

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра загальної хімії та полімерів

## Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Дослідження поліконденсації та кополімеризації ненасичених олігоестерів з використанням в якості модифікаторів гомо- та гетерометалічних комплексів Ge(IV)»**

Investigation of the polycondensation and copolymerization of unsaturated oligoesters,  
using homo- and heterometallic Ge(IV) complexes as modifiers

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Лупашко Анастасія Валентинівна**

Керівник: к. х. н., доц. Савін С.М. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Шевченко О. В.

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ червня 2018 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № \_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ д. х. н., проф. Сейфулліна І.Й.  
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії  
\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.  
(підпис)

Одеса – 2018

## РЕФЕРАТ

Робота виконана на кафедрі загальної хімії та полімерів і присвячена визначенню можливості використання в якості активаторів реакції поліконденсації малеїнового і фталевого ангідриду з етиленгліколем різнометальних комплексів d-металів з германієм (IV) та лимонною, яблучною кислотою та фенантроліном. Дослідження проведені згідно с науковими розробками кафедри, а, саме, з д/б темою №554: «Структурно-функціональні принципи генерації нових матеріалів для технічного і біомедичного призначення на основі металокомплексів органічних хелантів» (№ держреєстрації 0116U001493). По матеріалам досліджень зроблено та направлено до друку у науковий журнал 1 статтю.

*Мета роботи* – дослідити наявність різнометальних комплексів d-металів з германієм (IV) та оксикислотами на синтез ненасичених поліестерів та оцінити їх вплив як модифікаторів на кінетику кополімеризації отриманих продуктів з акрилатами та їх властивості.

Встановлено, що в присутності зазначених комплексів збільшується як початкова швидкість поліконденсації, так і її глибина, причому, найбільшу активність проявив комплекс  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а найменшу:  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Модифікація поліглікольмалеїнатфталатів дозволяє змінювати їх температурний коефіцієнт реакції кополімеризації у широкому діапазоні, від 1,35 до 3, 25. Одержані кополімери мають достатньо високі фізико-механічні характеристики у порівнянні з аналогічними немодифікованими системами.

*Можлива галузь застосування:* германій, виробництво лаків та фарб, скло- та вуглепластиків, багатогабаритних виробів.

*Ключові слова:* ненасичений, фенантролін, кополімеризація, комплекси, олігомери..

Дипломна робота представлена на сторінках друкованого тексту і включає таблиці, рисунків; список літератури - посилань.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	4
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>	
1.1. Процеси поліконденсації.....	6
1.2. Складні поліестери ненасичених кислот .....	6
1.3. Проведення радикальної кополімеризації ненасичених олігомерів...	10
1.4. Застосування ненасичених олігоестерів в промисловості.....	14
1.5. Одержання та властивості епоксидних смол.....	14
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b>	
2.1 Характеристика вихідних реагентів.....	20
2.2. Методики проведення досліджень.....	25
2.2.1. Методика отримання поліглікольмалеїнатфталату.....	25
2.2.2. Методика визначення карбоксильних груп.....	27
2.2.3. Методика визначення початкової швидкості кополімеризації...	28
2.2.4. Методика визначення густини.....	31
2.2.5. Методика отримання блочних кополімерів.....	32
2.2.6. Методика визначення температури склування.....	33
2.2.7. Методика визначення твердості по Бріннелю.....	33
2.2.8. Методика визначення ударної міцності	34
2.3. Результати експерименту та їх обговорення.....	34
2.3.1. Вивчення кінетики поліконденсації малеїнового і фталевого ангідриду з етиленгліколем у присутності обраних комплексів Ge (IV) ....	35
2.3.2. Вивчення кінетики кополімеризації, отриманих поліестерів з акрилатами.....	36
2.3.3. Вивчення властивостей кополімерів.....	40
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	44
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	45

## ВСТУП

В даний час ненасичені поліестери дикарбонових кислот з багатоатомних спиртами (НПС) є найпоширенішими серед всіх термореактивних полімерів в промисловості [1, 2].



Процес поліконденсації (ПК) в промисловості проводять при температурі 180-250°C [2, 3]. З кожним роком створюють нові технології, які потребують застосування у якості основного компонента такі олігомери.

Але, модифікація НПС координаційними сполуками для надання особливих властивостей кінцевому полімерному продукту досліджена недостатньо, в науковій літературі данні за цією темою практично відсутні. Крім того, використання активаторів може дозволити знизити температуру і час реакції. Раніше було вивчено вплив комплексів  $Ge^{4+}$ , з лимонною кислотою на процеси поліконденсації малеїнового, фталевого ангідриду з етиленгліколем [5, 6]. У даній роботі досліджували вплив більш складних біядерних комплексів Ge (IV), з Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe(III) з фенантроліном.

*Мета роботи* – дослідити наявність різнометальних комплексів d-металів з германієм (IV) та оксикислотами на синтез ненасичених поліестерів та оцінити їх вплив, як модифікаторів, на кінетику кополімеризації отриманих продуктів з акрилатами та їх властивості.

Для досягнення даної мети нами були поставлені наступні завдання:

- Визначити можливість отримання ненасичених олігоестерів шляхом поліконденсації фталевого і малеїнового ангідриду з етиленгліколем у присутності комплексів Ge (IV) з фенантроліном.

- Вивчити кінетику кополімеризації, отриманих поліестерів з триетиленглікольдіакрилатом, дитриетиленглікольдиметакрилатфталатом, монометакриловим естером етиленгліколю.
- Отримати кополімери модифікованих полієфірів з акрилатами, і визначити їх фізико-механічні характеристики.
- Запропонувати використання вивчених систем в промисловості без істотних змін технологічних процесів.

## ВИСНОВКИ

1. Поліконденсація фталевого і малеїнового ангідриду з етиленгліколем у присутності комплексів германію (IV) з d-металами та оксикислотами дозволяє отримати модифіковані поліглікольмалеїнатфталати з більшим ступенем поліконденсації, ніж у немодифікованих, в аналогічних умовах.
2. Всі отримані модифіковані поліглікольмалеїнатфталати мають швидкість кополімеризації з акрилатами в декілька разів вище, у порівнянні з немодифікованими і дозволяють проводити кополімеризацію при температурах 20-30 °С в присутності пероксиду бензоїлу без активатора.
3. Температурний коефіцієнт реакції кополімеризації модифікованих дослідженими комплексами германію (IV) з d-металами та оксикислотами приймає різні значення в діапазоні від 1,35 до 3,25.
4. Отримання гібридних композитів ненасичених систем з епоксидною смолою дозволяє проводити отвердження в декілька етапів, що важливо при формуванні великогабаритних виробів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Воробьев А. Полиэфирные смолы // Компоненты и технол. – 2003. – №6. – С.182 –185.
2. Виноградова С.В., Васнев В.А. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров // Успехи химии. – 2004. – Т. 73 № 5. - С. 526-541.
3. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфирсы. – М.: Химия, 1977. –234 с.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. – М.: Наука, 1968. – 265 с.
5. Чебаненко А.А. , Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.Й. Савин С.Н, Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликоль-малеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами// Вісник Одеського національного університету.-2010. -Т. 13, вип. 11-12. - С. 12-16.
6. Марцинко Е.Э., Крыжановская О.С., Ложичевская Т.В., Савин С.Н, комплексные соединения германия (IV) на основе 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты и их притменение // Вісник Одеського національного університету.-2011. -Т. 16, вип. 5. - С. 67-78.
7. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфирсы. Строение и свойства. –М.: Химия, 1968 г.– 254 с.
8. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. – 170 с.
9. Виноградова С. В., Васнев В. А., Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000.– 372 с.
10. Энциклопедия полимеров – М.: Советская энциклопедия, Т.3 – 1977г. – с. 877-880
11. Воробьев А. Полиэфирные смолы // Компоненты и технол. – 2003. – №6. – С.182 –185.

12. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения – М.: Академия, 2003. – 367 с.
13. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов; Справочное пособие./Под ред. Гольдберга М. М. – М.: Химия, 1978. – 512 с.
14. Коршак В. В., Козырева Н. М. Поликонденсация. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1984. – 135 с.
15. Скубин В. К. Кутепов Д. Ф., Валгин А. Д., Ерышев Б. Я. Катализаторы синтеза ненасыщенных полиэфиров // Высокомол. соедин. – 1970. – Т. XII, №3. – С.171 – 173.
16. Промышленные полимерные композиционные материалы. Под. ред. М. Ричардсона. – М.: Химия, 1980. -472с.
17. Колесников Г.С. Полимеризация и поликонденсация. Учебное пособие. - Москва, МХТИ им.Д.И. Менделеева, 1970. - 180 с.
18. Коршак В.В. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, -1976, -629 с.
19. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы –М. Наука, 2000. - 373 с.
20. Бунаков В.А. Армированные пластики.- М.: изд. МАИ, 1997.- 404 с.
21. Лебедева Е.Д., Осипчик В.С., Седов А.В. и др. Влияние кремнийорганических соединений на процессы отверждения ненасыщенных полиэфирных смол // Пластические массы. – 1999. -№3. с. 26-29.
22. Микитаев А.К., Беданокоев А. Ю., Микитаев М.А. Некоторые новые подходы к синтезу ароматических полиэфиров. Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева), -2008 Т. LI, №8, -С. 58-63.
23. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно – восстановительные системы как источники свободных радикалов. – М.: Наука, 1972. – 187 с.
24. Антоновский В. Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. – 300с., с. 29-30.
25. Гришина И.Н., Сивергин Ю.М. Кинетика распада перекиси бензоила в различных условиях // Пластические массы.-1997.-№1.-С.33-37.

26. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов,- К.: Наукова думка, 1983. – 128 с.
27. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В, Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II). // Полимерный журнал., Т-33, №1, -2011 г., -С. 76-81.
28. Нізельський Ю.М. Активація процесів утворення полімерів координаційними сполуками металів // IX Українська конференція з високомолекулярних сполук. – Київ. – 2000. – С.38.
29. Савин С.Н., Ложичевская Т.В.,Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. Получение полимерных композитов на основе полиэфирборатов с использованием бисцитрата олова (IV) // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, №.13 – С.34-37.
30. Эсмурзиев А.М., Хаширова С.Ю., Мартыненко А.И. Радикальная гомо(со)полимеризация акрилат- и метакрилатгуанидинов в водных средах // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – вып. 10, ч.1. – стр. 214 – 216.
31. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник. / Под ред. Гольберга М. М.- М.: Машиностроение,1974. – 576 с.
32. Шматкова Н.В., Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Зинченко О.Ю., Сейфуллина И.И. Получение оловосодержащих ненасыщенных олигоэфиров и биоцидных сополимеров на их основе // XI международная конференция Олигомеры-2013, Ярославль, 2013, Т.2., С. 256.
33. Савин С.Н., Боровская Т.В., Сиберко Т.В., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. Комплекс Ge(IV) с оксиэтилендифосфоновой кислотой как катализатор синтеза оптически прозрачных ненасыщенных олигомеров. // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса. – 2007.– С. 638.

34. Бомфорд К.. Инициирование хелатными производными переходных металлов. Реакционная способность, механизмы реакции и структура в химии полимеров. - М.: Мир, 1982. - 645с.
35. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королёв Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. - М.: Химия, 1983.-232 с.
36. Лебедева Е.Д., Осипчик В.С., Седов А.В. и др. Влияние кремнийорганических соединений на процессы отверждения ненасыщенных полиэфирных смол // Пластические массы. – 1999. -№3. с. 26-29.
37. Катаев В.А., Попова В.А., Сажина Б.И. Справочник по пластическим массам. - М.: Химия, 1975.-Т.2. -568 с.
38. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски.- М.: Химия, 1981.
39. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991.-261 с.
40. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.- М.: Химия, 2000.- 367 с.
41. Сергеев Г.Б. Нанохимия.-М.: изд. Московского университета, 2003, 286 с.
42. Зайцев Ю.С., Кочерпин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В.. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции // - К.: Наукова думка, 1990.-200 с.
43. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК “Дом печати”. – 2004. – 446 с.
44. Зубкова З.А., Мошинский Л.Я. Некоторые вопросы активности и механизма отверждения эпоксидных смол комплексами трёхфтористого бора // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.-1971.- Т.13, №11.- С. 2559-2564.
45. Орлова О.В. Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. –М., Химия - 1990. Страницы: 384

46. Киселев В.С., Абашкина А.Ф. Производство лаков, олиф и красок. 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. - 208 с.
47. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
48. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. Т. 18, №1 (45), -2013 р., -С. 71-81.
49. Нильсен Л., Механические свойства полимеров и полимерных композиций, перевод П. Г. Бабаевского, М: - Изд. «Химия», 1978 г., 310 с.
50. Цурпал И.А., Барабан Н.П., Швайко В.М. Сопротивление материалов: Лаб. работы.-К.: Вища школа, 1988.- 245 с.
51. Химическая энциклопедия / Зефирова Н.С. и др.. -М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — Т. 5., -783 с.
52. Savin S., Logichevskaya T., Seifullina I., Chebanenko E., Martsinko E. Synthesis of tin-contained polymers with the use of bimetallic complexes // VIII Ukrainian-Polish conference "Polymers of special applications". Ivano-Frankivsk, 2014, С. 108.
53. С.Н. Савин, Т.В. Ложичевская, И.И. Сейфуллина, Е.А.Чебаненко, Е.А. Марцинко, А.О. Стахов. Влияние биметаллических Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) комплексов с гидроксикарбоновыми (фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольмалеинатфталатов. // Вісник ОНУ. Хімія., Т. 18, №2 (46), -2013 р., -С. 57-63.
54. Браун Д, Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. -300 с.
55. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества.- М.: Наука, 2005. - С. 252.
56. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация.- М.: Химия,1985.- 280 с.
57. Иванова Г.И., Брюшкова А.Р., Лазаренкова О.А. Акрилатно-эпоксидное связующее для изготовления крупногабаритной оснастки // Пластические массы. – 1992. - №3. - С.48-52.

58. Савин С.Н. Моделирование процессов отверждения эпоксидных смол в сферических слоях // Вісник ОНУ. Хімія. Т. 18, №4 (48), -2013 р., -С. 38-45.
59. Савин С.Н. Математическое моделирование процессов тепловыделения при отверждении эпоксидных смол // Вісник ОНУ. Хімія. Т. 19, №4 (52), -2014 р., -С. 70-79.

**Список умовних позначень та скорочень**

КЧ -Кислотне число

МГФ-9 -Дитриетиленглікольдиметакрилатфталат

МЕГ -монометиловий ефір етиленгліколю

НПС -Ненасичена поліефірна смола

ПБ- Пероксид бензоїлу

ПГМФ- Поліглікольмалеїнатфталат

ТАФ -Триацетилацетонат феррума (III)

ТГМ-3 -Триетиленглікольдіметакрилат

ФА -Фталевий ангідрид

МА- Малейновий ангідрид

ЕГ -етиленгліколь