2,1
***Co(асас) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,25	0,27	0,58	1,28	2,2
**Co(асас) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,28	0,3	0,66	1,45	2,2
*Co(асас) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,33	0,33	0,76	1,61	2,2
Cu(асас) <sub>2</sub>	0,03	0,05	0,11	0,23	2,2
Zr(асас) <sub>4</sub>	0,02	0,13	0,21	0,37	1,7
Ni(асас) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,01	0,13	0,2	0,33	1,6

\*Прогрітий до 100 °С з Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і ацетилацетоном;

\*\*прогрітий до 100 °С з Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без ацетилацетону;

\*\*\*прогрітий до 100 °С з CaCl<sub>2</sub>.

Порівнюючи активуючу здатність Fe(асас)<sub>3</sub> і Co(асас)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O можна відмітити, що Fe(асас)<sub>3</sub> по ефективності незначно поступається Co(асас)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, в якого розчинність нижче і тому максимальна швидкість кополімеризації з ММА в 5 разів вища. Також було досліджено вплив температури на полімеризацію ММА при максимальному вмісті ініціатора і активатора одночасно (рис. 4.1).

Як видно з рис. 4.1, присутність активатора не тільки значно збільшує швидкість полімеризації, але й змінює характер кривої, а також дозволяє проводити процес при відносно низьких температурах, близьких до кімнатної. Для систем, що представлені на рис. 4.1, при дослідженні кінетики реакції кополімеризації, в якості активатора застосовано тільки розчин Co(асас)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O після попередньої обробки з концентрацією 0,33 моль/л. При максимальному насиченні розчину Co(асас)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в ММА найбільше значення швидкості

складає  $1,075 \cdot 10^3$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, що майже в 6 разів вище для звичайних систем [124].

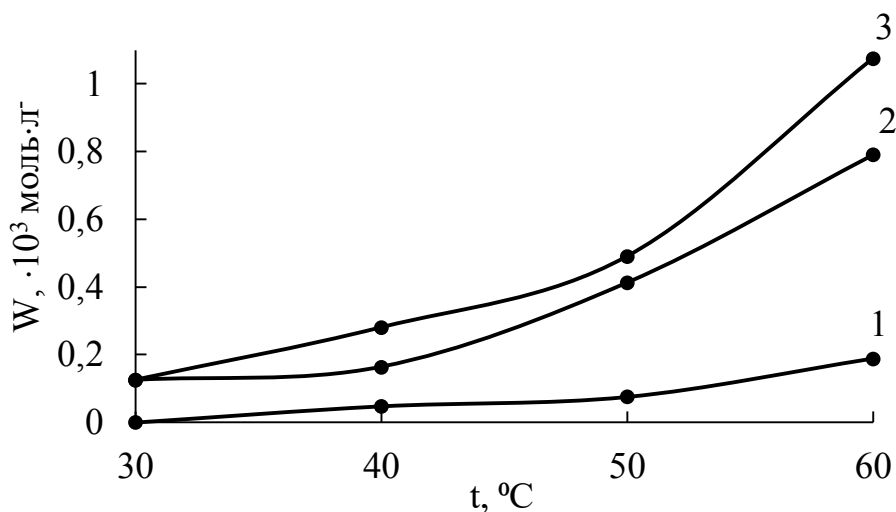


Рис. 4.1. Залежність швидкості реакції кополімеризації від температури  
1 – без активатора, 2 – насичений розчин  $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  без попередньої обробки в ММА, 3 – насичений розчин  $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з попередньою обробкою кип'ятінням його в ММА з ацетилацетоном.

Вміст  $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 0,33 моль/л, ПБ = 0,25 моль/л.

Систему ПБ +  $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  було застосовано для радикальної кополімеризації м-ПГМФ з іншими метакрилатними мономерами (МГФ-9 та ТГМ-3). Для визначення впливу ароматичного фрагменту ФА на  $W_{\text{поч}}$  ненасичених олігоестерів, було отримано поліглікольмалеїнат (ПГМ) у мольному співвідношенні компонентів МА та ЕГ 1:1 [124].

Для оцінки впливу хелату паралельно оцінювали кінетичні параметри процесу без його участі. Як модифікатори м-ПГМФ було додано 1,10-фенантролін, 1,2,3-бензотриазол, N,N-дифеніламін. Результати експерименту наведено в табл. 4.4.

Як видно з табл. 4.4, додавання  $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  завжди істотно збільшує швидкість кополімеризації і змінює температурний коефіцієнт реакції  $\gamma$ , хоча ці зміни не однозначні - для системи ПГМ-ММА добавка  $\text{Co}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  призводить до того, що  $\gamma$  несуттєво збільшується, а для ПГМФ-ММА та ТГМ-

3-ММА - істотно знижується. Найбільше зниження температурного коефіцієнту у 1,6 разів спостерігається при додаванні хелату в систему ПГМФ-ММА, порівняно за його відсутності [124]. В результаті хімічної модифікації ПГМФ, діапазон зміни  $\gamma$  для вивчених систем становить від 1,4 до 9,5.

Таким чином з наведених досліджень слідує, що на значення температурного коефіцієнта впливає як природа метакрилатної складової, так і наявність або відсутність активатора ( $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при кополімеризації з ММА у присутності ПБ.

Таблиця 4.4

**Кінетичні характеристики кополімеризації систем метакрилат + ММА та м-ПГМФ + ММА за різних температур. Ініціатор – ПБ.  $S_{\text{ПБ}}=0,1$  моль/л.**

**\*Ініціатор - система ПБ + \*\* $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

**$[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0,08$  моль/л.**

<u>Метакрилат</u> Модифікатор	[Мод.] в м- ПГМФ, моль/л	$W, \cdot 10^3$ моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>			Температурний коефіцієнт $\gamma$
		40°C	50°C	60°C	
<i>Другий компонент ММА</i>					
МГФ-9	-	0,06	0,12	0,25	2,0
*МГФ-9	-	0,11	0,51	2,19	4,3
ТГМ-3	-	0,11	0,20	0,34	1,7
*ТГМ-3	-	0,20	0,25	0,31	1,3
ПГМ	-	0,10	0,29	0,90	3,0
*ПГМ	-	0,12	0,40	1,29	3,2
ПГМФ	-	0,08	0,18	0,39	2,2
*ПГМФ	-	0,34	0,46	0,62	1,4
<i>Перший компонент м-ПГМФ</i>					
ММА	-	0,06	0,14	0,30	2,1
<u>ММА</u> 1,10-Фенантролін	0,50	0,32	0,48	0,77	1,5
<u>ММА</u> *1,10-Фенантролін	0,50	0,42	0,89	1,87	2,1
<u>ММА</u> 1,2,3-Бензотриазол	1,00	0,03	0,35	3,38	9,5
<u>ММА</u> N,N-дифеніламін	0,07	0,05	0,26	1,20	4,5

\*\* прогрітий до 100 °С з  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  без ацетилацетону.

Для практичного застосування найбільш цікавими є системи з мінімальним значенням  $\gamma$ , який спостерігається при застосуванні як модифікатора, 1,10-фенантроліну. Тому представляло інтерес більш детальне дослідження цього модифікатора, а саме залежність кінетичних параметрів від його вмісту в м-ПГМФ, концентрація 1,10-фенантроліну при цьому варіювалась у межах 0,05- 0,5 моль/л (рис. 4.2).

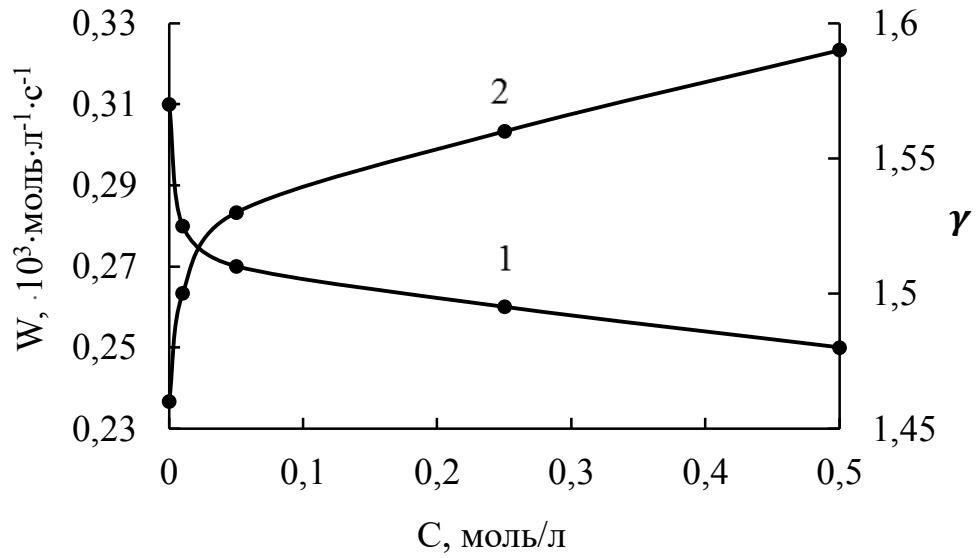


Рис. 4.2. Залежність початкової швидкості кополімеризації м-ПГМФ з ММА (1) та температурного коефіцієнту реакції (2) від вмісту 1,10-фенантроліну.

Як видно з рис. 4.3, уведення до ПГМФ 1,10-фенантроліну зменшує як  $W_{\text{поч}}$ , так і  $\gamma$  кополімеризації, але при підвищенні вмісту модифікатора від 0,05 моль/л до 0,5 моль/л зміна відбувається не більш ніж на 10%.

Відомо, що дія 1,10-фенантроліну у радикальних процесах полягає у пришвидшенні розкладу пероксиду бензоїлу (рис. 4.3) [132].



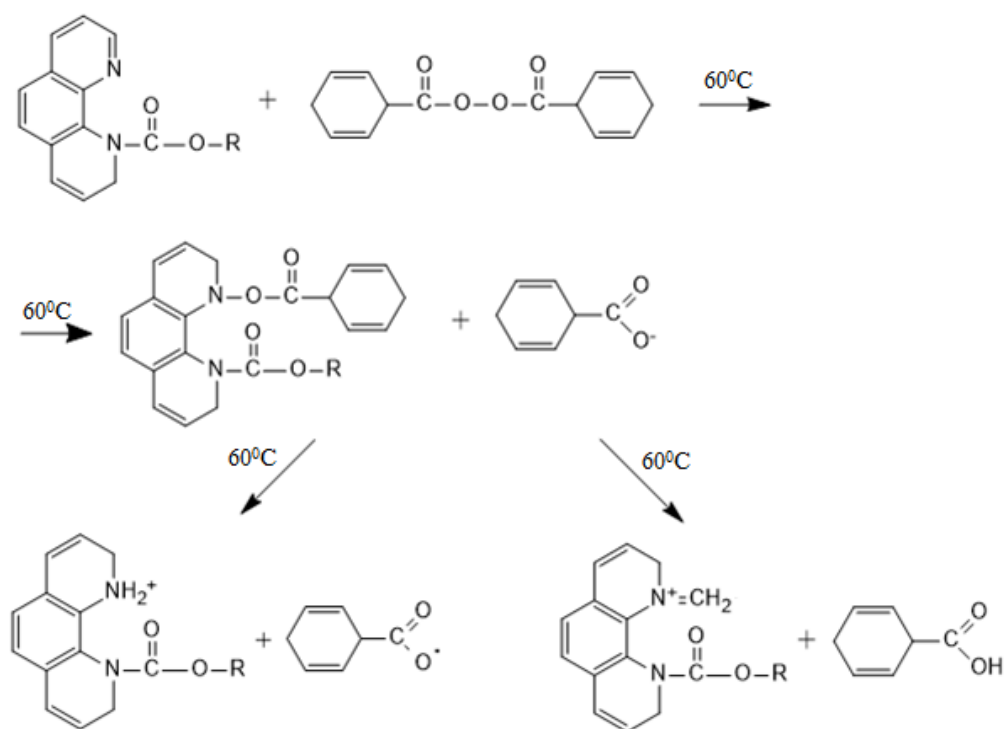


Рис. 4.3. Процес утворення вільних радикалів при кополімеризації м-ПГМФ з ММА в присутності ПБ під дією похідного 1,10-фенантроліну [126].

Можна припустити, що такий самий механізм діє і при кополімеризації м-ПГМФ з ММА. Відбувається утворення вільних радикалів з фрагментів ПБ, які активують подвійний зв'язок м-ПГМФ. Така схема демонструє, що додаток модифікатора має бути доволі великим, бо активуючу дію розкладу пероксиду забезпечують саме ті групи, що не прореагували з ПГМФ.

Для оцінки практичних значень  $\gamma$  для досліджених систем, було зроблено розрахунки максимального об'єму тонкошарової сферичної форми, за умов проведення кополімеризації при 60 °С та подальшому інтенсивному охолодженні. Максимально допустиму температуру при якій відсутній ризик руйнування зразка, прийнято за 90 °С, тому що температура кипіння ММА складає 100 °С.

Розрахунок проведено за допомогою методики комп'ютерного моделювання [106]. Результати представлені на рис. 4.4.

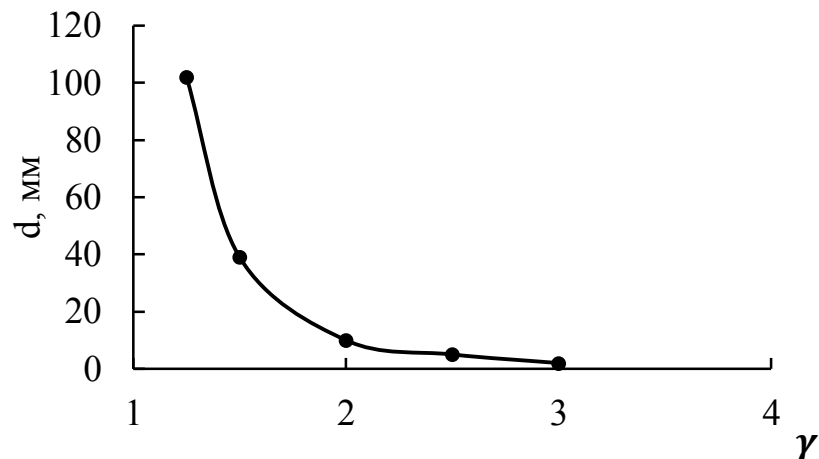


Рис. 4.4. Залежність діаметру тонкошарової сферичної форми, що досягає критичної температури (90 °С) від температурного коефіцієнту при кополімеризації м-ПГМФ з ММА.

Як видно з рис. 4.4, навіть незначне зниження  $\gamma$  дозволяє суттєво підвищити безпечно затвердження системи більшого розміру. Для систем з великим вмістом 1,10-фенантроліну та з найнижчим температурним коефіцієнтом реакції було розраховано максимальний об'єм циліндру з  $h=r$ , він склав 33 та 1600 см<sup>3</sup> відповідно.

Також були проведені розрахунки для зразків сферичної форми при інтенсивному охолодженні ( $\alpha = 40 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ ) стандартних систем ПГМФ з ММА та активованих ацетилацетонатом кобальту (II), і показано, що максимальний об'єм 50% розчину ПГМФ у ММА для безпечного формування блоку при 60 °С складає 18 см<sup>3</sup> у випадку немодифікованого ПГМФ, тоді як у випадку застосування як активатора  $\text{Co}(\text{acac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 65 см<sup>3</sup>. Для циліндричної форми, в якій висота дорівнює радіусу ( $h=r$ ), об'єм складає 85 та 307 см<sup>3</sup> відповідно. Значне збільшення об'єму циліндру пояснюється, саме низьким значенням  $\gamma$ .

Було визначено деякі фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів: ударну міцність, твердість, густину, температуру склування. Твердість отриманих зразків складала - 10-15 Н·м, температура склування - 90-120 °С, густина - 1,20-1,22 г/см<sup>3</sup>, ударна міцність - 12 КДж/м<sup>2</sup> [124]. Таким

чином можна засвідчити, що введення модифікаторів не погіршує властивості полімерних матеріалів.

#### **4.2. Кінетичні дослідження радикальної кополімеризації модифікованих нітрогеновмісними сполуками поліглікольмалеїнатфталатів з ММА**

Відомо, що крім солей жирних кислот та ацетилацетонатів d-металів як активатори розкладу пероксиду для радикальної полімеризації, можна застосовувати аміни. Попередні дослідження, здійснені з 1,10-фенантроліном (табл. 4.4), підтвердили, що при цьому не тільки підвищується швидкість, а й суттєво знижується температурний коефіцієнт реакції радикальної кополімеризації. Тому метою подальших досліджень було перевірити ефективність застосування інших нітрогеновмісних сполук (амідів та гідразидів), як модифікаторів ПГМФ для подальшої їх кополімеризації з ММА за присутності ПБ як ініціатора.

Додавання нітрогеновмісних сполук підвищує швидкість поліконденсації при синтезі ПГМФ, час досягнення постійного значення кислотного числа суміші зменшується у 2-3 рази. Також додавання у значній кількості модифікатора (0,1 моль/л) при ПК суміші МА та ФА з ЕГ дозволяє отримати ненасичений олігоестер, для якого температурний коефіцієнт реакції його радикальної кополімеризації на початковій стадії з ММА суттєво знижується. При цьому, збільшується в'язкість м-ПГМФ, порівняно з немодифікованим. Слід відзначити зниження термодинамічної сумісності модифікованих олігомерних продуктів з ММА, що може пояснюватися підвищенням їх полярності, за рахунок введення додаткових функціональних груп. Саме тому, для вивчення кінетики радикальної кополімеризації з ММА був використаний відносно інертний розчинник з високою температурою кипіння 150 °С – циклогексанон (ЦГ), у кількості 50% від суміші. Для всіх досліджених нітрогеновмісних показана можливість введення їх у значній

кількості для отримання однорідного ненасиченого олігомеру, який здатний до кополімеризації з ММА [127].

Кінетичні характеристики радикальної кополімеризації м-ПГМФ з ММА представлені в табл. 4.5. У всіх випадках спостерігається зниження  $W_{\text{поч}}$  в широкому діапазоні: з  $211 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (при застосуванні ПГМФ модифікованого аніліном) та до  $14,8 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> – якщо модифікатор *n*-амінофенол. Цей ефект можна пояснити інгібувальною дією функціональних груп, що містять нітроген, на процес ланцюгової кополімеризації, що відбувається за вільно-радикальним механізмом. Для половини вивчених систем модифікатор не суттєво впливає на значення температурного коефіцієнта реакції. З іншого боку, для деяких зразків зміна температурного коефіцієнта дуже істотна.

Серед вивчених амінів найбільш ефективним модифікатором є *n*-аміноацетофенон, оскільки має найнижчий температурний коефіцієнт. У той же час, слід зазначити, що *n*-амінофенол та *o*-амінофенол збільшують температурний коефіцієнт реакції більш ніж вдвічі. Тобто, сама по собі наявність аміної групи не є визначальним фактором. Проте, слід зазначити, що у всіх випадках найбільш високі значення температурного коефіцієнта реакції (вищі за 2,5) спостерігаються виключно при застосуванні в якості модифікаторів первинних амінів [127].

Надзвичайно високий температурний коефіцієнт реакції для гексаметилендіаміну може бути пояснений його високою гігроскопічністю і, відповідно, підвищеною гігроскопічністю модифікованих ним олігоестерів. При кополімеризації з ММА, олігомер поступово позбавляється молекул води і реакція стає багатоступінчастою, що варіює узагальнене значення температурного коефіцієнту реакції.

Дуже добрі результати спостерігаються при використанні як модифікатора гідразин гідрату. У той же час, модифікація фенілгідразином практично не впливає на зниження температурного коефіцієнта, а амідни та похідні гідразину знижують температурний коефіцієнт реакції до значення  $\gamma =$

1,65. Найкращі результати його максимального зниження, як видно з табл. 4.5, спостерігається при модифікації *o*-толуолсульфамідом [127].

Таблиця 4.5

**Кінетичні характеристики радикальної кополімеризації м-ПГМФ з ММА. Ініціатор – ПБ. [ПБ]=0,01 моль/л, [Модифікатора]=0,1 моль/л. Розчинник – циклогексанон 50% від суміші.**

Модифікатор	W, 10 <sup>6</sup> ·моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		Температурний коефіцієнт $\gamma$
	50 <sup>0</sup> C	60 <sup>0</sup> C	
Без модифікатору	143,30	307,20	2,10
<i>O</i> -толуолсульфамід	85,80	141,90	1,65
Гідразин гідрат	35,60	59,40	1,66
<i>l</i> -аміноацетофенон	77,80	132,00	1,70
N,N-дифеніламін	14,80	25,50	1,72
N,N-Диметилформаїд	14,80	25,50	1,72
Амідол	56,10	105,60	1,90
Фенілгідразин	16,10	32,00	1,98
1,2,3-Бензотриазол	17,10	34,60	2,00
N,N-дифенілтіосечовина	72,60	14,80	2,00
N,N-диметил- <i>n</i> -фенілендіамін сульфат	21,40	41,20	2,00
Етилендіамін	7,20	14,80	2,10
Карбамід	39,60	85,80	2,16
Дифенілкарбазид	27,30	61,00	2,20
Триетаноламін	64,00	168,30	2,62
Анілін	70,90	211,20	3,00
<i>l</i> -амінофенол	29,00	148,00	4,10
<i>O</i> -амінофенол	75,00	330,00	4,30
N,N-диметилетаноламін	23,00	330,00	14,00
Гексаметилендіамін	66,00	99,00	15,00

Цей факт виявився для нас дещо несподіваним, оскільки вплив амідів на процеси ініціювання органічними пероксидами при радикальній кополімеризації, згідно літературних даних, є значно меншим, у порівнянні з амінами. Це питання потребує окремої серії дослідів для подальшого вивчення, проте детальне дослідження впливу амідів не входило до завдань даної роботи.

Таким чином, з досліджених сполук найбільш ефективними модифікаторами ПГМФ є *n*-аміноацетофенон та гідразин гідрат, а *o*-толуолсульфамід не може бути рекомендований як модифікатор, бо модифікований ним ПГМФ має обмежену розчинність в ММА [127].

За згаданою вище методикою комп'ютерного моделювання розподілу температури при кополімеризації, при змінюванні температурного коефіцієнту реакції кополімеризації модифікованого ПГМФ з ММА без наповнювача та з додаванням епоксидної крихти в якості наповнювача, при максимально допустимій температурі нагрівання 90 °С та коефіцієнті повітряної конвекції  $a = 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{°С}^{-1}$ . Наповнювач з одного боку поглинає тепло, а з іншого - збільшує максимально допустимий об'єм. Зв'язок розрахованого об'єму циліндра з температурним коефіцієнтом реакції представлений на рис. 4.5.

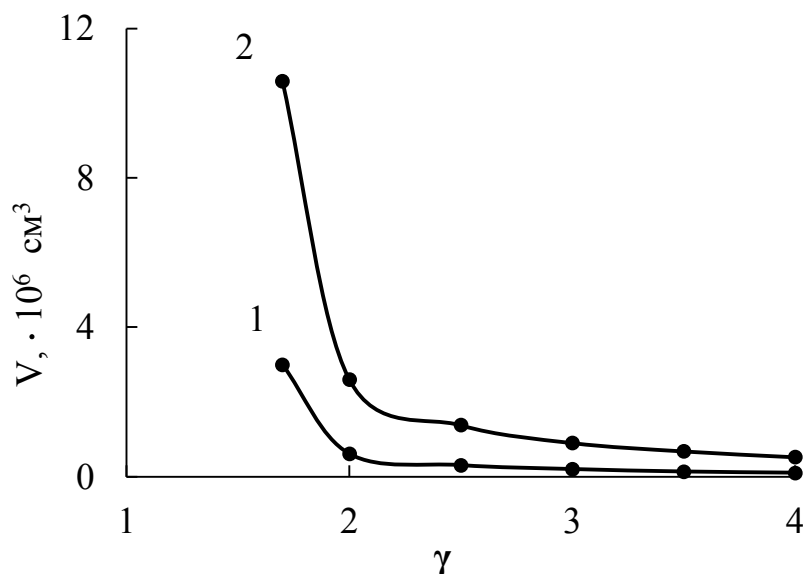


Рис. 4.5. Графік залежності максимального об'єму циліндра ( $h = r$ ) кополімеру м-ПГМФ з ММА від температурного коефіцієнту реакції за умов досягнення  $T = 90 \text{ °С}$ . 1 – без наповнювача; 2 – з вмістом наповнювача 50%.

Як видно з рис. 4.5, температурний коефіцієнт реакції є визначним фактором для надання безпечного режиму при формуванні кополімерного блоку в неізотермічному режимі. Навіть незначне (на 5-10%) зменшення

температурного коефіцієнту кополімеризації відносно немодифікованих систем різко підвищує практичний об'єм реакційної суміші. Це стосується не тільки отриманого блоку, але і ємності, з якої компаунд заливається у форму. Таким чином, пошук нових модифікаторів, що дозволяють знизити температурний коефіцієнт реакції кополімеризації, є важливим в плані зменшення ризику перегріву при отриманні полімерних блоків.

Були визначені фізико-механічні властивості отриманих кополімерів. Ударна міцність: 12-14 кДж/м<sup>2</sup>, густина: 1,2-1,25 г/см<sup>3</sup>, твердість: 20 Н·м, температура склування: 160-180 °С. Можна відзначити, що модифікація поліглікольмалеїнатфталатів не погіршує фізико-механічні властивості їх кополімерів з метилметакрилатом та має значний вплив на кінетику процесу кополімеризації [127].

#### **4.3. Дослідження кінетики радикальної кополімеризації модифікованих моно- і біметалевими координаційними сполуками різних металів поліглікольмалеїнатфталатів з ММА та ТГМ-3**

Останнім часом для модифікації полімерних матеріалів з метою надання їм особливих властивостей застосовують широке коло координаційних сполук, у тому числі унікальної супрамолекулярної будови. В попередніх дослідженнях було показано, що присутність сполук біс(цитрато)станнатів 3d-металів як модифікаторів пришвидшує процеси ПК з утворенням м-ПГМФ за їх присутності та його подальшої радикальної кополімеризації [55]. Різнометальні-різнолігандні комплекси германію з лимонною кислотою та фенантроліном було вивчено як модифікатори ПГМФ та показано їх вплив на його подальшу кополімеризацію з акрилатними олігомерами (ТГМ-3, МГФ-9) [56]. Перевагою вивчених модифікаторів є те, що їх можна використовувати при відносно низькій температурі 30 °С, тоді як кополімеризація немодифікованого ПГМФ в цих умовах не відбувається. При цьому комплекс Ge-Co(II), який містив в своєму складі фенантролін

([Co(phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O), суттєво пришвидшував кополімеризацію м-ПГМФ з ТГМ-3 [56]. Досліджені супрамолекулярні сполуки в індивідуальному стані виявляли бактерицидні властивості по відношенню до деяких патогенних організмів [108-109]. Таким чином, введення координаційних сполук на основі ГКК як модифікаторів ненасичених олігомерів є перспективним напрямком подальших наукових досліджень в контексті отримання на їх основі композитів зі специфічними властивостями.

Тому наступним етапом дослідження було визначення можливості застосування як ефективних модифікаторів ПГМФ нових координаційних сполук - біметалевих комплексів, молекули яких містили різні йони перехідних металів та Ge (IV) з 1,10-фенантроліном та 2,2'-біпіридином і ксиларовою кислотою: [Zn(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-NHxylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]·18H<sub>2</sub>O, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-NHxylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]·12H<sub>2</sub>O, [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-NHxylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O, [Cu(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-NHxylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O, [Zn(bipy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-NHxylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]·18H<sub>2</sub>O·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, а також супрамолекулярні солі з комплексними 1,10-фенантроліновими/2,2'-біпіридиновими катіонами 3d-металів і тартратогерманатними/станатними аніонами, які відповідають наступним формулам: [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, [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, [Zn(bipy)<sub>3</sub>][Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O, [Ni(bipy)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]·15H<sub>2</sub>O, [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, [Cu(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>(OH)(HTart)(μ-Tart)<sub>2</sub>]·11H<sub>2</sub>O, [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, [Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[{Ge<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>Tart)(μTart)<sub>2</sub>}Cl]·11H<sub>2</sub>O [128].

Як було показано в попередніх розділах, деякі нітрогеновмісні добавки дозволяють збільшити швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ММА та знизити температурний коефіцієнт реакції, зокрема 1,10-фенантролін (табл. 4.4). В обраних координаційних сполуках він входить до складу комплексу. Крім того, також було взято комплекси з 2,2'-біпіридином як сполук аналогічної будови, що мають 2 атоми нітрогену у ароматичному гетероциклі. Їх вибір був зроблений на підставі доцільності продовження раніше вивчених біметалевих комплексів з ГКК.



Отримані м-ПГМФ, модифіковані наведеними комплексами, мали підвищену в'язкість. Для її зменшення спочатку було розчинено ПБ у ММА, потім додано м-ПГМФ і оброблено композицію ультразвуком впродовж 10 хвилин. Для тартратних модифікаторів час розчинення у мономері при 20 °С значно більший, тому кінетику було досліджено у розчині ЦГ. Вміст модифікатора м-ПГМФ у перерахунку на нітрогеновмісний ліганд складав 0,01 моль/л [126]. Результати експерименту по впливу модифікатора на кінетику кополімеризації м-ПГМФ з ММА представлені у табл. 4.6.

Як видно з табл. 4.6, вплив модифікатора на швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ММА є неоднозначним: одні сполуки - зменшують, інші – збільшують. Найбільш значущим є помітний вплив модифікатора на температурний коефіцієнт реакції. Важливо підкреслити, що хімічна модифікація олігомерів знижує  $\gamma$ , підвищує безпеку затвердіння системи при виготовленні великих блоків, або при її поступових витратах з резервуару, наприклад, при фарбуванні.

Найменше значення  $\gamma$  досягається при модифікації ПГМФ комплексами  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Ці модифікатори можуть бути рекомендовані для вирішення деяких технологічних проблем, незважаючи на їхню відносно високу вартість, оскільки з усіх способів захисту від перегріву неізотермічної системи, що кополімеризується, є зниження температурного коефіцієнта [126].

Таблиця 4.6

Кінетичні характеристики кополімеризації м-ПГМФ біметалевими комплексами Ge (IV) з 1-10-фенантроліном та 2,2' - біпіридином і ксиларовою кислотою з ММА

Модифікатор	W, · 10 <sup>3</sup> моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>			Температурний коефіцієнт
	50°C	55°C	60°C	
[Zn(phen) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-HXylar) <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ]·18H <sub>2</sub> O	0,08	0,09	0,10	1,26
[Co(phen) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-HXylar) <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ]·12H <sub>2</sub> O	0,12	1,42	0,17	1,33
Без модифікатору	0,14	0,22	0,31	2,10
[Ni(Phen) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-HXylar) <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O	0,35	0,56	0,92	2,60
[Cu(Phen) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-HXylar) <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ]·8H <sub>2</sub> O	0,06	0,11	0,23	3,83
[Zn(bipy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-HXylar) <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ]·18H <sub>2</sub> O · 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,04	0,07	0,13	3,45

Характеристики кінетики кополімеризації модифікованих тартратами ПГМФ з ММА в розчині циклогексанону наведені в табл. 4.7, а аналогічні результати для м-ПГМФ з ТГМ-3 досліджено без додавання розчинника - в табл. 4.8. Як видно з табл. 4.7, добавка модифікатору майже у всіх випадках знижує швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ММА, але при використанні  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  – збільшує на 30%. При цьому найменші значення температурного коефіцієнту реакції спостерігались при модифікації ПГМФ комплексними сполуками  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma=1,73$ ) та  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma=1,95$ ) [128].

Результати дослідження, наведені в табл. 4.7, вказують на те, що в залежності від складу наведених модифікаторів швидкість реакції кополімеризації в порівнянні з немодифікованими системами зменшується в 2 рази при використанні  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  та збільшується в 2,5 рази при застосуванні модифікатору  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Слід зазначити, що незалежно від зміни швидкості кополімеризації її температурний коефіцієнт зменшується до 1,56 у разі застосування  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  і збільшується до 6,50 при застосуванні  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

Більш чутливим до модифікації виявився ПГМФ, модифікований комплексом  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}_3\text{Cl}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , що можна пояснити біфункціональністю ТГМ-3 (табл. 4.8). Хоча його застосування як компонента кополімеризації м-ПГМФ, модифікованого  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , дозволяє суттєво знизити температурний коефіцієнт реакції, така система не може бути рекомендована для формування великогабаритних блоків, тому що  $W_{\text{поч}}$  надзвичайно велика: майже на 2 порядки вища у порівнянні з аналогічною системою м-ПГМФ з ММА [128].

Таблиця 4.7

## Кінетичні характеристики кополімеризації м-ПГМФ супрамолекулярними солями з ММА

[ПБ]=0,1 моль/л, [модифікатору] = 0,01 моль/л. Розчинник – циклогексанон.

Модифікатор	W, · 10 <sup>3</sup> моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		Температурний коефіцієнт
	50°C	60°C	
[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	0,034	0,059	1,73
[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	0,079	0,155	1,95
Без модифікатору	0,143	0,307	2,10
[Zn(bipy) <sub>3</sub> ][Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (μ-Tart) <sub>2</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0,122	0,256	2,10
[Ni(bipy) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> {Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (μ-Tart) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]·15H <sub>2</sub> O	0,141	0,307	2,18
[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	0,157	0,358	2,27
[Cu(phen) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OH)(HTart)(μ-Tart) <sub>2</sub> ]·11H <sub>2</sub> O	0,164	0,384	2,34
[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	0,192	0,448	2,76
[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	0,105	0,301	2,86

Таблиця 4.8

## Кінетичні характеристики кополімеризації м-ПГМФ супрамолекулярними солями з ТГМ-3

[ПБ]=0,1 моль/л, [модифікатору] = 0,01 моль/л.

Модифікатор	W, · 10 <sup>3</sup> моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		Температурний коефіцієнт
	50°C	60°C	
[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	0,801	1,257	1,56
[Cu(phen) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Ge <sub>2</sub> (OH)(HTart)(μ-Tart) <sub>2</sub> ]·11H <sub>2</sub> O	1,374	2,332	1,70
[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	0,777	1,537	1,97
[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	0,395	0,805	2,04
[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	0,513	1,063	2,07
Без модифікатору	0,949	1,993	2,10
[Zn(bipy) <sub>3</sub> ][Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (μ-Tart) <sub>2</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	0,978	2,319	2,37
[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	2,513	7,928	3,15
[Ni(bipy) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> [{Ge <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (μ-Tart) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]·15H <sub>2</sub> O	0,307	2,001	6,50

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 °С (зі 130 °С до 160 °С), вплив на твердість незначний.

Були проведені розрахунки з визначення максимального розміру циліндра, де  $h = r$ , що затверджується в неізотермічному режимі у тонкошаровій формі при початковій температурі 20 °С і максимальній 90 °С (табл. 4.9). Теплофізичні параметри для розрахунків були зазначені раніше [106]. Розрахунки було зроблено для стандартної системи та для модифікованої комплексною сполукою  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  з ТГМ-3, що характеризується найменшим температурним коефіцієнтом при кополімеризації з ТГМ-3. Було показано, що додавання полімерного наповнювача дуже сильно підвищує безпечний об'єм системи, що затверджується (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

**Розрахунки форми циліндра для стандартної та модифікованої комплексом  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\{\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{Tart})(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  системи**

Система	$\gamma$	h, см	d, см	V, см <sup>3</sup>
ТГМ-3 + ПГМФ (1:1)	2,10	1,0	2,0	3
ТГМ-3 + ПГМФ + наповнювач 50%	2,10	3,4	6,8	120
ТГМ-3 + м-ПГМФ (1:1)	1,56	3,6	7,2	102
ТГМ-3 + м-ПГМФ + наповнювач 50%	1,56	8,4	168	6500

**Примітка:** Теплоємність системи – 2400 Дж/(кг·°К), теплопровідність – 0,35 Вт/(м·°К), коефіцієнт конвекції ( $\alpha$ ) – 12 Вт · м<sup>-1</sup> · °С<sup>-1</sup>, вміст наповнювача – 50%, теплофізичні характеристики такі ж самі, як у кінцевого полімерного продукту.

Розрахунок виявив, що модифікація ПГМФ з додаванням 50% наповнювача дозволяє значно підвищити безпечний об'єм системи в порівнянні з немодифікованим без ризику її перегріву. Це дозволяє знайти рішення технологічної проблеми перегріву для промислових систем з великим

об'ємом (форма для одноразової заливки полімерного блоку, ємкість для фарби або компаунда) [128].

Також було досліджено деякі фізико-механічні характеристики кополімерів. Відзначено, що модифікація ПГМФ координаційними сполуками покращує фізико-механічні характеристики кополімерів: ударна міцність і твердість склали 12 кДж/м<sup>2</sup> і 8 Н·м для модифікованих і немодифікованих кополімерів відповідно. Температура склування при використанні модифікатора підвищується від 130 °С до 150-170 °С, що може бути пояснено утворенням додаткових внутрішньомолекулярних зшивок фрагментами комплексу. Також, на 5-6% збільшується густина кополімеру, з 1,18 г/см<sup>3</sup> до 1,25 г/см<sup>3</sup>. Найбільш значущим впливом модифікатора є можливість зниження температурного коефіцієнта реакції кополімерації м-ПГМФ з ММА, що розширює можливості застосування аналогічних олігомерних систем. Запропоновані методики можуть бути використані для поліпшення характеристик напівфабрикатів при промисловому отриманні кополімерних продуктів без істотної зміни технологічного процесу [126].

м-ПГМФ, які були модифіковані даними комплексними сполуками, відрізняються підвищеною в'язкістю, повільно розчиняються у ММА, тому для дослідження швидкості реакції радикальної кополімеризації на початкових стадіях застосовано їх 50%-вий розчин у циклогексаноні. Тобто м-ПГМФ нагріто до 90 °С, розчинено у співвідношенні 1:2, охолоджено, додано мономер, в якому був розчинений ПБ та перемішано 1-2 хвилини. Для видалення зайвої вологи перед додаванням пероксиду у суміш введено безводний Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та витримано 1 добу.

Загалом, можна констатувати, що хімічна модифікація олігомерів сприяє суттєвому зниженню температурного коефіцієнту 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.

Виявлено, що вивчені модифікатори проявляють бактерицидні властивості і можна очікувати, що отримані кополімери також будуть їх виявляти. Введення Ge(IV) може бути корисним для отримання засобів пролонгованої дії, Co(II) застосовується для мікродобрих, а Sn(IV) надає фунгіцидні властивості та може бути застосовано для виробництва корабельних фарб.



### *Висновки до розділу 4*

1. Виявлено, що застосування досліджених ацетатів та ацетилацетонатів, окрім  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  як модифікаторів ПГМФ призводить до зниження швидкості та підвищення температурного коефіцієнту реакції радикальної кополімеризації з ММА. У випадку кополімеризації з ТГМ-3 найменше значення температурного коефіцієнту виявив  $\text{Al}(\text{acac})_3$ .
2. При кінетичних дослідженнях кополімеризації м-ПГМФ з використанням ініціюючої системи ПБ-ацетилацетонат з максимальним вмістом останнього було визначено, що найменші значення температурного коефіцієнту реакції спостерігаються для ацетилацетонатів цирконію (IV) та нікелю (II).
3. На значення температурного коефіцієнту реакції радикальної кополімеризації м-ПГМФ з акрилатами впливає як природа компонентів, так і ініціюючої системи. Його найменші значення спостерігались при кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3 з додаванням ПБ та  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . У випадку кополімеризації ПГМ з МГФ-9 збільшується.
4. Дослідження 20 нітрогеновмісних модифікаторів, виявило, що значення температурного коефіцієнту реакції кополімеризації м-ПГМФ з ММА при їх додаванні знаходиться в широких межах – від 1,65 до 15,00. При цьому не вдається встановити чіткої кореляції між його значенням та будовою нітрогеновмісної сполуки. Загальна тенденція полягає у низькій ефективності модифікації сполуками, які одночасно містять первинну аміно- та гідроксигрупу, або декілька первинних аміногруп.
5. Як модифікуючі добавки кополімеризації м-ПГМФ з ММА було вивчено ряд нових супрамолекулярних комплексів, що містять йони перехідних металів та Ge (IV) з 1,10-фенантроліном та 2,2'-біпіридином і ксиларовою кислотою. Найбільш ефективними для зниження температурного коефіцієнту є сполуки  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma=1,26$ ) та  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma=1,33$ ).
6. Із 8 біметалевих комплексів 3d-металів з фенантроліновими та біпіридиновими лігандами, які містять тартратогерманатні/станатні аніони, у

випадку кополімеризації м-ПГМФ з ММА найменші значення температурного коефіцієнту реакції спостерігались для солей  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma=1,73$ ) та  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sn}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{H}_2\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma=1,95$ ). При використанні як метакрилатної складової ТГМ-3 переважна більшість м-ПГМФ, модифікованих цими комплексами, виявляють температурний коефіцієнт реакції нижчий, ніж за їх відсутності. Як найбільш ефективний можна зазначити комплекс  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , його використання, окрім низького коефіцієнту ( $\gamma=1,70$ ), дозволяє суттєво підвищити швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3. Модифікація ПГМФ супрамолекулярними металокомплексами не погіршує фізико-механічних характеристик його кополімерів з метакрилатами.

## РОЗДІЛ 5

### ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ЗІ СПЕЦИФІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Зазвичай якість матеріалу визначають за сукупністю їх експлуатаційних або фізико-механічних властивостей. В деяких випадках існує технологічна потреба забезпечення особливих специфічних властивостей, яких не мають звичайні розповсюджені полімери. Наприклад, для виготовлення оптично-волоконного кабелю потрібно органічне скло, яке абсолютно не розсіює світло у видимому діапазоні. Відомо, що таку властивість має кополімер стиролу з акрилонітрилом за умов відсутності домішок гомополімерів і при точному співвідношенні вихідних компонентів 1:4. Якщо при виконанні умов досягнення задовільних оптичних властивостей у такого кополімера інші характеристики (міцність, температура склування, собівартість, технологічність виробництва) будуть поступатися іншим видам органічного скла, то це не має принципового значення.

#### **5.1. Застосування активних розріджувачів для епоксидних полімерів**

Відомо, що високонаповнені композити набувають специфічних характеристик лише при максимально високому, близькому до теоретичного, вмісту наповнювача: електропровідний клей, порошок срібла, золота та платини, фарби для біологічного захисту кораблів з високим вмістом мідного порошку, біодеградовані полімери та ін. Отримати максимально великі блоки можливо лише з високонаповнених ПКМ, тому що наповнювач захищає композицію від перегріву в процесі його отримання.

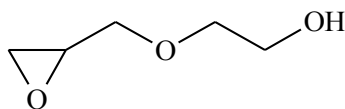
Поряд з композитами на основі кополімерів поліестерних смол для практичного виготовлення полімерних виробів, в тому числі і великогабаритних, широко застосовують епоксидні олігомери. При цьому температурний коефіцієнт реакції також є дуже важливою кінетичною

характеристикою, оскільки при затвердженні виділяється велика кількість тепла (90 кДж/моль) [134, 140]. Тому дослідження різноманітних добавок, які сприяють зменшенню температурного коефіцієнту реакції при затвердженні епоксидних смол та дозволяють максимально збільшити об'єм форми в неізотермічному режимі, є актуальним.

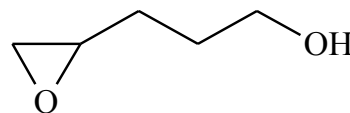
Для подальших досліджень було обрано епоксидну смолу ЕД-20, як затверджувач використовували широко розповсюджену для цих цілей низькомолекулярну сполуку – поліетиленполіамін (ПЕПА). Він приймає участь в реакції шляхом взаємодії епоксидних та амінних груп, при цьому реакція відбувається поступово: при кімнатних температурах в реакції задіяні первинні аміногрупи, затвердження відбувається до конверсії 75-80%. Збільшення температури викликає процес дозатвердження за рахунок взаємодії вторинних аміногруп із залишками епоксидних груп.

Відомо, що використання активних розріджувачів (АР) алкілгліцидилів дозволяє істотно знизити в'язкість композицій і суттєво підвищити міцність готового полімерного композиту, але об'єм зразка при цьому не повинен перевищувати 20-30 см<sup>3</sup>. При більшому об'ємі зразок розтріскується через те, що залишки АР випаровуються. Крім того, отримані зразки вимагають спеціальної термічної обробки та тривалої витримки після затвердження [133].

Для подолання цих проблем як АР було застосовано біфункціональні сполуки, в яких окрім епоксидної присутня і гідроксильна група:



AP-102



AP-118

Біфункціональні AP-102 та AP-118 було синтезовано за методиками, наведеними у розділі 2.3. Підтвердження будови отриманих розріджувачів здійснювалось методом мас-спектрометрії (рис. 5.1). На мас-спектрах спостерігаються піки, що відповідають іонам з молярною масою 31, 57 г/моль, характерні для сполук, що містять епоксидні групи.

В'язкість досліджуваної системи ЕД-20 + АР (25%) складала, Па·с: АР-118 – 102, а АР-102 – 5. За відсутності розріджувачів – 200 Па·с. Таким чином, додаток лише 25 % АР-118 дозволяє знизити в'язкість епоксидної композиції в 2 рази, а у випадку АР-102 в 40 разів. Обидва розріджувачі змішуються з ЕД-20 і ПЕПА у будь-якому співвідношенні, але для зменшення в'язкості епоксидної композиції доцільно додавати не більше 20% АР, щоб система не перегрівалася. Епоксидні полімери були отримані, шляхом затвердження суміші ПЕПА з добавкою 10% та 20% АР-102 та АР-118. За результатами попередніх випробувань, АР-118 не показав значних переваг перед АР-102. Тому для кінетичних досліджень використано лише АР-102 як такий, що у більшому ступені зменшує в'язкість композиції.

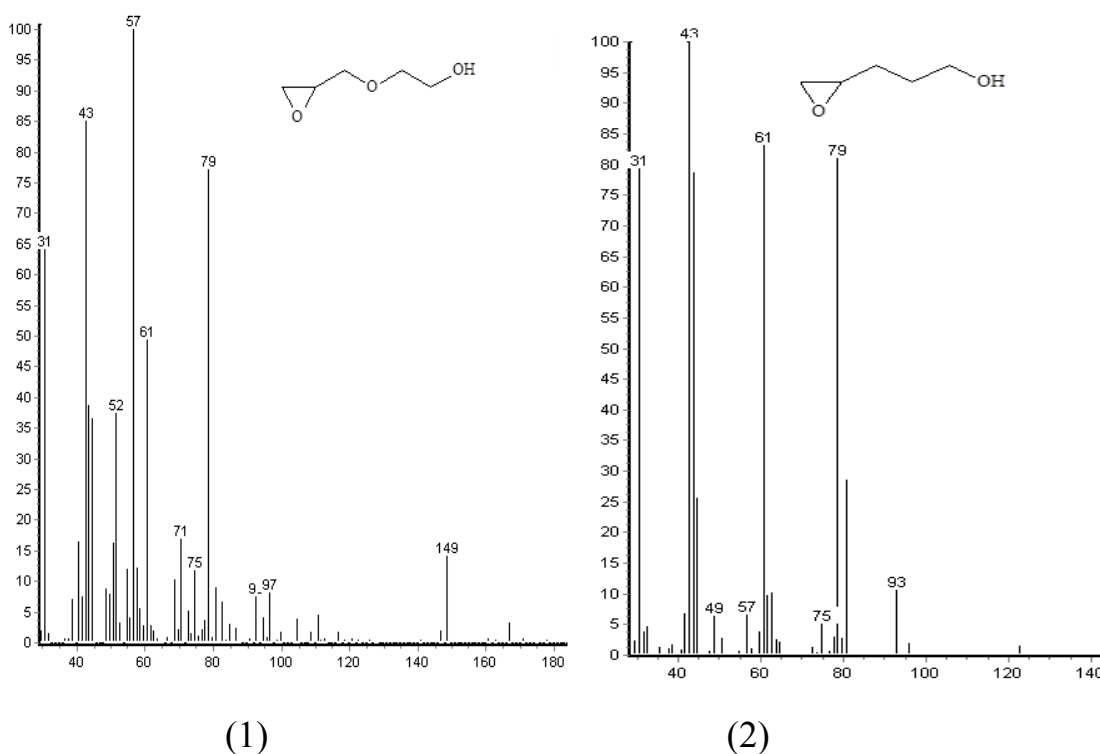


Рис. 5.1. Мас-спектри активних розріджувачів: (1) гліцидилгліколь АР – 118 та (2) гідроксипропілоксиран АР-102.

Попередньо експериментальним шляхом при використанні системи ЕД-20+АР-102 у присутності ПЕПА спостерігалось виділення значної кількості тепла, реакція відбувалася із занадто великою швидкістю, що унеможлиблювало кінетичні дослідження, тому було очевидно, що система

потребує додаткового розведення інертним розчинником.

На наступному етапі було досліджено вплив інших інертних розчинників на початкову швидкість та температурний коефіцієнт затвердження епоксидної композиції. Для вивчення було використано 32 розчинники, які відносяться до різних класів органічних сполук (табл. 5.1).

**Таблиця 5.1**

**Кінетичні характеристики затвердження системи ЕД-20 + ПЕПА  
у розчинниках.  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $[\text{Розчинника}]=25\%$ ,  $[\text{ПЕПА}]=16\%$**

Розчинник	$W, \cdot 10^3$ $\cdot \text{моль}$ $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\gamma$	Розчинник	$W, \cdot 10^3$ $\cdot \text{моль}$ $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\gamma$
Циклогексанон	22	1,30	Диоктилфалат	16	2,10
Гептанол	88	1,40	Бутанол	69	2,24
Ундеканол	24	1,50	Пропанол	257	2,50
Додеканол	54	1,56	Етиленхлоргідрин	229	2,56
Бензилацетат	49	1,58	Триетиленгліколь	120	2,56
Хлоргептил	35	1,62	Метилетилкетон	22	2,60
Октанол	59	1,77	Ксилол	37	2,70
Піколін	69	1,78	Пропілацетат	36	2,70
Пентанол	80	1,80	Диметилфталат	33	2,80
Циклогесканол	25	1,80	Ундеканол	48	2,90
Трикрезилфосфат	73	1,80	Етанол	91	3,50
Диетилксалат	32	1,82	Ацетон	24	3,60
Динонілфталат	38	1,88	Метилгексилкетон	32	3,64
Дибутілфталат	32	1,90	Вінілацетат	21	4,32
Циклогексан	66	1,90	Ізопропілацетат	21	4,55
Гексанол	54	1,95	Ізобутилацетат	20	4,65
Без розчинника	62	2,00	Бутилацетат	18	4,88

Як видно з табл. 5.1, температурний коефіцієнт реакції затвердження епоксидної системи в присутності розчинників змінюється від 1,30 (для циклогексанону) до 4,88 (для бутилацетату). Можна відзначити деякі закономірності: нормальні аліфатичні спирти зі зростанням вуглецевого ланцюгу істотно знижують температурний коефіцієнт реакції затвердження епоксидної композиції, причому кореляція спостерігається при поділі їх на парну або непарну кількість вуглецевих атомів у вуглеводневому радикалі. На

жаль, збільшення довжини вуглеводневого радикалу, крім зниження температурного коефіцієнта реакції, призводить і до зниження розчинності спирту в епоксидній системі та її поділу на фракції при центрифугуванні. Кращу розчинність забезпечують складні естери і кетони, але вони, як правило, сильно збільшують температурний коефіцієнт реакції затвердження епоксидної композиції. Винятком із цього правила є ЦГ, який і був обраний як четвертий компонент комбінованої системи ЕД-20+ПЕПА+АР-102 [135].

Було вивчено кінетику затвердження епоксидної системи при додаванні АР-102 в інтервалі 1,5 - 12% з додаванням та без ЦГ. Результати експерименту наведено на рис. 5.2.

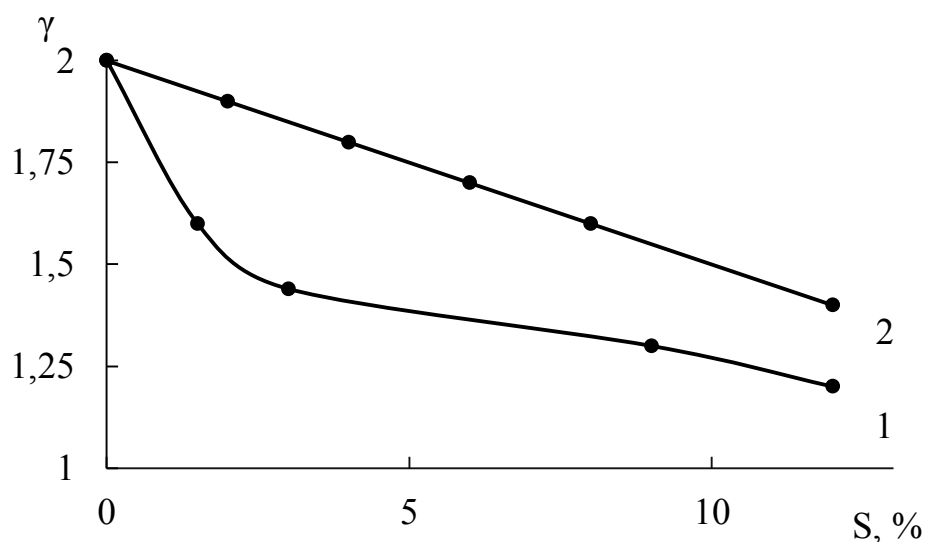


Рис. 5.2. Залежність температурного коефіцієнту ( $\gamma$ ) епоксидної системи ЕД-20 + 16% ПЕПА від вмісту спеціальних добавок при затвердженні:  
1 – АР-102; 2 – ЦГ+ АР-102 1:1.

Як видно з рис. 5.2, застосування АР-102 дозволяє суттєво знизити температурний коефіцієнт реакції епоксиду, але при цьому дуже зростає швидкість затвердження. При вмісті АР-102 більше ніж 10-12% система перегрівається і закипає навіть у невеликому об'ємі та при зовнішньому охолодженні зразка водою. Швидкість затвердження при використанні епоксидної системи з додаванням 6% ЦГ + 6% АР-102 становить  $14 \cdot 10^{-4} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Важливо відзначити, що використання AP-102 дозволяє не лише знизити в'язкість епоксидної композиції, а й підвищити ударну міцність отриманого полімеру. Після дозатвердження вона складає 25 кДж/м<sup>2</sup> порівняно із системою за відсутності AP-102 (12-14 кДж/м<sup>2</sup>), що є суттєвою перевагою застосування розріджувача. Проте, на жаль, це не вирішує проблеми збільшення розміру полімерного блоку при неізотермічному затвердженні, оскільки при об'ємі виробу більше ніж 20-30 см<sup>3</sup> не вдається позбавитися залишків AP, що призводить до розтріскування зразка [134].

Також, було вивчено вплив на кінетику реакції затвердження епоксидної композиції добавки таких сполук, які є інертними при 20 °С, але можуть зіграти роль активного компонента при дозатвердженні (за температури 125 °С), оскільки мають функціональні групи, які за більш високих температур реагують з іншими складовими композиції (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

**Кінетичні параметри затвердження епоксидної системи ЕД-20+16% ПЕПА в присутності 25% активних компонентів**

Активні компоненти	W, 10 <sup>3</sup> · моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>		γ
	30 °С	40 °С	
Без активного компоненту	62	124	2,00
Бензальдегід	265	352	1,33
N-метилетаноламін	283	393	1,39
Етиламін	190	275	1,45
Триетаноламін	60	99	1,66
N-Метиланілін	80	136	1,70
Етиланілін	64	120	1,87
Анізидин	50	99	1,98
Анілін	97	262	2,70
Діетаноламін	46	262	5,70

Додавання бензальдегіду різко збільшує в'язкість композиції вже у процесі перемішування і підвищує температури на 20-30 °С внаслідок реакції бензальдегіду з ПЕПА. Максимальні значення температурного коефіцієнту реакції затвердження епоксидної композиції досягають 5,70 при використанні як активних розріджувачів аліфатичних амінів. Після затвердження при 20 °С



ударна міцність зразків становила всього  $0,6 \text{ кДж/м}^2$ , що вважається незадовільно низьким значенням (задовільне значення ударної міцності  $8-10 \text{ кДж/м}^2$ ), але після прогріву до  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  ударна міцність збільшувалась і досягала  $5-6 \text{ кДж/м}^2$ . Надто низькі характеристики міцності недозатверджених зразків з використанням  $10\%$  бензальдегіду можуть створити технічні проблеми при вилученні зразка з форми. Значно кращі результати спостерігаються при використанні  $10\%$  ЦГ (табл. 5.1): ударна в'язкість при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  склала  $25 \text{ кДж/м}^2$ , що є хорошим показником, а після прогріву до  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , підвищилася до  $35 \text{ кДж/м}^2$ . Для порівняння, система ЕД-20+16%ПЕПА без АР при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  має ударну міцність  $8 \text{ кДж/м}^2$ , а при  $125 \text{ }^\circ\text{C}$   $15 \text{ кДж/м}^2$  [134].

Таким чином, з досліджених АР можна рекомендувати суміш ЦГ+АР-102 1:1. Її додаток захищає від перегріву його рідку композицію, яка при технологічному процесі формування значної кількості невеликих виробів знаходиться у ємкості великого об'єму [134].

## **5.2. Створення гібридних полімерних композитів на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА та наповнювачів різної природи**

Надання особливих властивостей ПКМ спеціального призначення досягається не лише шляхом модифікації зв'язуючих компонентів, а й застосуванням наповнювачів. Вибір оптимального наповнювача визначається в залежності від призначення кінцевого виробу, для якого формується блок. Наприклад, додавання крейди, каоліну, піску забезпечує збільшення критичного об'єму і сприяє зниженню собівартості виробів. Для утворення електропровідних матеріалів та композитів спеціального призначення з особливими електрофізичними характеристиками як наповнювач додають металеві порошки. Також такі наповнювачі є найефективнішими для захисту системи від перегріву, але слід враховувати, що коефіцієнт лінійного розширення металів на кілька порядків нижчий, порівняно з полімерною матрицею, і великогабаритний композит не матиме високої міцності внаслідок

внутрішніх напружень. Крім того, високодисперсний металевий порошок може бути дорогим, токсичним та пірофорним. Захист від перегріву є важливою, але не єдиною проблемою, яку треба вирішити для формування великогабаритного полімерного блоку. Високонаповнена міддю фарба захищає від морських ракушок, наповнений сріблом, золотом або платиною клей застосовують в мікроелектроніці, а, композит, що містить порошок свинцю, для захисту від радіації. Не менш проблематичним є питання деформації за рахунок контракції полімерного матеріалу у процесі затвердження. Найбільш ефективним вирішенням цієї проблеми є застосування полімерних наповнювачів, оскільки вони мають близькі значення коефіцієнту термічного розширення з полімерною матрицею. Деякі з таких наповнювачів додатково надають виробу здатність до біодеградації (крохмаль, кополімери молочної кислоти). Способом вирішення екологічних проблем слугує додавання як наповнювачів вторинних полімерів (зроблених з гумових покришок, пластикових пляшок, подрібненого склопластику та ін.), звичайна утилізація яких є проблемною.

Для подальших досліджень було виготовлено високонаповнені різними порошками ПКМ на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА. В якості доступних мінеральних наповнювачів було взято: крейду, кварцеве борошно і диоксид титану; металевих – порошок міді та карбонільного нікелю. З полімерних було обрано епоксидну крихту та порошок вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ), отриманого гідролізом з частковим амонолізом пластикових пляшок. Застосування мінеральних наповнювачів дозволяє суттєво підвищити максимальний об'єм блоку, але перевагою полімерних наповнювачів в порівнянні з мінеральними (каолін, крейда, гіпс) є відсутність абразивних властивостей, що дозволяє проводити механічну обробку без псування ріжучого інструменту.

Максимальний вміст наповнювача у полімерній матриці був досягнутий шляхом центрифугування готової композиції. Після центрифугування, поліетиленову кювету було витримано 24 години при 20 °С та 2 години при 80

°C, потім вирізано з нижньої частини зразки для подальших фізико-механічних випробувань. Результати дослідження представлені у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

**Властивості високонаповнених композитів на основі  
кополімерів ПГМФ з ММА**

<b>Наповнювач</b>	<b>Максимальне наповнення, мас. %</b>	<b>φ, об. %</b>	<b>Густина, г/см<sup>3</sup></b>
Без наповнювача	0	0	1,15
ПЕТФ	20	20	1,20
Крохмаль	20	20	1,10
TiO <sub>2</sub>	40	15	1,80
Епоксидна крихта	50	50	1,15
Порошок нікелю карбонільного	60	40	2,90
Мідний порошок	80	40	4,30
Крейда	75	45	1,70
Кварцеве борошно	72	50	2,10

Як видно з табл. 5.3, найменший ступінь наповнення спостерігається при застосуванні порошка ПЕТФ та крохмалю, але такі композити є перспективними для вирішення екологічних проблем. Недостатньо висока густина композита, що наповнений карбонільним нікелем, у порівнянні з мідним порошком, пояснюється тим, що частинки першого мають луковичну структуру і внутрішні порожнини. Найефективнішим наповнювачем виявився мідний порошок, максимальний вміст якого склав 80%.

Шляхом комп'ютерного моделювання методом кінцевих елементів [106] був розрахований максимальний об'єм виробу без ризику перегріву при затвердженні в неізотермічному режимі для систем на основі м-ПГМФ з ММА без та з додаванням наповнювачів (епоксидна крихта, мідний порошок), як модифікатор було використано  $[Zn(phen)_3]_2[(OH)_2Ge_2(\mu-NHylar)_4Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot 18H_2O$ , який в попередніх дослідженнях виявив найменший температурний коефіцієнт реакції.

На рис. 5.3 для наочності зображено моделі розрахованих полімерних блоків у вигляді циліндрів, в яких висота дорівнює радіусу ( $h=r$ ). Розрахунки

доводять, що додавання в систему м-ПГМФ+ММА епоксидного наповнювача дозволяє збільшити максимальний об'єм виробу з 1600 см<sup>3</sup> до 9000 см<sup>3</sup>, а мідного порошку - підвищити об'єм у 150 разів (250 000 см<sup>3</sup>) порівняно з системою за його відсутності.

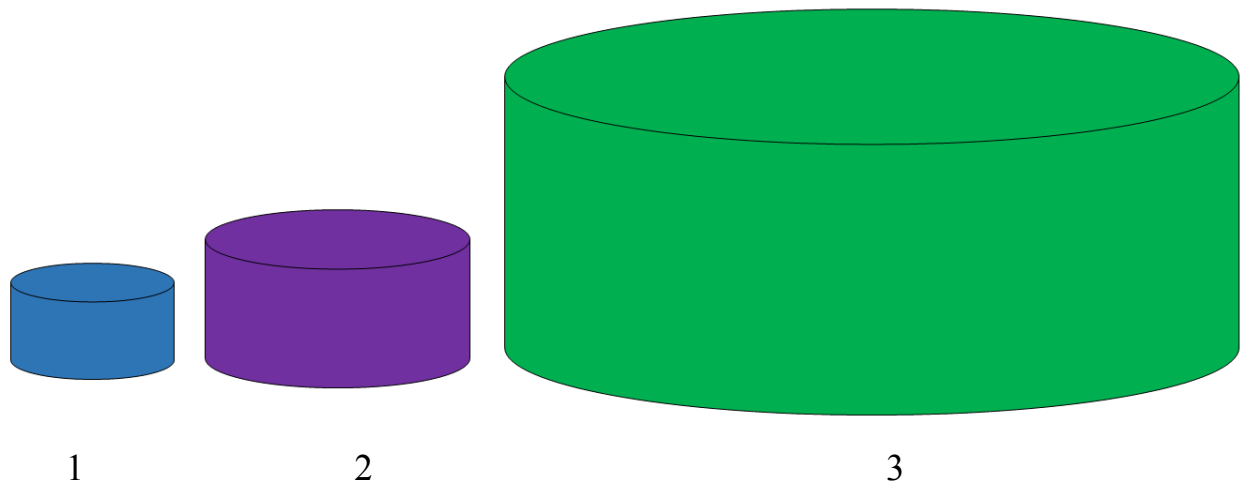


Рис. 5.3. Моделі розрахованих полімерних блоків. 1 – кополімер м-ПГМФ з  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  з ММА, з  $r = 8$  см,  $V = 1600$  см<sup>3</sup>; 2 – кополімер м-ПГМФ з  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  з ММА та 50%-вим вмістом епоксидного наповнювача, з  $r = 14,2$  см,  $V = 9000$  см<sup>3</sup>; 3 – кополімер м-ПГМФ з  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  з ММА та 80%-вим вмістом мідного порошку, з  $r = 43$  см,  $V = 250\,000$  см<sup>3</sup>.

ПЕТФ є розповсюдженим полімерним матеріалом, який слугує для виготовлення пластикової тари. Але його використання ускладнене тим, що здійснювати наповнення композиту подрібненим ПЕТФ у вигляді плівок є неможливим. У зв'язку з цим авторами [115] було розроблено методику переробки пластикових пляшок (плівки ПЕТФ) на високодисперсний порошок з цього матеріалу. На основі вищезазначеної методики був розроблений спосіб отримання гібридних полімерних композитів із застосуванням як наповнювача порошку вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ), отриманого гідролізом з частковим амонолізом пластикових пляшок. Таким чином вдалося досягти вмісту 20% цього наповнювача (табл. 5.3). Низький вміст обумовлений тим, що частинки високодисперсного ПЕТФ мають

пористу оболонку, що створює труднощі при прямому способі наповнення, оскільки затримує бульбашки повітря. Цей недолік притаманний багатьом полімерним наповнювачам, але використання високодисперсного ПЕТФ є доцільним, оскільки цей наповнювач отримано шляхом утилізації пластикових пляшок, і його застосування як наповнювача сприяє вирішенню як економічних, так і екологічних проблем. Це є актуальним, оскільки відомо, що сучасні технології переробки пластикових пляшок забезпечують лише 10% від загальної кількості використаних [137-139].

Модифікований високодисперсний ПЕТФ, потенційно можна використовувати як наповнювач ПКМ, який до того ж має високі гігроскопічні властивості: 1 г наповнювача утримує 4 г води. Наповнення композиту модифікованим високодисперсним ПЕТФ дозволило збільшити його водопоглинання з 0,2 % до 3,8 %, що вказує на можливість застосування цих матеріалів у гідропоніці, а якщо здійснити їх модифікацію додатковими активними речовинами – як полімерні носії мікроелементів для удобрення ґрунту [137-139].

Епоксидна крихта отримана шляхом подрібнення полімеру, який одержано затвердженням системи ЕД-20 + 16% ПЕПА при 20 °С. При цьому ступінь конверсії епоксидних груп не перевищувала 80%, а міцнісні характеристики були незадовільними. На рис. 5.4 зображений зовнішній вигляд епоксидного наповнювача.



Рис. 5.4. Зовнішній вигляд епоксидного наповнювача.

Для часткової компенсації негативного впливу міжфазного шару був запропонований спосіб попередньої підготовки епоксидного наповнювача шляхом його замочування перед додаванням в систему. Наповнювач було витримано 2 доби у 4%-му розчині ПБ в ММА. Тоді як в олігомерній системі 50% ПГМФ + 50% ММА можливо розчинити лише 1% ПБ. Мономер просочувався на глибину 0,1-0,2 мм і вступав у реакцію кополімеризації не одразу, а після формування блоку (рис. 5.5).

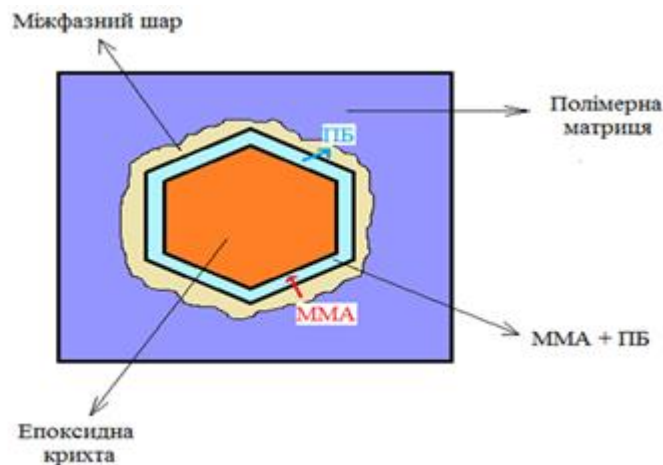


Рис. 5.5. Мікрофазове розподілення компонентів у гібридному композиті.

Насичення поверхні частинок епоксидного наповнювача розчином пероксиду в ММА сприяло створенню додаткових вільних радикалів у процесі дозатвердження композиту та підвищенню ступеню кополімеризації міжфазного шару. Вимірювання міцності затвердженого композиту з модифікованим наповнювачем засвідчило ефективність даного методу. Міцність на удар ненаповненого кополімеру м-ПГМФ з ММА складала 12-14 кДж/м<sup>2</sup>, композиту з необробленою епоксидною крихтою 6-8 кДж/м<sup>2</sup>, а з модифікованою – 12 кДж/м<sup>2</sup>. Таким чином, даний спосіб модифікації суттєво зменшує негативний вплив міжфазного шару і дозволяє створювати великогабаритні вироби без втрати міцності гібридних ПКМ.

Саме таким чином було отримано гібридний композит кополімеру м-ПГМФ з ММА, у якому як наповнювач було застосовано епоксидну крихту. Таким чином, товщину міжфазного шару і відповідно його шкідливий вплив було зменшено, міцнісні властивості високонаповненого композиту

практично не відрізнялись від ненаповненого кополімеру. Завдяки зменшенню загального тепловиділення розрахований розмір циліндричного блоку виявився значно більшим на відміну від ненаповненої системи.

Цей наповнювач було додано до системи м-ПГМФ з ММА та проведено формування композиту при 60 °С. На наступному етапі здійснили дозатвердження гібридного композиту при 90 °С впродовж 2 годин. Такий спосіб формування дозволяє суттєво знизити внутрішню напругу, оскільки відбувається одночасна контракція як полімерної матриці, так само і наповнювача. Це є перевагою епоксидної крихти над іншими дослідженими полімерними наповнювачами, особливо при формуванні великогабаритних виробів, тому що запобігає утворенню тріщин та внутрішніх порожнин [139].

### **5.3. Дослідження мікрофазового розподілу в полімерних композитах на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА з епоксидним наповнювачем**

У будь-якому ПКМ на поверхні наповнювача утворюється міжфазний шар, який являє собою окрему термодинамічну фазу з погіршеними властивостями. Це обумовлено втручанням наповнювача в процес кополімеризації, що призводить до низької конверсії зв'язуючого та наявності недополімеризованих фракцій. Тому зменшення впливу міжфазного шару призводить до покращення властивостей композитів.

З метою оцінки впливу міжфазного шару на фізико-механічні властивості ПКМ на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА, наповненого епоксидними ошурками на 50%, було виміряно тангенс кута діелектричних втрат при різній температурі. У якості однофазної системи для порівняння було взято ненаповнений епоксидний полімер, отриманий затвердженням системи ЕД-20+16% ПЕПА. Виготовленні зразки мали форму кола діаметром 40 мм та товщиною 0,2-0,3 мм. Вимірювання проведено в діапазоні температур від 40 °С до 180 °С з швидкістю нагріву 0,5 °С на хвилину. Результати досліджень представлені на рис. 5.6.

Як видно з рис. 5.6, для еталонного зразку (крива 1) спостерігалась зміна кута нахилу (перегин) прямої при 130 °С, що відповідає температурі склування, згідно літературним даним [123]. В той же час, для композита спостерігається три перегини на графіку (крива 2) при температурах 80 °С, 130 °С та 145 °С, що доводить наявність третьої фази, яка являє собою міжфазний шар із заниженим ступенем перетворення. Його температура склування дорівнює 80 °С.

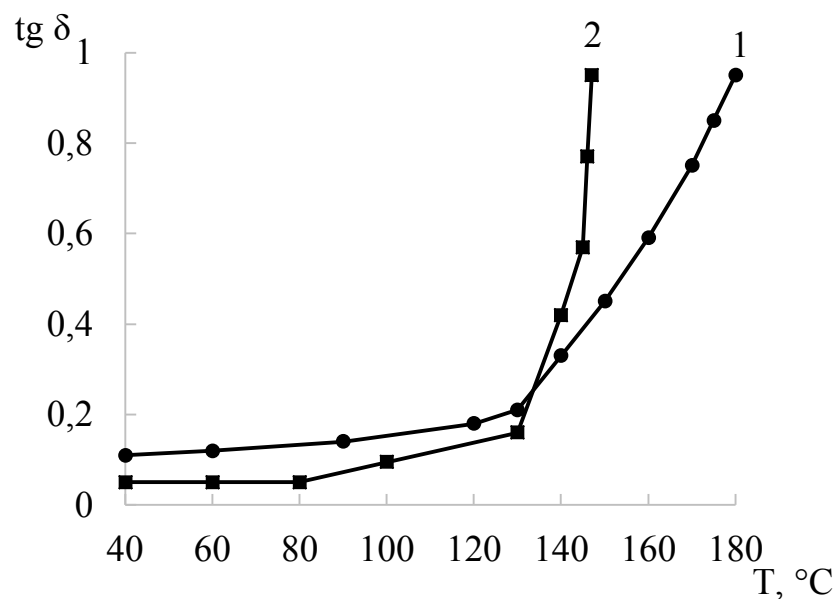


Рис. 5.6. Залежність тангенса кута діелектричних втрат полімерного композиту від температури: 1- ЕД-20+16% ПЕПА, 2 – кополімер м-ПГМФ з ММА наповнений на 50% епоксидними ошурками.

В деяких випадках властивості ПКМ можуть кардинально змінюватися під впливом зовнішніх факторів за рахунок фазового переходу одного з компонентів: полімерної матриці, наповнювача або міжфазного шару. Наприклад, різке збільшення електропровідності (на декілька порядків) та його перехід до електропровідного стану по досягненню певної температури.

Було одержано кополімер м-ПГМФ з 50% ММА, який наповнений на 82% подрібненими ошурками сплаву Розе (50% Ві, 25% Sn, 25% Рb). Для цього композиту було досліджено вплив температури на значення об'ємної електропровідності. Результати наведені на рис. 5.7.



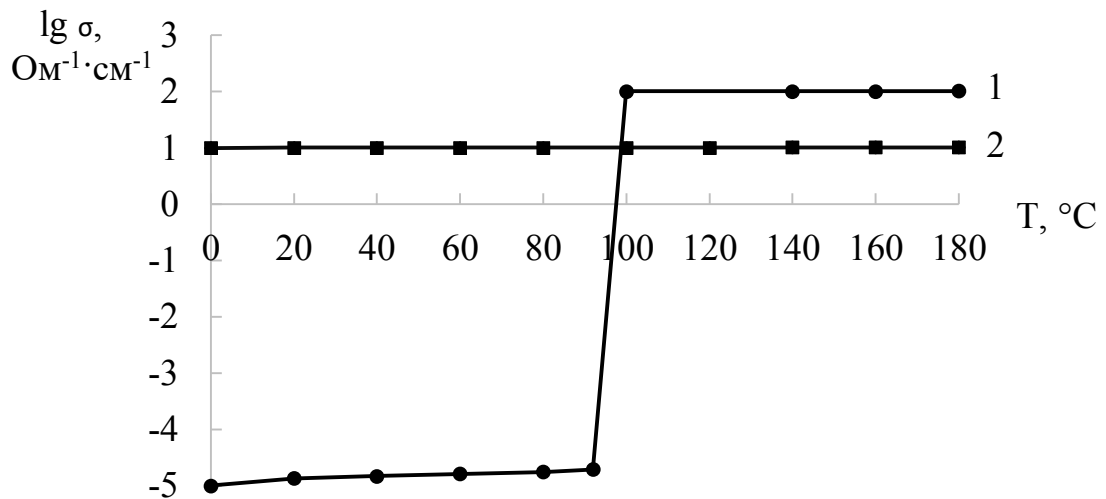


Рис. 5.7. Залежність логарифму об'ємної електропровідності високонаповненого сплавом Розе (вміст - 82 мас. %) полімерного композита на основі м-ПГМФ з ММА від температури: 1 – нагрівання; 2 – охолодження.

Як видно з рис. 5.7, при температурі вище за 92 °С (температура плавлення сплаву Розе) електропровідність композиту екстремально підвищується на 3 порядки, спостерігається екстремальний вигин графіку залежності його електропровідності від температури. Після охолодження, композит зберігає високу електропровідність. Це може бути пов'язано з тим, що при цій температурі відбувається часткове сплавлення частинок металевого наповнювача і відповідно усунення негативної дії міжфазного шару. Такий матеріал може бути застосований в автоматичних системах контролю.

#### 5.4. Оптичні властивості поліметилметакрилату модифікованого новими металокомплексами порфіринів

Для створення нових технологій вироблення безбарвного органічного скла або з точним підбором кольору компонентів для 3D-друку необхідні, зокрема, кополімери ПГМФ з акрилатами, завдяки їх здатності до фотополімеризації та високій міцності у твердому стані. У деяких випадках

сучасні технології вимагають повної відсутності кольору та оптичної прозорості у кінцевого полімерного продукту. Для кополімерів м-ПГМФ повна відсутність кольору досягається введенням як модифікаторів особливих біметалевих комплексів, в цілому для акрилатів ця характеристика не є специфічною. Гомополімер ММА також зберігає відсутність кольору та оптичну прозорість у видимій та УФ-області світла.

Значно складнішою задачею є отримання такого полімерного матеріалу, який здатний змінювати забарвлення при УФ-освітленні з різною довжиною хвилі. Така властивість є корисною, наприклад, для захисту валюти від копіювання та підробок, але для цього необхідні особливі комплекси рідкісноземельних елементів, хоча вони іноді не є комерційно доступними.

Було досліджено можливість застосування як полімерної матриці полістиролу (ПС), поліметилметакрилату (ПММА), полівінілацетату та кополімеру ПС з ПММА у мольному співвідношенні 0,25, 0,5, 0,75 моль/л для виготовлення тонких плівок з товщиною 10 мкм [141].

Тонкошарові плівки для дослідження порфірин-сенсibiliзованої 4f-люмінесценції у полімерній матриці отримано з ПММА, оскільки його застосування дозволяє отримувати тонкі плівки з найбільшим вмістом досліджених порфіринів, а саме, 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифеніл-порфірину та його похідних: комплексу з  $\text{Yb}^{3+}$  (ацетилацетонат у якості аксіального ліганду), а також, дитопних сполук на основі цього порфірину, модифікованих по аміногрупі етилендіамінтетраоцтовою (ЕДТА) та діетилентриамінпентаоцтовою (ДТПА) кислотами та їх комплексами з іонами  $\text{Yb}^{3+}$  та  $\text{Nd}^{3+}$  [141].

Для виготовлення зразків у вигляді плівок був використаний свіжоперегнаний ММА, в ньому було розчинено ПММА з вмістом 1% та 0,01 моль/л ПБ. Готували розчини металокомплексів у ксилолі з оптимальною концентрацією  $10^{-3}$  моль/л. Ксилольний розчин комплексу додавали до 1% розчину ПММА в ММА і ретельно перемішували. Для забезпечення гомогенності розчини піддавали ультразвуковому диспергуванню протягом 5

хвилин на диспергаторі УЗДН-1 та поміщали у тонкостінні поліпропіленові кювети діаметром 30 мм. Для повного видалення розчинника зразок витримували у повітряному термостаті при 60 °С та 100 °С до сталої маси, кювети розрізали, вилучали з них плівки та розрізали зразки прямокутної форми. На підставі вимірювань площі, густини та маси розраховано їх товщину. Ця методика дозволяє отримувати плівки товщиною від 5 до 1000 мкм; для спектрального аналізу використано плівки завтовшки 10 мкм [141].

У роботі зареєстровано порфірин-сенсibiliзовану 4*f*-люмінесценцію іону  $\text{Yb}^{3+}$  при 978 нм (рис.5.8) у полімерній матриці на основі ПММА.

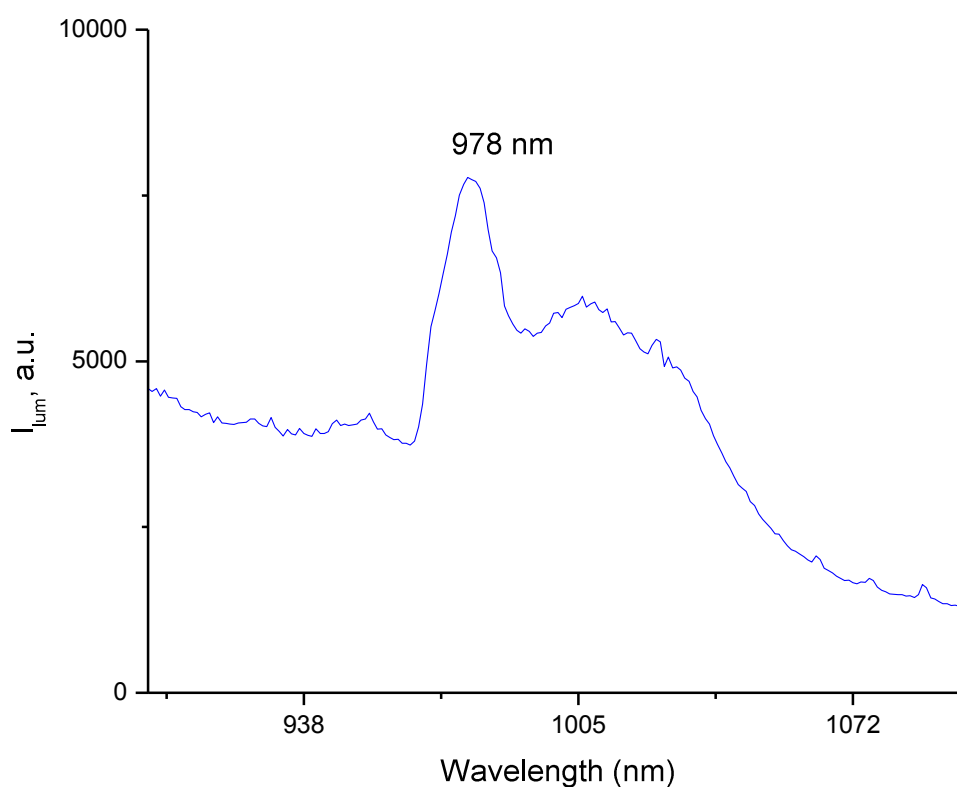


Рис. 5.8. Інфрачервона люмінесценція іону  $\text{Yb}^{3+}$  у плівці на основі ПММА, допованої комплексом.

Люмінесценцію іону  $\text{Nd}^{3+}$  у комплексах зі сполуками порфірин-ЕДТА та порфірин-ДТПА не зафіксовано, що може бути пов'язано не з прямою, а опосередкованою взаємодією донору (порфірину) та акцептору (іону лантаніду), на відміну від комплексу  $\text{Yb}^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином, в якому комплексоутворювач зв'язаний із

центральними атомами нітрогену ковалентно. Положення максимумів при 653 та 718 нм у спектрах молекулярної флуоресценції плівок (рис. 5.9) відповідають спектрам розчинів порфірину [141]. Відзначено, що власна флуоресценція порфірину присутня в усіх зразках окрім комплексів з Yb-4N зв'язками за рахунок її гасіння парамагнітним іоном Yb<sup>3+</sup>.

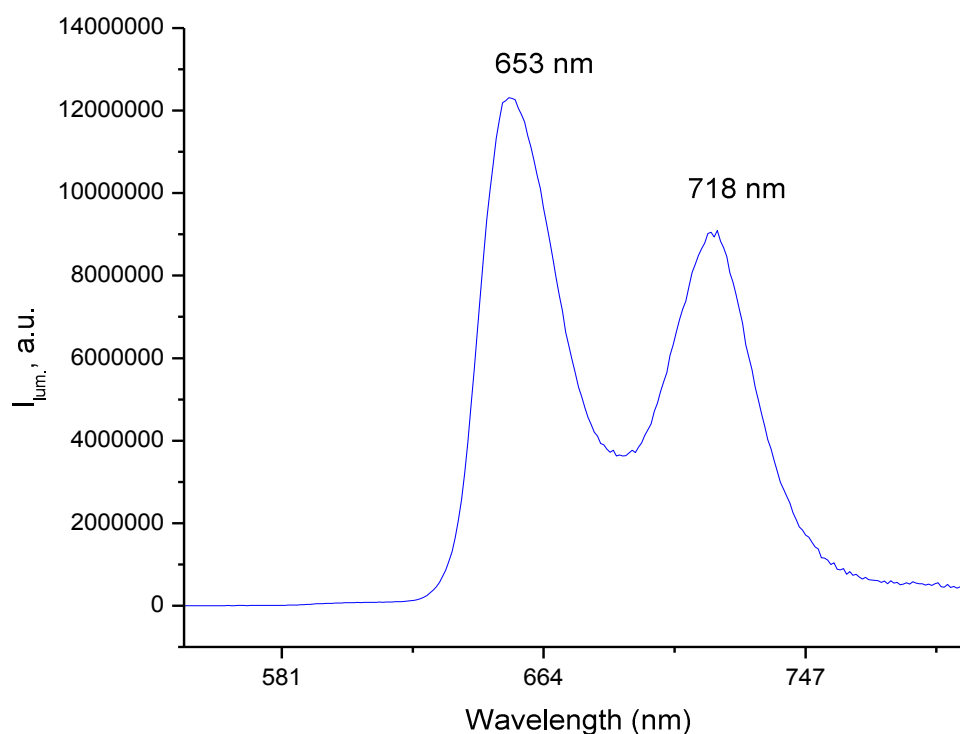


Рис. 5.9. Флуоресценція 5-(амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірину у плівці на основі ПММА, допованої порфірином.

Таким чином, було встановлено, що комплекс Yb<sup>3+</sup> з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином може слугувати модифікатором ПММА для надання йому специфічних оптичних властивостей – здатність трансформувати світло видимого діапазону в інфрачервоне світло завдяки *4f*-сенсibiliзаційній активності порфірину.

З іншого боку використання сполук порфіринів з непогашеною флуоресценцією дозволяє трансформувати світло ближнього УФ та синьої видимої області в червоне світло.

Наведені властивості отриманих модифікованих плівок особливо цінні враховуючи той факт, що порфірини є дуже стабільними макроциклічними

сполуками за рахунок 18π-ароматичної системи, що є важливим аргументом для отримання матеріалів з відмінними експлуатаційними характеристиками та термінами придатності. Крім того, за рахунок дуже високих молярних коефіцієнтів поглинання, необхідна концентрація порфіринів в кінцевому матеріалі вкрай мала, що забезпечує доступну собівартість матеріалу.

### *Висновки до розділу 5*

1. Найбільш ефективним способом розріджування епоксидних систем, із досліджених, є додавання 6% AP-102 та 6% циклогексанону. Температурний коефіцієнт реакції знижується від 2,10 до 1,25, міцносні властивості кінцевого полімерного продукту підвищуються у 1,5 рази, забезпечується захист від перегріву рідкої композиції, але об'єм кінцевого продукту не повинен перевищувати 25-30 см<sup>3</sup>.
2. Отримано гібридні полімерні композити на основі системи м-ПГМФ+ММА із застосуванням широкого кола високодисперсних наповнювачів (мінеральних, металевих, полімерних). Визначений максимальний ступінь наповнення композитів залежно від їх природи. Встановлено, що максимальний вміст наповнювача (80%) досягається при застосуванні порошку міді. Шляхом комп'ютерного моделювання був розрахований максимальний об'єм полімерного виробу із додаванням цього наповнювача без ризику перегріву при затвердженні в неізотермічному режимі. Він склав 25·10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>, що є майже у 30 разів більше, ніж аналогічний для гібридних полімерних композитів, який не містить наповнювача.
3. Розроблено методику отримання гібридних полімерних композитів із застосуванням як наповнювача порошку вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ), отриманого гідролізом з частковим амонолізом пластикових пляшок. Зазначено, що хоча максимальний вміст цього наповнювача при затвердженні системи м-ПГМФ+ММА складає лише 20%, його використання є перспективним, оскільки може мати значний економічний та екологічний ефект для утилізації ПЕТФ-тари.
4. Встановлено, що модифікація поверхні епоксидного наповнювача, використаного при затвердженні системи м-ПГМФ+ММА, шляхом попереднього його замочування в розчині ММА з ПБ дозволяє провести дозатвердження низькомолекулярних фракцій кополімеру на поверхні наповнювача. Це зменшує негативний вплив міжфазного шару і дозволяє створювати великогабаритні вироби без втрати міцності гібридних ПКМ.

5. Розроблено методику створення полімерних плівок товщиною 10-30 мкм на основі ПММА з комплексами металів, яка дозволяє досліджувати фоточутливі полімерні матеріали. Показано, що допування плівок ПММА комплексом  $Yb^{3+}$  з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином дозволяє створювати полімерні матеріали, які здатні змінювати свій колір в залежності від довжини хвилі УФ-випромінювання.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Показана можливість модифікації поліглікольмалеїнатфталатів в процесі їх синтезу ацетатами, ацетилацетонатами, нітрогеновмісними сполуками кількістю 0,1-1,0 моль/л. Досліджені модифікатори суттєво впливають на кінетичні параметри радикальної кополімеризації отриманих олігоестерів з ММА (1:1) при температурах 40-60 °С. Серед ацетатів та ацетилацетонатів найбільш ефективним модифікатором є  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; серед нітрогеновмісних сполук – 1,10-фенантролін. Їх застосування забезпечує одночасне збільшення швидкості та зниження температурного коефіцієнту реакції кополімеризації.
2. Дослідженням нових біметалевих супрамолекулярних солей на основі ксиларової та тартратної кислот з 1,10-фенантроліновими та 2,2'-біпіридиновими лігандами з концентрацією 0,01 моль/л як модифікаторів поліглікольмалеїнатфталатів встановлено, що найбільш ефективними для зниження температурного коефіцієнту подальшої кополімеризації з ММА є сполуки  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . При зміні метакрилатної складової на ТГМ-3, кращі результати виявив комплекс  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ; його використання, окрім низького температурного коефіцієнту, дозволяє суттєво підвищити швидкість кополімеризації.
3. Кінетичні дослідження кополімеризації м-ПГМФ з ММА з використанням ініціюючої системи ПБ+ $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з максимальним вмістом хелату (0,33 моль/л), виявили, що найменші значення температурного коефіцієнту реакції спостерігаються у випадку модифікації ацетилацетонатами цирконію (IV) та нікелю (II). Також зазначена ініціююча система виявилася більш ефективною у випадку кополімеризації немодифікованого ПГМФ з ТГМ-3, ніж за відсутності ацетилацетонату, тоді як при використанні МГФ-9 додавання ацетилацетонату погіршує кінетичні параметри.



4. Встановлено, що додавання активного розріджувача гідроксипропілоксирану (АР-102) у кількості 6 % та розчинника – циклогексанону (6 %) до епоксидної системи ЕД-20+16%ПЕПА зменшує температурний коефіцієнт реакції, що забезпечує захист композиції від перегріву, але об'єм кінцевого продукту не повинен перевищувати 25-30 см<sup>3</sup>, при цьому фізико-механічні властивості епоксидних полімерів суттєво поліпшуються – міцність на удар та вигин зростає у 1,5 рази.

5. Дослідження впливу наповнювачів для кополімерів м-ПГМФ з ММА на властивості композитів показало, що найбільша міцність продукту досягається при використанні епоксидної крихти з попередньою обробкою поверхні мономером; максимальний об'єм при затвердженні в неізотермічному режимі досягається застосуванням мідного порошку; отримання композитів з найбільшою електропровідністю забезпечується додаванням ошурків сплаву Розе. Високодисперсний ПЕТФ можна рекомендувати як екологічно значущий наповнювач, при цьому його вміст має бути не більше 20%.

6. Показано, що допування плівок поліметилметакрилату новим комплексом Yb<sup>3+</sup> з 5-(*n*-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином дозволяє створювати полімерні матеріали, які здатні змінювати свій колір в залежності від довжини хвилі УФ-випромінювання, що може бути перспективним для створення на його основі композитних матеріалів зі специфічними оптичними властивостями.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kricheldorf, H. *Polycondensation: History and New Results*, Springer: London, 2014.
2. Курта, С.А.; Курганський, В.С. *Хімія і технологія високомолекулярних сполук*. Навчальний посібник, Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника: Івано-Франківськ, 2010.
3. Cowie J.M.G.; Arrighi V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, 2007.
4. Анохін, В.В. *Хімія і фізико-хімія полімерів*: підручник для хім.-технол. і технол. фак. та вузів. Вища школа: Київ, 1971.
5. Гетьманчук, Ю.П.; Братичак, Ю.П. *Хімія високомолекулярних сполук*, підручник для студ. вищ. навч. закл., МОН України, Нац. ун-т. "Львівська політехніка", Львівська політехніка: Львів, 2008.
6. Entelis, S. G.; Evreinov, V. V.; Kuzaev, A. I. *Reactive Oligomers 1st Edition*, CRC Press, 1989.
7. Суберляк, О.В.; Баштанник П.І. *Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів* : підручник, Растр-7: Львів, 2015.
8. Гетьманчук, Ю. П. *Полімерна хімія*, Підруч. Ч. 3. Поліконденсація, нац. ун-т ім. Т.Шевченка: Київ, 2002.
9. Deopura, B.; Ramasamy, A.; Joshi M. *Polyesters and polyamides*, Dehli, 2008.
10. Боєчко, Ф.Ф. *Основи хімії полімерів*, Вища школа: Київ, 1976.
11. Critchley, J.P.; Knight, G.J.; Wright, W.W.; *Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials*, Springer, 2013.
12. Duane, B.; Priddy, T. D.; Traugott, R. Heat resistant styrene/ $\alpha$ -methylstyrene copolymers made via continuous anionic polymerization at high temperature. *Journal of Applied Polymer Science*. **1990**, *41* (1-2), 383-390.
13. Eaton, D.R.; Mlekuz, M.; Sayer, B.G.; Hamielec, A.E.; Kostanski, L.K. Structural studies of diallyl phthalate—Styrene copolymers using nuclear magnetic resonance. *Polymer*. **1989**, *30* (3), 514-518. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90023-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90023-2)

14. Simula, A.; Ballard, N.; Aguirre, M.; Leiza, J. R.; van Es, S.; Asua, J. M. Nitroxide mediated copolymerization of acrylates, methacrylates and styrene: The importance of side reactions in the polymerization of acrylates. *European Polymer Journal*. **2019**, *110*, 319-329. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.041>
15. Rytzel, A. Copolymers of higher alkyl methacrylates with triallyl cyanurate. *Journal of applied polymer science*. **1995**, *57* (7), 863 – 870. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070570710>
16. Kazuaki, Y.; Noriaki, K.; Jun-ichi, I.; Kouji, K.; Yoshiyuki, T. Studies of the Cyclopolymerization in the Presence of Alkylaluminum Chlorides. V. Polymerization of o-Allylphenyl Methacrylate. *Polymer*. **1979**, *2*, (12), 929-935.
17. Mercier, R.; Coqueret, X.; Lablache-Combier, A.; Loucheux, C. Photocrosslinking of polysiloxanes including cinnamic, furacrylic or  $\alpha$ -cyano  $\beta$ -styrylacrylic ester groups. *European Polymer Journal*. **1988**, *24*, (7), 639-645.
18. Гетьманчук, Ю. П.; Братичак, М. М. *Хімія високомолекулярних сполук*, підручник НУ “ЛП”, Львівська політехніка: Львів, 2008.
19. Pethrick, R. A.; Zaikov, G.E.; Pielichowski, J. *Progress in Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites*, Nova, 2009.
20. Солодка, Л. М.; Побігай, Г. А.; Бурбан, А. Ф. *Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук*. Навч. посібник. Вид. дім «Києво-Могилянська академія»: Київ, 2014.
21. Shigemoto, I. *Theoretical studies on polyester polycondensation catalyst*. Osaka, 2013. <https://hdl.handle.net/11094/49076>
22. Marechal, E. New Aspects of Catalysis in Polycondensation. *Current Organic Chemistry*. **2002**, *6*, (2), 177 – 208.
23. Hanxiang Zeng; Zhibin Guan. Direct Synthesis of Polyamides via Catalytic Dehydrogenation of Diols and Diamines. *J. Am Chem Soc*. **2011** *133* (5) 1159–1161. <https://doi.org/10.1021/ja106958s>
24. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren S. *Organic Chemistry*. Springer, 2000.

25. Plesch, P. H. Symposium on Friedel-Crafts Catalysts and Polymerization. Notes and Records. *Royal Society*. **1999**, 53 (1), 135-141. <https://doi.org/10.1098/rsnr.1999.0068>
26. Mukbaniani, O.; Gurgenzidze, G.; Khananashvili, L.; Meladze, S. Dehydrocondensation and hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane with allyl alcohol. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. **2003**, 52 (10), 861-876. <https://doi.org/10.1080/713743644>
27. Омельченко, С.І. *Складні олігоєфіри та полімери на їх основі*. «Наукова думка»: Київ, 1976.
28. Ebevele, R.O. *Polymer science and technology*. CRC Press, 2000.
29. Sabu, T.; Mahesh, H.; Cintil, J. C. *Unsaturated Polyester Resins*. Elsevier Science. 2019.
30. Гетьманчук, Ю. П. *Полімерна хімія, підручник Ч. 1. Радикальна полімеризація*. Нац. ун-т ім. Т. Шевченка: Київ, 1999.
31. Gong, B.; Sanford, A. R.; Ferguson J. S. *Oligomers - Polymer Composites - Molecular Imprinting*, Springer, 2007.
32. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2002.
33. Wilson, G. O.; Henderson, J. W.; Caruso, M. M. Blaiszik, B. Evaluation of Peroxide Initiators for Radical Polymerization-Based Self-Healing Applications. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. **2010**, 48 (12), 2698 - 2708. <https://doi.org/10.1002/pola.24053>
34. Buback, M.; van Herk, A. M. *Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism*. John Wiley & Sons, 2007.
35. *Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів*; Словіковська, І. Ред.; Варшавська політехніка: Варшава, 1999.
36. Rappoport, Z. *The Chemistry of Peroxides*, Parts 1 and 2, John Wiley & Sons, 2006.
37. Achilias, D. S.; Sideridou, I. D. Kinetics of the Benzoyl Peroxide/Amine Initiated Free-Radical Polymerization of Dental Dimethacrylate Monomers:

Experimental Studies and Mathematical Modeling for TEGDMA and Bis-EMA, *Macromolecules*. **2004**, 37 (11), 4254–4265.

38. Нізельський, Ю. М. *Каталітичні властивості  $\beta$ -дикетонатів металів*, Наукова думка: Київ, 1983.

39. Нізельський, Ю. М. Активація процесів утворення полімерів координаційними сполуками металів. IX Українська конференція з високомолекулярних сполук, Київ, 2000; С.38.

40. Tobolsky, M. *Organic Peroxides: Their Chemistry, Decomposition, and Role in Polymerization*, Hardcover, 1954.

41. Боровська, Т. В.; Анісімов, Ю. М. Активація амінами процесів ініціювання кополімеризації щеплення олігомерів. *Укр. хім. журн.* **2005**, 6, 120 – 123.

<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/183909>

42. Fujio, R.; Kitayama, M.; Kataoka, N.; Anzai, S. Effects of Sulfur on the Peroxide Cure of EPDM and Divinylbenzene Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. **1979**, 52 (1), 74–83. <https://doi.org/10.5254/1.3535209>

43. Razuvayev, G. A.; Troitskii, B. B.; Troitskaya, L. S.; Zvereva, Ye. V.; Spiridonova, M. I.; Margayev, A.A.; Brevnova, T.N.; Semenov, V.V.; Chesnokova, T.A.; Basova G.V. Photopolymerization of vinyl monomers in presence of silicon- and germanium-containing peroxides. *Polymer Science U.S.S.R.* **1984**, 26 (9), 2001-2007. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90441-6](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90441-6)

44. Dutka, V. S.; Kovalskyi, Ya. P.; Midyana, G. G.; Adsorption of peroxides on aerosils and magnesium oxide. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. **2022**, 1, 47-53. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-47-53>

45. Vidil, T.; Tournilhac, F.; Musso, S.; Robisson, A.; Leibler, L. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Progress in Polymer Science*. **2016**, 62, 126-179. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003>

46. Abdel-Azim, A. A.; Mahmoud, B. H.; Farhat, M. S. Synthesis of unsaturated polyester resins for large sized composites. *Polymers for Advanced Technologies*. **1994**, 5 (5), 269 – 274. <https://doi.org/10.1002/pat.1994.220050505>

47. Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В.; Сейфулліна, І. Й.; Чебаненко, О. А.; Марцинко, О. Є.; Стахов А. О. Вплив біметалічних Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) комплексів з гідроксикарбонowymi(фосфоною) кислотами на кінетику поліконденсації та властивості поліглікольмалеїнатфталатів. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2014**, 18 (2(46)), 57–63.
48. Савін, С. М.; Боровська, Т. В.; Сіберко, Т. В.; Марцинко, О. Є.; Сейфулліна, І. Й. Комплекс Ge(IV) з гідроксиетилендифосфоною кислотою як каталізатор синтезу оптично прозорих ненасичених олігомерів. *XXIII Міжнародна конференція з координаційної хімії*. Одеса, 2007. С. 638.
49. Чебаненко, О. А.; Марцинко, О. Є.; Сейфулліна, І. Й.; Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В. Активація процесів отримання поліглікольмалеїнатфталату сполуками титану, олова та германію з гідроксикарбонowymi кислотами. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2010**, 2, 5-14.
50. Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В.; Чебаненко, О. А.; Марцинко, О. Є.; Сейфулліна, І. Й. Отримання полімерних композитів на основі поліестерборатів з використанням бісцитрату олова (IV). *Вісник ОНУ. Хімія*. **2012**, 17 (4(44)), 21–27.
51. Rüdell, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2003**, 56 (1), 180-189. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00061-7)
52. Rochow, E. G.; Abel E. W. *The Chemistry of Germanium: Tin and Lead*. Elsevier, 2014.
53. Mori, K.; Blachut, G.; Bates, C. M. Maher, M. J.; Strahan, J. R.; Sirard, S. M.; Durand, W. J.; Ellison, C. J.; Willson C. G. A Study of Tin-containing Block Copolymers. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. **2014**, 27 (4), 445-448. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.27.445>
54. Seifullina, I. I.; Lozhichevskaya, T. V.; Chebanenko, A. A.; Martsinko, E. E.; Savin S. N. Effect of heterometallic biscitratogermanates (-stannates) of Co(II) and Ni(II) on the polycondensation and properties of poly(glycol maleate phthalate) copolymers. *Springer Nature*. **2013**, 86, 591–595.

<https://doi.org/10.1134/S1070427213040241>

55. Мазур, О. О.; Савін, С. М.; Сейфулліна, І. Й.; Чебаненко, О. А.; Марцинко, О. Е.; Ложичевська, Т. В. Отримання та властивості модифікованих біс(цитрато)станатами(IV) 3d-металів поліглікольмалеїнатфталатів та їхніх кополімерів з епоксидною смолою ЕД-20. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2016**, *21* (4(60)), 57–64.
56. Савін, С. М.; Мазур, О. О.; Лупашко, А. В.; Чебаненко, О. А.; О Марцинко, О. Е.; Сейфулліна, І. Й.; Пірожок, О. В. Вплив різнометально-різнолігандних комплексів германію(IV) з лимонною кислотою та фенантроліном на синтез поліглікольмалеїнатфталату та властивості його кополімерів. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2017, *22* (4 (64)), 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929)
57. Amies, W. *A Closer Look at Phenanthroline*, Novinka, 2000.
58. Gupta, V.; Nesterenko, P.; Paull B. *3D Printing in Chemical Sciences: Applications Across Chemistry*, Royal Society of Chemistry; 1st edition, 2019.
59. *Polymers for 3D Printing: Methods, Properties, and Characteristics (Plastics Design Library)*; Izdebska-Podsiadły, J. Editor; William Andrew; 1st edition, 2022.
60. Анісімов Ю.М. *Високомолекулярні сполуки та біополімери: Навчальний посібник*; 3-тє вид., перероб. та доп., Вид. ОНУ: Одеса, 2008.
61. Hagiopol, C. *Copolymerization Toward a Systematic Approach*, Springer Science & Business Media: New York, 1999.
62. Matyjaszewski, K.; Davis K. A. *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerization*, Springer, 2012.
63. Ліпатов Ю. С.; Сергєєва Л. М. *Взаємопроникні полімерні сітки*, Наукова думка: Київ, 1979.
64. Korolyov, G. V. Mogilevich, M. *Three-Dimensional Free-Radical Polymerization: Cross-Linked and Hyper-Branched Polymers*, Springer, 2009.
65. Odian, G. *Principles of polymerization*, A John Wiley & Sons, 2004.
66. Li, Q.; Wang, L.; Chen, F.; Constantinou, A. P.; Georgiou, T. K. Thermoresponsive oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate based



- copolymers: composition and comonomer effect. *Polymer Chemistry*. **2022**, *13* (17), 2506-2518. <https://doi.org/10.1039/D1PY01688A>
67. Lartigue-Peyrou, F. The use of phenolic compounds as free-radical polymerization inhibitors. *Industrial Chemistry Library*. **1996**, *8*, 489-505. [https://doi.org/10.1016/S0926-9614\(96\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S0926-9614(96)80036-0)
68. Maafa, I. M. Inhibition of Free Radical Polymerization: A Review. *Polymers*. **2023**, *15* (3), 488-496. <https://doi.org/10.3390/polym15030488>
69. Zaitsev, B. A. Combination of polymerization and polycondensation in the synthesis, chemical modification, and cure of rolivsan thermosetting resins. *High Performance Polymers*. **2018**, *30* (2), 211-223. <https://doi.org/10.1177/0954008316688760>
70. Legros, A.; Carreau, P.J.; Favis, B.D.; Michel, A. Reactive compatibilization of polyester/vinyl acetate copolymer blends: rheological, morphological and mechanical properties. *Polymer*. **1994**, *35* (4), 758-764. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90873-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90873-7)
71. Bhattacharya, A.; Rawlins, J. W.; Ray, P. *Polymer Grafting and Crosslinking*, John Wiley & Sons, 2008.
72. Зайцев, Ю. С.; Кочерпін, Ю. С.; Пактер, М. К.; Кучер, Р.В. Епоксидні олігомери та клейові композиції, Наукова думка: Київ, 1990.
73. Bruins, P. F. *Epoxy Resin Technology*, Interscience Publishers, 2010.
74. Ellis, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer, 1993.
75. Flick, E. W. *Epoxy Resins, Curing Agents, Compounds, and Modifiers*, William Andrew, 1994.
76. Lee, H.; Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, 1967.
77. Kumar, V. Role of accelerator in curing of epoxy-anhydride pressure impregnant. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. **2012**, *19* (3), 968 – 972. DOI: [10.1109/TDEI.2012.6215101](https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6215101)
78. Tcharkhtchi, A.; Nony, F.; Khelladi, S.; Fitoussi, J.; Farzaneh, S. *Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties*, Me'tiers ParisTech: Paris, 2015.



79. Flammersheim, H. J. Kinetics and mechanism of the epoxide–amine polyaddition. *Thermochim Acta*. **1998**, 310 (1-2), 153–159.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00225-6)
80. Chen, C. S.; Pearce, E. M.; The boron trifluoride monoethyl amine complex cured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*. **1989**, 37 (4), 1105-1124.
81. LeMay, J. D.; Kelley, F. N. *Structure and ultimate properties of epoxy resins. Epoxy resins and composites*, Springer, 1986. 115–148.
82. Bangchao, Y.; Junhua, Z. A novel photocurable modified epoxy resin for high heat resistance coatings. *Colloid and Polymer Science*. **2020**, 298,1303–1312.  
DOI:[10.1007/s00396-020-04708-2](https://doi.org/10.1007/s00396-020-04708-2)
83. Rubinstein, M.; Colbi, R. H. *Polymer Physics*, Springer, 2003.
84. Roger, R. *Fillers for Polymer Applications*; Polymers and Polymeric Composites; Springer, 2017.
85. Bhattacharya, S. K. *Metal Filled Polymers*; CRC Press, 1986.
86. Братичак, М. М.; Ятчишин, Й. Й. Вивчення структурування епоксидолігоєфірних композицій в присутності активних розчинників. *Український хімічний журнал*. **1999**, 65 (2), 137-139.
87. Султанаєв, Р. М.; Громаков, М. С.; Хозін, В. Г.; Воскресенський, В. А. *Особливості затвердіння епоксидних полімерів у присутності наповнювачів. Термодинамічні та структурні властивості граничних шарів полімерів*; Наукова думка: Київ, 1976, 143-146.
88. Mittal, K. L.; *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*; CRC Press, 2009.
89. Deborah, D.; Chung, L.; *Carbon Fiber Composites*; Butterworth-Heinemann, 1994.
90. Henderson, L.; *Carbon Fibers and Their Composite Materials*; MDPI: Basel, 2019.
91. Гетьманчук, Ю. П.; Братичак, М. М.; *Хімія і технологія олигомерів*, навч. посіб.; нац. ун-т ім. Т.Шевченка: Київ, 2008.
92. Noakes, K.; *The Fiberglass Manual*; Windrow and Greene, 1998.

93. Forbes, A.; *Fiberglass & Other Composite Materials*; HP Books, 2006.
94. Plueddemann, E. P.; *Silane Coupling Agents*; Springer, 1982.
95. Narain, R.; *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*; Elsevier, 2020.
96. Bréchnac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M.; *Nanomaterials and Nanochemistry*; Springer, 2008.
97. Luigi, N.; Gianfranco, C.; *Nanocomposites: In Situ Synthesis of Polymer-Embedded Nanostructures*; Hardcover, 2006.
98. Klabunde, K. J.; Sergeev, G. B.; *Nanochemistry*; Elsevier, 2006.
99. Buckley, S. E.; *Carbonyl Nickel and Carbonyl Iron Powders, Their Production and Properties*; British Intelligence Objectives Sub-Committee, 1946.
100. Uzochukwu, M. P.; *Powder Metallurgy: Its Engineering Consideration and Applications on Copper*; CreateSpace Independent Publishing Platform, 2019.
101. Schaffer, G.; *Aluminum Powder Metallurgy: Process, Properties and Design Solutions*; Aluminum Association, 2010.
102. Алтоїз, Б. А.; Савін, С. М.; Поляковська, Н. А.; Скоржевський, А.В. Електропровідність композиту з анізотропною структурою. *Фізика аеродисперсних систем*. **2012**, *49*, 49-53.  
<http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/4764>
103. Алтоїз, Б.А.; Савін, С.М.; Скоржевський, А.В.; Іонов, Р.С. Пружність композиційного полімерного матеріалу з ортотропною структурою. *Фізика аеродисперсних систем*. **2016**, *53*, 61-68.  
<http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/9491>
104. Skorzhovsky, A.V.; Altoiz, B. A.; Savin, S. N. Thermal diffusivity of polymeric composite cured in a magnetic field *Фізика аеродисперсних систем*. **2016**, *53*, 90-95. <http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/9493>
105. Shangqin Yuan; Fei Shen; Chee Kai Chua; Kun Zhou. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. *Progress in Polymer Science*. **2019**, *91*, 141-168.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.11.001>

106. Савін, С. М.; *Модельовання розподілу температури в процесах полімеризації методом кінцевих елементів*: монографія; «Гельветика»: Одеса, 2022.
107. Chebanenko, E. A., Seifullina, I. I., Martsinko, E. E. Спрямований синтез різнолігандно-гетерометалічних ксиларатогерманатів Co(II) з 1,10-фенантроліном та 2,2'-біпіридином. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2019**, 24 (3(71)), 6-16. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177725](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177725)
108. Seifullina, I.; Martsinko, E.; Afanasenko, E. *Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions, Selected Topics in Germanium*; Smith, Ch. A. Ed.; Nova Science Publishers. 2022.
109. 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. <https://doi.org/10.1002/slct.202100363>
110. Afanasenko, E.; Seifullina, I.; Martsinko, E.; Chebanenko, E.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S. Synthesis and stereochemical features of tartratostannates with complex 1,10-phenanthroline cations of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). *Polyhedr.* **2020**, 187, 114625. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114625>
111. Afanasenko, E.; Seifullina, I.; Martsinko, E.; Chebanenko, E.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S. Selective Recognition of Different Tartratogermanate Anions using 1,10-phenanthroline Complexes of Fe(II), Co(II), Ni(II). *ChemistrySelect*. **2020**, 5, 2164-2167. <https://doi.org/10.1002/slct.201904839>
112. Seifullina, I.; Martsinko, E.; Chebanenko, E.; Afanasenko, E.; Shishkina, S.; Dyakonenko, V. Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2'-bipyridine cations with tartratogermanate anions. *Polyhedr.* **2019**, 169, 261-265. DOI: [10.1016/j.poly.2019.04.061](https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061)
113. Semenishyn N. N.; Smola S. S.; Efruyushina N. P.; Rusakova N. V. Spectral and Luminescence Properties of Lanthanide(III) Complexes with Porphyrins and Corroles with Varied Structure. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2015**, 51

- (4), 219-224. <https://doi.org/10.1007/s11237-015-9420-z>
114. Іванов, С. В.; Трачевський, В. В.; Тітова, О. С.; Столярова, Н. В.; Єфименко В. В.; *Технологія виробництва високомолекулярних сполук: лабораторний практикум*; НАУ: Київ, 2008.
115. Попов, О. Ю.; Тюрін О .В.; Гоцульський, В. Я.; Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В. Метод оцінки фазової неоднорідності спільнозатверджених систем з обмеженою термодинамічною сумісністю, *XIII Українська конференція ВМС*, Київ, 2013, 527.
116. *Polymer Grafting and Crosslinking*; Rawlins, J. W.; Bhattacharya, A.; Ray, P. Ed.; Wiley, 2003.
117. Савін, С. М. Кінетика полімеризації олігомерних систем з підвищеною в'язкістю. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2013**, 18 (1(45)), 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
118. Leute, U.; Dollbopf, W.; Liska, E. Dilatometric study on the melting of polypropylene at elevated pressure. *Colloid & Polymer Sci*. **1978**, 256, 914–922. <https://doi.org/10.1007/BF01383587>
119. Цурпал, І. А.; Барабан, М. П.; Швайко, В. М.; *Опір матеріалів: Лаб. роботи*; Вища школа: Київ, 1988.
120. Charles, E.; Carraher, Jr.; *Polymer Chemistry Sixth Edition Revised and Expanded*; Marcel Dekker, Inc: New York, 2003.
121. Савін, С. М. Експериментальне визначення модуля юнга полімерних матеріалів. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2016**, 21 (1(57)), 72–79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67513](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67513)
122. Букачук, О. М.; *Хімія високомолекулярних сполук: метод. вказ. до практикуму*; Чернівецький національний ун-т ім. Юрія Федьковича. Рута: Чернівці, 2008.
123. Blythe, T.; Bloor, D.; *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press, 2008.
124. Кіосе, О. О.; Савін, С. М. Вивчення кінетики кополімеризації модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів в присутності

- диацетилацетонату кобальта. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2020**, 25 (4(76)), 74-80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929)
125. Кіосе, О. О.; Савін, С. М. Отримання кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів на основі компонентів з обмеженою термодинамічною сумісністю. *IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»*. Вінниця. 2021, 178.
126. Кіосе, О. О.; Савін, С. М.; Сейфулліна, І. Й.; Марцинко, О. Е.; Чебаненко, О. А. Вплив біметалічних комплексів германію(IV) як модифікаторів ненасиченого олігоестеру на кінетику його кополімеризації з метилметакрилатом. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2021**, 26 (4(80)), 61-69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928)
127. Кіосе, О. О.; Савін, С. М. Кополімеризація ненасичених олігоестерів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2023**, 28 (1(84)), 45-52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059)
128. Кіосе, О. О.; Савін, С. М.; Афанасенко, Е. В. Солі та подвійні тартратогерманати/станнати 3d-металів як модифікатори ненасичених олігоестерів. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, **2023**, 2, 67-74. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74>
129. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* : New York, 2009.
130. Волошановський І. С.; Кінетичні особливості полімеризації вінілових мономерів, ініційованої системами  $\beta$ -дикетонати – бензоїлпероксид. *Укр. хім. журн.* **2000**, 66 (2), 44-48.
131. Kiose, O. O. The study of the influence of ultrasound on copolymerization processes unsaturated oligoesters with methylmethacrylate. *VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція «Іноземні мови в контексті сучасного розвитку природничих та гуманітарних наук: міждисциплінарний*

нідхид». Одеса. 2021, 36-37. [http://lingvo.onu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/03/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A\\_2021\\_FINAL.pdf](http://lingvo.onu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/03/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A_2021_FINAL.pdf)

132. Pryor, W. A.; *Free Radicals*; McGraw Hill, 1966.

133. Savin, S.; Pushkariov, U.; Krivochenko, A.; Karakash, K.; Deineko, A.; Duzhar O. Синтез та властивості 2-(трет-бутоксиметил)-оксирана і 2-((2,6-ді-трет-бутил-4-метилфеноксі)метил)-оксирана. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2008**, 13 (11), 58-63. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2008.11.69116>

134. Савін, С. М.; Кіосе, О. О.; Руденко, В. О.; Ложичевська, Т. В.; Комбіновані системи активних розчинників для епоксидних смол. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2019**, 24 (4(72)), 77-86. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185543](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185543)

135. Кіосе, О. О.; Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В. Вплив активних розріджувачів на температурний коефіцієнт реакції у процесах затверднення епоксидних смол. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції*. “Середняк Т.К.”: Дніпро, 2020, 65-67. <https://www.dsau.dp.ua/ua/page/materali-konferencj.html>

136. Кіосе, О.О.; Савін, С.М. Отримання гібридних полімерних композитів шляхом послідовного відтвердження двокомпонентних систем. *Матеріали VII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*. ПП «Євро-Волинь»: Житомир, 2023, 220-221. [http://eprints.zu.edu.ua/37140/1/azh\\_2023.pdf](http://eprints.zu.edu.ua/37140/1/azh_2023.pdf)

137. Кіосе, О.О.; Савін, С.М.; Пушкарьов, Ю.М.; Сайтарли, С.В. Отримання високодисперсного наповнювача шляхом переробки утилізованої ПЕТФ-тари. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції «XVI Менделєєвські читання»*. Полтава, 2023, 31-32. <http://dspace.pnpu.edu.ua/handle/123456789/21029>

138. Кіосе, О. О.; Заворітна, Т. І.; Сайтарли, С. В.; Пушкарьов, Ю. М.; Савін, С.М. Отримання та властивості структурованого наповнювача на основі модифікованого поліетилентерефталату. *Науково-практична конференція*



«Інструменти і механізми модернізації наукових та освітніх процесів». Львів, 2019, 151-153. <http://molodyvcheny.in.ua/files/conf/other/43dec2019/44.pdf>

139. Kiose, O. O.; Savin, S. M. Obtaining filled polymer composites recycling product of PET-containers. *XII Міжнародна науково-практична конференція «Science, innovations and education: problems and prospects»*. Токіо, 2022, 151-153. <https://sci-conf.com.ua/xii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-science-innovations-and-education-problems-and-prospects-28-30-iyunya-2022-goda-tokio-yaponiya-arhiv/>

140. Кіосе, О. О.; Савін, С. М. Отримання і властивості гібридних епоксидно-акрилатних композитів. *V Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021»*. “Середняк Т.К.”: Дніпро. 2021, 36-37. <https://www.dsau.dp.ua/ua/page/materiali-konferencij.html>

141. Кіосе, О. О.; Савін, С. М.; Семенішин, М. М. Одержання тонких плівок поліметилметакрилату допованих порфіринами та їх комплексами з лантанідами. *III Міжнародна науково-практична конференція «Modern research in world science»*. Львів, 2022, 323. <https://sci-conf.com.ua/iii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-modern-research-in-world-science-12-14-iyunya-2022-goda-lvov-ukraina-arhiv/>

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

## Список опублікованих праць за темою дисертації

*Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Савін, С. М.; Кіосе, О. О.; Руденко, В. О.; Ложичевська, Т. В.; Комбіновані системи активних розчинників для епоксидних смол. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2019**, 24 (4(72)), 77-86. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185543](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185543)  
*Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту статті та підготовці до публікації.*
2. Кіосе, О. О.; Савін, С. М. Вивчення кінетики кополімеризації модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів в присутності діацетилацетонату кобальта. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2020**, 25 (4(76)), 74-80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929)  
*Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту статті та підготовці до публікації.*
3. Кіосе, О. О.; Савін, С. М.; Сейфулліна, І. Й.; Марцинко, О. Е.; Чебаненко, О. А. Вплив біметалічних комплексів германію(IV) як модифікаторів ненасиченого олігоестеру на кінетику його кополімеризації з метилметакрилатом. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2021**, 26 (4(80)), 61-69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928)  
*Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту статті та підготовці до публікації.*
4. Кіосе, О. О.; Савін, С. М. Кополімеризація ненасичених олігоестерів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом. *Вісник ОНУ. Хімія*. **2023**, 28 (1(84)), 45-52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059)  
*Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту статті та підготовці до публікації.*



5. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М.; Афанасенко, Е. В. Солі та подвійні тартратогерманати/станнати 3d-металів як модифікатори ненасичених олігоестерів. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, **2023**, 2, 67-74. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74> (SCOPUS) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту статті та підготовці до публікації.*

***Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

1. **Кіосе, О. О.**; Заворітна, Т. І.; Сайтарли, С. В.; Пушкарьов, Ю. М.; Савін, С.М. Отримання та властивості структурованого наповнювача на основі модифікованого поліетилентерефталату. *Науково-практична конференція «Інструменти і механізми модернізації наукових та освітніх процесів»*. Львів, 2019, 151-153. <http://molodyvcheny.in.ua/files/conf/other/43dec2019/44.pdf>

*Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*

2. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М.; Ложичевська, Т. В. Вплив активних розріджувачів на температурний коефіцієнт реакції у процесах затверднення епоксидних смол. *Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції. “Середняк Т.К.”*: Дніпро, 2020, 65-67. <https://www.dsau.dp.ua/ua/page/materiali-konferencij.html> *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*

3. **Кіосе, О. О.**; Савін, С. М. Отримання кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів на основі компонентів з обмеженою термодинамічною сумісністю. *IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»*. Вінниця. 2021, 178. <https://jhps.donnu.edu.ua/article/view/10108> *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*

4. **Kiose, O. O.** The study of the influence of ultrasound on copolymerization processes unsaturated oligoesters with methylmethacrylate. *VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція «Іноземні мови в контексті сучасного розвитку природничих та гуманітарних наук: міждисциплінарний підхід»*. Одеса, 2021, 36-37. [http://lingvo.onu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/03/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A\\_2021\\_FINAL.pdf](http://lingvo.onu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/03/%D0%A1%D0%91%D0%9E%D0%A0%D0%9D%D0%98%D0%9A_2021_FINAL.pdf) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
5. **Kiose, O. O.;** Савін, С. М. Отримання і властивості гібридних епоксидно-акрилатних композитів. *V Всеукраїнська наукова конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021»*. “Середняк Т.К.”: Дніпро, 2021, 36-37. <https://www.dsau.dp.ua/ua/page/materiali-konferencj.html> *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
6. **Kiose, O. O.;** Савін, С. М.; Семенішин, М. М. Одержання тонких плівок поліметилметакрилату допованих порфіринами та їх комплексами з лантанідами. *III Міжнародна науково-практична конференція «Modern research in world science»*. Львів, 2022, 323. <https://sci-conf.com.ua/iii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-modern-research-in-world-science-12-14-iyunya-2022-goda-lvov-ukraina-arhiv/> *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
7. **Kiose, O. O.;** Savin, S. M. Obtaining filled polymer composites recycling product of PET-containers. *XII Міжнародна науково-практична конференція «Science, innovations and education: problems and prospects»*. Токіо, 2022, 151-153. <https://sci-conf.com.ua/xii-mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya-science-innovations-and-education-problems-and-prospects-28-30-iyunya-2022-goda-tokio-yaponiya-arhiv/> *Особистий внесок здобувача полягає в*

*проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*

8. **Кіоце, О.О.**; Савін, С.М.; Пушкарьов, Ю.М.; Сайтарли, С.В. Отримання високодисперсного наповнювача шляхом переробки утилізованої ПЕТФ-тари. *Збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної конференції «XVI Менделєєвські читання»*. Полтава, 2023, 31-32.

<http://dspace.pnpu.edu.ua/handle/123456789/21029> *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*

9. **Кіоце, О.О.**; Савін, С.М. Отримання гібридних полімерних композитів шляхом послідовного відтвердження двокомпонентних систем. *Матеріали VII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*. ПП «Євро-Волинь»: Житомир, 2023, 220-221.

[http://eprints.zu.edu.ua/37140/1/azh\\_2023.pdf](http://eprints.zu.edu.ua/37140/1/azh_2023.pdf) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*